

285



UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA

**Introducción de macrociclos orgánicos en
geles de sílice por el método sol-gel**

TESIS
que para obtener el grado de
Doctor en Ciencias
Presenta

M.Q. Miguel Ángel García Sánchez

México, 16 de junio de 2008

Asesor
Dr. Antonio Campero Celis



Introducción de macrolípidos orgánicos en
geles de sílice por el método sol-gel

TESIS

que para obtener el grado de
Doctor en Ciencias
Presenta

M.C. Miguel Ángel García Sánchez

México, 16 de junio de 2008

Asesor

Dr. Antonio Camparo Caffa

INTRODUCCIÓN DE MACROCICLOS ORGÁNICOS EN GELES DE SÍLICE POR EL MÉTODO SOL-GEL

**TESIS
XO**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS
PRESENTA

M.Q. Miguel Ángel García Sánchez



UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA

PRODUCTION OF BIOMASS FOR ETHANOL

Introduction

The production of ethanol from biomass is a promising alternative to fossil fuels. This process involves the conversion of agricultural waste and other plant materials into ethanol through fermentation and distillation.

The following sections describe the various stages of biomass production and ethanol fermentation.

1. Biomass Selection

2. Harvesting

3. Storage

4. Pre-treatment

5. Fermentation

6. Distillation

7. Dehydration

8. Denaturation

Conclusion

The production of ethanol from biomass is a complex process that requires careful attention to detail. The following steps are essential for the successful production of ethanol.

La presente Investigación se realizó en el laboratorio R-101 del área de Química Inorgánica del Departamento de Química de la UAM-Iztapalapa bajo la dirección del profesor distinguido

Dr. Antonio Campero Celis.

Asesor

Jurado

Dra. Lena Ruíz Azuara

Presidenta

Dr. Fernando Rojas González

Secretario

Dr. Raymundo Cea Olivares

Vocal

Dr. Emmanuel Haro Poniatowski

Vocal

Dr. Juan Méndez Vivar

Vocal

1. The first part of the document is a list of names and addresses of the members of the committee.

2. The second part of the document is a list of names and addresses of the members of the committee.

3. The third part of the document is a list of names and addresses of the members of the committee.

4. The fourth part of the document is a list of names and addresses of the members of the committee.

5. The fifth part of the document is a list of names and addresses of the members of the committee.

6. The sixth part of the document is a list of names and addresses of the members of the committee.

7. The seventh part of the document is a list of names and addresses of the members of the committee.

8. The eighth part of the document is a list of names and addresses of the members of the committee.

9. The ninth part of the document is a list of names and addresses of the members of the committee.

10. The tenth part of the document is a list of names and addresses of the members of the committee.

Dedicatoria

Dedico la presente investigación y tesis a las personas que más fuertemente han influido en mí para que este documento viera la luz.

A la memoria de mis abuelos: Baldoméra Jiménez Juárez y Porfirio Sánchez Ramírez, Juan Sabino García Hernández y Sofía Miguel, que con su ejemplo me heredaron humildad, sensibilidad, firmeza y un férreo concepto del honor.

A mi madre Rosa S. Sánchez Jiménez; a cuyos pies este niño, siempre regresa a refugiarse.

A mi padre: Ramón García Miguel; por tus pies descalzos cuando niño, te regalo, esta guirnalda y esta flor.

A mis hermanos: María Guadalupe, Luís Alberto, José R., Armando y Gregorio B. García Sánchez, que tantas veces han perdonado con su amor y paciencia, la soledad necesaria aquí contenida.

A Emma Rocío Maldonado Bernal; ¡Niña a mi derecha! tu voz y palabras de aliento siempre me acompañaron, alivjaron y levantaron para nunca detenerme. ¡Curiosamente en tu presencia comencé a soñar con esto y has vuelto para verlo hecho realidad!

A Jessica Idalid Cabello Sosa: mi niña, mi angelito que tantas veces me regresó al camino de la cordura y me dio motivos para terminar este documento.

A todos mis sobrinos y ahijados; en la esperanza de que su mundo sea mejor, les dejo este regalo.

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

MAGS, 16 de Junio de .2008.

The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and activities.

It is essential to ensure that all data is entered correctly and that the system is regularly updated with the latest information.

The second part of the document outlines the various methods used to collect and analyze data, including surveys, interviews, and focus groups.

These methods are used to gather information from a wide range of sources and to identify trends and patterns in the data.

The third part of the document describes the various tools and techniques used to analyze the data, including statistical analysis and data visualization.

These tools and techniques are used to identify key findings and to draw conclusions from the data.

The fourth part of the document discusses the various ways in which the data can be used to inform decision-making and to improve organizational performance.

It is important to ensure that the data is used in a responsible and ethical manner and that the results are communicated effectively to all stakeholders.

The fifth part of the document provides a summary of the key findings and conclusions of the study.

It is hoped that this document will provide a useful overview of the various methods and techniques used in data analysis and that it will help to improve the quality of data collection and analysis in the future.

The sixth part of the document discusses the various challenges and limitations of data analysis and provides some suggestions for how these can be overcome.

It is important to be aware of these challenges and limitations and to take steps to address them in order to ensure the most accurate and reliable results possible.

The seventh part of the document provides a list of references and further reading materials for those interested in learning more about data analysis.

These references include books, articles, and online resources that provide a comprehensive overview of the field of data analysis.

The eighth part of the document provides a list of contact information for those who wish to provide feedback or request further information.

It is appreciated that you have taken the time to read this document and we hope that it has been helpful and informative.

Thank you for your interest in data analysis and for your contribution to the field.

Agradecimientos

Siempre es esta página la más difícil de escribir, porque son tantas las deudas contraídas y tan poca la posibilidad de retribución, que solo puedo ofrecer mi más humilde gratitud a todos los que influyeron y contribuyeron a esta investigación. Al Dr. Antonio Campero Celis, que tanta libertad me dio para conducir esta investigación por tan hermosas vertientes y direcciones. Agradezco a todas esas voces animosas e insistentes, que ya son las varias facetas de mi conciencia, mis profesores y amigos; los Doctores, Fernando Rojas González, Salvador R. Tello Solís, Andrés Hernández Arana, Isaac Kornhauser Strauss, Rodolfo Esquivel Oléa, Ana María Soto Estrada, María Villa Villa, Virineya Bertín M y Annik Vivier J. También agradezco a mis amigos del laboratorio R-101, que como Yo, saben mucho ya del ingrato arte del faquirismo; Doctores Celso Velásquez Ordoñez, María Luisa Ojeda Martínez, Víctor Rentería Tápia, Verónica de la Luz Té Iraís Vera R.

A mis amigos del departamento de Física de la UAM iztapalapa; Dra. Rebeca Sosa Fonseca y Dr. Antonio Muñoz Flores, por su impecable instrucción y ayuda con la espectroscopia de fluorescencia.

A mis compañeros y amigos del departamento de Química de la UAM-Iztapalapa; Dr. Marcos Esparza Shulz, Dra. Silvia Solís Mendiola, Dr. Maximiliano Asomoza Palacios y Dr. Marco Mora R.

A mis colegas que han dejado huella en los resultados aquí presentados: M. C. Ma. Magdalena Murillo Martínez, I. Q. Ma de Lourdes Avilés Cabrera, Q. Miriam L. Estrada Rico, Q. Martha P. González Arévalo, I. Q. Raúl Franco Vidal, é I. Q. Alejandro López Arriága.

A mis eternos amigos; Alejandro Flores López, Valente Ortiz Santoyo, Víctor Maldonado Robles, Enrique Melgarejo Árcega, Elizabeth Rodríguez Márquez, Ma. De la Luz Alvarado Guarneros, Ana Lorena Oropeza Talavera, Rosario Valdovinos Cervantes, Eva Yañez Vargas, Adrián Manzano Montalvo, Ma. Teresa Martínez de la Cruz, Ma. Cristina Gutiérrez Ruiz, Olivia Villalón Martínez, José T. López Herrera, Héctor G. Estrella Hernández, Rosa M. Hernández Pacheco, Félix Ávalos Zamarripa, Ricardo Castillo Trejo, Hugo Almaráz Morales, Elizabeth Bojórge Franco, Rosa Ma. Sánchez, Sara Palma Flores y Susana Huerta Martínez, que compartieron conmigo aquel tercer curso de secundaria que me contaminó, *químicamente el alma* para toda la vida. Al profesor Marco Antonio Aguilar Sánchez quien fue el alquimista y mago de aquel maravilloso curso.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y a México por apoyarme con una beca de doctorado (registro 86076).

Faint, illegible text at the top of the page, possibly a header or introductory paragraph.

Second section of faint, illegible text, appearing to be a main body of the document.

Third section of faint, illegible text, continuing the main body of the document.

Final section of faint, illegible text at the bottom of the page.

Índice

Índice	i
Glosario de Abreviaturas utilizadas	iii
Resumen	v
Objetivos	vii
Capítulo I: Generalidades	
1.1- Introducción	1
1.2- Etapas del proceso sol-gel	2
1.2.1- Hidrólisis y policondensación	3
1.2.2- Etapa de sol	8
1.2.3- Gelificación y tiempo de gelificación (t_g)	8
1.2.4- Modelos teóricos del proceso de gelificación	9
1.2.5- Añejado	11
1.2.6- Endurecimiento o curtido	11
1.2.7- Secado	12
1.2.8- Estabilización	14
1.2.9- Deshidratación	14
1.2.10- Densificación	15
1.3- Caracterización estructural y propiedades	16
1.3.1- Espectroscopia en el infrarrojo cercano (NIR) de geles de sílice	17
1.3.2- Uso de aditivos	18
1.4- Atrapamiento de moléculas diversas en geles	20
1.4.1- Moléculas orgánicas como sondas del proceso sol-gel	20
1.4.2- Polaridad y pH de geles	21
1.4.3- Movilidad de la sonda e interacciones con la matriz	22
1.4.4- Rigidocromismo	23
1.4.5- Movilidad intramolecular y conformacional	23
1.4.6- Excímeros en geles	24
1.4.7- Fotocromismo y transferencia electrónica en geles	24
1.5- Modelado de poros	25
1.6- Las ftalocianinas	26
1.7- Las porfirinas	29
1.8- Espectroscopia UV-vis de ftalocianinas y porfirinas	30
1.9- Porphirinas y ftalocianinas en catálisis	32
Capítulo II: Determinación de las condiciones de inserción	
2.1- Inserción de porfirinas y ftalocianinas en matrices sólidas	35
2.2- Primeros intentos de inserción de complejos macrocíclicos	35
2.3- La tetrasulftalocianina de aluminio, (OH)AITSPc	37
2.4- Tiempo de gelificación, t_g	41
2.5- Parte experimental	43
2.6- Resultados y Discusión	43
Capítulo III Inserción de ftalocianinas metálicas en geles de sílice	
3.1- Introducción	63
3.1.1- Agregación de los macrociclos tetrapirrólicos	63

3.1.2- Agregación de las ftalocianinas	65
3.2- Parte experimental	68
3.3- Resultados y discusión	69
Capítulo IV: Inserción de bis-ftalocianinas lantanoides en geles de sílice	
4.1.-Bisftalocianinas lantanoides, HLn(Pc) ₂	87
4.2- Parte experimental	89
4.3- Resultados y discusión	90
Capítulo V: Descomposición de tetrasulfoftalocianinas en solución alcalina y en geles de sílice	
5.1- Introducción	99
5.1.1- Destrucción de ftalocianinas	100
5.1.2- Fotodisociación de tetrasulfoftalocianinas	102
5.1.3- Fotodecoloración de macrociclos tetrapirrólicos	103
5.2- Parte experimental	105
5.3- Resultados y discusión	106
Capítulo VI: Inserción de porfirinas lantanoides	
6.1- Introducción	117
6.2- Parte experimental	120
6.3- Resultados y discusión	121
Capítulo VII: Inserción de porfirinas de cobalto y su inserción en geles	
7.1- Introducción	137
7.2- Parte experimental	140
7.3- Resultados y discusión	141
Capítulo VIII: Inserción de porfirinas libres en geles de sílice	
8.1- Introducción	151
8.2- Parte experimental	155
8.3- Resultados y discusión	156
Capítulo IX: Conclusiones Generales y perspectivas	
9.1- Conclusiones Generales	171
9.2- perspectivas	172
Bibliografía	173

Glosario de abreviaturas más utilizadas

- Ac:** ion acetato, CH_3COO^-
acac: acetilacetona, $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CO-CH}_3$
APTES: 3-aminopropiltriétoxosilano
At: elemento actínido.
B: Banda de Soret (estados excitados de mayor energía traslapados)
BET: Técnica de Brunauer, Emmett y Teller de adsorción de nitrógeno.
Cl-PTES: 3-cloropropiltriétoxosilano.
DCB: 2, 5-diclorobenceno.
DMF: N, N-dimetilformamida, $\text{HCO-N}(\text{CH}_3)_2$
DMSO: dimetilsulfóxido, $\text{SO}(\text{CH}_3)_2$.
DRS: espectroscopia de relajación dieléctrica.
DSC: calorimetría de barrido diferencial.
EtOH, etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.
HLn(TSPc): bistetrasulfoftalocianina lantanoide.
(OH)M(III)TSPc: hidroxil-tetrasulfoftalocianina metálica (M = Al, Fe, etc.)
H₂Nc: macrociclo de naftalocianina libre.
H₂Pc: macrociclo de ftalocianina libre
H₂P: macrociclo de porfirina libre.
H₂T(o- ó p-S)PP: base libre de tetrafenilporfirina sustituida en las posiciones *orto* o *para*.
H₂TBP: tetrabenzoporfirina.
HTES: hidruro-triétoxosilano.
INADEQUATE: Incredible natural abundant double quantum transfer experiment
IPTES: 3-isocianatopropiltriétoxosilano.
FTIR: espectroscopia en la región del infrarrojo con transformada de Fourier.
Ln: elemento lantánido.
Ln(TPP)Ac.2S: acetato de tetrafenilporfirina lantanoide con dos moléculas de solvente.
MeTES: metiltriétoxosilano
MT(o, p-S)PP: complejo metálico de tetrafenilporfirina *orto* o *para* sustituida..
MP: complejo metal-porfirina.
MTSPc: complejo metálico de 2,9,16,23-tetrasulfoftalocianina (M = Fe, Co, Ni, Cu, Al, etc).
MPc: complejo metal-ftalocianina.
MetOH: metanol, CH_3OH .
NIR: espectroscopia en la región del infrarrojo cercano.
py: piridina, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.
PF: Polarización fluorescente.
PMO: Organosilice mesoporosa periódica
Q_I, Q_{II}, Q_{III}, Q_{IV}: bandas Q en la región de 500 a 700 nm.
R = [$\eta_{\text{H}_2\text{O}}/\eta_{\text{alcóxido}}$]: relación de moles de agua respecto de los moles de alcóxido.
RMN: espectroscopia de resonancia magnética nuclear.
TMOS: tetrametóxido de silicio, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$
TEOS: tetraetóxido de silicio, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$
TFD: Terapia fotodinámica.
t_g: tiempo de gelificación.
SAXS: Dispersión de rayos X a bajo ángulo.
XPS: espectroscopia de rayos X fotoelectrónica.
UV-vis: espectroscopia en la región del ultravioleta y visible.
 λ_{exc} : longitud de excitación.
 $\delta(X)$: carga parcial sobre el núcleo X.
YAG: granate de aluminio e itrio

Editorial Board
Editor: David A. Freedman
Editorial Board Members: ...

Resumen:

Después de que en la década de los 80 se realizó la primera inclusión de una molécula orgánica en una matriz de sílice por el proceso sol-gel, mucho se ha investigado para desarrollar nuevas metodologías y diversificar la identidad de las moléculas atrapadas* y optimizar las propiedades fisicoquímicas conjuntas de estos nuevos materiales. El proceso sol-gel no requiere de altas temperaturas o extremas de acidez o basicidad, por lo que resulta muy útil cuando se requiere conservar inalterada la molécula atrapada. Esto ha permitido preparar diversos materiales sólidos aplicables en varias áreas de la ciencia y la tecnología.

Al iniciarse la presente investigación la inclusión de ftalocianinas y porfirinas en matrices de óxidos metálicos era un tema poco explorado. En la actualidad, el número de grupos de investigación abocados al tema sigue siendo pequeño, pero va en aumento debido a las posibles aplicaciones tecnológicas.

En el caso particular de nuestra investigación, creemos que los resultados aquí mostrados son una importante contribución al entendimiento del comportamiento de las moléculas atrapadas en los poros de una matriz inorgánica, en particular de moléculas macrocíclicas. El controlar de los fenómenos inesperados que ocurren durante el proceso de atrapamiento de moléculas macrocíclicas en geles de sílice; como la agregación, desmetalación, protonación y reactividad anómala, nos ha permitido comprender mejor las propiedades catalíticas y ópticas de la molécula misma y del sólido *micro* o *meso* poroso en que se le ha atrapado.

El uso de porfirinas y ftalocianinas en áreas estratégicas, como la catálisis, la óptica y la medicina se debe a sus relevantes propiedades fisicoquímicas. Los fenómenos observados en nuestros sistemas, y la investigación hecha para entenderlos y controlarlos mejor, nos llevaron a relacionar nuestros resultados con aquellos de la terapia fotodinámica, a analizar la destrucción y fotodecoloración de las ftalocianinas, y en general a aclarar que el atrapamiento de especies químicas diversas en geles de óxidos metálicos es más complejo y mayor investigación. Entonces, nuestra metodología y sistemas pueden servir como modelos para evaluar actividad catalítica, estabilidad química de diversas especies, actividad fotosensibilizadora, formación de agregados, coordinación axial, modelado, pH y polaridad de poros.

En base a nuestros resultados ahora sabemos el efecto que sobre el proceso de gelificación de los alcóxidos metálicos, sobre la calidad de los materiales tienen la relación agua/alcóxido y la presencia de aditivos diversos. Sobre todo, ahora sabemos que la presencia de una molécula huésped puede influir mucho sobre la estructura y propiedades de las cavidades del xerogel poroso que se forma a su alrededor vía el proceso sol-gel.

El presente documento no es solo el planteamiento y comprobación exitosa de la hipótesis inicial, ya que en la búsqueda de solución a los problemas encontrados nuestra exploración derivó en el descubrimiento de otros interesantes y útiles resultados en áreas como la catálisis, óptica, medicina y sensores químicos diversos.

* En química la intraducible palabra *dopant* puede aludirse como molécula atrapada, solvatada, huésped u ocluíble. En el deseo de no crear un anglicismo más, utilizaremos la frase molécula atrapada en el sentido que en inglés se confiere a *dopant*, ya que la palabra *dopante* no existe en el español.

Objetivo: desarrollar una metodología para atrapar macrociclos metálicos del tipo de las ftalocianinas y porfirinas en matrices inorgánicas (óxidos de Si, Ti, Sn, Al, Zr, Mn, etc.) por el procedimiento sol-gel con el fin de obtener materiales con propiedades ópticas, catalíticas y eléctricas.

Faint, illegible text at the top of the page, possibly bleed-through from the reverse side.

***Introducción de macrociclos orgánicos en geles de
sílice por el método sol gel***

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100

el método de los momentos en el caso de
una distribución normal

CAPÍTULO I:

Generalidades

1.1- Introducción.

A mediados del siglo XIX Ebelman y Graham observaron que la hidrólisis y condensación de tetraetóxido de silicio, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, (TEOS), catalizada con ácido permitía obtener materiales similares al vidrio (fibras, monolitos, etc.) [1,2], pero el tiempo requerido para evitar su fractura o pulverización (un año) hizo impráctico su uso tecnológico. A mitad del siglo XX Roy *et al.* [3,4] reconocieron que la hidrólisis-condensación de diversos precursores metálicos, produce geles y coloides más homogéneos, lo que permitió obtener composiciones de óxidos de Al, Si, Ti, Zr, etc. no factibles por el método tradicional a partir de polvos. El libro "Química de la sílice" de Iler [5] influyó grandemente en el desarrollo de polvos de sílice coloidal (esferas coloidales Ludox de Dupont), que más tarde Stober *et al.* [6] obtuvieron a partir de TEOS y amoniaco como catalizador, lo que demostró que la morfología y el tamaño del sólido es función de la concentración inicial de agua, alcóxido, alcohol, catalizador o de la temperatura [7]. Matijevic *et al.* [8], basados en las ideas de Overbeek [9] y Sugimoto [10], obtuvieron polvos coloidales de diversas morfologías y tamaños; incluyendo óxidos (TiO_2 , BaTiO_3), hidro-óxidos (AlOOH , FeOOH), carbonatos ($\text{Cd}(\text{OH})\text{CO}_3$, $\text{Ce}(\text{III})/\text{YHCO}_3$), sulfuros, metales y partículas cubiertas (Fe_2O_4 con $\text{Al}(\text{OH})_3$). Y el control de la hidrólisis del alcóxido permitió obtener TiO_2 [11], ZrO_2 [12] y SrTiO_3 [13] puros o impregnados con diversas especies químicas de estos óxidos y de SiO_2 [12, 14, 15].

El proceso sol-gel se ha aplicado en la obtención de: lentes para láser, como el YAG (granate de aluminio e itrio) [13], esferas rígidas con material fisionable como UO_2 y $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ [16], fibras de SiO_2 y TiO_2 ó ZrO_2 [17], fibras ópticas de SiO_2 de alta pureza [18, 19] y fibras de otros óxidos como Al_2O_3 , TiO_2 , ThO_2 , MgO , etc. [20,21]. También se han desarrollado diversos recubrimientos y películas delgadas [22,23]; como las antirreflejantes de óxido de estaño e indio (ITO) y composiciones aplicadas en ventanas para dotarlas de propiedades aislantes. Schroeder [24], Mackenzie [25] y Wenzel [26] describen muchos materiales obtenidos por el proceso sol-gel y sugieren su implementación tecnológica. Hench *et al.* [27-29] comparan los méritos de la sílice óptica obtenida por sol-gel y por fundido a alta temperatura.

En base a los trabajos de Kistler [30] varios investigadores produjeron monolitos de muy baja densidad por secado en punto hipercrítico, llamados *aerogeles*, [31]. Pero como Zarzycki, *et al.* [32] demostraron, por secado en punto hipercrítico también pueden obtenerse vidrios monolíticos muy densos a partir de gel. Yoldas [33] mostró que el proceso sol-gel permite obtenerse grandes piezas monolíticas de óxido de aluminio.

Todo lo anterior llevó a realizar en 1983 la primera Conferencia en Procesamiento de Ultraestructuras [34] y en 1984 la primera reunión de la Sociedad de Investigación para el Mejoramiento de los Cerámicos, a través de la Química [35].

El libro *Sol-Gel technology* de Klein [36] o las revisiones de Brinker y Sherer [37], Klein [38], Sakka y Kamiya [39], Mukherjee [40] e Iler [5, 41], enfatizan el uso del proceso sol-gel en la obtención de películas delgadas, fibras, microsferas de vidrio y formas especiales. Todo lo anterior estimuló y estableció las bases científicas para el diseño, obtención y procesamiento químico de una nueva generación de materiales avanzados para aplicaciones estructurales, eléctricas, ópticas y optoelectrónicas.

La gran pureza, homogeneidad y baja temperatura del procesamiento ultraestructural y sol-gel los hace muy atractivos, siendo su principal ventaja el permitir controlar sus superficies e interfaces en etapas tempranas de su formación [36]. El énfasis actual es reducir y controlar en los materiales obtenidos la variabilidad fisicoquímica y los gradientes de composición y producir estructuras homogéneas, segundas fases a escala muy fina (10-100 nm) y mejorar las propiedades físicas combinando compuestos orgánicos e inorgánicos. Los cerámicos, vidrios y recubrimientos modernos y el concepto de *manipulación molecular* y, son resultado de la aplicación conjunta de la química y física en los métodos de obtención y procesamiento [34, 35]. Las nuevas técnicas de análisis han permitido investigar, entender y controlar a escala nanométrica la química del proceso sol-gel y ha acelerado el desarrollo de nuevos materiales. Entre estas técnicas destacan la dispersión de luz (DL), la difracción de rayos X a bajo ángulo (SAXS), las espectroscopias de resonancia multinuclear magnética (RMN), Raman (ER), infrarroja cercana (NIR) y de fluorescencia, de rayos X fotoelectrónica (XPS), de relajación dieléctrica (DRS) y la calorimetría de barrido diferencial (DSC).

1.2- Etapas del Proceso sol-gel

Un *sol* es una dispersión de un coloide formado de partículas sólidas con diámetro de 1 a 100 nm [41], en un líquido. Un *gel* es una matriz rígida interconectada con poros submicrométricos y cadenas poliméricas tan grandes como de un micrómetro ($1 \mu\text{m} = 10^{-6}$ m). El término *gel* engloba diversas combinaciones de sustancias que Flory [42] clasifica en: estructuras laminares ordenadas; matrices poliméricas covalentes desordenadas; matrices poliméricas desordenadas y con agregación física y estructuras particulares desordenadas.

Un gel puede obtenerse por: el arreglo discreto de partículas coloidales (método 1) ó por la hidrólisis y policondensación de reactivos metal orgánicos (métodos 2 y 3). Si la remoción del líquido de los poros se hace térmicamente y a presión cercana a la ambiental (métodos 1 y 3) la muestra se contrae y sinteriza, generándose un *xerogel*, y si el líquido removido principal es alcohol, se obtiene un *alcogel*. Si la remoción del líquido ocurre en fase gas y condiciones hiper-críticas (en punto hiper-crítico, método 2) para que la matriz no colapse, se obtiene un *aerogel*, con densidades tan bajas como 80 kg/m^3 [33, 43], y porosidades de hasta el 98 % del volumen total y que puede utilizarse como aislante térmico [33]. Los *xerogeles* y *alcogeles* suelen aludirse indistintamente como *geles*, pero se hace la distinción para los *aerogeles*. En un *gel seco* el agua *fisisorbida* se ha eliminado completamente por tratamiento térmico a $100\text{-}170^\circ\text{C}$. El agua *quimisorbida*, en forma de una gran concentración de grupos hidroxilos superficiales solo puede eliminarse a $500\text{-}800^\circ\text{C}$, lo que hace menos hidratable y estable el *gel*. El área superficial de geles secos obtenidos por el método 3 es muy grande ($> 400 \text{ m}^2/\text{g}$), y el radio promedio de poro es muy pequeño ($< 10 \text{ nm}$), pero radios mayores pueden obtenerse por tratamiento térmico, lavado químico en el añejamiento, o por adición de HF al *sol* [44].

La densificación, o tratamiento térmico del gel a temperaturas elevadas, reduce notablemente la porosidad y su conectividad, debido a la contracción de la fase viscosa que transforma el monolito en vidrio. La densificación completa de geles obtenidos por el método 1 ocurre a $1250\text{-}1500^\circ\text{C}$, pero requiere de solo 1000°C cuando se obtienen por el método 3 [45]. Los vidrios obtenidos por densificación de gel de sílice son amorfos y con estructuras y densidades similares a los obtenidos por fusión de cristales de cuarzo ó sinterizado de polvo de SiO_2 obtenido por deposición química de vapor (CVD) de SiCl_4 [27-29]. Formalmente, las etapas del proceso sol-gel para la obtención de monolitos de sílice por los métodos 1-3 son:

Etapas del proceso sol-gel para la obtención de monolitos de sílice por los métodos 1-3 son:
Etapas 1: Mezclado. En el método 1 el *sol* se forma mezclando mecánicamente las partículas coloidales en agua a un pH que previene la precipitación [5, 41]. En los métodos 2 y 3 la hidrólisis del alcóxido precursor, $\text{M}^{n+}(\text{OR})_n$, ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{etc.}$) produce el hidróxido

metálico, $M^{n+}(OH)_n$, que al condensarse genera enlaces *metaloxano*, M-O-M. Al formarse suficientes de estos enlaces, las moléculas alcanzan el tamaño de partículas coloidales que origina un *sol*, que produce una matriz porosa y amorfa con agua y alcohol en su interior. El tamaño y grado de entrecruzamiento de enlaces entre las partículas del *sol* (densidad) depende del pH, de la relación $R = [\eta_{H_2O}/\eta_{M(OR)_n}]$ y de otras variables.

Etapa 2: Reparto. El *sol* formado es un líquido de baja viscosidad que puede ser colocado en un molde adecuado.

Etapa 3: Gelación. Las partículas coloidales y las especies condensadas se unen para formar una matriz tridimensional, cuyas características físicas dependen grandemente del tamaño y entrecruzamiento alcanzado hasta que cierto momento o tiempo de gelificación (t_g), la mezcla solidifica por el rápido incremento de viscosidad, cuyo apropiado control permite obtener distintos tipos de materiales.

Etapa 4: Añejado ó sinéresis. Implica mantener el gel inmerso totalmente en el líquido remanente el tiempo suficiente para que, al continuar la policondensación y reprecipitación aumente el ancho de las uniones interpartículas, disminuye la porosidad y aumenta notablemente la fuerza del gel para resistir posibles rupturas durante el secado.

Etapa 5: Secado. Es la remoción del líquido del gel que produce gran tensión capilar cuando los poros son pequeños (<20 nm), y puede causar fracturas catastróficas. Esto puede evitarse controlando la tensión superficial del líquido agregando surfactantes, eliminando los poros muy pequeños (método 1) u obteniendo tamaños de poro monodispersos controlando las velocidades de la hidrólisis y condensación (método 3), por evaporación hipercrítica que reduce la interfase sólido-líquido (método 2).

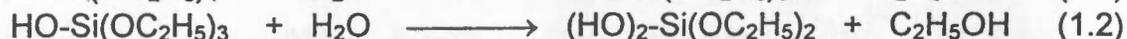
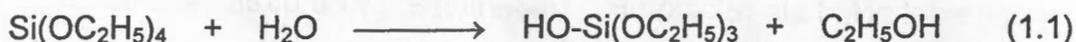
Etapa 6: Deshidratación o estabilización química. Es la remoción de los grupos hidroxilo superficiales (M-OH) de la matriz del gel (método 3) que genera un sólido ultrasoroso, químicamente estable, resistente y de transparencia adecuada para usarse en componentes ópticos impregnables con moléculas ópticamente activas como compuestos fluorados, desplazantes de longitud de onda, pigmentos o polímeros no lineales [27, 28].

Etapa 7: Densificación. Es el aumento de la densidad causado por la eliminación de los poros por calentamiento a altas temperaturas. La temperatura de densificación decrece conforme el radio de poro decrece y el área superficial aumenta y depende de la conectividad y dimensiones del gel. Como Klein y Garvey [45], descubrieron, los geles obtenidos de alcóxidos (método 3) se densifican a temperaturas tan bajas como 1000°C y son de pureza y homogeneidad superiores a las obtenidas por otros métodos, mientras que los elaborados por el proceso comercial [46] densifican a 1500 a 1720°C y los geles de sílice coloidal con empaquetamiento denso controlado densifican a 1000°C [47].

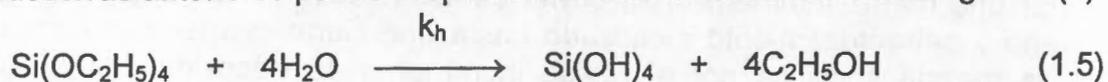
1.2.1- Hidrólisis y Policondensación

La obtención de nuevos materiales a partir de alcóxidos metálicos (métodos 2 y 3) por el método sol-gel implica inicialmente su hidrólisis y posterior polimerización por policondensación [48-51]. Para obtener geles de sílice comúnmente se utilizan tetraóxido de silicio, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, TEOS, ó tetrametóxido de silicio, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, TMOS, agua y en ocasiones etanol o metanol como disolventes comunes. La diferencia de electronegatividades entre el silicio y oxígeno de los alcóxidos provoca diferencias de

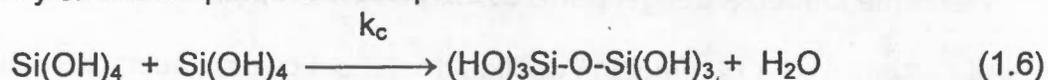
densidad electrónica que hacen al silicio muy susceptible ($\delta+$) a ataques nucleofílicos. Por eso el inicio del proceso es la hidrólisis en la que el agua actúa como nucleófilo y sustituye de uno a cuatro de los grupo alcóxi (-OR), produciendo los respectivos hidróxidos y alcohol (reacciones 1 a 4).



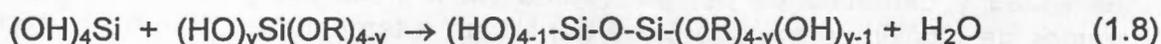
Las reacciones sucesivas anteriores pueden representarse a través de la reacción global (5).



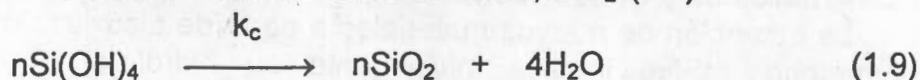
Cuando la hidrólisis es extensa, las moléculas del tetrahidróxido de silicio, $\text{Si}(\text{OH})_4$, generadas, son igualmente atacables por los grupos hidroxilo de moléculas similares formando enlaces *siloxano*, Si-O-Si, mediante la reacción de condensación 1.6. Pero el proceso es en realidad una policondensación que produce una matriz porosa y amorfa de *polisiloxano*, con agua y el alcohol producido atrapados en su interior.



Desde el instante del mezclado, la hidrólisis y policondensación ocurren en numerosos sitios de la solución y originan un *sol* cuando la molécula alcanza el tamaño de una partícula coloidal. Como Yoldas [52] afirma, las reacciones de hidrólisis y policondensación no están separadas en el tiempo y ocurren simultáneamente, lo que implica que en la mezcla de reacción también existirán hidroxi-alcóxidos de silicio del tipo $(\text{HO})_x\text{Si}(\text{OR})_{4-x}$, donde el valor de x que refleja la extensión de la hidrólisis, depende de los factores que afectan la reactividad del alcóxido, de las especies mixtas y de las velocidades de la hidrólisis (k_h) y condensación (k_c). En la policondensación, de las especies $(\text{HO})_x\text{Si}(\text{OR})_{4-x}$ (donde $0 \leq x \leq 4$), los grupos hidroxilo pueden atacar a otro núcleo de silicio y desplazar a sus similares ó a grupos alcóxido y generar enlaces puente *oxo* ó *siloxano* (Si-O-Si). Si la formación del enlace *siloxano* es debido a la sustitución de un grupo *alcóxilol*, el proceso se nombra *alcoxolación* (1.7) y si ocurre entre hidroxilos y se libera agua se le nombra *oxolación* (1.8).



En condiciones adecuadas y después del tiempo suficiente, todos los grupos *alcóxi* son sustituidos por *hidroxilos*, más aún en presencia de abundante agua o de catálisis ácida o básica. Cuando la policondensación es altamente eficiente o cuando se trata térmicamente hasta eliminar cualquier *hidroxilo* o *etoxi* se obtiene óxido de silicio, SiO_2 (1.9).



Debido a la geometría tetraédrica de los intermediarios de silicio lo que se forma es 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 1.1).

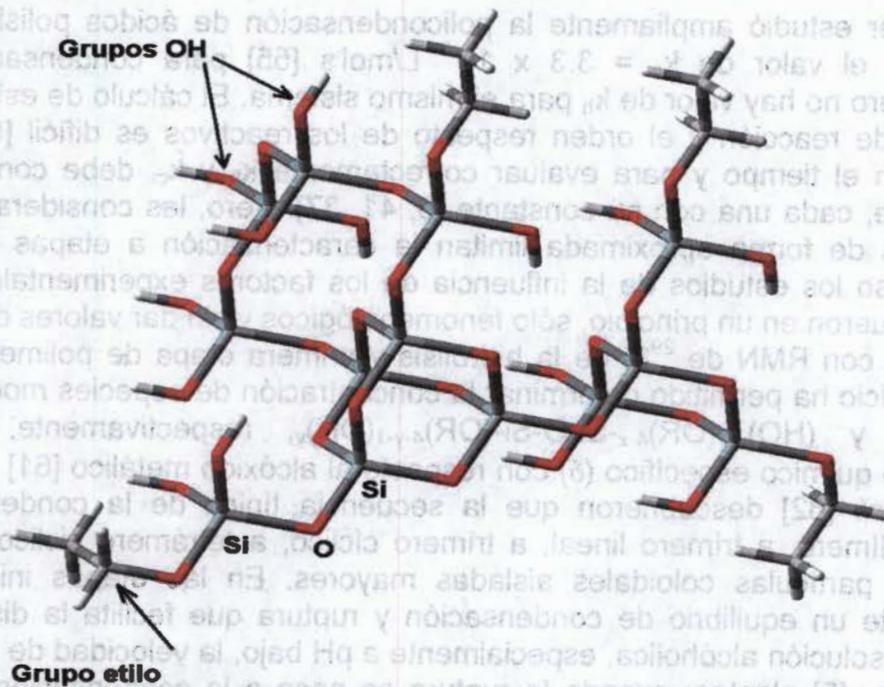


Figura 1.1. Estructura hipotética del polímero formado a partir de 13 moléculas de tetraetoxisilano y agua en la que se aprecian grupos *siloxano*, Si-O-Si, silanol, Si-OH y *etoxi*.

El tamaño de las partículas del *sol* y el entrecruzamiento de enlaces entre ellas dependen de los factores que afectan la cinética de la hidrólisis y condensación. Entre los más importantes están la temperatura, la naturaleza del alcóxido, la relación $R = [\eta_{H_2O}/\eta_{Si(OR)_4}]$, el disolvente común, la catálisis ácida ó básica utilizada y por tanto el pH, y el uso de aditivos. Por eso los materiales generados y su caracterización son más complejos de lo que se supone, como demostraron Orcel y Hensch [53, 54], Artaki *et al.* [55] y Scherer y Brinker [37] y otros autores [56]. Además, como demostraron Artaki *et al.* [55, 57] el aumento de presión incrementa las velocidades de hidrólisis (k_h) y policondensación (un aumento de 5 kbar aumenta 10 veces k_c), aunque generalmente la presión se mantiene constante.

Son pocos los estudios de la dependencia de las velocidades de hidrólisis y condensación respecto de variables independientes y la mayoría reporta la variación del tiempo de gelificación, la viscosidad o de características texturales en función de las condiciones experimentales, pero sin determinar los valores de k_h o k_c [58-60]. Para la hidrólisis del TEOS, en diferentes disolventes, k_h aumenta linealmente con la concentración de H_3O^+ o de OH^- [58]. La adición de HCl provoca un gran aumento de k_h , no así el ácido acético [58], lo que indica que la concentración y naturaleza del catalizador son factores importantes en el proceso de hidrólisis y condensación [53].

Igualmente, k_h aumenta de 0.042 a 0.059 L/mol·s[ácido] cuando $R = \eta_{H_2O}/\eta_{TEOS}$ va de 1.86 a 3.72 [58]. Se sabe que la longitud y volumen de los grupos *alcoxi* en los alcóxidos disminuyen la constante de velocidad [59]. Por ejemplo, para la hidrólisis de $Si(OR)_4$, k_h vale 51×10^{-3} L/mol·s[H^+] cuando $R = C_2H_5$ y vale 0.3×10^{-3} L/mol·s[H^+] cuando $R = -CH_2-(CH_3)CH(CH_3)_2$. Mackenzie [60] afirma que la catálisis y la naturaleza del disolvente utilizados afectan grandemente la gelación de mezclas con TEOS. Por ejemplo, k_h es 20 veces mayor en acetonitrilo que en formamida en la serie: acetonitrilo > metanol > dimetilformamida > dioxano > formamida. Como afirman Orcel *et al.* [53] y confirman los experimentos con RMN de Artaki *et al.* [55], el cambio de temperatura de 20 a 45.5°C incrementa 10 veces del valor de k_h .

Aunque Iler estudió ampliamente la policondensación de ácidos polisilícicos [5, 41], solo Artaki dió el valor de $k_c = 3.3 \times 10^{-6}$ L/mol's [55] para condensación del ácido monosilícico, pero no hay valor de k_h para el mismo sistema. El cálculo de estas constantes, el mecanismo de reacción y el orden respecto de los reactivos es difícil [59], porque tal orden varía con el tiempo y para evaluar correctamente k_h y k_c , debe considerarse toda reacción posible, cada una con su constante [5, 41, 37]. Pero, las consideraciones hechas para evaluarlas de forma aproximada limitan la caracterización a etapas tempranas del proceso. Por eso los estudios de la influencia de los factores experimentales del proceso arriba citados, fueron en un principio, sólo fenomenológicos y sin dar valores de k_h y k_c .

El análisis con RMN de ^{29}Si de la hidrólisis y primera etapa de polimerización de los alcóxidos de silicio ha permitido determinar la concentración de especies *mono* y *diméricas*: $(\text{HO})_x\text{Si}(\text{OR})_{4-x}$ y $(\text{HO})_{x-1}(\text{OR})_{4-x}\text{Si-O-Si}(\text{OR})_{4-y-1}(\text{OH})_y$, respectivamente, mediante el desplazamiento químico específico (δ) con respecto al alcóxido metálico [61]. De esta forma Engelhardt *et al.* [62] descubrieron que la secuencia típica de la condensación va de monómero, a dímero, a trímero lineal, a trímero cíclico, a tetrámero cíclico y de ahí a la generación de partículas coloidales aisladas mayores. En las etapas iniciales de esta secuencia existe un equilibrio de condensación y ruptura que facilita la disponibilidad de monómero. En solución alcohólica, especialmente a pH bajo, la velocidad de ruptura es muy baja y como Iler [5] plantea; cuando la ruptura es poca o la condensación irreversible el proceso prosigue y genera la matriz tridimensional. La relación $\eta_{\text{H}_2\text{O}}/\eta_{\text{Alcohol}}$ y el pH de los sistemas sol-gel empleados para preparar vidrios son tan variados que la importancia de las reacciones inversas depende de las condiciones de procesado, lo que genera un amplio espectro de estructuras que van de matrices moleculares a partículas coloidales.

La presencia de H_3O^+ en la disolución aumenta la velocidad de la hidrólisis y de condensación [58], pero la presencia de iones OH^- incrementa la velocidad de la condensación [63]. Orsel *et al.* [53, 54, 64] utilizaron RMN de ^{29}Si para calcular las constantes de velocidad de la hidrólisis (k_h) y condensación (k_c) del TMOS con catálisis ácida, formamida. Así averiguaron que con catálisis ácida aumenta el valor de k_h por un factor de 2 y que la formamida lo disminuye, pero aumenta ligeramente la velocidad de condensación y reduce el tiempo de gelificación (t_g) [64], lo que se debe a su alta constante dieléctrica ($\epsilon = 110$) y a su capacidad de formar enlaces puente de hidrógeno.

Mediante cromatografía y RMN de ^1H y ^{29}Si (1D y 2D-INADEQUATE), Klemperer *et al.* [65] demostraron que en condiciones ácidas se forman principalmente estructuras lineales debido al menor entrecruzamiento y aglomeración estérica, pero en condiciones básicas la distribución de especies es mucho más amplia, característica de polímeros ramificados altamente entrecruzados [65].

La intensidad de las señales Raman (I_R) es proporcional a la concentración de soles y geles dispersos lo que hace posible evaluar su tamaño cuando la gelación ocurre [66, 67]. Los resultados muestran que en condiciones ácidas o básicas y en presencia de formamida, se forman partículas grandes en el punto de gelación [53, 54], porque la formamida disminuye la velocidad de hidrólisis, aumenta la velocidad de condensación que permite unir sitios adecuados para formar grandes partículas en el sol [66]. Las partículas de SiO_2 pueden romperse en medio ácido y el ácido monosilícico obtenido puede valorarse ópticamente con ácido molíbdico con el cual forma un complejo amarillo y de la gráfica de absorbancia vs tiempo puede calcularse la constante de ruptura k_d [53, 54], y el diámetro de las partículas del *sol* o *gel* (d), según la ecuación empírica (1.10). Donde a y b son constantes dependientes de las condiciones experimentales, mayormente el pH [68]. Las intensidades Raman (I_R) son inversamente proporcionales a k_d y se relaciona con el tamaño de diámetro de las partículas (d) mediante la ecuación 1.11, en la que A es independiente de d .

$$\log d = a + b \log k_d \quad (1.10)$$

$$I_R = Ad^{1/b} \quad (1.11)$$

A partir del valor $1/b = 3.48$ determinado [53] para las condiciones descritas por Iler (disoluciones de SiO_2 y pH 2) [68], y con el valor de d evaluado por titulación con ácido molibdico se calculó un diámetro de partículas de 6.8 Å. Mediante el seguimiento de I_R se calcula al gelificar las partículas del *sol* mide hasta 2 nm, pero llegan a medir 2.5 nm en disolución al 50 % de formamida, como se predice en base a lo descubierto por Klemperer [65] y Orsel [53, 54, 64]. Esto indica que una hidrólisis rápida y una condensación lenta producen polímeros más lineales, pero una hidrólisis lenta y una condensación rápida producen polímeros más grandes, voluminosos, ramificados [69] y en presencia de formamida se generan partículas de alrededor de 20 Å al tiempo de gelificación (t_g).

Se predice que la hidrólisis de alcóxidos de silicio, $\text{Si}(\text{OR})_4$, puede ocurrir vía dos posibles estados de transición, uno trivalente [70] y otro pentavalente [71], pero los análisis con espectroscopia Raman [72] sugieren la validez del último. Además, se sabe que los nucleófilos aniónicos poderosos forman complejos pentacoordinados con los silanos, en fase gas [73] y ciertos siliconatos pentacoordinados han sido estabilizados en solución [74].

En condiciones básicas el ión OH^- , un nucleófilo poderoso, puede atacar y sustituir uno o todos los grupos $-\text{OR}$ del alcóxido de silicio vía un mecanismo que involucra un intermediario pentacoordinado. En condiciones ácidas el ión H_3O^+ , es atraído hacia un grupo *alcóxi*, lo que desplaza la densidad electrónica hacia el oxígeno y vuelve más electropositivo al silicio, facilitando la sustitución de los grupos $-\text{OR}$ por grupos $-\text{OH}$ del agua.

Los estudios de teóricos de Burggraf y Davis [73-75] sugieren que durante la condensación, catalizada con hidroxilos, el agua se elimina más fácilmente de los siliconatos pentavalentes que de los tetravalentes y que cinética puede ser influenciada por otros nucleófilos capaces de formar intermediarios hipervalentes. Por lo anterior se sabe que la reacción de condensación del ácido silícico puede ocurrir vía la adición o abstracción de protones. En el primer caso el silicio pentavalente presenta una alta energía de activación cuando primero se agrega el protón, después se estabiliza la estructura y finalmente se elimina el agua. Con catálisis básica el hidroxilo puede actuar para arrancar protones y generar el anión $(\text{HO})_3\text{Si}-\text{O}^-$ capaz de atacar a otro núcleo de silicio y desplazar uno de sus grupos $-\text{OH}$ vía un intermediario *pentacoordinado*. La abstracción de un protón del intermedio *pentacoordinado* no manifiesta energía de activación para la remoción del agua. Entonces, la ruta más favorable para esto ocurra es que el protón de un *silanol* sea atraído, vía puentes de hidrógeno por el $-\text{OH}$ de otra molécula de $\text{Si}(\text{O})_4$, lo que facilita que el oxígeno unido a aquel protón al segundo núcleo de silicio y el agua escapa fácilmente de la estructura pentavalente intermediaria. Si el $-\text{OH}$ se mueve directamente hacia el silicio para formar una estructura pentacoordinada, la energía es mucho menor, pero eliminar el agua de esta requiere una energía de activación significativa. Así mismo se ha calculado que es muy pequeña la diferencia de energía entre los aductos con agua *pentacoordinado* y el correspondiente vía puentes de hidrógeno [73-75]. Estos mismos Burggraf y Davis [73-75] han realizado cálculos semiempíricos de orbitales moleculares con ácido silícico *pentacoordinado* con OH^- , F^- , HF , NH_3 y formamida, debido a su potencialidad catalítica. Sus resultados indican que el aducto con HF presenta una barrera de energía ligeramente mayor para la eliminación del agua, lo que predice una menor velocidad de condensación para el sistema HF -silanol. Mientras que con amoníaco ó formamida la interacción es más favorable debido a que ambas especies forman enlaces puente de hidrógeno provocando que uno de los enlaces $\text{Si}-\text{O}$ vecinos sea más corto.

1.2.2- Etapa del sol

Solo unas cuantas técnicas son adecuadas para seguir la evolución estructural de los sistemas sol-gel a escala nanométrica. La dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS) permite determinar el tamaño de las partículas (radio electrónico de giro o radio de Guinier) [76,77], la dimensión fractal, d_f , que informa sobre la linealidad o ramificación del polímero y el mecanismo de su crecimiento [78]. La dispersión de neutrones (SANS) ofrece resultados similares y permite estudiar los soles [79], pero la técnica de dispersión de luz (LS) se ha empleado poco para estudiar el proceso sol-gel, sobre todo en sus etapas iniciales debido a que con ella la dimensión mínima explorable es de 10 nm [80]. Pero con los nuevos láseres UV de longitud de onda corta, actualmente el tamaño mínimo detectable es de 3 nm. Utilizando la dispersión de luz se ha llegado a la conclusión de que los soles formados con catálisis ácida tienen estructuras lineales poco ramificadas, y los obtenidos con catálisis básica son altamente ramificados [69, 81]. Considerando el tiempo reducido como $t_r = t/t_g$ (t_g = tiempo de gelificación) se ha determinado en muestras a partir de TMOS, que hay un instante crítico en el intervalo 0.11 (etapa de sol) $< t_r < 1.0$ a $t_r = 0.28$, en el que aparecen los centros dispersores cuyo tamaño puede aumentar en presencia cuando de formamida [53].

1.2.3- Gelificación y tiempo de gelificación (t_g).

La condensación de más partículas de sol forma macropartículas que gradualmente producen un gel cuando la estructura puede soportar elásticamente la tensión, lo que se define como tiempo de gelificación o t_g . No puede definirse con precisión cuando el fluido viscoso se vuelve gel elástico y no existe una energía de activación medible de ello, pero el curso de las etapas siguientes depende de la estructura alcanzada al tiempo de gelificación. Como Brinker y Scherer [82] comentan; el incremento brusco de viscosidad en la gelificación es como una rápida solidificación o congelación de la estructura alcanzada, la cual sigue cambiando con el tiempo, dependiendo de la temperatura, del pH y del disolvente usado.

El tiempo de gelificación (t_g) cambia significativamente con la química del proceso sol-gel [5, 54, 65] y como Sacks y Sheu [83] comprobaron, la interconexión de partículas en t_g no es intrínseca del sol y depende del tamaño del recipiente porque la gelificación puede ocurrir con diferente extensión en diferentes partes de la mezcla. Por ejemplo, más alcóxido de silicio puede ser hidrolizado cuando las condiciones experimentales favorecen la formación de un polímero ramificado más que uno lineal. El efecto del pH sobre el t_g no ha sido bien determinado, pero Yamane *et al.* [84] determinaron que la gráfica de t_g vs pH tiene forma de campana; lo que significa que la gelificación puede ser instantánea en medio muy ácido o muy básico. En el caso de geles preparados por desestabilización de soles de sílice la curva tiene forma de "S" con un máximo cercano al punto isoeléctrico de la sílice (pH = 2) y un mínimo a pH = 5-6 [5]. Sin embargo, dos soluciones al mismo pH pueden tener diferentes t_g debido a la naturaleza del contraión del ácido o la base usados, lo que junto con la cantidad y naturaleza del alcóxido y del disolvente afectan la cinética de la gelificación [60, 85, 86]. Mackenzie [60] demostró que a mayor tamaño de la molécula de disolvente ó mayor longitud y tamaño del grupo *alquil* del alcóxido, mayor es t_g . Este mismo autor que el t_g de TEOS en metanol y con HF cambia de 49 a 0.3 horas cuando la temperatura va de 4°C a 70°C. Colby *et al.* [87] demostraron que t_g disminuye de 7 horas a 10 minutos cuando $R = \eta_{H_2O}/\eta_{alcóxido}$ varía de 2 a 8 (70°C, HF). En general, el tiempo de gelificación disminuye cuando existe mayor cantidad de agua para la hidrólisis debido a la dilución, pero el mínimo de la gráfica de t_g vs R depende de parámetros como la naturaleza de los reactivos, del catalizador y de la temperatura, con toda polimerización, [54]. El principal parámetro a controlar en un sistema sol-gel es la viscosidad [53], pero hay pocos estudios relacionan variables reológicas ó la repentina maximización de la viscosidad con el punto de gelificación

[88, 89]. En una disolución donde ocurre hidrólisis y condensación la viscosidad depende del tiempo y de los parámetros que alteren el tamaño de las partículas. Las muestras catalizadas con ácido son más viscosas que las neutras o las catalizadas con bases [88, 80]. La adición de agua a una mezcla gelificante que ya ha iniciado su hidrólisis y condensación, maximiza su viscosidad [53], pero después la disminuye por efecto de la dilución [80]. Un efecto similar se observa por la variación en la concentración del alcóxido de silicio [90].

1.2.4- Modelos teóricos del proceso de gelificación.

La estructura y formación del *sol* y su transición a *gel* pueden analizarse y explicarse con teorías, como la de polimerización de campo significativo de Flory [42], en la que un gel se representa como un agregado interconectado que no forma anillos, lo que lleva a predecir que el número de sitios noales del aglomerado aumenta con el radio y que su masa se incrementa como la cuarta potencia del radio [69, 91] y no con la tercera, como ocurre con los materiales reales. Pero la teoría de percolación aplicada a la gelación por Zallen [92] y Stauffer [93] si considera la formación de anillos y predice un crecimiento cúbico de la masa respecto del radio del aglomerado y una probabilidad de percolación, de que un sitio sea llenado u ocupado $P_p = n/N$, en la que n es el número de sitios llenados y N es el número total de sitios. Experimentalmente Zarzycki [94] demostró que la probabilidad de percolación para los sistemas sol-gel tiene valores en el intervalo $0.6 < P_p \leq 0.84$.

El modelo *fractal* de Mandelbrot [95] permite explicar estructuras de la naturaleza como los arboles, galaxias o manchas solares y la polimerización. Witten, Sander y Cates [96, 97] demostraron que las partículas que sufren una agregación limitada por la difusión, y que crecen en forma, aparentemente desordenado, como las partículas soles y geles, son objetos fractales [97] y pueden explicarse mediante conceptos fractales [94, 97, 98]. Un objeto fractal es aquel cuya forma aparece invariante a la escala a que se observe, mientras que su densidad decrece al aumentar su tamaño. Los objetos fractales se caracterizan por su *dimensión fractal*, d_f , que vale $1 < d_f < 1.5$ para estructuras lineales, $1.5 < d_f < 2$ para estructuras fractales tridimensionales y $d_f = 3$ sólidos uniformes no fractales. La masa de un objeto fractal es proporcional a su radio elevado a su dimensión fractal ($M \propto r^{d_f}$). Keefer [98] postuló que el TEOS parcialmente hidrolizado forma partículas de *sol* y geles densos con estructuras fractales con valores de d_f (evaluados por SAXS) que son similares a los predichos ($d_f = 1.6$ a 2.4). Keefer demostró que un aumento de $R = [\eta_{H_2O}/\eta_{Si(OR)_4}]$ provoca un aumento de la dimensión fractal, es decir que el sólido se vuelve más denso. Orcei *et al.* [53, 100] afirman que al disminuir el radio de los poros aumenta la d_f y que las partículas primarias, de radio aproximadamente de 2 nm, se forma con cadenas de tres o cuatro átomos de sílice, y las partículas secundarias tendrán un radio de 5 a 20 nm, lo que se ha comprobado con SAXS [99]. Cerca de la gelificación los *soles* obtenidos a partir de TMOS y agua consisten de partículas de aproximadamente 6 nm, formadas a partir de las partículas primarias que miden 2 nm, que es el mismo tamaño determinado para las unidades de dispersión evaluadas en soles del mismo alcóxido [100]. Todo esto sugiere que un gel puede formarse de unidades diferentes, por ejemplo, aproximadamente 13 partículas primarias de 2 nm de diámetro, se aglomeran en partículas secundarias de 6 nm de diámetro (Fig 1.2) y cuando varias de estas se unen ocurre la gelificación y se forma una matriz tridimensional en la mezcla.

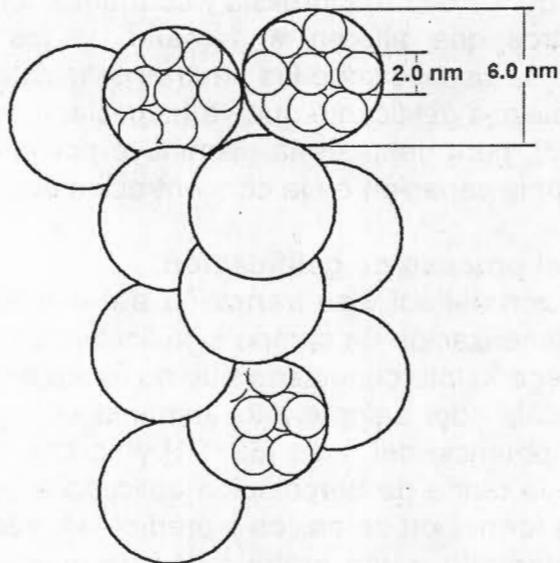


Figura 1.2. Representación esquemática de un gel formado por la agregación de partículas secundarias obtenidas a partir de TEOS.

La teoría de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) [101] predice que la energía de activación para la agregación de dos partículas iguales aumenta linealmente al aumentar el tamaño de estas. Es decir que la velocidad de agregación disminuye exponencialmente con el tamaño y que partículas pequeñas y grandes pueden agregarse a mayor velocidad, lo que predice una distribución dual de partículas pequeñas recién formadas y grandes partículas agregadas [102]. Entonces los aductos con el OH^- ó el HF , amoniaco o formamida controlan la hidrólisis porque elevan la energía de activación para la remoción del agua durante la condensación, lo que también inhibe agregación de las partículas primarias. Himmel *et al.* [103] demostraron que los geles preparados con TEOS, poca agua y medio ácido, consisten de partículas primarias de aproximadamente 1.0 nm aglomeradas en partículas secundarias de hasta 6.0 nm, que es el diámetro aproximado de los poros del gel.

Utilizando el modelo de orbitales moleculares con abandono intermedio de traslape diferencial (INDO) West *et al.* [104], o utilizando el programa AM1, Davis y Burggraf [73-75], analizaron la generación de gel de sílice catalizada por ácido. Sus resultados predicen que al formarse de un número pequeño de núcleos de silicio las cadenas son más estables que los anillos, lo que ha sido observado experimentalmente por Klemperer *et al.* [65] y Orzel *et al.* [64]. Pero la diferencia en estabilidad entre cadenas y anillos disminuye y se vuelve cero cuando se forman con 10 a 12 átomos de silicio, es decir que con esta cantidad de núcleos es más favorable la formación de anillos que de cadenas. Cuando la gelificación ocurre, el entrecruzamiento se vuelve dominante y favorece la formación de anillos más que de cadenas [94]. La diferencia de energías (evaluadas con INDO) de anillos de distinto tamaño es pequeña lo que predice una distribución amplia de tamaños en el gel. Como se predice con el programa AM1, al inicio el *sol* se forma principalmente con cadenas de 3 ó 4 núcleos de silicio, lo que concuerda con el tamaño de 2.0 nm determinado para partículas primarias de sílice a partir de alcóxidos [105]. Pero las diferencias de energía entre cadenas y anillos formadas con tan pocos átomos de silicio, son tan pequeñas que existe la posibilidad de que las cadenas se cierren y los anillos se abran. Todo lo anterior sugiere que hasta antes de la gelificación, las mezclas preparadas con catálisis ácida tiene dos niveles estructurales; partículas primarias con diámetro de 1 a 2 nm, aglomeradas en partículas secundarias con diámetro de 4 a 6 nm.

1.2.5- Añejado.

Cuando un gel es añejado, manteniéndolo inmerso en el líquido remanente después de ocurrida la gelificación (t_g), su estructura y propiedades continúan cambiando a través de cuatro procesos simultáneos o sucesivos; policondensación, sinéresis, endurecimiento y transformación de fase [5, 41, 68, 37]. La policondensación continúa cuando las especies reactivas se encuentran cerca, incrementando la conectividad de la matriz.

En los geles a base de alcóxidos la hidrólisis es tan rápida que se completa casi al inicio, especialmente con catálisis ácida, pero en solución alcohólica, los análisis por RMN de ^{29}Si [106] y Raman [107] revelan que el número de enlaces siloxano aumenta grandemente después de la gelificación. Si las estructuras condensadas se representan como Q^n , donde Q es un núcleo de silicio enlazado vía puentes siloxano a otros n átomos de silicio. Los estudios anteriores revelan abundancia de especies Q^2 en el punto de gelificación y un aumento de Q^3 y Q^4 durante el añejamiento.

La sinéresis es la contracción del gel y la expulsión consecuente del líquido de los poros [41, 108] y se debe a la condensación posterior a la gelificación que favorece las interacciones puente de hidrógeno que provocan la contracción de la matriz del gel. Vysotskii *et al.* [116] han demostrado que la velocidad de sinéresis disminuye con el tiempo, posiblemente porque el aumento de entrecruzamiento incrementa la rigidez de la matriz, siendo la policondensación la causa principal que dirige el proceso. Sin embargo, la velocidad de contracción en la sinéresis aumenta con la concentración de sílice en el *sol* y con la temperatura, pero disminuye con la adición de disolventes que forman enlaces puente de hidrógeno con los grupos *silanol*, inhibiendo su condensación. Además, no todo nuevo enlace puede aumentar la dureza de la matriz y la velocidad de contracción puede ser afectada por la permeabilidad al flujo de líquidos en los poros del gel.

El tiempo, la temperatura y el pH son parámetros que pueden afectar el proceso de añejamiento. Como Iler [104] reconoce, una vez formado el gel su estructura puede modificarse por fortaleciendo sin afectar grandemente la estructura de los poros ó bien por el aumento del tamaño de los poros y reducción del área superficial por disolución y redepósito de la sílice (curtido). El lavado de los poros del gel se considera también una etapa del añejamiento en la que el pH del líquido usado es crítico en el caso de geles elaborados con catálisis ácida, y las propiedades finales de tales geles dependen del pH de formación y de lavado del gel antes del secado.

1.2.6- Endurecimiento ó curtido.

Si un gel se sumerge en un líquido en el cual es soluble, el material disuelto precipita y se acumula en las cavidades, el tamaño de las uniones entre partículas crecen y los poros pequeños desaparecen, pero el tamaño de poro promedio aumenta y el área superficial disminuye. Un gran volumen de poro es debido a un gel más rígido producido por un añejamiento con poca contracción. La solubilidad de los geles de sílice aumenta con el pH, así como la velocidad de endurecimiento. Por ejemplo, la distribución de tamaños de poro de los *xerogeles* aumenta cuando se añejan en disolución básica.

Al curtir geles de sílice con ácidos minerales a pH bajo ($1 < \text{pH} < 2$), antes de secarlos, el volumen de los poros aumenta, por ejemplo, una disolución 8N de H_2SO_4 causa la disminución del área superficial de 700 a 300 m^2/g e incrementa el volumen del poro. Los ácidos fuertes ($\text{pH} < 2$) provocan el añejamiento del gel de sílice y los efectos decrecen en el orden $\text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4$, siendo la velocidad del proceso independiente de la identidad del ácido si la actividad del protón es la misma [41]. El tamaño de poro también puede agrandarse de 0.7 a 3.7 nm por disolución de parte de la sílice, por ejemplo, con KOH (0.5 N ó HF diluido. La textura de la sílice puede afectarse en varias etapas del procesado, incluso

en la gelificación, añejamiento, lavado y en el secado [110]. Lo anterior se debe a que al parecer la condensación tiene una mayor participación en todas las etapas del proceso sol-gel, no solo en la gelificación.

Generalmente el calentamiento de un gel a 80-100°C lo hace más resistente sin modificar la estructura del poro, por ejemplo si el calentamiento se hace en agua después de reducir el área superficial específica entre un 10-50% se fortalece la débil estructura del gel [41]. Al secar el gel a pH = 6.8 y temperatura ambiente durante un largo período su área superficial pasa de 725 a 420 m²/g, el radio cambia de 9 a 43 Å y la porosidad aumenta de 0.31 a 0.90 cm³/g. Okkers *et al.* [111] encontraron el tratamiento de geles por períodos de 1-4 días a 80°C en agua, ácido y cloruro de potasio, reduce el área superficial de la mayoría a 200 m²/g. La inmersión de gel de sílice en disolución de hidróxido de amonio y a 50-85°C provoca un curtido drástico de la textura. Girgis [112] encontró que al humedecer gel en disolución a pH = 10-11 a 20°C, por un día, el área superficial se reduce de 650 a 467 m²/g y el radio de poro aumenta. West *et al.* [113] mostraron que para un gel preparado con una relación agua-TMOS de 16/1 y añejado a 105°C el módulo de ruptura es de 40 Pa y permanece así por 40 días. Así mismo, la dureza del gel se incrementa logarítmicamente con el tiempo en períodos del orden de 1 a 32 días, pero lo hace exponencialmente cuando la temperatura varía entre 25 a 105°C. Los geles más resistentes, así producidos tienen módulos de ruptura de hasta 400 Pa. Siguiendo hasta por 9 meses el módulo de corte de geles preparados de TEOS, Dumas *et al.* [114] encontraron que éste seguía creciendo aún después de 9 meses. Por lo anterior es recomendable un añejamiento prolongado de los geles monolitos antes de secarlos, para reducir la probabilidad de rompimiento [53, 54]. Además, la gran rigidez de geles añejados reduce el sinterizado durante el secado, especialmente si el añejamiento fue hidrotérmico.

1.2.7- Secado.

El proceso de secado de polvos con poros relativamente grandes ha sido ampliamente estudiado por varios autores [56, 115-118], pero son pocos los estudios sobre geles porosos grandes, como los de Kawaguchi *et al.* [117] y Dwivedi *et al.* [118]. Los análisis teóricos del proceso de secado de Scherer [56, 116] o de Zarczyki [91] consideran que el secado ocurre en tres etapas [56]:

Etapas:
Etapa 1: El gel disminuye su volumen en una cantidad igual al volumen del líquido evaporado de la matriz, la cual se contrae por las fuerzas capilares. Suele llamarse período de velocidad constante porque la velocidad de evaporación por unidad de área de superficie seca es independiente del tiempo [116-119]. Lo que se creía válido para geles elaborados por cualquier método y con diámetros de poro promedio > 20 nm, pero los análisis de Wilson y Hench [120] sobre la cinética del secado de geles de alcóxidos muestran que, cuando el diámetro de poro es menor a 20 nm, la velocidad de secado en la etapa 1 decrece substancialmente. Se sabe que los mayores cambios en volumen, peso, densidad y estructura ocurren durante la etapa 1 de secado, la cual finaliza cuando la contracción cesa. En el interior de los poros existe al inicio una pequeña fracción de agua enlazada a la matriz del gel y una gran cantidad de agua libre. Cuando esta agua se evapora, la matriz permanece junta y la tensión capilar termina por eliminarla. La decreciente velocidad de evaporación es consecuencia de la disminución de los radios de poro de 3.2 a 1.3 nm. El agua enlazada es removida sólo hasta muy altas temperaturas durante la estabilización.

Etapas:
Etapa 2: La etapa opaca, inicia con el punto crítico alcanzado cuando la dureza de la matriz es suficiente para resistir contracciones posteriores, debido a la gran densidad de

empaquetamiento de la fase sólida. Aunque la mayor presión capilar desarrollada es incapaz de comprimir más el gel, tiende a vaciar los poros, haciendo que el líquido fluya a través de la película superficial que cubre aquellos parcialmente vacíos y lo dirige hacia la superficie donde se evapora. A esta etapa se le conoce como el primer período de caída de velocidad [119, 120], debido a que la velocidad de evaporación disminuye. En geles de sílice a base de alcóxidos y catálisis ácida, tal caída ocurre y permanece constante y por abajo de 0.008 g/h cm^2 [121]. Un poco después de iniciada la segunda etapa, el gel se vuelve opaco, lo que se atribuye a la separación de fases del líquido del poro o a la eliminación de gas del líquido. Shaw [122] sugiere que el fenómeno se debe a la dispersión de luz por poros aislados (o grupos) de tamaño adecuado, durante el proceso de vaciado. En la etapa 2 ocurre un aumento de la porosidad abierta de 0.012 a $0.364 \text{ cm}^3/\text{g}$ en la transición opaca, la cual inicia con aproximadamente un 16% ($\pm 1.5\%$) de humedad y termina con un 6% ($\pm 1.5\%$) [121].

Etapa 3. También llamada segundo período de caída de velocidad [123], es la más difícil de establecer y se define con el fin de la etapa opaca [56], e inicia con el vaciado substancial de los poros cuando la película superficial de líquido se evapora de entre los poros o se mueve por difusión entre ellos y se evapora en la superficie. Cuando la transparencia se recupera, en geles monolíticos de sílice preparados de alcóxido y con catálisis ácida, la velocidad de pérdida de peso cae a $0.001 \text{ g/(h cm}^2)$ hasta que no ocurren más cambios. En esta etapa ya no ocurren cambios dimensionales, aunque sí una pérdida progresiva de peso hasta llegar a un equilibrio determinado por la temperatura ambiente y la presión parcial del agua. En geles de alúmina, Dwivedi *et al.* [118] encontraron que el 87% del líquido inicial en el gel se pierde en la etapa 1, el 10% en la etapa 2 y el 3% en la etapa 3 en la que el agua fluye por difusión en fase gas. Estos también descubrieron que el rompimiento del gel depende fuertemente de su grosor y ocurre principalmente en la etapa 2 en la que la interfase agua-aire se mueve.

Un grosor en seco inferior a 80 mm facilita el rompimiento porque el adelgazamiento ocurre principalmente en forma perpendicular. Con el valor de 2.3 nm , determinado para el radio promedio de poro de geles secos obtenidos de alcóxidos en presencia de ácido, y suponiendo que la densidad estructural del gel es constante en el secado, y que la reducción se debe sólo a la disminución de tamaño de los poros, se ha calcula que en el gel húmedo el radio de poros vale 4.1 nm . Se supone que la capa de agua enlazada en la superficie de los poros tiene una estructura más ordenada que la del agua libre y posee propiedades muy diferentes que contribuyen fuertemente a disminuir la velocidad de evaporación. Mediante espectroscopia de relajación dieléctrica (DRS) y calorimetría de barrido diferencial (DSC), Wallace y Hench [121, 124] determinaron que las primeras moléculas de agua adsorbida en la superficie de sílice forman enlaces puente de hidrógeno, en promedio, con dos grupos silanol y que el agua adsorbida directamente adyacente a esa capa permanece difusionalmente móvil [125]. Debido a que es difícil caracterizar la forma de los poros del gel por su tamaño y naturaleza fractal, y a las propiedades dinámicas de los enlaces puente de hidrógeno, es difícil describir la monocapa de agua en los microporos. Los estudios topológicos texturales de Vasconcelos [126] y el análisis de adsorción de Wallace [134] indican que la adsorción de agua en los geles es ampliamente gobernada por la geometría del poro más que por la química superficial o la temperatura.

La fractura de los geles monolíticos puede ocurrir en distintas etapas del secado y aunque es raro, durante la etapa 1 puede ocurrir cuando el gel ha tenido insuficiente añejamiento y reforzado, y no es capaz soportar el esfuerzo compresivo. Si la velocidad de pérdida del líquido aumenta de forma que excede la velocidad máxima de contracción, el vaciado acelerado de los poros puede desarrollar fracturas. La mayoría de éstas aparecen con la contracción, en la etapa 2 porque es en este punto que el menisco falla bajo la

superficie al existir diferencias de tamaños de poros que se vacían unos antes de otros. Al inicio de la etapa 2, la tensión compresiva del gel, del orden de 100 MPa, vacía unos poros que detienen la contracción y sólo ceden bajo la influencia de poros saturados vecinos. La fractura en este punto ocurre por la alta presión y la baja tolerancia a la tensión del material. El rompimiento, generalmente no ocurre siempre que, bajo condiciones extremas favorables de deshidratación no existan grandes defectos.

1.2.8- Estabilización

Los geles de sílice seca, óptimamente transparentes y de hasta 80 mm de tamaño, elaborados por Hench *et al.* [53, 54] son materiales llamados de tipo VI. La etapa crítica en la preparación de estos geles es la estabilización térmica o química de la estructura porosa, que se necesita para que el material sirva en condiciones ambientales. La estabilización es necesaria para reducir la gran concentración de grupos silanol de una gran área superficial del material ($> 400 \text{ m}^2/\text{g}$), para que no se re-hidroxile al usarse. La estabilización térmica implica reducir lo suficiente el área superficial para que el material pueda ser usado a determinada temperatura sin sufrir cambios estructurales. La estabilización térmica y química se interrelacionan debido a los efectos extremos que la superficie de silanoles y el agua adsorbida tienen sobre la estructura. La total densificación de los geles de sílice en vidrio, es casi imposible sin deshidratar la superficie y el cierre de algunos poros. Además, la deshidratación, dilatación, y contracción de la matriz de sílice con adsorción y desorción de agua es igualmente importante en la formación de geles monolíticos porosos (tipo VI) o de Vitro-geles totalmente densos y estables (tipo V) [42].

1.2.9- Deshidratación

La deshidratación es el proceso de remoción de los grupos hidroxilo y del agua enlazada vía puentes de hidrógeno de la superficie del sólido, lo que debe hacerse porque las vibraciones atómicas de los grupos Si-OH originan absorciones en el infrarrojo cercano ($160\text{-}4500 \text{ cm}^{-1}$) que interfieren en las aplicaciones ópticas de los monolitos sol-gel. Compuestos clorados, como: $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_3)$, SiCl_4 , Cl_2 y CCl_4 , reaccionan con los grupos hidroxilo del gel y [127-128] y pueden ser desorbidos posteriormente a temperaturas de 400 a 800°C, para lograr la deshidratación de monolitos de gel de sílice, por ejemplo, como han probado Wang y Hench [27, 28]. En los geles el agua se encuentra como; *agua físisorbida* o libre en la estructura ultraporosa del gel que se relaciona directamente con el número de grupos hidroxilo existentes en la superficie de sílice, que al liberarse producen agua, por lo que se les conoce como el *agua químisorbida*. La hidratación/deshidratación de los sistemas de sílice y agua ocurre en cuatro etapas [129, 130], en la primera de ellas el agua físisorbida puede eliminarse y los grupos silanol (Si-OH) superficiales condensarse a 170°C [27, 28] (Figura 1.3). M. L. Hair [131] probó que el calentamiento del gel de sílice en el intervalo de 170 a 400°C provoca la deshidratación reversible [27, 28] y la formación de grupos hidroxilo, superficiales aislados y adyacentes. A 400°C, no más de la mitad de los grupos hidroxilo han sido desorbidos, siendo la mayoría adyacentes a otros, por tanto óptimos para la readsorción de agua [125]. A más de 400°C ocurre la descomposición de los residuos orgánicos y la deshidratación es irreversible (Fig 1.4) debido a la contracción y sinterizado [27, 28]. El análisis con espectroscopía UV-vis-NIR indica que el calentamiento de 400°C a 800°C provoca la eliminación drástica e irreversible de los grupos hidroxilo adyacentes, y que su número en la superficie del gel es inversamente proporcional a la temperatura, manteniéndose solo los grupos hidroxilo.

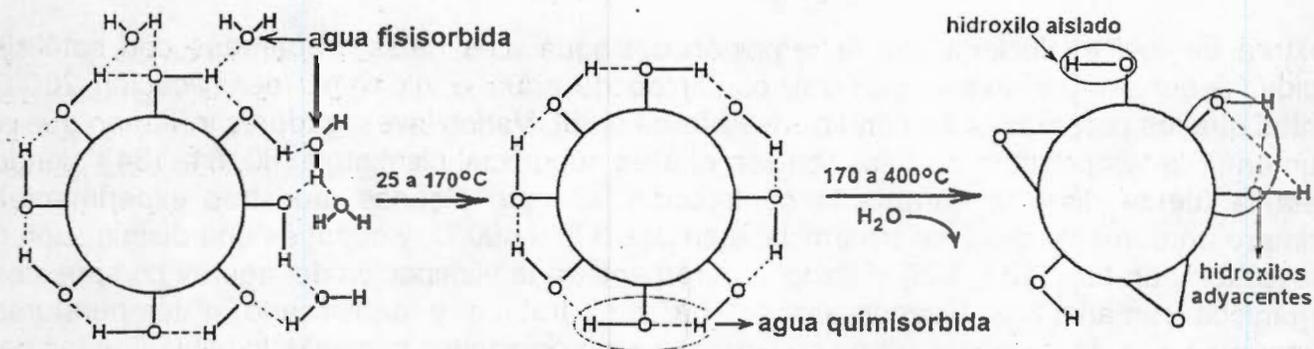


Figura 1.3. Eliminación del agua fisisorbida de un gel calentado de 25°C a 170°C y remoción reversible de grupos silanol por calentamiento de 170°C a 400°C.

La fluidización viscosa ocurre a más de 850°C y a una temperatura que depende del tamaño de poros del gel específico. Los grupos hidroxilo aislados en la superficie permiten uniones con otra partícula y la eliminación de los vacíos internos del gel. El agua superficial no desorbida de los poros clausurados permanecerá atrapada en el gel densificado. Estos poros solo pueden eliminarse de la superficie del gel densificándolo a temperaturas del orden de 850 a 1000°C, pero los grupos hidroxilo aislados incapaces de escapar de la superficie hacen que la temperatura de densificación aumente. Hair describe [131] que la eliminación total de los grupos hidroxilo superficiales de un gel de sílice se ha lo hace incapaz de rehidratarse porque su superficie se vuelve hidrofóbica.

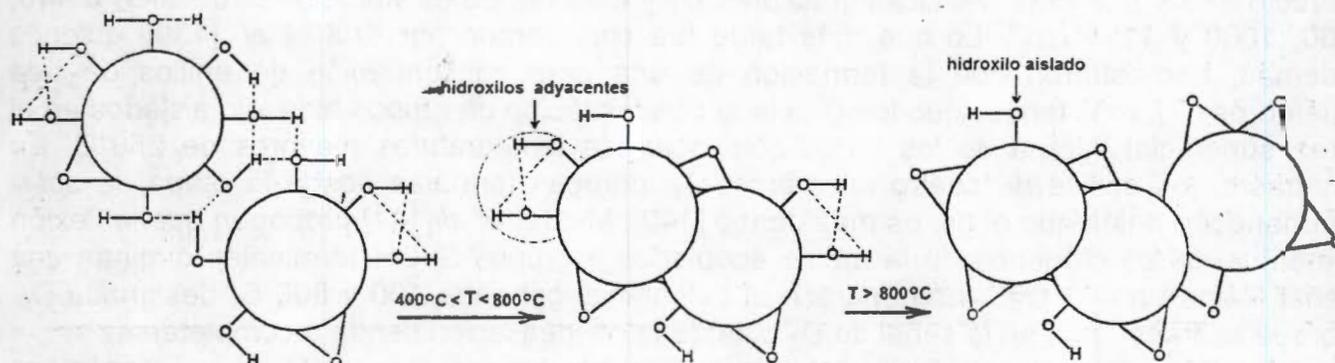


Figura 1.4. Eliminación, irreversible, de grupos hidroxilo adyacentes y unión de dos partículas mediante condensación a temperaturas mayores de 400° C.

1.2.10- Densificación

Los geles pueden densificarse a 1000-1700°C, dependiendo de los radios de poro y del área superficial. Hay cuando menos cuatro mecanismos responsables de la contracción y densificación de geles que pueden ocurrir simultáneamente [37]: contracción capilar; condensación; relajación estructural y contracción viscosa. El control de la transición gel-vidrio es difícil si se desea conservar la forma inicial del material porque deben eliminarse las especies volátiles antes de clausurar los poros y eliminar los gradientes de densidad. Después de una estabilización adecuada pueden obtenerse monolitos densos, derivados de geles secados en hornos, en ocasiones a vacío, sin aplicar presión o temperaturas por arriba del punto de fusión [27, 28, 89, 132].

En el sinterizado la cantidad de agua en el gel es crucial y afecta fuertemente a la viscosidad [133], que a su vez afecta la temperatura de densificación porque la estructura y

textura del gel evoluciona con la remoción del agua. Los geles preparados con catálisis ácida, tienen mayor área superficial, contenido de agua e inician su densificación a 200°C antes que los preparados en condiciones básicas [89]. Varios investigadores informan que al aumentar la temperatura de densificación el área superficial disminuye [60, 81, 134], siendo esta la fuerza directriz durante la contracción. Aunque algunas muestras experimentan primero un aumento del área superficial entre los 300 y 400°C, y después una disminución a mayor temperatura [133, 135], debido seguramente, a la eliminación del agua y compuestos orgánicos remanentes. Cuando un gel ha sido tratado y densificado a temperaturas superiores a la de transición vítrea su estructura y propiedades son indistinguibles de las del vidrio obtenido por fundido [25, 136]. La densificación es el resultado de la disminución de la fracción volumen de los poros (V_v) y su análisis en términos topológicos, permite caracterizar estructuras susceptibles de difusión, catálisis e impregnación. El modelo de Vasconcelos *et al.* [126] a base de prismas triangulares predice que la tercera etapa de la densificación de geles obtenidos de alcóxidos y con catálisis ácida, puede ocurrir a los 1000-1150°C. La transición gel a vidrio también ha sido analizada topológicamente con el anterior modelo o con otros a base cilindros interconectados en un arreglo cúbico [137] ó de esferas [138], lo que ha permitido explicar otras etapas del proceso, como la disipación de energía durante el flujo viscoso debido a la reducción del área superficial.

1.3- Caracterización Estructural y propiedades

Con geles de sílice tratados a 140 a 800°C, Gottardi *et al.* [136] realizaron la asignación de las bandas Raman de Si-OH a 980 y 3750 cm^{-1} , del ciclotrisilano D_2 , de las bandas defecto 495 y 605 cm^{-1} del ciclotetrasilano, D_1 y las principales vibraciones de SiO_2 a 440, 800, 1060 y 1195 cm^{-1} . Lo que más tarde fue corroborado por Krol *et al.* [139], quienes además, demostraron que la formación de una gran concentración de anillos de tres miembros, D_2 , más tensos que los D_1 , vía la condensación de grupos hidroxilo aislados en el área superficial interna de los poros sólo ocurre a temperaturas mayores de 250°C. En contraste, los anillos de cuatro miembros, D_1 , parecen formarse desde la etapa de *sol* y permanecen hasta que el gel es más denso [140]. Mulder *et al.* [141] proponen que la flexión simétrica de los oxígenos de la matriz acoplados a grupos Si-OH terminales originan una señal Raman a 490 cm^{-1} , que aparece al calentar el gel entre 100 y 800°C, designada D_0 , porque se transforma en la señal de D_1 cuando la condensación tiende a completarse.

Aunque existen pocos documentos que describan las propiedades térmicas, mecánicas y ópticas de dispositivos a base de geles monolíticos que son difíciles de producir, en 1988-89 se optimizaron procedimientos de obtención de dispositivos a base de geles monolíticos de sílice como componentes ópticos, llamados de tipo V (totalmente densos) y tipo VI (gel de sílice porosa ópticamente transparente) [27, 28]. Las propiedades de los materiales tipo V y VI se comparan con cuarzos ópticos de calidad óptica (tipos III y IV) [27]. La remoción de los grupos OH de los geles de tipo V permite obtener materiales con excelente transmisión entre 160 y 4200 nm, es decir que su límite UV se encuentra desplazado a longitudes de onda menores [104]. Los geles de sílice porosa ópticamente transparente (tipo VI) tienen un límite UV en el rango de los 250 a 300 nm, además de una densidad tan baja como un 60% de la de los tipo I-V y pueden impregnarse con un 30-40% en volumen de una segunda fase, ópticamente activa, de compuestos orgánicos o inorgánicos. Otras propiedades físicas y estructurales de gel de sílice tipo V son similares a las de la sílice fundida, como su porosidad, un menor coeficiente de expansión térmica de $0.2 \times 10^{-6} \text{ cm/cm}$ comparado con el $0.55 \times 10^{-6} \text{ cm/cm}$ de éstas y un menor costo. Mediante deposición centrifuga de polvo de sílice coloidal de 12-40 nm Bachman *et al.* [142] produjeron tubos de sílice como fibras ópticas para telecomunicaciones, pero de dimensiones más exactas (error del 0.05%).

1.3.1- Espectroscopía en el infrarrojo cercano (NIR) en geles de sílice.

La espectroscopía de infrarrojo cercano, NIR, permite analizar la estructura de sólidos diversos, como los geles secos obtenidos por el método sol-gel. Los sobretonos y combinaciones vibracionales de los grupos hidroxilo de los Si-OH aislados o interactuando con agua, aparecen en el intervalo de 1250 a 3000 nm [143]. El gel de sílice parcialmente deshidratado a 800°C presenta la banda de la vibración fundamental de alargamiento de los grupos hidroxilo de los silanol "libres o aislados" y superficiales a 2668.8 nm (ν_1). En ocasiones aparece una segunda señal aguda a 2669.4 nm asignada a estos mismo grupos. La señal de vibración fundamental de los hidroxilos de los Si-OH adyacentes, a 2732.24 nm (ν_2), y su primer sobretono a 1366.12 nm ($2\nu_2$) disminuyen de intensidad con el calentamiento y desaparecen con la deshidratación. Como Peri [144] sugiere, la banda combinada a 2207.51 nm ($\nu_2 + \nu_{OH}$ (flexión)) se debe al alargamiento de los Si-O-H adyacentes a 2732.24 nm (ν_2) y a la flexión fuera del plano del O-H del agua, que aparece a 11494.25 nm (ν_{OH} (flexión)). La señal de vibración fundamental de alargamiento de los Si-OH enlazados vía puente de hidrógeno con el agua, a 2816.88 nm (ν_3), refleja lo fuerte de esta interacción [130]. Benesi y Jones [145] predicen que esta señal esta se encuentra desplazada 148.08 nm de la banda de vibración de los hidroxilos libres (ν_1).

La formación de enlaces puente de hidrógeno entre hidroxilos adyacentes y el agua alteran las vibraciones fundamentales, sus sobretonos y combinaciones. Por ejemplo, la flexión de los hidroxilos del agua interactuando con los Si-OH originan la señal combinada a 2262.44 nm ($\nu_3 + \nu_{OH}$ (flexión)). Si el gel seco se rehidrata moderadamente, aparecen las señales a 2816.88 (ν_3), 2732.24 (ν_2), 1890.35 ($\nu_3 + 2\nu_{OH}$ (flexión)), 1459.85 ($2\nu_4$), y 1408.44 nm ($2\nu_3$), asociadas a los grupos -OH del agua presente en los poros. El drástico aumento o disminución de la banda a 1890.35 nm se debe al agua fisisorbida [90,146] y una mayor hidratación permite observar la banda ensanchada a 2919.70 nm (ν_4), debida al alargamiento de los -OH de un gran volumen de agua. Cant y Little [147] y Hair y Chapman [148] asumen que la señal aguda y ligeramente asimétrica a 2668.80 nm (ν_1) y la banda a 2732.24 nm (ν_2), se deben a los grupos Si-OH superficiales vibrando libremente y a los adyacentes enlazados vía puentes de hidrógeno, respectivamente. Elmer *et al.* [149] demostraron que la señal a 2668.80 nm aumenta de intensidad al rehidratarse la sílice y que el agua se reabsorbe preferentemente sobre grupos -OH adyacentes. En los geles monolíticos de sílice derivados de alcóxidos, con o sin tratamiento de cloración para deshidratar, las absorciones a 2732.24 (ν_2), 2200.51 ($\nu_2 + \nu_{OH}$ (flexión)), y 1366.12 ($2\nu_2$) son las únicas vibraciones, sobretonos y combinaciones de los Si-OH adyacentes [146]. La Tabla 1.1 describen las bandas observadas de geles de sílice obtenidos de alcóxidos y ya observadas para polvos de sílice.

Al aumentar la temperatura de calentamiento de los geles de sílice, los sobretonos y combinaciones a 704.22, 938.95, 1131.21, 1237.85, 1366.12, 1408.44, 1459.85, 1809.35, 2207.51 nm y la banda ancha entre 2400 y 3200 nm disminuyen en intensidad pero no desaparecen porque el gel no se deshidrata sino hasta que se le calienta hasta su total densificación. La señal a 1890.35 nm es debida a la señal a 2816.88 (ν_3) más dos veces la frecuencia de flexión ($2\nu_{OH}$ (flexión)). Las señales a 1366.12 nm ($2\nu_2$), 1408.44 nm ($2\nu_3$) y 1459.85 nm ($2\nu_4$) son los primeros sobretonos de las vibraciones ν_2 , ν_3 y ν_4 . Se cree que la banda a 1237.85 nm se debe al traslape de los modos vibracionales a 1221.00 nm ($2\nu_2 + \nu_{OH}$ (flexión)) y a 1254.70 nm ($2\nu_3 + \nu_{OH}$ (flexión)). La banda a 1131.21 nm se debe a la combinación $2\nu_3 + 2\nu_{OH}$ (flexión), y la pequeña señal a 938.95 nm ($3\nu_3$) y la delgada banda a 704.22 nm ($4\nu_3$) son el segundo y tercer sobretono de la señal ν_3 .

Tabla 1.1. Principales bandas de absorción de agua, observadas en geles de sílice.

Posición (nm)	Identificación	Observación
2919.70	ν_4 *****	pico agudo en banda ancha
2816.88	ν_3 ****	pico agudo en banda ancha
2732.24	ν_2 ***	unión de las señales a 2768.90 y 2698.90 nm
2668.80	ν **	señal simétrica y aguda
2262.48	$\nu_3 + \nu_{OH}$ *	banda ancha, sin pico
2207.51	$\nu_2 + \nu_{OH}$ *	señal ancha, intensa y asimétrica.
1890.35	$\nu_3 + 2\nu_{OH}$	señal ancha, intensa y asimétrica.
1459.85	$2\nu_4$	señal aguda sobre banda ancha
1408.44	$2\nu_3$	señal pequeña sobre banda ancha
1366.12	$2\nu_2$	señal muy aguda y simétrica
1237.85	$([2\nu_3 + 2\nu_{OH}] + [2\nu_2 + 2\nu_{OH}])/2$	señal pequeña
1131.21	$2\nu_3 + 2\nu_{OH}$	señal aguda
938.95	$3\nu_3 + 2\nu_{OH}$	señal pequeña
843.88	$3\nu_3 + 2\nu_{OH}$	no se observa señal
704.22	$4\nu_3$	señal aguda

** ν_{OH} : flexión de Si-O-H fuera del plano, ** ν_1 : alargamiento de Si-O-H aislado, *** ν_2 : alargamiento de Si-O-H adyacente. **** ν_3 : alargamiento de Si-O-H enlazado vía puente de hidrógeno con agua. ***** ν_4 : alargamiento de agua adsorbida.

El agua fisisorbida origina señales de vibraciones de alargamiento típicas a 2890.1 y 2884.3 nm que están desplazadas de 2919.7 nm (ν_4) en un amplio intervalo (2700 a 3200 nm). Se sugiere que las señales a 2698.3 y 2698.9 pueden ser resultado de vibraciones de alargamiento de los -OH de silanoles adyacentes y aquellas a 2768.9 y 2765.4 nm se deben al alargamiento de enlaces puente de hidrógeno con los oxígenos de los SiOH vecinales [29]. Este par de señales, generalmente indistinguibles, forman la señal combinada, observada por muchos investigadores a 2732.24 nm (ν_2) [130, 144, 150, 151]. La intensidad de las anteriores bandas disminuye con la temperatura y, por ejemplo, el espectro obtenido a 1050°C presenta la señal de grupos -OH aislados ν_1 a 2668.8 nm y en el espectro de muestras calentadas a 1150°C las bandas debidas al agua desaparecen [28].

1.3.2-Uso de aditivos

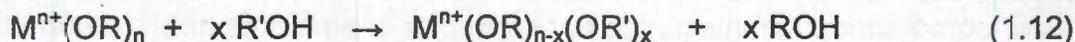
Bechtold *et al.* [152] mencionan que disolventes nucleofílicos como las cetonas, éteres y particularmente la N-N-dimetilurea, afectan notablemente el tiempo de gelificación del TEOS. Es probable que actúen como ligantes nucleofílicos solvatante del TEOS que modifican su electrofilicidad, haciéndolo más susceptible a posteriores ataques nucleofílicos. La reactividad del TEOS respecto de las reacciones de sustitución nucleofílica (hidrólisis-solvólisis) es profundamente modificada cuando se agregan aditivos nucleófilos como DMF, DMSO, HMPA, con los que se sabe forman compuestos de adición. La utilización de Aditivos de Control Químico del Secado (DCCA) en el procedimiento sol-gel permite obtener materiales con características bien controladas. Aditivos como la formamida, el trioxano y el ácido oxálico permiten la obtención de monolitos grandes y sin fracturas [153, 154]. La disminución de la hidrólisis y aceleración de la condensación del TMOS en presencia de formamida [64] seguramente se debe a la formación de los intermediarios TMOS(NH₂CHO) (con $\delta_{Si} = 0.37$ y $\delta_{NH_2CHO} = -0.30$) o bien TMOS(NH₂CHO)₂ (con $\delta_{Si} = 0.38$ y $\delta_{NH_2CHO} = -0.24$).

Las cargas parciales calculadas para el silicio y los grupos *metóxi* del TMOS permiten deducir que sustancias como la formamida reducen la reactividad del núcleo metálico [50]. Debido a que los metales de transición son más electropositivos que el silicio, en sus respectivos alcóxidos las cargas parciales en sus alcóxidos suelen ser mayores que las del TEOS (Tabla 1.2). En consecuencia la hidrólisis de alcóxidos de metales de transición son ocurre más fácil y rápidamente que la de los alcóxidos de silicio [50]. Por ejemplo, las constantes de velocidad de hidrólisis y de condensación del $Ti(OEt)_4$ a pH 7 valen $10^{-3} M^{-1} s^{-1}$ y $30 M^{-1} s^{-1}$, respectivamente y para el TEOS valen $5 \times 10^{-9} M^{-1} s^{-1}$ y $10^{-4} M^{-1} s^{-1}$ respectivamente [48]. Por eso el $Ti(OEt)_4$, como muchos alcóxidos de metales de transición son es inestables en presencia de agua [155-158] y reaccionan rápida y exotérmicamente con ella, lo que obliga a manipularlos en ambiente controlado y libre de humedad. Este se deberse a que la mayoría de los metales de transición pueden aumentar su número de coordinación a diferencia del silicio que lo mantiene de 4.

Tabla 1.2. Cargas parciales sobre los núcleos metálicos de algunos etóxidos.

Alcóxido	Zr(OEt) ₄	Ti(OEt) ₄	Nb(OEt) ₄	Ta(OEt) ₄	VO(OEt) ₃	W(OEt) ₆	Si(OEt) ₄
δ(M)	0.65	0.63	0.53	0.49	0.46	0.43	0.32

La termodinámica de las reacciones de hidrólisis y condensación es gobernada por el poder del nucleofílico utilizado y por la electrofilicidad del núcleo metálico del alcóxido. La reactividad de los alcóxidos puede evaluarse calculando las cargas parciales del núcleo metálico y de los grupos sustituibles, la cuales indican que las reacciones son favorecidas cuando $\delta(O) \ll 0$, $\delta(M) \gg 0$ y cuando $\delta(H_2O)$ o $\delta(ROH)$ son > 0 [50, 156-158]. Por ejemplo, se ha calculado que la condensación del intermediario parcialmente hidroxilado de etóxido de titanio, $Ti_2(OEt)_6(OH)_2$ ocurre vía la *alcoxolación* que favorece la liberación de etanol, $\delta(EtOH) = 0.02$ y no por la protonación de los grupos OH para que se libere agua, ya que $\delta(H_2O) = -0.25$ [50]. De esta forma también se predijo que la *oxolación* es la vía de condensación de monómeros de alcóxido de silicio parcialmente hidrolizados ($(HO)_xSi(OR)_{4-x}$). Así mismo en la reacción de olación la protonación de los grupos alcóxi o hidroxilo conlleva a la formación de enlaces *metaloxano*. Lo anterior depende en particular de la nucleofilicidad de los grupos *alcoxi*, de la electrofilicidad del núcleo metálico y sobre todo de su número de coordinación del mismo (N), ya que la olación procede rápidamente cuando la diferencia entre el número de coordinación N y la valencia o carga del ión, z, es mayor a cero ($N-z > 0$), es decir, cuando el catión es capaz de coordinar a su alrededor a más moléculas de disolvente que grupos alcoxi a los que se une formalmente. Se sabe que la reactividad de los alcóxidos metálicos es fuertemente afectada por la presencia de diversos disolventes y que incluso los grupos *alcóxi* pueden ser sustituidos por aquellos provenientes de un alcohol usado como disolvente otros, mediante la reacción de intercambio 1.12. Esto permite obtener alcóxidos cuyo proceso de gelificación es más lento o menos exotérmico, lo que permite manipularlos con más seguridad. En general un grupo *alcóxi* pequeño es más fácil de intercambiar que uno grande y voluminoso, siguiendo el orden de facilidad de intercambio: $MeO > EtO > PrO > ButO$ [155, 159]. Los estudios de RMN de ^{29}Si han puesto en evidencia la existencia de un equilibrio de intercambio entre alcóxidos de silicio, como TMOS y TEOS, y moléculas de disolvente [106, 57, 160]. Bradley *et al.* [155] han demostraron que la hidrólisis de los alcóxidos metálicos depende fuertemente del largo de la cadena de carbonos del grupo *alcóxi*.



1.4- Atrapamiento de moléculas diversas en geles.

El método sol-gel ha permitido atrapar diversas moléculas con importantes propiedades han sido atrapadas en geles para obtener materiales mixtos con propiedades especiales. Estas moléculas generalmente se adicionan desde el inicio o cuando la mezcla gelificante se encuentra en la etapa de sol.

La influencia que la proximidad de las paredes de los poros sobre las propiedades del material mixto es la principal interferencia a considerar, ya que las moléculas disueltas en el líquido contenido en su interior de los poros pueden interactuar fuertemente con las paredes del sólido. Estas interacciones incluyen las frecuentes colisiones, efectos de la región contraída y adhesiones vía interacciones electrostáticas, covalentes o puente de hidrógeno. Además, el disolvente mismo puede ser perturbado por las paredes del poro y las moléculas más cercanas a las paredes pueden encontrarse más ordenadas. Si el poro se seca parcialmente, la molécula puede encontrarse en fase gaseosa, o adherida a las paredes y si la molécula se encuentra en la región constreñida del poro, se encontrará rodeada de un ambiente más rígido o bien auténticamente atrapada en fase sólida.

El método sol-gel ha permitido atrapar especies químicas diversas que van desde iones metales, no metales, compuestos orgánicos, organometálicos, proteínas y enzimas [161, 162], células vivas [163-165], y anticuerpos [166] en matrices sólidas amorfas de óxidos metálicos, lo cual no es posible de lograr por difusión térmica o por los métodos tradicionales de impregnación que producen sistemas poco homogéneos y con baja concentración de especie atrapada. El éxito del método sol gel se debe a que parte de precursores, generalmente organometálicos, como los alcóxidos, cuya hidrólisis y condensación inicia en fase líquida y transcurre generalmente a baja temperatura, lo que ofrece ventajas como:

1- Libre difusión del sustrato o nutrientes al sitio activo o molécula atrapada y fácil liberación de productos o desechos a través de la matriz porosa [167].

2- El tamaño de poro se puede controlar modificando las condiciones de la polimerización y los geles pueden modelarse en forma de monolitos, películas, polvos, cerámicos, etc

3- El gel protege a la molécula atrapada del calor y la radiación que pueden degradarla, por ejemplo se preserva la bioactividad de estructuras orgánicas lábiles [168] como la actividad biodegradación de herbicidas [166] de las *pseudomonas* atrapadas en xerogeles.

4-Cuando no se establecen enlaces covalentes entre molécula atrapada y la matriz del gel se evitan modificaciones estructurales que alteran sus propiedades fisicoquímicas

1.4.1- Moléculas orgánicas como sondas del proceso sol-gel

Para fines prácticos se distinguen cuatro regiones en los sólidos porosos obtenidos por el método sol-gel: el interior del poro, generalmente lleno de líquido, la interfase líquido-matriz sólida, la matriz sólida y la región contraída. Cuando una molécula es atrapada en los poros de un xerogel sus interacciones con el ambiente químico inmediato son cruciales para el despliegue de sus propiedades. Estas interacciones incluyen frecuentes colisiones, efectos de la región contraída y adhesiones vía interacciones electrostáticas, covalentes o puente de hidrógeno.

La adición de pequeñas cantidades de moléculas orgánicas (10^{-3} - 10^{-5} M) a los sistemas sol-gel, aparentemente, afecta poco la formación de la matriz y tal adición puede hacerse, generalmente, desde el inicio o bien en la etapa de sol y permanecer disueltas en el gel. En un xerogel típico el 50% del volumen total son poros, y el volumen de la molécula atrapada casi siempre es mucho más pequeño que el diámetro promedio de poros. Las propiedades ópticas del nuevo material son atribuibles a la molécula confinada [169, 170] que puede servir como sonda luminiscentes para estudiar el ambiente químico inmediato, si la molécula

se encuentra dentro o fuera del poro, pegada o adsorbida al sólido inorgánico y para seguir la evolución del proceso de gelificación.

El ión Eu^{3+} , una de las primeras sondas del proceso sol-gel [171] proporciona poca información, porque al encontrarse en disolución acuosa [171, 172] su emisión fluorescente es de baja intensidad y corto tiempo de vida media, posiblemente debido al acoplamiento electrón-fonón con los grupos -CH y -OH existentes en el medio. Solo después de calentar el material, el ión Eu^{3+} interactúa con la matriz y despliega sus ricas propiedades espectroscópicas, influenciadas por la estructura local.

Los cambios de polaridad de la mezcla gelificante debido al aumento de la cantidad de, alcohol o agua, que se producen durante la hidrólisis y condensación pueden evaluarse mediante la intensidad fluorescente de las formas neutra o protonada del 8-hidroxi-1,3,6-tetrasulfopirano ó *pirano*, usado como una sonda muy sensible a esos cambios [173]. De esta forma se encontró que a pH bajo, la hidrólisis es más rápida y la condensación más lenta prosigue aún después de ocurrida la gelificación. J. C. Pouxviel *et al.* [174] comprobaron la interconexión entre poros de un gel mediante la respuesta de la molécula atrapada a los cambios externos de disolvente, lo que es crucial para aplicaciones en sensores químicos. Esta sensibilidad ha sido ampliamente estudiada con geles monolíticos transparentes [175-179] y películas delgadas [180].

1.4.2. Polaridad y pH en geles

La fase líquida de soles o geles añejados es una mezcla de alcohol y agua, pero se vuelve rica en esta en el secado. La evaporación del líquido residual y el colapso del poro vuelve más polar el ambiente químico interno, especialmente en geles obtenidos de TMOS ó TEOS, cuyas superficies hidratadas interactúan con la molécula.

El *pirano* ha servido la *foto-sonda* en numerosos estudios [181-185] porque las intensidades de sus bandas de emisión son muy sensible y pueden correlacionarse con polaridades locales [184-186], como en los geles obtenidos de TMOS ó TEOS [181]. En estos geles la polaridad cambia poco durante la gelificación, pero aumenta durante el secado [182, 183, 187] y los cambios de intensidad fluorescentes del *pirano* se atribuyen a la evaporación del etanol. La polaridad en los *xerogeles* de TEOS es comparable a la del agua, quizá por la capa de agua físisorbida en la superficie de los poros. Con *pirano* se demostró que la polaridad en los poros de geles orgánico modificados es menor que en los netamente inorgánicos y disminuye al aumentar la longitud de los sustituyentes *alqui* o *aril* utilizado [184, 187]. La polaridad de sistemas sol-gel puede evaluarse *semicuantitativamente* con un parámetro empírico de polaridad de disolventes, como la escala $E_T(30)$ [188, 189], definida por la ecuación 1.13, en la que $E_T(30)$ se da en kcal/mol y λ_m (en nm) es la longitud de onda de máxima absorción de la *fotosonda* solvatocrómica, como el N-fenolato de piridinio. El valor normalizado de polaridad, $E_T^N(30)$, se obtiene con la ecuación 1.14, en la que E_T^N es 0 para el tetrametilsilano (TMS) y 1 para el agua.

$$E_T(30) = 28591/\lambda_m \quad (1.13)$$

$$E_T^N(30) = (E_T(\text{disolvente}) - E_T(\text{TMS})) / (E_T(\text{H}_2\text{O}) - E_T(\text{TMS})) \quad (1.14)$$

Mozawa y Matsui [190] evaluaron la polaridad de muchos sistemas a base de TMOS, TEOS, metiltrietoxisilano (MeTES) e hidruro-trietoxisilano (HTES) utilizando *rojo nilo* como sonda. Los *xerogeles* de TMOS y TEOS son muy polares y con E_T^N de 0.9 a 1.0, como el de una mezcla rica en agua, pero la presencia de grupos Si-CH₃ o Si-H vuelven más hidrofóbica la matriz o menos polares los geles a base de MeTES ($E_T^N = 0.27-0.40$) y HTES ($E_T^N = 0.13$). Rotman *et al.* [188] sugieren que es posible diversificar la polaridad de los *xerogeles*, por

ejemplo, un 10% de metiltrimetóxisilano, MeTMOS en la mezcla gelificante, genera geles con polaridad semejante a la del metanol. Estudios con cumarina revelan que ésta se encuentra protonada en el interior de los poros del gel, lo que no ocurre en disolución al mismo pH [170]. Usando sensores de pH a base de geles con *azul de bromofenilo* se obtienen curvas de titulación anchas porque el indicador se encuentra atrapado en micro ambientes químicos no equivalentes [191]. Las titulaciones de indicadores ácido base atrapados en geles, en el intervalo de pH de 3 a 10, demuestran que el pH en los poros es hasta una unidad inferior al observado en disolución buffer [191]. Es decir, la matriz afecta grandemente el pH en los poros y la protonación provoca cambios espectrales más pronunciados porque al secarse el gel, la evaporación del disolvente y colapso del poro facilita las interacciones con la matriz [170].

1.4.3- Movilidad de la sonda e interacciones con la matriz del gel

La movilidad de las moléculas en el interior del gel es importante cuando se desea que desplieguen sus propiedades, por ejemplo, conformaciones fotocromáticas, actividad catalítica o enzimática, ó interacción con otras moléculas en sensores químicos. La interacción de soluto ó disolvente con la gran área superficial de los geles genera un gradiente, desde la interfase y hasta decenas de ángstroms (Å) en el volumen del poro que divide a la población de moléculas en regiones con dinámica propia [192], y los resultados obtenidos, generalmente son el promedio ponderado de las cuatro regiones del material. Los estudios de fluorescencia con *sondas* inmersas en poros llenos de disolvente expresan más el comportamiento de las moléculas solvatadas, que el de la pequeña fracción de moléculas en las otras regiones del material. Los rendimientos cuánticos de la emisión, lo mismo que los tiempos de vida media pueden ser muy diferentes en sitios diferentes del material, por eso las intensidades luminiscentes no pueden utilizarse para calcular la población molecular en sitios distintos. Los decaimientos multiexponenciales revelan la presencia de más de un tipo de sitio en los xerogeles [193, 194]. La movilidad rotacional y traslacional de la *sonda* en el líquido interno de los poros es muy similar a la que ocurre en disolución debido a la lejanía de las paredes del poro. En la región interfacial la *sonda* se encuentra más ordenada por sus interacciones con la superficie del poro [192] y sus rotaciones y traslaciones son más lentas e incluso anisotrópicas. Si las interacciones son tipo puentes de hidrógeno o iónicas, la rotación y traslación dependen de la velocidad de enlace y ruptura. Si las interacciones son fuertes, la velocidad de la *sonda* es pequeña e incluso parecerá inmóvil para un tiempo corto de prueba espectroscópica. En la región contraída, el tamaño de la cavidad puede ser muy similar al de la molécula y la única posibilidad de movimiento será para liberarse.

Las mediciones de polarimetría fluorescente o polarización fluorescente (PF) están basadas en el grado de retención de la orientación de la luz polarizada después de la emisión fluorescente de un cromóforo [195] y permiten medir la movilidad traslacional, rotacional y reorientación de la *sonda* y con ello definir viscosidades locales o micro viscosidades. Si la interacción disolvente-sonda es mayor que entre el disolvente y la pared, la sonda se comportará como si estuviera en disolución, en caso contrario la pared puede arrastrarla a través del disolvente. En un gel, una *sonda* puede rotar, acelerar, retardar e incluso detener su movimiento según la movilidad del disolvente, lo que puede medirse indirectamente por la despolarización. Una molécula muy cercana a la matriz del gel tiene movilidad restringida, pero, la isomerización, *cis-trans* puede seguir ocurriendo. La movilidad intermolecular ó difusión puede ser de amplio alcance o local en el poro, lo que es muy importante en los sensores, cuyo diseño debe considerar factores como la adherencia selectiva, la porosidad y complejidad reológica de la matriz. La movilidad en el poro puede estudiarse midiendo la velocidad con que dos reactivos se combinan en el material para dar

un producto. Los estudios con rodamina 6G permiten definir dominios de viscosidad constante, baja, intermedia, y alta [196] que seguramente corresponden a las distintas regiones del gel. El dominio constante corresponde a la región llena de disolvente, en el que la molécula tiene un tiempo de reorientación semejante al que tiene en disolución.

1.4.4-Rigidocromismo

El rigidocromismo es el desplazamiento al azul de una banda de emisión debido al aumento de rigidez del ambiente local y se debe a la reorientación de los momentos dipolares de las moléculas de disolvente, pero si la reorientación ocurre después de la luminiscencia (en medio no rígido), la banda de máxima emisión se desplaza al rojo [197]. El rigidocromismo es una técnica relativamente nueva para medir la reorientación de los dipolos del disolvente que rodean a una molécula *sonda* y su combinación con la polarización fluorescente permite distinguir la rotación de la *sonda* y la del disolvente. De esta forma se ha observado en geles de TMOS, que la gran movilidad del disolvente hace parecer detenida a la *sonda* en la escala de microsegundos.

La (2,2'-bipiridina)-*tris*-(carbonil)clororutenio, $\text{ClRu}(\text{CO})_3\text{bipy}$ se ha usado como *sonda* rigidocrómica luminiscente para estudiar las transiciones *sol* a gel y gel a xerogel de muestras a base de TEOS y aluminosilicatos [198, 199]. En un medio viscoso la banda de máxima luminiscencia del $\text{ClRu}(\text{CO})_3\text{bipy}$ aparece desplazada al azul (a mayor energía) comparada con aquella observada en disolución. En silicatos de TEOS el disolvente permanece sin ser constreñido hasta las etapas finales del proceso, pero en los aluminosilicatos obtenidos de (diisobutóxialuminoxil)-trietoxisilano, la banda de emisión máxima indica que el disolvente se encuentra principalmente constreñido al secarse el gel. En silicatos modificados con metacrilato, la emisión de la *sonda* no se altera durante la agregación como ocurre con los geles de TEOS [200], pero al secarse la muestra las propiedades de la *sonda* corresponden a una molécula encapsulada en un sitio de rigidez intermedia. Utilizando $\text{ClRe}(\text{CO})_3\text{bpy}$ se pudo diferenciar la movilidad del disolvente en geles obtenidos de TMOS [201] y además se observó que al secarlos al aire la *sonda* no gira y el disolvente se mantiene móvil, como lo indica el desplazamiento rigidocrómico de 545 a 530 nm. Es decir que la eliminación del disolvente induce el estado de alta rigidez, detectado por la emisión desplazada a 530 nm, y al quedar atrapada la *sonda* en la región constreñida queda imposibilitada para rotar, pero no el disolvente que la rodea.

1.4.5- Movimientos intramolecular y conformacional

La polarización fluorescente permite analizar cambios de movilidad molecular, como la rotación, pero los movimientos intramoleculares, no siempre pueden inhibirse. Las velocidades de cambio conformacional de la *sonda* pueden reflejar indirectamente los cambios del ambiente químico inmediato, por ejemplo, la isomerización *cis-trans* en el sitio isomérico puede ocurrir aunque el resto de la molécula se encuentre inmovilizada. Esto permite diseñar matrices para controlar la velocidad de estos cambios y efectuar procesos ópticos específicos como el cambio reversible de color causado por la absorción de luz o *fotocromismo*. El almacenamiento óptico de información requiere de intermediarios interconvertibles de larga duración, pero los interruptores ópticos requieren de tiempos cortos y las matrices sol-gel pueden diseñarse para controlar la velocidad de interconversión. La velocidad de la fotoisomerización *cis-trans* del *estilbena* y sus derivados sustituidos [381] pueden relacionarse con microviscosidades que se atribuyen a la fricción causada por el movimiento de largo alcance de los disolventes no polares. La fotoisomerización del *azobenceno* y sus derivados se ha permitido estimar el volumen libre y

la rigidez de polímeros orgánicos sólidos. Por ejemplo, se ha determinado que la fracción *cis* de un estado fotoestacionario en películas de sílice es menor que en las de polimetilmetacrilato, PMMA [202] por el menor volumen libre en aquellas. Utilizando derivados de *azobenceno* se determinó una cinética de primer orden para la isomerización térmica del isómero *cis*, la que es estéricamente restringida en la serie: monolito < PMMA < película [203]. Lo que significa que los grandes volúmenes libres en los monolitos de sílice y la cantidad de disolvente en la región interfacial de los poros permiten que la isomerización ocurra como en disolución.

1.4.6- Excímeros en geles

Un excímero es forma por una molécula en estado excitado que interactúa con otra de la misma especie en estado basal, cuya emisión ocurre a mayor longitud de onda que la del monómero. Estos estudios con moléculas excímeras proporcionan información sobre su difusión en los poros de los geles, más no de la movilidad intramolecular. La emisión excímera del *pirano* en mezclas sol-gel frescas disminuye de intensidad en el xerogel, debido al atrapamiento de moléculas individuales en poros aislados [181].

El uso de moléculas con extremos formadores de excímeros unidos por una cadena flexible puede servir para analizar el efecto de la matriz en la conformación de una molécula aislada. Con estas moléculas el excímero puede formarse cuando el extremo excitado puede interactuar con el otro cuando la molécula puede moverse, pero se forma si se encuentra inmovilizada y con sus extremos muy separados, en cuyo caso sólo ocurre la emisión del monómero. Por ejemplo, la fotoexcitación del 1,3-*bis*(1-pirenil)-propano reorienta sus dos extremos y permite que formen un excímero intramolecular cuya emisión puede seguirse con espectroscopia de estado estacionario y tiempo resuelto. En disolución y en geles frescos de TMOS la flexibilidad del anterior excímero es similar, pero en xerogeles secados al aire, la flexibilidad es restringida pero no inhibe la formación del excímero [204]. En disolución aireada las moléculas formadas con dos grupos antraceno unidos por cadenas de tres miembros y que pueden interactuar (bicromóforas) y sufrir fotooxidación o fotodimerización no excímera, porque el dímero formado permanece en el estado basal [205]. Pero en geles ocurre preferentemente la fotooxidación de estas especies porque la dimerización intramolecular es inhibida por el efecto estérico ejercido por la matriz.

1.4.7- Fotocromismo y transferencia electrónica en geles

La combinación de las propiedades fotocromáticas de algunas moléculas con las propiedades de matrices sol-gel puede permitir desarrollar vidrios aplicables en la conservación de energía, almacenamiento de información e interruptores ópticos. El uso como *sondas* de algunas moléculas fotocromáticas es resultado indirecto de aquellas investigaciones. En general, las velocidades de cambios intramoleculares con cambios reversibles de color asociados, tienden a ser menores en geles añejos y secos debido porque la contracción de la matriz reduce la movilidad de las moléculas y las velocidades de reacción, como revelan los resultados de despolarización fluorescente en el xerogel, lo que limita su aplicación en dispositivos prácticos. Los *spiropiranos* son moléculas fotocromáticas [206-208] cuyos colores en sistemas en equilibrio térmico y en estados fotoestacionarios pueden modificarse al cambiar sus sustituyentes. El fotocromismo de los *spiropiranos* se observa en geles añejos saturados de disolvente, pero no en los xerogeles. Además, el fotocromismo depende de la naturaleza de la matriz, por ejemplo, el color de la *sonda* en materiales a base de polidimetilsiloxano, es igual que el observado en disolución. El fotocromismo del óxido de difenilindenona [209] o de las spirooxazinas [210] observado en

geles con poros llenos de disolvente se pierde cuando se secan, debido a la contracción de la matriz. Estas mismas especies se utilizan para estudiar el efecto de diferentes matrices obtenidas con precursores órgano sustituidos. El 1,2-bis(9-acetoxi-10-antril)etano es fotocromico en vidrios de sílice [211] y dos de sus cuatro conformeros detectados presentan emisión excímera intramolecular, cuyos cambios de concentraciones pueden asociarse al sinterizado y eliminación del etanol y agua durante la formación del gel

La irradiación de *pireno* produce un estado excitado que transfiere un electrón y reduce al metilviológeno (MV^{2+}), generando el par radical de $pireno^+$ y MV^+ , que reacciona rápidamente en solución [212, 213], pero cuyos los tiempos de vida media son orden de horas en xerogeles. Otras especies donadoras y aceptoras, como los complejos de rutenio e iridio se han empleado y los tiempos de vida media grandes implican velocidades de reacción lentas, atribuibles a la contracción de la matriz.

1.5- Modelado de poros

La llamada ingeniería de la porosidad [214] es un campo muy activo de la investigación, en materiales que busca la obtención de poros de tamaño y forma determinadas para aplicaciones en el reconocimiento molecular, los sensores químicos, la catálisis y adsorción selectivas. El primer informe trascendental al respecto indica que tras eliminar con metanol el anaranjado de metilo previamente atrapado en xerogel, este readsorbe preferentemente anaranjado de *metilo*, y no anaranjado de *etil*, *n-propil* ó *n-butilo* [215]. Estos resultados sobre obtención de sólidos con poros moldeados antecedieron a la preparación de sílice nanoporosa [214]. Los estudios con moléculas grandes, como el citocromo c (*cyt c*), que poseen con una superficie cargada y/o varios sitios enlazables vía puentes de hidrógeno, revelan que sus interacciones con el gel en formación son capaces de modelar la forma del poro [216]. El citocromo c es una proteína con un peso molecular aproximado de 12400 g/mol y un grupo *hemo* en su estructura, cuyas absorciones ópticas permiten analizar el estado de la molécula en el interior del gel [217]. Los espectros de absorción del *cyt c* en disolución y en gel de sílice añejo son muy similares en forma, pero la banda de Soret, que en disolución se localiza en 406 nm, se desplaza a 404 nm en el gel añejo, debido a las interacciones con la cavidad de sílice y se desplaza hasta los 395 nm después del secar a temperatura ambiente. Al sumergir los xerogeles en buffer de acetatos 0.01 M (pH = 4.5), la banda de Soret vuelve a localizarse en 404 nm, que es la posición observada en el gel añejo (no secado). La reversibilidad del desplazamiento de 9 nm de la banda de Soret durante el secado del gel se debe a la pérdida del disolvente y no a una gran contracción física que es difícil porque el tamaño de la molécula atrapada en los poros. La forma y tamaño de los poros libres pueden representar hasta el 70 % del volumen del xerogel, pero los que contienen proteína son diferentes porque esta molécula altera su formación y estructuras finales. Aunque la matriz del gel presenta una variada distribución de tamaño de poros, parece que la proteína queda atrapada en las cavidades de dimensiones adecuadas. Los resultados espectroscópicos sugieren que cuando la proteína se adiciona al *sol*, es encapsulada por la matriz que se forma en torno a ella porque los fragmentos de silicato formados son atraídos vía interacciones puentes de hidrógeno y se mantienen cerca hasta que la condensación los une para formar la pared del poro. Es decir que las interacciones entre la proteína y la red de sílice son suficientemente atractivas para modelar las cavidades del gel. El análisis de la facultad protonante de las matrices sol-gel y de las interacciones que restringen la movilidad *intra* ó *intermolecular* permitira desarrollar materiales ópticos específicos que van de los sensores de pH, fotónicos, ópticos, químicos, y catalizadores.

1.6 - Las ftalocianinas

Los macrociclos tetrapirrólicos (Fig 1.5) son un grupo de moléculas ligantes tetradentadas, planas y con un sistema de electrones π conjugados que les confieren importantes propiedades fisicoquímicas. Son miembros destacados de este grupo las *porfirinas* (H_2P), *ftalocianinas* (H_2Pc), *naftalocianinas* (H_2NPc), *azoporfirinas* (H_2AP) y *tetrabenzoporfirinas* (H_2TBP).

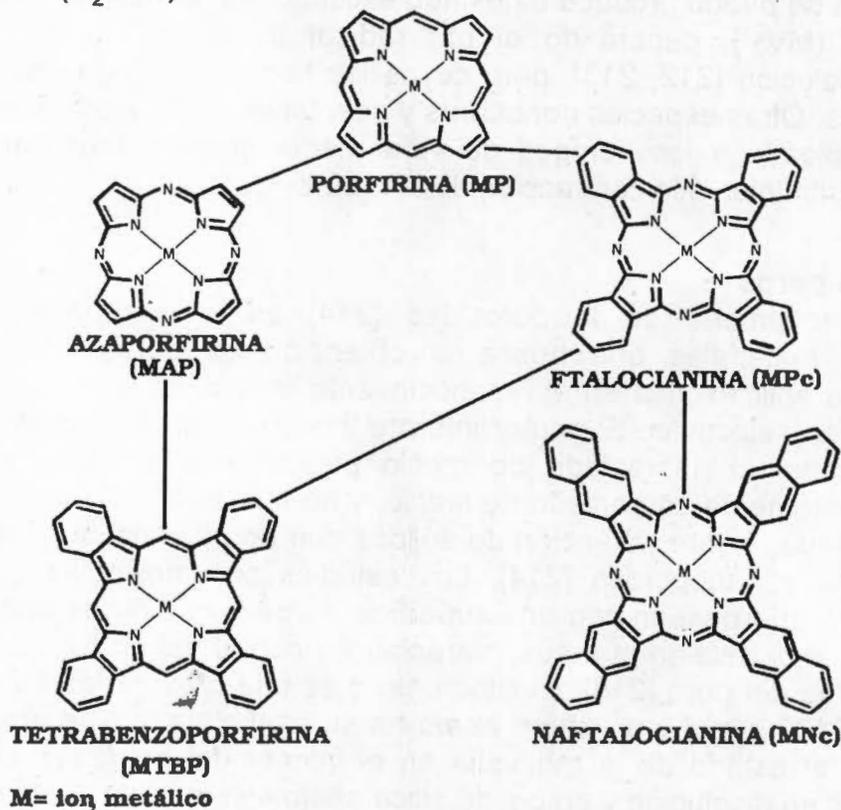


Figura 1.5. Los macrociclos tetrapirrólicos,

La primera ftalocianina fue obtenida por accidente en 1907 por Braun y Tcherniac en 1907, pero no se prestó mucha atención a ello sino que en 1927 Diesbach y Von der Weid obtuvieron un complejo similar muy estable a altas temperaturas, de color azul y con cobre íntimamente ligado [218-220]. En 1928, un compuesto de color azul oscuro se encontró en los recipientes de hierro que la *Scottish Dyes Ltd* (Escocia) usaba para la síntesis de ftalamida. En la década de los 30 Linstead [221, 222] inició el estudio sistemático de éstos compuestos a los que llamó *ftalocianina*, según las raíces griegas *nafta* (aceite de roca) y *cianuro* (azul oscuro) y descubrió que su estructura consta de cuatro unidades de *isoindol* en un sistema altamente conjugado. A partir de los estudios de difracción de rayos X que Robertson *et al.* [223, 224] realizaron en ftalocianinas de Ni(II), Cu(II) y Pt(II) se descubrió que estas moléculas son ligantes tetradentados planos con 18 electrones π deslocalizados y con fórmula molecular ($C_{32}H_{18}N_8$). En la estructura de la ftalocianina libre, a la que Robertson identificó como H_2Pc , existen tres tipos de átomos de nitrógeno (Figura 1.6): los nitrógenos pirrólicos (N_1), nitrógenos azo (N_2) y los nitrógenos puente (N_3), siendo los nitrógenos centrales y los nitrógenos puente, energéticamente muy diferentes en la ftalocianina libre, pero muy similares en la metaloftalocianina. Las ftalocianinas metálicas son compuestos térmica y químicamente muy estables, que se descomponen por arriba de los $550^\circ C$ y resisten el ataque de los ácidos de Brönsted. Como demostró B.D. Bezerin [225] en 1962, dicha estabilidad aumenta con el radio iónico y la carga del catión coordinado.

Artículos como el de A. B. P. Lever [218] informan sobre la síntesis de un gran número de ftalocianinas de metales y metaloides y ofrecen gran cantidad de datos espectroscópicos, termodinámicos y estructurales. La figura 1.6 muestra las dimensiones aproximadas de la ftalocianina libre y metalizada tomadas de este artículo.

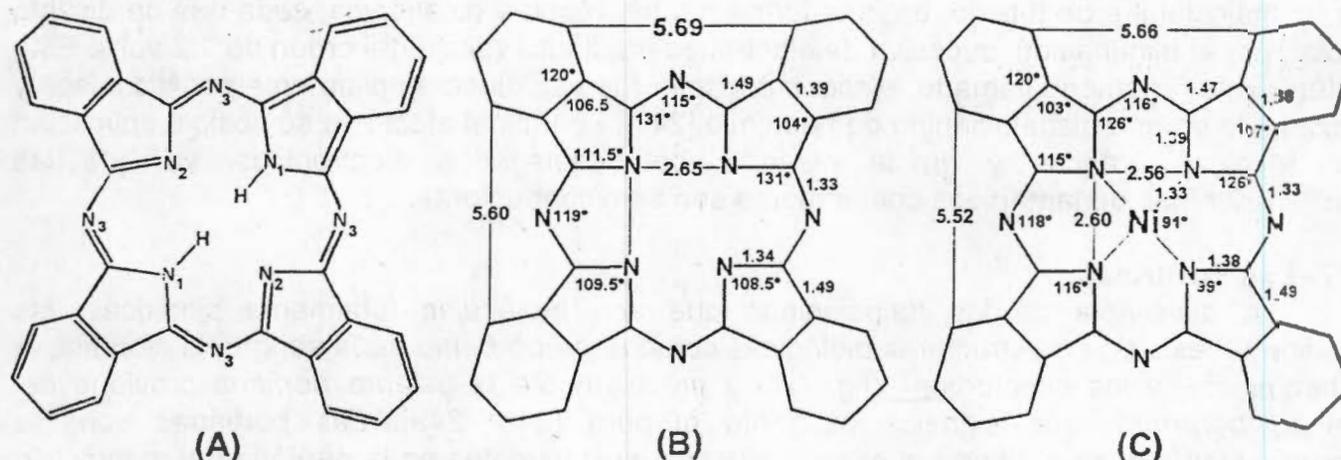


Figura 1.6. Estructura (a) y dimensiones de ftalocianina libre (b) y de ftalocianina de níquel.

En primera instancia, las ftalocianinas sirvieron como pigmentos estables y resistentes (el azul ftalo es ftalocianina de cobre), posteriormente fueron los primeros semiconductores orgánicos [226] y más tarde se les descubrieron propiedades de conducción y luminiscentes [227]. Debido a que la estructura de las porfirinas es muy parecida a la de las ftalocianinas, que además son más sensibles que a la unión axial [228] (complejos μ -oxo), oligomerización y solvatación, se les utiliza como modelos para estudiar procesos como el transporte de O_2 en la hemoglobina (reacciones redox), de otros gases como NO, NO_2 , CO, CO_2 , etc., catálisis enzimática, fotosíntesis y metabolismo. Weber y Busch [229, 230] reportan que la ftalocianina tetrasulfonada de hierro (II), Fe(II)TSPc disueltas en agua y ácido sulfúrico fumante, pueden acarrear oxígeno fijándolo a su estructura. Así mismo, la ftalocianina tetrasulfonada de Co(II), CoTSPc, ser soportada en un electrodo de grafito en medio alcalino, puede reducir al oxígeno al aplicarse voltaje [231].

Las ftalocianinas son estructuras planas que pueden formar compuestos unidimensionales, por lo cual son candidatos muy atractivos para ser donadores en superconducción y forman parte de una serie de compuestos que por sus notables características se nombran metales moleculares [232-236]. Por la naturaleza y simetría del ligante macrocíclico de ftalocianina se puede formar complejos que contienen dos, tres o más unidades de el. El primer compuesto de este tipo fue un complejo de estaño (IV) con dos unidades de ftalocianina que obtuvieron Barret y Linstead [237] en 1936. En 1965, Kirin y Moskalev informaron haber obtenido las primeras *bis*-ftalocianinas lantanoides, $LnPc_2$ [238], quienes además obtuvieron en 1971 la primera *tris*-ftalocianina de dineodimio, Nd_2Pc_3 [239]. Estos investigadores afirman que este tipo de complejos se forman solo con iones *tri* o *tetravalente* y con radio covalente mayor al radio de la "ventana" del macrociclo de ftalocianina (1.35 Å), como ocurre con el ltrio cuyo radio covalente es 1.69Å. En base a esta hipótesis Kirin y Moskalev [240] y Lux y Dempf [241] analizaron la obtención de *bis*-ftalocianinas actinoides, $At(Pc)_2$. En 1972, Kirin y Moskalev [242] descubrieron que la película de *bis*ftalocianina de lutecio soportada en un electrodo cambia de color cuando se le aplican voltajes menores a 1.0 V. En 1975 Moskalev et al. [243], manifiestan que las *bis*-ftalocianinas de elementos lantánidos trivalentes, $HLPC_2$, son muy sensibles a los cambios de pH y en se observa una banda adicional cerca de los 500 nm en sus espectros UV-vis,

los cuales cambian notablemente al pasar del medio ácido al básico, lo que se atribuyó al protón liberable en la estructura de los complejos. Lo anterior sugiere que las bisftalocianinas lantanoides tetrasulfonadas, $HLn(TSPc)_2$, pueden servir como indicadores ácido base [244, 245]. Nicholson y Galiardi [246] demostraron la posibilidad de inter convertir la bis-ftalocianina de lutecio, en sus forma neutra, mono y dicatiónica, cada una de distinto color, por la eliminación sucesiva de electrones mediante voltaje del orden de 1.2 volts. Este interesante fenómeno llamado *electrocromismo*, fue estudiado ampliamente por Nicholson y Pizzarello en una bisftalocianina de neodimio [247]. Lo útil del efecto es su posible aplicación en técnicas gráficas y en la creación de desplegados electrónicos, ya que las bisftalocianinas de lantánidos comúnmente son semiconductoras.

1.7- Las Porphirinas

A diferencia de las ftalocianinas que son moléculas totalmente sintéticas, las porfirinas existen en estructuras biológicas como el grupo *hemo* de la sangre, la clorofila, la vitamina B₁₂ y los citocromos (fig. 1.7) y precisamente la palabra *porfirina* proviene del griego *porphurā*, que significa pigmento púrpura [248, 249]. Las porfirinas son los compuestos que se obtienen al colocar diversos sustituyentes en la periferia del macrociclo de porfina (Fig 1.8), la cual consiste de cuatro anillos de pirrol unidos mediante de cuatro puentes *metino* y forman un macrociclo plano en el que 18 de 22 electrones π intervienen en un sistema altamente conjugado que cumple con la regla de Hückel para compuestos aromáticos. En la estructura de las porfirinas existen 4 átomos de nitrógeno; los dos nitrógenos pirrólicos unidos a un átomo de hidrógeno, y dos nitrógenos pirrolidínicos que se unen mediante un doble enlace con un carbono del anillo. Las metalo porfirinas se generan cuando un catión se une al ligante tetradentado, divalente y rígido de porfina P^{2-} , en el que la carga negativa se deslocaliza por medio del sistema de electrones π que forman los cuatro nitrógenos centrales cuando los dos hidrógenos pirrólicos han sido desplazados [250]. Las porfirinas son compuestos muy coloridos y estables, aunque sus disoluciones suelen ser inestables a la luz. Aunque los complejos de porfirinas se desmetalizan ácido sulfúrico el macrociclo libre se protona pero es estable en este ácido, pero puede destruirse con ácido perclórico, ácido crómico, ácido yodhídrico o permanganato.

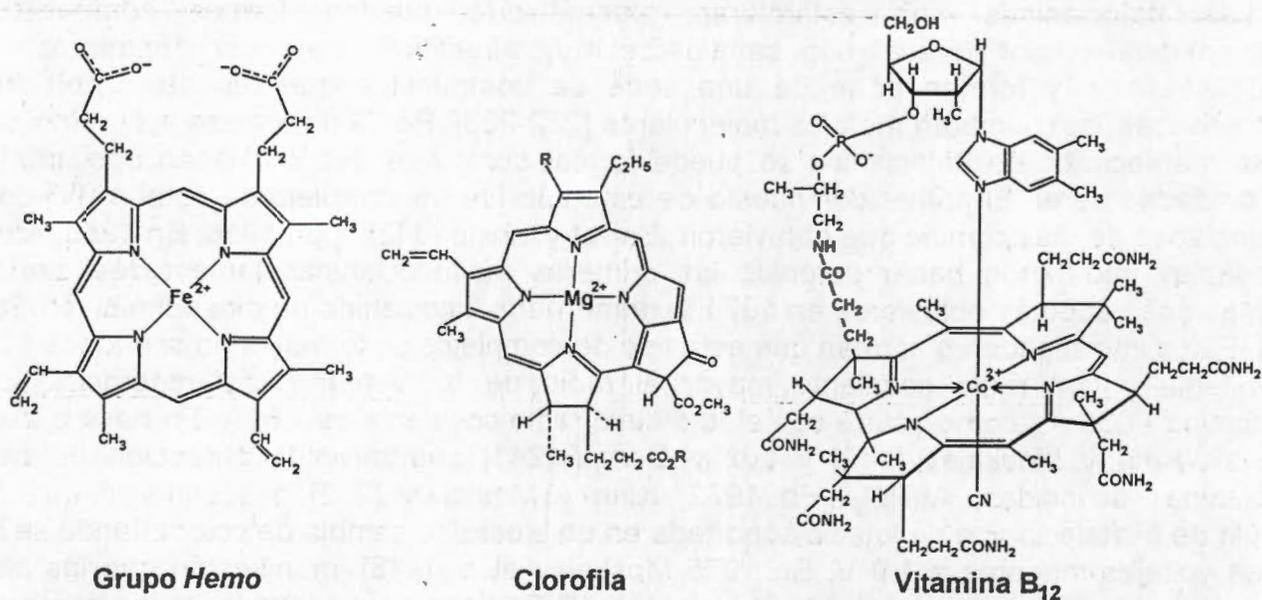


Figura 1.7. Algunas moléculas biológicas en las que existe el anillo porfirínico.

Debido a que el diámetro de la ventana central de la porfirina está restringido (fig. 1.8) no puede acomodar fácilmente un catión con radio iónico mayor a 2.01Å [251], lo cual determina este se encuentre en o fuera del plano de la molécula y que incluso se deforme la estructura del macrociclo; efectos que también se deben a la presencia de ligantes axiales.

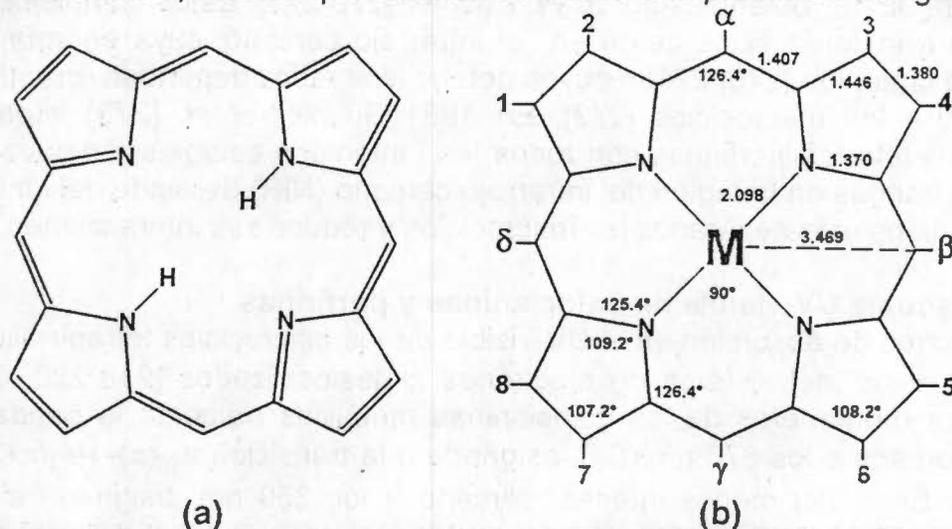


Figura 1.8. a) El macrociclo de porfirina y b) ángulos, longitudes de enlace (en Å), y posiciones de los sustituyentes en una porfirínica metálica.

Trabajando con hemoglobina Soret descubrió en 1883 que esta absorbe fuertemente luz de aproximadamente 400 nm y posteriormente Gaugée observó la misma banda de absorción en las porfirinas [248, 249], por lo cual se le llamó desde entonces *banda de Soret*, que es la más intensa ($\epsilon = 400,000$) y característica en las porfirinas. La primera porfirina no natural, una porfirina con estaño, fue preparada en 1909 por Milroy y en 1913 Willstätter y Forsen lograron la reinsertión del magnesio en una porfirina derivada de la clorofila. Basado en el trabajo de Fischer de 1940 [252], Treibs presentó en 1971 una magnífica monografía [253] sobre la síntesis de diversos complejos de porfirinas con cationes que incluyen elementos alcalinos, alcalinoterreos, de transición y metaloides. El interés por sintetizar complejos porfirínicos con la mayoría de los elementos de la tabla periódica creció enormemente, porque se intuían la enorme importancia de tales complejos en los sistemas biológicos. Por eso los complejos porfirínicos con As, Sb, B fueron obtenidos por Treibs *et al* [254], con Ru, Rh, Ir y Mo por Fleischer *et al.* [255, 256], con Sc, Zr, Hf, Nb, Ta, W, Os por Buchler *et al.* [257] y con Ti, Cr, Tc, Re por Tsutsui *et al.* [258-260]. La obtención de porfirinas con elementos lantánidos y actínidos fue primero explorada por W. De W. Horrocks y F. Lux y [261-263], pero se considera a este último el pionero en el tema, quien en compañía de Wong [261], La Mar [263], Sipe III [264] y Greenberg [265] logró sintetizar muchos de tales complejos. El interés por estos compuestos se debe a que manifiestan grandes anisotropías magnéticas y tiempos de relajación espín-red, extremadamente cortos, lo que los convierte en magníficos agentes desplazantes en resonancia magnética nuclear que pueden usarse en prueba y análisis estructural de moléculas de interés biológico. Por ejemplo, en 1975 Horrocks *et al.* [266] informaron de la síntesis de porfirinas con torio e itrio y poco más tarde sobre la incorporación de este último elemento en la mioglobina [267], lo que permitió usar espectroscopia de fluorescencia en la investigación de las propiedades de esta molécula. En 1976 estos mismos autores [268], informan que las monoporfirinas de itrio, lutecio y torio, manifiestan una fuerte pero anormal fluorescencia del segundo estado excitado singulete al estado basal. En 1983. C. P. Wong

[269] describe la síntesis de complejos del tipo $\text{Ln}(\text{P})(\beta\text{-dicetonato})$ con todos los lantánidos, más itrio y torio.

Las porfirinas también forman complejos *bimacrocíclicos*, como las *bis*octaetilporfirinas lantanoides, $\text{Ln}(\text{OEP})_2$, obtenidas por J. W. Buchler [270-272]. Estos complejos manifiestan una banda de transferencia de carga en el infrarrojo cercano, cuya energía depende del radio iónico de lantánido [270, 271] o cuyos potenciales redox dependen grandemente de la separación entre los macrociclos [272]. En 1991 Buchler *et al.* [273] informaron haber obtenido las *bis*-tetrafenilporfirinas con todos los lantánidos estables y demostraron que la energía de las bandas en la región del infrarrojo cercano (NIR) depende del lantánido, que al ser mayor mantiene más separados los macrociclos y reduce sus interacciones.

1.8- Espectroscopia UV-visible de ftalocianinas y porfirinas

Los espectros de absorción en el UV-visible de los macrociclos tetrapirrólicos se deben a transiciones $\pi - \pi^*$ del sistema de electrones π deslocalizados [218-220, 248, 249]. El espectro de los monómeros de las ftalocianinas metálicas presenta la banda de máxima absorbencia cercana a los 670 nm (Q_{II}), asignada a la transición $a_{1u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$ (Fig. 1. 9) y una banda de Soret (B) menos intensa, cercana a los 350 nm, asignada a la transición $a_{2u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$ [218-220]. Dependiendo del catión del complejo pueden observarse otras bandas como la pequeña banda satélite, de naturaleza vibrónica, cercana a los 610 nm (Q_{IV}) [274]. En el espectro UV-vis del los dímeros de ftalocianina se observa la banda de Soret cercana a 340 nm y la banda Q_{III} cerca de 630 nm. La forma e intensidad de las bandas Q es fuertemente afectada por la formación de agregados de ftalocianinas cuando aumento la concentración. La banda de máxima absorbencia de las ftalocianinas suele desplazarse al azul al aumentar la polaridad del disolvente usado [218-220, 275-279], como corresponde a la naturaleza $\pi - \pi^*$ de las bandas Q (tabla 1.2). La ftalocianina de cobre, CuPc, fotoconduce por acción de luz de la región del visible e infrarrojo cercano [277], lo que no ocurre cuando las ftalocianinas libres se irradian con luz de baja energía.

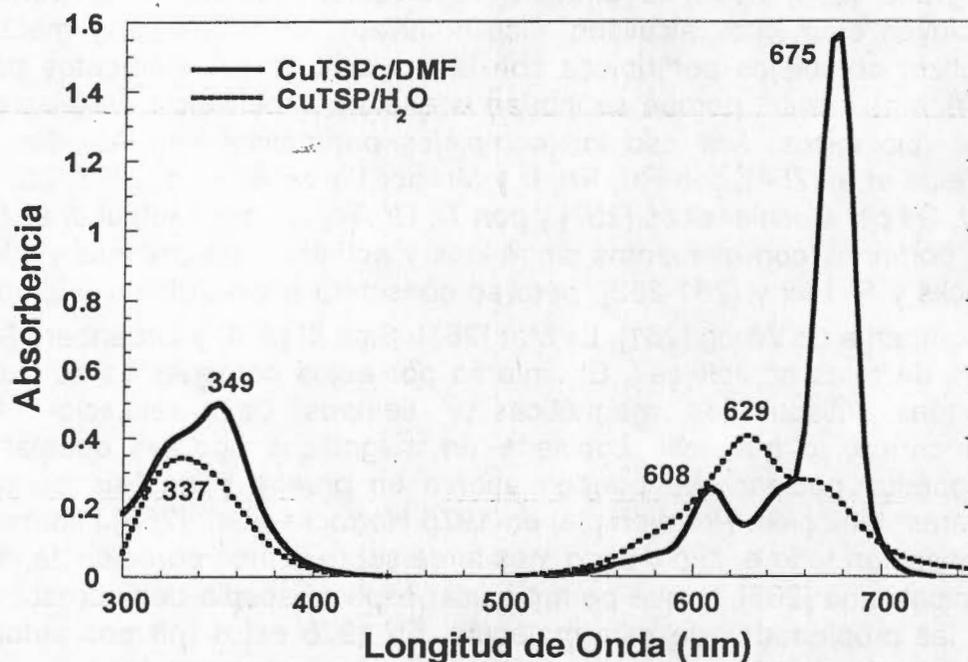


Figura 1.9. Espectros UV-vis de las forma monomérica (—) y dimérica (---) de CuTSPc en DMF y en agua, respectivamente.

Es decir que la fotoconductividad sucede con radiación de la misma región del NIR, donde ocurre la transición singulete-triplete, característica de las metalofteralocianinas [278], que es menos prohibida para el estado $3(n\pi^*)$ que para el $3(\pi-\pi^*)$.

Tabla 1.2. Principales bandas de absorción en el UV-vis de algunas ftalocianinas

Compuesto/Solvente	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon(\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$
H_2Pc /cloronaftaleno	698, 665	160000 150000
CuPc /cloronaftaleno	678	219000
CuTCPc /DMSO	680	107000
AlClPc /cloronaftaleno	680	126000
Al(OH)TSPc /(dis. acuosa alcalina)	675	170000
AlTCPc /DMSO	688	71400
AlTCPc /DMF	684	75000
CoPc /cloronaftaleno	672	155000
CoTCPc /DMSO	666	98100
ZnPc /cloronaftaleno	681	224000
ZnTSPc /(dis. acuosa alcalina)	690	295000
ZnTCPc /DMF	685	44500

CuTCPc = tetracarboxi-ftalocianina de Cobre(II), $(\text{OH})\text{AlTSPc}$ = hidrox-ftalocianina de aluminio(III), DMSO = dimetilsulfóxido, DMF = N,N-dimetilformamida.

Los espectros UV-Visible de las porfirinas libres (H_2P) también se deben a absorciones $\pi \rightarrow \pi^*$, siendo la de mayor intensidad, la banda de Soret (Fig. 1.10) que aparece en 400 a 430 nm y que se asigna a transiciones $a_{2u} \rightarrow e_g$, con intervención del par de electrones libres de los nitrógenos pirrólicos del macrociclo.

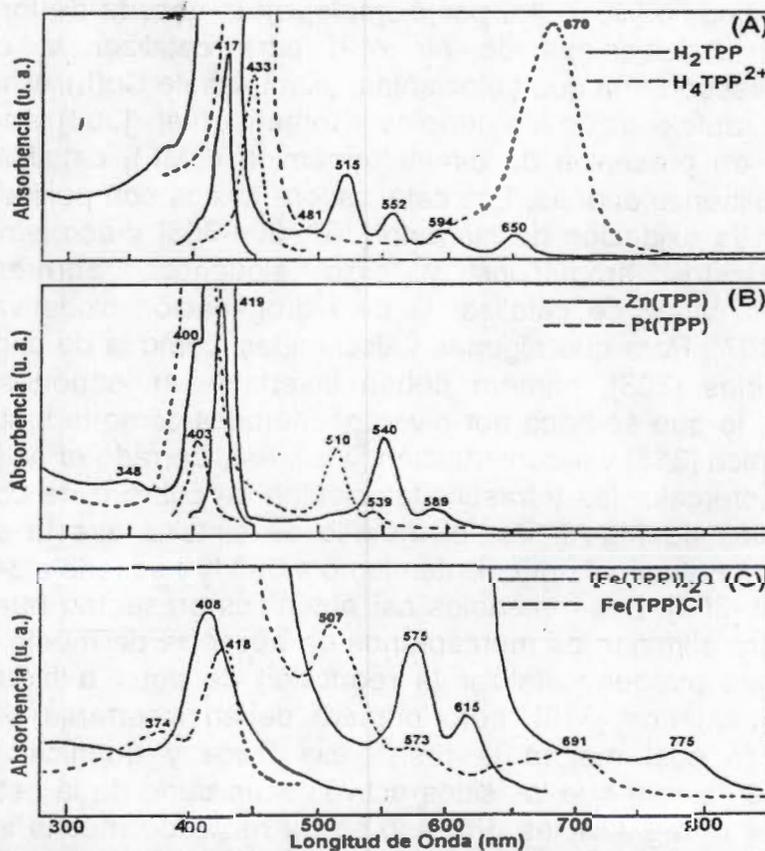


Figura 1.10. Espectros UV-Visible de las tetrafenilporfirinas libres y metaladas.

Además se observan las bandas Q (Q_I a Q_{IV}) en la región de 500 a 700 nm, asignadas a transiciones a_{1u} , $a_{2u} \rightarrow e_g$ y que se deben a una transferencia de carga de los carbonos pirrólicos a los otros átomos del macrociclo y son débilmente influenciadas por la naturaleza del catión central del complejo. Los espectros de derivados porfirínicos, como la especie dicatiónica, H_4TPP^{2+} o los complejos respectivos con cationes divalentes, trivalentes o con ligandos axiales se muestran en la figura 2.2. Las naftalocianinas (H_2Nc) presentan una serie de bandas Q entre los 600-800 nm y la banda de Soret cerca de los 380 nm, atribuida a la transición $a_{2u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$. En el caso de las ftalocianinas y en las naftalocianinas los orbitales a_{1u} y a_{2u} aparecen bien separados en contraste con las porfirinas. Además, la posición de las principales bandas de absorción de los macrociclos tetrapirrólicos son poco afectadas por la presencia y naturaleza de sustituyentes periféricos.

1. 9- Porfirinas y Ftalocianinas en catálisis.

Debido a la gran estabilidad térmica y químicamente de las ftalocianinas se utiliza en diferentes reacciones catalíticas como: oxidación en fase líquida [280-285] y catálisis en fase gas [286-289]. La actividad catalítica de las ftalocianinas metálicas en procesos de oxidación se debe a su notable capacidad para coordinar axialmente al O_2 [282, 287, 288, 290-295].

El envenenamiento de los catalizadores con mercaptanos se debe a que estas sustancias se adsorben fuertemente sobre los núcleos metálicos del catalizador [296,297], lo que no sucede en aquellos preparados con ftalocianinas metálicas porque el macrociclo inhibe las interacciones del núcleo metálico con los mercaptanos. Por ejemplo, es posible oxidar alcoholes mediante ftalocianina de cobre [298] o reducir el oxígeno a agua con ftalocianinas, porfirinas de Fe(II ó III), Co(II) y Cu(II) [299] o poliftalocianinas de hierro [300].

Las ftalocianinas metálicas se han usado como catalizadores de reacciones de oxidación desde hace tiempo [301]. Así por ejemplo, en la década de los setentas Hara y Katsu [302] utilizaron ftalocianinas de hierro(II) para catalizar la oxidación de *tert*-butilfenoles, pero descubrieron que ftalocianinas como las de Co(II), Mn(II), Ni(II) y Cu(II), son inactivas para la autooxidación de fenoles. Kothari *et al.* [303] encontraron que la ftalocianina de Co(II), en presencia de dimetilformamida (DMF), cataliza la oxidación de dialquilfenoles a dialquilbenzofenonas. Los catalizadores mixtos con poliftalocianinas de Cu-Fe se han utilizado en la oxidación de *cumeno* [302, 304-306] y *acroleína* [306] y para la oxidación de compuestos aromáticos y ciclo alquenos. Sorprendentemente, la poliftalocianina libre es capaz de catalizar la deshidrogenación oxidativa de alcoholes a aldehidos y cetonas [307]. Para que algunas ftalocianinas, como la de cobalto, sirvan en el "endulzado" de gasolinas [308], primero deben insertarse en soportes diversos, como hidrotalcitas [309-312], lo que se hace por diversos métodos como la síntesis directa [313, 314], intercambio aniónico [315] y reconstrucción [316]. Así, Carrado *et al.* [314] y Kannan *et al.* [313] han logrado intercalar las tetrasulftalocianina de cobre o de cobalto, CuTSPc ó CoTSPc, en hidrotalcitas de Mg-Al. Por el método de síntesis directa se puede atrapar CoTSPc en hidrotalcitas obtenidas por calentamiento a 333 K y secado a 343 K de la mezcla de nitratos de Mg y Al [308]. Los materiales así obtenidos presentan buenas propiedades mecánicas y sirven para eliminar los mercaptanos en ausencia de medio alcalino. Algunas ftalocianinas y porfirinas pueden catalizar la reducción de agua a hidrógeno [317] y la epoxidación de ciclo alquenos [318], pero primero deben insertarse en los soportes y matrices apropiados, lo cual mejora la resistencia física y química, permite que los materiales sean recuperables y que los sitios activos sean parte de la estructura y no solas inclusiones arrastrables o degradables. Por eso se ha realizado mucha investigación para tratar de unir covalentemente las porfirinas a polímeros [319, 320] o atraparlas en óxidos metálicos como: SiO_2 , TiO_2 y Al_2O_3 [321-327].

Varios autores sugieren y han investigado la posibilidad de obtener catalizadores a base de macrociclos diversos unidos covalentemente a materiales mesoporosos del tipo MCM41 y SBA-n y aprovechar sus propiedades catalíticas [328-331]. El uso de agentes de hormado ha permitido obtener geles de óxidos diversos, como sílice y alúmina, con diámetros de poro promedio en el intervalo de los mesoporos (diámetro entre 2 y 50 nm) [332], lo que además ha propiciado numerosas investigaciones para obtener nuevos materiales con tamaños de poro en el intervalo de los *meso* y *macroporos* [333-336]. Por ejemplo, los sólidos mesoporosos ordenados como los M41S se obtienen agregando surfactantes como agentes de hormado. Las órgano sílices mesoporosas periódicas (PMOs) son sólidos con un arreglo hexagonal, características estructurales de la sílice pero con la funcionalidad química de un polímeros orgánicos. Las PMO's se obtienen a partir de micelas de surfactante rodeadas por moléculas del alcóxidos como el *bis*-(trietoxisilil)etano (BTSE) [337]. En estos materiales se descubrió que las propiedades del sólido final dependen fuertemente de la longitud de cadena del surfactante utilizado y de las condiciones de preparación, pudiendo generar órgano silicatos microporosos o mesoporosos periódicos con distribución de tamaño de poro estrecha [338]. Actualmente la investigación de las sílices mesoporosas pretende incrementar el tamaño de poro, la síntesis de nuevas sílices con diferente estructuras o morfología, la incorporación de heteroátomos o la funcionalización de la superficie de sílice para modificar sus propiedades y permitir el atrapamiento de nuevas moléculas como: polímeros, complejos metálicos, macrociclos y partículas metálicas [339-343]. La sustitución de un grupo *alcoxí* del alcóxido metálico por un grupo *alquil* o *aril* permite la modificación de la red inorgánica por grupos orgánicos [344-347]. Recientemente con el uso de alcóxidos funcionalizados o agentes acoplantes permite unir covalente moléculas diversas con la matriz inorgánica del gel [348]. Estos alcóxidos funcionalizados han permitido la bioinmovilización de proteínas [349], la obtención materiales mesoporosos como el SBA-15, en los que se observa un incremento en el tamaño de la red, pero una disminución del arreglo de los mesoporos [350]. Además, los alcóxidos funcionalizados ofrecen la posibilidad de preparar nuevos materiales con complejos macrociclicos diversos incorporados a su estructura [351,352].

Las porfirinas no pueden insertarse en matrices sólidas por difusión térmica y los métodos de impregnación producen materiales con baja homogeneidad y concentración que los hace inconvenientes para fines prácticos, pero el método sol-gel ha permitido atrapar gran número de especies con moléculas orgánicas ó bioquímicas y biológicas en la red tridimensional de un óxido metálico [353-357]. Pero para lograr atrapar porfirinas y ftalocianinas por el método sol-gel, es necesario obtener versiones de ellas que sean más solubles en alcoholes y agua, lo cual se logra colocando sustituyentes solvatantes adecuados en la periferia del macrociclo, como grupos $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_3\text{Na}^+$, $-\text{COOH}$, y las sales de piridinio [321-327].

Por todo lo antes expuesto planteamos la posibilidad de utilizar el método sol-gel para atrapar y aprovechar las importantes propiedades de las ftalocianinas y porfirinas libres o sus respectivos complejos en xerogeles de sílice amorfa, porosa, transparente y resistente. Para lograrlo deben sintetizarse las versiones solubles en agua o alcohol de ftalocianinas y porfirinas y determinar las condiciones óptimas para la preparación de las mezclas gelificantes y estabilización de los geles, pero sobre todo para la conservación de la estructura y propiedades de las moléculas atrapadas.

CAPÍTULO II:

Determinación de las condiciones de inserción

2.1- Inserción de porfirinas y ftalocianinas en matrices sólidas

Las ftalocianinas, tetrafenilporfirinas y azoporfirinas libres, sustituidas y poliméricas (de Fe(II) y Co(II)), atrapadas en carbón activado, sirven para reducir el oxígeno en celdas de combustible [358-364] o para oxidar tioles en el tratamiento del petróleo [365-367]. Las ftalocianinas incorporadas por impregnación en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y SiO_2 pueden servir como catalizadores de la oxidación de tioles [367], quimisorción de oxígeno [368, 369] y adsorción de amoníaco [370]. También se han realizado estudios de estos macrociclos incorporados en sólidos inorgánicos como CdS y ZnO [371, 372]. Una ruta interesante es la síntesis de ftalocianinas metálicas a partir de ftalonitrilo y en presencia de zeolitas (*faujasita*) que proporcionan el ión central [373-376]. La investigación del atrapamiento de ftalocianinas libres o metálicas en geles de óxidos metálicos, y los problemas que implica, ha sido poca e inconstante. Por ejemplo, se ha intentado inhibir la agregación de la tetrasulfoftalocianinas de cobre atrapada en aluminosilicato [377-380] mediante el control del pH de la mezcla gelificante, o atrapadas xerogel de sílice [381]. Con el tiempo estos grupos de investigación abandonaron el tema sin profundizar en el control de la agregación y en los efectos del macrociclo en las características del gel. La investigación de porfirinas atrapadas en diversas matrices ha sido un poco más amplia. Por ejemplo, en 1992, Inoue *et al.* [322] atraparon tetrafenilporfirinas sustituidas en películas delgadas de sílice. En 1993 Kamitani *et al.* [323] atraparon tetrasulfo-tetrafenilporfirina en geles monolíticos de sílice mediante un método en dos etapas; la inicial con catálisis ácida y la segunda con catálisis básica que además neutraliza la protonación de la porfirina. En 1994, X.-Jun Wang, *et al.* [324] informan sobre el atrapamiento de tetrasulfo-tetrafenilporfirina de cobre en geles de aluminosilicatos.

2.2- Primeros intentos de inserción de macrociclos

La obtención de xerogeles con especies químicas atrapadas se ha hecho a partir de mezclas gelificantes de composición muy diversa, sobre todo con diferente relación molar de agua y alcóxido ($R = \eta_{\text{H}_2\text{O}}/\eta_{\text{alcóxido}}$). Por ejemplo, Campostrini *et al.* [166, 172] usaron una relación molar Si:etanol:H₂O:HNO₃:Eu = 1:2:4:0.001:2x10⁻³ a 50 x10⁻³ de alcóxidos, para obtener geles transparentes y con Eu³⁺ como sonda luminiscente para estudiar la densificación térmica. Levy *et al.* [206] utilizaron una relación molar TMOS:H₂O:etanol:*spiropirano* = 1:20:14:9.1x10⁻⁵ para obtener sistemas fotocromicos con posible aplicación en el almacenamiento de información. J. Pouxviel *et al.* [174] utilizaron relaciones molares 1:10, 20 ó 30 de precursor: H₂O para obtener aluminosilicatos con tetrasulfofipireno como sonda luminiscente y analizar la policondensación, gelificación y secado de los geles. Fuqua *et al.* [377-380] prepararon xerogeles transparentes de aluminosilicato con tetrasulfoftalocianinas de cobre CuTSPc a partir de mezclas con una relación 1:4:1:10⁻⁴:10⁻⁵ de H₂O:TMOS:HCl:CuTSPc. Estos autores analizaron el efecto del ambiente interno de los poros sobre la especie atrapada y trataron de inhibir su agregación controlando el pH de la mezcla gelificante. Inoue *et al.* [322] usaron la relación 1:20:14:(0.1-0.0001):0.003 de TEOS:H₂O:etanol:HCl:H₂T(S)PP, para preparar y analizar las propiedades ópticas de películas delgadas de sílice con tetrafenilporfirinas sustituidas con grupos *sulfo*,

carboxilo, piridinio, atrapada en ellas. Wang *et al.* [324] utilizaron la relación volumétrica 1:6:3 de agua:isopropanol:alcóxido para preparar geles monolíticos de aluminosilicato con *tetra-para-sulfotetrafenilporfirina* de cobre(II) y analizar sus propiedades ópticas no-lineales. Canva *et al.* [382] utilizan una relación 1:10:0.45:3:3 de TMOS:H₂O:HNO₃:metanol:formamida para obtener xerogeles con *sulforodamina 640* para aplicaciones en láser.

Es decir que existe una amplia variedad de combinaciones de H₂O/alcóxido/ácido/alcohol de mezclas gelificantes que producen xerogeles con moléculas atrapadas en su interior. Por eso, en nuestro caso, es necesario determinar primero la combinación que permita atrapar moléculas macrocíclicas, para lo cual, inicialmente propusimos usar a la tetrasulfoftalocianina de cobre, CuTSPc, o la acetato-tetrafenilporfirina de lutecio, Lu(TPP)Ac.2S, como sondas, debido a sus interesantes propiedades luminiscentes y por ser solubles en agua o alcoholes. Los primeros intentos al respecto se hicieron a partir de mezclas gelificantes con 9.4×10^{-6} mol de alguno de estos macrociclos y con las relaciones molares: 1:1.7:1, 1:6:4, 1:10:4 y 1:20:14 de TEOS:H₂O:etanol. Las tres primeras mezclas produjeron geles quebradizos y opacos y con la relación 1:20:14 se producen geles que al principio son semitransparentes, pero que se fracturan al secarse. En las figuras 2.1 y 2.2 se muestra la evolución de los espectros UV-vis de las especies CuTSPc y Lu(TPP)Ac.2S durante el proceso de su atrapamiento en geles de sílice preparados a partir de mezclas 1:20:14 de TEOS:H₂O:etanol. El seguimiento se realiza hasta que las muestras se separan de su celda e inician su contracción, cuando se tornan demasiado opacas o se fracturan en trozos muy pequeños. En el seguimiento de las muestras con CuTSPc, la desaparición de la banda a 674 nm y surgimiento de aquella a 631 nm, sugieren la formación de agregados.

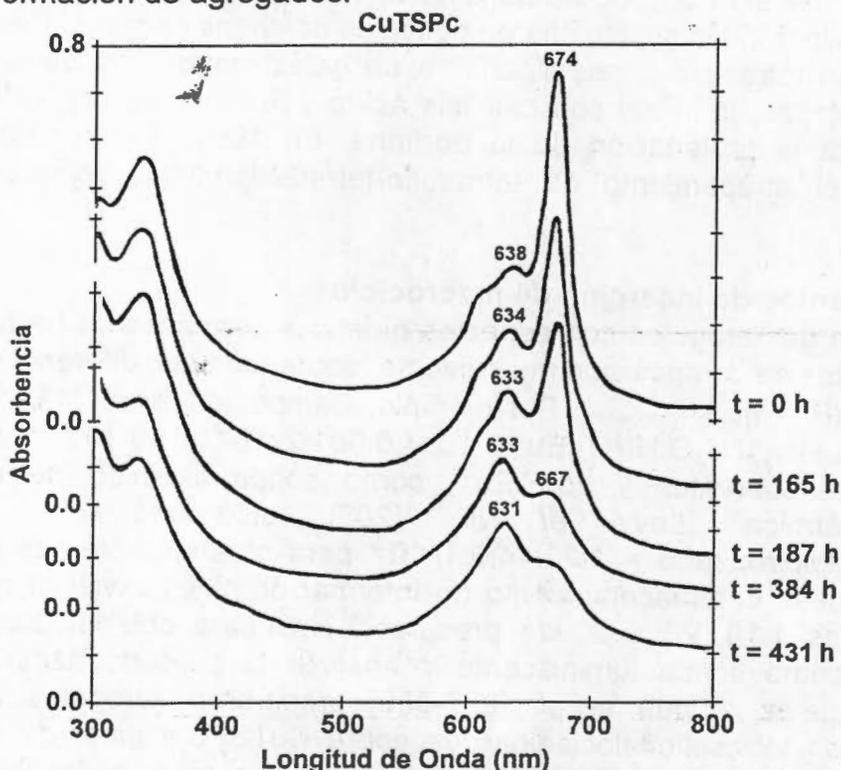


Figura 2.1. Seguimiento por UV-vis del gel preparado con CuTSPc y $R = \eta_{H_2O}/\eta_{TEOS} = 20$.

En el caso del seguimiento de los geles con Lu(TPP)Ac.2S la absorbancia de las bandas de Soret a 417 y Q_{III} a 550 nm disminuyen mientras que se observa la aparición de una banda ancha a 565.5 nm y otra menor a 650 nm. Estos datos y el cambio del color del

gel de amarillo a verde durante el proceso, sugieren la formación de la especie dicatiónica, H_4TPP^{2+} debido a la desmetalación y protonación del complejo [248, 249]. Debido a que las mezclas gelificantes se mantuvieron en celdas abiertas, los xerogeles finales con las especies $CuTSPc$ o $Lu(TPP)Ac.2S$ se obtienen en 431 y 143 horas, respectivamente. La agregación de la especie $CuTSPc$ y la protonación y desmetalación del complejo $Lu(TPP)Ac.2S$ alteran sus propiedades fisicoquímicas en los geles, que además son muy frágiles y opacos, lo que impide aprovechar las propiedades fisicoquímicas del sistema mixto. Entonces es necesario buscar una *sonda* más adecuada para determinar las condiciones óptimas de atrapamiento de macrociclos en geles transparentes y resistentes.

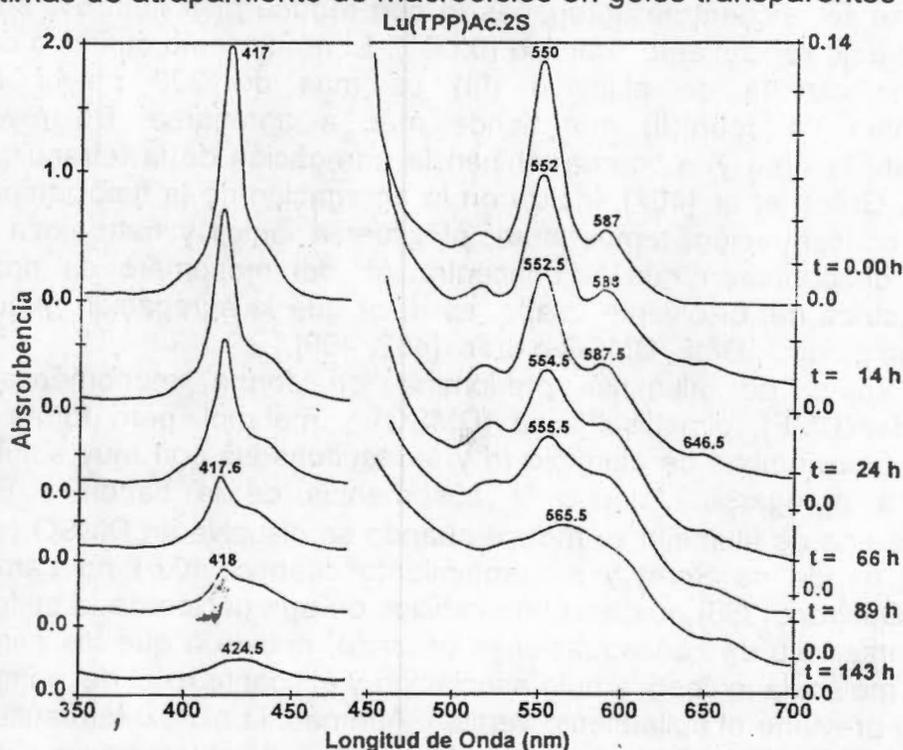


Figura 2.2. Seguimiento por UV-vis del gel con $Lu(TPP)Ac.2S$ y $R = \eta_{H_2O}/\eta_{TEOS} = 20$.

2.3- La tetrasulfoftalocianina de aluminio, $(OH)AlTSPc$.

Para que una molécula sirva de *sonda* debe ser química y térmicamente estable y poseer propiedades que puedan correlacionarse con las condiciones que le rodean. Las ftalocianinas son térmicamente y son resistentes a la hidrólisis ácida o básica y a la oxidación y reducción [218, 225]. Algunas ftalocianinas libres o sus complejos con Al, Si, Ga, Ge, P, Sc, Cd, Mg, Sn y Zn son fluorescentes y sirven como fluoróforos o cromógenos [219].

Las ftalocianinas se han usado como fotosensibilizadores (sensibilizadores) en terapia fotodinámica (TFD) del cáncer, porque se ubican selectivamente en los tejidos del tumor. Además, la reacción fotoquímica del conjugado de *hematoporfirina* y anticuerpo monoclonal [383, 384] activado con luz roja genera oxígeno singulete que mata las células cancerosas [385, 386]. En base al desempeño de las ftalocianinas como sensibilizadores en células mamarias [384, 387-389], varios autores han sugerido el uso complejos de cinc, galio y aluminio en la TFD [390-397], sobre todo sulfoftalocianinas de aluminio [386, 398-402]. Como Langlois [397] comenta, el predominio de la forma monomérica de las ftalocianinas de aluminio y galio en disoluciones acuosa las hace fotosensibilizadores eficientes, que se han usado como cromógenos conjugados con antígenos, anticuerpos, oligonucleótidos, ácidos nucleicos, como marcadores en inmunoensayos [383, 403-404], en microscopía, imagenología, citometría de flujo, secuenciación de ADN y terapia fotodinámica [385-402].

Además, la ftalocianina sustituida de aluminio unida a un polímero puede formar dímeros o agregados sensibles a la radiación del infrarrojo cercano, NIR [405].

Como marcadores biológicos las ftalocianinas deben ser solubles en medio acuoso y poder unirse en forma monomérica al reactivo bioquímico o biológico. Por la naturaleza hidrofóbica del macrociclo, muchas ftalocianinas solubles tienden a la agregación, lo que se refleja en cambios en sus absorciones y emisiones, por ejemplo, en el espectro UV-vis de la disolución acuosa de trisulfoftalocianina de cinc, ZnPc, la absorción a 648 nm se atribuye a sus agregados. En base a su absorptividad molar ($\epsilon^0 = 250,000$), se calcula que más del 35% de las moléculas se encuentran agregadas lo que reduce más del 35% su luminiscencia, como revela su bajo rendimiento cuántico (0.001). El rendimiento cuántico de fluorescencia de la trisulfoftalocianina de aluminio (III) es más de 200 mayor que el de la trifluoroftalocianina de cobre(II) que tiende más a agregarse. Balgrove *et al.* [406] descubrieron que la urea y la tiourea inhiben la agregación de la tetrasulfoftalocianina de cobre en agua. Gruen *et al.* [407] analizaron la agregación de la ftalocianinas de cobre en función de su concentración, temperatura, pH, fuerza iónica y naturaleza del disolvente. Estos autores descubrieron que la concentración del monómero es proporcional a la constante dieléctrica del disolvente usado, es decir que la agregación puede evitarse con sustancias como piridina, DMF, DMSO o urea [408, 409].

La ftalocianina de aluminio predomina en forma monomérica en piridina, dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO) y metanol, pero forma agregados en agua, pero las ftalocianinas de aluminio *tri* y *tetrasulfonadas* son muy solubles en agua y tienden poco a agregarse. Aunque la absorbencia de la banda a 670 nm de la tetrasulfoftalocianina de aluminio se reduce cuando se disuelve en DMSO ($\epsilon^0 = 150,000$), la posición de la banda de Soret y su rendimiento cuántico (0.6) no cambian. En sus experimentos, Darwent [386] no descubrió indicios de agregación de la sulfoftalocianina de aluminio en el intervalo de concentraciones utilizado, debido a que las cargas formales o parciales en la molécula inhiben la auto asociación y el ligante axial del complejo ($L = -OH, Cl^-, SO_3H, etc.$) previene el apilamiento vertical. Además, la hidroxí-tetrasulfoftalocianina de aluminio, (OH)AITSPc (Fig. 2.3) es más soluble en disolventes próticos polares, que la tetrasulfoftalocianina-cloruro de aluminio Al(Cl)Pc, porque el ligante axial (L) también altera la solubilidad de estas especie.

Los complejos de ftalocianinas con cationes divalentes como Cd, Mg, Zn, etc., no presentan ligantes axiales (L), como aquellos con cationes trivalentes o tetravalentes que presentan uno o dos ligantes axiales (L), respectivamente, que inhiben la agregación de estos complejos. La solubilidad de los complejos de ftalocianinas en disolventes polares aumenta cuando los ligantes axiales (L) son del tipo $-OZ$ o $-NZ_2$ donde $Z = H, alquil, aril, silil, etc.$ Otra forma de volver solubles las ftalocianinas en disolventes polares es sintetizar sus versiones sustituidas con grupos: *ácido sulfónico* ($-SO_3H$), *sulfonato* ($-SO_3^- X^+$), *carboxilo* ($-CO_2H$), *carboxilato* ($-CO_2^- X^+$), *ácido fosfórico* ($-PO_4H_2$), *fosfato* ($-PO_4^{3-} X_2^+$), *fosfonato* ($-PO_3H$ ó $-PO_3^- X^+$), *hidroxilo o fenoxilo* ($-OH$), *amino* ($-NH_2$), y *amonio o piridinio* ($-NR_4^+ X^-$). La presencia de un mayor número de sustituyentes, sobre todo polares y con cargada, como los *sulfo*, vuelven más solubles las ftalocianinas y reduce su tendencia a la agregación. Los grupos *sulfonato*, hacen más solubles las ftalocianinas en un amplio intervalo de pH (pH= 2-12), porque los grupos *ácido sulfónico* y *ácido fosfórico* se ionizan a pH menor de 2. Los grupos *ácido carboxílico* se ionizan a pH menor de 5 y son más sensibles al pH, lo que limita su solubilidad y desempeño en medio acuosa. Las ftalocianinas de aluminio, *tri* o *tetrasulfonada* son más solubles en agua y dimerizan menos que las *mono* o *disulfonadas*. Un isómero puro de tetrasulfoftalocianina de aluminio dimerizan más que la mezcla de los cuatro isómeros posibles, porque la homogeneidad entre moléculas facilita su apilamiento.

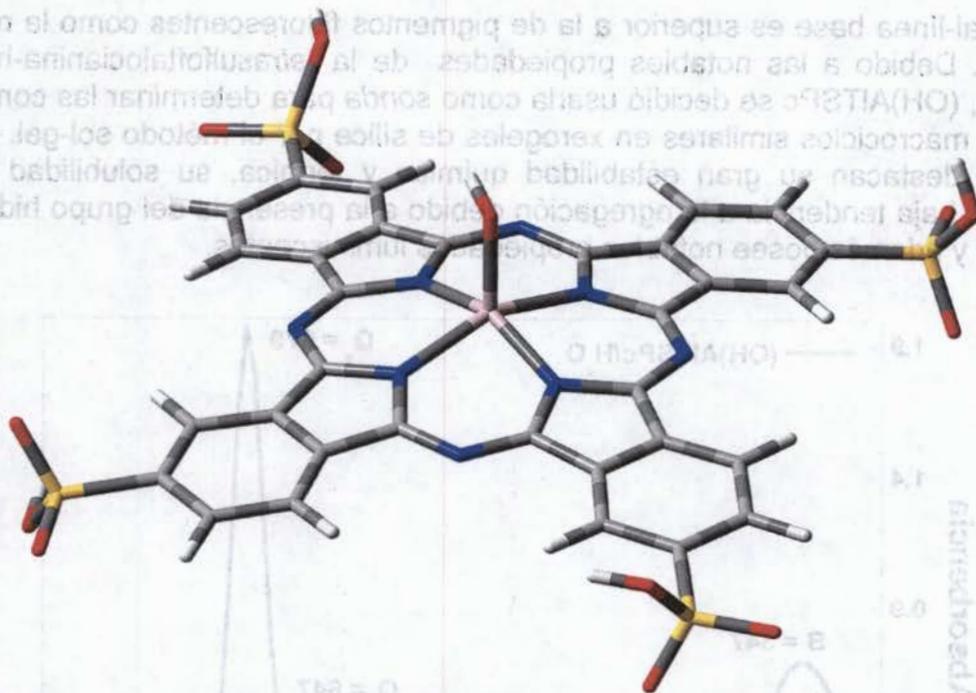


Figura 2.3. Estructura de la hidroxí-tetrasulfoftalocianina de aluminio, (OH)AlTSPc. Donde los colores significan: H = blanco, C = gris, N = azul, O = rojo, S = amarillo y Al = rosa.

Como fluoróforos las metalofalocianinas se caracterizan por una absorción aguda en la región roja del espectro visible, cercana a los 670 nm (Q_{II} , $\epsilon_0 = 230,000$) y una banda de Soret, ancha y menos intensa cerca de 350 nm ($\epsilon_0 = 60,000$). En particular el espectro UV-vis de la hidroxí-tetrasulfoftalocianina de aluminio, (OH)AlTSPc, (Fig. 2.4) presenta las bandas de Soret a 347 nm, la Q_{II} a 679 nm, y otras dos de menor intensidad a 613 (Q_{IV}) y 647 nm (Q_{III}). Se ha observado que la absorción azul de las ftalocianinas (B) es independiente del su estado de agregación y por tanto su emisión, pero la agregación altera la absorción roja (bandas Q). El espectro de fluorescencia de (OH)AlTSPc en disolución acuosa presenta un máximo de emisión ($\lambda_{ex} = 370$ nm) en 697 nm y una banda menor en 752 nm (Fig. 2.5). Para la trisulfoftalocianina de aluminio en disolución acuosa el máximo de emisión se localiza a 680 nm ($\lambda_{ex} = 350$ nm), pero se reduce y desplazado al rojo en disoluciones fisiológicas [386, 390-397]. El rendimiento cuántico de fluorescencia del monómero de esta especie vale 0.6, pero se reduce a 0.02 cuando forma agregados.

Entonces, el control del grado de agregación (razón monómero/dímero), de las ftalocianinas de aluminio es crucial para incrementar la intensidad de fluorescencia y sensibilidad en ensayos fisiológicos. El alto rendimiento cuántico de las ftalocianinas de aluminio *tri* y *tetrasulfonada* indica que disipan por emisión la mayoría de la energía de su estado excitado, quizá por la existencia de los grupos *sulfo* y ligante axial en su estructura. Además, no ocurre decaimiento de fluorescencia por la cercanía de un núcleo notablemente pesado, como ocurre con otras moléculas.

Las ftalocianinas de aluminio *tri* y *tetrasulfonadas* poseen propiedades espectroscópicas superiores, un límite de detección a concentraciones excepcionalmente bajas [386]. Su absorbencia y fluorescencia revela la invariabilidad de sus propiedades fisicoquímicas en un amplio intervalo de pH (pH = 4-13), lo que permite una mayor sensibilidad de análisis, comparado con especies como la rodamina B o la fluoresceína. Además, la emisión roja de las ftalocianinas de aluminio sulfonadas junto con el gran desplazamiento Stokes, esencialmente elimina las fuentes de ruido de fondo, por lo que su

relación señal-línea base es superior a la de pigmentos fluorescentes como la rodamina o fluoresceína. Debido a las notables propiedades de la tetrasulfoftalocianina-hidróxido de aluminio (III), (OH)AITSPc se decidió usarla como sonda para determinar las condiciones de inserción de macrociclos similares en xerogeles de sílice por el método sol-gel. Entre estas propiedades destacan su gran estabilidad química y térmica, su solubilidad en agua y alcoholes, su baja tendencia a la agregación debido a la presencia del grupo hidroxilo como ligando axial y además posee notables propiedades luminiscentes.

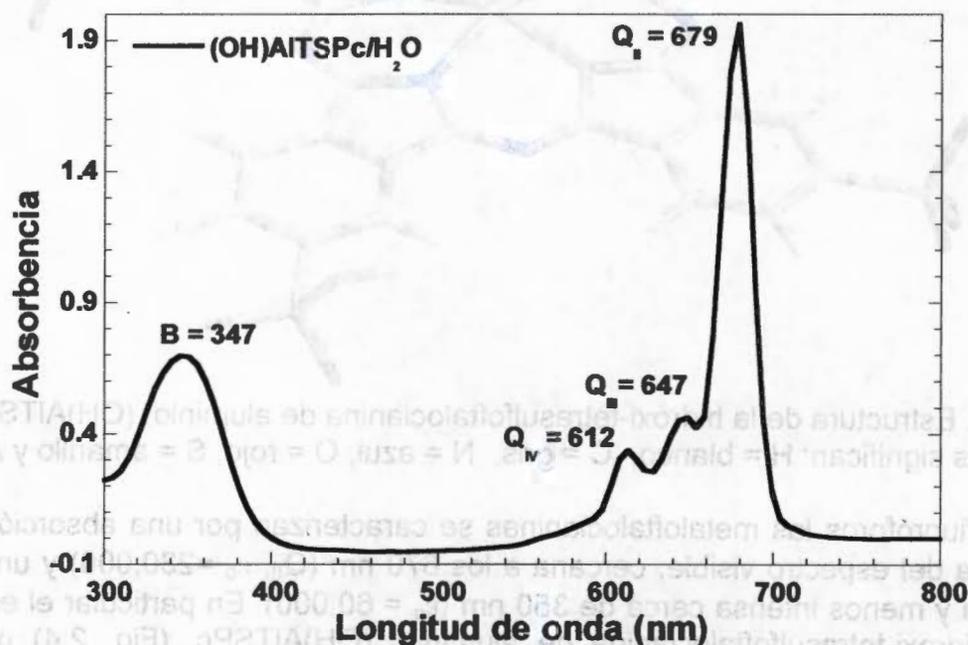


Figura 2.4. Espectro UV-vis de la disolución acuosa de la especie (OH)AITSPc.

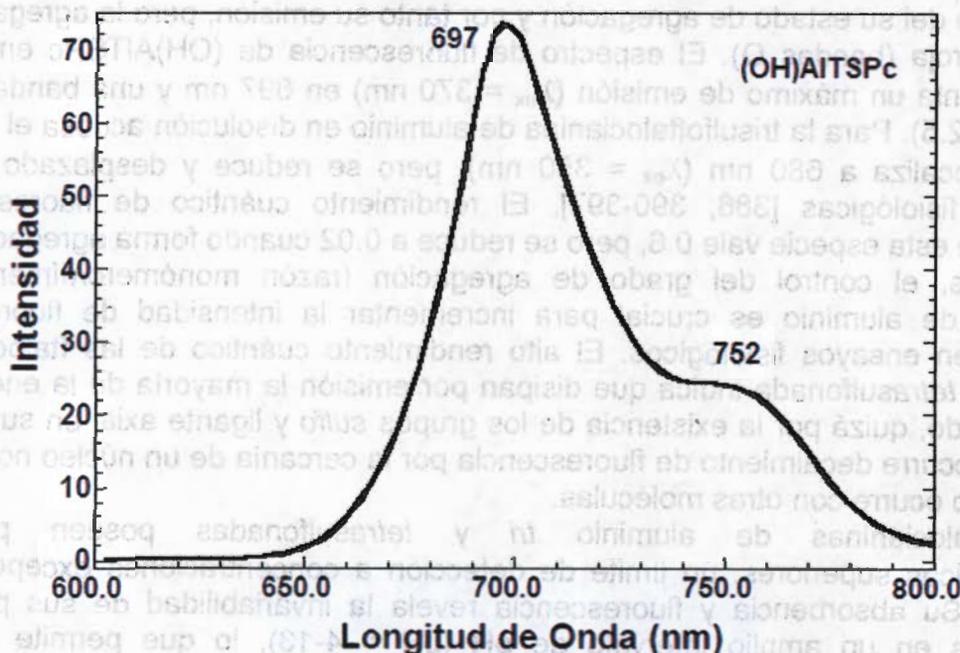


Figura 2.5. Espectro de fluorescencia ($\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$) de la disolución acuosa de (OH)AITSPc.

2.4- Tiempo de gelificación, t_g .

Los primeros intentos realizados para atrapar especies macrocíclicas en gel de sílice produjeron geles opacos y quebradizos y requirieron de largos períodos de tiempo de obtención. Según Gottardi *et al.* [410], el tiempo de gelificación (t_g) depende principalmente de la relación $R = \eta_{H_2O}/\eta_{TEOS}$ (Figura 2.6).

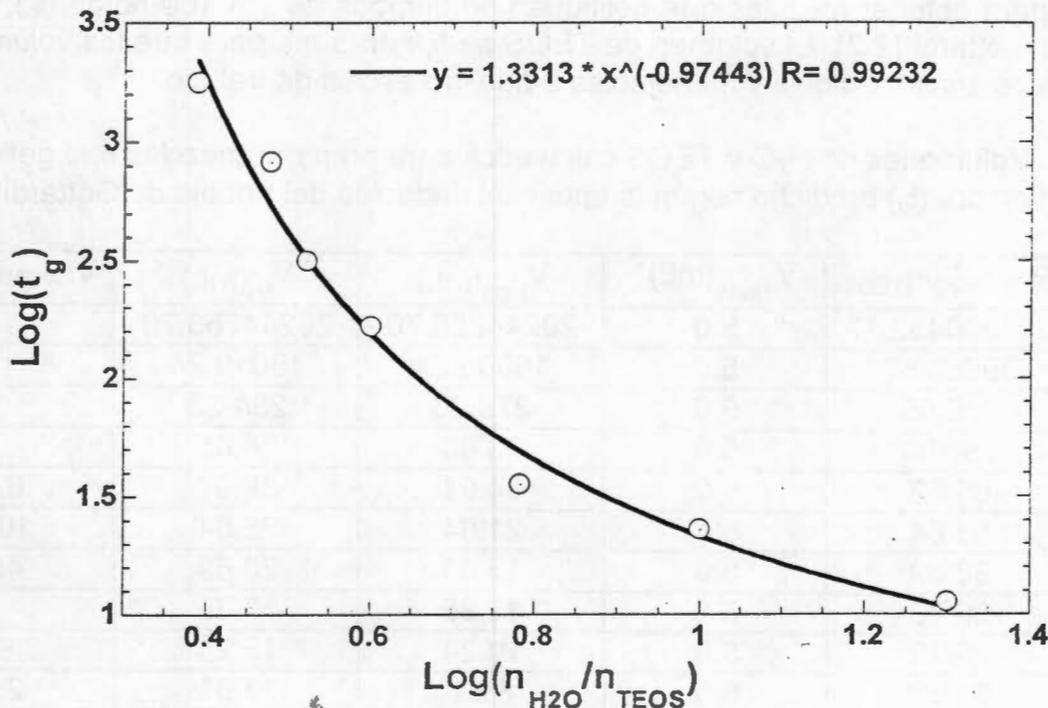


Figura 2.6. Gráfica de $\text{Log}(t_g)$ como función del $\text{Log}(\eta_{H_2O}/\eta_{TEOS})$, según Gottardi *et al.* [460].

En la gráfica anterior el logaritmo del tiempo de gelificación (t_g), en horas, es función del logaritmo del cociente entre las moles de agua y TEOS, $R = \eta_{H_2O}/\eta_{TEOS}$. En base a los datos del trabajo original de Gottardi determinamos que la tendencia de la figura 2.6 se ajusta a la ecuación exponencial (2.1):

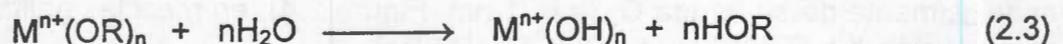
$$\log(t_g) = 1.3313 [\log(\eta_{H_2O}/\eta_{TEOS})]^{-0.97443} \quad (2.1)$$

o bien:

$$Y = 1.3313X^{-0.97443} \quad (2.2)$$

Donde $X = \log(\eta_{H_2O}/\eta_{TEOS})$, $Y = \log(t_g)$ y t_g = tiempo en horas,

Como descubrió Gottardi y como mencionan Colby *et al.* [87] una mayor cantidad de agua en la mezcla gelificante aumenta la velocidad de la hidrólisis y reduce el tiempo de gelificación (t_g). Esto ocurre porque la rápida sustitución de los grupos $-OR$ del TEOS por agua, provoca que las especies mixtas posibles, $M^{n+}(OH)(OR)_{n-1}$, $M^{n+}(OH)_2(OR)_{n-2}$, etc. sean totalmente hidrolizadas (2.3). Las anteriores condiciones favorecen y aceleran la formación de enlaces *siloxano* vía condensación entre especies totalmente hidrolizadas que se atraen más fuertemente por presentar el número máximo de grupos hidroxilo. El rápido aumento del número de enlaces *siloxano* y del tamaño del polímero permite que la transición sol a gel, ocurra más rápido [53, 99, 100, 105].



En base a la ecuación 2.2 se puede calcular la relación $R = \eta_{H_2O}/\eta_{TEOS}$ necesaria para que la gelificación ocurra en el tiempo determinado, t_g . A partir del valor de la relación $R = \eta_{H_2O}/\eta_{TEOS}$ y fijando el volumen de TEOS en 5 ml (V_{TEOS}) se calcula el volumen de agua necesario (V_{H_2O}) y el volumen total de la mezcla (V_{tot}). En la Tabla 2.1 se presentan los valores calculados de $R = \eta_{H_2O}/\eta_{TEOS}$ y los volúmenes de agua (V_{H_2O}) y TEOS (V_{TEOS}) necesarios para obtener mezclas que gelifiquen en tiempos de 1 a 100 horas (t_g), según la ecuación de Gottardi (2.2). El volumen de TEOS se fija en 5 mL para que los volúmenes de H_2O calculados sean medibles y manejables a nuestra escala de trabajo.

Tabla 2.1 . Volúmenes de H_2O y TEOS calculados para preparar mezclas que gelifican en un tiempo (t_g) predicho según la ecuación deducida del trabajo de Gottardi.

t_g (hs)	$R = \eta_{H_2O}/\eta_{TEOS}$	V_{TEOS} (mL)*	V_{H_2O} (mL)	V_{tot} (mL)	$V_{(OH)AITSPc}$ (mL)
1.0	511900432.10	5.0	20244758.70	20244763.70	
2.0	39666.57	5.0	16005.24	16010.24	
3.0	706.05	5.0	279.23	284.23	
4.0	181.04	5.0	73.05	78.05	
5.0	86.52	5.0	34.91	39.91	8.74
6.0	53.64	5.0	21.64	26.64	10.54
7.0	38.89	5.0	15.69	20.69	4.99
8.0	30.60	5.0	12.35	17.35	
9.0	25.38	5.0	10.24	15.24	3.8917
10.0	21.83	5.0	8.81	13.81	2.98
10.88	19.62	5.0	7.92	12.92	
11.0	19.26	5.0	7.77	12.77	
15.0	13.64	5.0	5.50	10.5	2.02
20.0	10.56	5.0	4.26	9.26	1.66
40.0	6.73	5.0	2.71	7.71	1.92
60.0	5.550	5.0	2.24	7.24	
80.0	4.95	5.0	1.96	6.96	
100.0	4.56	5.0	1.83	6.83	1.92

$V_{(OH)AITSPc}$ = volumen de solución de la molécula sonda necesario para preparar mezclas gelificantes con tal especie en concentración 10^{-4} M. El volumen de TEOS se calcula considerando que la solución comercial es al 98 % de pureza y la densidad es 0.934 g/ml.

Según los valores calculados de la Tabla 2.1, se requieren volúmenes grandes de agua para preparar mezclas que gelifiquen en 1 o 2. Por eso se decidió preparar aquellas mezclas que se predice gelificarán a tiempos mayores de 3.0 horas. Las propiedades espectroscópicas de la molécula de (OH)AITSPc como una "sonda" permiten analizar la influencia de los parámetros experimentales, como la relación $R = [\eta_{H_2O}/\eta_{TEOS}]$, las concentraciones de ácido $[H^+]$, del macrociclo, [(OH)AITSPc] y de la atmósfera en el proceso de gelificación y propiedades de los xerogeles obtenidos. Pero la sobre todo se utiliza a la especie (OH)AITSPc para determinar las condiciones de obtención de monolitos transparentes y resistentes con moléculas macrocíclicas atrapadas en sus poros. Para eso se realiza el seguimiento por espectroscopia UV-vis de la especie (OH)AITSPc, especialmente de su banda Q_{II} (a 681 nm, Figura 2.4), en mezclas gelificantes con diferente composición $X = [TEOS:H_2O:HCl:(OH)AITSPc]$.

2.5- Parte experimental

La hidróxi-tetrasulfoftalocianina de aluminio, (OH)AITSPc, se preparó según los trabajos originales de Weber y Busch [229, 230] a partir de ácido 4-sulfoftálico, cloruro de aluminio, urea, cloruro de amonio y molibdato de amonio como catalizador y a reflujo en nitrobenceno. Una vez purificada y caracterizada la especie (OH)AITSPc, y con el fin de determinar la influencia de varios factores en el proceso de gelificación se practican las siguientes variantes a la inserción del macrociclo:

- Se obtiene la curva de calibración de la banda de máxima absorción (Q_{II}) de la especie (OH)AITSPc para determinar el intervalo de concentración adecuado en el que es posible utilizarla sin que sufra agregación.
- Se realizan pruebas preliminares a celda abierta y cerrada para el efecto de una evaporación rápida sobre la calidad de los materiales obtenidos.
- El efecto del agua se analiza preparando mezclas con $[TEOS:H_2O:HCl:(OH)AITSPc] = [1:H_2O:10^{-3}:10^{-4}]$, manteniendo la concentración de (OH)AITSPc constante en 1.88×10^{-5} M y variando la cantidad de agua entre 5.55 y 86.52 moles (Tabla 2.1).
- El efecto de la acidez [HCl] fue estudiado al preparar muestras con $[TEOS:H_2O:HCl:(OH)AITSPc] = [1:19.6:HCl:10^{-4}]$ donde la concentración de la especie (OH)AITSPc se mantiene constante en 1.88×10^{-5} M y la concentración del ácido clorhídrico usado como catalizador fue 1.0, 0.5, 0.25, 0.1, 0.01 y 0.001 M.
- Para determinar la influencia de la concentración del macrociclo metálico (OH)AITSPc se prepararon mezclas con $[TEOS:H_2O:HCl:(OH)AITSPc] = [1:19.6:10^{-3}:(OH)AITSPc]$, donde la concentración del macrociclo varía de 10^{-2} a 0.5×10^{-4} M.

Las mezclas gelificantes se colocan en celdas de plástico, se cubren con papel *parafilm* y se sigue su evolución por espectroscopia UV-visible durante todo el proceso. Después de que los geles inician su contracción y se despegan de las paredes de la celda, se hacen pequeñas perforaciones al *parafilm* para secar a temperatura ambiente por 3 semanas. Posteriormente se secan a 70°C por tres días y a 120°C por un día. Los monolitos finalmente obtenidos se analizan por adsorción de N_2 , microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X de polvos y espectroscopias, UV-vis, NIR, FTIR y de fluorescencia

2.6- Resultados y discusión

En el espectro UV-vis de la especie Al(OH)TSPc en disolución acuosa (Fig 2.4) se observan la banda de Soret en 343 nm, dos bandas menores en 613 nm (Q_{IV}) y 647 nm (Q_{III}) y la banda de máxima absorbencia en 679 nm (Q_{II}). Estas bandas se atribuyen a transiciones tipo $\pi-\pi^*$ de la especie (OH)AITSPc en forma monomérica. Las bandas del espectro UV-vis de disolución acuosa de (OH)AITSPc conservan su forma y posición en el intervalo de concentraciones de 1.16×10^{-5} a 4.64×10^{-5} M (Figuras 2.7 y 2.8), es decir que obedecen la Ley de Beer en dicho intervalo. La estabilidad de la forma monomérica de la (O)AITSPc y sus propiedades luminiscentes nos llevaron a elegirla *sonda* para establecer las condiciones adecuadas de atrapamiento en xerogel de sílice. Pruebas preliminares demostraron la inmiscibilidad de los volúmenes de H_2O y TEOS utilizados y calculados según la ecuación 2.2 (tabla 2.1) para preparar mezclas que se predice gelificarán en (t_g) 3, 4, 80 y 100 horas, aún después de un período largo de agitación. Por lo anterior decidimos acotar el intervalo para mezclas con un t_g esperado entre 5 y 60 horas (Tabla 2.1). A continuación se prepararon mezclas gelificantes con relación molar $1:20:10^{-3}:10^{-3}$ ó 10^{-4} de TEOS: H_2O :HCl:(OH)AITSPc colocadas en celdas que se mantuvieron en celdas abiertas o cerradas con papel *parafilm*. En estos experimentos se determinó que el proceso de formación dura aproximadamente 1044.5 horas, tanto en celda abierta como cerrada.

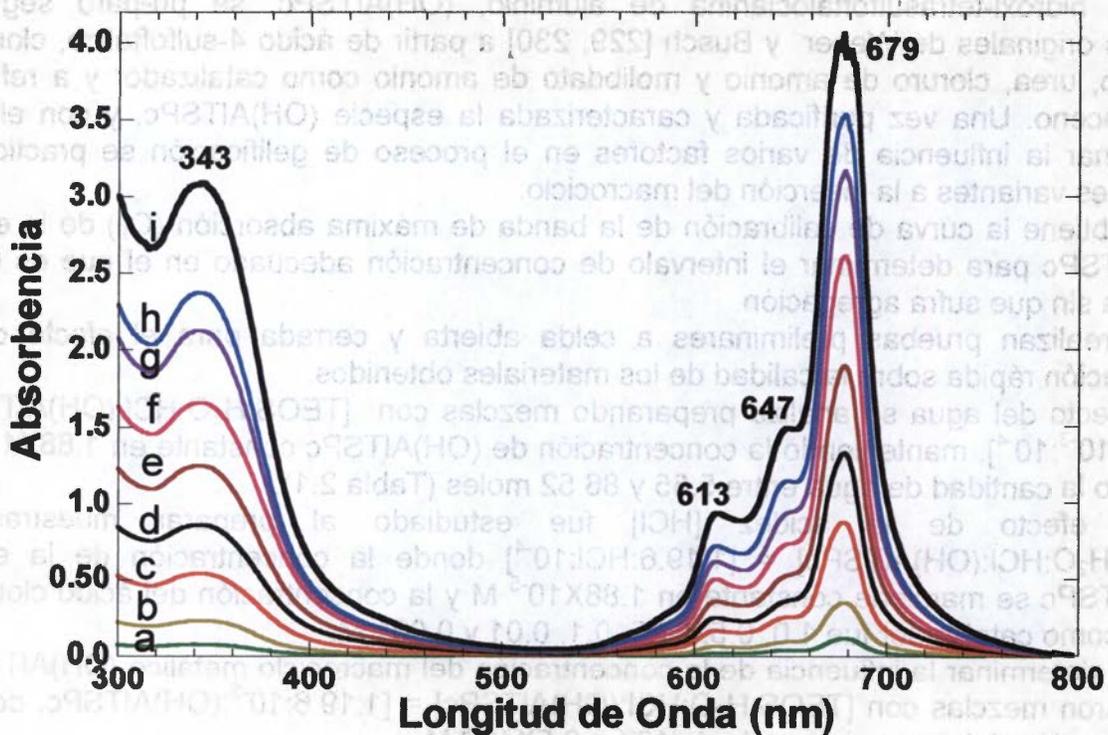


Figura 2.7. Espectros UV-vis de (OH)AITSPc a las concentraciones molares a) 1.16×10^{-5} M, b) 2.32×10^{-5} M, c) 6.96×10^{-5} M, d) 9.3×10^{-5} M, e) 1.39×10^{-4} M, f) 1.86×10^{-4} M, g) 2.32×10^{-4} M, h) 3.48×10^{-4} M y i) 4.64×10^{-4} M.

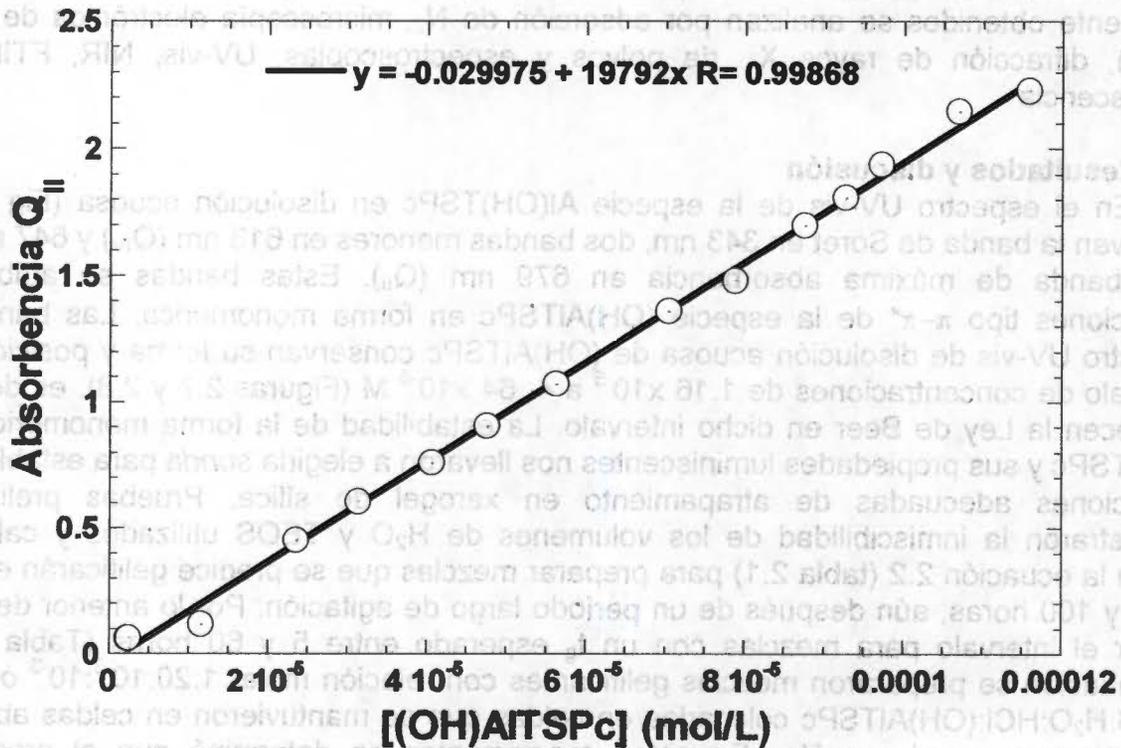


Figura 2.8. Intensidad de absorbancia de la banda Q_{II} vs. concentración de (OH)AITSPc.

Cuando la molécula de (OH)AITSPc se encuentra en mezcla gelificante la banda Q_{II} se desplaza a 681 nm, lo que se debe a la disminución de polaridad de medio ambiente químico. La evolución de gráfica los geles preparados con concentraciones 10^{-3} y 10^{-4} M de (OH)AITSPc (Fig. 2.9) y colocados en celda abierta es muy similar en ambos casos, observándose el decaimiento de absorbencia de la banda Q_{II} al principio, para después mantenerse relativamente al final del proceso.

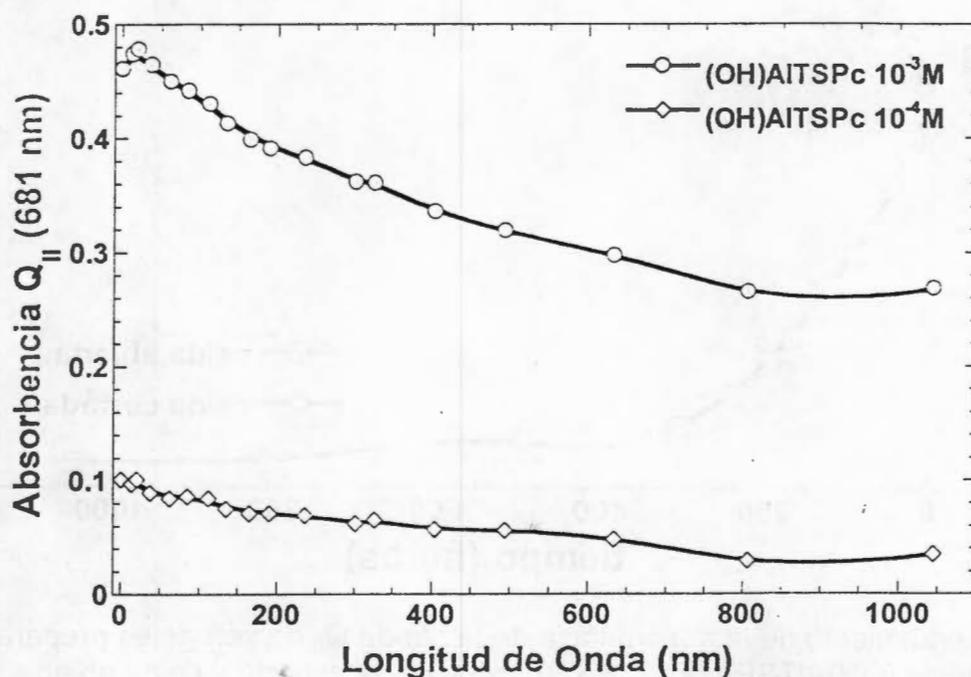


Figura 2.9. Gráfica de la absorbencia de la banda Q_{II} vs. tiempo (en horas) de los geles preparados con disolución 10^{-3} M o 10^{-4} M de (OH)AITSPc en celdas abiertas.

Sin embargo, en el proceso a celda cerrada la absorbencia Q_{II} aumenta hasta mantenerse constante al final del proceso (Fig. 2.10). Este aumento de absorbencia puede deberse a que el etanol producido por la hidrólisis del TEOS disminuya la polaridad de la mezcla gelificante y al cambio viscosidad durante la transición líquido a sólido durante el proceso de formación del gel. En las muestras en celda abierta (Figuras 2.9 y 2.10) la rápida evaporación del líquido altera la polaridad de la mezcla, acelera la contracción del gel formado lo que propicia las interacciones del macrociclo y la matriz del gel y la formación de agregados. Por eso las subsecuentes preparaciones se colocaran en celdas cerradas.

A partir de mezclas gelificantes con la relación molar $[1:H_2O:10^{-3}:10^{-4}]$ y una cantidad de agua que varia de 5.55 a 86.52 mol, por mol de TEOS (tabla 2.1) se obtienen sólidos con características muy diferentes. Aun después de un largo período de agitación, la mezcla con relación $R = 5.55$ de agua y TEOS, no se mezcla correctamente, obteniéndose un polvo heterogéneo y opaco a partir de ella. Aunque con la relación $R = 6.73$ se logró homogeneizar la mezcla gelificante y seguir la evolución del proceso de gelificación, el gel resultante fue totalmente opaco y quebradizo. En la gráfica del seguimiento de los xerogeles preparados con las diferentes relaciones $R = \eta_{H_2O}/\eta_{TEOS}$ (Fig. 2.11) se observa que la absorbencia de la banda Q_{II} es fuertemente alterada por el ambiente químico inmediato y no hay una tendencia clara. Sin embargo, en el caso de los xerogeles preparados con las relaciones $R = 10.6$ y 21.8 , las variaciones de absorbencia son menos drásticas.

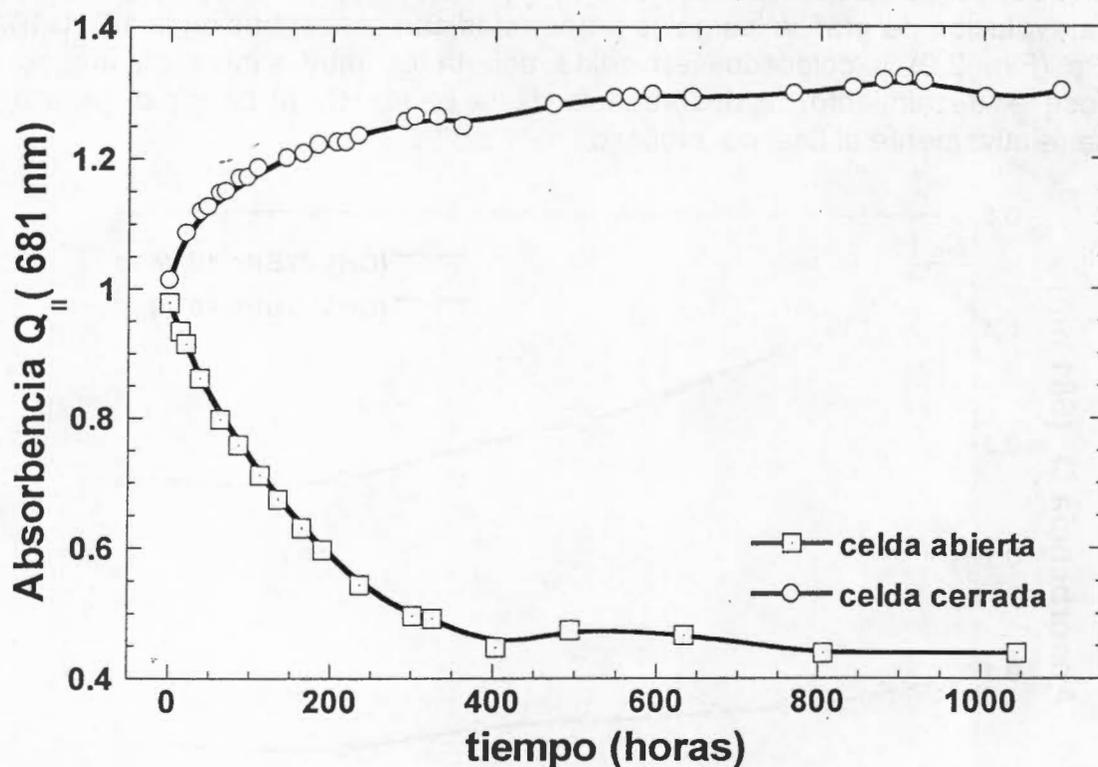


Figura 2.10. Seguimiento de la absorbancia de la banda Q_{II} de xerogeles preparados con la especie $(OH)AITSPc$ ($2.5256 \times 10^{-4} M$) a celda cerrada y celda abierta.

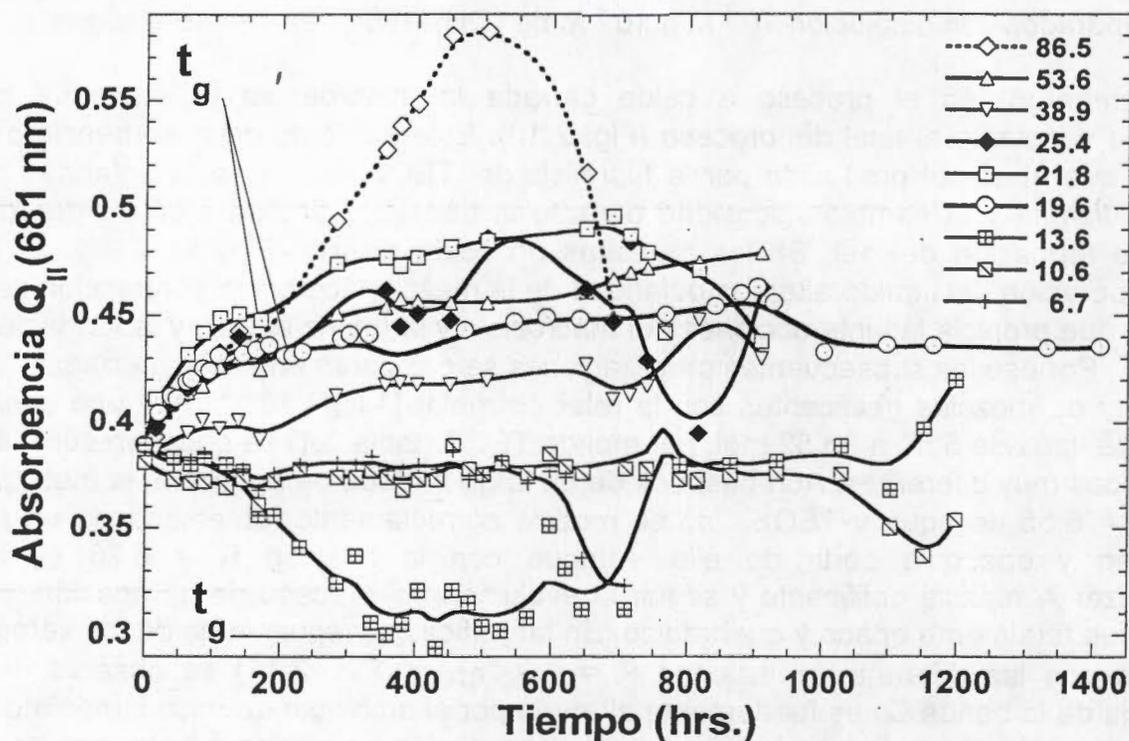


Figura 2.11. Gráfica de la absorbancia de la banda Q_{II} contra tiempo (en horas) de la especie $(OH)AITSPc$ atrapada en geles monolíticos preparados con diferente relación R .

En la figura 2.12 se presentan fotografías de los sólidos obtenidos a partir de mezclas en las que la relación R vale 86.5, 53.6, 24.4, 19.6, 13.6 y 10.6. En tales imágenes se observa que a mayor cantidad de agua utilizada menor tamaño del xerogel final. Al realizar las preparaciones anteriores descubrimos que con la mezcla de 15.2 mL de H₂O y 9.6 de TEOS, ($R = \eta_{H_2O}/\eta_{TEOS} = 19.62$, Figura 2.12d), con un tiempo de gelificación predicho de 10.88 hs (Eq. 2.2), se obtienen los xerogeles monolíticos más transparentes y resistentes.

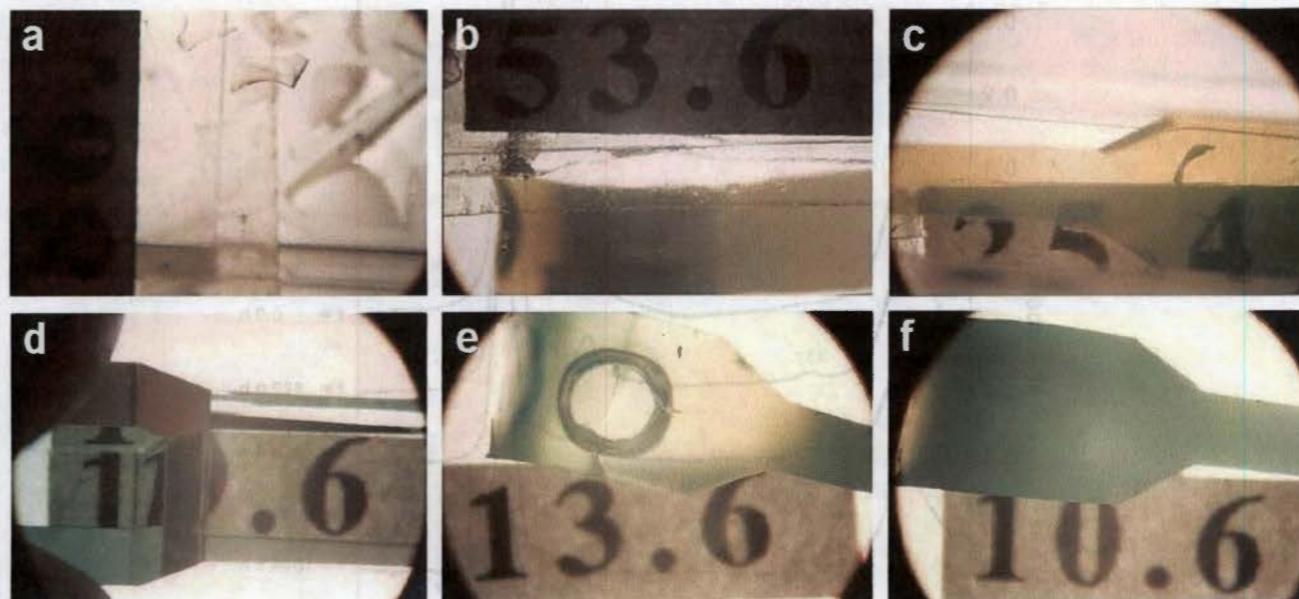


Figura 2.12 Fotografías con microscopio (x30) de los monolitos obtenidos a partir de mezclas gelificantes con $R = \eta_{H_2O}/\eta_{TEOS}$: a) 86.5, b) 53.6, c) 24.4, d) 19.6, e) 13.6 y f) 10.6.

En la gráfica del seguimiento por UV-vis del gel preparado con (OH)AITSPc $R = 19.6$ (Fig 2.13) se observa que la forma de los espectro se mantiene durante todo el proceso y hasta que se obtiene el xerogel monolítico final (Fig 2.12d). Pero la banda de máxima absorbencia en 681 nm (Q_{II}) cambia de intensidad, seguramente por los cambios de viscosidad y las interacciones tipo puentes de hidrógeno entre el complejo macrocíclico y los grupos Si-OH de la matriz del gel. Solo después que el gel se separa de las paredes de la celda y se seca a temperatura ambiente (1044.5 h) ocurren cambios mayores. El espectro UV-vis del xerogel seco presenta una banda adicional en 710 nm, posiblemente debida a protonación reversible de los nitrógenos aza o puente de la ftalocianina. Así mismo se observa una banda a 647 nm, atribuida a la formación de dímeros μ -OXO y una nueva banda en 432 nm, que se atribuye a interacciones entre macrociclos muy próximos. Estas señales sugieren la existencia de varios moléculas de (OH)AITSPc atrapados en cada poro del gel, las cuales pueden formar dímeros acoplados por las caras opuestas a los ligates axiales. Además, el ambiente cerrado aumenta la posibilidad de interacciones, sobre todo de tipo puente de hidrógeno entre los macrociclos y los grupos Si-OH del gel. Al final del proceso ocurre una gran contracción del gel y que conduce a obtener sólidos con un tamaño de 1/10 del volumen inicial de la mezcla gelificante.

La gráfica de absorbancia de las bandas Q_{II} (a 681 nm) de los xerogeles obtenidos a partir de diferente relación $R = \eta_{H_2O}/\eta_{TEOS}$ (Fig. 2.14) se observa que la máxima absorbencia ocurre cuando las mezclas gelificantes se preparan con una relación R en el intervalo de

10.6 a 21.8, que corresponde al intervalo de mayor transparencia observado (Fig. 2.12), y con un valor máximo predicho según la forma de la gráfica $R = 17.5$. La anterior gráfica sugiere que la mayor transparencia se logra precisamente cuando se utilizan relaciones con $R < 21.8$ porque en tales condiciones la molécula de (OH)AITSPc se encuentra mejor disuelta y al parecer sus absorciones sufren menos interferencia o atenuación.

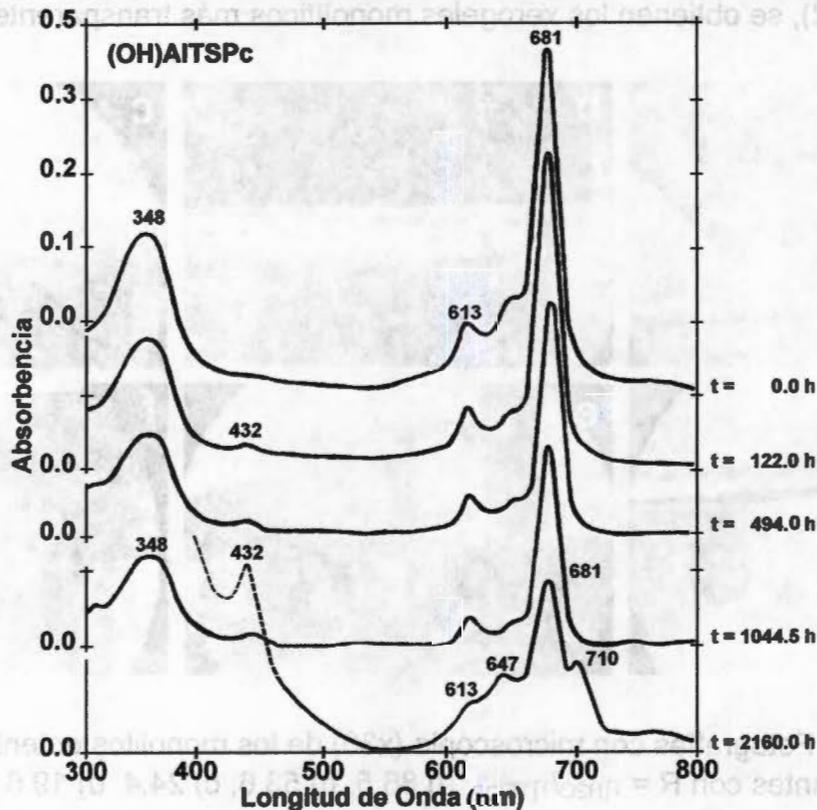


Figura 2.13. Seguimiento por espectroscopia UV-Visible del gel monolítico preparado con la especie (OH)AITSPc y la relación molar $R = [\eta_{H_2O}/\eta_{TEOS}] = 19.6$.

Debido a que las anteriores muestras se prepararon con 10^{-4} mol/L de (OH)AITSPc y diferente relación $R = \eta_{H_2O}/\eta_{TEOS}$, las diferencias de absorbencia de las bandas Q_{II} de los en la figura 2.14 se deben a diferentes grados de interacción del macrociclo con la matriz de sílice o a absorciones interferentes debidas al tamaño de los agregados de partículas secundarias de sílice que provocan la opacidad de los geles. La mejor calidad de los materiales y la mayor transparencia observada coincide con la mayor absorbencia de las bandas Q_{II} de los complejos de (OH)AITSPc atrapada en los geles preparados con diferente relación R . En los anteriores experimentos esto ocurre con la relación $R = 19.6$, por lo que se decide utilizarla para los experimentos posteriores.

La presencia de un ácido como catalizador de la hidrólisis y condensación de las mezclas gelificantes produce xerogeles transparentes, pero su concentración modifica apreciablemente el tiempo de obtención del gel. En nuestros experimentos observamos que el aumento de concentración del ácido reduce el tiempo de gelificación, pero produce materiales más quebradizos. En la gráfica de la figura 2.15 se observa la evolución de la absorbencia de la banda Q_{II} durante el proceso de gelificación (con el tiempo en horas) y hasta que los geles se separan de las paredes de la celda. En esta gráfica descubrimos que las muestras preparadas con disolución 0.235 M de HCl son más transparentes, resistentes y la absorbencia de la banda Q_{II} no cambia mucho, como con otras concentraciones de HCl.

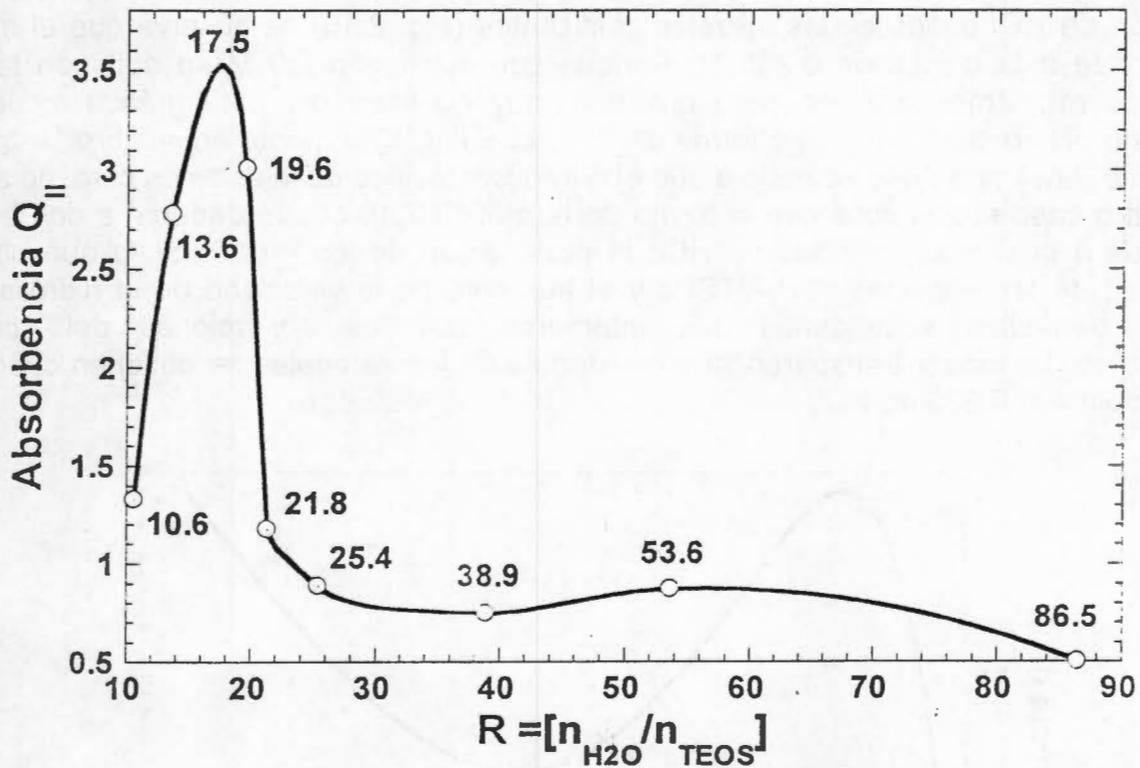


Figura 2.14. Gráfica de la absorbancia de la banda Q_{II} (680 nm) de la especie (OH)AlSiPc en xerogeles preparados con diferente relación $R = [\eta_{H_2O}/\eta_{TEOS}]$.

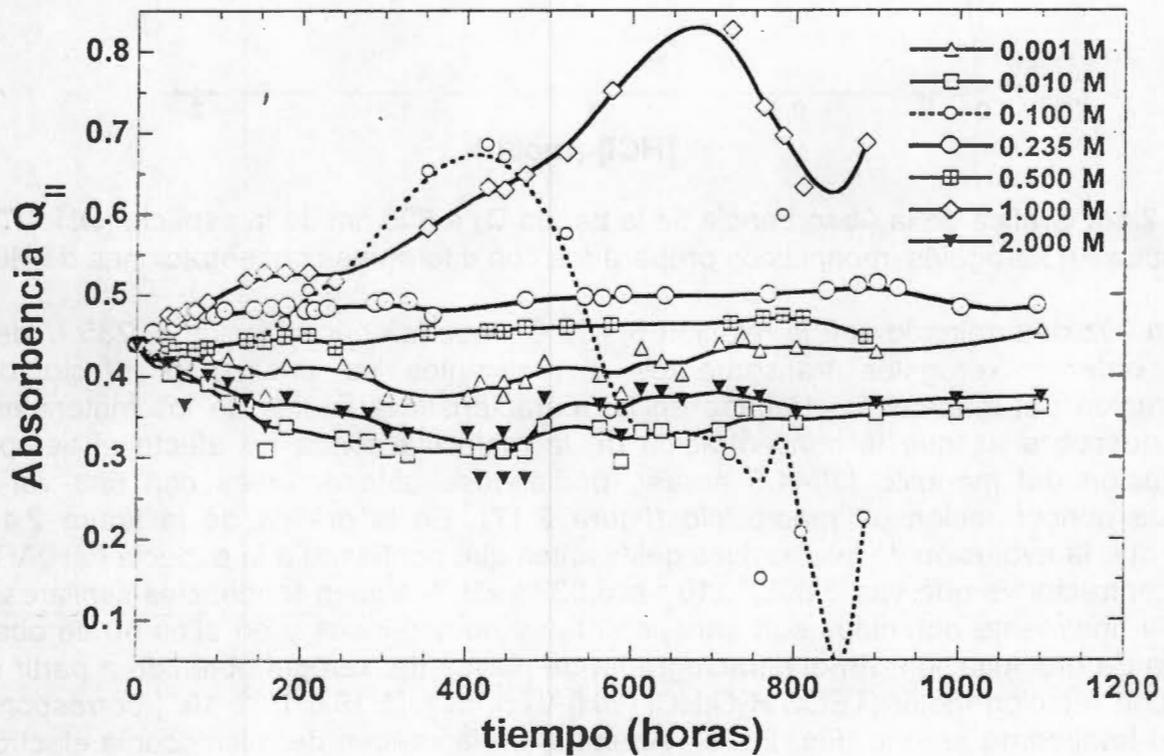


Figura 2.15. Seguimiento de la absorbancia de la banda Q_{II} de la especie (OH)AlSiPc atrapada en xerogeles preparados con diferente concentración de HCl.

En la gráfica de absorbancia de Q_{II} de los xerogeles secos contra concentración de la disolución de HCl usada en las mezclas gelificantes (Fig. 2.16) se observa que el máximo corresponde a la disolución 0.235 M. Aunque con disolución 2.0 M se obtienen también materiales muy transparentes, pero que son muy quebradizos. Esta gráfica recuerda a aquella de pH contra t_g que tiene forma de "S" y que Iler [5] comenta en su libro "la química de la sílice", indicando que se debe a que el punto isoeléctrico de la sílice es cercano a pH 2. En nuestro caso suponemos que la forma de la gráfica 2.16 puede deberse a dos eventos atribuibles a la concentraciones de HCl; la protonación de los grupos *sulfo* que altera la solubilidad de las especies (OH)AITSPc y el aumento de la velocidad de la hidrólisis que produce partículas secundarias que interfieren con las absorciones del complejo macrocíclico. La mayor transparencia y resistencia de los xerogeles se obtienen cuando se utiliza disolución 0.235 de HCl.

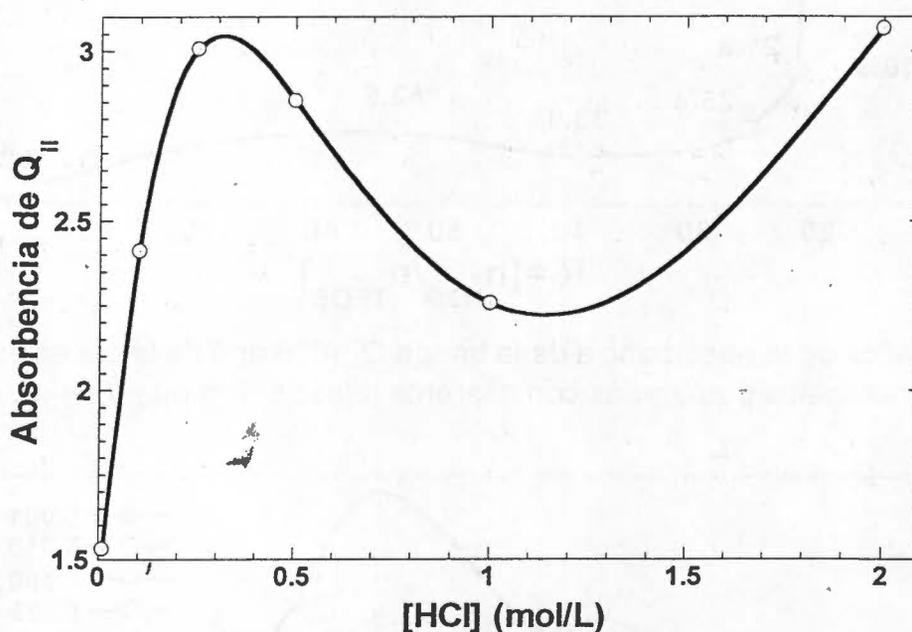


Figura 2.16. Gráfica de la Absorbancia de la banda Q_{II} a 680 nm de la especie (OH)AITSPc atrapada en xerogeles monolíticos preparados con diferentes concentraciones de HCl.

Una vez determinado que la relación $R = 19.6$ y que la concentración 0.235 M de HCl permite obtener xerogeles transparentes y resistentes se analizó el efecto de la concentración del macrociclo atrapado en las características finales de los materiales. Lo que se descubre es que la concentración de la molécula *sonda* no afecta el tiempo de consolidación del monolito (1044.5 horas), pudiéndose obtener geles con una variedad amplia de concentración de macrociclo (figura 2.17). En la gráfica de la figura 2.17 se observa que la evolución de las mezclas gelificantes que contienen a la especie (OH)AITSPc, en concentraciones que van 3.8067×10^{-5} a 5.9326×10^{-4} , siguen tendencias similares. Los xerogeles finalmente obtenidos son transparentes y homogéneos y en ellos no se observa evidencia de precipitación. En el difractograma de polvos del xerogel obtenido a partir de la mezcla con relación molar [TEOS:H₂O:HCl:(OH)AITSPc] = [1:19.6:10⁻³: 10⁻⁴] corresponde a un sólido totalmente amorfo (Fig. 2. 18). Además, en la imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de este mismo xerogel, amplificado 30000 veces (Fig. 2.19) no se aprecian grandes detalles reológicos, como placas o grandes poros, lo que indica que los poros del sólido deben ser inferiores a los 50 nm.

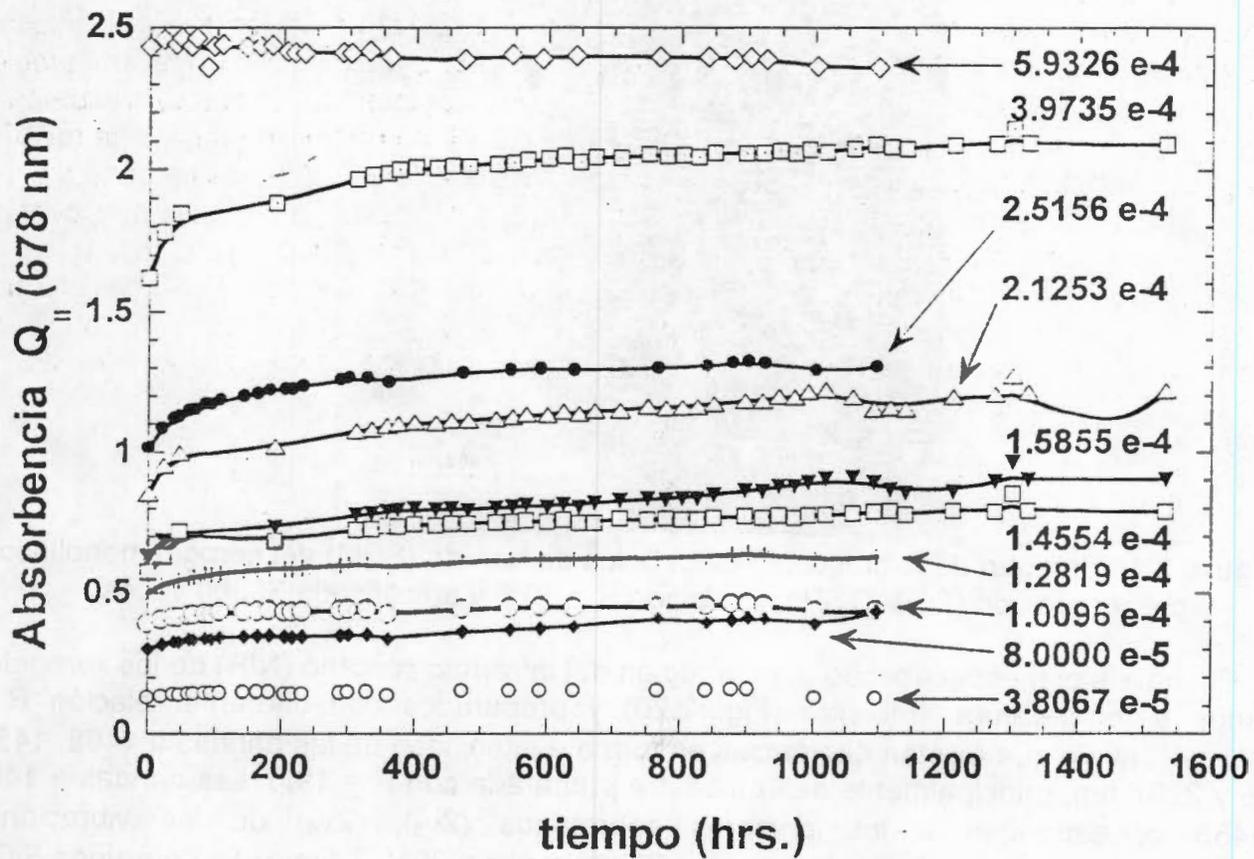


Figura 2.17. Gráfica de la Absorbancia de la banda Q_{II} contra tiempo (en horas) de xerogeles con diferente concentración del macrociclo (OH)AITSPc.

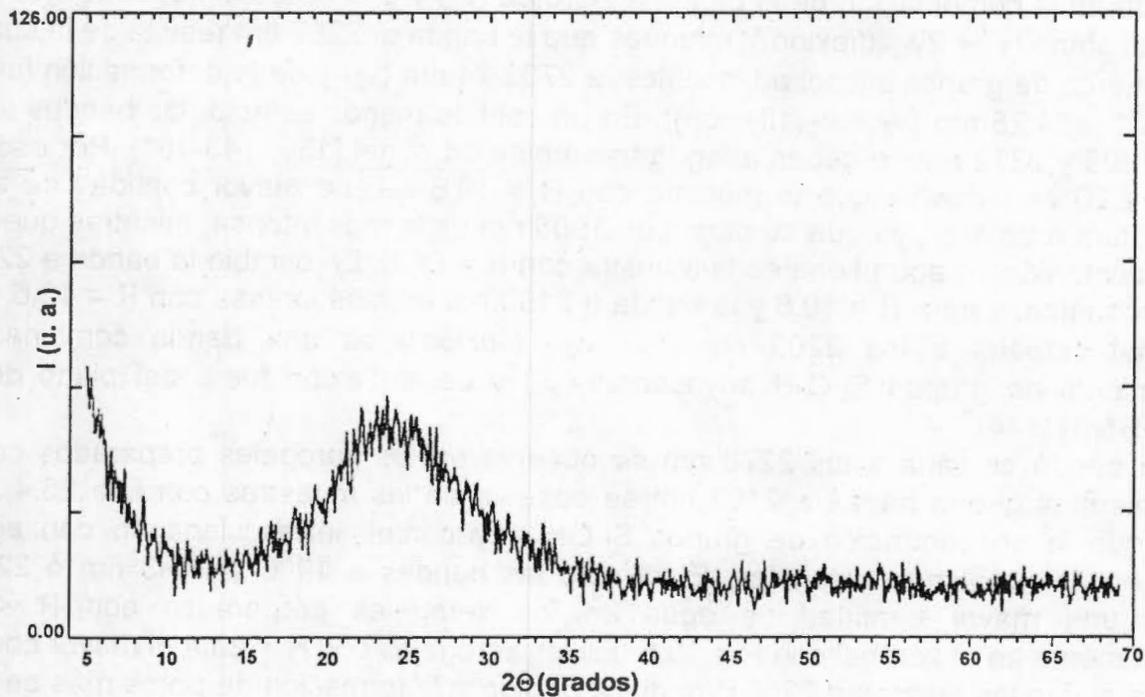


Figura 2.18. Difractograma de rayos X de polvos del xerogel con (OH)AITSPc y R = 19.6.

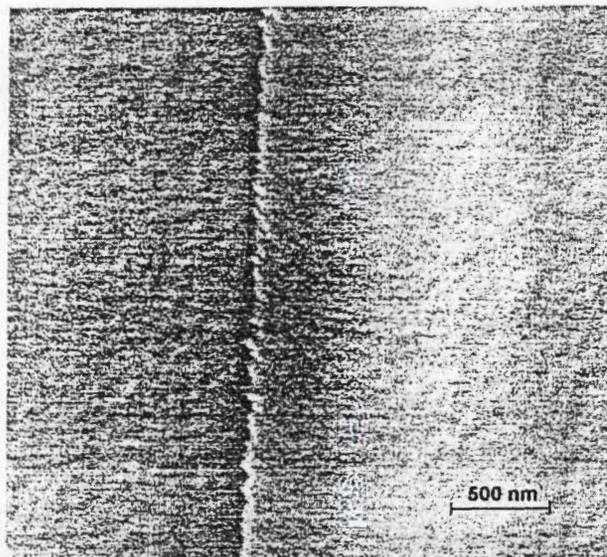


Figure 2.19. Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) del xerogel monolítico preparado con (OH)AITSPc y relación $R = 19.6$ y ampliificada 30000 veces.

El análisis con espectroscopía en la región del infrarrojo cercano (NIR) de los xerogeles secados a temperatura ambiente (Fig. 2.20) y preparados con diferente relación $R = \eta_{H_2O}/\eta_{TEOS}$ revela que existen diferencias en forma e intensidad de las bandas a 1408, 1458, 1906 y 2267 nm, principalmente de la muestra preparada con $R = 19.6$. Las bandas a 1408 y 1458 corresponden a los primeros sobretonos ($2\nu_3$), ($2\nu_4$) de las vibraciones fundamentales de alargamiento de grupos $-OH$ del agua a 2919.7 nm (ν_4) y de grupos $SiOH$ enlazados vía puentes de hidrógeno a 2816.88 (ν_3), respectivamente [130, 143-151]. Es decir que este par de bandas son indicio del volumen de agua. La banda a 1905 nm es resultado de la combinación de la banda a 2816.88 (ν_3) y dos veces la frecuencia de flexión fuera del plano ($\nu_3 + 2\nu_{OH}(\text{flexión})$), mientras que la banda a 2267 nm resulta de la suma del alargamiento de grupos silanol adyacentes, a 2732.24 nm (ν_2) y de la deformación fuera del plano a 11494.25 nm ($\nu_2 + \nu_{OH}(\text{flexión})$). En un sentido menos estricto, las bandas a 1408, 1458, 1905 y 2272 nm se deben al agua físisorbida en el gel [130, 143-151]. Por eso, en la gráfica 2.20 es evidente que la muestra con $R = 19.6$ retiene mayor cantidad de agua a temperatura ambiente, ya que su banda en 1906 nm es la más intensa, mientras que la que menor contenido de agua tiene es la muestra con $R = 86.6$. En cambio la banda a 2272 nm es menos intensa para $R = 19.6$ y la banda a 2193 nm es más intensa con $R = 13.6$ y 10.6. La señal cercana a los 2200 nm ($\nu_2 + \nu_{OH}(\text{flexión})$) es una banda combinada del alargamiento de grupos $Si-O-H$ adyacentes (ν_2) y de la flexión fuera del plano del $O-H$ ($\nu_{OH}(\text{flexión})$) [144].

La banda cercana a los 2270 nm se observa en los xerogeles preparados con $R < 21.3$, mientras que la banda a 2193 nm se observa en las muestras con $R > 25.4$, lo que indica que la concentración de grupos $Si-OH$ adyacentes interaccionando con agua es mayor en estos últimos xerogeles. El cambio las bandas a 1906 y 2193 nm ó 2272 nm indican una mayor cantidad de agua en los xerogeles preparados con $R < 25.4$, principalmente en el xerogel con $R = 19.6$. En los xerogeles con $R < 25.4$ el mayor contenido de agua oculta las bandas a 2200 nm, quizá debido a la formación de poros más pequeños o porque en estas muestras el agua se encuentra más fuertemente retenida por su interacción con el macrociclo y la matriz del gel. Entonces, contrariamente a lo esperado, las muestras preparadas con $R = 58.5$ y 86.6 retienen menor cantidad de agua.

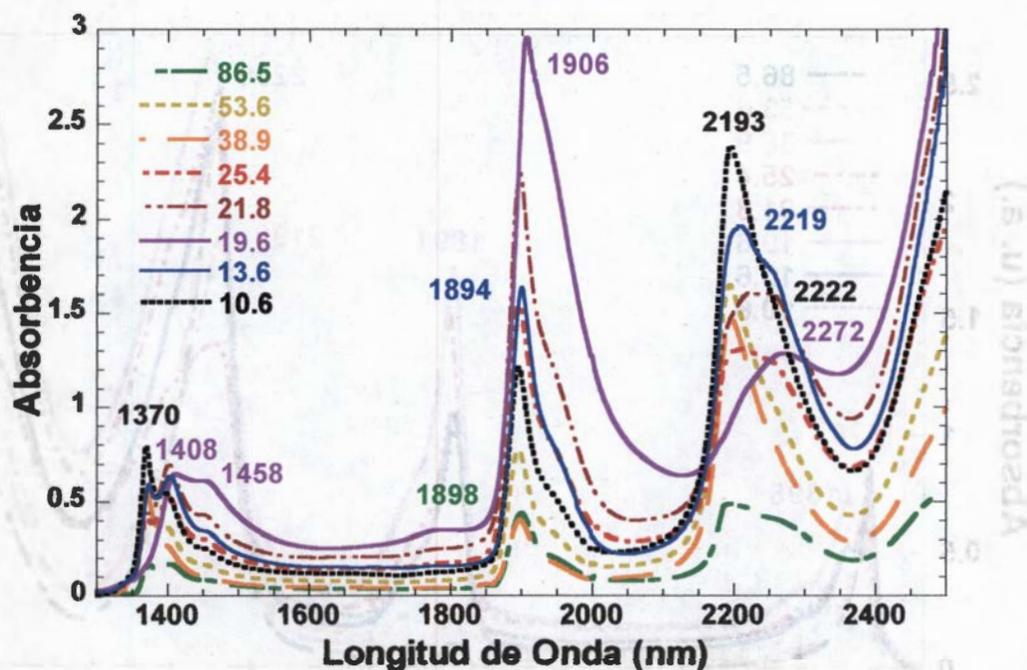


Figura 2.20. Espectro NIR de geles secados a 25°C y preparados con diferente relación R.

En los espectros NIR de los geles secados a 120°C (Fig. 2.21) las bandas atribuidas al agua fisisorbida a 1408, 1458, 1890 y 2272 nm han desaparecido o disminuido en intensidad. En el caso de la muestra con R= 19.6, la banda a 2272 nm es sustituida por la banda a 2201 nm que es la más intensa para los xerogeles preparados con distinta relación R, mientras que la señal a 1906 nm evoluciona hacia una banda a 1891 nm. Así mismo, la banda a 2200 nm de la muestra con R = 86.5 alcanza un máximo al secarla a 120°C, como si la poca agua que contenía ocultara fuertemente a los grupos Si-OH superficiales. Estos cambios indican que, efectivamente, el volumen de agua fisisorbida en los poros oculta la banda a 2200 nm. También es importante observar que salvo las muestras con R = 86.5, 25.4 y 19.6, los espectros de los otros xerogeles casi no cambian al secarlos a 120°C.

En los espectros NIR de las muestras secadas a 225°C (Fig 2.22) se observa que las bandas a 1367 y 1892 cm^{-1} no cambian mucho y son similares en intensidad en todas las muestras, pero esta última es muy sensible a la humedad ambiental que rehidrata rápidamente los geles recién secados. La banda a 1367 nm ($2\nu_2$), asignada al segundo sobretono de la vibración fundamental de los grupos Si-OH, adyacentes, permanece constante en todas las muestras. El notable aumento en la intensidad de la señal combinada a 2188 nm para las muestra con R = 19.6 y 13.6 (Fig. 2.22) indica que la eliminación de la mayoría del agua fisisorbida de los poros del gel permite que el alargamiento de los grupos Si-OH y de flexión de los -OH de la monocapa de agua, directamente unida por puentes de hidrógeno con los Si-OH adyacentes y superficiales, ocurran más libremente. Entonces, podemos afirmar que la concentración de grupos Si-OH es mayor en las muestras preparadas con menor contenido de agua, siendo máxima en el xerogel preparado con R = 19.6. Podría pensarse que el aumento de intensidad de la banda a 2200 cm^{-1} se debe a la hidrólisis tardía favorecida por la temperatura [54, 60] y que produce enlaces Si-OH, pero es improbable que existan grupos Si-OR superficiales remanentes después de un período tan largo de reacción (1145.5 h), sobre todo con tan alto contenido de agua y catálisis ácida.

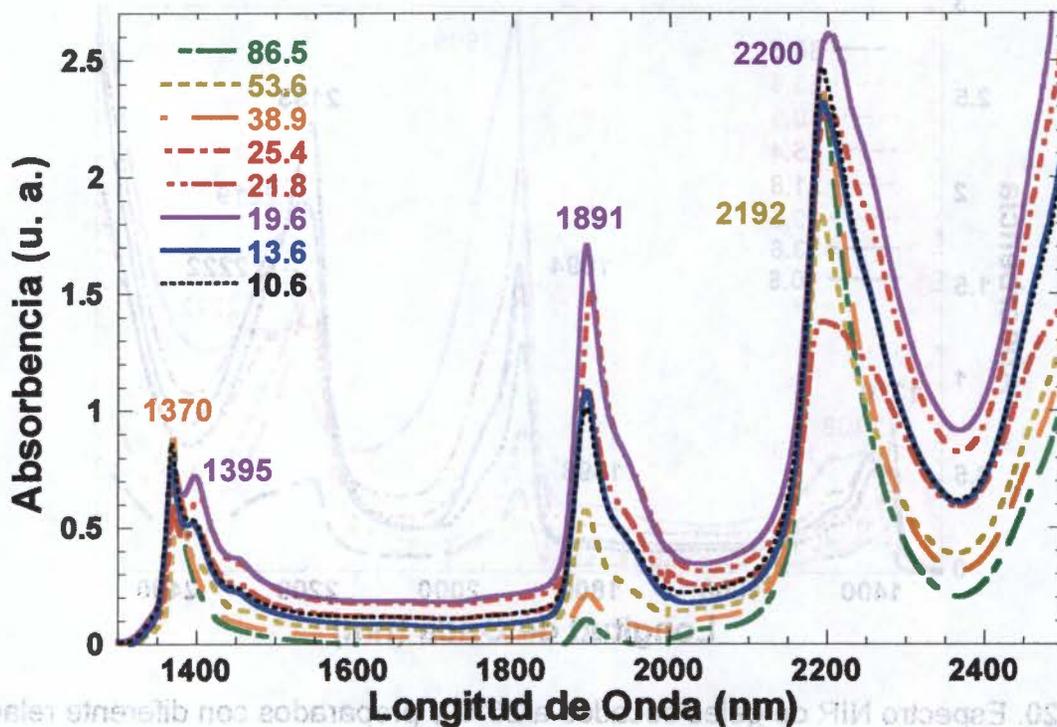


Figura 2.20. Espectro NIR de los xerogeles obtenidos con diferente relación R.

Figura 2.21. Espectros en el infrarrojo cercano (NIR) de los xerogeles obtenidos con diferente relación $R = \eta_{H_2O}/\eta_{TEOS}$ y secados 120°C .

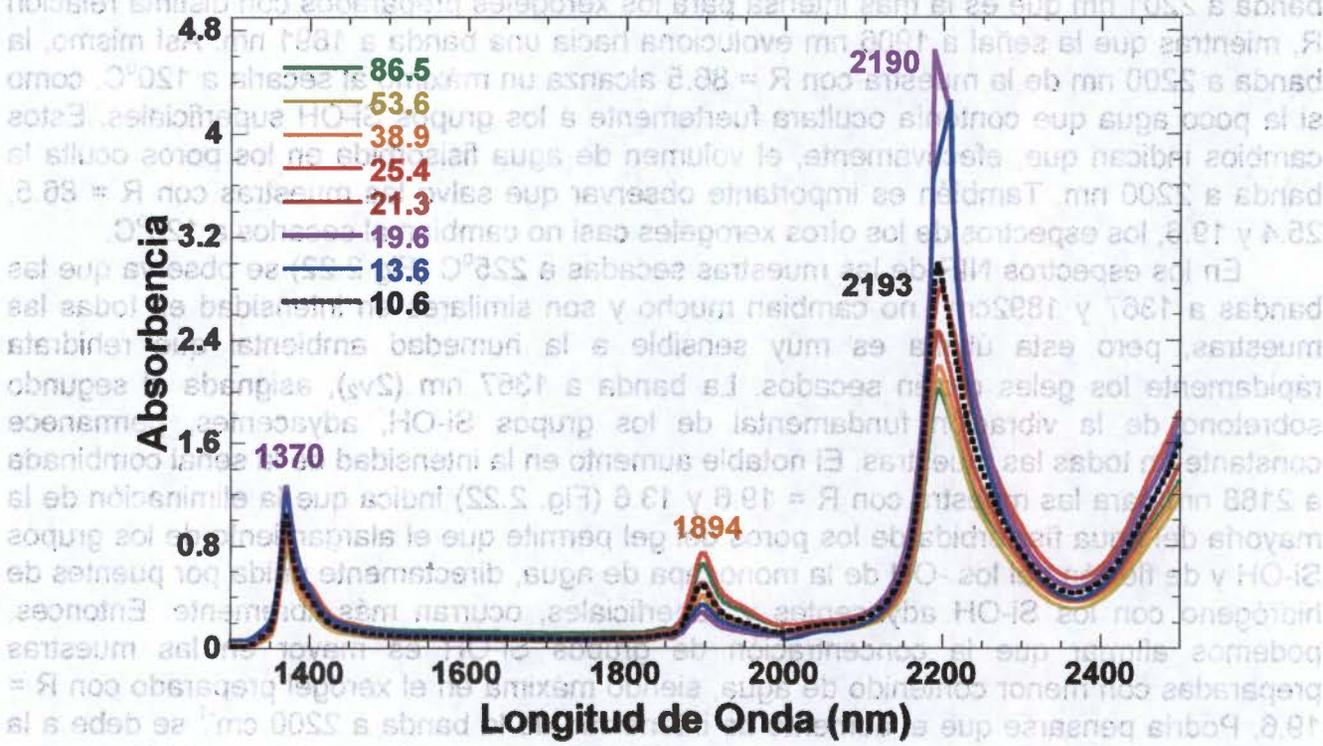


Figura 2.22. Espectro en la región del infrarrojo cercano (NIR) de los xerogeles obtenidos con diferente relación molar $R = \eta_{H_2O}/\eta_{TEOS}$ y secados a 225°C .

Un resultado muy importante se obtiene al permitir que la humedad ambiental rehidrate el xerogel preparado con la relación $R = 19.6$, sin molécula macrocíclica atrapada y secado a 225°C (Fig. 2.23). En la figura 2.23 es evidente que este xerogel tiende a rehidratarse adsorbiendo agua del medio ambiente y tarda aproximadamente 18 horas en saturarse de ella. Los resultados de este experimento indican que la intensidad de las bandas a 1406, 1455, 1899 y 2200-2267 nm se deben al agua fisisorbida en el interior de los poros del gel, la cual provoca que los alargamiento (ν_2 , ν_3) y flexiones (ν_{OH}) de los grupos Si-OH adyacentes y superficiales del gel, a 1370 y 2193 nm, sean inhibidos ó que no se observen claramente. Entonces, para estimar y comparar el número aproximado de grupos Si-OH de los geles deben secarse a mínimo 120°C y analizarse obtener rápidamente sus espectros NIR. Este mismo experimento revela que con la relación molar $R = 19.6$ se obtienen xerogeles transparentes, resistentes y con poros que permiten la rehidratación ó adsorción de otros disolventes, lo que es muy importante para las aplicaciones en sensores o catálisis.

Los resultados anteriores indican que una gran población de grupos Si-OH, adyacentes y superficiales, permite la formación de una monocapa de agua más extensa sobre ellos, que a su vez interacciona vía puentes de hidrógeno con un mayor volumen de agua. Como Wallace, Hench y Klein afirman [121, 124, 125] la monocapa de agua se forma de tal manera que cada molécula de agua interacciona vía puente de hidrógeno con al menos dos grupos *silanol* y las capas subsecuentes permanecen con mayor movilidad. Como descubrimos, las muestras preparadas con $R < 25.4$ retienen un mayor volumen de agua (Fig. 2.20) y las que manifiestan al final un mayor número de grupos Si-OH y superficiales (Fig. 2.22). Este resultado sugiere que tales cantidades de agua (R entre 10.6 y 25.4) son las más adecuadas para la formación del gel en torno a la molécula macrocíclica solvatada.

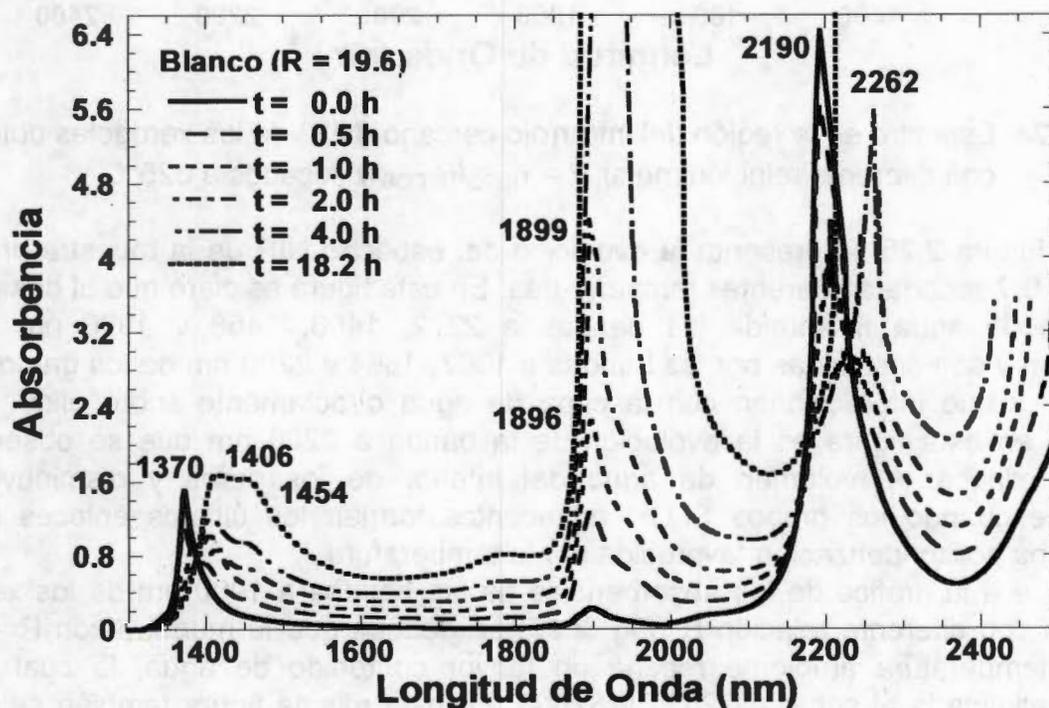


Figura 2.23. Seguimiento por espectroscopia NIR del proceso de rehidratación del xerogel preparado con la relación $R = 19.6$, sin molécula sonda (blanco) y secada a 225°C .

Después de secar los geles a 335°C se observa (Fig. 2.24) que la forma de los espectros es muy similar, pero las bandas a 1368 y 2195 nm, debidas a los grupos Si-OH adyacentes son más intensas para los geles preparados con R = 19.6 y son mínimas para aquellos preparados con 86.5, 53.6 y 38.9. Es decir, que la población de grupos Si-OH, adyacentes es mayor para los xerogeles preparados con R < 25.4 y es máxima cuando R = 19.6. La drástica disminución de la banda a 2188 nm, que evoluciona hacia la banda a 2193, nm al calentar de 225°C a 325°C nos indica que la temperatura provoca la formación de nuevos enlaces siloxano, Si-O-Si a costa de la condensación de grupos Si-OH adyacentes.

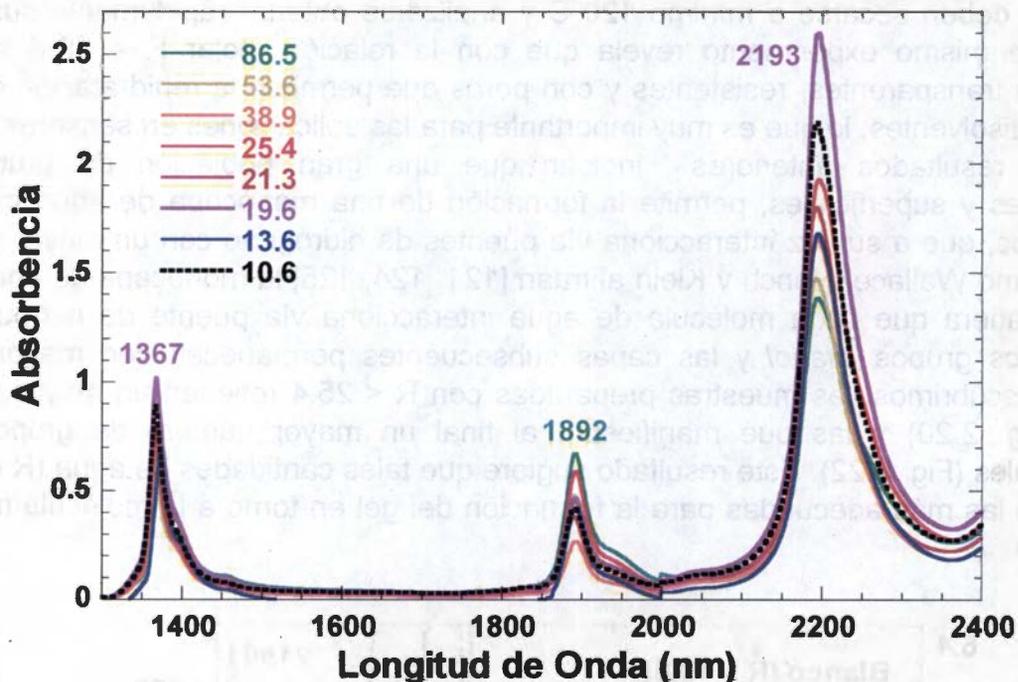


Figura 2.24. Espectro en la región del infrarrojo cercano (NIR) de los xerogeles obtenidos con diferente relación molar $R = \eta_{H_2O}/\eta_{TEOS}$ y secados a 325°C.

En la Figura 2.25 se presenta la evolución del espectro NIR de la muestra preparada con R = 19.6 y secada a diferentes temperaturas. En esta figura es claro que al desaparecer el volumen de agua físisorbida las bandas a 2272, 1408, 1458 y 1906 nm también desaparecen y son sustituidas por las bandas a 1367, 1894 y 2200 nm de los grupos Si-OH adyacentes y que interaccionan con la capa de agua directamente sobre ellos. Lo más interesante en esta figura es la evolución de la banda a 2200 nm que se observa más intensa al eliminar el volumen de agua del interior de los poros y disminuye hasta estabilizarse cuando los grupos Si-OH adyacentes forman los últimos enlaces siloxano mediante una policondensación favorecida por la temperatura.

En base a la gráfica de las absorbancias de las bandas a 1900 nm de los xerogeles preparados con diferente relación R (Fig. 2.27) se deduce que la muestra con R = 19.6 y secada a temperatura ambiente retiene un mayor contenido de agua, la cual es más fácilmente eliminada al secar a 225°C y 325°C. En esta misma figura también se observa que el calentamiento provoca solo pequeños cambios en el contenido de agua en las muestras que se preparan con R > 38.9, lo que nos indica que estos sistemas retienen una baja cantidad de agua, pero que una vez secos la reabsorben solo levemente.

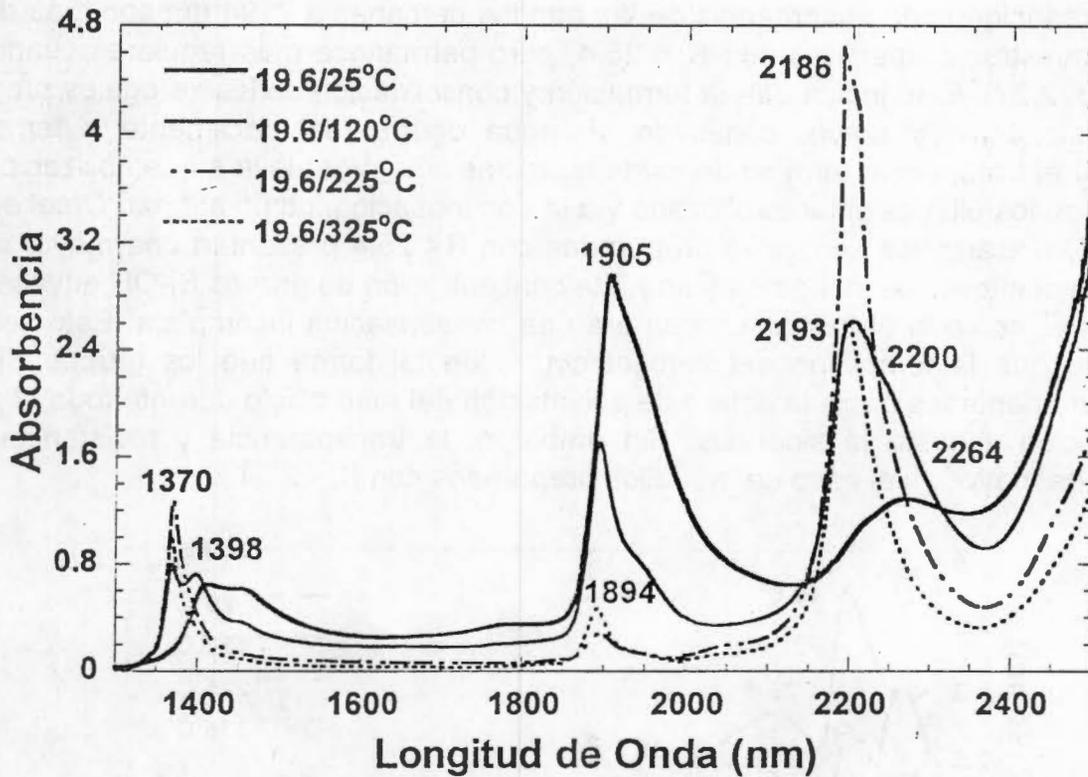


Figura 2.25. Espectro en la región del infrarrojo cercano (NIR) de los xerogeles obtenidos con diferente relación molar $R = 19.6$ y secados a 25°, 120, 225 y 325°C.

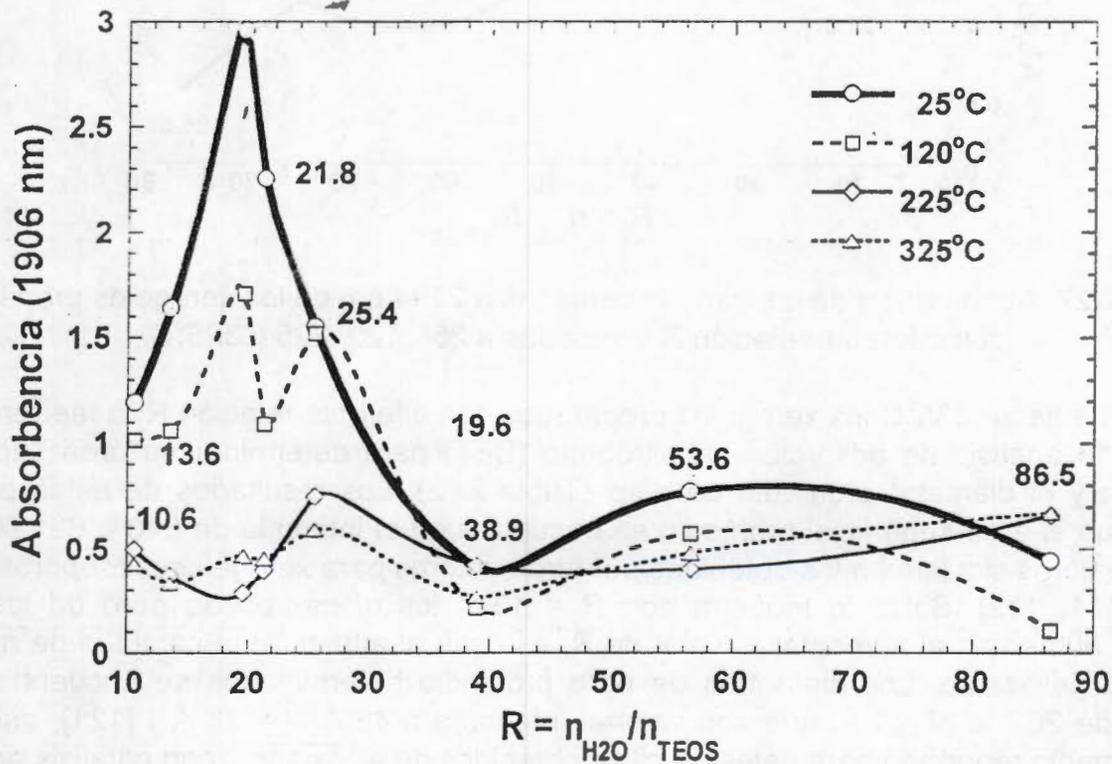


Figura 2.26. Gráfica de la absorbancia de las bandas a 1906 nm de los xerogeles obtenidos con diferente relación molar R y secados a 25°, 120, 225 y 325°C.

Las variaciones de absorbencia de las bandas cercanas a 2194 nm son más drásticas para las muestras preparadas con $R < 25.4$, pero permanece más regular cuando R es mayor (Fig. 2.27). Esto indica que la formación y consolidación de los xerogeles preparados con catálisis ácida y mayor contenido de agua ocurre más fácilmente a temperatura ambiente y el tratamiento térmico de estas muestras sólo promueve su estabilización por la formación de los últimos enlaces siloxano vía la condensación, como afirman Orcel *et al.* [53, 54, 64]. Al contrario, los xerogeles preparados con $R < 25.4$ presentan una mayor cantidad de agua en el interior de sus poros y una alta concentración de grupos Si-OH adyacentes en su superficie, como si al formarse ocurriera una condensación incompleta. Esto se explica suponiendo que la formación del xerogel ocurre de tal forma que los grupos Si-OH se encuentran orientados hacia la esfera de solvatación del macrociclo durante todo el proceso de gelificación y hasta la sinéresis. Sin embargo, la transparencia y resistencia de los xerogeles es mayor en el caso de aquellos preparados con $R < 25.4$.

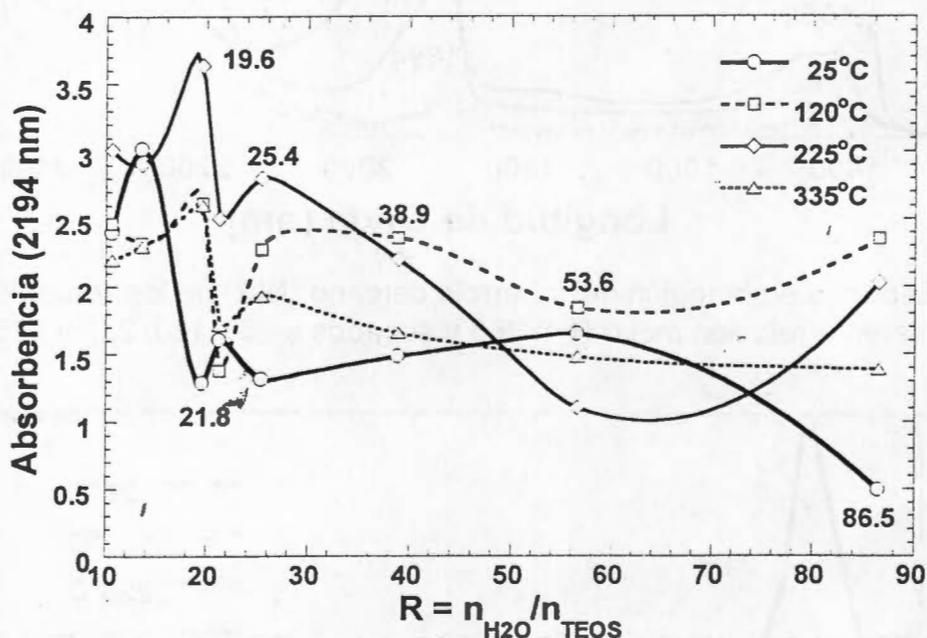


Figura 2.27. Absorbencia de las bandas cercanas a 2194 nm de los xerogeles preparados con diferente relación R y secados a 25°, 120, 225 y 325°C.

Después de secar 335°C los xerogeles preparados con diferente relación R , a se realizaron pruebas de análisis de adsorción de nitrógeno (BET) para determinar su área superficial específica y el diámetro promedio de poro (Tabla 2. 2). Los resultados de estas pruebas indican que el área superficial promedio se encuentra en el intervalo de 540 a 631.90 m²/g, que son valores similares a los obtenidos por otros autores para xerogeles mesoporosos [41, 52, 53, 111, 112]. Salvo la muestra con $R = 13.6$, los diámetros de poro de las otras muestras aumentan al aumentar el valor de R , es decir al aumentar la cantidad de agua en la mezcla gelificante. Los diámetros de poro promedio determinados se encuentra en el intervalo de 26.8 a 38.96 Å, que son valores inferiores a 46 Å ($r = 23$ Å) [121], que es el valor promedio reportado para geles de sílice obtenidos de alcóxidos y con catálisis ácida. El menor diámetro (26.8 Å) y volumen de poro (0.392 cm³/g) se obtienen con $R = 19.6$, que es la muestra más transparente, resistente, la que retiene un mayor volumen de agua libre y la que presenta una mayor concentración de grupos silanol en la superficie de sus poros.

Tabla 2.2: Resultados de adsorción de nitrógeno sobre algunas de las muestras

$R = \eta_{H_2O}/\eta_{TEOS}$	t_g teórico (h)	t_g exp. (h)	ϕ_{poro} (Å)	Área (m ² /g)	V_{poro} (cm ³ /g)
86.5	5.0	170			
53.6	6.0	173			
38.9	7.0	177	38.96	581.96	0.5669
25.4	9.0	193	35.08	631.90	0.554
21.8	10.0	171	30.47	560.00	0.4268
19.6	1.1	217	26.80	585.00	0.392
13.6	15	213	33.63	540.00	0.450
10.6	20	284			
6.7	40	357			

En base a los tiempos de gelificación determinados para cada uno de los preparados con diferente relación R podemos trazar una gráfica similar a la de Gottardi [410]. En la Figura 2.28 presentamos la gráfica de $\log(\eta_{H_2O}/\eta_{TEOS})$ vs $\log(t_g)$ trazada con nuestros datos y la comparamos con aquellos encontrados por Gottardi.

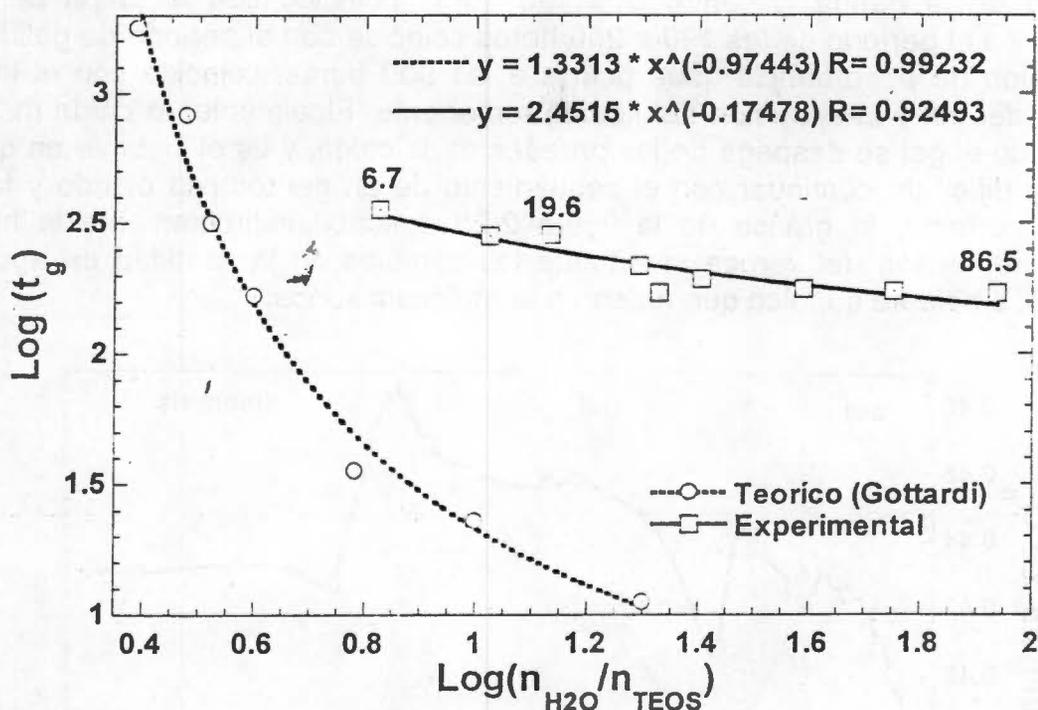


Figura 2.28. Gráfica del logaritmo de (t_g) vs logaritmo de $R = \eta_{H_2O}/\eta_{TEOS}$ para los xerogeles preparados con las relaciones $R = 86.5$ a 6.7 .

De tal comparación resulta evidente que en nuestro caso existe un factor que provoca el retardo de la gelificación, ya que en nuestras mezclas el tiempo de gelificación sigue aproximadamente la ecuación exponencial (2.4).

$$\log(t_g) = 2.4515 [\log(\eta_{H_2O}/\eta_{TEOS})]^{-0.17478} \quad (2.4)$$

En el caso de Gottardi la ecuación es: $\log(t_g) = 1.3313 [\log(\eta_{H_2O}/\eta_{TEOS})]^{-0.97443}$ (Eq. 2.1 y 2.2). Este par de ecuaciones reflejan las condiciones experimentales en que se realizaron

las preparaciones. Generalmente, una mayor cantidad de agua disminuye el tiempo de gelificación [64, 87], pero t_g también depende de condiciones experimentales como la naturaleza de los reactivos, la catálisis ácida o básica usada [60] y de la temperatura [54]. Sin embargo, la diferencia principal entre los experimentos de Gottardi y los nuestros es la presencia de la especie (OH)AITSPc usada como sonda. En nuestros sistemas las características de las mezclas gelificantes y condiciones de preparación no disminuyen tan drásticamente el t_g como los sistemas de Gottardi [460]. Esto nos lleva a suponer que es la molécula macrocíclica de (OH)AITSPc la principal responsable de los largos períodos de gelificación en nuestros sistemas.

En los anteriores experimentos descubrimos que la intensidad de la banda Q_{II} , del espectro UV-vis de la especie (OH)AITSPc, es muy sensible a las variaciones de polaridad del ambiente químico inmediato durante el proceso de gelificación. La repetitividad observada en nuestros experimentos y la evidencia encontrada con los análisis con espectroscopia NIR permiten plantear que es posible seguir la evolución de diversos sistemas sol-gel usando la especie (OH)AITSPc como sonda. La gráfica de la figura 2.29 es el seguimiento de la banda Q_{II} de un xerogel preparado con la relación $R = 19.6$, catálisis ácida y concentración 1.0×10^{-4} mol/L de (OH)AITSPc. En estas condiciones, el aumento de absorbancia de la banda Q_{II} entre 0 y 190 horas coincide con la etapa del *sol* y su disminución en el período de las 190 a 250 horas coincide con el período de gelificación. La segunda caída de absorbancia que ocurre a las 900 horas, coincide con el inicio de la contracción del gel y la extrusión del líquido remanente. Finalmente, la caída más drástica ocurre cuando el gel se despega de las paredes de la celda, y es el instante en que resulta impráctico y difícil de continuar con el seguimiento de un gel todavía blando y frágil. Si lo anterior es correcto, la gráfica de la figura 2.29 describe indirectamente la historia del proceso de formación del xerogel, mediante los cambios en la cantidad de agua y de la polaridad del ambiente químico que rodean a la molécula sonda.

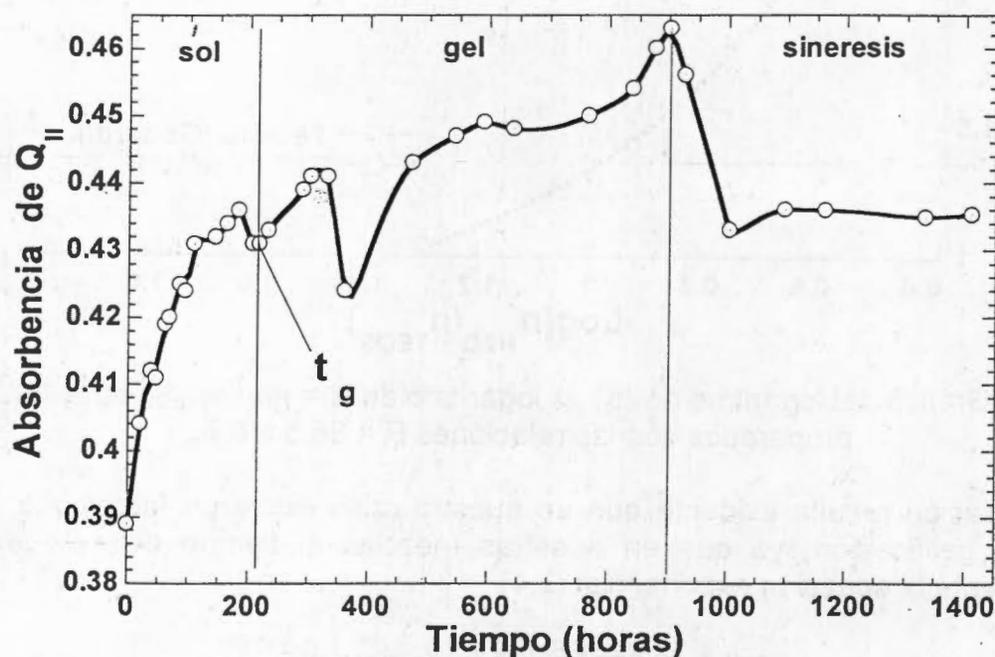


Figura 2.29. Seguimiento con UV- vis del proceso de gelificación de la mezcla preparada con $R = 19.6$ y (OH)AITSPc, donde t_g el tiempo de gelificación.

Como Brinker afirma [82], el instante de gelificación es como si la estructura del polímero de siloxanos se congelara. Este cambio drástico de viscosidad de la transición sol a gel conduce a una estructura más rígida en la que la formación de más enlaces siloxano contrae la estructura y expulsa de su interior parte del líquido remanente. Por esta razón, un menor volumen de agua en el interior de los poros recién formados y la aproximación de las cadenas de siloxano provocan un cambio de la polaridad del ambiente químico inmediato que a su vez afecta las transiciones electrónicas del macrociclo atrapado.

En nuestros sistemas el crecimiento del polímero de *siloxano* ocurre de tal forma que muchos grupos Si-OH, se forman, se orientan y permanecen cerca de la esfera de solvatación durante todo el proceso de formación del xerogel, debido a las interacciones puentes de hidrógeno. Al formarse el gel la molécula queda atrapada y rodeada por un número suficiente de moléculas de agua, parte de la cual es expulsada de los poros recién formados al ocurrir la condensación de grupos Si-OH próximos, que contraen y vuelven más rígida la matriz. Al iniciar la contracción del gel, parte del agua puede ser expulsada, pero aquella imposibilitada para hacerlo puede ayudar a mantener constante el volumen de algunos poros. Sin embargo, puede ser que algunos grupos Si-OH superficiales, formados y ubicados inmediatamente a continuación de la molécula solvatada estén imposibilitados para condensarse y contribuir al reforzamiento de la matriz del gel.

Usando la especie (OH)AITSPc como *sonda* se determinó que las mezclas gelificantes en relación molar $[H_2O:TEOS:HCl:(OH)AITSPc] = [1:19.6:10^{-3}:3.8 \times 10^{-5} \text{ a } 5.9 \times 10^{-4}]$ permite obtener xerogeles monolíticos transparentes y resistentes, en los cuales con la especie atrapada permanece químicamente estable y principalmente en forma monomérica. Las mezclas delificantes deben colocarse en celdas cerradas porque una rápida contracción y evaporación de disolventes producen materiales opacos, frágiles y afecta las propiedades de la especie atrapada en sus poros. Los xerogeles obtenidos a partir de las mezclas gelificantes descritas son sólidos amorfos, con diámetros de poro promedio de 26.8 a 38.96 Å y áreas superficiales específicas en el intervalo de los 540.0 a los 631.9 m²/g. Los análisis con espectroscopia en el infrarrojo cercano indican que los xerogeles preparados con R = 19.6 retienen mayor cantidad de agua a 25°C y presentan un mayor número de grupos Si-OH superficiales después de secarse a 225°C.

Aunque se pueden preparar xerogeles con un amplio intervalo de posibles concentraciones de la especie (OH)AITSPc, su presencia provoca que se necesiten mayores tiempos de gelificación (t_g) que los predichos por Gottardi *et al.* [410]. El proceso de consolidación de las mezclas gelificantes preparadas con la relación molar antes descrita y que contienen a la especie (OH)AITSPc ocurre de tal forma que, al inicio del proceso esta molécula es solvatada por un número apreciable de moléculas de agua, formando así núcleos de reacción y agregación en torno de los cuales se agregan fragmentos del polímero producido por la hidrólisis y condensación del TEOS. Al acumularse y unirse más fragmentos del polímero se forman el *sol*, que al agregarse en partículas secundarias producen la transición a gel. Nuestros resultados indican que, inmediatamente después de la esfera de solvatación de la molécula macrocíclica se forma la matriz del gel con un gran número de grupos Si-OH orientados hacia ella y que se mantienen así durante el proceso de formación del gel. Así, la mayoría de tales grupos Si-OH se encuentran imposibilitados para condensarse. Este planteamiento explica porqué los tiempos de gelificación son tan grandes y porqué los diámetros de los poros formados parecen ser muy adecuados para que en ellos la molécula *sonda* se encuentra inmersa, en lo que parece ser la cantidad óptima de moléculas de agua. Es decir, la molécula sonda actúa también como un *agente de hormado* o modelador de los poros del xerogel.

Faint, illegible text covering the majority of the page, possibly bleed-through from the reverse side of the document.

CAPÍTULO III:

Inserción de ftalocianinas metálicas en geles de sílice

3.1- Introducción.

Las ftalocianinas metálicas han sido ampliamente estudiadas por sus propiedades de semiconducción, fotoconducción, catalíticas, ópticas no lineales [236, 411, 412] y por la posibilidad de usarse en limitadores ópticos [413, 414] y en sistemas ópticos de almacenamiento de información [220]. Las ftalocianinas son más sensibles que las porfirinas a la unión axial [228], a la oligomerización y solvatación, y pueden servir como modelos analizar procesos como el transporte de O_2 por la hemoglobina, transporte de gases, catálisis enzimática, fotosíntesis y metabolismo [220, 236, 262, 318]. Por ejemplo, algunas tetrasulftalocianinas de hierro(II) en disolución con H_2SO_4 pueden acarrear O_2 fijándolo a su estructura [229, 230] y la tetrasulftalocianina de Co(II) soportada en electrodo de grafito y medio básico pueden reducir al oxígeno [231]. Muchas de estas propiedades, así como las catalíticas, expuestas en el capítulo I [280-307] pueden ser mejor aprovechadas atrapando las ftalocianinas en soportes sólidos [308-316]. Basándonos en los resultados obtenidos con la especie (OH)AITSPc atrapada en xerogel de sílice, en este capítulo realizamos la inserción de las sales tetrasódicas de las 2,9,16,23-tetrasulftalocianinas metálicas, MTSPc, con $M = Fe, Co, Ni$ y Cu (Fig. 3.1) inhibiendo agregación mediante aditivos como DMF o piridina. Decidimos lo anterior por las importantes propiedades de los complejos de hierro (II), hierro (III) [299, 302], Cobalto (II) [299, 303, 308-316], Níquel (II) [301] y Cu (II) [298, 299].

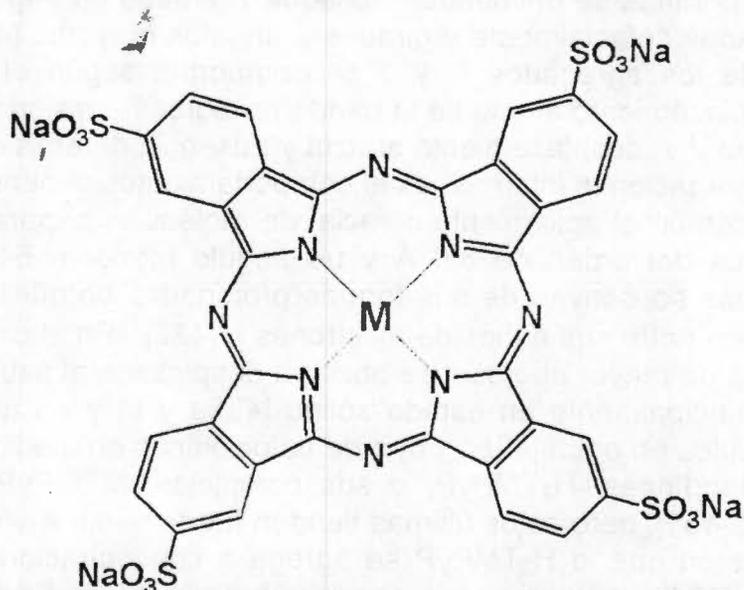


Figura 3.1- Estructura de la sal tetrasódica de la 2,9,16,23-tetrasulftalocianina metálica, MTSPc ($M = Fe, Co, Ni, Cu$ y Al).

3.1.1- Agregación de los macrociclos tetrapirrólicos

El fenómeno de agregación fue observado desde las primeras investigaciones con porfirinas libres o sus complejos [415] y se le ha estudiado con estas o en las ftalocianinas debido a la posibilidad de transferencia electrónica o energética en ellas [416-420]. Los agregados de moléculas tienen funciones importantes en sistemas fotobiológicos como la transferencia y captación de energía o de electrones [420]. Los agregados de moléculas

cuyos monómeros absorben a longitud de onda larga, han recibido mucha atención en óptica no lineal, en fotografía y como fotosensibilizadores [420]. Las ftalocianinas que son muy usadas en la industria [220, 226] tienden fácilmente a agregarse en disolución [419c]. El fenómeno de agregación de complejos macrocíclicos depende de factores como la identidad del catión, su número de coordinación, la presencia y posición de sustituyentes periféricos, la baja solubilidad y naturaleza de los disolventes empleados, el pH o fuerza iónica de la disolución. Las porfirinas y ftalocianinas se agregan principalmente por interacciones tipo van der Waals entre sus nubes de electrones π , que por la pequeña distancia entre macrociclos, se traducen en acoplamientos electrónicos π - π , que modifican, en ocasiones, drásticamente sus espectros de absorción y emisión. Es por métodos espectroscópicos, como la desviación de la ley de Beer que se descubre la formación de agregados. Según Kasha [421] y su modelo excitónico de caracterización y cuantificación de perturbaciones espectrales de moléculas acopladas, los estados excitados y basales del agregado pueden deducirse de los respectivos estados del monómero, considerando que una pequeña superposición, no altera sus características individuales. Entonces, la perturbación resulta en el desdoblamiento de orbitales debido a las interacciones de van der Waals, lo que se expresa como:

$$\Delta E_d = \Delta E_u + \Delta D \pm E \quad (3.1)$$

Donde ΔE_u es la diferencia de energía entre los estados basal y excitado del monómero, ΔD es el desdoblamiento de van der Waals de los estados basales, E es la energía de interacción entre dos moléculas del agregado que depende de la distancia y orientación relativa de sus momentos dipolares, siendo cero cuando el ángulo relativo es 54.7° . En los agregados tipo *J* las porfirinas se encuentran apiladas y giradas un ángulo $< 54.7^\circ$ y en los de tipo *H* están apiladas cofacialmente y giradas a ángulos mayores [419, 420b, 422-424]. Espectroscópicamente los agregados *H* y *J* se comportan según el modelo de Kasha, observándose el desplazamiento al rojo de la banda de Soret y emisión fluorescente cuando los agregados son tipo *J* y desplazamiento al azul y ausencia de emisión fluorescente para los de tipo *H*. Para agregaciones intermedias el comportamiento depende del arreglo de los monómeros, siendo común el apilamiento cofacial de moléculas separadas 3.5 \AA , con una distancia entre centros del orden de 3.0 \AA y un ángulo menor a 54.7° . Muchos de los agregados de porfirinas se derivan de sus formas protonadas porque las cargas positivas favorecen la interacción entre sus nubes de electrones π [422]. En el caso de agregados de ftalocianinas, la banda de mayor absorción se observa desplazada al azul. El desplazamiento al rojo se observa principalmente en estado sólido [425a y b] y en muy pocos casos de porfirinas iónicas solubles en agua [425c y d] o de ftalocianinas en medio acuoso [417c]. Las tetra(N-metil) piridinoporfirinas, H_2TMPyP , o sus complejos, $MTMPyP$ son generalmente solubles en agua [426-431], pero estas últimas tienden fuertemente a agregarse [432]. Kano *et al.* [433] demostraron que la H_2TMPyP se agrega a concentraciones inferiores a 10^{-7} , pero Harriman *et al.* [434] sugieren que la desviación de la ley de Beer a concentraciones inferiores a 10^{-6} M se debe a la disociación de los dímeros [435], lo que también ocurre por la adición de un disolvente orgánico como el metanol (30 % v/v) [433-436].

Las películas delgadas semiconductoras de fases cristalinas α y β de la CuPc, son quizá el ejemplo más cercano al posible arreglo que adoptan los agregados de ftalocianinas en solución. La fase α que se obtiene a 60 - 140°C se compone de gránulos microcristalinos de aproximadamente 100 \AA . La fase α puede transformarse por calentamiento a 210°C o por la presencia del O_2 o de disolventes orgánicos en la fase β , la que es consistente de fibras cristalinas [437-439]. Las formas α y β son apilamientos de macrociclos (Fig. 3.2) cuyos

ángulo de orientación respecto del eje principal (b) y distancias entre núcleos metálicos son 26.5° y 3.79 Å para la fase α y 45.8° y 4.79 Å para la β , lo que favorece fuertemente las interacciones entre los macrociclos y entre núcleos metálicos [440]. Las conductividades de ambas fases son idénticas y la exposición al oxígeno afecta poco a la fase β , pero incrementa 104 veces la conductividad de la fase α [441].

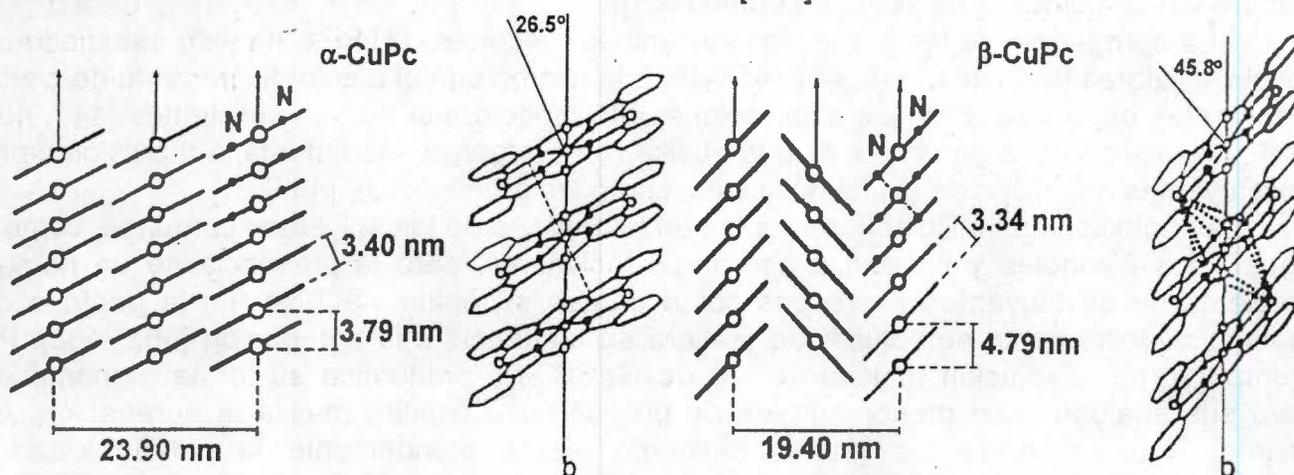


Figura 3.2. Estructura de las fases α y β de ftalocianina de cobre, CuPc.

3.1.2- Agregación de las ftalocianinas

La fuerte tendencia de muchas metaloftalocianinas, MPc, para formar agregados [419c, 442-450], se observan en sus espectros electrónico que reflejan las fuertes interacciones electrónicas entre los macrociclos, las que pueden describirse en términos del traslape de sus nubes de electrones π . Pero se sabe que algunos disolventes pueden estabilizar la forma monomérica o dimerica de las ftalocianinas, por ejemplo, algunas tetrasulftalocianinas, MTSPc (M = Cu, Ni y Co), son monoméricas en DMSO [451], y dimericas en agua [442]. Lo anterior se debe a que el equilibrio de dimerización (Eq. 3.2), cuya constante es K_d , depende de variables del ambiente químico como la identidad del disolvente o la temperatura (tabla 3.1) [442-447, 449-451].



Tabla 3.1. Constantes de dimerización, K_d , de algunas tetrasulftalocianinas.

MTSPc	Log K_d	Condiciones
H_2TSPc	7	H_2O (6.2°C)
CoTSPc	5.6	H_2O (20°C)
	4.2	25 % de metanol en H_2O (20°C)
	2.8	50 % de metanol en H_2O (20°C)
CuPc	4.2	Benceno (20°C)
	2.2	THF (20°C)
CuTSPc	7.2	H_2O (61°C)
	6.0	20 % de etanol en NaCl 10^{-2} M (25°C)
	5.5	20 % de metanol en H_2O (25°C)
ZnTSPc	6	H_2O (58°C)

THF = tetrahidrofurano.

Algunas especies MTSPc (con M = Cu(II), Co(III) y Fe (III)) experimentan disociaciones fotoredox al irradiarse con luz de longitud de onda cercana a la de la banda de Soret (350

nm) que oxida o reduce al catión o generan especies radicales, pero al irradiarse con luz de longitud de onda similar a la de las bandas Q (600-700 nm) se producen los mismos estados excitados del monómero [451-453]. En los estudios de fotólisis se ha observado la fotodisociación de las especies MTSPc en radicales es seguida de la regeneración del dímero vía una cinética de segundo orden [451].

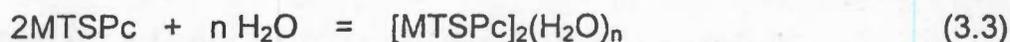
La agregación de las tetrasulfoftalocianinas metálicas, MTSPc, ha sido estudiado por muchos autores [442, 444, 445, 447, 454-463], lo mismo que el efecto disgregante de ciertos disolventes orgánicos, pero las explicaciones al respecto aun no son suficientes [447, 456-458]. La explicación más simple es que el disolvente orgánico incrementa la repulsión de los sustituyentes aniónicos de las ftalocianinas, como los grupos $-\text{SO}_3^-$ [456].

Las ftalocianinas MPc son insolubles en la mayoría de los solventes comunes, como el agua y los alcoholes y tienden a agregarse fácilmente, pero la presencia de un número creciente de sustituyentes periféricos como grupos sulfonato, $-\text{SO}_3\text{Na}$, en la periferia del macrociclo incrementa su solubilidad y altera su tendencia a la agregación [462, 463]. Por ejemplo, en la disolución acuosa 10^{-5} M de GaCITSPc predomina su forma monomérica, pero sus análogos con menor número de grupos *sulfo* tienden más a la agregación. Así mismo, la posición de los grupos *sulfonato* afecta grandemente la hidrofobicidad o hidrofiliidad de la molécula macrocíclica.

Las tetrasulfoftalocianinas, se sintetizan por varios métodos, siendo el más simple la sulfonación directa con ácido sulfúrico, que produce una mezcla de isómeros *mono*, *bi*-, *tri*- y *tetrasustituidos* difícil de separar por cromatografía, que produce un bajo rendimiento del compuesto tetrasulfonado y no hay control de la posición de los grupos sulfonato. Con el método de condensación de Weber y Busch [229, 230] se utiliza ácido 4-sulfoftálico, urea y la respectiva sal metálica para producir solamente la ftalocianina metálica *tetrasulfonada* con estructura simétrica y que no requiere ser purificada por cromatografía. La presencia de cuatro los cuatro grupos $-\text{SO}_3\text{Na}$ en los complejos MTSPc las hace mas soluble en disolventes polares. Como Abel *et al.* [442] afirman, los grupos sulfonato, $-\text{SO}_3\text{Na}$, interaccionan vía puentes de hidrógeno con al menos tres moléculas de agua, independientemente del pH. En las pruebas de fototoxicidad con especies sulfonadas de ZnPc de Brasseur *et al.* [462] encontraron que las especies preparadas por sulfonación directa son más fototóxicas que las obtenidas por el método de condensación. Lo anterior se debe a la mayor capacidad de penetración de las moléculas hidrofóbicas ya que con el método de condensación se obtienen moléculas más polares debido a la posición más simétrica de los 4 sustituyentes sulfonato. El número y posición de los grupos solvatantes no afecta grandemente el espectro de absorción del monómero, aunque sí la solubilidad.

Los espectros UV-vis de las metaloftalocianinas, MPc, se atribuye a transiciones $\pi - \pi^*$ del sistema de electrones π conjugados del macrocíclico [219, 220]. El espectro de la forma monomérica presenta la banda de Soret (banda B) cercana a los 350 nm y asignada a la transición $a_{2u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$, y la banda de mayor intensidad, Q_{II} , cercana a los 670 nm, asignada a la transición $a_{1u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$ [220] y la pequeña banda satélite Q_{IV} , cercana a los 610 nm, atribuida a los niveles vibracionales superiores del estado electrónico principal [218, 220, 274]. Cuando la ftalocianina forma agregados en su espectro UV-vis se observan la de Soret cercana a 340 nm y la banda Q_{III} cerca de los 630 nm, que como demostro Gruen [456] para la especie CuTSPc, se debe a la formación de dímeros. El desplazamiento al azul en la posición de la banda Q_{III} se debe a la formación de agregados mayores, como comprobaron Snow y Jarvis [459] y que como predice el modelo de Kasha [421] se debe a la asociación cofacial de los sistemas de electrones π de los macrociclos.

En el caso de ftalocianina sustituidas, la interacción entre moléculas es el factor principal que gobierna su agregación en disolución, pero parece que existe una competencia entre las fuerzas de dispersión de London, o de Van der Waals entre los sistemas π y las interacciones de atracción y repulsión debidas a los grupos solubilizantes del macrociclo. El segundo factor importante es la interacción del complejo con el disolvente que produce diferentes efectos, como prevenir la interacción entre macrociclos que los mantiene en forma monomérica o bien propiciarla [460]. Monahan *et al.* [448] demostraron que las *tetraoctadecilsulfonamido-ftalocianinas* de cobre tienden menos a agregarse en aquellos disolventes que la solubilizan grandemente, pero menos en los disolventes que favorecen las interacciones entre macrociclos más que favorecen la solubilización. Un disolvente de baja constante dieléctrica que interacciona menos con los macrociclos favorece las interacciones entre ellos, propiciando la dimerización y agregación de orden superior. Abel *et al.* [442] afirman que la dimerización ocurre por incorporación del agua en su estructura, la cual juega el específico de mantener cercanas dos moléculas de MTSPc mediante enlaces puente de hidrógeno, según la Eq 3.3. Donde aproximadamente 12 moléculas (n) de agua se incorporan a la estructura del dímero.



Yang *et al.* [458] encontraron que las interacciones electrostáticas de los grupos sulfonato son cruciales para la formación del dímero, lo mismo que el agua, aunque esta se libera al formarse el dímero. En base al valor de K_d , Monahan *et al.* [460] afirman que en presencia de un disolvente cuyas moléculas interaccionan fuertemente, la forma monomérica de especie ZnTSPc es más estable que la de CuTSPc, pero no explican porque un disolvente polar excluye más a esta. Balgrove *et al.* [444] informaron que no es posible obtener el espectro de CuTSPc en agua y a temperaturas cercanas a 100°C, pero si en mezcla alcohol/agua. En disolución acuosa y concentraciones inferiores a 10^{-5}M de CuTSPc, la K_d a temperatura ambiente vale 25 L/mol [461].

El espectro UV-vis de la mezcla 1:1 (10^{-5} en DMSO) de ZnTMPyP y CuTSPc no es la superposición de los espectros individuales, sino el resultado de la formación de sus agregados, cuya asociación depende mucho del disolvente usado y de la identidad de los cationes en ambos macrociclos. En disolución, la porfirina de cinc permanece como monómero en un amplio intervalo (10^{-7} a 10^{-3}M), pero las formas monómera y dímera de la ftalocianina mantienen un equilibrio fácilmente desplazable por la piridina, como lo comprueban las titulaciones espectrofotométricas de absorción o emisión de CuTSPc $6 \times 10^{-6}\text{M}$ con tal disolvente piridina.

Como Balgrove *et al.* [444] comprobaron, la adición de hasta 20 % de etanol a la disolución acuosa de CuTSPc hace predominar su forma monomérica, pero la adición de NaCl, hasta en 10^{-2}M , favorece la dimerización, como lo revela el cambio de la K_d de 0.061 L/mol a 1.01 L/mol. En los espectros UV-vis de disoluciones 10^{-5}M de CuTSPc y concentraciones crecientes de NaCl (0.01 M a 1.0 M) la absorbencia de la banda Q_{II} a 666 nm disminuye mientras la banda Q_{III} a 638 nm, atribuida a los dímeros aumenta. Así mismo, el aumento de concentración de ácido favorece la protonación de los nitrógenos de la ftalocianina, propiciando las interacciones entre de cargas opuestas y favoreciendo la dimerización. Experimentalmente se ha encontrado que la estabilidad de los dímeros decrece según la serie CuTSPc > H₂TSPc > FeTSPc > (VO)TSPc > CoTSPc [455] y que puede inhibirse usando disolventes como dimetilformamida (DMF), piridina (py), dimetilsulfóxido (DMSO), etanol, etc. [442,458]. Así, la adición de cantidades crecientes de DMF a la disolución acuosa de CuTSPc, permite pasar de su forma dimérica a la monomérica.

3.2- Parte Experimental

1- Los complejos de 2,9,16,23-tetrasulfoftalocianinas metálicas, MTSPc (M = Al, Fe, Co, Cu y Ni), se sintetizaron y purificaron según el método de Weber y Busch [229, 230].

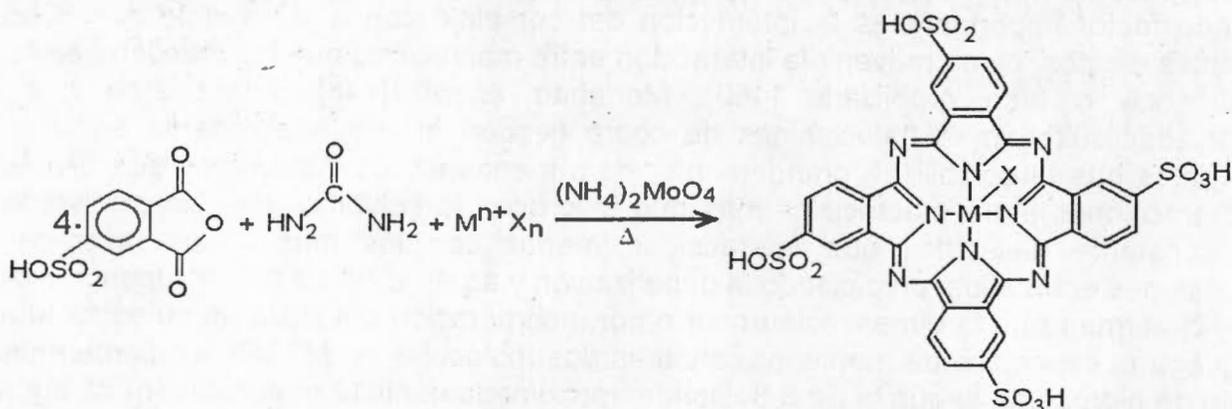


Figura 3.3. Esquema de síntesis de las tetrasulfoftalocianinas metálicas, MTSPc.

2- Los geles monolíticos con las especies MTSPc, con M = Cu ó Al, se prepararon a partir de las mezclas en relación molar [TEOS:H₂O:HCl:MTSPc] = [1:19.6:2.5x10⁻⁵:1.5x10⁻⁶]. Cada mezcla se prepara por la adición de 5.0 mL de disolución acuosa del complejo MTSPc (con o sin agente inhibidor de la agregación) a 19.8 mL de disolución de 9.8 mL de TEOS y 10 mL de HCl 0.234 M, dando un volumen final de 24.8 mL (V_f). El agente inhibidor de la agregación se adiciona junto con los 5mL de solución del complejo macrocíclico y se expresa en % v/v respecto del volumen final V_f. A los geles preparados con CuTSPc se agrega 2, 4, 6, y 8 % v/v de dimetilformamida (DMF) o bien 1 % de piridina (py). Y a los geles preparados con (OH)AlTSPc se adiciona 0.001, 0.01, 0.1, 1.0 ó 5.0 % de piridina. Cada mezcla, preparada por duplicado, se coloca en una celda de plástico y se cubre perfectamente con *parafilm*. Un conjunto similar de muestras se preparan, pero se haciendo pequeños agujeros al *parafilm* para evaluar el efecto de la evaporación más rápida de disolventes en la calidad de los materiales y en el tiempo de gelificación (t_g). La evolución de todas las mezclas se sigue por espectroscopia UV-visible.

3- Los geles con las especies MTSPc, con M = Al, Fe, Co y Ni, se obtienen a partir de mezclas con la relación en moles [TEOS:H₂O:HCl:MTSPc] = [1:19.6:0.05:5x10⁻⁶]. Cada mezcla se divide en tres celdas: a la primera se adiciona 1% de piridina, a la segunda 4 % de DMF y a la tercera no agrega aditivo alguno. Las mezclas gelificantes se colocan en celdas de plástico, se cubren con papel *parafilm*.

4- Una tercera serie de geles se prepara utilizando la especie CoTSPc a la cual se le agrega 6 % ó 8% de DMF. A otra serie de geles con la especie (OH)AlTSPc se preparan agregando 2 % ó 4 % de DMF y por ultimo se preparan muestras con NiTSPc y 2% o 4 % de piridina.

5- La evolución de todas las muestras se sigue por espectroscopia UV-visible. Después de que los monolitos formados se separan de las paredes de la celda (en aprox. 1400 horas) se hacen pequeños agujeros en el *parafilm* para que la muestra se seque lentamente a temperatura ambiente por 3 semanas. Después se secan por 3 días a 70 °C y por un día a 120 °C. Todos los xerogeles se analizan por difracción de rayos X de polvos, adsorción de N₂ y espectroscopia UV-vis, NIR y de fluorescencia.

3.3- Resultados y discusión.

Después de haber sintetizado y purificado las especies MTSPc (con M = Fe, Co, Ni, Cu y Al) se obtienen sus curvas de calibración en disolución acuosa para conocer los intervalos de concentración molar en que sus bandas de máxima absorbancia (Q_{II}) siguen la Ley de Beer (Fig. 3.5). Debido a la alta tendencia a la agregación de los complejos MTSPc, sus curvas de calibración se obtienen siguiendo la banda Q_{III} atribuida a los agregados de la especie y solo en el caso de la especie (OH)AITSPc se obtiene midiendo la absorbancia de la banda Q_{II} del complejo. En la figura 3.4 se observa que la pendiente de las líneas encontradas es mayor para las especies CoTSPc, NiTSPc y CuTSPc, lo que indica su mayor absorptividad molar (ϵ) y capacidad pigmentante.

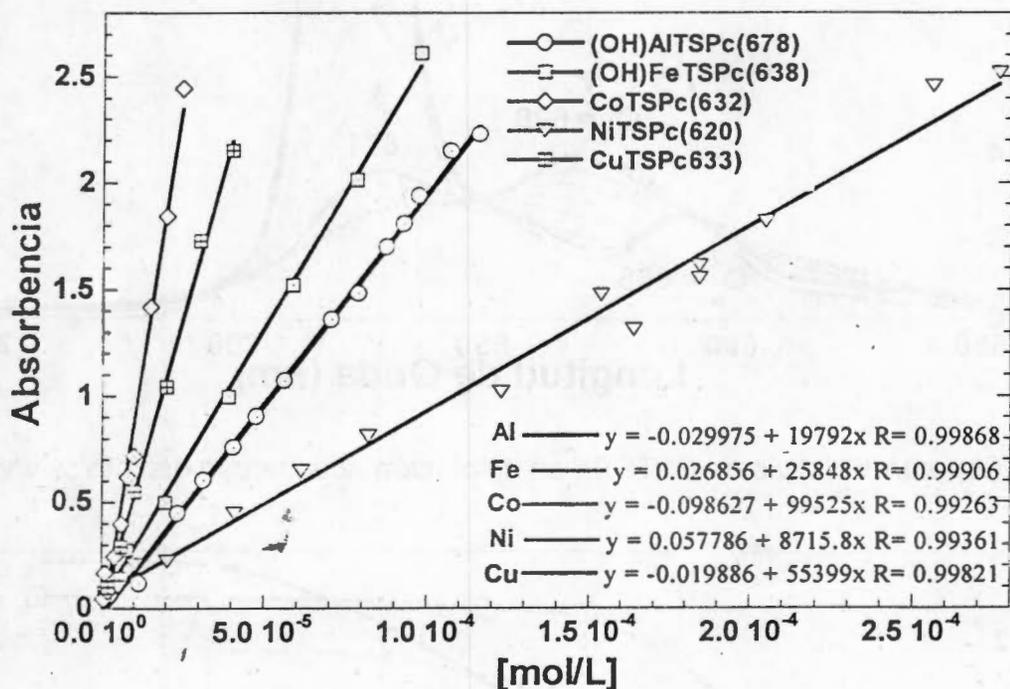


Figura 3.4. Curvas de calibración de absorbancia (λ_{max}) vs. [MTSPc], de las especies MTSPc (donde M = Al, Fe, Co, Ni y Cu) sintetizadas.

El espectro UV-vis de la especie CuTSPc en disolución acuosa (Figuras 2.1) presenta una banda de Soret a 337 nm y la banda Q_{III} a 628 nm, que son características de los agregados del macrociclo. Cuando disoluciones equivalentes se preparan en presencia de concentraciones crecientes de DMF (% v/v) se observa que la banda de Soret se desplaza a 349 nm, al tiempo que las bandas Q_{II} en 675 nm y la pequeña en 608 nm (Fig. 3.5), atribuidas a la especie CuTSPc en forma monomérica [220, 274], aumentan de absorptividad. Al mismo tiempo la banda Q_{III} disminuye hasta desaparecer cuando la concentración de DMF es mayor del 40 %. Los anteriores cambios se deben a que las interacciones entre la DMF y la especie CuTSPc son más poderosas que las interacciones entre macrociclos, lo que provoca la desagregación y hace predominar la forma monomérica del macrociclo. El mismo resultado puede lograrse con 20 % de piridina, 80 % de dimetilsulfóxido ó más de 60 % de etanol (Fig. 3.6), como lo revela la gráfica de la absorptividad de la banda Q_{II} (675 nm) de la especie CuTSPc en disoluciones con cantidades crecientes (% v/v) de los disolventes anteriores. El predominio de la forma monomérica de la CuTSPc es evidente cuando la absorptividad de la banda Q_{II} se observa constante en la gráfica de la figura 3.6.

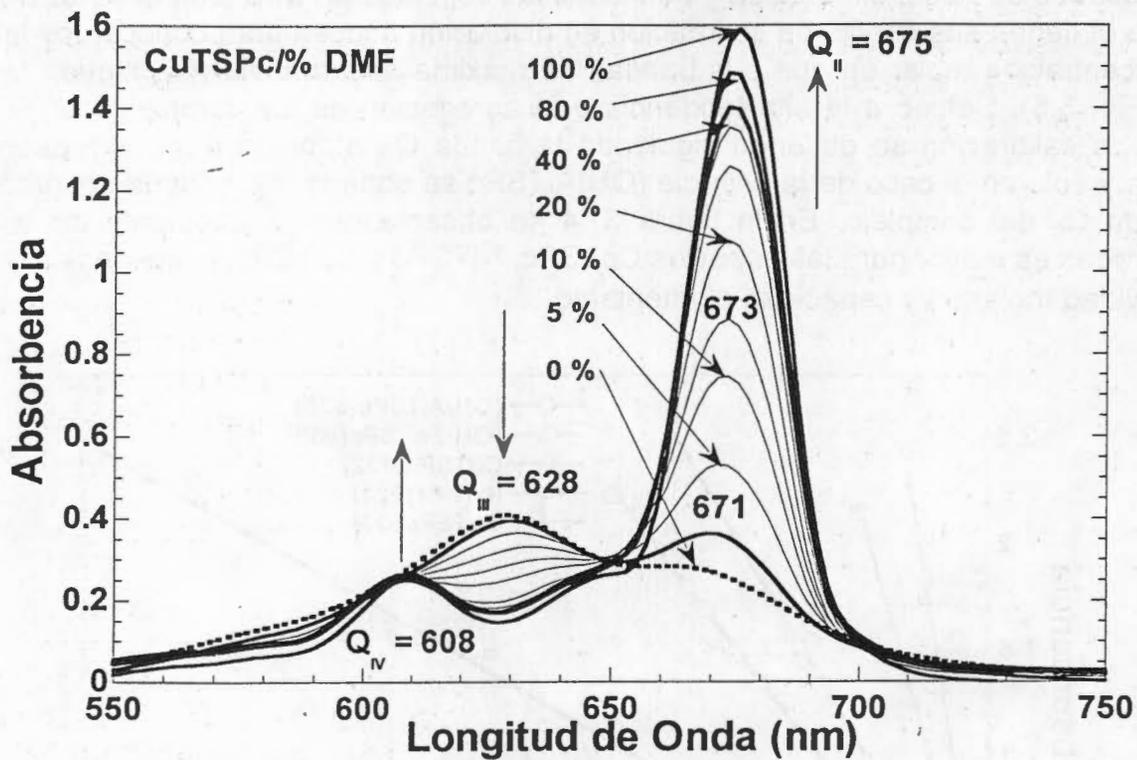


Figura 3.5. Espectros UV-vis de CuTSPc en disolución acuosa con distinto % v/v de DMF.

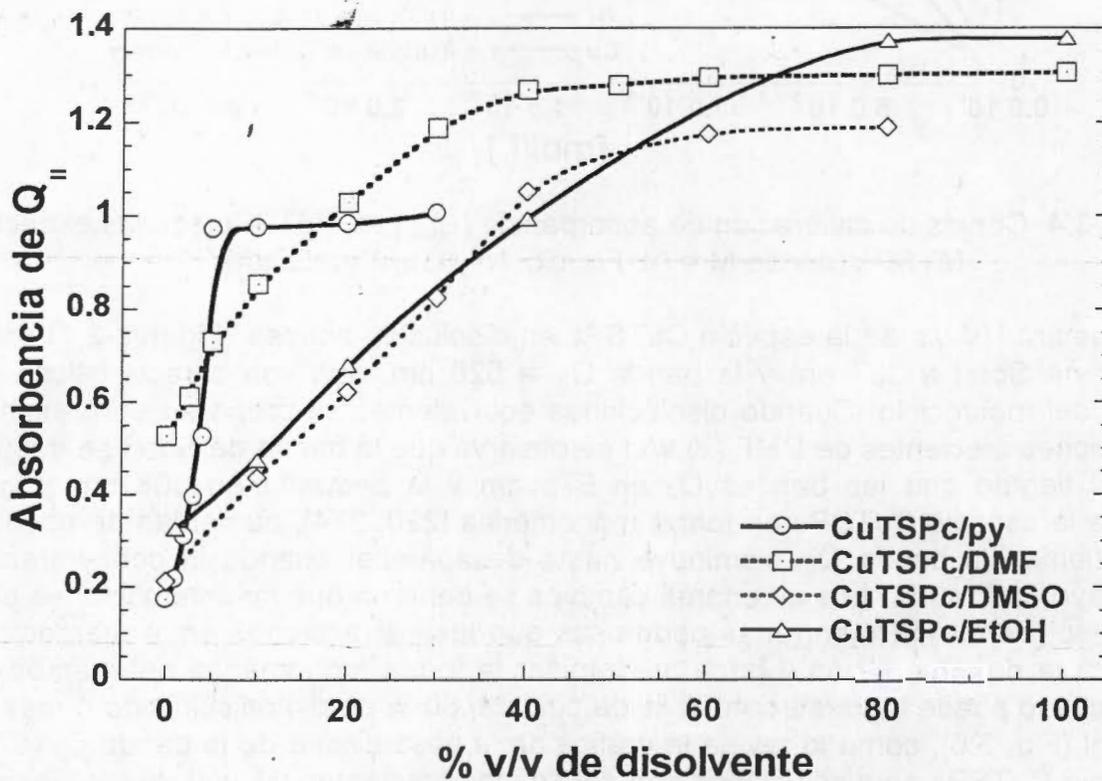


Figura 3.6. Gráfica de la absorptividad de la banda Q_{II} a 675 nm de la especie CuTSPc en disolución acuosa con concentración (% v/v) creciente de DMF, piridina, DMSO ú etanol.

Los intentos primeros realizados por atrapar la especie CuTSPc en geles de sílice mostraron que la agregación puede lograrse mediante la adición de hasta un 8% de DMF, 2% de piridina, 8% de etanol, o 12% de DMSO, pero la mayor concentración requerida de estos dos últimos disolventes produce geles muy quebradizos y translucidos, por eso decidimos centrado el estudio de la acción inhibidora de la DMF y la piridina.

Como afirman varios autores y como hemos comprobado, la presencia de un ácido facilita la formación de agregados de las especies MTSPc [447, 451, 453]. Por ejemplo, la concentración creciente de HCl en la disolución de CuTSPc al 40% de DMF facilita la agregación del macrociclo (Fig. 3.7). Los espectros UV-vis en la figura 3.7 muestran que el grado de dimerización de la especie CuTSPc, es proporcional a la concentración de ácido e puede incluso vuelve predominante los agregados de CuTSPc. Lo anterior ocurre porque la protonación de los grupos SO_3^- hace que interaccionen menos con el medio acuoso. Además, las cargas positivas que se generan por la protonación de los nitrógenos de la ftalocianina, interacciona con las nubes de electrones π o los grupos sulfonato de otros macrociclos, facilitando su acercamiento y agregación [444]. Este resultado nos indica que la catálisis ácida usada para obtener xerogeles transparentes y resistentes por el método sol-gel puede afectar el grado de agregación de las especies MTSPc atrapadas.

En el seguimiento del proceso de gelificación de mezclas con la especie CuTSPc observamos que existe una dependencia de la velocidad de decremento de la absorbancia de la banda localizada a 675 nm (Q_{II}), atribuida a los monómeros de la especie, respecto de la cantidad de DMF utilizada (Figura 3.8). A excepción de la muestra preparada con 8 % de DMF, la intensidad de la banda decrece hasta prácticamente cero después de 200 horas; muy cerca del instante de la gelificación. Así mismo, el tiempo de gelificación (t_g) puede detectarse, además de con la prueba de inclinación a los 45° , como la pequeña caída de intensidad de la banda Q_{II} cerca del instante de la gelificación. Aunque, la velocidad de decaimiento de intensidad de la banda Q_{II} es menor usando 8 % (v/v) de DMF, al final de proceso también alcanza un valor muy pequeño al cabo de 1000 horas.

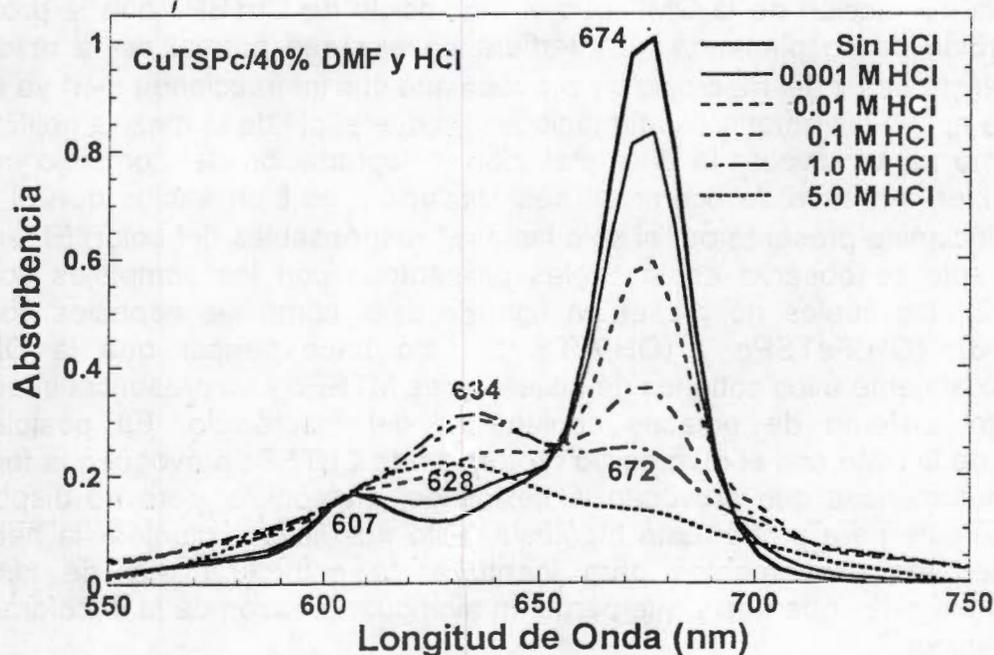


Figura 3.7. Espectros UV-vis de la especie CuTSPc en disolución 40 % v/v de DMF y concentración variable de HCl.

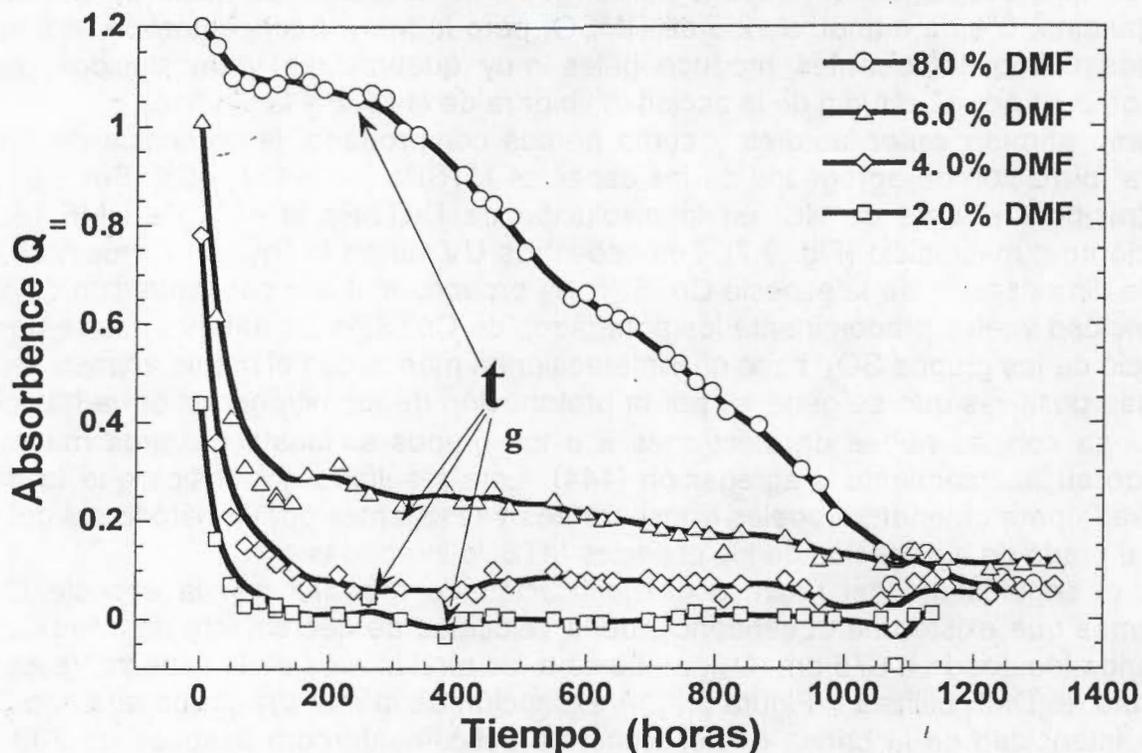


Figura 3.8. Seguimiento por espectroscopia UV-Vis de los geles preparados con la especie CuTSPc y distinto % v/v de DMF como aditivo.

El decaimiento de la absorbancia en las muestras anteriores se debe a la pérdida del color azul las especies CuTSPc atrapada en los xerogeles. En un principio atribuimos el fenómeno a la interacción de la DMF con el macrociclo de CuTSPc que le provoca cierto grado de pérdida de su planaridad e interfiere en el curso normal de la resonancia del sistema de electrones π del macrociclo y provoca que sus interacciones $\pi-\pi^*$ ya no ocurran. Un hecho que apoya las anteriores afirmaciones es que el pH de la mezcla gelificante no es suficiente como para provocar la desmetalación y degradación del complejo macrocíclico [225]. Ahora bien, en caso de ocurrir tal desmetalación, es bien sabido que el macrociclo libre de la ftalocianina presenta por si solo las $\pi-\pi^*$ responsables del color. El fenómeno de decoloración solo se observa en los geles preparados con los complejos con cationes divalentes (+2), los cuales no presentan ligando axial como las especies con cationes trivalentes (+3), (OH)FeTSPc y (OH)AlTSPc. Esto hace pensar que la DMF puede coordinarse axialmente a los cationes de las especies MTSPc y su presencia interferir con la resonancia del sistema de enlaces conjugados del macrociclo. Es posible que las interacciones de la DMF con el macrociclo protonado de CuTSPc provoquen la formación de estructuras tautoméricas que provocan la flexión del macrociclo, pero no disponemos de evidencia suficiente para probar esta hipótesis. Esto nos lleva a plantear la necesidad de realizar posteriores experimentos para identificar la estructura real de las especies confinadas en los geles que nos y que permitan averiguar la razón de la decoloración de los xerogeles obtenidos.

Al realizar los experimentos de inserción de la especie CuTSPc en geles de sílice y presencia de DMF en celdas abiertas, se obtienen geles transparentes que paulatinamente pierden el color azul original, aunque el proceso es más rápido (Fig. 3.9).

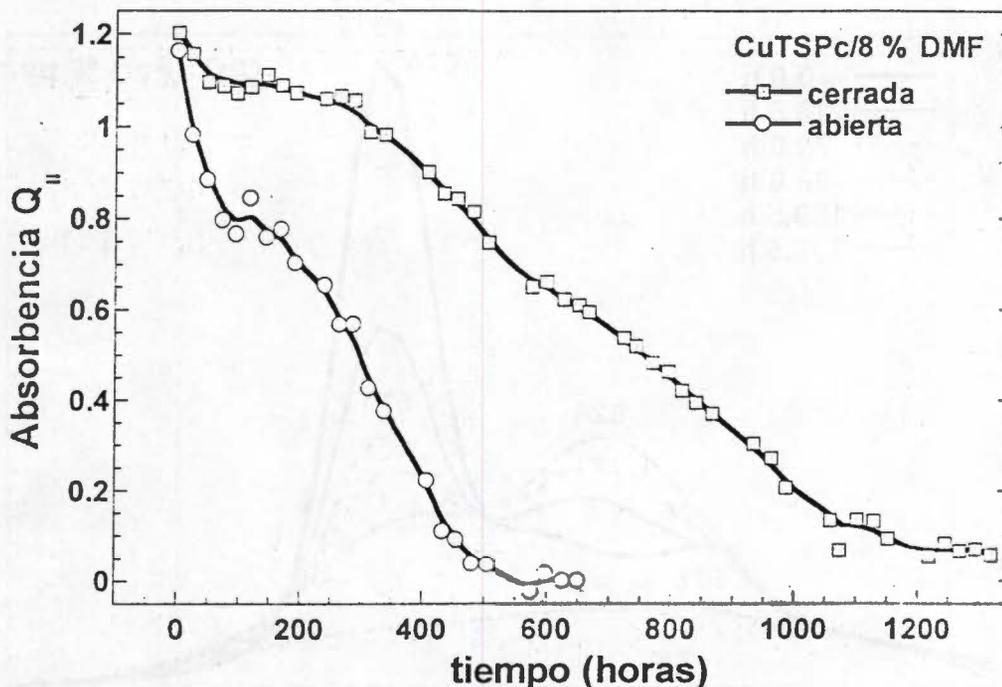


Figura 3.9. Seguimiento por espectroscopia UV-Vis de los geles preparados con la especie CuTSPc, 40 % v/v de DMF y celda abierta ó cerrada.

Los geles obtenidos con celda abierta son más frágiles que los obtenidos con celda cerrada que sufren un proceso de sinéresis más lento. La drástica disminución en la intensidad de la banda Q_{II} de las especies CuTSPc durante el proceso de atrapamiento puede atribuirse a la formación de agregados superiores de la especie, pero lo que indica la gráfica de la Figura 3.9 es la desaparición casi total de las transiciones $\pi-\pi^*$ responsables del color de las especies CuTSPc.

Así mismo, la rápida evaporación del líquido remanente en las mezclas gelificantes provoca la rápida contracción del gel que a su vez propicia que las moléculas de CuTSPc formen agregados o interaccionen con la matriz del gel de sílice. Sin embargo, resulta difícil suponer que tales interacciones sean suficientemente fuertes como para ocultar totalmente las absorciones en la región UV-vis y volver incoloro el material. La figura 3.9 hace evidente el hecho de que las mezclas colocadas en celda abierta pierden más rápidamente el color, como si la atmósfera ambiente facilitara el fenómeno. Al agregar 1 % de piridina (py) a las mezclas gelificantes con la especie CuTSPc observamos que la gelificación ocurre en solo 5 minutos, pero los geles obtenidos son opacos y frágiles. Al realizar el seguimiento UV-vis de estos sistemas colocados en celda abierta, se observa que, en un principio se logra inhibir el fenómeno de agregación, pero tiempo después la formación de dímeros se incrementa notablemente (Fig. 3.10), como lo demuestra el aumento de intensidad de la banda a 627 nm, característica de los dímeros de CuTSPc. Después de un tiempo de 335 horas se observa que la banda atribuida a los agregados de CuTSPc se ha desplazado al azul, localizándose a 607 nm, debido a la formación de agregados de mayor tamaño. Sin embargo, también es evidente la total decoloración de estos geles. Es decir que adicional al fenómeno de agregación ocurre otro fenómeno que afecta las transiciones $\pi-\pi^*$ del macrociclo de CuTSPc y la rápida evaporación de disolventes y el contacto con la atmósfera pueden facilitar ambos fenómenos.

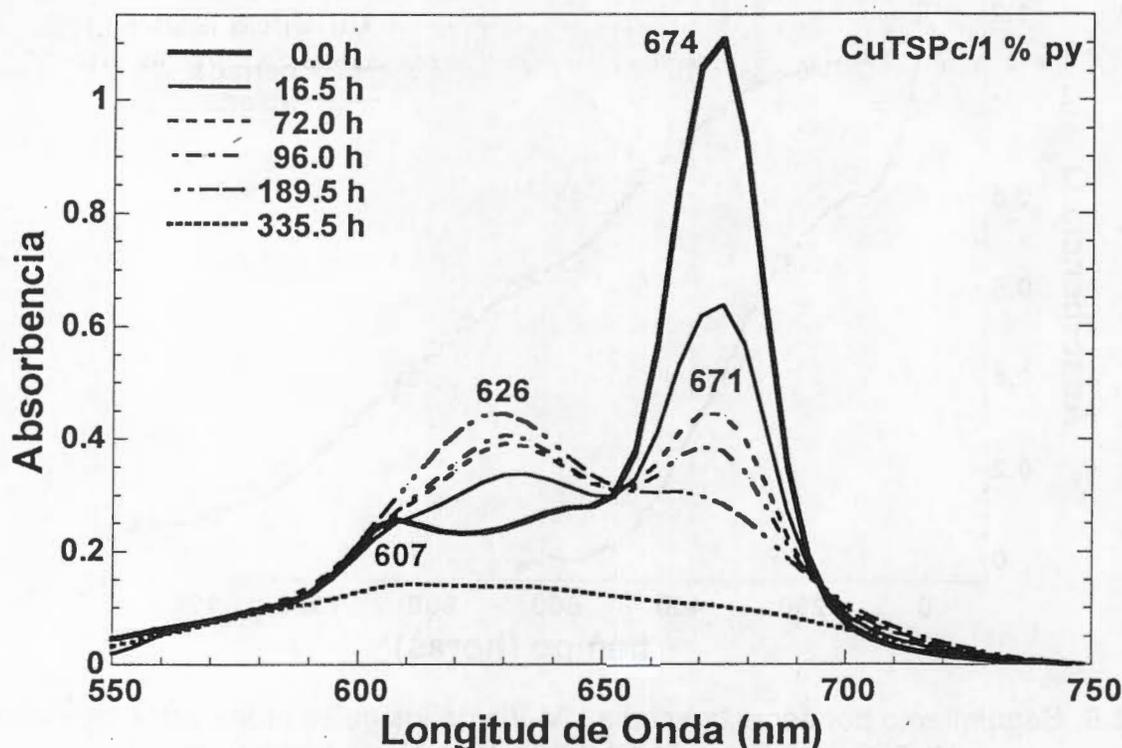


Figura 3.10. Espectros UV-Vis del gel preparado con la especie CuTSPc y 1 % v/v de piridina (py) en celda abierta durante el proceso de gelificación.

En los espectros UV-vis de los geles obtenidos y preparados con la especie (OH)AITSPc y con 5 ó 1% de piridina se observa que las banda a 677 nm (Q_{II}) y 646 nm (Q_{III}) (Fig. 3.11), asignadas al monómero y una especie dimérica, respectivamente. En el caso de los geles preparadas con 0.1 ó 0.001 % v/v de piridina (de py), los espectros respectivos presentan la banda de mayor intensidad localizada a 684 nm (Q_{II}), y la banda Q_{III} a 648 se observa muy pequeña o es nula, lo que indica que en estas muestras la especie (OH)AITSPc se mayormente monomérica. El desplazamiento *batocrómico* de la banda Q_{II} a 684 nm, respecto de su posición 674 nm observa en disolución acuosa respectiva debe a que en el interior de los poros del gel la especie (OH)AITSPc se encuentra inmersa en un ambiente más rico en piridina. En los espectros de la figura 3.12 se observa que al aumentar el % v/v de piridina disoluciones presente en las disoluciones acuosas de (OH)AITSPc la banda con de máxima intensidad, Q_{II} se desplaza desde 674 nm hasta 684 nm cuando la concentración de piridina aumenta hasta un 60%. Por lo que indican los resultados de las gráficas 3.11 y 3.12 durante el proceso de formación de la matriz del gel de sílice con el complejo (OH)AITSPc y en presencia de una pequeña cantidad de piridina, esta se ubica preferentemente cerca del complejo y junto con el agua lo solvatan más eficientemente, Pero una superior de piridina de aquella requerida para disolver al provoca que este forme algún tipo de dímero e incluso es posible que altere el curso de la hidrólisis o condensación; y las características del xerogel final.

Para tratar de identificar la identidad de los dímeros de (OH)AITSPc que se forman en el interior de aquellos xerogeles preparados con una cantidad relativamente alta de piridina realizamos experimentos con calentamiento y reflujo la disoluciones acuosas de (OH)AITSPc y en presencia de otras especies como piridina, TEOS o NaOH.

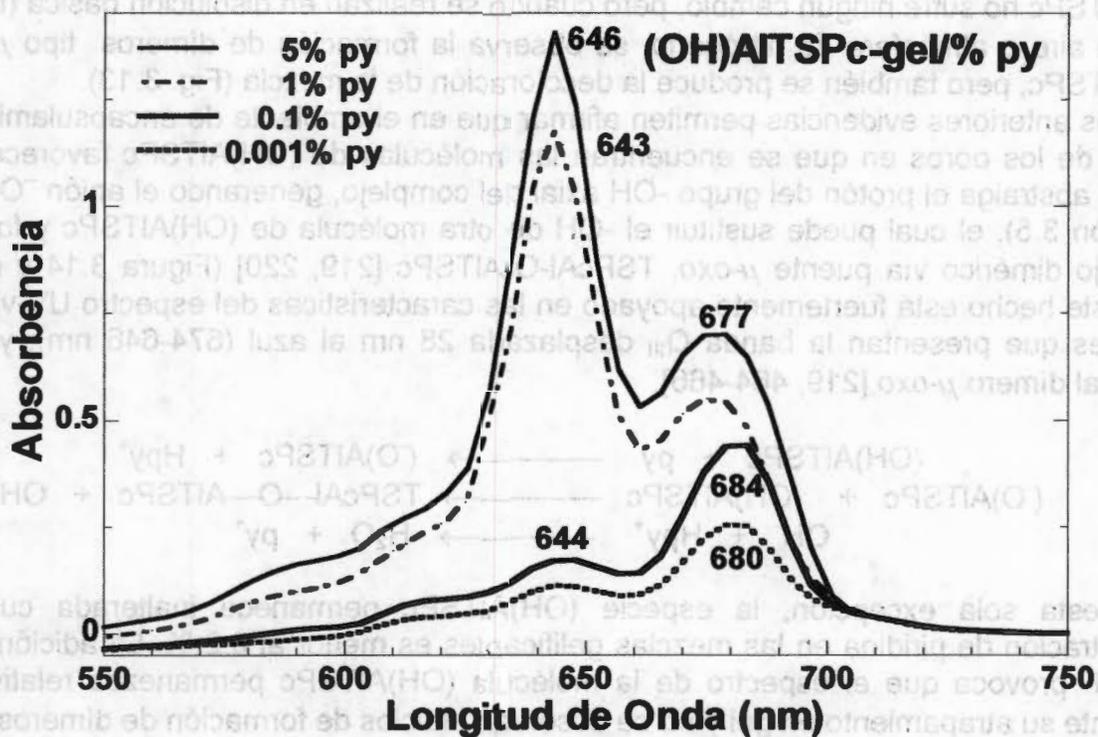


Figura 3.11. Espectros UV-vis xerogeles preparados con (OH)AITSPc y distinto % w/v py.

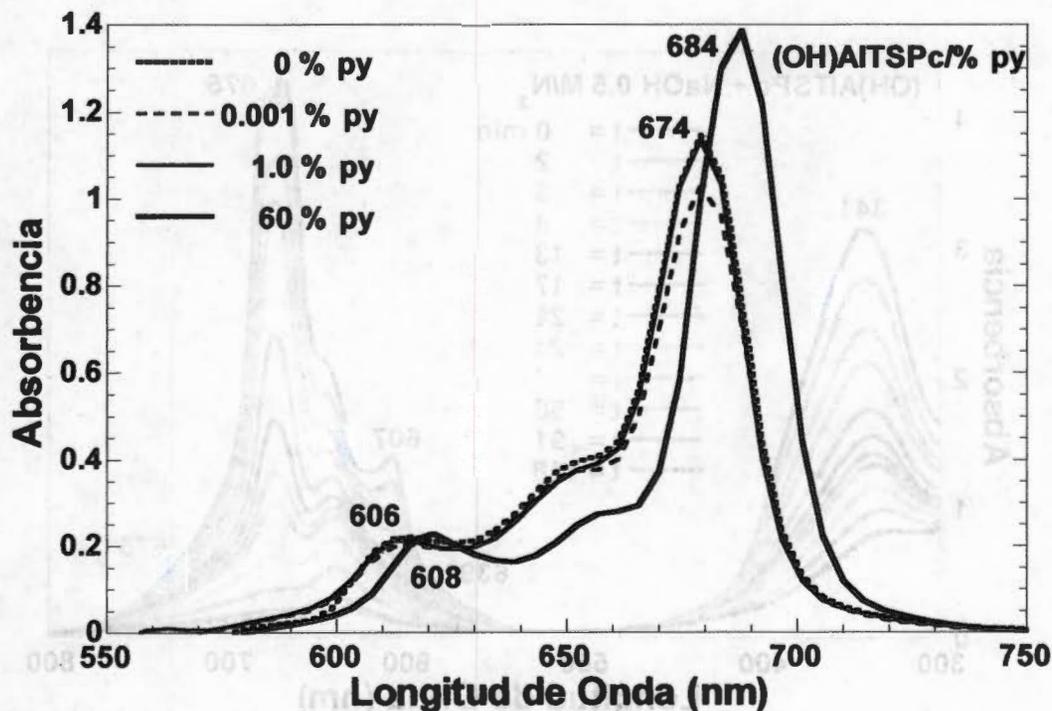
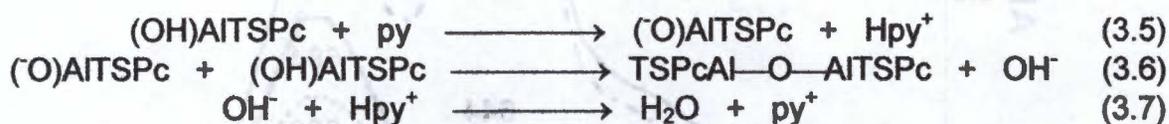


Figura 3.12. Espectros UV-vis de la especie (OH)AITSPc en disolución acuosa con distinto % v/v de piridina.

Cuando los anteriores experimentos se realizan en presencia de piridina o TEOS el complejo (OH)AITSPc no sufre ningún cambio, pero cuando se realizan en disolución básica (NaOH) y flujo de aire o atmósfera de nitrógeno, se observa la formación de dímeros tipo μ -oxo de (OH)AITSPc, pero también se produce la decoloración de la mezcla (Fig. 3.13).

Las anteriores evidencias permiten afirmar que en el ambiente de encapsulamiento del interior de los poros en que se encuentran las moléculas de (OH)AITSPc favorece que la piridina abstraiga el protón del grupo -OH axial del complejo, generando el anión $^{\ominus}$ O-AITSPc (reacción 3.5), el cual puede sustituir el -OH de otra molécula de (OH)AITSPc y formar un complejo dimérico vía puente μ -oxo, TSPcAl-O-AITSPc [219, 220] (Figura 3.14 y reacción 3.6). Este hecho está fuertemente apoyado en las características del espectro UV-visible de los geles que presentan la banda Q_{III} desplazada 28 nm al azul (674-646 nm), y que se asigna al dímero μ -oxo [219, 464-466].



Salvo esta sola excepción, la especie (OH)AITSPc permanece inalterada cuando la concentración de piridina en las mezclas gelificantes es menor al 0.2 %. La adición de 5 % de DMF provoca que el espectro de la molécula (OH)AITSPc permanezca relativamente constante su atrapamiento en gel y no se observan indicios de formación de dímeros μ -oxo.

Aunque las mezclas gelificantes con las especies CuTSPc ó (OH)AITSPc y 1 % de piridina gelifican a los 5 minutos, producen geles opacos y muy frágiles. Solo cuando se agrega DMF a las mezclas gelificantes se obtienen monolitos resistentes y transparentes, pero su color azul original desaparece durante el proceso. El volumen final de los monolitos hasta obtenidos es aproximadamente la decima parte del volumen de mezcla gelificante (V_f).

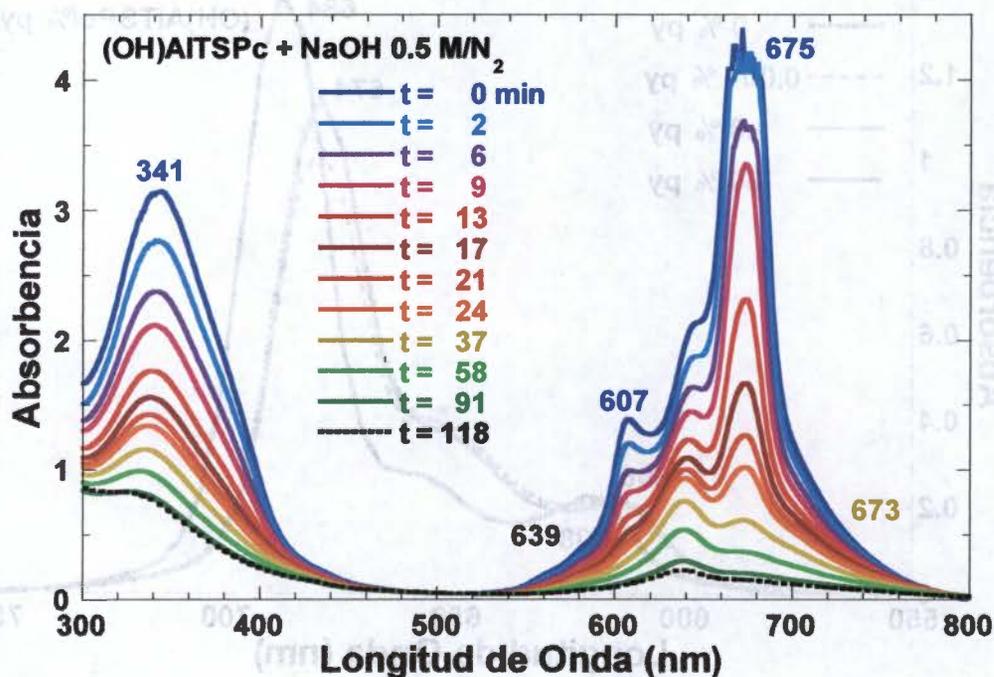


Figura 3.13. Seguimiento por espectroscopia UV-Visible de la reacción de (OH)AITSPc en disolución 1.0 M de NaOH en atmósfera de N₂, donde t es el tiempo expresado en minutos.

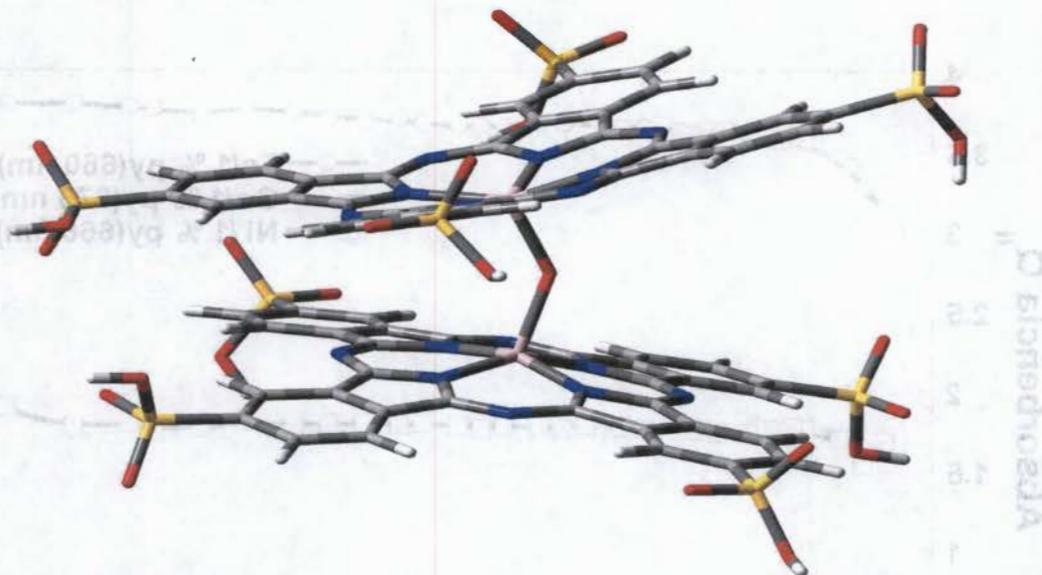


Figura 3.14. Estructura del dímero μ -oxo de la especie (OH)AITSPc.

En base a los anteriores resultados se realizaron experimentos para atrapar a las especies (OH)FeTSPc, CoTSPc y NiTSPc usando DMF y/o piridina como inhibidores de la agregación. Además se prepararon geles con las especie (OH)AITSPc pero con DMF como aditivo inhibidor de la agregación porque al ser esta menos básica que la piridina, nos permiten analizar el papel de la piridina en la formación de los dimeros μ -oxo. Debido a las diferencias de absorbencia de las bandas Q_{II} entre las distintas muestras hemos dividido sus seguimientos por UV-vis en las Figuras 3.15 a 3.16. En la gráfica del seguimiento UV-vis de las muestras con las especies (OH)AITSPc, CoTSPc y NiTSPc y 1% de piridina (Fig. 3.15) se observa que las absorbencias de las bandas Q_{II} se mantiene relativamente constante durante todo el proceso de obtención de los xerogeles, lo que sugiere que la piridina es un disolvente adecuado de los complejos y es capaz de inhibir su agregación. Sin embargo, en los geles análogos con aquellos complejos no se usa aditivo alguno, o se usa DMF como agente inhibidor de la agregación (Fig. 3.16), se observan mayores variaciones de absorbencia de las bandas de máxima absorbencia (Q_{III} ó Q_{II}). Solo en los geles preparados con NiTSPc, esta se mantiene en forma monomérica, aún en ausencia de aditivo alguno, como lo indica la permanencia de la banda Q_{II} a 666 nm, característica de su forma monomérica. En el caso de las muestras con las especies (OH)FeTSPc y CoTSPc el seguimiento de las muestras se realiza en base a la absorbencia de las bandas Q_{III} a 637 nm, es decir las bandas características de la forma dimérica de estas especies, lo que indica que con estas especies es más complicado controlar la agregación. Aunque desde el inicio no se logra controlar la agregación de las especies (OH)FeTSPc, la absorbencia de su banda a 637 nm (Q_{III}) permanece relativamente constante durante todo el proceso, pero no para las muestras preparadas con DMF y las especies CoTSPc y NiTSPc, siendo más drástica la disminución de absorbencia con esta última. Esto se debe a que la presencia de la DMF altera la polaridad de la mezcla gelificante y por tanto la solubilidad de los complejos en ella por lo que las fluctuaciones de absorbencia observadas en la Fig. 3.16 son reflejo de estos cambios. Tal como ocurre con las muestras preparados con CuTSPc, la muestra con NiTSPc sin aditivo, se decolora durante el proceso de consolidación del gel. En el caso de la muestra preparada con la especie CoTSPc y 4 % de DMF como inhibidor de la agregación, se observa primero un aumento de absorbencia de la banda Q_{II} a 673 nm y una posterior disminución y posteriormente permanece constante después de transcurridas 1315 horas.

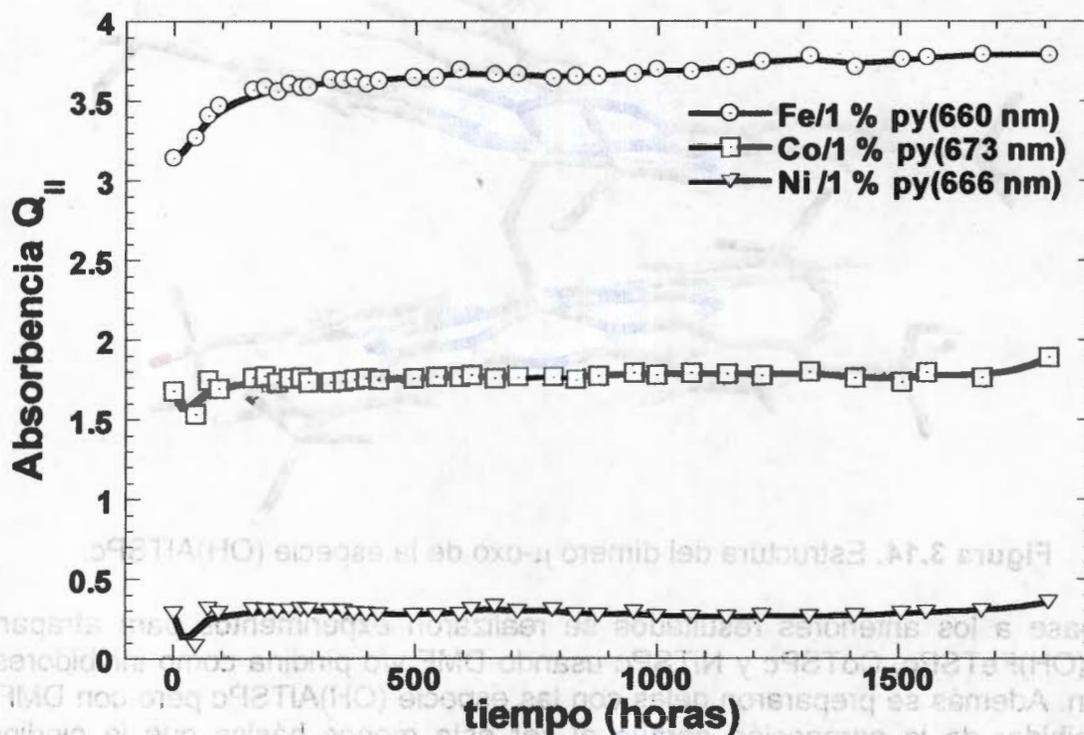


Figura 3.15. Seguimiento por espectroscopia UV-Vis de los geles preparados con las especies (OH)FeTSPc, CoTSPc y NiTSPc y distinto 1 % v/v de piridina (py) como aditivo.

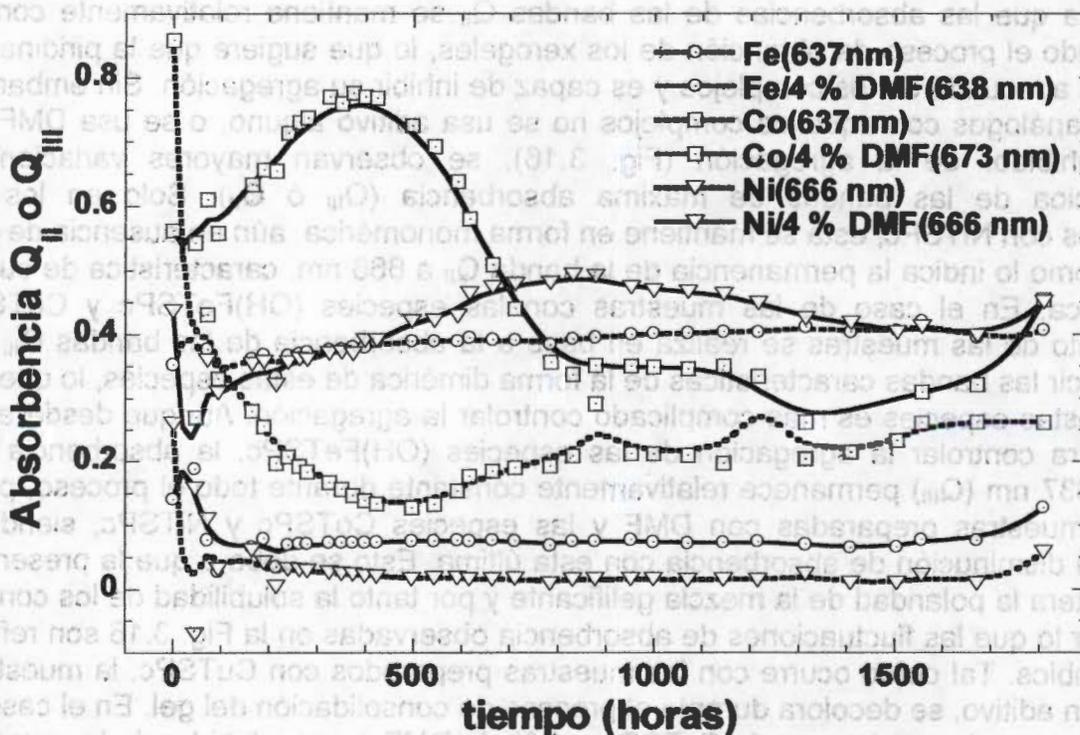


Figura 3.16. Seguimiento por espectroscopia UV-vis de los geles preparados con las especies (OH)FeTSPc, CoTSPc y NiTSPc, sin aditivo o con 4 % v/v de DMF como aditivo.

El seguimiento UV-vis de la muestra con CoTSPc y 4 % de DMF (Fig. 3. 17) revela que durante el proceso de consolidación del gel el complejo de cobalto sufre cambios drásticos y similares a los ocurridos con las especie CuTSPc, que inhiben o destruyen las transiciones $\pi-\pi^*$ responsables del color del compuesto y llevan a obtener un xerogel en el que el color debido a la especie CoTSPc desaparece al cabo de 1315 horas.

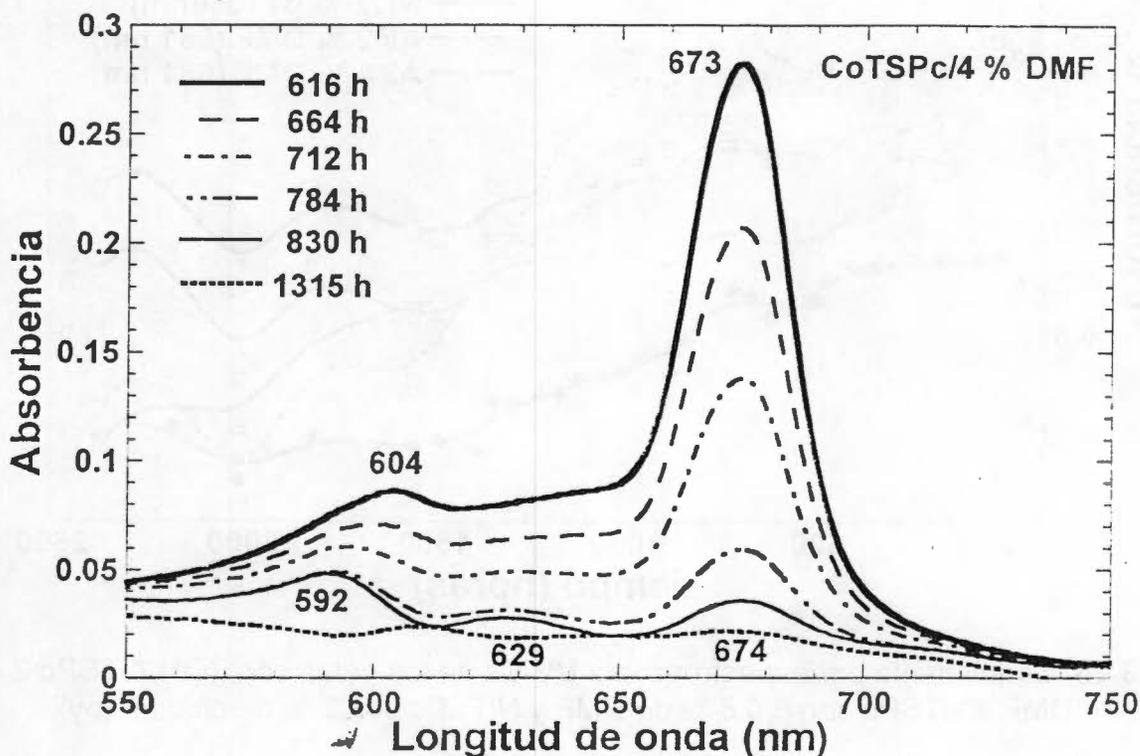


Figura 3.17. Seguimiento por UV-vis del gel preparado con CoTSPc y 4 % de DMF.

Para comprobar si una mayor concentración de aditivos inhibe la decoloración o agregación de las especies anteriores se prepararon otros geles con la especie NiTSPc y 2 % de piridina y con CoTSPc y 6 ú 8 % de DMF. Conjuntamente se prepararon geles con (OH)AITSPc y 2 ó 4 % de DMF para probar si en realidad la piridina es responsable de la formación de dímeros μ -oxo. El seguimiento por UV-vis de las estas últimas muestras (Fig. 3.18) se observa que en el caso de los geles con NiTSPc o (OH)AITSPc los cambios de las absorbencia de sus bandas Q_{II} atribuidos a los monómeros de las especies, son más pequeños, lo que significa que un 4 % de DMF o un 2 % de piridina son efectivos para inhibir la agregación. Sin embargo, nuevamente en el caso de las muestras preparadas con CoTSPc se observa que al principio la absorbencia de las bandas Q_{II} (674 nm) disminuye drásticamente y luego más ligeramente, para mantenerse relativamente constante al final del proceso. El anterior patrón de cambios se debe a la presencia de DMF que altera la polaridad de la mezcla gelificante, la solubilidad de las ftalocianinas y seguramente el curso de las reacciones de hidrólisis y condensación. Los espectros UV-vis inicial y final de los geles con CoTSPc y 6 ú 8 % de DMF (Fig. 3.19) son muy similares en forma, pero disminuyen de absorbencia. Además en ambos casos se observa al inicio una banda adicional a 698 nm que desaparece al transcurrir el proceso de gelificación y que puede deberse a la protonación de los nitrógenos puente de la ftalocianina o a la presencia o modificación de ligandos axiales como afirman Ferraudi *et al.* [451-453].

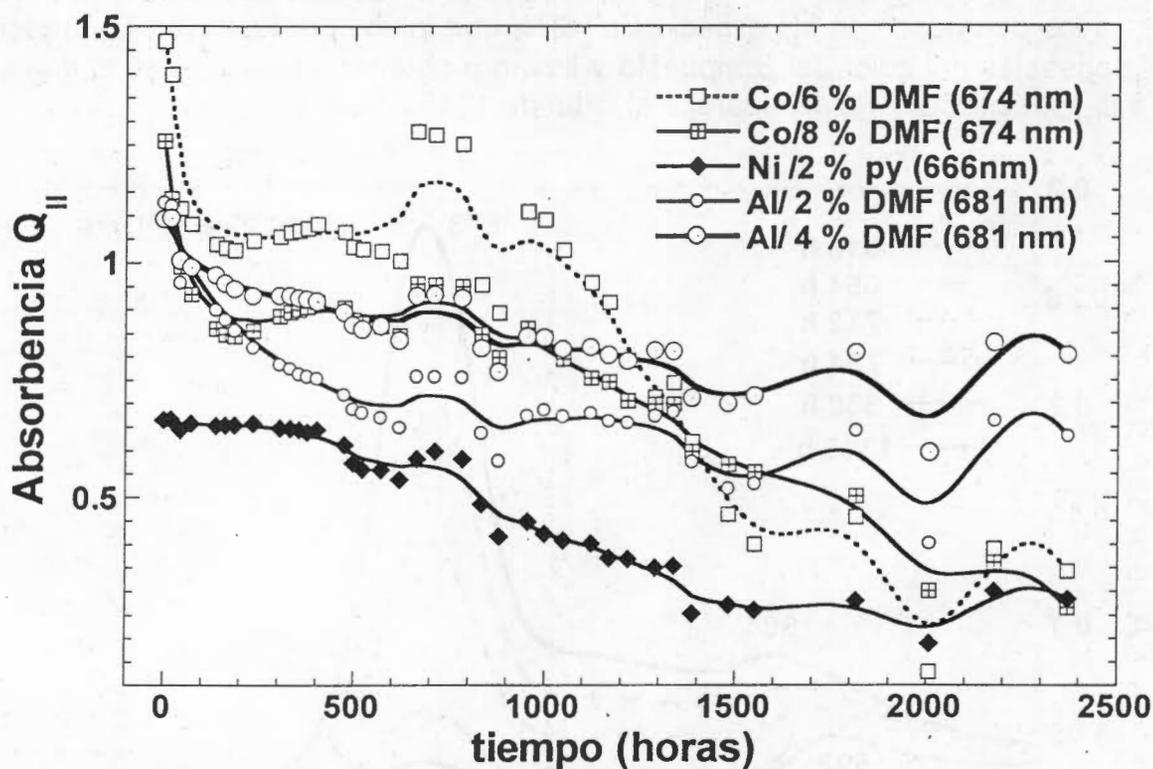


Figura 3.18. Seguimiento por espectroscopia UV-vis de los geles con: (OH)AITSPc 2 o 4 % de DMF, CoTSPc con 6 ú 8 % de DMF y NiTSPc con 2 % de piridina (py).

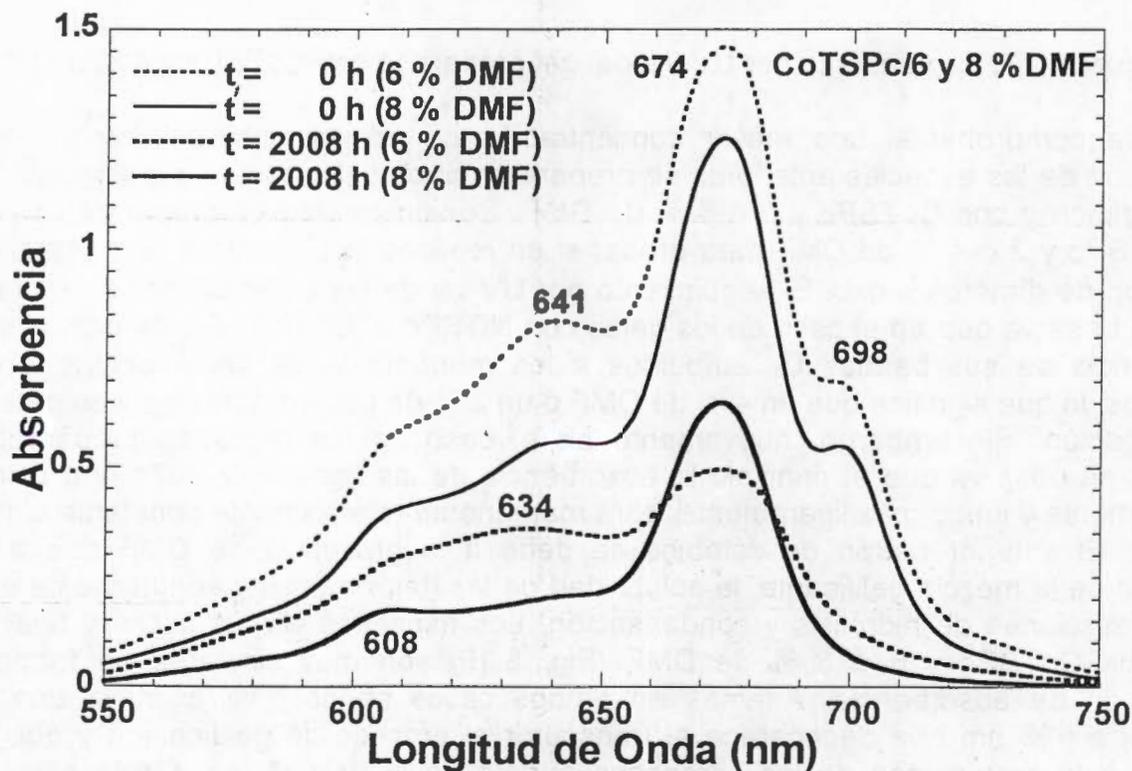


Figura 3.19. Espectros UV-vis de los geles obtenidos con CoTSPc y 6 ú 8 % v/v de DMF.

Comparando los espectros inicial y final gel preparado con CoTSPc y 6 % de DMF observamos la absorbencia la banda Q_{II} a a 674 nm disminuye, mientras que la señal a 641 nm, atribuida a la agregación, aumenta. Esto significa que el 6 % de DMF utilizado no es suficiente para inhibir el fenómeno de agregación y que en los geles finales la especie macrocíclica se encuentra tanto en forma monomérica como dimérica, pero al usar 8 % de DMF la forma de los espectros inicial y final son más similares y la banda a 641 nm es menor al final del proceso. Además, los geles preparados con CoTSPc y 6 y 8 % de DMF son muy resistentes, transparentes y no se decoloran, lo que nos permite afirmar que tal proceso no es causada por la DMF, porque lejos de propiciarlo, el aumento de su concentración en estas últimas muestras parece aislar mejor a la molécula macrocíclica de aquellas especies que provocan la desaparición de las transiciones $\pi-\pi^*$ del macrociclo. y no pierden su color original durante el proceso de consolidación del xerogel.

De forma similar la especie CoTSPc dimeriza fácilmente si no se agrega aditivo a las mezclas gelificantes (Fig. 3.20), pero en presencia de 1% de piridina se logra inhibir eficientemente la formación de agregados de la especie en el interior atrapada en los poros del gele, el cual, desgraciadamente es frágil y opaco. Este resultado es importante porque indica que la piridina es más eficiente para inhibir la agregación y decoloración en los xerogeles preparados con CoTSPc, seguramente porque es más capaz de coordinarse al catión central del complejo e inhibir la aproximación de otros macrociclos y de aquellas especies que provocan la desaparición de las transiciones $\pi-\pi^*$ que le dan color. La figura 3.20 muestra las grandes diferencias espectrales de la especie CoTSPc provocadas por la ausencia, presencia y concentración de los aditivos piridina y DMF en los xerogeles de sílice en que se han atrapado tales complejos. Estas diferencias reflejan la complejidad de los sistema y los posibles eventos ocurridos durante el proceso de atrapamiento, pero ofrecen una solución para atrapar correctamente y en forma monomérica a la especie CoTSPc.

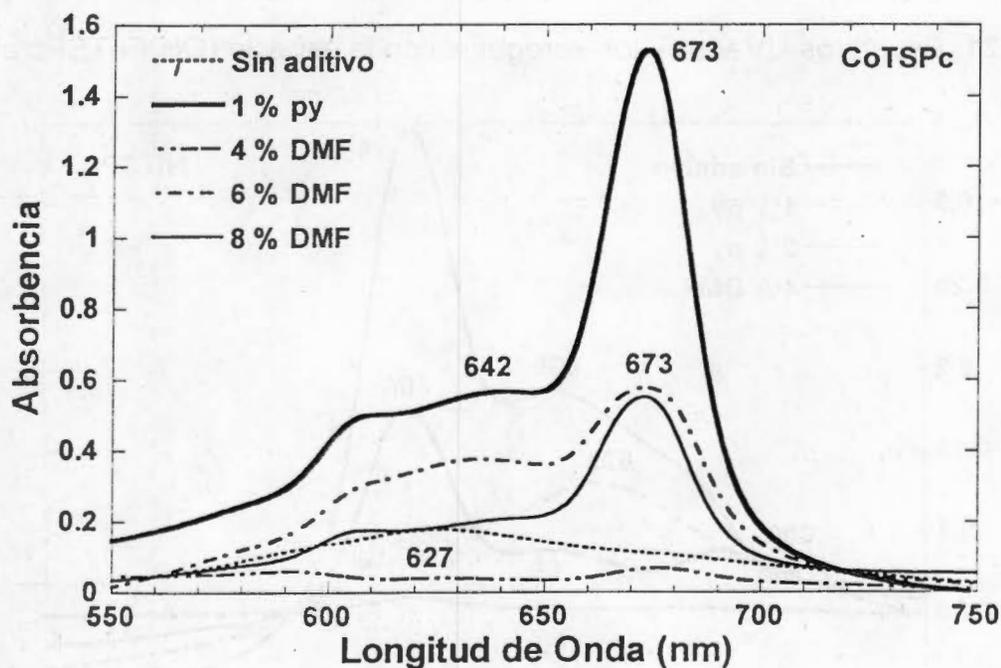


Figura 3.20. Espectros UV-vis de los xerogeles obtenidos con la especie CoTSPc atrapada.

En el caso de los geles se preparados con la especie (OH)FeTSPc, con DNF o sin agente inhibidor de la agregación (Fig. 3.21), los xerogeles obtenidos presentan al

macrociclo anterior formando agregados o dímeros μ -OXO, pero cuando se obtienen utilizando piridina, el complejo macrocíclico atrapado en el interior de los poros del gel se encuentra principalmente en su forma monomérica, aún después de 1810 horas.

En el caso de los geles con la especie NiTSPc, la adición de 1 % de piridina es efectiva para inhibir completamente la dimerización, lo mismo que concentraciones del orden del 4% de DMF (Fig. 3.22), aunque como mencionamos antes, los materiales obtenidos en presencia de piridina melifican muy rápido y al final son translucidos y frágiles.

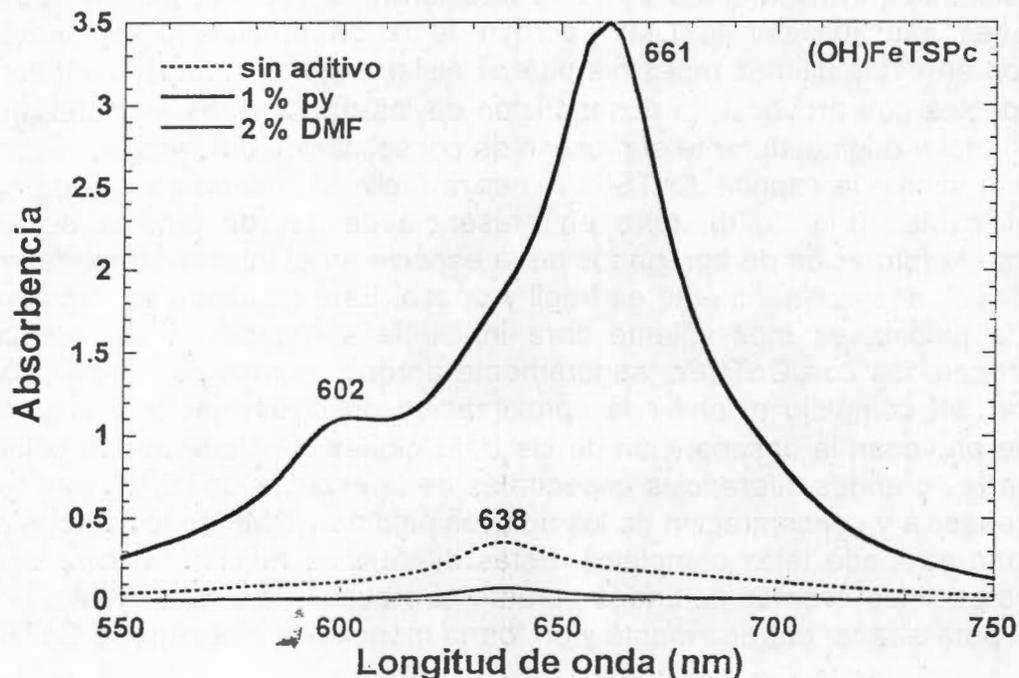


Figura 3. 21. Espectros UV-vis de los xerogeles con la especie (OH)FeTSPc atrapada.

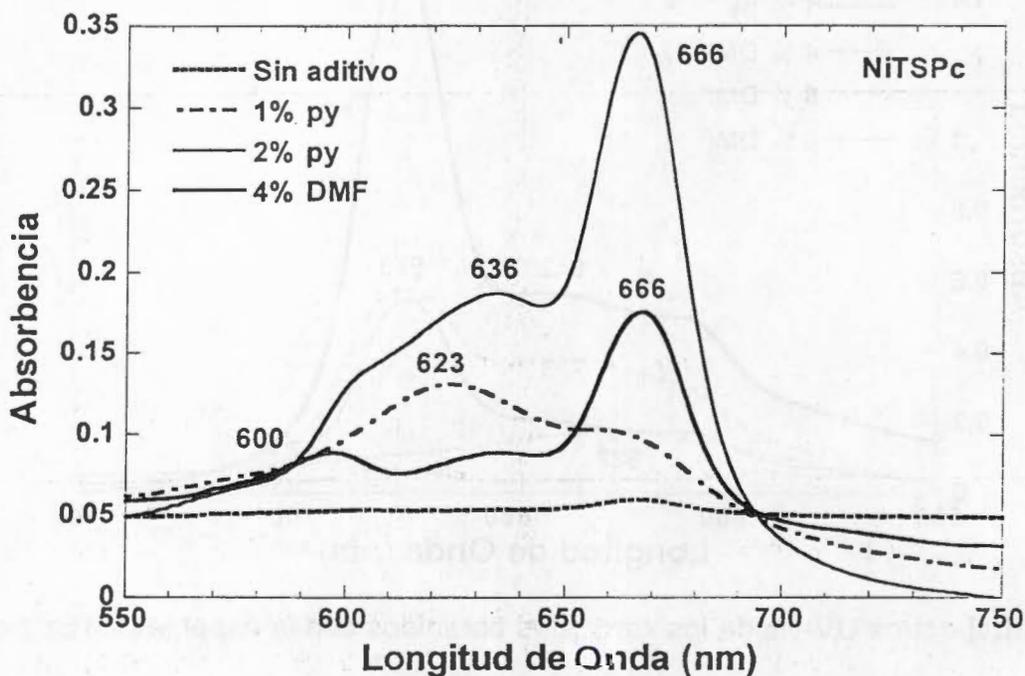


Figura 3.22. Espectros UV-vis de los geles monolíticos con la especie NiTSPc atrapada.

En los espectros UV-vis de los xerogeles con la especie (OH)AITSPc y 2 ó 4 % de DMF no se observan grandes cambios en la forma y posición de las bandas durante el proceso de gelificación (Fig. 3.23) y solo ocurre una ligera disminución de absorbencia al final del proceso. Lo anterior se atribuye a que la mezcla de agua DMF disuelve y se mantiene rodeando al complejo macrocíclico durante todo el proceso y el mejor resultado se obtiene utilizando un 4 % de DMF. El resultado más importante obtenido con estas muestras es que comprueban que en presencia de la DMF no ocurre formación de complejos μ -oxo, como ocurre en presencia de piridina. Entonces la formación de tales dímeros μ -oxo, ocurre en aquellos sistemas análogos preparados con especies tipo (OH)M(III)TSPc y piridina, cuyo carácter básico es exacerbado por el ambiente químico dentro de los poros del gel, que provoca mayores y más numerosas aproximaciones entre moléculas. Lo anterior parece sugerirnos que el ambiente químico del interior de los poros incrementa la reactividad de las especies y produce reacciones que no ocurren fácilmente en disolución. Como hemos comprobado, no es posible obtener dímeros μ -oxo mediante reacciones a reflujo de disoluciones de (OH)AITSPc y en presencia de piridina, pero una base más fuerte como NaOH no solo permite formarlos sino que además provoca la decoloración de la disolución.

Aunque los xerogeles obtenidos son monolíticos, transparentes y resistentes que conservan el color original de las muestras, la fluorescencia roja observada en las disoluciones acuosas (OH)AITSPc, desaparece cuando se le atrapa en gel de sílice. Lo mismo ocurre con la fluorescencia azul de la especie (OH)FeTSPc que es ocultada por la fluorescencia azul de la matriz de gel de sílice. Esto significa que aunque se logra atrapar a las formas monoméricas de los anteriores complejos macrocíclicos sus interacciones con la matriz del gel formado a su alrededor interfiere con sus procesos de emisión fluorescente.

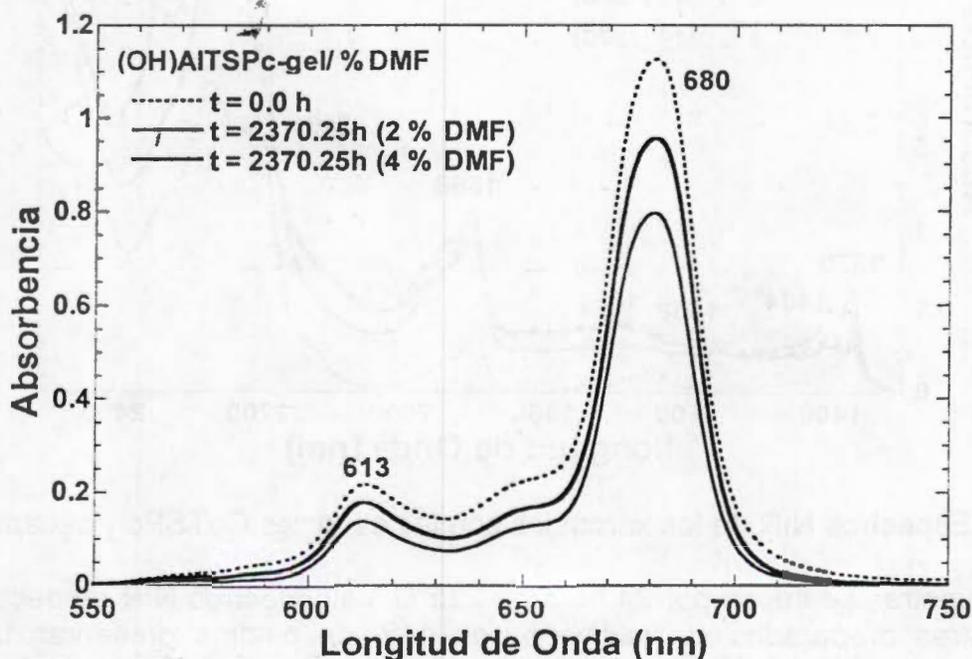


Figura 3.23. Espectros UV-vis los geles obtenidos con (OH)AITSPc y 2 ó 4 % v/v de DMF.

Al análisis de todos los xerogeles obtenidos mediante espectroscopia en la región del infrarrojo cercano, NIR, revela que existen diferencias estructurales que dependen sobre todo de la presencia de aditivos y en menor grado de la especie macrocíclica atrapada en

ellos (MTSPc). Por ello nos concretamos a presentar solo los resultados con la especie CoTSPc que se preparó con mayores variaciones de aditivos.

En los espectros NIR de los geles preparados con CoTSPc y secados a 120°C (Fig. 3.24) las bandas a 1370 (2 ν_2), 1898, 2224 y 2263 nm son más notorias en las muestras preparadas con piridina (py) o en ausencia de aditivo que aquellas preparadas con DMF. En el espectro NIR de los geles preparados con DMF las bandas de los grupos Si-OH adyacentes y aquellos interactuando con agua [130, 143-151], esperadas a 2193 ($\nu_2 + \nu_{OH}$) y 2263 nm ($\nu_3 + \nu_{OH}$), se encuentran ocultas o atenuadas por la presencia del volumen de disolvente del interior de los poros del gel (ver Fig. 2.25). Suponemos esto porque además la banda a 1898 nm ($\nu_3 + 2\nu_{OH}$), característica de los grupos Si-OH que interactúan con la monocapa de agua mediante enlaces puentes de hidrógeno es pequeña, lo mismo que aquella a 1408 nm (2 ν_3). Esto significa que los geles preparados con DMF retienen una menor cantidad de agua, aun después de secarse a 120°C, y que existe una mayor cantidad de grupos Si-OH adyacentes interactuando, no solo con una monocapa de agua sino con el volumen de mezcla líquida aún presente en el interior de los poros del gel. Otra posible explicación es que la presencia de DMF genera otros movimientos, o facilita alargamiento y flexión ($\nu_2 + \nu_{OH}$) que dan señales en la zona de 2200-2267 nm. Entonces las bandas a 1658, 1691 y a 2329 pueden atribuirse a la presencia de DMF en los poros del gel.

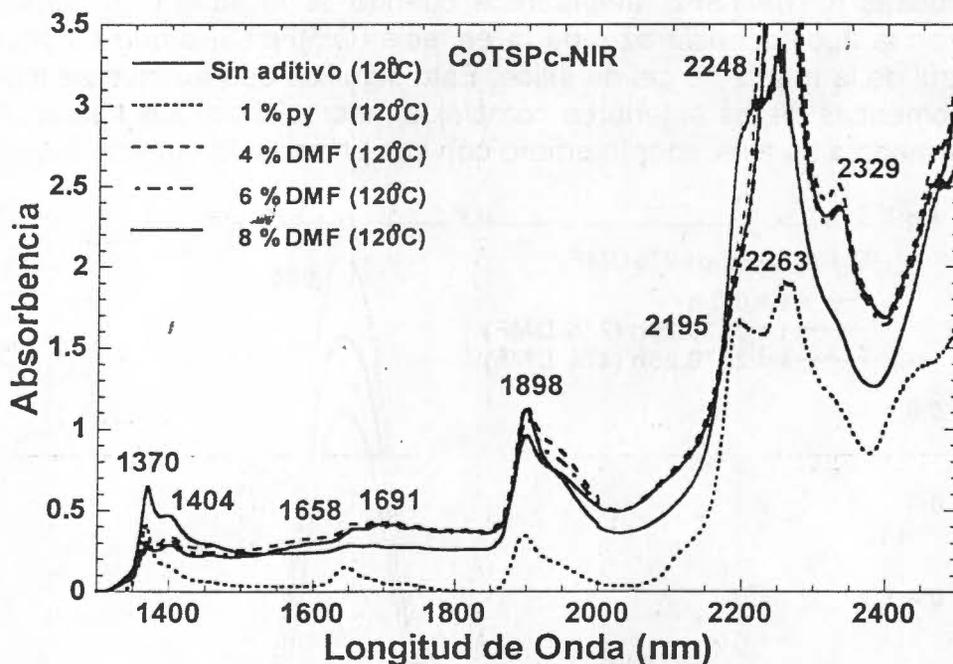


Figura 3. 24. Espectros NIR de los xerogeles con las especies CoTSPc y secadas a 120°C.

Cuando las muestras se secan por 24 horas a 225°C los espectros NIR respectivos revelan que las muestras preparadas sin aditivo ó con 1 % de piridina presentan bandas más intensas y definidas a 1370 y 2195 nm, lo que se atribuye a una mayor cantidad de grupos Si-OH superficiales (Fig. 3.25). En el caso de las muestras preparadas con DMF, las señales a 1658, 1691nm y sobre todo aquellas a 2335 nm han disminuido de intensidad, pero no desaparecen lo que significa que aún a 225°C no se ha logrado eliminar toda la DMF del interior de los poros de los geles.

Después de secar las muestras anteriores por 24 horas a 325°C en los espectros NIR respectivos (Fig. 3.26) solo se observan tres bandas a 1367, 1889 y 2193 nm y aquellas

bandas atribuidas a la DMF han desaparecido. La banda a 1889 nm es muy pequeña y puede deberse al agua que rápidamente se reabsorbe después del secado a 325°C. Las muestras preparadas sin aditivo o con piridina presentan bandas a 2193 nm de mayor intensidad y que son asemejantes en forma e intensidades a las observadas para los xerogeles preparados con la especie (OH)AITSPc y la relación molar R = 19.6 de H₂O/TEOS (Fig. 2.24 a 2.26). Sin embargo, en el caso de los xerogeles con CoTSPc y DMF las intensidades de las bandas a 2193 nm (fig. 3.26) dependen de la concentración de DMF usada al preparar el gel.

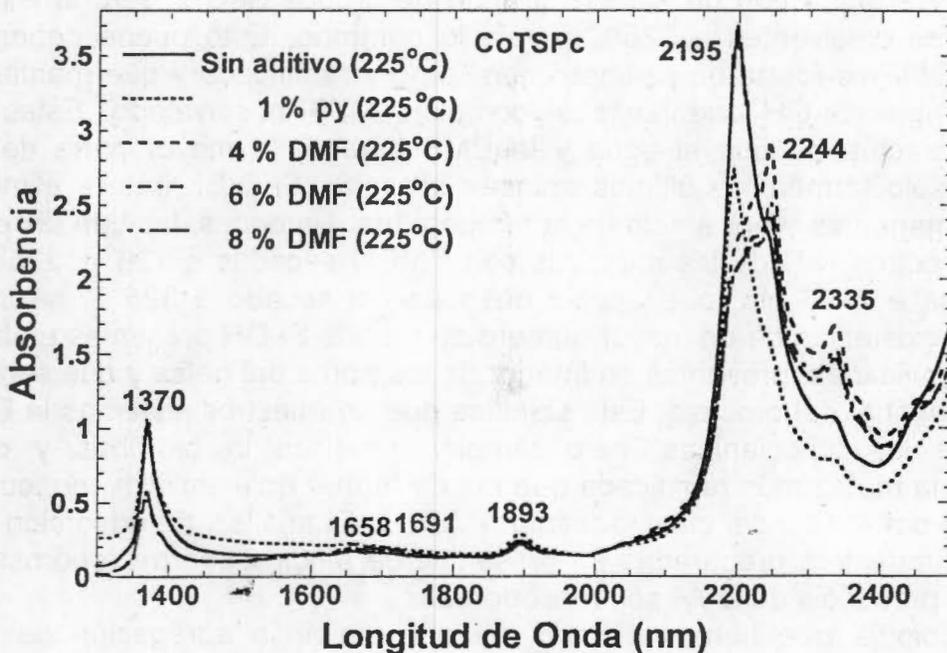


Figura 3. 25. Espectros NIR de los xerogeles con la especie CoTSPc y secadas a 225°C.

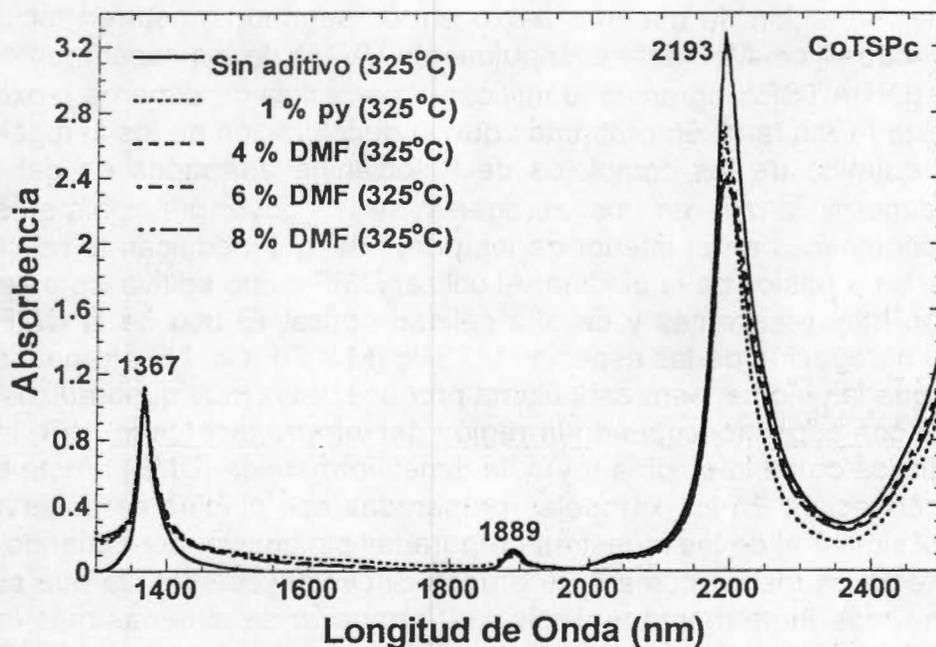


Figura 3. 26. Espectros NIR de los xerogeles con la especie CoTSPc y secadas a 325°C.

Los anteriores resultados indican que el uso de piridina y, más aún de DMF, reduce el número de grupos Si-OH en el xerogel seco. Es decir, estas sustancias afectan el proceso de condensación de los soles formados en su presencia [153, 154]. La piridina seguramente actúa como una base débil sobre los grupos hidroxilo de los Si-OH, facilitando su posterior condensación, pero la DMF actúa en el mismo sentido que la formamida, disminuyendo la hidrólisis y acelerando la condensación, como afirman varios autores [63-65, 69, 80, 81]. Quizá por eso la intensidad de la banda asignada a los grupos Si-OH adyacentes (2193 nm), disminuyen de intensidad cuando aumenta la concentración de DMF para preparar el gel.

Los espectros NIR de los geles secados a 120° y 225°C sugieren una fuerte interacción entre la DMF y el agua con un número grande de grupos Si-OH, pero la eliminación casi totalmente estos disolventes a 325°C revela lo contrario. Esto puede deberse a que en presencia de DMF se forma un polímero más largo y ramificado y que mantiene un mayor número de grupos Si-OH orientados al complejo MTSPc solvatado. Estas cadenas se mantienen interactuando con el agua y la DMF durante la mayor parte del proceso de gelificación y sólo forman los últimos enlaces *siloxano*, Si-O-Si, tras la eliminación de los disolventes remanentes y por efecto de la temperatura. Entonces, las bandas en 2200-2400 nm en los espectros NIR de las muestras con DMF y secadas a 120° y 225°C y aquellas menos intensas a 2193 nm, observadas después del secado a 325°C, se interpretan en términos de la existencia de un mayor número de grupos Si-OH presentes en la superficie o en cadenas ramificadas, presentes en interior de los poros del geles y que son susceptibles de condensar al final del proceso. Este significa que en nuestros sistemas la DMF inhibe la agregación de las ftalocianinas, pero también modifica la hidrólisis y condensación produciendo una matriz más ramificada que puede formar enlaces siloxano, cuando la DMF es eliminada o por efecto del calentamiento a 325°C. El análisis de adsorción de nitrógeno revela que las muestras preparadas en presencia de piridina son microporosas y aquellas preparadas en presencia de DMF son mesoporosas.

La metodología que hemos descrito permite inhibir la agregación de las especies MTSPc, atrapadas en geles de sílice usando piridina o DMF como inhibidores de la agregación. El estudio comparativo de los geles preparados con las especies tipo M(II)TSPc (M = Cu, Ni y Co) o tipo (OH)M(III)TSPc (M = Fe y Al) demuestra que la pérdida del color en las primeras y la formación de dímeros μ -oxo en los segundos, ocurren fácilmente en las cavidades del gel de sílice. Mediante el seguimiento UV-vis de los experimentos a reflujo de disoluciones de (OH)AITSPc logramos identificar la presencia de dímeros μ -oxo en nuestros xerogeles. De esta forma también probamos que la decoloración de los xerogeles se deba a la modificación química de los complejos de ftalocianina atrapados en gel de sílice. La formación de dímeros μ -oxo en los xerogeles se atribuye principalmente a que las condiciones fisicoquímicas en el interior de los poros del gel modifican la reactividad de las especies y al carácter básico de la piridina. Al utilizar DMF como aditivo los geles resultantes normalmente son muy resistentes y de alta calidad óptica. El uso de la DMF es eficiente para controlar la agregación de las especies MTSPc (M = Fe, Co, Ni) atrapadas en geles de sílice, lo mismo que la piridina, pero esta última produce geles muy quebradizos y opacos.

Los análisis con espectroscopia en la región del infrarrojo cercano, NIR, indican que la presencia de aditivos como la piridina (py) y la dimetilformamida (DMF) afecta el proceso de hidrólisis y condensación. En los xerogeles preparadas con piridina se observa un número de grupos *silanol* similar al de las muestras preparadas sin aditivo, pero cuando se preparan con DMF se detecta un menor número de grupos Si-OH adyacentes, lo que sugiere que la DMF interacciona más fuertemente y propicia la formación de cadenas más intrincadas de polímero, las cuales son susceptibles a la condensación por calentamiento a 325°C y cuando la DMF es eliminada.

CAPÍTULO IV:

Inserción de bis-ftalocianinas lantanoideas en geles de sílice

4.1- Bisftalocianinas lantanoideas, HLn(Pc).

En 1936 Barret y Linstead sintetizaron y caracterizaron el primer complejo que contiene dos unidades de ftalocianina unidas a un ión de estaño (IV) [237]. En 1965 que Kirin y Moskalev [238] informaron haber obtenido complejos similares con elementos lantanoideas, HLnPc₂ por calentamiento a 280°-290°C de una mezcla 1:8 de acetato de lantánido (Ln(Ac)₃, donde Ln = Pr, Nd, Er y Lu) y dicianobenceno (DCB). La fracción azul que estos científicos obtubieron purificando por cromatografía en columna presentaba bandas desplazadas a menores longitudes de onda (634 nm), como ocurría con el complejo de estaño (IV) [237], por lo que supusieron se trataba de una *bisftalocianina* lantanoide, HLnPc₂. La otra fracción obtenida, de color verde, difícil de extraer, se supuso era la acetato-*monoftalocianina* lantanoide, LnPcAc. En 1967 Kirin y Moskalev [239], reportaron la síntesis de un complejo formado por tres ftalocianina y dos iones de neodimio trivalente (Pc₃Nd₂) y en 1970 propusieron un método para obtener exclusivamente *bisftalocianinas* de Yb, Nd y Er, calentando a 300°C (Fig. 4.1) la mezcla 1:10 de acetato lantanoide y 1,2-dicianobenceno [239]. Kirin *et al.* [239] afirman que la desaparición de la banda a 1006-1008 cm⁻¹ (característica de ftalocianina libre) en el espectro FTIR es el mejor indicio de la formación de las *bisftalocianinas* y sugieren que las *bisftalocianinas* (o las *trifftalocianinas dilantanoideas*), se forman sólo cuando el catión central sea *tri* o *tetra* valente y su radio covalente es mayor al radio de la "ventana" del macrociclo de ftalocianina, que mide 1.35 Å. Por ello es sorprendente que el estaño, con radio covalente de 1.40 Å, pueda formar una *bisftalocianina*. En base a esta hipótesis, Kirin y Moskalev [240] ó Lux y Dempf [241], se dieron a la tarea de preparar *bisftalocianinas* actinoideas, HAt(Pc)₂ (At = Ac, Th, Pa, U, etc.).

Los estudios de rayos X de monocristales revelan que la estructura de las *bisftalocianinas* se asemeja a un "emparedado" [467, 468], con dos macrociclos unidos al ión lantanoide, sparados una distancia aproximada de 3 Å y girados 45° uno respecto al otro. Además, uno de los macrociclos se encuentra flexionado aproximadamente 13° fuera del plano molecular, lo que inicialmente se atribuyó al efecto estérico, pero que más tarde se demostró por susceptibilidad magnética, se debe a la existencia de un electrón desapareado en la molécula, probablemente localizado en el macrociclo deformado [469].

En 1972, Kirin y Moskalev [242] descubrieron cambios apreciables de color de película delgada de *bisftalocianina* de lutecio soportada en electrodo de grafito y mediante la aplicación de voltaje de 0.0 a 1.0 V. En 1975 los mismos autores [243], informaron que las *bisftalocianinas* de lantánidos trivalentes, son muy sensibles a los cambios de pH y que sus espectros UV-vis cambian notablemente al pasar de medio ácido a básico, debido a la existencia de un protón liberable en uno de los macrociclos. A diferencia de los complejos con lantánidos tetravalentes, los espectros UV-vis de las *bisftalocianinas* protonadas (HLnPc₂), presentan una banda extra, cercana a los 500 nm, lo que hace factible usar las *bisftalocianinas* lantanoideas tetrasulfonadas como indicadores ácido base [244, 245, 467].

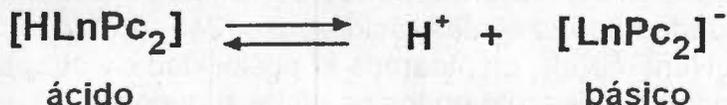


Figura 4.1. Especies de *bisftalocianina* lantanoide, HLnPc₂, en ambiente ácido o básico.

Nicholson y Galiardi [246] descubrieron que es posible interconvertir las formas neutra,

mono y di catiónica de la bisftalocianina de lutecio, mediante la aplicación de voltaje del orden de 1.2 volt, pero lo más interesante es que cada especie es de distinto el color (Fig 4.3). Este fenómeno poco usual, llamado *electrocromismo*, fue ampliamente estudiado por Nicholson y Pizzarello con bisftalocianina de neodimio [247]. Lo útil este fenómeno es su posible aplicación en técnicas gráficas y dispositivos de desplegado electrónico, ya que además las bisftalocianinas lantanoides comúnmente son semiconductores.

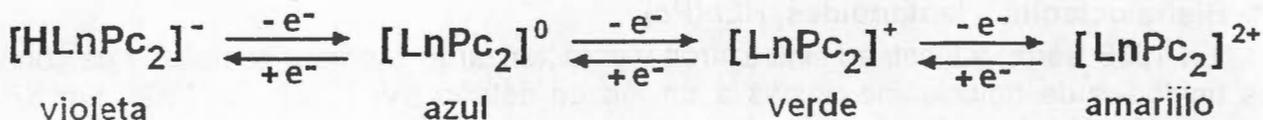


Figura 4.2. Electrochromismo de las bisftalocianinas lantanoides, HLn(TSPc)_2 .

La temperatura y tiempo de reacción alteran el curso de la síntesis de las bisftalocianinas lantanoides, y conduce a obtener otras especies, como afirmaron Kirin y Moskalev [239]. En 1987, Clarisse y Riou [470] determinaron que tres horas y 300°C son condiciones óptimas para la síntesis de las bisftalocianina, ya que a 310°C , se generan, además monoftalocianina y ftalocianina libre (Fig. 4.3). Las cuidadosas purificaciones realizada por Clarisse y Riou [471] permitieron diferenciar claramente los espectros FTIR de la bisftalocianina y la monoftalocianina, encontrándose que las bandas a $1073, 1413, 1460$ y 1487 cm^{-1} , son características de esta última especie.

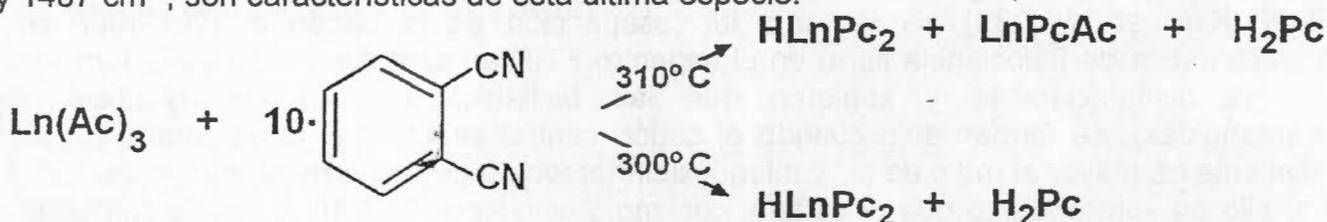


Figura 4.3. Ftalocianinas lantanoides obtenidas a partir de 1,2-dicianobenceno y acetato de lantánido, $\text{Ln}(\text{Ac})_3$ a 300°C y 310°C .

El mismo año de 1987 Markovitsi *et al.* [472], informan que es posible diferenciar los complejos de ftalocianinas lantanoides, mediante espectroscopia en el infrarrojo cercano (NIR), pero son Clarisse y Riou quienes hacen la mejor localización de las bandas en el NIR. Clarisse y Riou también demostraron claramente que la banda de máxima absorbencia de las bisftalocianinas, se localiza en $650\text{-}680\text{ nm}$ (Q_{11}), mientras que para las monoftalocianinas se localiza en $625\text{-}640\text{ nm}$, lo que corrige lo dicho por Kirin y Moskalev o por Katsuga y Ando [473]. La confusión se debió a que el espectro de la monoftalocianina lantanoide, $\text{Ln}(\text{Pc})\text{Ac}$, es muy similar al de la especie reducida que presenta un electrón desapareado, LnPcPc^0 . El espectro de absorción de las bisftalocianinas protonadas, $\text{HLn}(\text{Pc})_2$, es más complejo y solo en el se observa la pequeña banda entre 450 y 480 nm , atribuida a transiciones $\pi\text{-}\pi^*$ debido a las interacciones entre las nubes de electrones π de los dos macrociclos proximos.

Las tetrasulfoftalocianinas lantanoides, HLn(TSPc)_2 (Fig. 4.4), poseen importantes propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas [240, 474, 475]. Por ejemplo, las disoluciones acuosas de HEu(TSPc)_2 o de HSm(TSPc)_2 presentan una intensa emisión fluorescente azul, cuya longitud de máximo emisión depende de la identidad del lantánido. Para poder aprovechar las propiedades fluorescentes, ácido-base [245, 467, 473] ó fotocromicas [441, 467] de los complejos HLn(TSPc)_2 , planteamos la posibilidad de atraparlas en xerogeles de sílice mediante la metodología descrita en los capítulos anteriores.

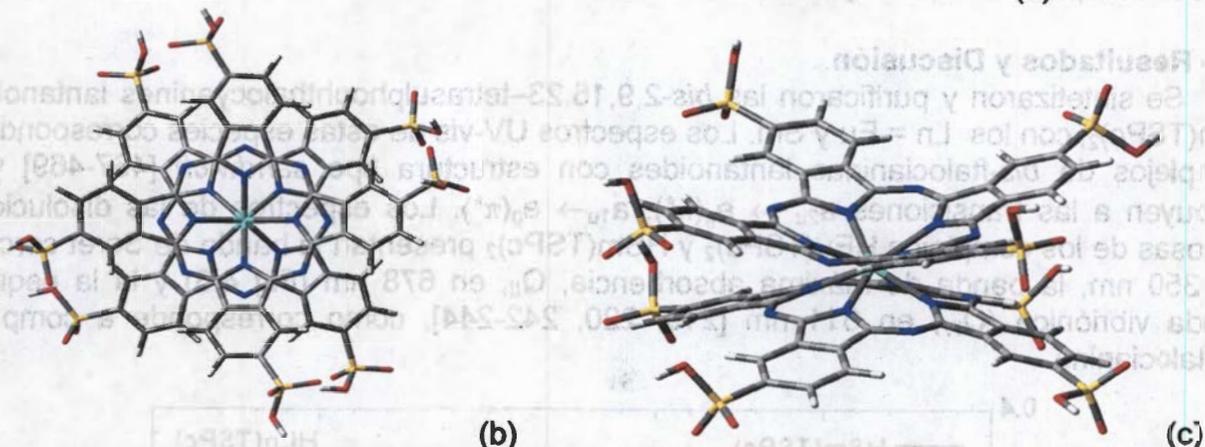
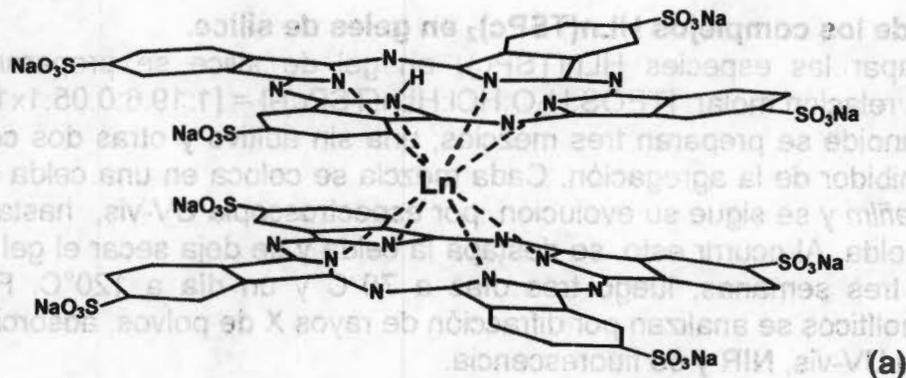


Figura 4.4. a) Estructura de las tetrasulfoftalocianinas lantanoides, $HLn(TSPc)_2$, b) vista superior y c) vista lateral.

4.2- Parte experimental

a) Síntesis de los complejos $HLn(TSPc)_2$ ($Ln = Sm, Eu, Dy$ y Ho).

Los complejos *tetrasodio-bis-2,9,16,23-tetrasulfoftalocianina* con elementos lantanoides $HLn(TSPc)_2$ ($Ln = Sm$ o Eu), (Fig. 4.4), se sintetizaron y purificaron basandonos en los métodos de Weber y Busch [229, 230] y de Tsutsui [245, 467, 473]. Para ello se calienta en nitrobenzono a 200-210°C y atmósfera inerte, una mezcla 8:1 de ácido 4-sulfoftálico y acetato lantanoide, $Ln(Ac)_3$ ($Ln = Sm$ o Eu) junto con urea, H_2NCONH_2 , y molibdato de amonio como catalizador de la reacción (Fig 4.5). Después de 6 horas la mezcla de color verde se enfría y se lava con metanol, agua y acetona. El sólido obtenido se redisuelve en disolución de NaOH 6 M y se calienta a ebullición por 3 horas. Una vez fría se agrega mezcla 3:1 de agua: DMF y se deja reposar hasta que precipita un sólido de color verde oscuro. Este sólido se lava con etanol para eliminar la NaOH remanente. Después se purifica con metanol en un *soxhlet* y posteriormente se elimina la urea remanente por sublimación en dedo frío. Finalmente, la fracción azul del complejo $HLn(TSPc)_2$ se obtiene por cromatografía en columna de alúmina, eluyendo con metanol. Los complejos obtenidos se analizan por espectroscopia UV-vis, FTIR y de fluorescencia.

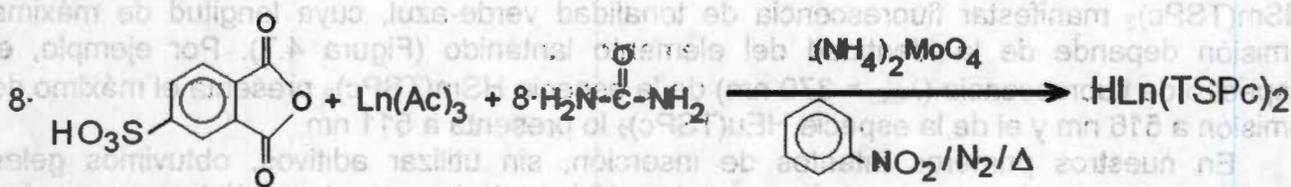


Figura 4.5. Esquema de síntesis de las bis-tetrasulfoftalocianinas lantanoides, $HLn(TSPc)_2$.

b)- Inserción de los complejos $\text{HLn}(\text{TSPc})_2$ en geles de sílice.

Para atrapar las especies $\text{HLn}(\text{TSPc})_2$ en gel de sílice se preparan las mezclas gelificantes en relación molar: $[\text{TEOS}:\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{HLn}(\text{TSPc})_2] = [1:19.6:0.05:1 \times 10^{-5}]$. Con cada complejo lantanoide se preparan tres mezclas; una sin aditivo y otras dos con 2 y 4 % de DMF como inhibidor de la agregación. Cada mezcla se coloca en una celda de plástico, se cubre con *parafilm* y se sigue su evolución, por espectroscopia UV-vis, hasta que el gel se separa de la celda. Al ocurrir esto, se destapa la celda y se deja secar el gel a temperatura ambiente por tres semanas, luego tres días a 70°C y un día a 120°C . Finalmente, los xerogeles monolíticos se analizan por difracción de rayos X de polvos, adsorción de N_2 y por espectroscopia UV-vis, NIR y de fluorescencia.

4.3- Resultados y Discusión.

Se sintetizaron y purificaron las *bis*-2,9,16,23-tetrasulphophthalocyanines lantanoides, $\text{HLn}(\text{TSPc})_2$, con los $\text{Ln} = \text{Eu}$ y Sm . Los espectros UV-vis de estas especies corresponden a complejos de *bis*-ftalocianinas lantanoides con estructura tipo *sandwich* [467-469] y se atribuyen a las transiciones $a_{2u} \rightarrow e_g(\pi^*)$, $a_{1u} \rightarrow e_g(\pi^*)$. Los espectros de las disoluciones acuosas de los complejos $\text{HEu}(\text{TSPc})_2$ y $\text{HSm}(\text{TSPc})_2$ presentan la banda de Soret cerca de los 350 nm, la banda de máxima absorbencia, Q_{II} , en 678 nm (Fig 4.6) y la la pequeña banda vibrónica (Q_{IV}) en 611 nm [219, 220, 242-244], como corresponde a complejos bisftalocianina.

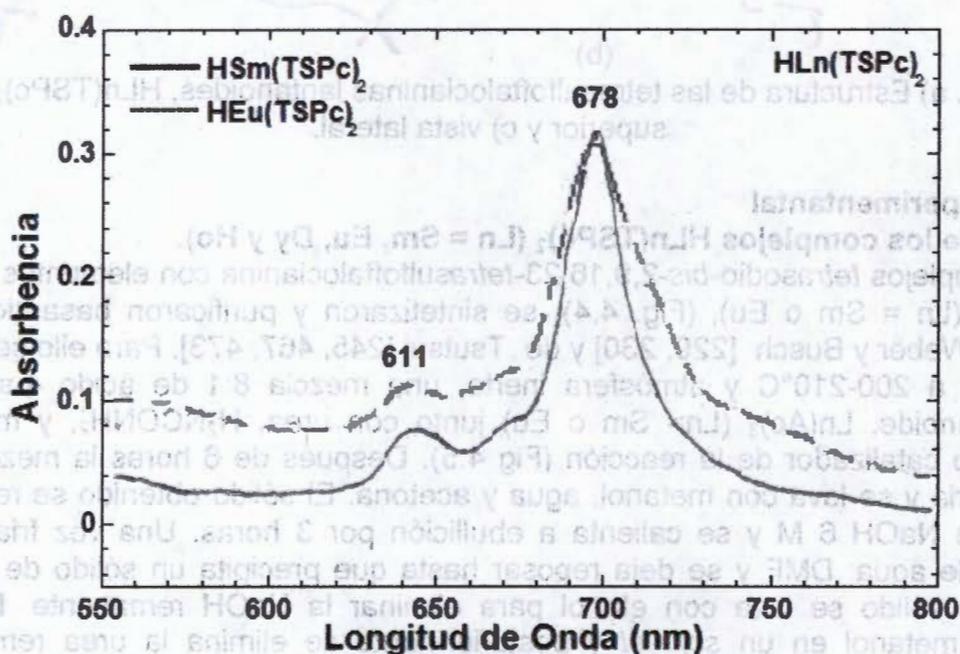


Figura 4.6. Espectros UV-vis de las disoluciones acuosas de $\text{HEu}(\text{TSPc})_2$ y $\text{HSm}(\text{TSPc})_2$.

Como observamos las disoluciones acuosas de las especies $\text{HEu}(\text{TSPc})_2$ y $\text{HSm}(\text{TSPc})_2$ manifestar fluorescencia de tonalidad verde-azul, cuya longitud de máxima emisión depende de la identidad del elemento lantánido (Figura 4.7). Por ejemplo, el espectro de fluorescencia ($\lambda_{\text{exc}} = 370 \text{ nm}$) de la especie $\text{HSm}(\text{TSPc})_2$ presenta el máximo de emisión a 516 nm y el de la especie $\text{HEu}(\text{TSPc})_2$ lo presenta a 511 nm.

En nuestros primeros intentos de inserción, sin utilizar aditivos, obtuvimos geles transparentes y resistentes, pero los espectros UV-vis de las muestras sólidas nos revelan que las especies tipo $\text{HLn}(\text{TSPc})_2$ sufren cambios al ser atrapadas en sílice (Figuras 4.8).

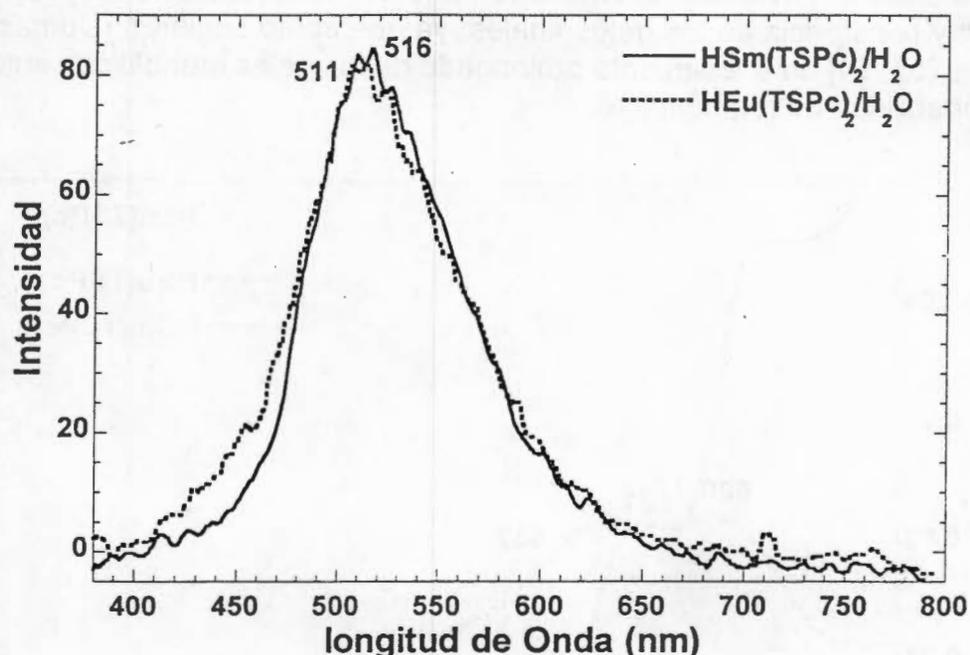


Figura 4.7. Espectros de fluorescencia ($\lambda_{exc} = 370$ nm) de las disoluciones acuosas de HEu(TSPc)₂ y HSm(TSPc)₂.

En disolución acuosa, las bandas Q_{II} de las especies HEu(TSPc)₂ y HSm(TSPc)₂ se localizan en 678 nm, pero durante el proceso de gelificación estas bandas tienen sus máximos en 682, lo que se debe a la menor polaridad de la mezcla gelificante en que se encuentran inmersas. En el espectro UV-vis las muestras preparadas con HSm(TSPc)₂ observamos que la banda Q_{II} a 682 nm ha disminuido de intensidad y que las bandas a 632 nm y 586 nm son más intensas, sugiriendo la formación de dímeros o agregados de mayor tamaño. Algo similar ocurre con la especie HEu(TSPc)₂, pero el cambio de intensidades es menos drástico, y se observan dos bandas a 632 y 600 nm, lo que indica también la formación de agregados. Estos resultados son inesperados, ya que por su estructura y dimensiones esperábamos que por su tamaño y estructura las *bis*-tetrasulfoftalocianinas lantanoides presentaran un bajo nivel de agregación. Suponemos que tal agregación puede ser mayormente propiciada por la protonación de los grupos -SO₃Na de cada molécula, lo que reduce su interacción con el agua y facilitan la interacción entre las nubes de electrones π de otros macrociclos. También creemos que el fenómeno de agregación con estas especies es propiciado por la reducción del diámetro de los poros del gel de sílice, principalmente durante la etapa de secado. Los anteriores resultados nos llevaron a preparar geles análogos pero con DMF como aditivo inhibidor de la agregación. El seguimiento UV-vis de las bandas Q_{II} de las especies HEu(TSPc)₂ y HSm(TSPc)₂ de los geles de sílice así preparados se muestra en la figura 4.9. En esta gráfica se observa que la intensidad de las bandas Q_{II} disminuye durante las primeras 2400 horas, hasta que el gel se desprende de las paredes de la celda, es decir, cuando el gel inicia su contracción o sinéresis. Suponemos que tal comportamiento se debe a los cambios de polaridad del ambiente químico inmediato que rodea los complejos macrocíclicos. Posteriormente la intensidad aparente de las bandas Q_{II} aumenta, pero es debido a la reducción de tamaño del gel durante una lenta sinéresis de aproximadamente 2600 horas. Aunque las variaciones de intensidades en la gráfica 4.9 pueden parecer muy drásticas, debemos mencionar que el

intervalo de absorbencia se ha mucho. Después que los geles se separan de la celda de se perfora la cubierta para evaporar el líquido remanente, secar lentamente y lograr una mayor estabilización y resistencia de los geles finales, ya que como sugieren Dumas *et al.* [114] ó Hench y Orcel [53, 54] un añejamiento prolongado de los geles monolíticos antes del secado reduce la probabilidad de rompimiento.

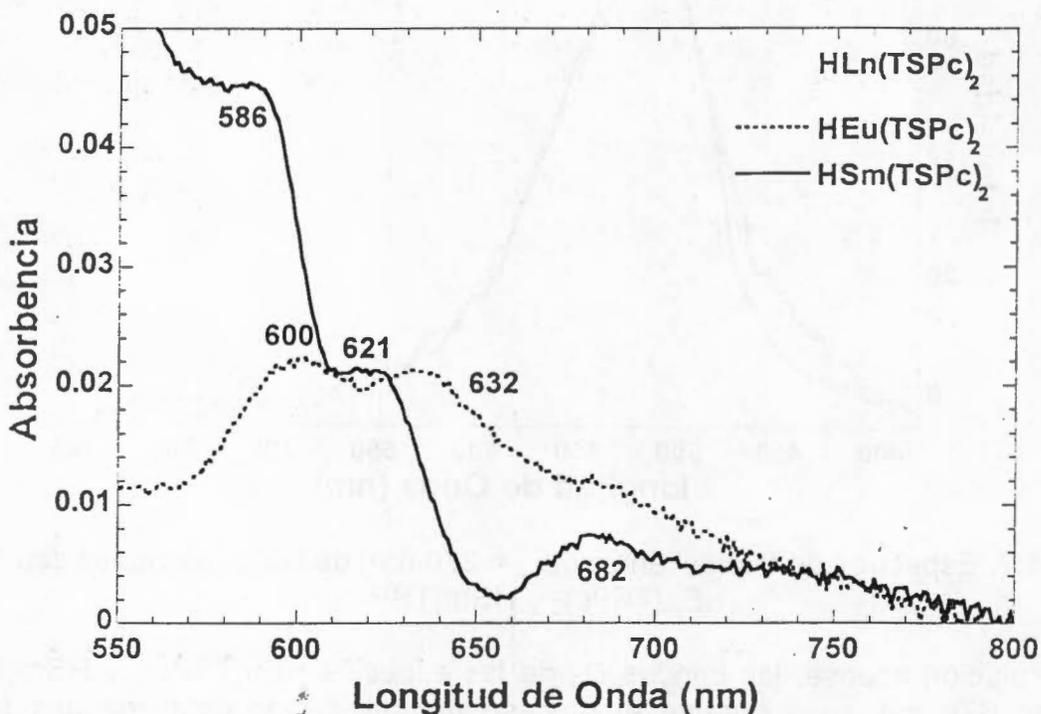


Figura 4. 8 . Espectros UV-vis de los geles con las HEu(TSPc)₂ ó HSm(TSPc)₂ y sin aditivo.

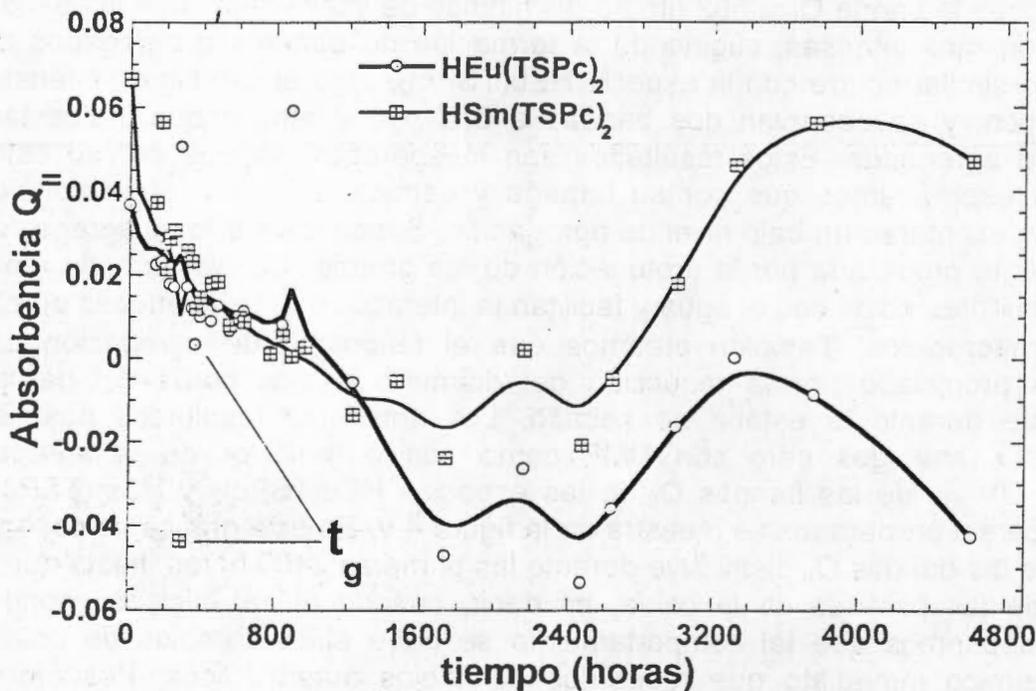


Figura 4.9. Seguimiento por UV-vis de las bandas Q_{II} de los geles preparados con las especies HEu(TSPc)₂ y HSm(TSPc)₂ y 4 % v/v de DMF.

Los espectros UV-vis de los xerogeles obtenidos con las especies $\text{HEu}(\text{TSPc})_2$ o $\text{HSm}(\text{TSPc})_2$ y 4 % v/v de DMF como inhibidor de la agregación se presentan en la figura 4.10. En esta figura observamos que las bandas de mayor intensidad, Q_{II} , para las muestras preparadas con las especies $\text{HEu}(\text{TSPc})_2$ y $\text{HSm}(\text{TSPc})_2$ se localizan en 681 nm. Aunque de baja intensidad, también se observan bandas a 648 y 645 nm, sugiriendo que también en estas muestras las ftalocianinas presentan cierto grado de agregación. Pero comparando con los espectros de aquellas muestras preparadas sin aditivo alguno (Fig 4.8) podemos afirmar que la DMF resulto adecuada para controlar el fenómeno de agregación (Fig 4.10).

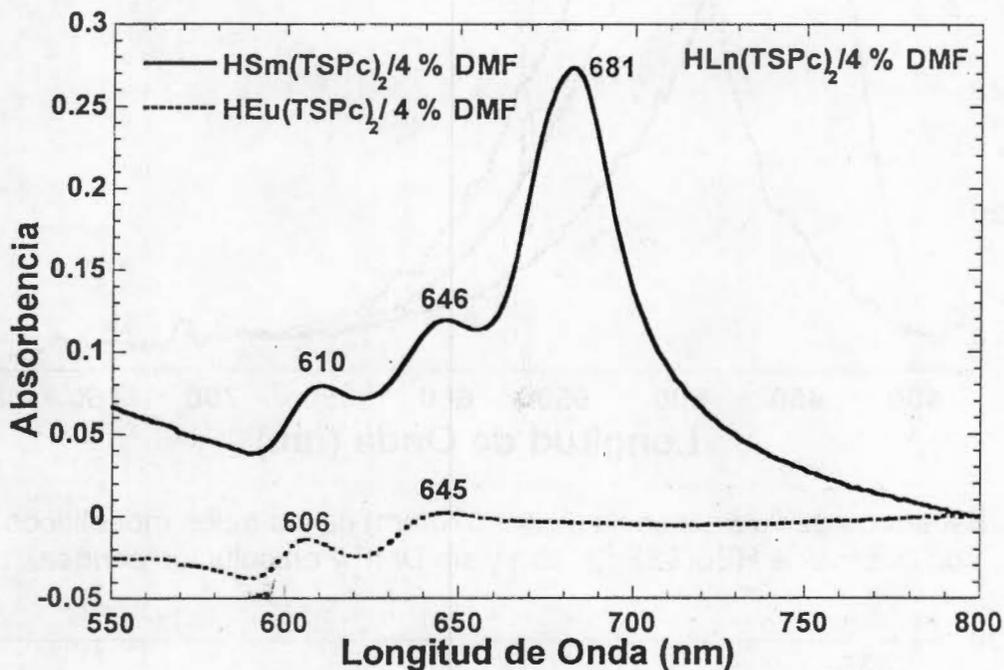


Figura 4. 10. Espectros UV-vis de los geles con $\text{HEu}(\text{TSPc})_2$ y $\text{HSm}(\text{TSPc})_2$ y 4 % de DMF.

Los espectros de emisión ($\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$) de los geles obtenidos con las especies $\text{HLn}(\text{TSPc})_2$ atrapadas y usando 4% v/v de DMF (Figuras 4.11 y 4.12) resultan muy similares a aquellos espectros de las especies en disolución acuosa (Fig. 4.6). Pero en los espectros de los geles, los máximos de emisión se observan desplazados al azul. En el caso de las muestras con la especie $\text{HEu}(\text{TSPc})_2$ la emisión máxima (471 nm) se encuentra desplazada 40 nm cuando no se usa aditivo, y el desplazamiento es de 87 nm cuando el gel se prepara con 4 % de DMF (424 nm) (Fig. 4.11). Con la especie $\text{HSm}(\text{TSPc})_2$ el desplazamiento es de 36 nm cuando el gel se prepara sin aditivo (a 480 nm) y de 81 nm cuando se emplea 4 % de DMF (435 nm) como inhibidor de la agregación (Fig. 4.12). Suponemos que este fenómeno es causado por el ambiente de menos polaridad que rodea a los complejos macrocíclicos en el interior de los poros del gel. Este desplazamiento al azul es de hasta 80 nm debido a la presencia de DMF que al parecer rodea a las moléculas, que junto con el agua mantiene a la molécula macrocíclica solvatada y relativamente alejada de las paredes internas de los poros del gel. Es por ello que los espectros UV-vis y de fluorescencia son muy semejantes en entre los geles y en solución acuosa. Lo anterior nos lleva a sugerir que en estos sistemas las especies $\text{HLn}(\text{TSPc})_2$ se encuentran solvatadas por una mezcla más rica en DMF, es decir en una mezcla de menor polaridad. Esto explica el desplazamiento de 3 nm observado en la posición de los máximos de las bandas Q_{II} en los espectros UV-vis y los grandes desplazamientos al azul en los espectros de fluorescencia.

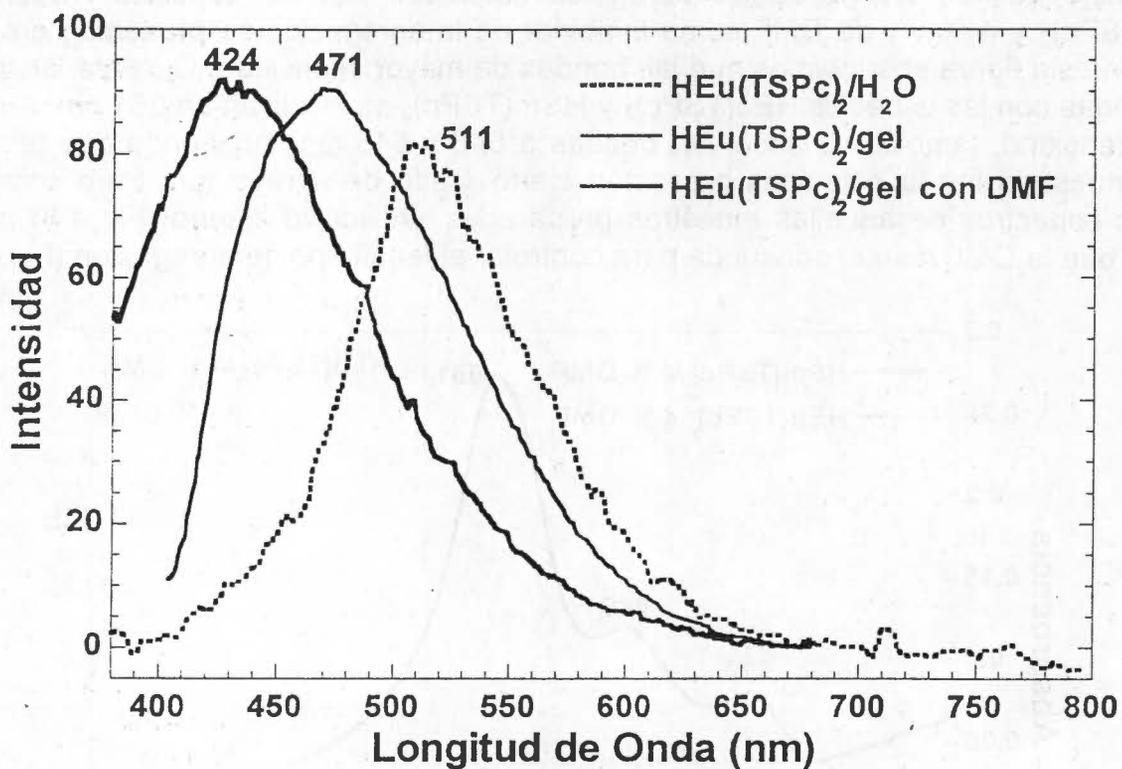


Figura 4.11. Espectros de fluorescencia ($\lambda_{exc} = 370$ nm) de los geles monolíticos preparados con la especie HEu(TSPc)₂ con y sin DMF y en solución acuosa.

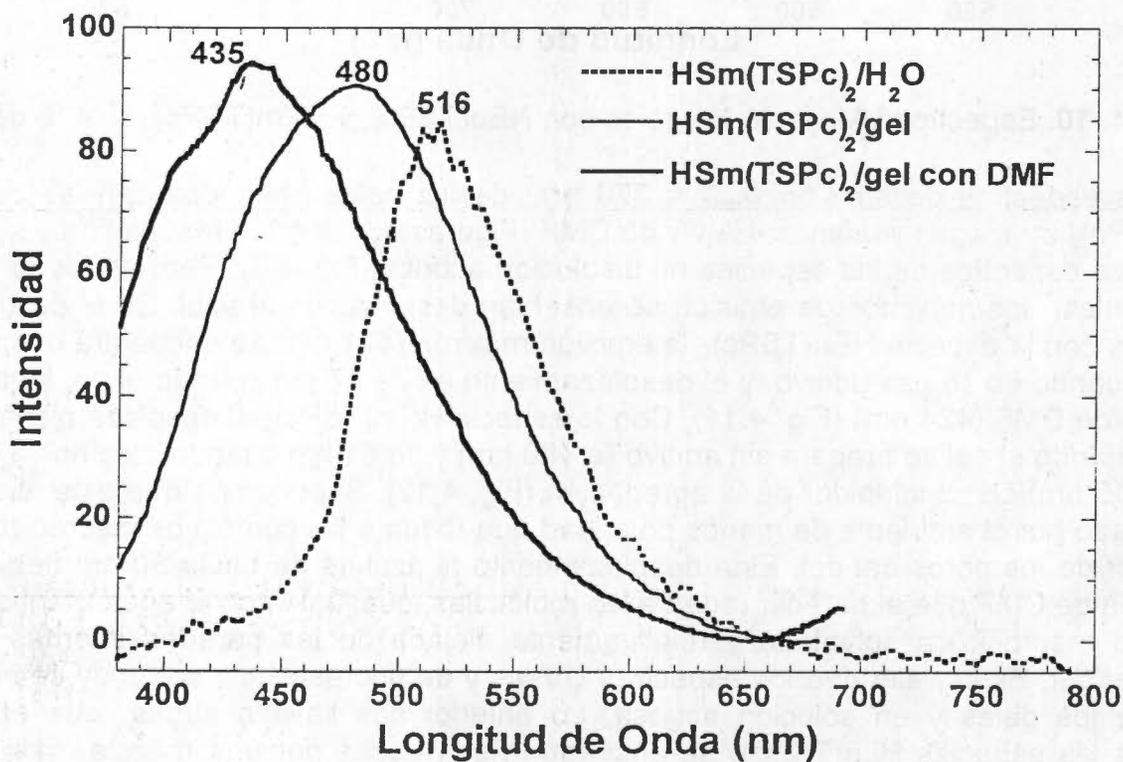


Figura 4.12. Espectros de fluorescencia ($\lambda_{exc} = 370$ nm) de los geles monolíticos preparados con la especie HSm(TSPc)₂ con y sin DMF y en solución acuosa.

Analizando con espectroscopia en la región del infrarrojo cercano (NIR) los xerogeles obtenidos y secados a 120°C, observamos que los espectros obtenidos para ambas especies sus son muy similares (Figuras 4.13 y 4.14). En ambos casos se observa la banda a 1900 nm debida al agua fisisorbida y la banda a 1370 nm ($2\nu_2$) se encuentra oculta por aquella a 1404 nm ($2\nu_3$). La banda a 2200 nm ($\nu_2 + \nu_{OH}$) es muy intensa, debido a una gran cantidad de grupos Si-OH adyacentes en la superficie del gel que interactúan con agua, DMF o el etanol contenidos en el interior de los poros del gel. Al parecer los geles presentan una cantidad moderada de agua fisisorbida y, aunque la banda a 2200 nm es muy intensa y se sale de la escala, esto no puede atribuirse totalmente a las interacciones puente de hidrógeno de los grupos Si-OH con un gran volumen de agua porque la señal a 1902 nm ($\nu_3 + 2\nu_{OH}$) es relativamente pequeña [130, 143-151]. Las bandas a 1658, 1691, y sobre todo aquella a 2335 nm, se atribuyen a la presencia de la dimetilformamida, DMF.

Después de secar las muestras a 225°C la banda a 2200 nm sigue siendo intensa, la señal en 1900 nm es muy pequeña y la señal del segundo sobretono del alargamiento de los grupos Si-OH y adyacentes ($2\nu_2$), a 1370 nm, a aumentado de intensidad. Las señales a 1658, 1691 y 2446 nm casi han desaparecido y la banda a 2335 nm ha disminuido de intensidad. Estos cambios se deben a que la mayoría del disolvente remanente se ha eliminado de los poros, aunque la intensidad de la señal a 2200 indica que cierta cantidad prevalece, seguramente DMF y una mínima cantidad de agua que interactúa con los grupos Si-OH y superficiales. Después del tratamiento a 325°C, se observan señales a 1368, 1890 y 2189 nm debidas a los grupos Si-OH superficiales y la pequeña banda a 1890 nm puede atribuirse a la pequeña fracción de agua que queda atrapada en los poros clausurados después del tratamiento a 325°C, o bien a agua atmosférica rápidamente reabsorbida.

La intensidad de la banda a 2189 nm, atribuida a los grupos Si-OH adyacentes y superficiales, es mayor en los espectros NIR de los geles con $HLn(TSPc)_2$ que los aquellas de de los complejos monotrasulfotolocianinas tipo MTSPc. Como todas las inserciones hasta aquí realizadas se usando la relación $R = \eta_{H_2O}/\eta_{TEOS} = 19.6$, es lógico esperar espectros muy similares después del tratamiento a 325°C. En cambio, en el espectro NIR del gel preparado con (OH)AITSPc, la banda a 2200 nm (figura 2.26) tiene una intensidad aproximada de 2.6, pero vale casi 3.0 cuando las especies atrapadas son las $HLn(TSPc)_2$ (figuras 4.13 y 4.14). Comparan las anteriores gráficas con la figura 2.27 observamos que los patrones de cambio a las distintas temperaturas son diferentes cuando se atrapa la especie (OH)AITSPc que cuando se atrapan las $HLn(TSPc)_2$.

En la estructura de cada molécula de $HLn(TSPc)_2$ existen 8 grupos $-SO_3Na$. Esto hace que cada moléculas se encuentren rodeada de un mayor número de moléculas de disolvente (agua, etanol ó DMF) y que ocupe un mayor volumen que los complejos tipo MTSPc. Entonces, es lógico suponer que un mayor número de grupos hidroxilos se mantengan cerca e interactuando con la esfera de solvatación del complejo macrocíclico durante la formación del gel. La mayor cantidad de grupos Si-OH y superficiales deducido de las figuras 4.13 y 4. 14 se debe a que el gel se forma en torno a la molécula solvatada [214, 215]. Al parecer, tales grupos Si-OH no contribuyen mucho a la formación de la matriz de *siloxano* porque su cercanía con la molécula macrocíclica solvatada inhibe su condensación. Es decir que las especies $HLn(TSPc)_2$ afectan el número de grupos *silanol* que sobreviven al final del proceso de consolidación del gel, lo que puede aprovecharse para obtener sistemas con distinta polaridad, mayor acidez y actividad catalítica, por ejemplo. Sin embargo, el análisis de adsorción de nitrógeno revela que el diámetro de poro promedio de las muestras con $HEu(TSPc)_2$ y especie $HSm(TSPc)_2$ son 21.6 Å y 24.0 Å, respectivamente. Es decir, diámetros de poro en el límite de las regiones de los *micro* y *mesoporos*.

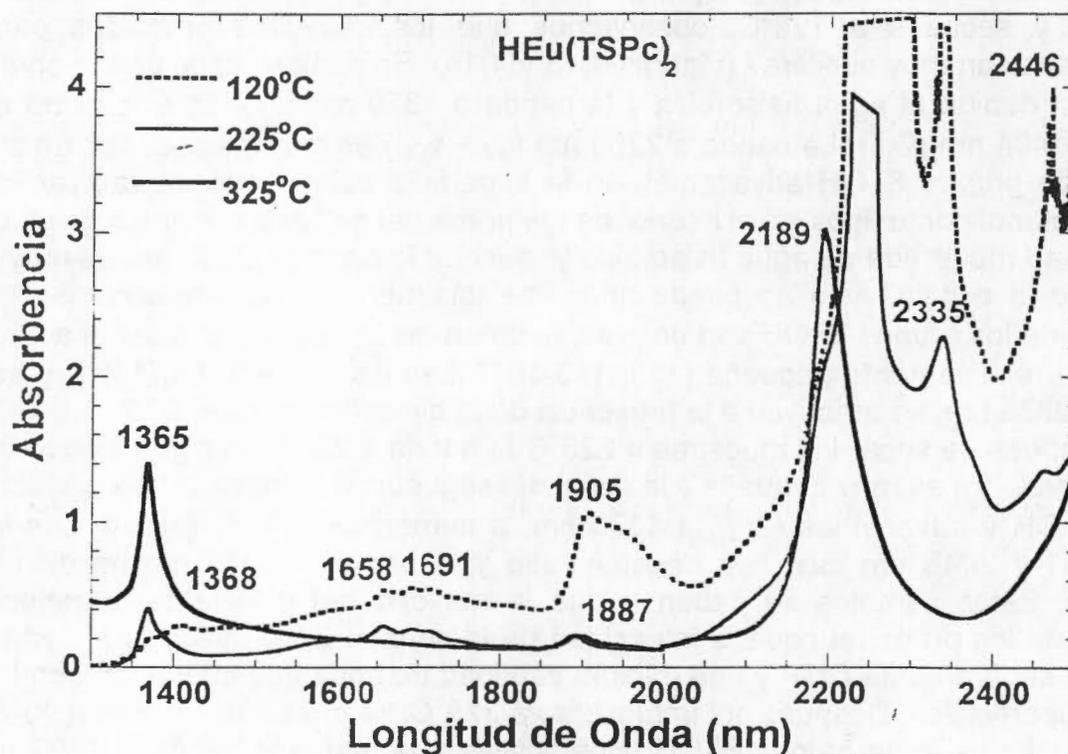


Figura 4. 13. Espectros en la región del infrarrojo cercano (NIR) del gel preparado con las $\text{HEu}(\text{TSPc})_2$, 4 % de DMF y secada a 120°C, 225°C y 325°C.

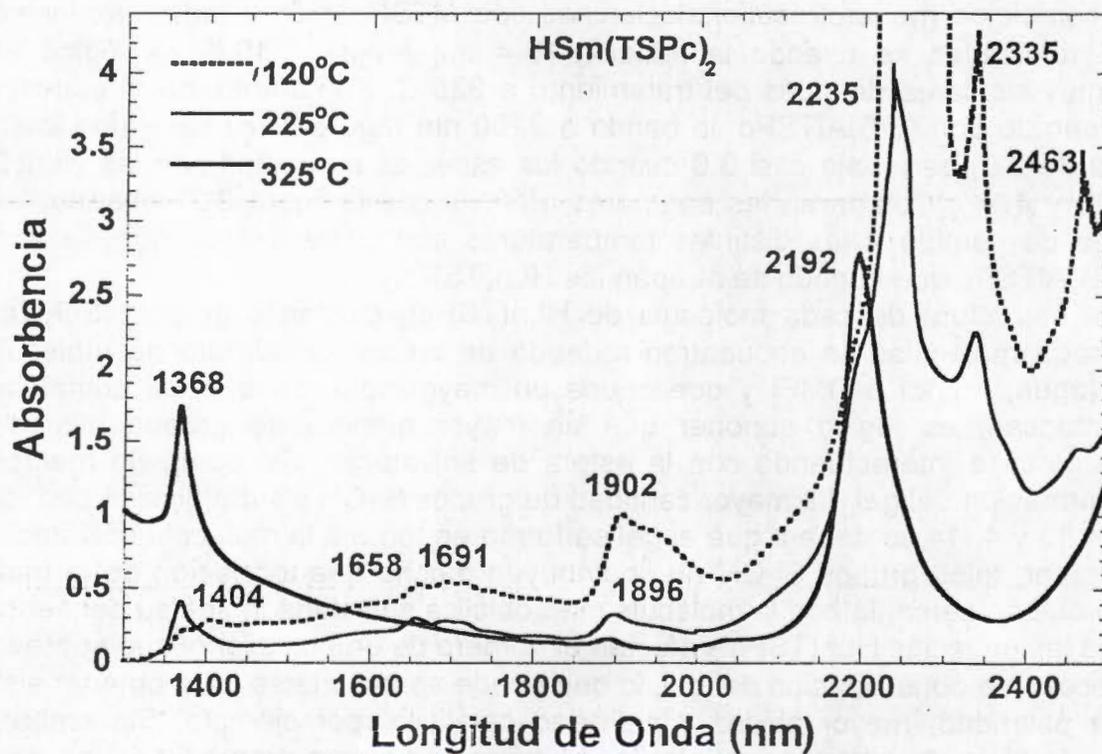


Figura 4. 14. Espectros en la región del infrarrojo cercano (NIR) del gel preparado con las $\text{HSm}(\text{TSPc})_2$, 4 % de DMF y secada a 120°C, 225°C y 325°C.

En las imágenes de las figuras 4.15a y 4.15b se muestran la emisión fluorescente ($\lambda_{\text{exc}} = 370 \text{ nm}$) de las especies $\text{HEu}(\text{TSPc})_2$ y $\text{HSm}(\text{TSPc})_2$ en disolución acuosa y atrapadas en xerogel de sílice y usando 4 % de DMF. Debido a que las especies $\text{HEu}(\text{TSPc})_2$ y $\text{HSm}(\text{TSPc})_2$ también tienden a agregarse al atraparlas en geles de sílice, se prepararon mezclas gelificantes con 4 % de DMF como inhibidor de la agregación, obteniéndose así xerogeles resistentes y transparentes y con las moléculas atrapadas en su forma monomérica. Los espectros de fluorescencia de $\text{HEu}(\text{TSPc})_2$ y $\text{HSm}(\text{TSPc})_2$ en disolución acuosa son muy similares, pero en aquellos de los xerogeles con 4 % de DMF las bandas de máxima intensidad están desplazadas al azul hasta en 80 nm, respecto de aquellas observadas en disoluciones acuosa. Esto se debe a que en los geles las moléculas de $\text{HLn}(\text{TSPc})_2$ se encuentran en un ambiente menos polar y rico en DMF que no es fácil de eliminar aún secando a 325°C . Los espectros UV-vis y de fluorescencia de las $\text{HLn}(\text{TSPc})_2$ en disoluciones y en los geles con DMF son más parecido, porque los 8 grupos sulfonato presentes en su estructura interaccionan con un mayor número de moléculas de la mezcla mezcla de agua y DMF que las disuelve mejor y las mantiene alejadas de la matriz del gel formado a su alrededor. El análisis con espectroscopia NIR indica que un mayor número de grupos Si-OH superficiales prevalece después del tratamiento a 325°C . El pequeño diámetro de poro promedio determinado en ambas muestras puede deberse al fuerte efecto electroatractor de los 8 grupos sulfonato presentes en cada molécula de $\text{HLn}(\text{TSPc})_2$.

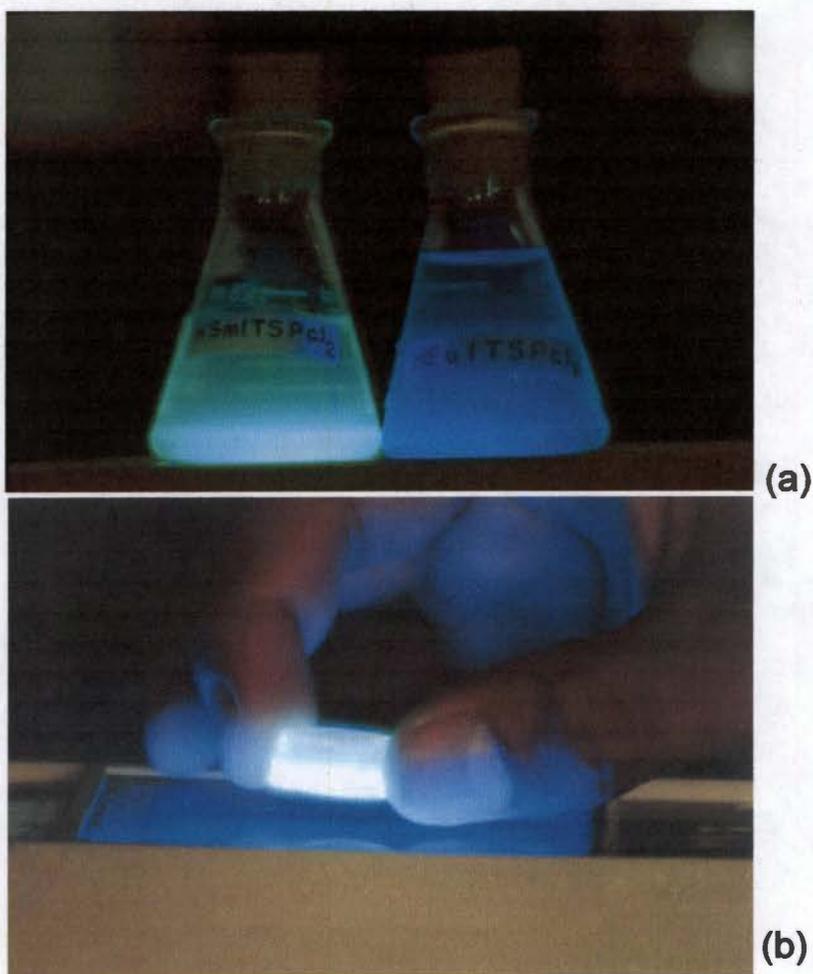


Figura 4.16. a) aspecto de la fluorescencia ($\lambda_{\text{exc}} = 370 \text{ nm}$) de soluciones acuosas de los complejos $\text{HSm}(\text{TSPc})_2$ y $\text{HEu}(\text{TSPc})_2$ y b) del gel preparado con $\text{HEu}(\text{TSPc})_2$ y DMF.

En las imágenes de las figuras 4.16a y 4.16b se muestran la emisión fluorescente ($\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$) de las especies HEU(TSP)₂ y HSM(TSP)₂ en disolución acuosa y atrapadas en xerogel de sílice y usando 4% de DMF. Debido a que las especies HEU(TSP)₂ y HSM(TSP)₂ también tienden a agregarse al atraparse en gels de sílice, se prepararon mezclas diluidas con 4% de DMF como inhibidor de la agregación, obteniéndose así xerogels resistentes y transparentes y con las moléculas atrapadas en su forma monomérica. Los espectros de fluorescencia de HEU(TSP)₂ y HSM(TSP)₂ en disolución acuosa son muy similares, pero en aquellos de los xerogels con 4% de DMF las bandas de máxima intensidad están desplazadas al azul hasta en 80 nm, respecto de aquellas observadas en disoluciones acuosa. Esto se debe a que en los gels las moléculas de HEU(TSP)₂ se encuentran en un ambiente menos polar y rico en DMF que no es fácil de eliminar sin secado a 325°C. Los espectros UV-vis y de fluorescencia de las HEU(TSP)₂ en disoluciones y en los gels con DMF son más parecidos, porque los 8 grupos sulfonato presentes en su estructura interactúan con un mayor número de moléculas de la mezcla de agua y DMF que las disuelve mejor y las mantiene alejadas de la matriz del gel formado a su alrededor. El análisis con espectroscopia NIR indica que un mayor número de grupos Si-OH superficiales prevalece después del tratamiento a 325°C. El pequeño efecto de poro promedio determinado en ambas muestras puede deberse al fuerte efecto electrostático de los 8 grupos sulfonato presentes en cada molécula de HEU(TSP)₂.

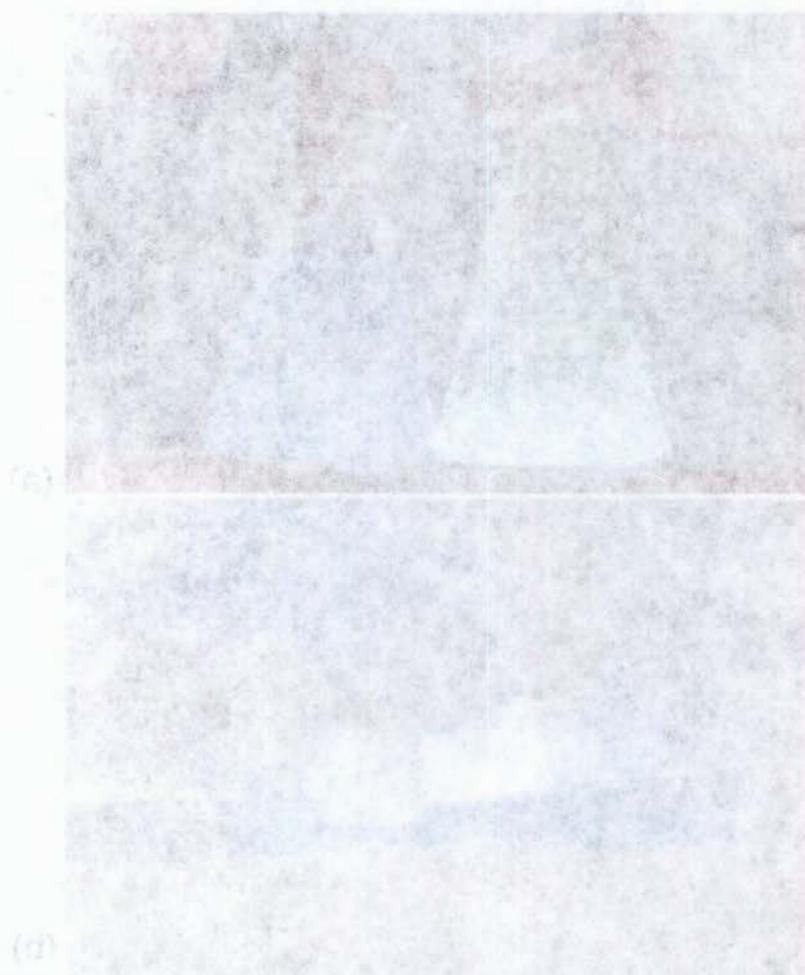


Figura 4.16. (a) aspecto de la fluorescencia ($\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$) de soluciones acuosas de los complejos HSM(TSP)₂ y HEU(TSP)₂ y (b) del gel preparado con HEU(TSP)₂ y DMF.

CAPÍTULO V:

Descomposición de tetrasulfoftalocianinas en solución alcalina y en geles de sílice

5.1- Introducción

La agregación de las tetrasulfoftalocianinas metálicas, MTSPc (con $M = \text{Fe, Co, Ni, Cu, Eu, Sm y Al}$) puede inhibirse usando sustancias como dimetilformamida (DMF), piridina (py), dimetilsulfóxido (DMSO), etanol, o urea [442, 458, 476]. Al usar DMF como agente inhibidor de la agregación de las especies CuTSPc o de CoTSPc, atrapadas geles monolíticos de sílice el color de aquellas desaparece gradualmente. Este fenómeno de decoloración se atribuyó en un principio a la interacción de la DMF con el macrociclo que favorece la adición nucleofílica de especies presentes en la mezcla gelificante, sobre los carbonos α del macrociclo (vecinos a los nitrógenos aza, Fig 5.1). Debido a la adición los carbonos α cambian de hibridación sp^2 a sp^3 , en consecuencia la resonancia es interrumpida, el anillo pierde la planaridad y las transiciones $\pi-\pi^*$, responsables del color de la sustancia, ya no ocurren más. El pH de las mezclas gelificantes hasta ahora preparadas es tal que se descarta la posibilidad de desmetalación del complejo macrocíclico [225]. Además, es bien sabido que aún el macrociclo libre manifiesta las fuertes transiciones $\pi-\pi^*$. La decoloración ocurre solo con los complejos con cationes divalentes ($2+$), que a diferencia de los complejos de metales trivalentes, $(\text{OH})\text{FeTSPc}$ y $(\text{OH})\text{AlTSPc}$, no presentan ligandos axiales. En los monolitos preparados con los complejos $(\text{OH})\text{MTSPc}$ y DMF o piridina observamos que las especies macrocíclicas prevalecen como monómeros o dímeros $\mu\text{-oxo}$.

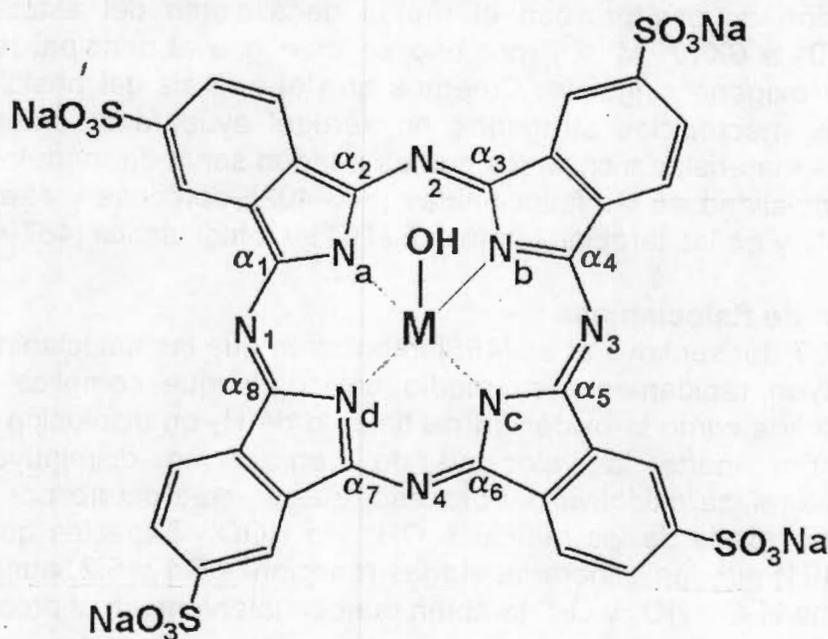


Figure 5.1. Estructura de la tetrasulfoftalocianina metálica, donde N_1 a N_4 son los nitrógenos aza, N_a a N_d los nitrógenos pirrólicos y α_1 a α_8 son los carbonos α

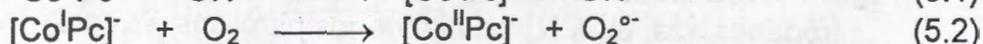
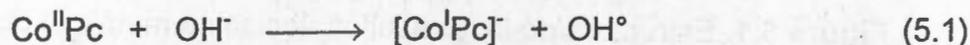
La degradación oxidativa de las ftalocianinas es un fenómeno bien conocido [221, 222, 204, 237, 477-480]. Por ejemplo, F. Baumman *et al.* [481, 482] describieron la degradación

reversible de ftalocianina de cobre ó cobalto con exceso de bromo o bien de ácido nítrico. Los métodos y productos de la oxidación reversibles con agentes oxidantes de alguno de los cuatro grupos siguientes: peróxidos e hidroperóxidos, cloro y bromo, hipocloritos y N-halogenuros, fueron patentados y reportados por C. J. Pedersen [483]. Este autor mostró y explicó que los carbonos α de la ftalocianina son los más reactivos en el proceso, lo que facilita la pérdida de planaridad e interrumpe la conjugación del sistema de electrones π sin romper el anillo. Mathur informó [484] que la densidad de carga es mínima en los carbonos α_1 y α_2 de la ftalocianina, lo que explica las reacciones de oxidación con peróxido de acrílico e hipocloritos orgánicos y la formación de diversos derivados de estos macrocíclicos.

Las ftalocianinas metálicas son consideradas compuestos muy estables [218, 220, 225], pero recientemente se descubrió que las ftalocianinas de cobalto y hierro se degradan rápidamente en disolución alcalina [485]. Las moléculas y otros macrociclos como las porfirinas y benzoporfirinas se fotodecoloran, vía un proceso fotooxidativo que involucra al oxígeno singulete [486]. Al realizar los experimentos con disoluciones básica (1.0 M de NaOH) de (OH)AlTSPc mantenidas a reflujo y en presencia O_2 ú N_2 logramos confirmar que estas especies forman dímeros μ -oxo al ser atrapadas en xerogeles de sílice, pero también logramos la degradación del complejo macrocíclico. Esto nos hace suponer que la desaparición del color de los geles preparados con CuTSPc o CoTSPc es en realidad un proceso de degradación. Curiosamente, las teorías vigentes sobre los mecanismos de la terapia fotodinámica (TFD) implican primordialmente a especies con oxígeno, especialmente al oxígeno singulete y al radical hidroxilo OH^\cdot [385, 386, 487a]. En la terapia fotodinámica (TFD) del cancer la irradiación con luz, sobre todo roja, del fotosensibilizador introducido a las células, permite producir oxígeno singulete citotóxico. El fotosensibilizador en estado triplete ó los substratos biológicos radicales formados al interaccionar con este, pueden reaccionar con el oxígeno para producir intermediarios de oxígeno citotóxicos, como el superóxido, lo que hacen pensar en rutas alternas para provocan la muerte celular. El oxígeno en solución acuosa provoca el rápido decaimiento del estado triplete de las ftalocianinas (2×10^9 a $6 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), por eso se cree que el principal responsable de la citotoxicidad es el oxígeno singulete. Creemos que el análisis del posible mecanismo de destrucción de los macrociclos atrapados en xerogel ayudará al entendimiento de las propiedades de los materiales mixtos, los cuales pueden servir de modelos para analizar la estabilidad y potencialidad de las ftalocianinas [383-402], porfirinas y otras especies como medios de contraste y en las terapias fototóxica (TFT) y fotodinámica [487-490].

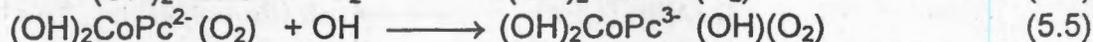
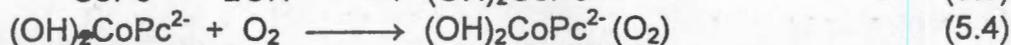
5.1.1- Destrucción de ftalocianinas

En el año 2000 Borisenkova *et al.* [485] informaron que las ftalocianinas de hierro y de cobalto se destruyen rápidamente en medio básico, lo que complica grandemente su aplicación en procesos como la oxidación de tioles o de H_2 en disolución alcalina. Cuando se utiliza atmósfera inerte la velocidad de degradación disminuye drásticamente, confirmando la naturaleza oxidativa del proceso, que se cree ocurre por oxidación directa con O_2 y ataque por parte de los radicales OH^\cdot y/o HOO^\cdot . Especies que como sugieren Dubrovina *et al.* [491] pueden generarse vía las reacciones 5.1 y 5.2, aunque plantean que otras especies como H_2O^\cdot , HO^\cdot y $O_2^{\cdot-}$ también pueden intervenir en el proceso.



La hiracina es capaz de reducir a la especie CoPc en solución y atmósfera inerte [491, 492-494] y la inyección de oxígeno permite recupera el espectro original de la ftalocianina, pero la repetición del proceso acelera la velocidad de la decoloración. Así, la adición sucesiva de 4, 3, 2 y 1 mL de hidrazina 1.7×10^{-3} M a disolución al 10% de NaOH y $(\text{SO}_3\text{H})_2\text{CoPc}$ durante una hora produce una diferencia de concentración, respecto a la disolución control, de solo 12 %. La adición de etanol en exceso, como atrapador eficiente de radicales HO° , no afecta el proceso de oxidación, indicando que las especies HO° , HO° y O_2° no son los principales culpables de la degradación del macrociclo.

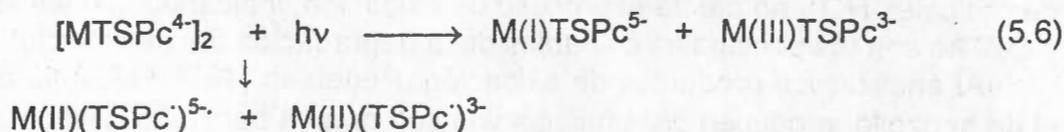
Al analizar los productos de oxidación, Pedersen [483] descubrió que peróxidos como el de benzoilo, producen *cuasiftalocianina* con grupos *benzoiloxi* unidos a los carbonos α del macrociclo. Después se demostró que los aniones X^- generan estructuras tipo MPcX_2 , y que la reducción con especies tipo X_2^- ocurre en forma similar [495], y requiere dos equivalentes de X por mol de ftalocianina. En otros casos, los productos se estabilizan con nucleófilos apropiados (provenientes del medio o del disolvente) formando complejos tipo $\text{MPc}(\text{OH})_2$ [483]. Cuando el catión complejo puede cambiar de estado de oxidación, como el cobalto, se requiere de un tercer equivalente de agente oxidante, generandose especies tipo XMPcX_2 [496]. Así, el *di*bromuro de ftalocianina [497] y el *tri*bromuro de ftalocianina de cobalto se producen en las mismas condiciones [498]. Entonces, el complejo $\text{HOCOPc}(\text{OH})_2$ puede considerarse como producto estable de la oxidación con O_2 y en medio básico, según las reacciones 5.3 a 5.5. El cambio de geometría cuadrada plana a *semi* octaédrica del complejo CoPc disminuye su potencial de oxidación [499], y el oxígeno se coordina fácilmente por fuera de la esfera de solvatación externa del complejo [500].



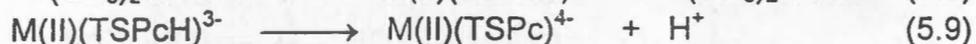
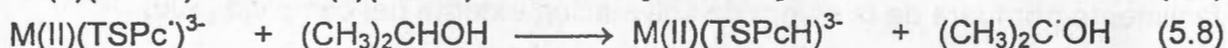
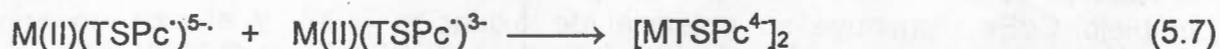
La cinética de degradación oxidativa se ha analizado en presencia de especies como SCN^- y de piperidina (Pip) que tienen buena afinidad para formar enlaces axiales y que actúan de forma similar al OH^- . Con estas especies el orden total de reacción = 3 ($n_{\text{OH}} + n_{\text{D}}$) no cambia y el proceso no se retarda en el intervalo de prueba, lo que confirma la coordinación del O_2 a la esfera externa, ya que el patrón de cinética observado no depende de la naturaleza donadora de aquellas especies. En un sistema con KSCN y KOH la degradación del macrociclo obedece la ley de velocidad $v_0 = k[\text{CoPc}][\text{SCN}^-]^2[\text{OH}^-]$, lo que significa que los aniones participan como ligandos axiales que promueven la coordinación del O_2 en la esfera externa del CoPc vía interacciones $d\pi-p\pi$. Entonces, la oxidación del macrociclo ocurre en una etapa de velocidad determinada y con la participación del OH^- y la adición de un segundo anión ocurre después y produce $[(\text{OH})_2\text{PcCo(III)(OH)(SCN)}_2]^-$. Con piperidina se observa una dependencia de segundo orden respecto de la $[\text{OH}^-]$ en el intervalo de 0.1 a 2.0 M, lo que significa que el OH^- compite exitosamente por la segunda coordinación vacante con la piperidina, que no tiene propiedades aceptoras y es débilmente coordinante en la sexta posición del CoPc más que en la quinta [501]. El proceso continúa como con el SCN^- y conduce a obtener la estructura $[(\text{OH})_2\text{PcCo(III)(OH)(Pip)}]^-$. Borisenkova *et al.* [485] determinaron una dependencia de tercer orden respecto de $[\text{OH}^-]$ en la cinética de la destrucción de la ftalocianina y proponen que dos grupos OH^- se le unen covalentemente y producen una estructura con un tercer grupo OH unido al metal como encontró Fedlerson [483]. Además, el proceso solamente ocurre en presencia del O_2 , considerado el genuino oxidante en el proceso, pero se reconoce que es la especie HO° más que la H_2O° , la que participa en el proceso.

5.1.2- Fotodisociación de tetrasulfoftalocianinas.

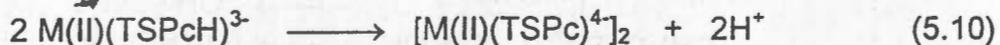
Se sabe que al irradiar los dímeros de MTSPc (M = Cu(II), Co(II ó III) y Fe (III)) con luz de longitud de onda similar a la de las bandas Q (600-700 nm) se generan los mismos estados excitados que en el monómero, pero si la longitud de onda es menor o similar a la de la banda de Soret (350 nm) se producen disociaciones [451-453], que oxidan o reducen el metal central del complejo (*foto*redox) o generan especies radicales (Eq. 5.6).



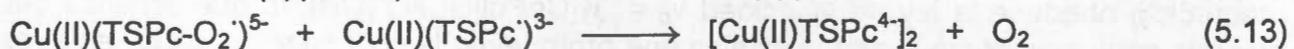
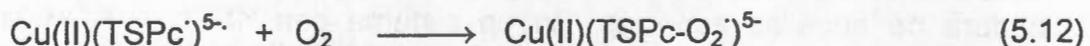
En la fotólisis de especies MTSPc la fotodisociación de la especie en radicales es seguida de la regeneración del dímero (5.7) vía una cinética de segundo orden [451]. La interacción de los radicales con alcoholes (5.8) reduce y estabiliza a la MTSPc, vía la abstracción de hidrógeno y generación de especies radicales a partir de los alcoholes [451]. Entonces el macrocíclico protonado regresa a su estado inicial, liberando H_3O^+ (5.9) y regenerando el dímero mediante un mecanismo con cinética de segundo orden independiente del pH (5.10), o bien mediante la disociación del debil enlace hidrógeno-macrocielo de $\text{M(II)(TSPcH)}^{3\cdot-}$ (5.11).



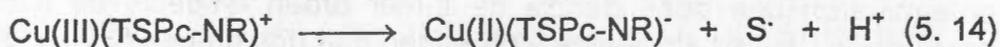
O bien:



La fotodisociación de $\text{Cu(II)(TSPc}^{\cdot-})^{5\cdot-}$ en presencia de O_2 no previene la regeneración del dímero, pero produce un *peroxo* compuesto que si lo regenera y libera el oxígeno (12 y 13). Estas reacciones fotoquímicas que ocurren en solución acuosa suelen ser marcadamente diferentes en medio no acuoso [502].



Derivados de las ftalocianinas, como los N-octadecilsulfonatoftalocianinas de cobre (II), Cu(II)(TSPcNR) , que son muy solubles en disolventes *halocarbonados* y experimentan fotodisociación de sus dímeros y foto reactividad que conduce a la formación de especies reducidas u oxidadas como $\text{Cu(I)(TSPcNR)}^{\cdot-}$ y $\text{Cu(III)(TSPcNR)}^{\cdot+}$ [502]. Lo importante de este proceso es que las transformaciones espectrales observadas durante la fotólisis sugieren la descomposición del complejo de Cu(III) [502] a través de un mecanismo que implica un equilibrio de los radicales oxidados de las ftalocianina con Cu(III) (5.14).

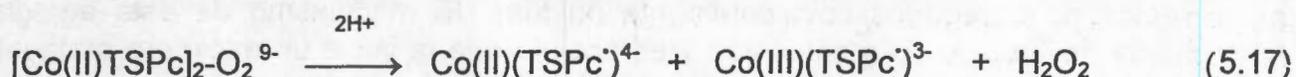


↓
Descomposición

La generación fotoquímica de complejos metal oxidados o reducidos a partir del radical de ftalocianina de cobre (II) sugiere que el medio no acuoso estabiliza uno o ambos estados de

oxidación del cobre (II ó III) y cambia la naturaleza del estado excitado, por ejemplo, incrementando el carácter transferente de carga.

La fotodisociación de dímeros de Co(II)TSPc^{4-} (eq. 5.15 a 5.17) es interesante por la interacción del Co(I) y el O_2 para formar $\text{Co(III)(TSPc)}^{3-}$ en un proceso muy rápido que implica la formación de complejos *peroxo* y *superoxo* [453]. La observación de la nueva banda espectral en 660 nm, debida al complejo con Co(II) , después de la irradiación, sugiere la formación de especies *peroxo* durante la fotólisis del dímoro en soluciones saturadas con O_2 [453]. El proceso fotoquímico de los dímeros de las ftalocianinas de Co(III) y Fe(II) es similar al descrito con Cu(II) , pero el producto primario con el radical reducido Fe(II)(TSPc)^{5-} se transforma en Fe(I)(TSPc)^{5-} .



La eficiencia cuántica de fotodisociación de las ftalocianinas de Cu(II) , Co(III) y Fe(II) aumenta con la energía de la luz utilizada. Por ejemplo, la fotodisociación del dímoro de ftalocianina de Co(III) a 225 nm es inferior a la que ocurre a 254 nm, lo que se interpreta en términos de la población del estado reactivo en competencia con los otros estados. La naturaleza del estado reactivo no se ha establecido definitivamente, pero se proponen dos posibilidades: el estado de transferencia de carga que implica unidades del dímoro, o el estado de ligando central que implica la disociación *redox* [451, 453]. El estado de transferencia de carga es necesario, mas que el de ligando central, para formar productos más estables, termodinámicamente hablando, pero las limitaciones cinéticas pueden determinar la formación de otras ftalocianinas oxidadas o reducidas, como ocurre para las reacciones *redox* en estado basal. En el caso del estado de ligando central en el proceso *redox*, puede compararse la energía requerida para tales reacciones con aquellas transiciones electrónicas en el dímoro, por ejemplo, las transiciones $\pi-\pi^*$ entre las bandas de Soret y Q. Así, se ha encontrado que la dimerización de Cu(II)TSPc es exotérmica (41.2 kJ/mol) y su fotodisociación es endotérmico con una energía de 195.6 kJ/mol, un valor intermedio entre las energías de las transiciones electrónicas y por debajo de los estados singlete y triplete del monómero (banda Q).

5.1.3- Fotodecoloración de macrociclos tetrapirrólicos

La fotodecoloración puede ocurrir de varias formas; fotociclización, fotofragmentación, etc., pero en la práctica predominan la fotoreducción y la fotooxidación. La fotodecoloración en presencia de aire comúnmente es una fotooxidación que cuando es irreversible [503] implica la fotomodificación del cromóforo con pérdida de la absorbancia o fluorescencia a la misma longitud de onda, ó la fotodecoloración verdadera, debida a modificaciones químicas profundas del cromóforo que producen fragmentos que ya no absorben en el visible.

Las ftalocianinas, en especial la de cobre, son excepcionalmente coloridas y estables a la luz, pero otras como la de cinc, ZnPc , sirven como fotosensibilizadores en TFD [504]. La fotodecoloración de fotosensibilizadores de segunda generación se ha observado *in vitro* [505, 506] e *in vivo* [487, 507, 508] y se ha sugerido la posibilidad de tomar ventaja de ello para hacer más efectiva la terapia [509, 510]. Existen varios reportes sobre la pérdida de fluorescencia *in vivo* de *sulfoftalocianina* de aluminio y ftalocianina de cinc [511, 512] y otros

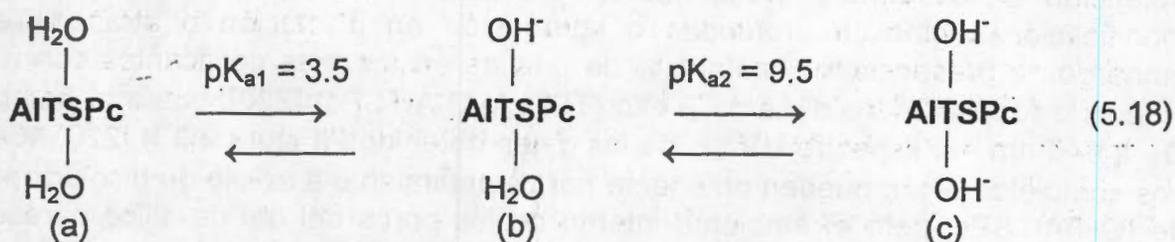
tantos sobre fotodecoloración de ftalocianinas en solución [393, 394, 508b, 513-516], pero el análisis de los productos aislados es limitado. Cook *et al.* [517] demostraron que la fotodecoloración de *octadecil-ftalocianina* de cinc genera 3,6- bi-decilftalimida y que la ftalocianina de cinc genera *ftalimida*. Berezin *et al.* [518] han estudiado la fotooxidación de tetrabenzoporfirinas libres y metaladas sin dar el análisis de los productos.

El fenómeno de la fotodegradación ha comenzado recientemente a estudiarse porque la fotodecoloración de *hematoporfirinas* y compuestos relacionados es crucial en la TFD. Rotomskis *et al.* [519, 520] proponen la participación de agregados en la formación de productos fotomodificados que presentan espectros similares a los de la *clorina*, pero la formación de agregados fotoinducida no se ha observado [521].

Como Bonnet *et al.* [503, 522] informan, la fotooxidación requiere del oxígeno singulete, pero sus experimentos indican que la fotoagregación no necesariamente implica formación de nuevos enlaces covalentes, ya que la fotodecoloración observada es lenta como corresponde a las propiedades de agregados, pero no genera fragmentos provenientes de agregados covalentemente unidos. El mecanismo de esta agregación fotoinducida no ha sido bien estudiado y es posible que la inicie un excímero metaestable con participación de piridina como ligando axial, pero no hay evidencias concretas de ello. Solo se sabe que la fotodecoloración varía según el complejo macrocíclico y que existe una dependencia de primer orden respecto de la piridina y que la decoloración parece ser bifásica. Usando azida de sodio, NaN_2 , como promotora de oxígeno singulete, se comprueba que este es el principal responsable de la fotodecoloración. Los experimentos con superóxido de potasio, disolución libre de oxígeno y en la oscuridad no presentan cambio alguno, lo que indica que el superóxido no participa en el proceso de decoloración. Los experimentos con *tetra-t-butil-tetrabenzoporfirina* de cinc, de estos autores producen fragmentos como 4-*t*-butilftalonitrilo o 4-*t*-butilftalimida [516, 517].

La importancia de especies intermediarias monoméricas de las ftalocianinas y porfirinas y su ubicación celular son determinantes en su eficiencia como fotosensibilizadores. En disolución acuosa, las ftalocianinas metálicas experimentan de cambio de ligandos axiales, dependiente del pH [523], que afectan sus propiedades fisicoquímicas y altera su eficiencia como fotosensibilizadores. Ferraudi *et al.* [451-453] enfatizan la importancia de los ligandos axiales en las características espectroscópicas de las metaloftalocianinas en disolución y proponen que los desplazamientos al rojo o azul de las bandas Q y de Soret de la tetrasulfoftalocianina de aluminio, AITSPc, en medio acuoso se deben a cambios de ligandos axiales [524, 525]. La dimerización afecta los espectros de absorción y emisión de porfirinas y ftalocianinas [421, 436-463, 526-529] y el desplazamiento al azul en sus señales es característico de la formación de agregados y se asignan a transiciones resultantes del desdoblamiento excitónico de estructuras diméricas eclipsadas cofaciales [421]. Pero el desplazamiento al rojo de las bandas en los espectros de las disoluciones acuosas de las ftalocianinas de aluminio tetrasulfonada, AITSPc [530, 531] y disulfonada, AIDSPc [532], sugieren la formación de dímeros no eclipsados que pueden inhibirse estéricamente mediante ligandos axiales. Como Ferraudi *et al.* [525] plantean, la identidad del ligando axial presente en las especies (OH)AITSPc depende fuertemente del pH del ambiente químico que rodea a la molécula (Eq. 5.22) [575]. Savitsky *et al.* [524] reportan los valores de 6.7 y 9.7 para pK_{a1} y pK_{a2} , respectivamente y determina el valor de $\text{pK}_a = 2$ a 4 para la formación de la especie $(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})\text{AITSPc}$ a partir de las especies *a* o *b* (Eq. 5.18). El mismo autor determinó por fluorescencia los valores de pK_a para el cambio de ligando dependiente del pH de disoluciones de AIDSPc. Se predice que el valor de pK_a de protonación de los grupos sulfonato ocurra a $\text{pH} = 0.7$ como en el caso del ácido bencensulfónico [533] y cada grupo

sulfonato, independientemente del pH, interaccione vía puentes de hidrógeno con tres moléculas de agua [442].



Todo lo anterior nos indica que aunque las ftalocianinas se han supuesto por largo tiempo, estructuras química y termodinámicamente muy estables, los recientes avances de la fotofísica, y nuestras propias observaciones, nos llevan a pensar que esto no es totalmente cierto. El estudio de la decoloración de las especies MTSPc al ser insertadas en geles de sílice con la metodología que hemos desarrollado nos ha conducido a estudiar este fenómeno, que tiene importantes repercusiones prácticas en áreas tan importantes como la terapia fotodinámica (TFD) en medicina, fotoestabilidad de estos pigmentos y en óptica. Por lo anterior, creemos que nuestros resultados pueden contribuir al mejor entendimiento de la participación de los macrociclos metálicos en estas y otras áreas.

5.2- Parte experimental

1- Las tetrasulftalocianinas M(II)TSPc y (OH)M(III)TSPc se sintetizaron y caracterizaron de acuerdo al método de Weber y Busch [229, 230].

2- Se realiza el seguimiento, por espectroscopia UV-vis de disoluciones alcalinas de NaOH (0.125 a 2.0 M) puestas a reflujo y que contienen alguna de las especies M(II)TSPc o (OH)M(III)TSPc en concentración 5.18×10^{-6} M. Los experimentos se realizaron en atmósfera de N_2 ó con flujo continuo de aire, con luz y en la oscuridad. Los productos obtenidos bajo estas condiciones se analizaron con espectroscopia UV-Visible e IR.

3- Los resultados obtenidos a partir de los anteriores experimentos se comparan con lo observado en los geles monolíticos obtenidos en el capítulo III, los que se prepararon según la relación molar: $[\text{TEOS}:\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{MTSPc}] = [1:19.6:0.05:5 \times 10^{-6}]$. Como agentes inhibidores de la agregación se utilizó cierto porcentaje de piridina (py) o dimetilformamida (DMF) (expresada respecto del volumen final de la mezcla, V_f , según se indica en la Tabla 5.1).

Tabla 5.1. Porcentaje de agente inhibidor de la agregación agregado a las mezclas gelificantes con las especies M(II)TSPc o (OH)M(III)TSPc.

Compuesto	% de DMF	% de Piridina (py)
CuTSPc	2, 4, 6 y 8	1.0
(OH)AITSPc	1 a 4	0.001, 0.01, 0.1, 1.0 and 5.0
(OH)FeTSPc	2 y 4	1.0
CoTSPc	2, 4, 6, 8	1.0, 2.0, 4.0
NiTSPc	2, 4	1.0

3- Se preparan sendos geles de referencia, uno por cada una de las especies utilizadas, pero sin agregar agente inhibidor de la agregación.

5.3- Resultados y discusión

La especie (OH)AITSPc se utilizó *sonda* para determinar las condiciones óptimas de obtención de xerogeles transparentes y resistentes porque, aparentemente no sufre modificaciones química profundas o agregación en disolución o atrapada en gel. Sin embargo, la presencia de hasta 1 % de piridina en mezclas gelificantes con (OH)AITSPc, induce la formación de dímeros μ -oxo (TSPcAl-O-AITSPc) [220], como lo prueba la banda Q_{III} a 646 nm del espectro UV-vis de los geles obtenidos (Figura 3.13) [220, 464-466, 534]. Los complejos μ -oxo pueden obtenerse por calentamiento a reflujo de disoluciones alcalinas de (OH)AITSPc, pero el ambiente interno de los poros del gel de sílice parece facilitar el mismo proceso. Esceptuando esto, la especie (OH)AITSPc permanece estable en los geles preparados con menos del 0.2 % de piridina. Además, en presencia de DMF como aditivo se observa que los espectros UV-vis inicial y final del proceso de formación del gel difieren muy poco, indicando que la formación de los dímeros μ -oxo es atribuible al carácter básico de la piridina. En de los geles con (OH)FeTSPc y DMF o sin aditivo también se forman dímeros μ -oxo, pero usando menos de 1 % de piridina, prevalece la forma monomérica del complejo.

Las mezclas gelificantes con CuTSPc y de 2% a 8 % de DMF generan geles muy resistentes y transparentes pero que pierden su color azul original (Figs. 3.10-3.12). Aunque un 4% de DMF en las mezclas con CoTSPc, inhibe débilmente su agregación los geles pierden su color (Fig. 3.18). Sin aditivo la agregación de la CoTSPc ocurre fácilmente, pero los monolitos conservan el color azul del complejo de cobalto. La adición de 1% de piridina inhibe la agregación de la CoTSPc, pero produce geles frágiles y opacos. Solo con 8 % de DMF se inhibe la agregación y se obtienen geles transparentes, resistentes y que conservan su color (Figs. 3.19, 3.21). La presencia de hasta 1 % de piridina a las mezclas con NiTSPc no inhibe su agregación, lo que se logra sólo con más de 4 % de DMF (Fig. 3.22), pero el color verde-azul (Fig. 3.22) desaparece de las mezclas sin aditivo. La decoloración ocurre en los geles con los complejos con cationes divalentes (II), M(II)TSPc, que no poseen ligandos axiales como los complejos con cationes trivalentes (III), como (OH)FeTSPc y (OH)AITSPc. Los monolitos con las especies (OH)M(III)TSPc y DMF o piridina se obtienen con estas especies su forma monomérica o de dímeros μ -oxo, respectivamente.

La decoloración en nuestros geles puede deberse a la degradación de los complejos macrocíclicos, principalmente por adiciones en los carbonos α . Es posible que la DMF facilite la formación de cargas parciales en los carbonos α , facilitando el ataque de especies nucleofílicas existente en interior de los poros del gel, como grupos $-\text{SiOH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ y Cl^- . El cambio de hibridación sp^2 a sp^3 de los carbonos α tras la adición nucleofílica provoca la pérdida de planaridad del macrociclo [483], lo que interrumpe la resonancia del sistema de dobles enlaces conjugados y provocando que las transiciones $\pi-\pi^*$, responsables del color del complejo ya no ocurra. Como Mathur [484] afirma, la densidad de carga es mínima en carbonos α de la ftalocianina, lo que explica su reactividad y la pérdida de planaridad. Además, el pH de nuestras mezclas gelificante es tal que descarta la posibilidad de desmetalación del complejo [220, 225], y aún que ello ocurriera, se sabe que el macrociclo libre también presenta las fuertes transiciones $\pi-\pi^*$ responsables del color de la sustancia.

Para comprobar la posible formación de dímeros μ -oxo en el interior de los poros del gel y que la decoloración de los mismos se debe a la degradación de los complejos macrocíclicos, se realizaron experimentos en disolución alcalina, tendientes a reproducir ambos procesos. Los experimentos consisten en el seguimiento por espectroscopía UV-vis de disoluciones 5.18×10^{-6} M de las metalofalocianinas y concentración de 0.125 a 2.0 M de NaOH mantenidas a reflujo con atmósfera de N_2 ó aire, y a oscuras o en luz ambiental. Sorprendentemente, las disoluciones con (OH)AITSPc pierden rápidamente el color en

usando flujo continuo de aire (Figure 5.2a). En atmósfera de N_2 ocurre lo mismo, pero el proceso es vía la formación de dímeros μ -oxo dímeros, como lo demuestran los respectivos espectros UV-vis (Figura 5.2b). La anterior confirma la presencia de dímeros μ -oxo en los xerogeles preparados con las especies (OH)AITSPc ya que el espectro generado en disolución coincide totalmente con el observado en los geles.

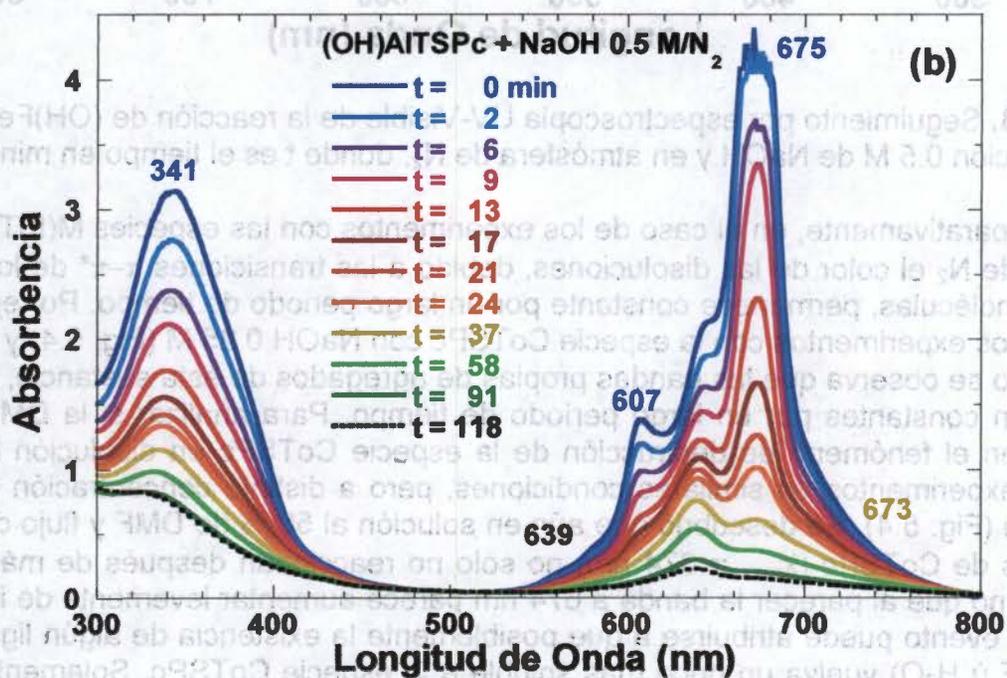
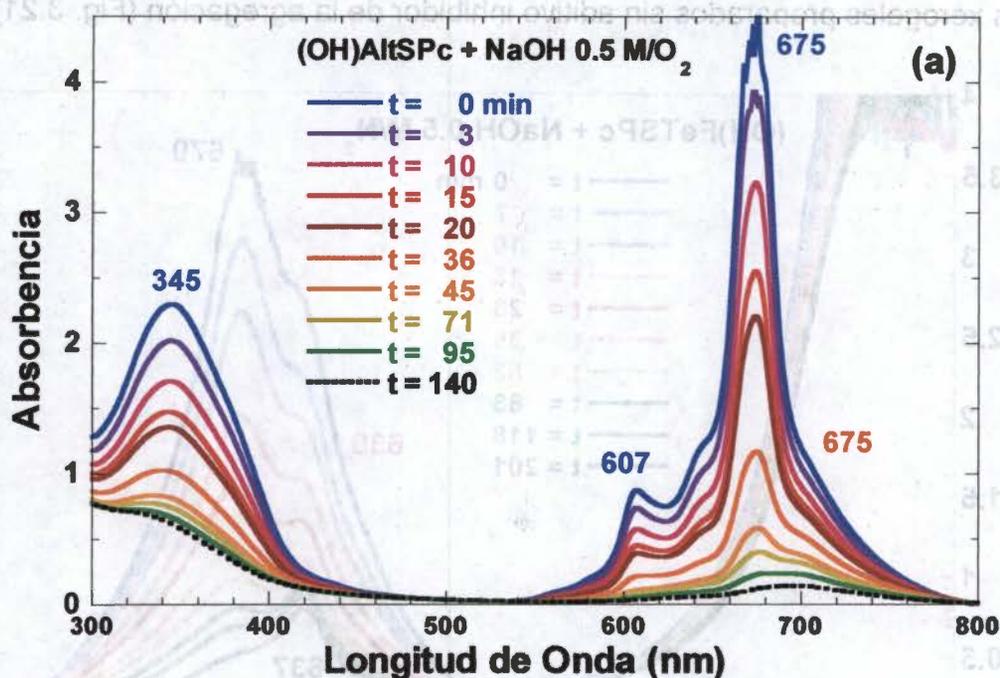


Figura 5.2. Seguimiento (con t en minutos) por espectroscopia UV-Visible de la reacción de (OH)AITSPc en disolución 0.5 M de NaOH y con flujo de aire (a) o en atmósfera de N_2 (b).

Algo similar ocurre con los experimentos realizados a la misma concentración de 0.5 M de NaOH y atmósfera de nitrógeno, pero con la especie (OH)FeTSPc (Fig. 5.3). Estas soluciones pierden su color un poco más lentamente que aquellas con (OH)AlTSPc, pero el patrón de cambios de las bandas de absorbancia es muy similar. El cambio de posición e intensidad de las bandas a 670 a 637 nm confirma la formación de complejos μ -OXO con la especie (OH)FeTSPc y sugiere su posible formación o de agregados en el interior de los poros de los xerogeles preparados sin aditivo inhibidor de la agregación (Fig. 3.21).

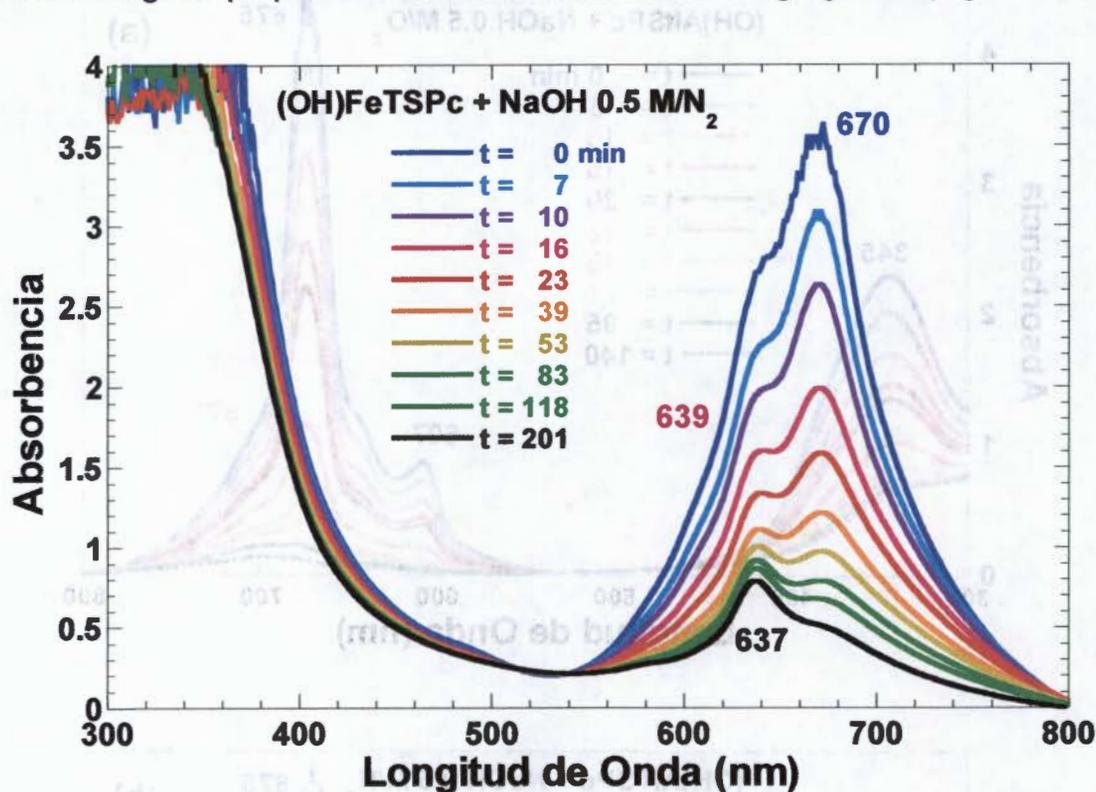


Figure 5.3. Seguimiento por espectroscopia UV-Visible de la reacción de (OH)FeTSPc en disolución 0.5 M de NaOH y en atmósfera de N₂, donde t es el tiempo en minutos.

Comparativamente, en el caso de los experimentos con las especies M(II)TSPc y con atmósfera de N₂ el color de las disoluciones, debido a las transiciones π - π^* de los dímeros de dichas moléculas, permanece constante por un largo periodo de tiempo. Por ejemplo, en el caso de los experimentos con la especie CoTSPc con NaOH 0.25 M (Fig. 5.4) y atmósfera de nitrógeno se observa que las bandas propias de agregados de esta sustancia, a 612 nm, permanecen constantes por un largo periodo de tiempo. Para analizar si la DMF también interviene en el fenómeno de destrucción de la especie CoTSPc en disolución básica, se realizaron experimentos en similares condiciones, pero a distinta concentración de DMF y flujo de aire (Fig. 5.4). Se descubrió que aún en solución al 50 % de DMF y flujo de aire, los monómeros de CoTSPc ($\lambda_{\text{max}} = 674$ nm) no solo no reaccionan después de más de 4000 minutos, si no que al parecer la banda a 674 nm parece aumentar levemente de intensidad. Este último evento puede atribuirse a que posiblemente la existencia de algún ligando axial (como DMF ú H₂O) vuelva un poco más soluble a la especie CoTSPc. Solamente, cuando los experimentos se realizan con un flujo continuo de aire se observa una pérdida del color de las disoluciones de CoTSPc (Figura 5.5).

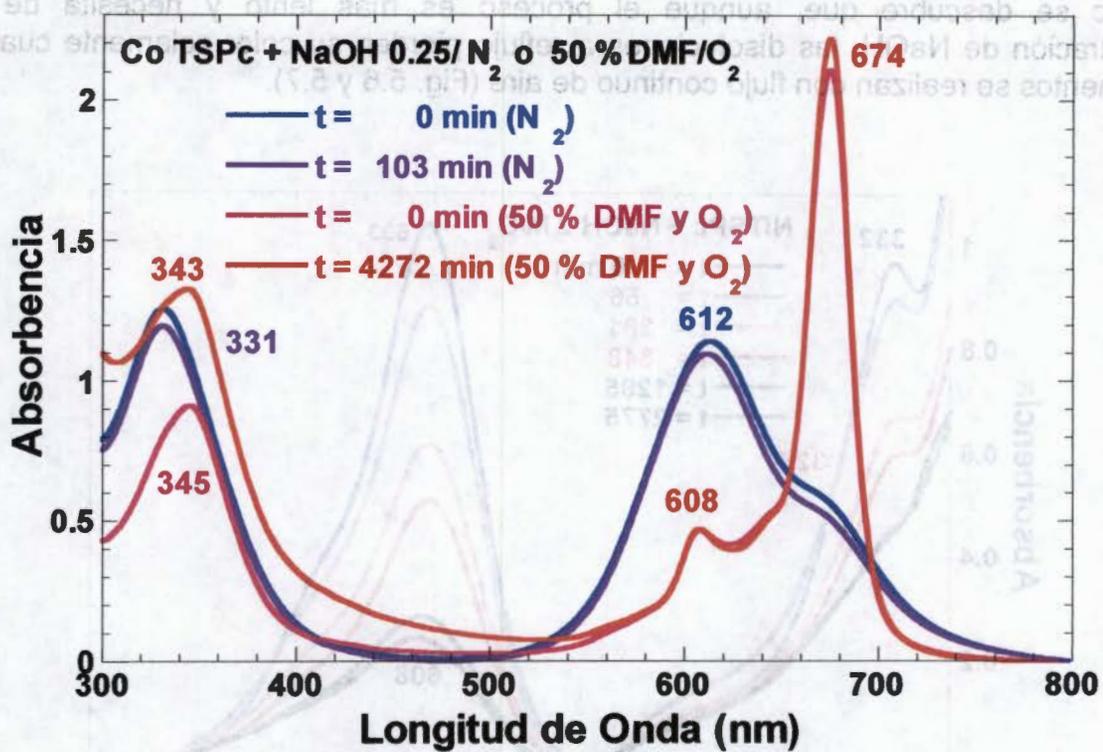


Figure 5.4. Seguimiento por UV-vis de la reacción de CoTSPc con NaOH 0.25 M y atmósfera de N₂, o bien en mezcla 50% de DMF y flujo de aire, con el tiempo t en minutos.

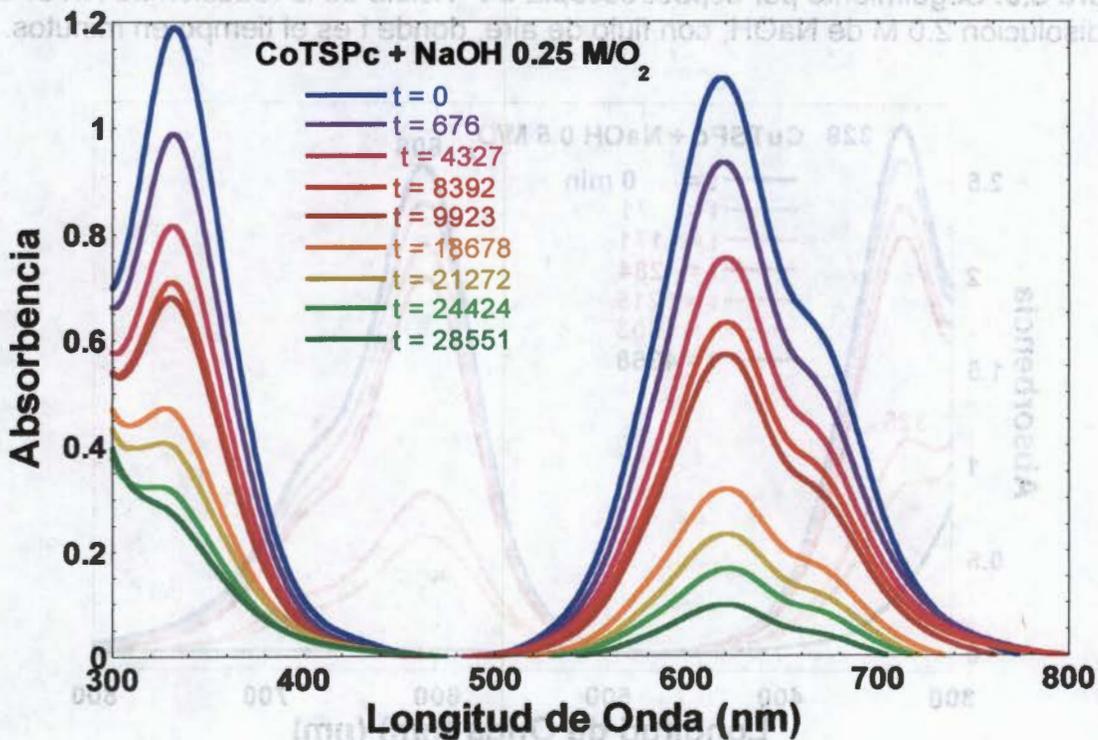


Figure 5.5. Seguimiento por espectroscopia UV-Visible de la reacción de CoTSPc en disolución 0.25 M de NaOH y flujo de aire, donde t es el tiempo en minutos.

Del mismo modo, en el caso de los experimentos realizados con las especies NiTSPc y CuTSPc se descubre que, aunque el proceso es más lento y necesita de mayor concentración de NaOH, las disoluciones a reflujo pierden su color solamente cuando los experimentos se realizan con flujo continuo de aire (Fig. 5.6 y 5.7).

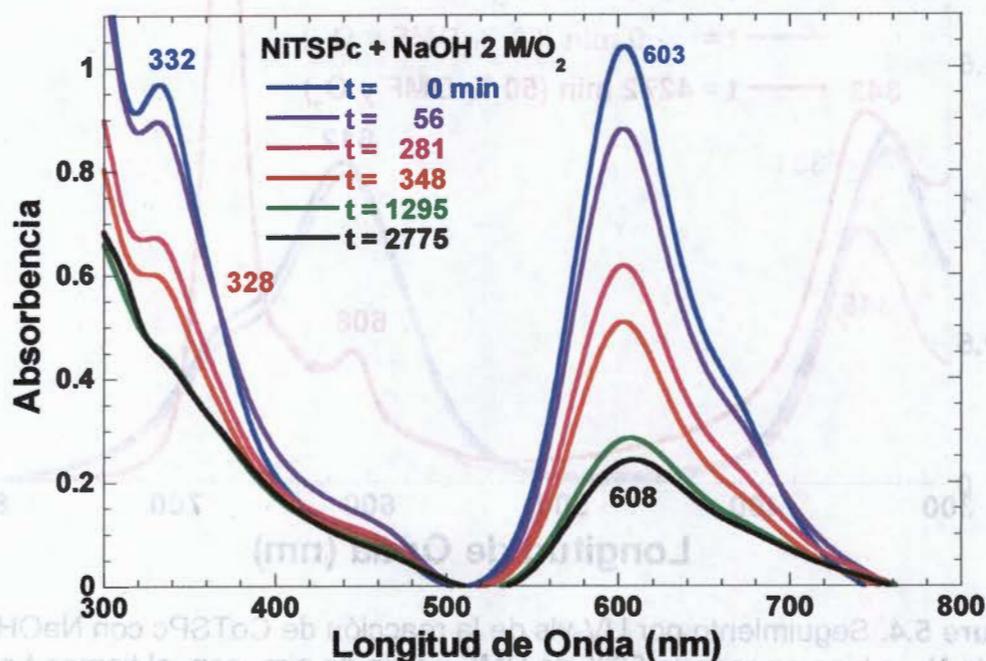


Figure 5.6. Seguimiento por espectroscopia UV-Visible de la reacción de NiTSPc en disolución 2.0 M de NaOH, con flujo de aire, donde t es el tiempo en minutos.

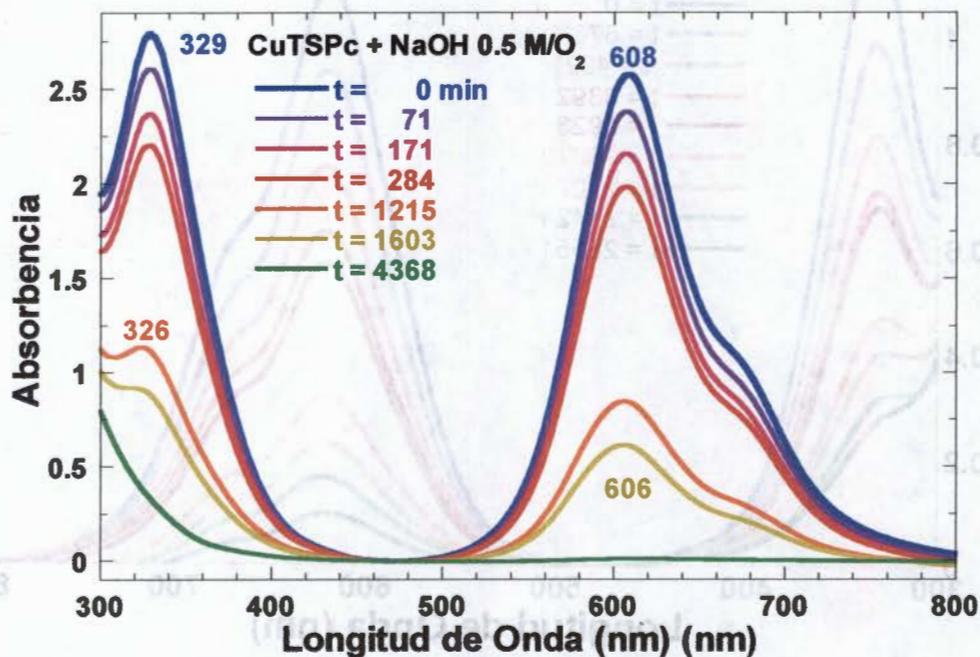


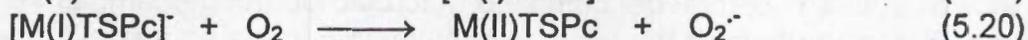
Figure 5.7. Seguimiento por espectroscopia UV-Visible de la reacción de CuTSPc en disolución 0.5 M de NaOH, con flujo de aire, donde t es el tiempo en minutos.

Además, el proceso de decoloración procede aún cuando las especies NiTSPc ó CuTSPc se encuentren formando agregados, como revelan las bandas a 603 y 608 nm, respectivamente. Estos resultados confirman la degradación de las ftalocianinas mediante un proceso oxidativo que puede ocurrir tanto por oxidación directa O₂ o H₂O, o bien por el ataque de radicales OH[•]. Además, parece ser que el proceso de degradación es retardado, más no impedido por la formaciones de agregados, lo que nos hace suponer que la adición de las especies nucleofílicas a los carbonos α ocurre de un mismo lado del macrociclo.

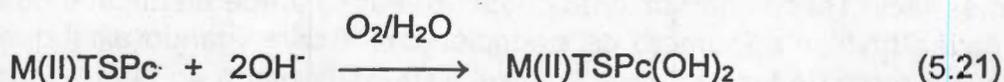
Las gráficas 5.2 a 5.7 revelan que en presencia de O₂ el proceso de degradación de las ftalocianina ocurre más rápido, y que en su ausencia el anión ⁻OH inicialmente actúa como base fuerte sobre el hidroxilo axial del los complejos (OH)AITSPc (capítulo IV), conduciendo a la formación de los dímeros μ-oxo: TSPcAl-O-AITSPc ó TSPcFe-O-FeTSPc. Pero el proceso no se detiene ahí y los aniones ⁻OH se adicionan a los carbonos α del macrociclo, continuando su degradación. Si esto es correcto, significa que la adición de los ⁻OH ocurre más fácilmente del lado contrario al ligando axial, cuya presencia parece facilitar su acercamiento a los carbonos α del macrociclo. Puede ser que el ligando axial provoque un efecto similar al que la proximidad de las ftalocianinas produce en los complejos bis-tetrasulfoftalocianinas lantanoides, HLn(TSPc)₂, donde uno de los macrociclos se encuentra flexionado fuera del plano. Si el ligando axial puede provocar la flexión del macrociclo, facilitando la adición nucleofílica, no sería raro descubrir que en nuestros sistemas existiera un electrón desapareado en las ftalocianinas con cationes trivalentes, o bien en uno de los macrociclos del dímero que forman los complejos con cationes divalentes.

Al terminar la reacción se observa la presencia de precipitado en todos los experimentos realizados, el cual es de color café en los experimentos realizados con el complejo (OH)FeTSPc, verde en los realizados con CuTSPc, verde-azulado si se usó NiTSPc, azul claro si se usó CoTSPc e incoloro cuando el experimento se realiza con (OH)AITSPc. En todos los casos el espectro IR del precipitado presenta bandas a 3450, 1030 y 450 cm⁻¹, asignadas a la vibración de OH, la deformación del puente M-OH y a la vibración M-O, respectivamente (figura 5.8). Las bandas de vibración C-H, C=C y C=N- se observan alrededor de 2890, 1650 y 1450 cm⁻¹ respectivamente y algunas de las vibraciones de deformación fuera del plano, del grupo C-H se observan en 730-870 cm⁻¹. Las anteriores vibraciones pueden deberse a los respectivos hidróxidos metálicos y al esqueleto modificado del macrociclo de ftalocianina, pero para llegar a una conclusión más correcta son necesarios otros estudios.

Con estas evidencias proponemos es un mecanismo de degradación de las especies M(II)TSPc y (OH)MTSPc en disolución vía radicales libres en cuya etapa inicial el radical hidróxido, OH[•], y *dioxígeno*, O₂^{-•} pueden ser generados, según las reacciones 5.19 y 5.20



Los radicales OH[•] se unen a los carbonos α₁, y el par de electrones libre generado, es transferido al carbono α₂ donde reacciona con otro radical OH[•], generandose el compuesto (A), según la reacción 5.21. La estructura del intermediario A se muestra en el esquema de la figura 5.9, y que corresponde a las especies reducibles encontradas por Pedersen [483].



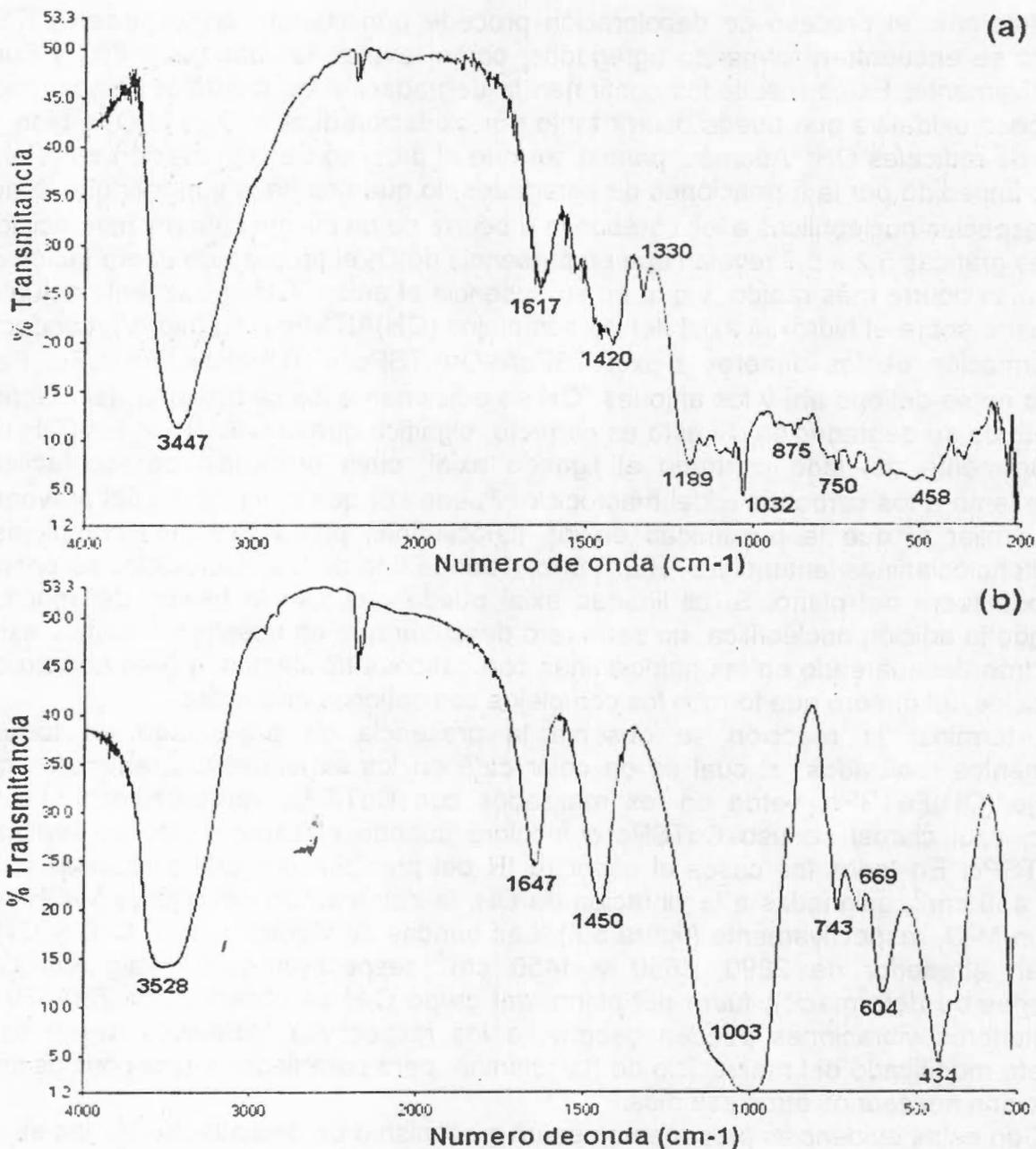
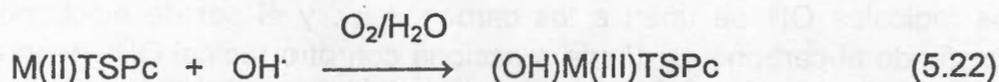
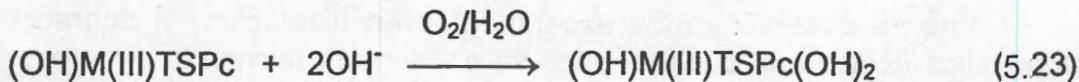


Figure 5.8. Espectros IR de la NiTSPc (a), y del sólido precipitado al final de la reacción de esta especie en disolución de NaOH 1.0 M y con flujo de aire (b).

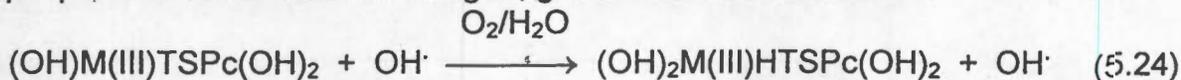
Si el catión central del complejo macrocíclico puede cambiar su estado de oxidación, como en el caso de los complejos de cobalto, la primera etapa del proceso es:



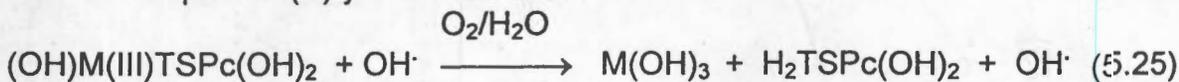
Con las especies (OH)M(III)TSPc el ataque por parte de dos especies radicales OH^\cdot es más fácil. Tal comportamiento puede atribuirse a que en el caso de estos complejos, con un catión trivalente (numero de oxidación 3+), existe ligando axial que parece favorecer el ataque directo de los carbonos α_1 y α_2 . Esta es la etapa en la que la adición de los grupos OH^\cdot provoca la flexión y pérdida de planaridad del macrociclo.



A continuación otro radical OH^\cdot puede adicionarse al catión central, rompiendo su unión al nitrógeno N_d , que puede estabilizar el disolvente (o el nucleófilo apropiado), produciendo la estructura (B) y otro radical OH^\cdot . Alternativamente, la conjugación residual del macrociclo puede deslocalizar sobre los nitrógenos aza, N_2 ó N_4 , el par de electrones generado, que puede estabilizarse con el agua, generando otro radical OH^\cdot .



Finalmente, otro radical OH^\cdot ataca al catión central formando el respectivo hidróxido, $\text{M}(\text{OH})_3$, y el par de electrones desapareados sobre el nitrógeno pirrólico N_a reacciona con el agua generando el compuesto (C) y otro radical OH^\cdot .



Si el proceso oxidativo continúa la estructura (C) puede se adicionan más radicales libres OH^\cdot produciéndose *ftalimidassulfonato de sodio* (D) y amoníaco, pero tal cuestión deberá ser confirmada (Figura 5.10). Cuando el catión del complejo $\text{M}(\text{II})\text{TSPc}$ no cambia su número de oxidación la degradación procede generando primero la estructura $\text{M}(\text{II})\text{TSPc}(\text{OH})_2$ o (A) por medio de las reacciones 5.19 a 5.21. Finalmente, el complejo A es atacado por los radicales libres OH^\cdot , como se mencionó arriba en las reacciones 5.24 y 5.25, como se en la reacción 5.26.

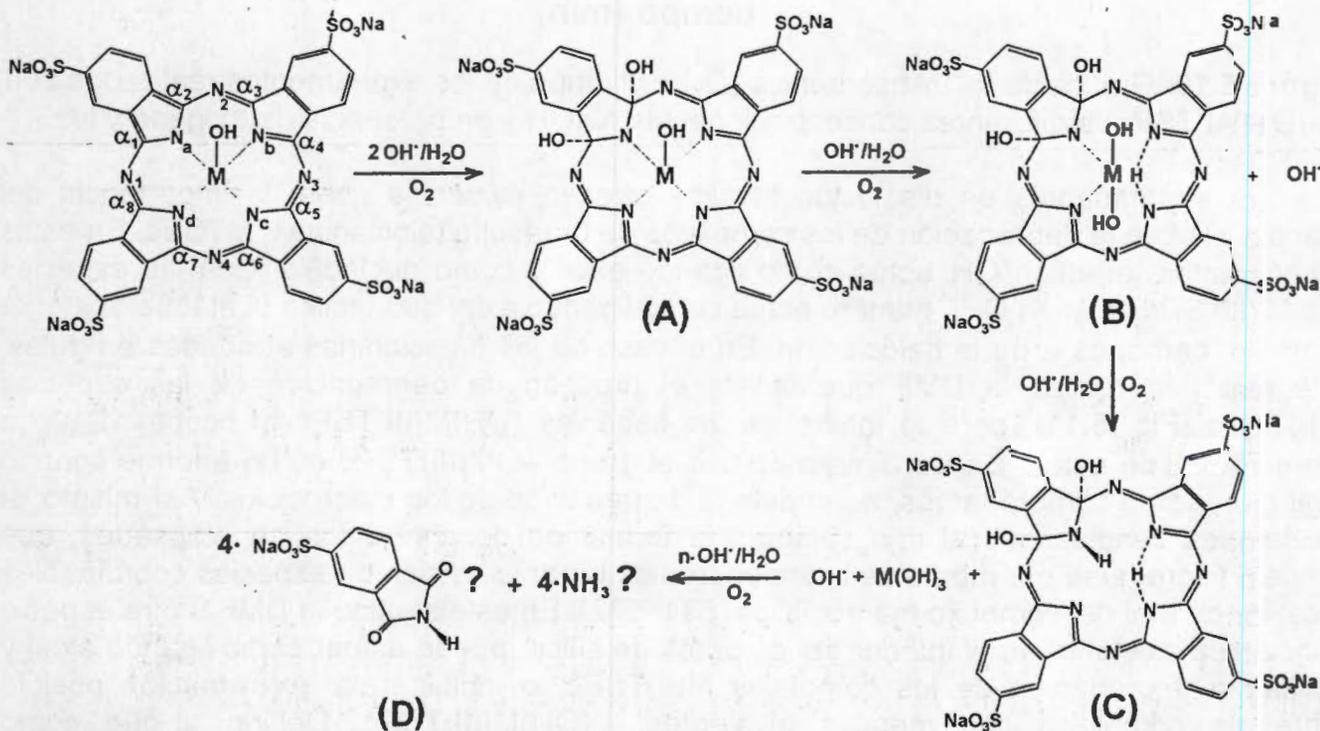
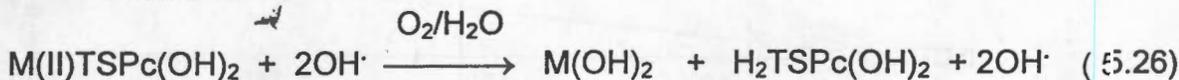


Figura 5.9. Mecanismo posible de la adición destructiva de radicales libres hidroxilo OH^\cdot , sobre el complejo de *tratasulfatoftalocianina* con un metal trivalente, $(\text{OH})\text{M}(\text{III})\text{TSPc}$.

Como se observó en los experimentos en disolución, la degradación del complejo macrocíclico ocurre aún cuando éstos se encuentran formando dímeros, pero el fenómeno es más rápido sobre moléculas aisladas. Además existe una dependencia de de tercer orden de la velocidad de reacción respecto a la concentración del ion hidróxido (Figura 5.10), lo que está de acuerdo a la ecuación encontrada por Borisenkova [485, 500], $W_0 = [\text{CoPc}][\text{L}]^2[\text{OH}^-]$, ya que al ser $\text{L} = \cdot\text{OH}$ ó $\cdot\text{OH}$ en nuestro caso, la ecuación se convierte en $W_0 = [\text{MPc}][\text{OH}]^3$. Aunque es evidente la participación del O_2 en el proceso de decoloración, no se sabe el mecanismo exacto de como actúa sobre el macrociclo.

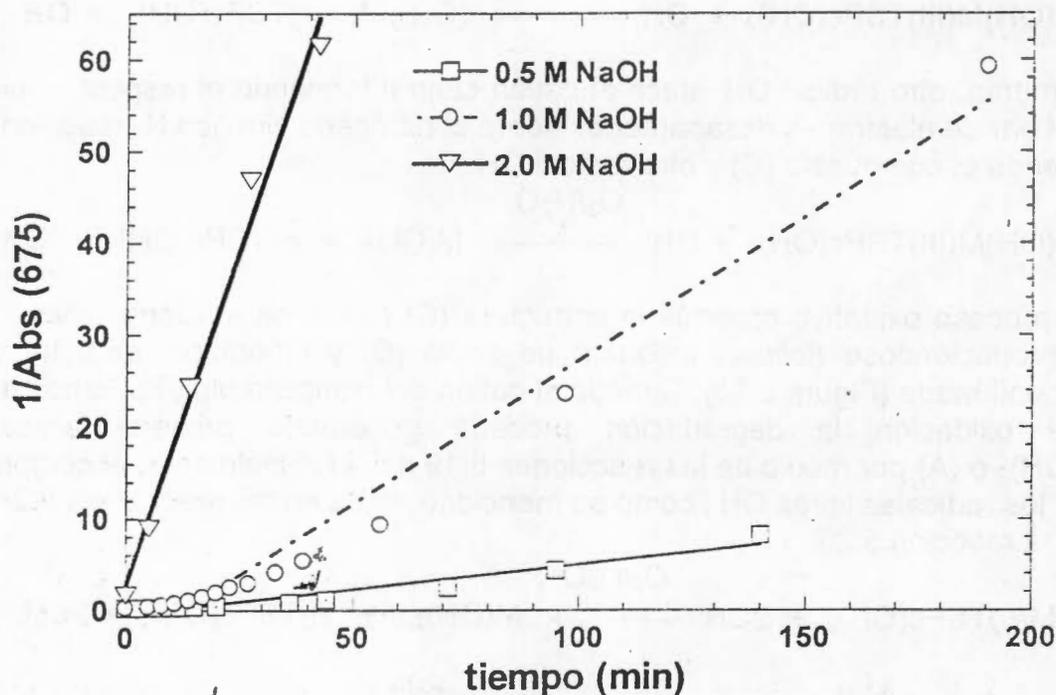
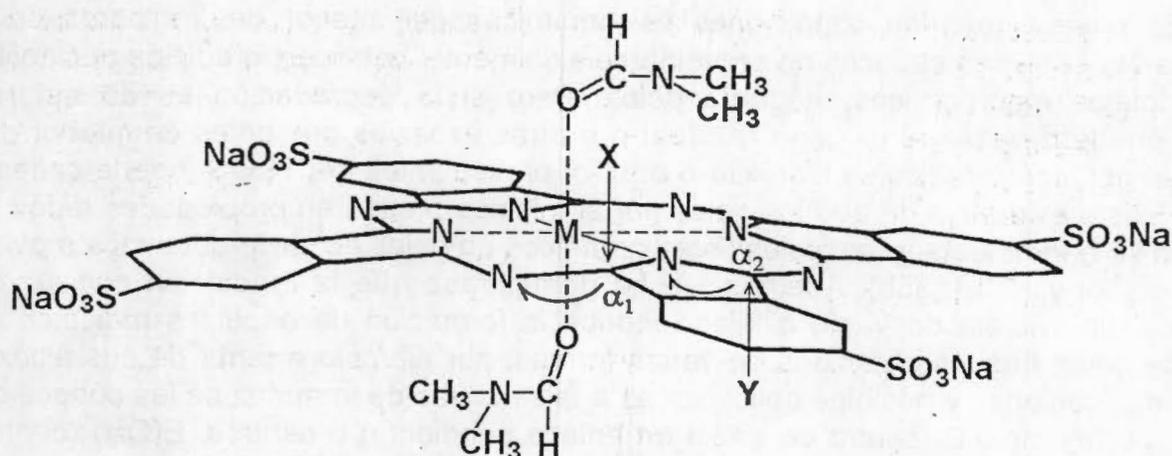


Figura 5.10. Gráfica de la 1/Absorbancia (Q_{11}) vs tiempo de los experimentos realizados con $(\text{OH})\text{Al}(\text{TSPc})$ a diferentes concentraciones de NaOH y en presencia de oxígeno y luz.

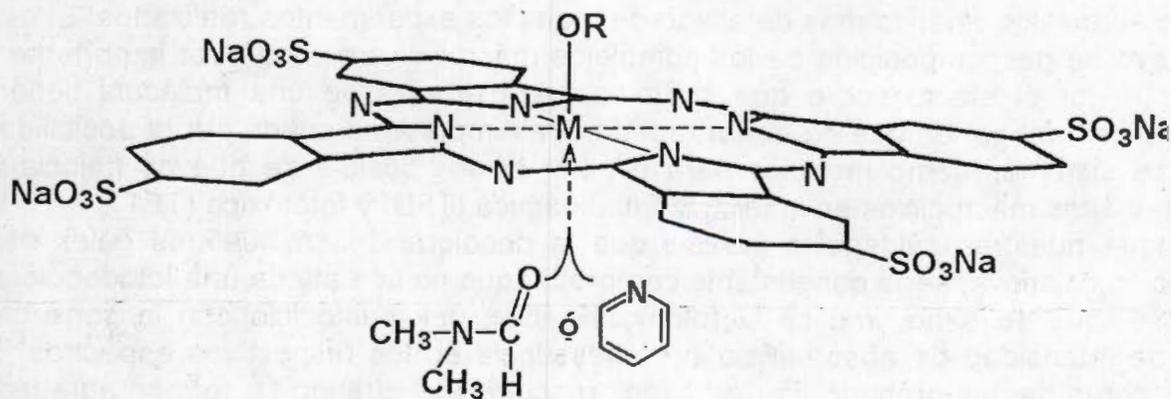
Los experimentos en disolución alcalina ofrecen evidencia sobre la importancia del ligando axial en la degradación de los complejos de tetrasulfoftalocianinas, MTSPc . En estos experimentos, el anión OH^- actúa como ligando axial y como nucleófilo. Con las especies tipo $\text{M}(\text{II})\text{TSPc}$ el anión OH^- , primero actúa como ligando axial que facilita el ataque posterior sobre los carbonos α de la ftalocianina. En el caso de las ftalocianinas atrapadas en geles, este papel lo realiza la DMF que facilita el proceso de degradación de las especies $\text{M}(\text{II})\text{TSPc}$ (Fig. 5.11), pero lo inhibe en las especies $(\text{OH})\text{M}(\text{III})\text{TSPc}$ al ocupar la sexta coordinación de estas. En los dímeros $\mu\text{-oxo}$ el grupo $-\text{OM}(\text{III})\text{TSPc}$ es un enorme ligando axial que, como comprobamos, no impide la degradación de los macrociclos. Así mismo, si las señales desplazadas al rojo sugieren la formación de agregados no eclipsados, que pueden disgregarse por medio de ligandos axiales o por la adición de especies coordinables al catión central del complejo macrocíclico [531, 532]. En este sentido la DMF ú otra especie nucleofílica existente en el interior de los poros de sílice, puede actuar como ligando axial y facilitar la degradación de los complejos $\text{M}(\text{II})\text{TSPc}$, o inhibir toda aproximación posible sobre los complejos con metales trivalentes, $(\text{OH})\text{M}(\text{III})\text{TSPc}$. Debido a que como observamos en el capítulo II, los xerogeles presentan mejores propiedades al prepararse en celdas cerradas, el oxígeno disponible en ellas es limitado.



$$X, Y = -OH, -Cl, -OC_2H_5, -O-\overset{\overset{-O-O-}{\parallel}}{Si}-O-Si-O-, M(II)TSPc, \dots, \text{etc.}$$

Figure 5.11. Adición hipotética sobre un complejo $M(II)TSPc$ atrapado en gel de sílice, con DMF y donde X y Y se encuentran presentes en el interior de los poros.

Además, la formación de dímeros $\mu\text{-oxo}$ en los geles con las especies $(OH)M(III)TSPc$ y concentración de piridina superior al 1%, confirma la ausencia o baja concentración de oxígeno en ellos, ya que como lo demuestran los experimentos realizados con tales especies en disolución alcalina y atmósfera de N_2 , la formación de los dímeros $\mu\text{-oxo}$ ocurre primero y después la degradación de los macrociclos. En el mismo sentido, otras especies como los grupos *etoxi* e *hidroxi* y cloro que existen en el ambiente interno de los poros del gel, pueden coordinarse axialmente sobre los cationes de los complejos macrocíclicos e inhibir toda posible aproximación. Teniendo en cuenta que el diámetro promedio de los poros en los xerogeles obtenidos va de los 2.0 a 3.5 nm y que el tamaño aproximado de las tetrasulfoftalocianina es de 1.8 nm, es fácil imaginar que sólo un número reducido de macrociclos quedarán atrapadas en esas cavidades [220]. Esto explica porqué en el interior de los poros las especies $(OH)M(III)TSPc$ permanecen mayormente como monómeros o forman dímeros $\mu\text{-oxo}$ al usar piridina como inhibidor de la agregación (Fig 5.12).



$$R = H, -C_2H_5, -Si-O-Si-O-, -O-M(III)TSPc, \dots, \text{etc.}$$

Figura 5.12. Posible situación de la especie $(OH)M(III)TSPc$ en el interior de los poros de gel de sílice, donde R puede incluso ser una cadena de silanol unida a la pared del poro.

Es posible que las condiciones fisicoquímicas del interior de los poros del gel, asistidas por especies capaces de coordinarse axialmente, catalicen la adición nucleofílica a los complejos macrocíclicos, degradándolos. Pero si la degradación es de naturaleza radical, puede deberse al oxígeno residual o a otras especies presentes en interior de los poros del gel, como radicales hidroxilo o *etoxilo*, provenientes del TEOS y de la cadena de silanol. Existe evidencia de que los geles por sí mismos presentan propiedades redox [535] e incluso se han detectado radicales libres orgánicos en geles de sílice obtenidos a partir de TEOS, etanol y HCl [535b]. Además, se ha demostrado que la irradiación con luz de la región del ultravioleta de vacío o lejano induce la formación de especies radicales en la matriz de geles frescos obtenidos de varias formas, por ejemplo a partir de sus alcóxidos. Por las implicaciones y posibles aplicaciones a tales zonas de la matriz se les conoce como centros, por ejemplo E'(centro de silicio de enlace pendiente) o centros, E(OH) (centro de silicio de enlace pendiente unido a dos oxígenos y un OH), etc. [535b, 536].

Si la degradación de las especies M(II o III)TSPc en nuestros sistemas se debe a la adición de radicales provenientes de la matriz de sílice, cuya formación aún desconocemos, solo puede atribuirse a la luz ambiental y a la presencia de O₂ y agua remanentes en el gele fresco [536f]. También puede considerarse que tal evento es inherente a nuestros sistemas y metodología, pero al ser las ftalocianinas estructuras química y térmicamente muy estables, ponen en evidencia la compleja evolución y reactividad de los sistemas sol-gel, por lo creemos que cambios más drásticos deberán ocurrir a especies más lábiles como fármacos, pigmentos orgánicos, células etc, que se pretenda atrapar en sistemas similares, con las consecuentes desventajas para su aplicación práctica.

El estudio comparativo de los xerogeles con las especies M(II)TSPc y (OH)M(III)TSPc demostró que la decoloración y la formación de dímeros μ -oxo, respectivamente, ocurren fácilmente en ellos. La evidencia de los experimentos en disolución alcalina indica que la decoloración de los geles se debe a la destrucción del complejo macrocíclico vía adición nucleofílica o radical a los carbonos α de las ftalocianinas, lo que produce, independientemente de su forma dimerica o monomérica, los respectivos hidróxidos metálicos y estructuras reminiscentes del macrociclo en las que las transiciones π - π^* originales, ya no ocurren. Las evidencias destacan la importancia de los ligandos axiales en el proceso de degradación del complejo macrocíclico e indican que los radicales O₂⁻ y OH[•] no son los únicos responsables de ello. Debido a la complejidad de nuestros sistemas, el mecanismo propuesto hasta ahora es hipotético, pero esperamos presentar en un futuro el análisis cinético más detallado de todos los experimentos realizados. El estudio del proceso de descomposición de los complejos macrocíclicos puede ser importante para entender mejor el efecto sobre que sobre las propiedades de una molécula tienen las características del gel en que se han atrapado. Más importante puede ser la posibilidad de usar estos sistemas como modelos para evaluar el uso posible de nuevas ftalocianinas, porfirinas y otros macrociclos en la terapia fotodinámica (TFD) y fototóxica (TFT).

Aunque nuestras evidencias indican que la decoloración en nuestros geles es una degradación oxidativa, sería conveniente comprobar que no se trata de una fotodecoloración irreversible, que se sabe, implica la fotomodificación del macrociclo con la consecuente pérdida de intensidad de absorbencia o fluorescencia en los respectivos espectros [503]. Además, como hemos probado, la degradación ocurre aún cuando se forman agregados y es bifásica porque se produce un precipitado. Aunque los experimentos en disolución alcalina dieron el mismo resultado al realizarse a oscuras o a la luz ambiental, debemos comprobar que lo mismo es aplicable para el proceso de gelificación, porque bien pudiera ser al realizar el seguimiento UV-vis se provoque la fotodecoloración de las ftalocianinas.

CAPÍTULO VI:

Inserción de porfirinas lantanoides en geles de sílice

6.1-Introducción

Las porfirinas son moléculas macrocíclicas tetrapirrólicas que, a diferencia de las ftalocianinas que son totalmente sintéticas, existen en estructuras biológicas como el grupo *hemo* de la sangre, la clorofila, la vitamina B₁₂ y los citocromos [248, 249]. Son moléculas centrosimétricas con un extenso sistema de electrones π deslocalizados que les confieren importantes propiedades fisicoquímicas [229, 411, 529, 537] y ópticas [268, 274, 538]. Muchas porfirinas son excelentes pigmentos fotoquímicos y algunas presentan, por ejemplo, el fenómeno de *hole-burning*, lo que es muy interesante debido a su posible uso para crear sistemas de almacenamiento de información de alta densidad [539, 321, 322, 540-542].

Las primeras porfirinas lantanoides fueron sintetizadas por Horrocks [263-265], Wong [266], La Mar [263], Sipe III [264] y Greenberg [265] debido a que presentan grandes anisotropías magnéticas y tiempos cortos de relajación espín-red, que las hace magníficos agentes desplazantes en resonancia magnética nuclear para pruebas y análisis estructural de moléculas de interés biológico.

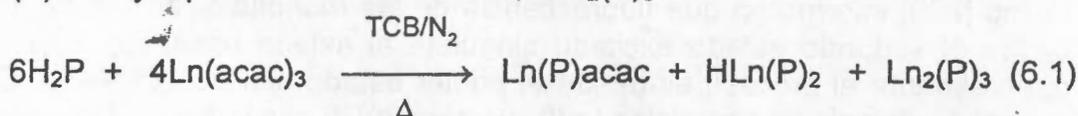
Las primeras acetilacetato-tetrafenilporfirina lantanoides, Ln(TPP)acac (Ln = Eu, Yb y Pr) fueron obtenidas en 1973 por Horrocks *et al.* [265], quienes en 1975 las obtuvieron con Torio e Itrio [266] y poco más tarde lo incorporaron en mioglobina [267], lo que permitió usar espectroscopia de fluorescencia para estudiar sistemas biológicos. En 1976 Horrocks y Wong [268] informaron que la fluorescencia de las *monoftalocianinas* de Y, Lu y Th, procede desde el segundo estado excitado singulete al estado basal ($S_2 \rightarrow S_0$), lo que es raro, ya generalmente el proceso es desde el primer estado excitado ($S_1 \rightarrow S_0$). En 1983 Wong [78] reportó la síntesis de complejos Ln(β -dicetonato)(P) con todos los lantanoides, itrio y torio.

Las primeras *bisporfirinas* lantanoides fueron obtenidos por J. W. Buchler *et al.* [270-273]; se trata de las *bis-octaetilporfirina* lantanoides, Ln(OEP)₂, (Ln = Ce, Pr y Eu). El análisis cristalográfico de estos complejos reveló que en ellos los macrociclos se encuentran paralelos pero a girados 45° y a una distancia de 3.4 Å, de manera análoga a lo descubierto en las *bisftalocianinas* lantanoides [467, 468]. Además se descubrió la existencia de dos versiones del mismo macrociclo en estos complejos; una especie dianiónica (OEP²⁻), y otra radical monoaniónica (OEP⁻¹). En el espectro NIR de las Ln(OEP)₂ se observa una banda de transferencia de carga dependiente del radio iónico del lantánido. Buchler *et al.* [271, 272] informaron que los complejos *monoporfirínicos* tipo LnOEP(acac) se obtienen en aproximadamente 4 horas, las HLn(OEP)₂ en 20 horas y las Ln₂(OEP)₃ requieren más tiempo. Además, los complejos *bis* o *tri* porfirínicos son más probables de obtenerse cuando el radio del ión es grande, por ejemplo, su obtención es más fácil con los elementos del La al Tb, pero difícil si se usan elementos del Dy al Lu. Para salvar esta dificultad se utilizan intermediarios macrocíclicos de litio, como hizo Buchler *et al.* [272] para obtener, primero las *bis-octaetilporfirinas* lantanoides y en 1991 las *bis-tetrafenilporfirinas*, HLn(TPP)₂, con casi todos los elementos lantánidos e Itrio [273]. En la estructura de estos complejos se descubrió también la existencia de un electrón desapareado y se determinó que la energía de las bandas en el NIR disminuye al aumentar el radio iónico del lantánido, porque a mayor radio iónico mayor separación entre macrociclos y menor interacción entre ellos.

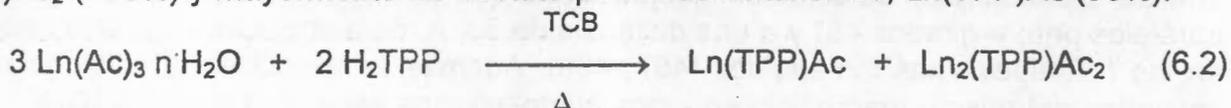
Las propiedades luminiscentes de las porfirinas de iterbio (Yb) los hacen muy atractivos para inmunoensayos, ya que como las ftalocianinas de aluminio, presentan

grandes desplazamientos de Stokes, emiten a longitudes de onda de hasta 975 nm [543, 544], lejos de los fluoróforos fisiológicos endógenos. Sus emisiones son de larga duración, con tiempos de vida media de microsegundos y pueden ser selectivamente atenuadas en disolución. La detección de estos reactivos a amplio margen de tiempos elimina el ruido de fondo de la fluorescencia de la matriz (del orden de nanosegundos) y el de eventos de dispersión debidos a la excitación. Esto hace a las porfirinas de iterbio buenos candidatos para sondas en sistemas de tiempo resuelto y su unión directa o indirecta a analitos como la *teofilina* [545], permite usarlas en inmunoensayos homogéneos o heterogéneos de gran sensibilidad. Para tales usos, suele emplearse porfirinas substituidas (en las posiciones meso) con grupos solubilizantes, como la *tetracarboxitetrafenilporfirina* y la *tetrasulfotetrafenilporfirina*. En inmunoensayos homogéneos con porfirinas de iterbio unida a anticuerpos, el macrociclo protege al iterbio (la sonda) del medio ambiente acuoso y de la atenuación luminiscente debida a la desactivación vibracional del metal excitado. En inmunoensayos heterogéneos los conjugados con porfirinas de Yb se construyen de forma que no sean susceptibles de la atenuación o desactivación luminiscente. Lo anterior se logra inhibiendo estéricamente las interacciones del iterbio con el oxígeno ó el agua, por ejemplo atrapandolas en microesferas poliméricas. Esta y otras propiedades han llevado a realizar considerables esfuerzos para atrapar este tipo de moléculas en diversas matrices amorfas [321-325, 546-550], siendo común que para ello se utilicen porfirinas sustituidas con los grupos $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COOH}$, $-\text{N}(\text{R})^{3+}$, etc., que hacen más solubles en agua y alcoholes [321-324].

Cuando Wong *et al.* [266] y Bocian *et al.* [537] trataron de sintetizar las *bisporfirinas* lantanoides, HLnP_2 , a partir de las bases libres (H_2OEP o H_2TPP) y los de acetilacetatos lantanoides, $\text{Ln}(\text{acac})_3$ (reacción 6.1) descubrieron que se forman además los complejos *monoporfirínico*, $\text{Ln}(\text{P})\text{acac}$ y *triporfirínico dilantanoide*, $\text{Ln}_2(\text{P})_3$.



Al sustituir los acetilacetatos $\text{Ln}(\text{acac})_3$, por acetatos lantanoides, $\text{Ln}(\text{Ac})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, la reacción es más lenta (93 h) y solo se forman las especies *monoporfirínica dilantanoide*, $\text{Ln}_2(\text{TPP})\text{Ac}_2$ (<10%) y mayormente las acetato-porfirinas lantanoides, $\text{Ln}(\text{TPP})\text{Ac}$ (90%).



Las acetato- $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -tetrafenilporfirinas lantanoides, $\text{Ln}(\text{TPP})\text{Ac} \cdot 2\text{S}$ (Fig. 6.1), son más estables a la luz, oxígeno y humedad atmosférica, que los complejos $\text{Ln}(\text{TPP})\text{acac}$, obtenidos por Wong o Bocian, pero su característica más importante es su solubilidad en alcoholes y agua, lo que ha permitido investigar su eventual inserción en geles de sílice sin la necesidad de sintetizar versiones con sustituyentes solvatantes periféricos, como han hecho otros autores [322, 324]. Nuestros primeros intentos por atrapar las $\text{Ln}(\text{TPP})\text{Ac} \cdot 2\text{S}$ (Fig. 2.4), produjeron xerogeles de color verde, debido que el uso de catálisis ácida utilizada provoca la descomposición de los complejos produciendo la especie protonada $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$. La catálisis ácida es necesaria porque permite obtener geles transparentes, de baja porosidad y con pigmentos orgánicos atrapados, apropiados para estudios en óptica [322, 354, 356, 373, 381, 541, 551-553]. En 1999 Clarke *et al.* [550] afirmaron haber logrado atrapar la especie $\text{Er}(\text{TPP})\text{Ac} \cdot 2\text{S}$ en gel de SiO_2 , pero nuestros resultados demuestran claramente que en sus materiales existe en realidad una mezcla de la especie $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$, hidroxidiacetato de erbio ($\text{Er}(\text{OH})\text{Ac}_2$) e hidróxido de erbio ($\text{Er}(\text{OH})_3$) producidos por la desmetalación de la porfirina lantanoide que afirmaban haber atrapado.

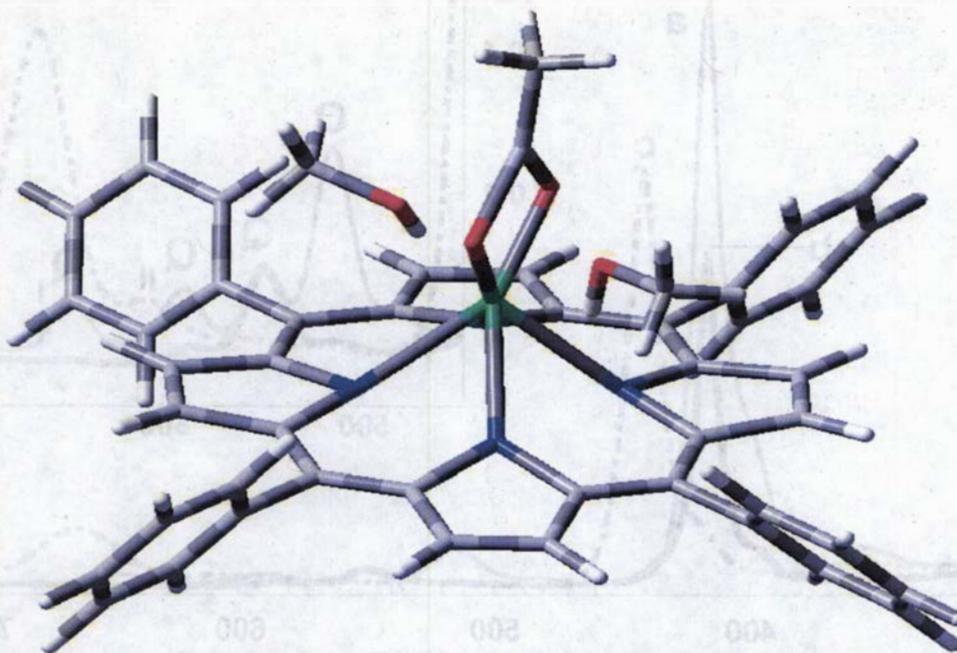


Figura 6.1. Estructura molecular de la acetato- $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -tetraetilporfirina lantanoide, $\text{Ln}(\text{TPP})\text{Ac} \cdot 2\text{S}$ (donde $\text{L} = \text{Lu}, \text{Yb}, \text{Tm}, \text{Er}$ y Ho y con $\text{S} = \text{solvente}$).

El espectro UV-vis de las porfirinas libres se caracteriza por una intensa y aguda banda de Soret localizada entre 400-430 nm (Fig. 6.2) asignada a transiciones $a_{2u} \rightarrow e_g$, con intervención del par de electrones libres de los nitrógenos pirrólicos del macrociclo. Además, se observa una serie de pequeñas bandas de intensidad decreciente en la región de 500 a 700 nm, llamadas bandas Q (Q_I a Q_{IV}), asignadas a transiciones $a_{1u}, a_{2u} \rightarrow e_g$ debidas a la transferencia de carga de los carbonos pirrólicos a los otros átomos del macrociclo y que son débilmente influenciadas por la naturaleza del catión central en sus complejos macrocíclicos. El espectro UV-vis de los complejos $\text{Ln}(\text{TPP})\text{Ac} \cdot 2\text{S}$, es característico de un complejo porfirínico con un catión trivalente [248, 249] ya que presenta la banda de Soret en aproximadamente 417 nm y la banda Q_{III} más intensa que las otras, y cercana a los 550 nm. Cuando una porfirina libre es protonada se genera la especie dicatiónica $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ que confiere coloración verde a su disolución, lo que en el espectro UV-vis se manifiesta con una banda de Soret desplazada al rojo (desplazamiento batocrómico), las bandas Q_V y Q_{III} desaparecen y la Q_I (a 660 nm) es de tal intensidad que en ocasiones oculta a la banda Q_{II} (Fig. 6.2) [248, 554, 555]. Estos cambios en el espectro UV-vis se interpretan como evidencia del aumento de interacción resonante entre los grupos fenilo y los anillos de pirrol, seguida de la flexión y pérdida de planaridad del macrociclo [556]. El color verde de los xerogeles y de las bandas características de la especie $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ en los espectros respectivos en nuestros intentos iniciales por atrapar las especies $\text{Ln}(\text{TPP})\text{Ac} \cdot 2\text{S}$ nos indican que en tales sistemas ocurrió la desmetalación de los mismos.

En el presente capítulo se presentan los resultados sobre la búsqueda de las condiciones adecuadas de atrapamiento en gel de sílice de las especies $\text{Ln}(\text{TPP})\text{Ac} \cdot 2\text{S}$ sin que estas se desmetalicen y protonen. Esto se logra mediante la adición de pequeñas cantidades de piridina (0.7%) como agente inhibidor de la desmetalación y protonación de los complejos porfirínicos, lo que permite obtener xerogeles monolíticos y transparentes.

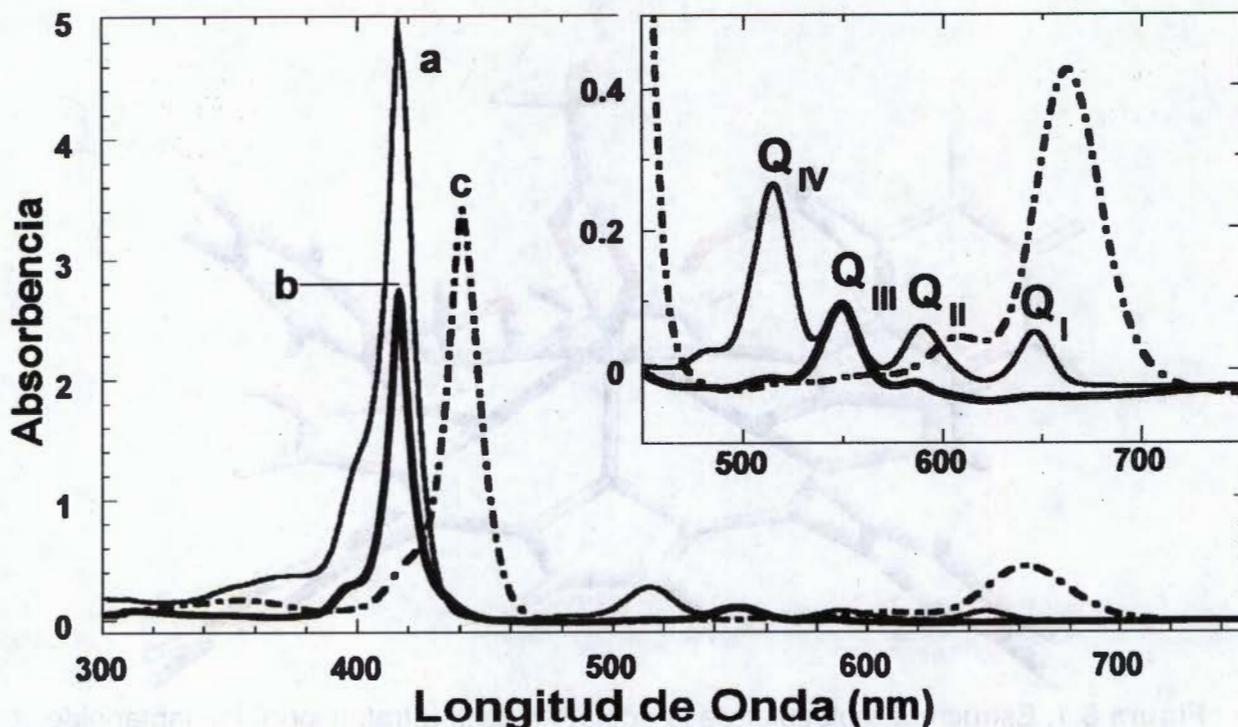


Figure 6.2. Espectros UV-vis de disoluciones 1.88×10^{-4} M de (a) la $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -tetrafenilporfirina, H_2TPP , en $CHCl_3$; (b) $Ln(TPP)Ac.2S$ en etanol-agua al 50% y (c) la especie H_4TPP^{2+} , obtenida por titulación con HCl 1.0 M de la disolución (b).

6.2. Parte experimental

La base libre de tetrafenilporfirina, H_2TPP que se sintetiza a partir de pirrol y benzaldehído según la reacción de Rothmund [557]. Los complejos diacetato-tetrafenilporfirinas lantanoides (con $Ln = Lu, Yb, Er, Tm$ y Ho) se sintetizaron y purificaron a partir de H_2TPP y del acetato respectivo, $Ln(Ac)_3$, según la metodología que desarrollamos [558] basandonos en los procedimientos que Wong [266] y Bocian [537].

Para evaluar la estabilidad de las especies $Ln(TPP)Ac.2S$ en los geles preparados con catálisis ácida se determinan sus constantes de desmetalación, K_d , mediante titulación espectroscópica con HCl de disoluciones 1.88×10^{-4} M de $Ln(TPP)Ac.2S$ en cloroformo.

Para obtener los geles con las especies $Ln(TPP)Ac.2S$ ($Ln = Lu, Yb, Tm, Er$ y Ho), atrapadas en su interior primero se preparan disoluciones 9.38×10^{-4} M de aquellas especies en mezcla 1:1(v/v) de etanol: agua, que además contienen 3% de piridina. A continuación se agregan 5.2 mL de la anterior disolución a 19.6 mL de una segunda disolución de 9.6 mL de tetraetoxisilano (TEOS) y 10 mL de HCl 0.246 M, lo que da un volumen final de 24.8 mL (V_f). De esta forma se obtiene la mezcla en relación molar $[TEOS:H_2O:HCl:Ln(TPP)Ac] = [19.6:1:10^{-3}:4.7 \times 10^{-6}]$. Cada muestra, preparada por triplicado, se coloca en celda de plástico, se cubre con *parafilm* y se sigue por espectroscopia UV-vis. Después que los geles formados se separan de la celda, las muestras se secan lentamente por tres semanas, haciendo pequeños agujeros en el *parafilm* y finalmente se secan 3 días a $70^\circ C$ y un día a $120^\circ C$. Ya secos, los xerogeles monolíticos se analizan por adsorción de N_2 y espectroscopia UV-vis, NIR y de fluorescencia.

6.3. Resultados Y Discusión.

Una vez sintetizadas y purificadas las especies Ln(TPP)Ac.2S, con Ln = Lu, Yb, Tm, Er y Ho, se analizaron mediante espectroscopia UV-vis y de fluorescencia. En la figura 6.2 se presentó la forma típica del espectro UV-visible de las especies Ln(TPP)Ac.2S y en la tabla 6.1 se indican las principales bandas observadas para los complejos preparados.

Tabla 6.1. Bandas en la región del UV-vis de los complejos Ln(TPP)Ac.2S sintetizados.

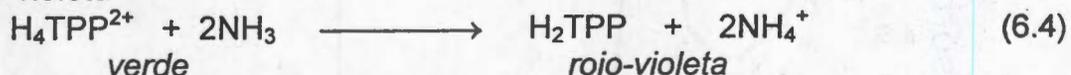
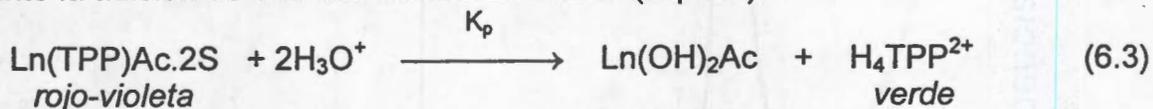
Ln	Banda de Soret (B)	Bandas Q			
		IV	III	II	I
Ho	422.5	515.0	554.0	591.0	647.0*
Er	424.0	517.5	553.5	591.0	
Tm	425.0	516.5	553.5	590.5	
Yb	420.6	516.5	553.5	591.0	646.5*
Lu	423.0		553.0	590.5	

*Muy Pequeña

En los espectros de fluorescencia ($\lambda_{exc} = 370$ nm) de las especies Lu(TPP)Ac.2S se observan dos bandas principales (Fig. 6.3), por ejemplo, en el caso del complejo Lu(TPP)Ac.2S, se observa una banda principal en 652 nm y una menor en 714 nm, que para el resto de los compuestos aparece a 740 nm. También se observa que las intensidades de las bandas a 652 nm son mayores para los complejos Lu(TPP)Ac.2S e Yb(TPP)Ac.2S y disminuyen según la identidad del elemento lantanoide.

Las soluciones de las especies Ln(TPP)Ac.2S en etanol-agua 50% (o en cloroformo) son de color rojo-violeta, pero se tornan de color verde cuando se les agrega una pequeña cantidad de HCl a la disolución. Si a continuación se neutraliza el ácido con amoníaco, la solución vuelve a ser de color rojo-violeta, pero el espectro UV-vis corresponde al macrociclo libre de tetrafenilporfirina, H₂TPP. El color de la solución del complejo lantanoide y del macrociclo libre son muy similares, lo mismo ocurre con sus espectros UV-vis que presentan ligeras diferencias en las posiciones de la banda de Soret, pero sobre todo en la forma y posición de las bandas Q (Fig. 6.2). Esto se debe a que las transiciones electrónicas de la molécula son mayormente debidas al macrociclo orgánico.

Como mencionamos antes el medio ácido desmetaliza y protona al complejo lantanoide (Eq. 6.3), generando la especie dicatiónica H₄TPP²⁺, que puede reducirse al macrociclo libre H₂TPP mediante la adición de una base como amoníaco (Eq. 6.4).



Como comprobamos, la acidificación de las disoluciones de Ln(TPP)Ac.2S las torna verdes, lo que se debe a la formación del macrociclo doblemente protonado, H₄TPP²⁺. El espectro UV-vis, de la base libre H₂TPP, obtenido después de neutralizar aquellas soluciones verdes con amoníaco, comprueba que el ácido es capaz de desmetalizar los complejos lantanoide. Los monolitos de sílice obtenidos en los primeros intentos de inserción de las especies Ln(TPP)Ac.2S (Fig. 2.4) son de color verde [608], esto nos sugiere que muy probablemente tal color se debe en realidad a las absorciones de la especie H₄TPP²⁺ [248, 411, 554-556, 559]. Entonces, creemos que las bandas observadas a 435 nm, 590 y 650 nm en los espectros UV-vis de los xerogeles finalmente obtenidos se debe a la desmetalación y protonación de los complejos Ln(TPP)Ac.2S (Fig. 6.4).

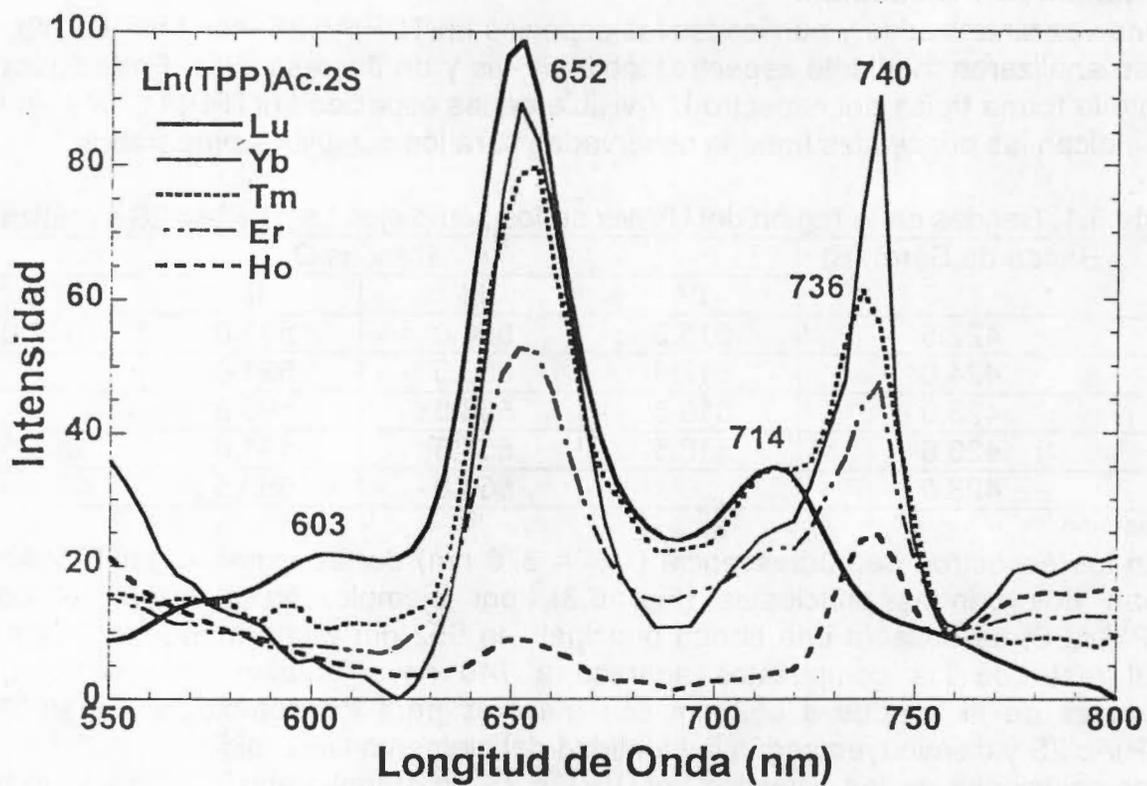


Figura 6.3. Espectros de fluorescencia ($\lambda_{exc} = 370$ nm) de las disoluciones de las especies Ln(TPP)Ac.2S.

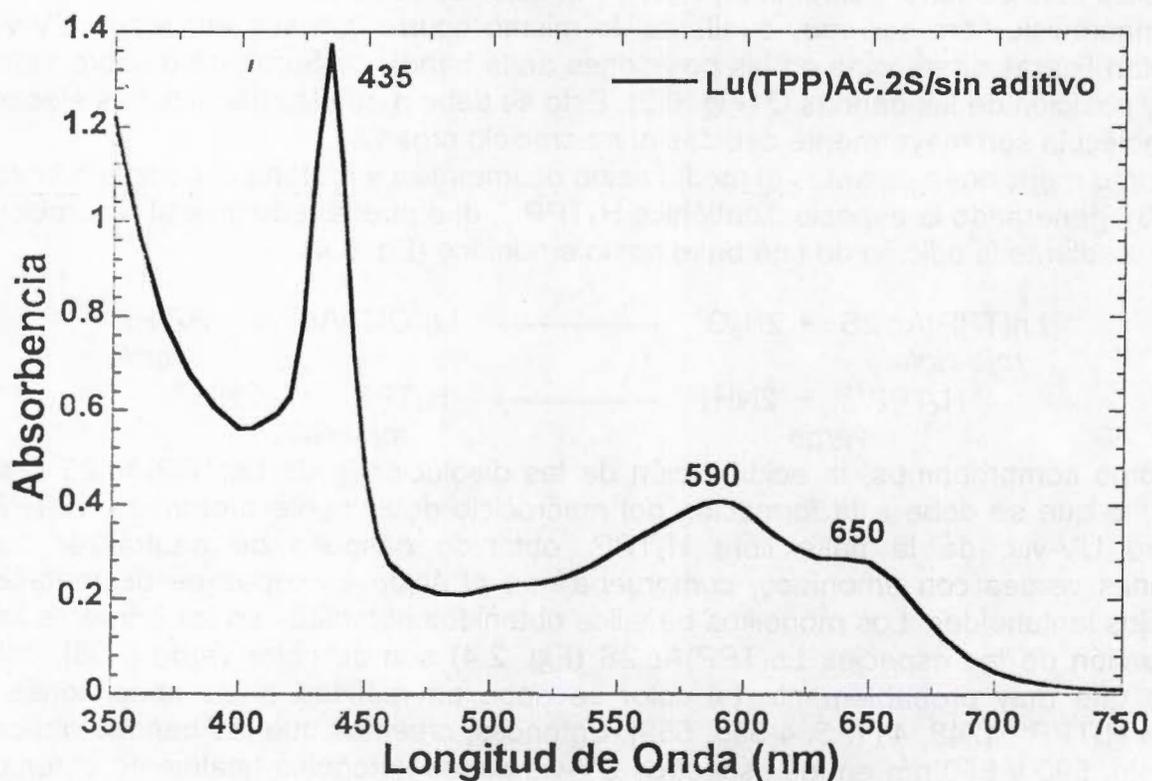


Figure 6.4. Espectro UV-vis del gel monolítico obtenido con Lu(TPP)Ac.2S y sin aditivo.

Si bien, de esta forma la especie H_4TPP^{2+} queda atrapada en xerogel de sílice, ello es a costa de la desmetalación de los complejos lantanoides originales.

Utilizando espectroscopia UV-vis se siguió el proceso de desmetalación de soluciones 1.89×10^{-4} M de $Ln(TPP)Ac_2S$ ($Ln = Lu, Yb, Tm, Er$ y Ho) en cloroformo y a las que se agrega HCl 5 M (Fig. 6.5 a y b). En base a los estos seguimientos se evaluaron las constantes de protonación, k_p .

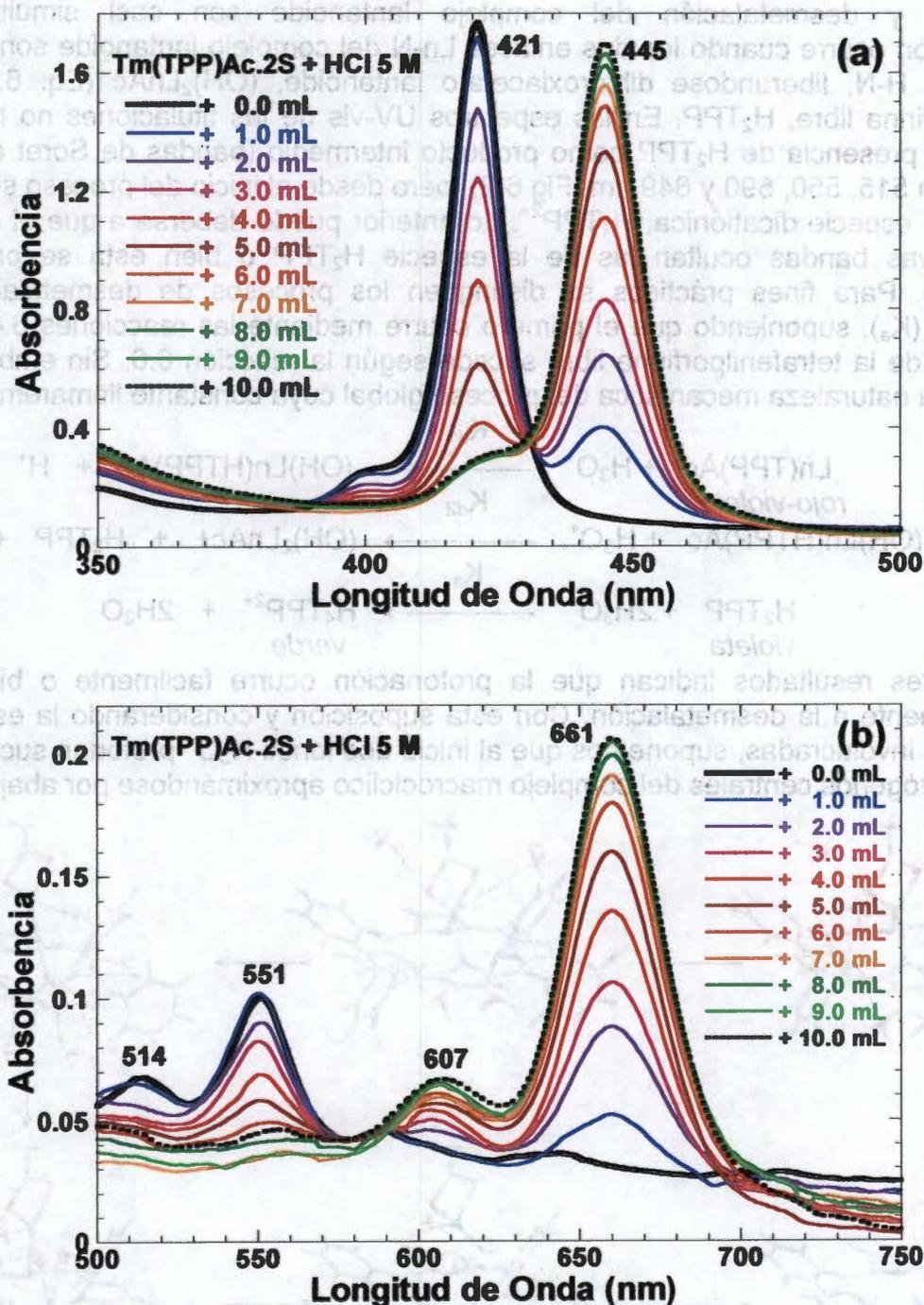
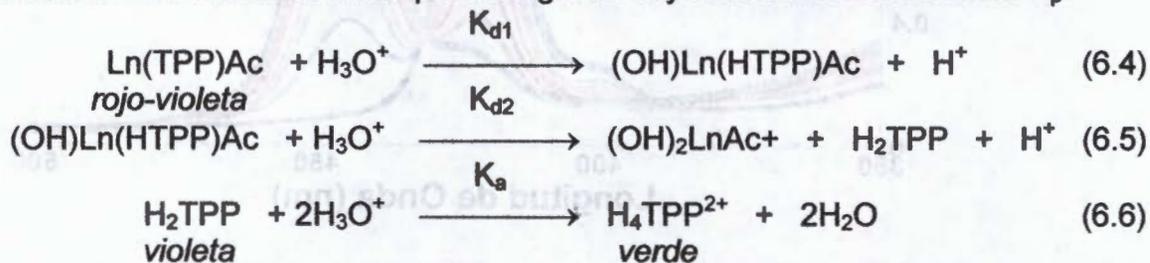


Figure 6.5. Seguimiento por UV-vis de la evolución de a) la banda de Soret (B) y b) de las bandas Q de la desmetalación y protonación de la disolución 1.89×10^{-4} M de $Tm(TPP)Ac_2S$ en cloroformo, mediante la adición HCl 5 M.

Los resultados de las titulaciones con HCl de las disoluciones de las especies $\text{Ln}(\text{TPP})\text{Ac} \cdot 2\text{S}$ confirman que la aparición del color verde se debe a la protonación y desmetalación de aquellos complejos. Como se observa en los espectros de las figuras 6.5a y 6.5b la adición de HCl provoca la disminución de las bandas de Soret y Q, localizadas a 420, 514, 550 y 590 nm, atribuidas al complejo $\text{Ln}(\text{TPP})\text{Ac} \cdot 2\text{S}$. Al mismo tiempo se observa el surgimiento de las bandas a 445, 607 y 660 nm, atribuidas a la especie $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$. Los patrones de evolución de los espectros UV-vis de estos experimentos sugieren que la protonación y desmetalación del complejo lantanoide son casi simultáneas. La desmetalación ocurre cuando los dos enlaces Ln-N del complejo lantanoide son sustituidos por enlaces H-N, liberándose dihidroxiacetato lantanoide, $(\text{OH})_2\text{LnAc}$ (Eq. 6.4 y 6.5) y tetrafenilporfirina libre, H_2TPP . En los espectros UV-vis de las titulaciones no hay indicios claros de la presencia de H_2TPP como producto intermedio (bandas de Soret a 418 nm y bandas Q en 515, 550, 590 y 649 nm, Fig 6.2), pero desde el inicio del proceso se detecta la aparición de especie dicatiónica, $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$. Lo anterior puede deberse a que el surgimiento de las nuevas bandas ocultan las de la especie H_2TPP o bien esta se protona muy rápidamente. Para fines prácticos se distinguen los procesos de desmetalación (K_d) y protonación (K_a), suponiendo que el primero ocurre mediante las reacciones 6.4 y 6.5 y la protonación de la tetrafenilporfirina libre sucede según la reacción 6.6. Sin embargo, estas no revelan la naturaleza mecánica del proceso global cuya constante llamaremos K_p .



Los anteriores resultados indican que la protonación ocurre fácilmente o bien es casi simultáneamente a la desmetalación. Con esta suposición y considerando la estructura de las especies involucradas, suponemos que al inicio dos iones H_3O^+ protonan sucesivamente a los dos nitrógenos centrales del complejo macrocíclico aproximándose por abajo (Fig. 6.6).

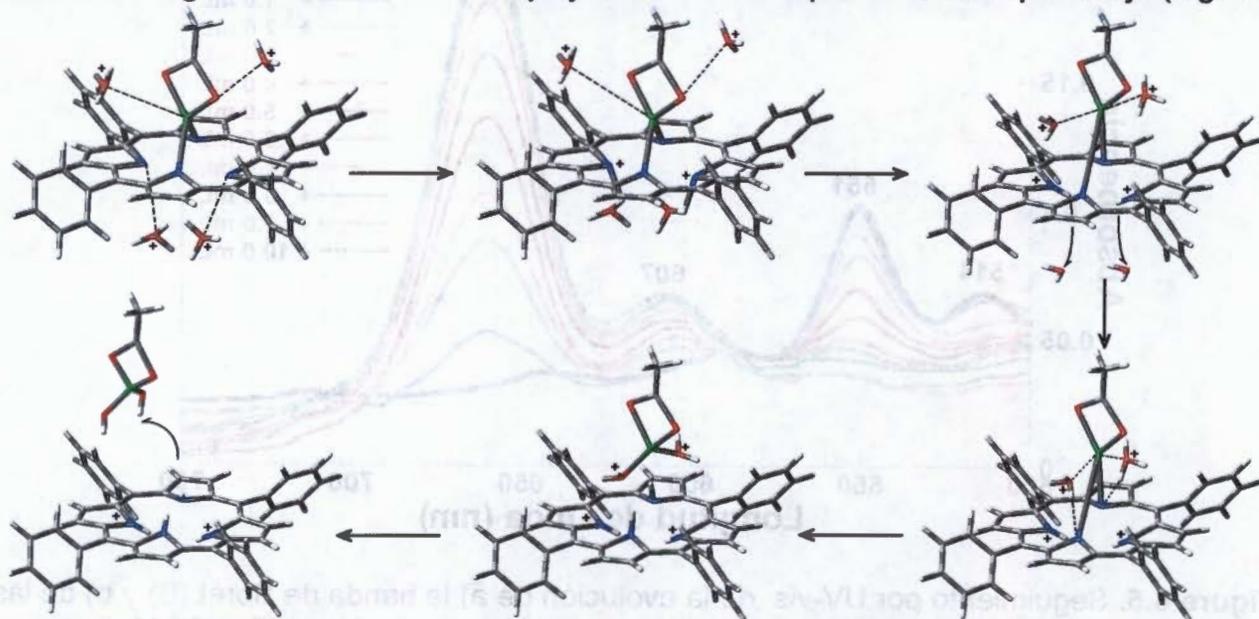


Figura 6.6. Posible mecanismo de la reacción de protonación y desmetalación de las especies $\text{Ln}(\text{TPP})\text{Ac} \cdot 2\text{S}$ en medio ácido.

Aunque al principio el proceso anterior es difícil por la inaccesibilidad de los nitrógenos centrales de la porfirina, es posible que la aproximación de los iones H_3O^+ provoque la flexión de los anillos de pirrol, facilitando la protonación inicial de los nitrógenos en dos de ellos. Esto es posible porque como se sabe, la especie H_4TPP^{2+} es una porfirina con los anillos de pirrol flexionados, alternadamente, por arriba y abajo del plano molecular [554-556, 559]. Posteriormente, dos iones H_3O^+ se acercan al ión lantánido de tal manera que los otros dos nitrógenos centrales del macrociclo se protonan, al tiempo que el oxígeno de las moléculas de agua asociadas se une al ion lantanoide, liberándolo del macrociclo. El proceso de desmetalación, ocurre por el lado en que se encuentra el ión lantánido debido a su electropositividad, lo que favorece su ataque nucleofílico por el agua. La flexión del macrociclo debida a la existencia de dos nitrógenos ya protonados o a punto de lograrlo, aleja al ión lantanoide y facilita el acercamiento de los iones H_3O^+ .

En nuestros experimentos se determinó la constante de protonación, K_p (Tabla 6.2), que es el resultado de los procesos simultáneos o secuenciales de desmetalación ($K_d = K_{d1} K_{d2}$) y protonación del macrociclo libre (K_a), de tal manera que $K_p = K_d K_a$. Por eso la constante de desmetalación, K_d , se obtiene del cociente K_p/K_a , donde el valor de $pK_a = 0.41856$ de la protonación de la tetrafenilporfirina libre se determinó también por titulación con HCl de disolución 1.89×10^{-4} M de H_2TPP en cloroformo. En realidad, el valor de la constante K_a (H_2TPP) se atribuye al segundo protón enlazado, ya que la constante K_1 es muy difícil de observar y evaluar. Así mismo, dividir por dos el valor de pK_a supone que la adición simultánea de los dos protones a la H_2TPP , lo cual no es del todo cierto.

Tabla 6.2. Valores de pK_a y pK_d determinados por titulación de las $Ln(TPP)Ac.2S$ con HCl.

$Ln(TPP)Ac.2S$	radio iónico de Ln (Å)	pK_p	pK_d
$Lu(TPP)Ac.2S$	0.93000	0.289610	-0.12895
$Yb(TPP)Ac.2S$	0.94000	0.339613	-0.078947
$Tm(TPP)Ac.2S$	0.95000	0.365929	-0.052631
$Er(TPP)Ac.2S$	0.96000	0.397132	-0.021428
$Ho(TPP)Ac.2S$	0.97000	0.437700	0.019140

En la gráfica del pK_d contra el radio del ión en los complejos $Ln(TPP)Ac.2S$ (Fig. 6.7) es evidente que el proceso de desmetalación y protonación ocurre más fácilmente cuando el radio del núcleo lantánido es menor. Lo anterior se debe a que por efecto de la contracción lantánida, los elementos de mayor número atómico tienen radios iónicos menores pero atraen con mayor fuerza a un número mayor de especies como iones H_3O^+ y agua, favoreciendo que se acerquen a él y al centro del macrocíclico, facilitando su protonación y desmetalación. Estos resultados confirman la dependencia del proceso de protonación de los complejos $Ln(TPP)Ac.2S$ respecto de la identidad lantánido.

Experimentos posteriores permiten descubrir que la adición de pequeñas cantidades de piridina a la mezcla gelificante (menos del 0.7 % con respecto V_f), inhiben la desmetalación y protonación de las especies $Ln(TPP)Ac.2S$, haciendo posible su atrapamiento en geles de sílice. Los sólidos obtenidos a partir de mezclas gelificantes con piridina como agente inhibidor de la protonación son transparentes y amarillentos (Fig. 6.8), con un volumen final de una décima parte del volumen inicial (V_f). Así mismo en los espectros UV-vis de las los geles obtenidos con las especies $Ln(TPP)Ac.2S$ atrapadas y usando piridina, no se observa indicio alguno de protonación (Fig. 6.8), ya que la posición y forma de las bandas de los espectros son muy similares a las de los complejos anteriores en solución (Tabla 6.1)

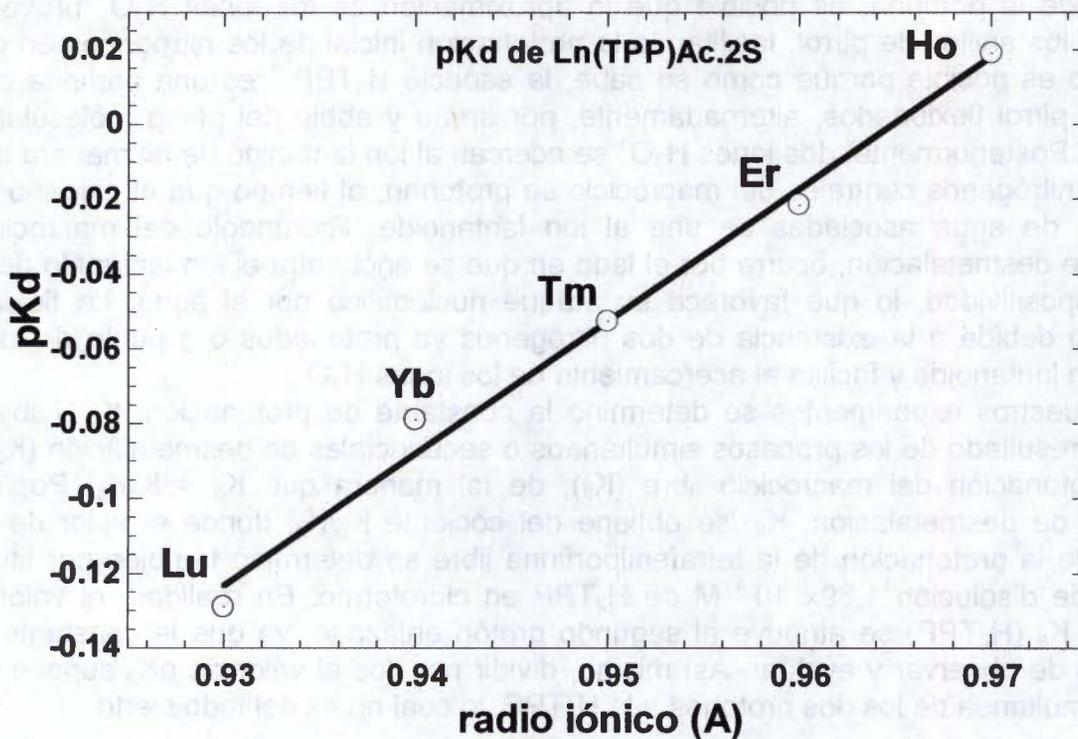


Figura 6.7. Valores de las constantes de desmetalación, K_d , evaluadas por titulación UV-vis con HCl 5 M UV-vis de la disolución de las especies $\text{Ln}(\text{TPP})\text{Ac.2S}$ en cloroformo.

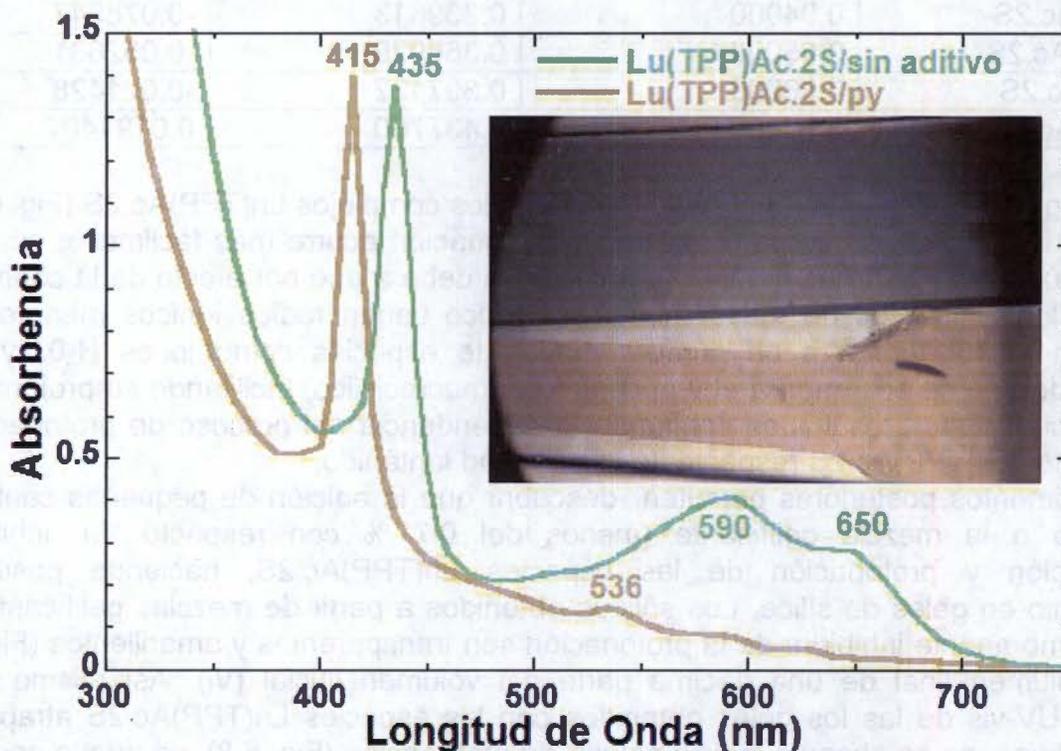


Figura 6.8. Espectros UV-visible e imagen de los xerogeles monolíticos con $\text{Lu}(\text{TPP})\text{Ac.2S}$ obtenidos sin aditivo (verde) y con adición de piridina (amarillo).

Lo que ocurre es que la piridina se orienta hacia el ión lantanoide o se coordina con él y sustituye a las moléculas de disolvente del mismo. De esta forma, una o más moléculas de piridina son capaces de inhibir el acercamiento de los iones H_3O^+ al centro del complejo, sobre todo a los nitrógenos pirrólicos del macrociclo. Por su carácter básico la piridina puede afectar el curso de las reacciones de hidrólisis-condensación del proceso, como lo demuestra la reducción del tiempo de gelificación de más de 200 horas a 6 horas.

La evolución de los geles es seguida midiendo la absorbencia de las bandas de Soret durante más de 3000 horas ó hasta que los geles se separan de las celdas de plástico (Fig. 6.9). Se observa que la absorbencia disminuye apreciablemente durante las primeras 600 horas, permaneciendo relativamente constante después. Este comportamiento puede deberse a cierto grado de precipitación del complejo lantanoide, ó bien interferencia en la absorción de la radiación de las moléculas de $Ln(TPP)Ac_2S$ debido a su interacción con la matriz de gel de sílice.

El análisis de los espectros UV-visible obtenidos en distintas partes de las muestras monolíticas revela la existencia de un pequeño gradiente vertical en ellas y la mayor concentración de complejo en la parte superior de los mismos descarta la posibilidad de que se deba a precipitación de los complejos lantanoide. Lo que parece ocurrir es que la evaporación de los disolventes remanentes de la mezcla gelificante acarrea consigo algunas de las moléculas macrocíclicas a través de los poros del sistema. Esto es posible siempre y cuando los túneles que conectan las cavidades del gel sean lo suficientemente grandes como para permitir el paso del complejo macrocíclico solvatado.

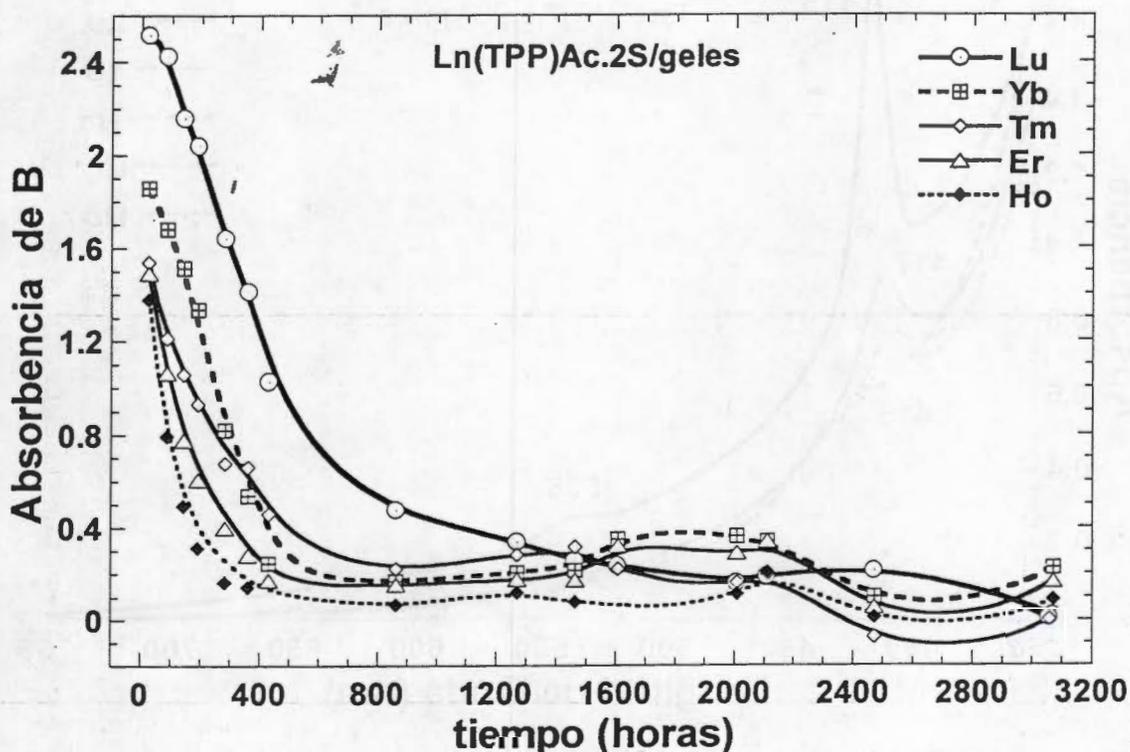


Figura 6.9. Velocidad de decaimiento de las bandas de Soret de las especies $Ln(TPF)Ac_2S$ (donde $Ln = Lu, Yb, Tm, Er$ y Ho) insertadas en geles de sílice.

Sin embargo, cuando los monolitos secos se sumergen en varios disolventes (etanol, metanol, acetona, cloroformo, agua, etc.) no se observa evidencia alguna de migración de

pigmento; sugiriendo esto que el tamaño de los poros de los geles es tan pequeño como lo son los complejos macrocíclicos solvatados. Ello hace pensar que durante el proceso de secado los poros del gel se contraen, encapsulando a la mayoría de las moléculas macrocíclicas. Sin embargo, una minoría de éstas moléculas son arrastradas por los disolventes a través de las cavidades y túneles de mayor tamaño del gel en formación.

En los espectros UV-vis de los geles secados a 120°C (Fig. 6.10) no se observa desplazamiento batocrómico de la banda de Soret y no se observa banda alguna a 660 nm; lo que indica que los macrociclos en su interior no se han desmetalizado o protonado. Además se observa que las bandas de Soret disminuyen progresivamente de intensidad al aumentar el número atómico lantánido en las especies Ln(TPP)Ac.2S, esto es; al ir de holmio a lutecio. La gráfica de las absorbancias de las bandas de Soret de los complejos Ln(TPP)Ac.2S, atrapados en gel, contra el radio iónico del lantánido (fig. 6.11) presenta una interesante tendencia, ya que disminuye al aumentar el radio iónico, lo que puede ser consecuencia de la contracción lantánida. La intensidad de las absorbancias (Fig. 6.11) de las bandas de Soret (y de las bandas Q) de los complejos Ln(TPP)Ac.2S atrapados probablemente son atenuadas por las interacciones con la matriz del gel que presenta numerosos grupos Si-OH, por la polaridad del ambiente químico inmediato o por el número de moléculas de H₂O que se coordinan y rodean al ion central de la molécula (Fig. 6.11).

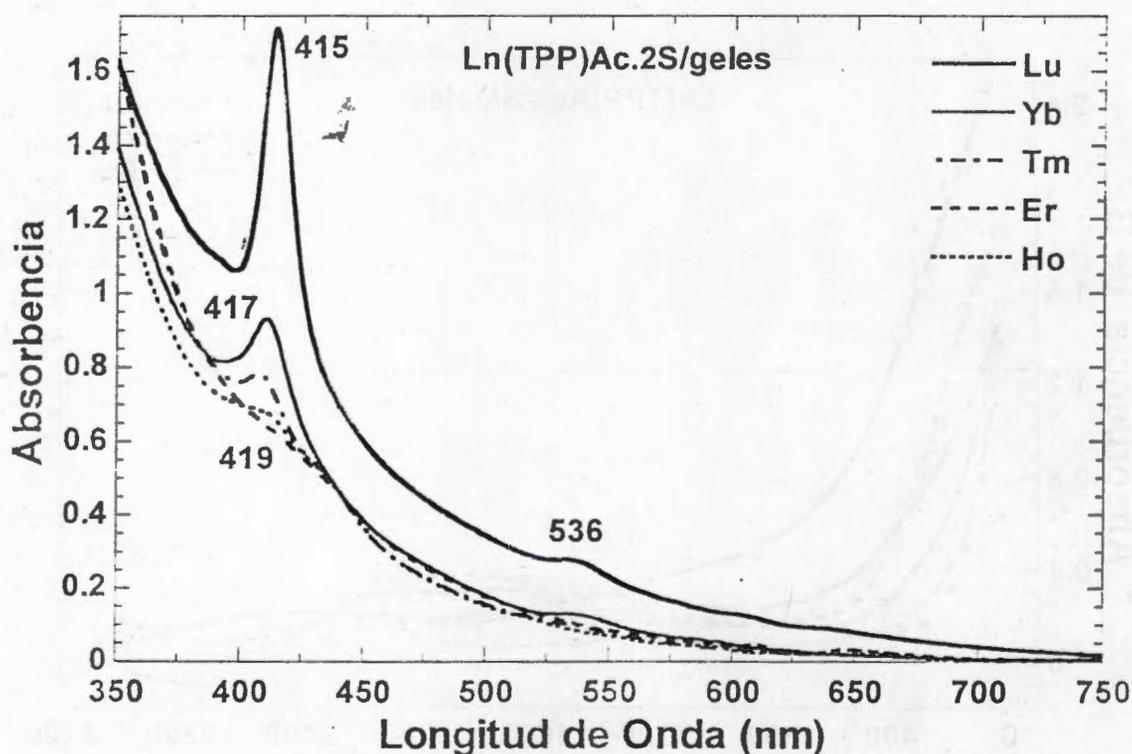


Figura 6.10. Espectros UV-visible de las especies Ln(TPP)Ac.2S en los geles monolíticos después de ser secados a 120°C.

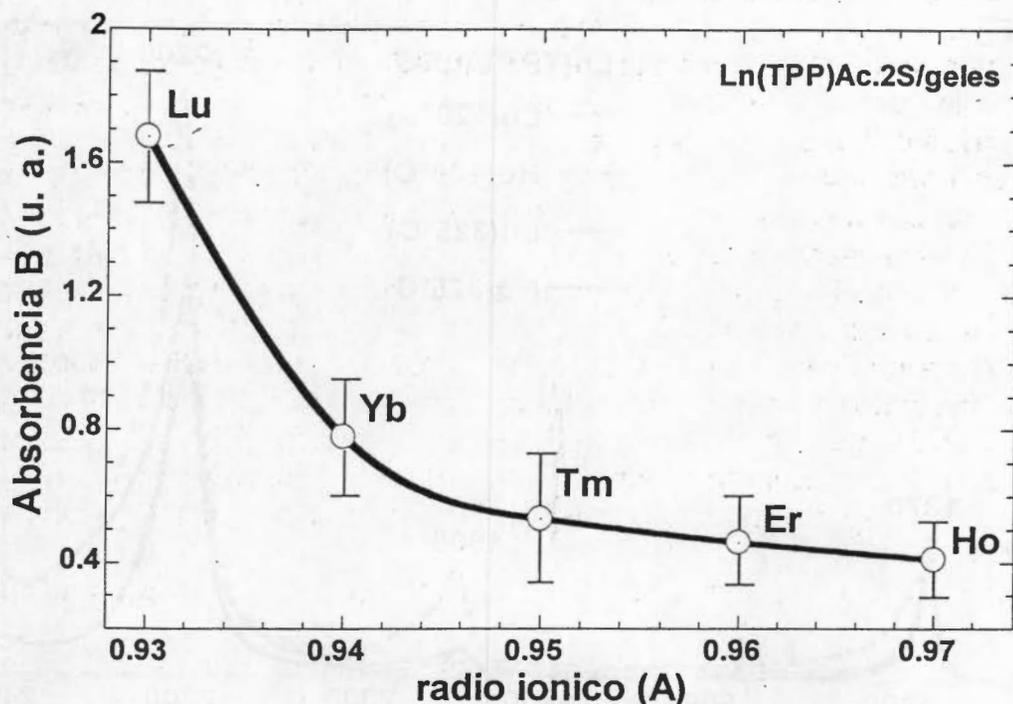


Figura 6.11. Absorbancias promedio de las bandas B vs el radio iónico del lantánido de las especies Ln(TPP)Ac.2S atrapadas en gel y preparadas por triplicado.

La contracción lanánida es la disminución del radio iónico al aumentar el número atómico del elemento, lo que provoca interesantes consecuencias. Una de ellas es que los lantánidos de radio iónico pequeño, pero número atómico mayor se rodearán de un mayor número de moléculas más electronegativas. Entonces la tendencia en las figuras 6.10 y 6.11 puede deberse a que el número de moléculas de agua que rodea al complejo macrocíclico es mayor cuando el radio iónico del lantánido decrece en la secuencia del holmio al lutecio. Debido a esto el complejo macrocíclico disminuye sus interacciones con los grupos Si-OH de la matriz de sílice. Así, por ejemplo, las interacciones del complejo con lutecio con los grupos hidroxilo de la matriz del gel son más débiles y, consecuentemente, las bandas de Soret y Q en su espectro UV-vis se observan de mayor intensidad en la serie, como si el complejo se encontrara mejor disuelto en el interior de los poros del gel.

Cuando los monolitos se secan a 120°C, experimentan en promedio una pérdida de peso del 22%. Analizando las muestras secadas a 120, 225 y 325°C mediante espectroscopia en el infrarrojo cercano (NIR) se observa que existen diferencias en las intensidades debido a la identidad del lantánido en los complejos porfirínicos. Por simplicidad, en la figura 6.12 se presentan solo los casos extremos de los geles preparados con las porfirinas de lutecio y holmio. En los espectros NIR de los geles secados a 120°C se observa que las intensidades de la banda a 1900 nm, atribuida al agua adsorbida [90, 130, 143-151], aumentan en la serie del lutecio a holmio, pero decrece en la misma secuencia, después de secar las muestras a 225°C (Fig. 6.13). Este comportamiento es indicio de que el agua fisisorbida es fuertemente retenida en aquellas muestras preparadas con especies Ln(TPP)Ac.2S donde el lantánido es de mayor número atómico. La intensidad de la banda a 1900 nm en los espectros de los geles con Lu(TPP)Ac.2S prácticamente no cambian cuando se seca a 225°C, lo que sugiere que la mayoría del agua se ha eliminado ya con el tratamiento a 120°C, lo que no ocurre con las otras muestras.

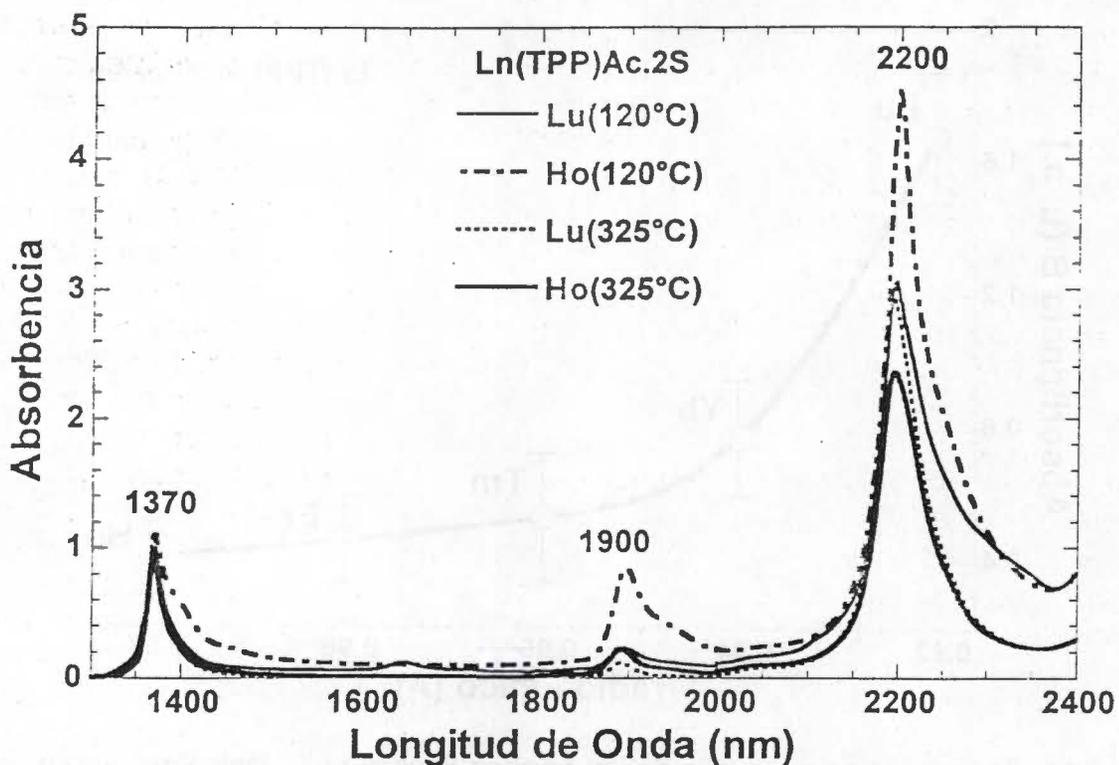


Figura 6.12. Espectros NIR de los geles con Lu(TPP)Ac.2S y Ho(TPP)Ac.2S después de secarse 120°C y 325°C.

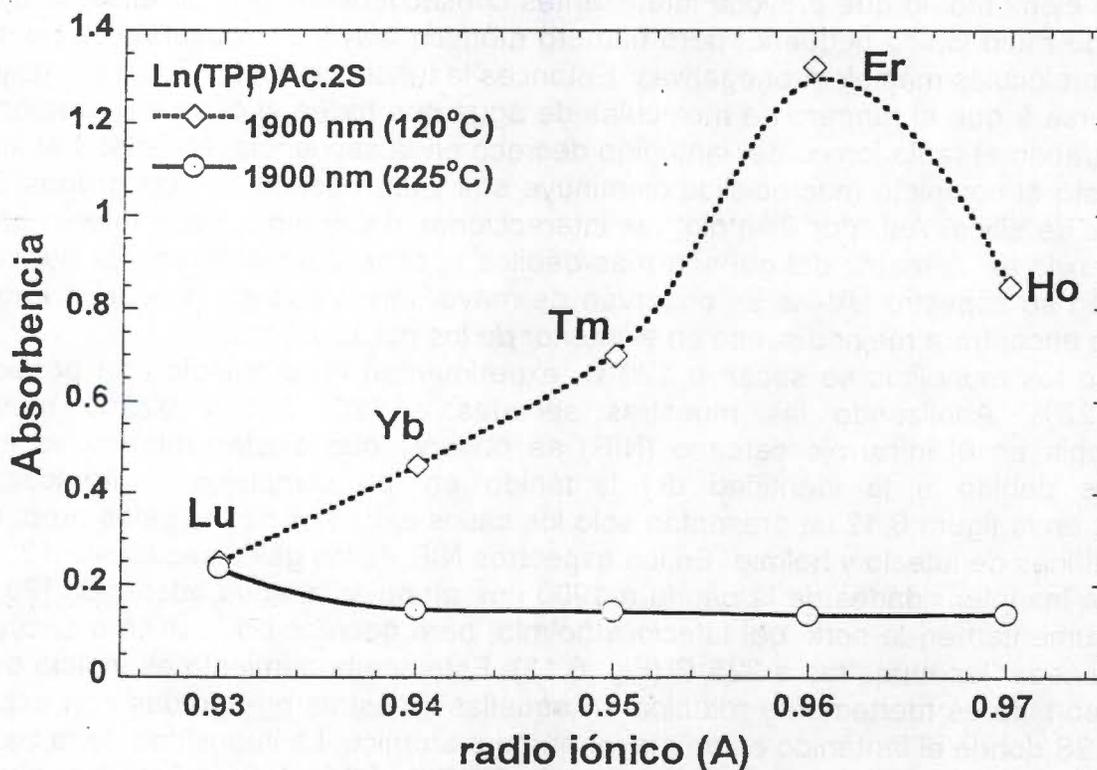


Figura 6.13. Absorbancias de las bandas a 1900 nm en función del radio del elemento lantánido de los complejos Ln(TPP)Ac.2S atrapados en geles y secados a 120 y 225°C.

Las de bandas a 2200 nm, atribuidas a los grupos Si-OH adyacentes y superficiales, que interactúan con agua (Fig. 6.14), no muestran tendencia alguna tras el tratamiento a 120°C, posiblemente debido a que el volumen de agua remanente en el interior de los poros oculta las interacciones puente de hidrógeno de los grupos Si-OH con la monocapa de agua. Pero cuando las muestras se secan a 225°C la intensidad de las bandas a 2200 nm aumenta con el tamaño del ión lantánido de los complejos Ln(TPP)Ac.2S, pero la tendencia se invierte tras el tratamiento de los geles a 325°C. Este cambio puede atribuirse a que a 225°C se elimina la mayoría del agua del interior de los poros, quedando expuestos los grupos Si-OH, adyacentes y superficiales y entonces aquellos próximos y en condiciones propicias, se condensan a 325°C. El comportamiento de las bandas a 2200 nm hace evidente que en las muestras preparadas con especies Ln(TPP)Ac.2S donde el lantánido tiene un radio iónico grande se favorece la formación de una matriz polimérica con mayor número de grupos Si-OH, muchos de los cuales pueden condensarse en nuevos enlaces siloxano por tratamiento térmico. Entonces, en este tipo de muestras sobreviven a 225°C dos tipos de grupos Si-OH superficiales; los que se mantienen orientados en torno al complejo porfirínico solvatado pero que no son condensables y aquellos que sobreviven en las proximidades del macrociclo ó en otras zonas del gel y que al encontrarse próximos, posiblemente como ramificaciones, pueden condensarse por efecto de la temperatura. El cambio menos drástico de intensidades de las bandas a 2200 nm se observa en los xerogeles preparados con Lu(TPP)Ac.2S. Esto indica que en estos geles la matriz formada tiene un menor número de grupos Si-OH susceptibles unirse por condensación térmica, posiblemente debido a que su proximidad con el complejo porfirínico inhibe tal proceso, o bien las ramificaciones no se encuentran suficientemente próximos.

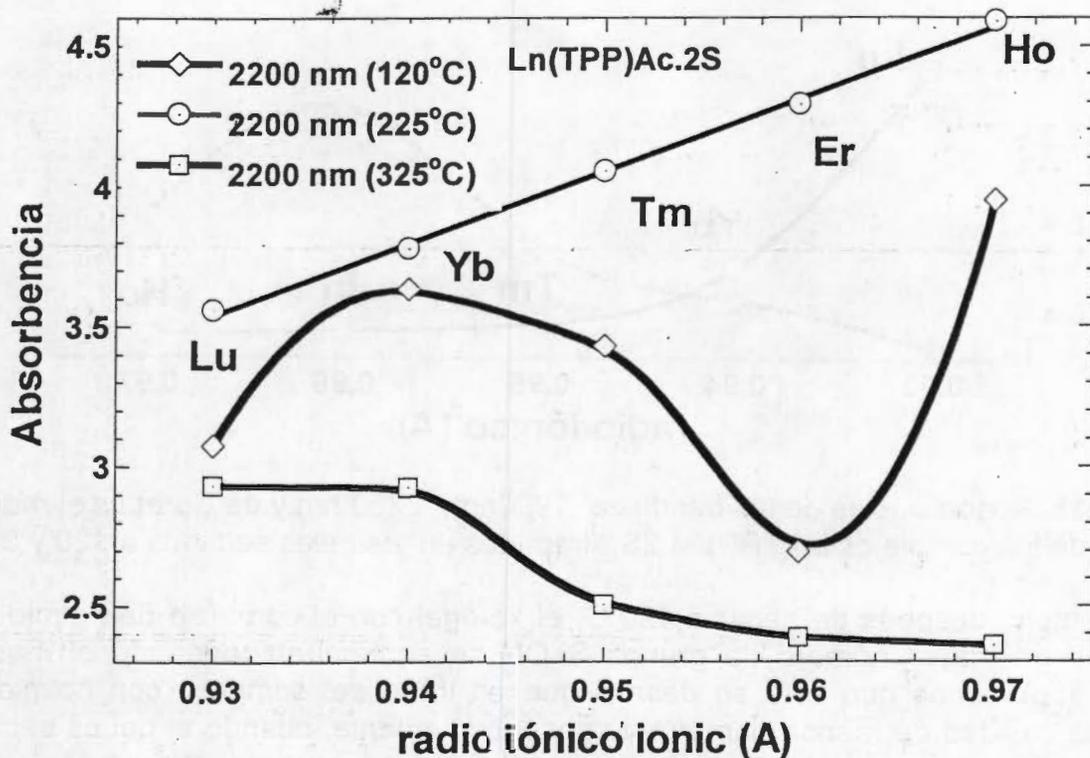


Figura 6.14. Absorbancias de las bandas a 2200 nm en función del radio del elemento lantánido de los complejos Ln(TPP)Ac.2S atrapados en geles y secados a 120, 225 y 325°C.

Conjuntando lo anterior en una sola gráfica (Fig. 6.15) observamos que la absorbencia de la banda de Soret, en los xerogeles secados 120°C a disminuye en la serie del lutecio al de holmio, pero en los espectros NIR la intensidad de las bandas a 1900 nm disminuyen en sentido contrario, de holmio a lutecio. Estas tendencias nos indican que el gel preparado con el complejo de lutecio retiene mayor volumen de agua a esa temperatura. Similarmente, la intensidad de las bandas a 2200 nm , debidas a los grupos Si-OH, en los xerogeles secados a 325°C , siguen una tendencia similar a la de las bandas de Soret. Esta tendencia de las bandas a 2200 nm tras el secado a 120°C y 325°C sugieren que el número de grupos S-OH superficiales es prácticamente definitivo cuando el radio iónico del lantánido es pequeño. Entonces, el tratamiento de las muestras a 325°C provoca la condensación de grupos Si-OH vecinos, por eso la banda debida a los grupos Si-OH disminuye su absorbencia al aumentar el radio iónico del lantánido. Todos estos datos son indicios de que la identidad del elemento lantanoide en los complejos $\text{Ln}(\text{TPP})\text{Ac}_2\text{S}$, afecta no solo la cantidad de agua ó moléculas de solvente que rodea al complejo, sino también sobre el número de grupos silanol que rodean al complejo solvatado durante la formación y consolidación de la matriz del gel.

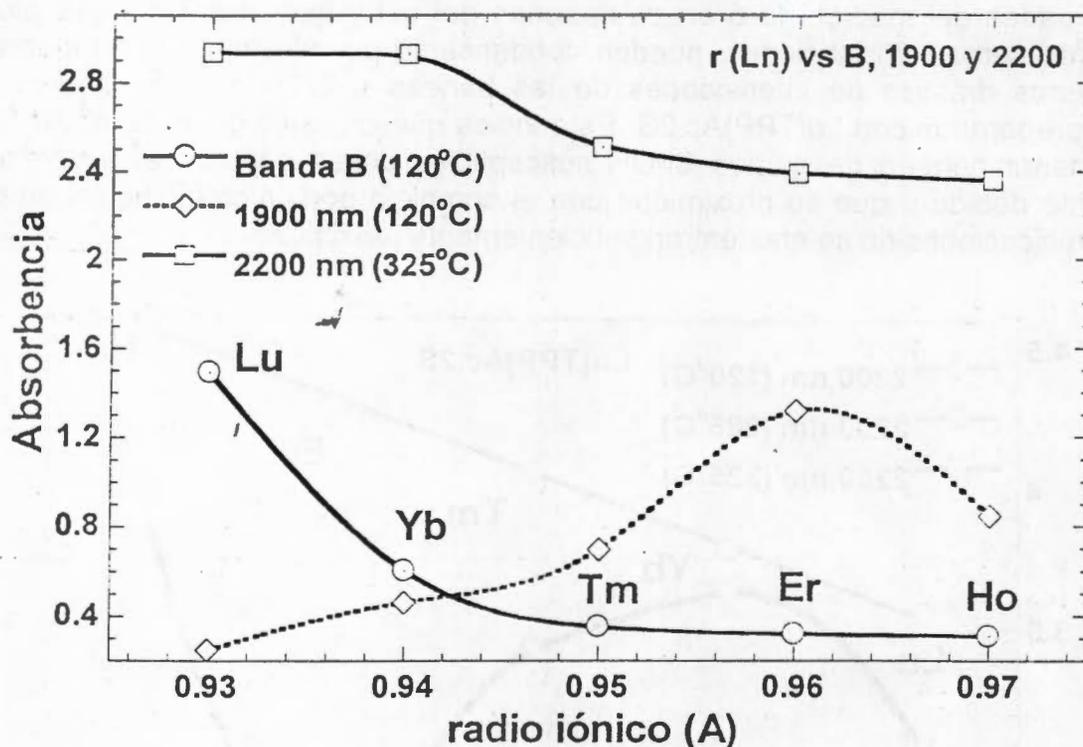


Figura 6.15. Absorbancias de las bandas a 1900 nm , 2200 nm y de Soret vs el radio del lantánido de los complejos $\text{Ln}(\text{TPP})\text{Ac}_2\text{S}$ atrapados en los geles secados a 120 y 325°C .

Así, por ejemplo, después de secar a 120°C , el xerogel con el complejo de holmio retiene más agua y un mayor número de grupos Si-OH se encuentran rodeando al macrociclo solvatado. Suponemos que esto se debe a que en torno del complejo con holmio se ha formado una cavidad de menor diámetro y consecuentemente, cuando el gel es secado los grupos hidroxilo remanentes y próximos reaccionan formando nuevos enlaces siloxano. A la misma temperatura de 120°C el gel con el complejo de lutecio, pierde la gran mayoría del agua que contiene y prácticamente ya no se forman más enlaces siloxano cuando se seca la muestra a 325°C . Estas observaciones sugieren que las características de la matriz de sílice formada dependen de la identidad del lantánido del complejo atrapado. Para

confirmarlo esto evaluó el área específica y el diámetro promedio de poro de los xerogeles secos y se determinó que los valores de esta última propiedad van de 30.7 Å en el caso de la muestra con el complejo de lutecio a 22,9 Å en el caso del complejo con holmio (Fig. 6.16). Estos resultados confirman que los geles preparados con Ho(TPP)Ac retienen una mayor cantidad de agua a 120°C debido a que el diámetro de los poros del gel formado en torno al complejo solvatado es más pequeño que aquellos de del complejo con Lu(TPP)Ac.2S. Entonces, efectivamente el elemento lantanoide limita en gran medida el número de moléculas de disolvente que se encuentran a su alrededor, lo que a su vez determina el número de grupos Si-OH que se orientan y forman el interior del poro del gel.

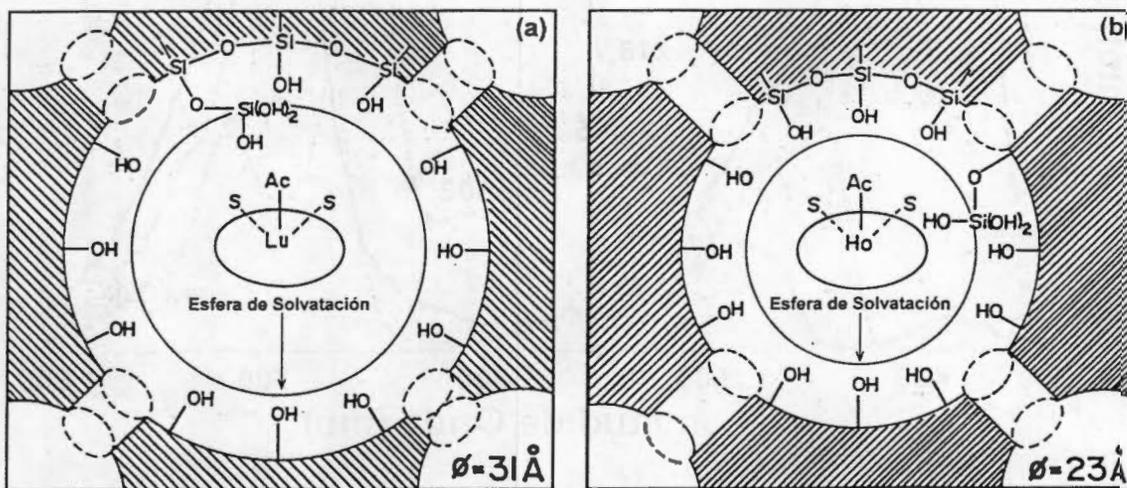


Figura 6.16. Situación hipotética de los complejos Ln(TPP)Ac.2S con a) Lu y b) Ho rodeados de esfera de solventes y la matriz de gel creciendo en torno a ella.

Estos últimos datos sustentan fuertemente la validez de nuestras afirmaciones y confirman que al formarse los xerogeles de nuestros sistemas:

a) La cantidad de agua en torno a los complejos Ln(TPP)Ac.2S aumenta cuando el radio iónico del lantánido decrece, lo que se debe a la mayor carga nuclear efectiva que ejerce por el, por eso el tamaño de la cavidad formada en torno al complejo solvatado es mayor

b) El número de enlaces siloxano formado es mayor cuando existen más moléculas de agua disponible cerca de la matriz del gel en formación.

c) Existe un mayor número de grupos Si-OH remanentes, próximos y condensables en los geles con especies Ln(TPP)Ac.2S con un lantánido de radio iónico grande, al parecer porque la cavidad formada a su alrededor es más pequeña, lo que facilita su acercamiento y condensación. Así, el número de grupos Si-OH permanece constante cuando el gel con el complejo de lutecio se trata a 325°C, pero disminuye en los otros xerogeles debido a la formación de enlaces siloxano a costa de los Si-OH vecinos.

En todas las muestras sólidas preparadas con piridina la fluorescencia roja de las especies Ln(TPP)Ac.2S desaparece, pero subsiste la emisión azul debida a la matriz de sílice (Fig. 6.17). Cuando los geles se preparan sin piridina se observa una emisión roja, debida a la formación de la especie dicatiónica H_4TPP^{2+} , cuyo espectro de fluorescencia presenta un máximo en 685-690 nm (λ_{max}), y es muy similar al de la porfirina libre H_2TPP , en disolución ácida, o a los espectros obtenidos después de la titulación con HCl las especies Ln(TPP)Ac.2S (Fig. 6.18) cuya desmetación y protonación genera también H_4TPP^{2+} .

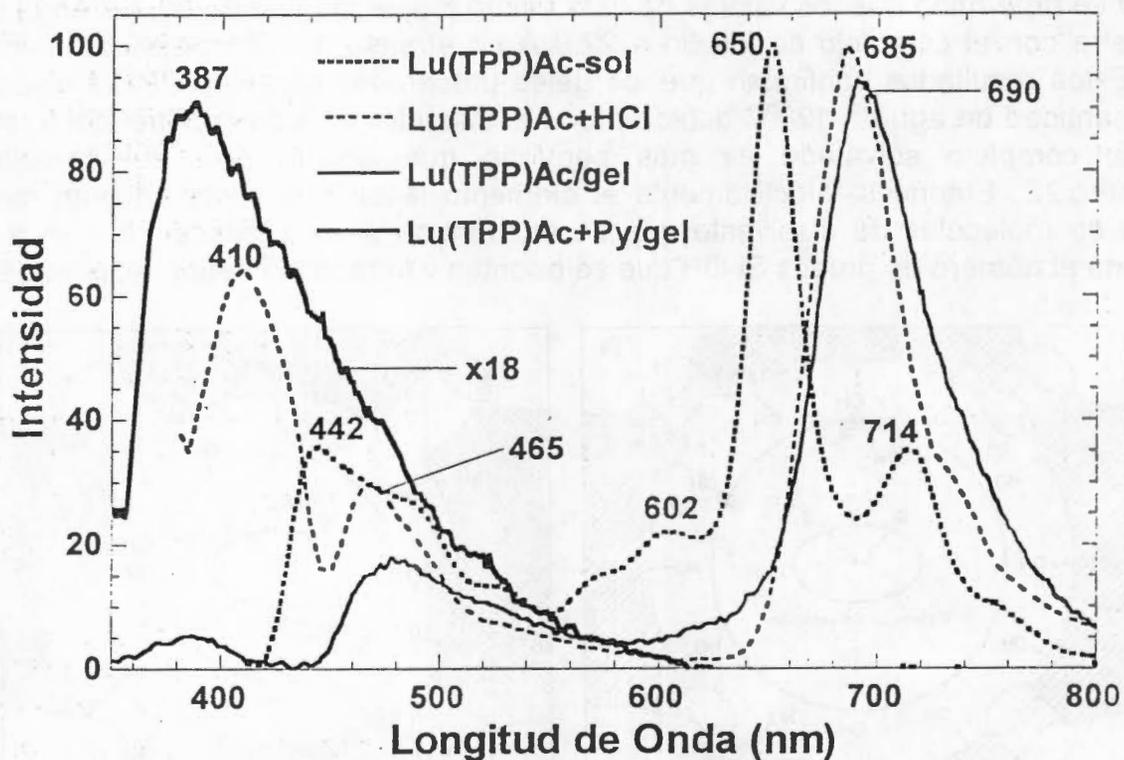


Figura 6.17. Espectros de fluorescencia de la especie $\text{Lu}(\text{TPP})\text{Ac} \cdot 2\text{S}$ en disolución, después titular con HCl y atrapada en xerogeles preparados con piridina (py) ó sin aditivo.

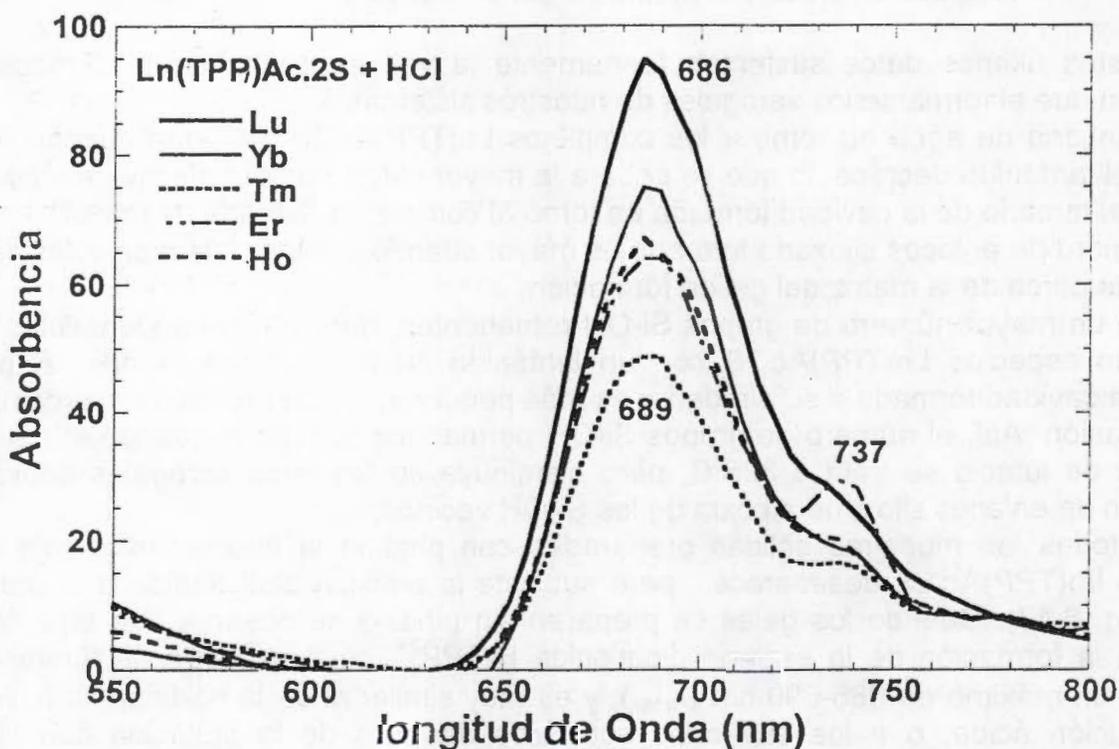


Figura 6.18. Espectros de fluorescencia ($\lambda_{\text{exc}} = 370 \text{ nm}$) de las disoluciones $1.89 \times 10^{-4} \text{ M}$ de $\text{Ln}(\text{TPP})\text{Ac} \cdot 2\text{S}$ después de titularlas con HCl en solución.

La especie dicatiónica de tetrafenilporfirina, H_4TPP^{2+} atrapada en xerogel de sílice presentan interesantes propiedades luminiscentes que pueden aprovecharse. Entonces, es posible atrapar en xerogeles de sílice complejos tipo $M(P)Ac.2S$ (P = cualquier porfirina) y después tratar con disolución básica para obtener las porfirinas libres, H_2P a partir de la especie dicatiónica, H_4P^{2+} , generada por la catálisis ácida utilizada en nuestra metodología.

Entonces afirmamos que el método desarrollado es confiable para controlar la forma y tamaño de los poros de los xerogeles monolíticos obtenidos y que contienen moléculas macrocíclicas atrapadas. Como describiremos en los capítulos siguientes, esta metodología se ha extendido exitosamente a otras porfirinas sustituidas con diversos grupos en la periferia del macrociclo (OH , NH_2 , NO_2 , etc.), libres o complejadas.

Como descubrimos la desmetalación y protonación de las porfirinas lantanoideas, $Ln(TPP)Ac.2S$ ($Ln = Ho, Er, Tm, Yb$ y Lu) atrapadas en geles de sílice puede inhibirse con pequeñas cantidades de piridina porque esta es capaz de orientarse con el complejo lantanoide e inhibir la aproximación de los iones H_3O^+ u otras especies al centro del macrociclo. Así, la metodología propuesta también resulta adecuada para atrapar porfirinas metálicas en xerogeles de sílice que resulten óptimamente transparentes y resistentes.

La tendencia en la intensidad de las bandas de Soret de las especies $Ln(TPP)Ac.2S$ en los geles de sílice puede ser un efecto de la contracción lantánida. Al ser el ion lutecio más pequeño, pero de mayor número atómico, atrae mayor número de moléculas de agua y entonces la interacción del agua con los grupos hidróxido de la matriz del gel es más débil, por eso los espectros UV-vis de $Lu(TPP)Ac.2S$ en gel y en solución resultan más similares. El mayor número de moléculas de agua en torno a la porfirina de lutecio favorece la hidrólisis y condensación que provocan la formación de abundantes enlaces siloxano en la matriz del gel. El análisis de nuestros sistemas con espectroscopia NIR demuestra que la cantidad de agua remanente en el interior de los poros de los geles (banda a 1900 nm) y el número de grupos silanol adyacentes y superficiales (banda a 2200 nm) también son función del tamaño del lantánido en la especie $Ln(TPP)Ac.2S$ atrapada. Los resultados de este capítulo confirman que las moléculas macrocíclicas agregadas a las mezclas gelificantes funcionan son capaces de modelar el tamaño y forma de los poros del xerogel.

Entonces, las evidencias anteriores indican que el núcleo lantánido electroatractor en las especies $Ln(TPP)Ac.2S$ atrae especies polares como alcoholes, piridina, agua y iones H_3O^+ . El número de especies polares en torno al núcleo lantanoide de estos complejos será mayor cuando el radio iónico de ese catión sea menor. Esta afirmación explica las tendencias observadas de las constantes de desmetalación, K_d , de las intensidades de las bandas de Soret (B) en el UV-vis, de las bandas a 1900 y 2200 nm en el NIR y en nuestros sistemas, permite modelar el tamaño de los poros del gel formado en torno a los complejos tipo $Ln(TPP)Ac.2S$.

CAPÍTULO VII:

Inserción de porfirinas de cobalto en geles de sílice.

7.1.- Introducción

Las porfirinas metálicas participan en procesos trascendentales para los organismos vivos, como la respiración y la fotosíntesis [248, 249] y sus numerosas propiedades eléctricas y catalíticas son de gran interés en ciencia básica y aplicada [248, 249, 320, 560]. En ocasiones, para aprovechar algunas de estas propiedades es necesario soportarlas o atraparlas las porfirinas en matrices apropiadas, con lo que se pretende. Por ello se ha investigado la posibilidad de unir covalentemente las porfirinas a polímeros [320], pero poca atención se ha dado a su atrapamiento [320-322, 548, 549] o unión a matrices como SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , etc. [323, 549]. Al crear estos materiales se busca que sean física y química más resistentes, que los sitios activos sean parte de su estructura y no solo inclusiones arrastrables o degradables, y que sean reciclables.

Macroциclos como ftalocianinas, tetrafenilporfirinas y azoporfirinas libres, sustituidas y poliméricas atrapadas en carbón activado se han usado para reducir oxígeno en celdas de combustible [358-364] o para la oxidación de tioles en el tratamiento del petróleo [365-367]. Se ha investigado el posible uso ftalocianinas atrapadas por impregnación en Al_2O_3 , SiO_2 , CdS y ZnO [371, 372] para catalizar la oxidación de tioles [367], quimisorción de oxígeno [368, 369] y adsorción de amoníaco [370]. Kothari *et al.* [303] descubrieron que, en presencia de DMF, la ftalocianina de Co(II) cataliza la autooxidación de *dialquilfenoles* a *dialquilbenzofenonas*. Varias ftalocianinas, poliftalocianinas y porfirinas (de Fe, Co ó Cu) catalizan la reducción de oxígeno a agua [299, 300], de agua a hidrógeno [317] o la epoxidación de cicloalquenos [318], para lo cual primero se les atrapan en un soporte. Por ejemplo, para que las ftalocianinas y porfirinas de cobalto sirvan en el endulzamiento de gasolinas [308], deben atraparse en soportes sólidos. Ello puede hacerse por varios métodos, como la síntesis directa soporte [313, 314], intercambio aniónico [315], reconstrucción [316] e impregnación de hidrotalcitas [309-312]. Con este fin, Carrado *et al.* [314] ó Kannan *et al.* [313] intercalaron CuTSPc ó CoTSPc en varias hidrotalcitas de Mg-Al . El atrapamiento de CoTSPc en hidrotalcita obtenida por síntesis directa (calentando Mg , NO_3 y $\text{Al(NO}_3)_3$ a 333 K y secando a 343 K) produce materiales con buenas propiedades mecánicas y que sirven para eliminar mercaptanos en ausencia de medio alcalino [308].

Como ya mencionamos, sustancias como DMSO, etanol, metanol, DMF y piridina inhiben la agregación de ftalocianinas en disolución [442,458], pero la DMF y piridina también inhiben la agregación las ftalocianinas atrapadas en sílice. Las ftalocianinas y porfirinas son muy susceptibles a la coordinación e intercambio de ligantes axiales lo que modifican sus propiedades fisicoquímicas [503, 522-525]. Además, la facultad ligante de la piridina le permite inhibir la protonación de complejos porfirínicos, como las especies $\text{Ln(TPP)Ac}_2\text{S}$. Aunque Bonnett *et al.* [503, 522] proponen que la agregación fotoinducida de ftalocianinas no inicia vía un excímero metaestable con piridina como ligante axial, no hay pruebas concretas de ello, aunque existe una dependencia de primer orden respecto de la piridina. La eficiencia de porfirinas y ftalocianinas como fotosensibilizadores y su localización celular cambian por la presencia y naturaleza de ligantes axiales, ya que el pH del medio modifica las propiedades fisicoquímicas del complejo [523]. Ferraudi *et al.* [451-453] enfatizan que el cambio de ligantes axiales en las metaloftalocianinas en disolución modifica la posición e intensidad de sus absorciones y emisiones en la región del UV-vis [524, 525].

La adición de una molécula de disolvente como ligante axial a una porfirina de cinc es un fenómeno ya conocido [555, 561-565]. Así, el DMSO se coordina a muchos metales de transición porque es un electrodonador con valor de 29.8 en la escala de Gutmann [564, 565] y posee un sitio "duro" (o básico) en el oxígeno y uno "blando" en el azufre. Por eso en DMSO la porfirina de cinc tiene geometría de pirámide cuadrada y en su presencia, las ftalocianinas se agregan por la cara opuesta al ligante axial. Muchas porfirinas libres tienden a formar dímeros o agregados superiores acoplándose por ambos lados del plano molecular, lo que no ocurre con especies como las Mn(III)TMPyP que adoptan una geometría *seudooctaédrica* cuando presentan ligantes axiales fuertes. La formación de dímeros ftalocianina-porfirina es casi cuantitativa en DMSO, más no en disolución acuosa o en agua-etanol. Lo anterior revela la importancia de la coordinación axial disolventes o solutos como la piridina [566] en la inhibición de la agregación. Esta hipótesis del papel de la coordinación axial se apoya en dos argumentos:

- a) Las porfirinas de Cu (II), generalmente adoptan geometría octaédrica alargada en presencia de dos moléculas de disolvente con ligantes axiales, pero adoptan geometría de pirámide de base cuadrada en presencia de un ligante, excepto si los ligantes son multidentados [567].
- b) Existen ejemplos de aductos con coordinación axial de bases nitrogenadas como piridina (py), pirimidina (pym), imidazol (idz) y picolina (pic), las porfirinas de cobre [568].

Durante las dos últimas décadas los procedimientos basados en el método sol-gel permitieron atrapar moléculas inorgánicas, orgánicas y de interés bioquímico en la matriz de óxidos inorgánicos [324, 325, 353-357, 552, 560]. Ejemplo de ello son los macrociclos atrapados en xerogel de sílice mediante la metodología desarrollada en esta tesis. En aras de la optimización de las propiedades fisicoquímicas de los materiales preparados la adición de piridina, DMF ó metanol cumple tres funciones: como disolventes, inhibición de la agregación y/o inhibición de la protonación y desmetalación de las metaloporfirinas.

El atrapamiento de las porfirinas por difusión térmica no es posible y por impregnación se obtienen materiales de baja homogeneidad y concentración que los hace imprácticos. La síntesis de porfirinas sustituidas con grupos $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_3\text{Na}^+$, $-\text{COOH}$, o sales de piridinio, generalmente ubicados en el mismo plano molecular [321-327, 548, 549], las vuelve más solubles en agua o alcoholes y hace factible su atrapamiento en gel por el método sol-gel. Así por ejemplo, en 1992 Inoue *et al* [322] utilizaron tetrafenilporfirinas sustituidas con grupos *carboxilo*, *piridinio* ó *sulfo* y las atraparon en películas delgadas de sílice. Después Kamitani *et al.* [323] lograron atrapar *tetrasulfo*-tetrafenilporfirina en geles monolíticos de sílice mediante un método en dos etapas; la inicial con catálisis ácida y la segunda con catálisis básica que evita la protonación de la porfirina. En 1994, Wang, *et al.* [324] reportan sus estudios de óptica no lineal con *tetrasulfo*-tetrafenilporfirina de cobre atrapadas en geles de aluminosilicatos. En la mayoría de las anteriores investigaciones se usa *tetrasulfon*-tetrafenilporfirina; es decir un derivado de tetrafenilporfirina que es el mismo macrociclo de los complejos Ln(TPP)Ac.2S que empleamos en el capítulo VI de esta tesis. La razón del uso recurrente de este macrociclo puede deberse a su relativamente fácil síntesis. La síntesis de porfirinas sustituidas puede hacerse por sustitución directa del macrociclo, lo que produce mezclas de isómeros que suelen ser muy difíciles de separar. La síntesis total de porfirinas con sustituyentes en los anillos pirrólicos (Fig. 7.1) implica usar pirroles β -sustituidos (posiciones A ó B), cuyo protocolo de síntesis, por la reacción de Knoll-Parr [569] es difícil. La síntesis de tetrafenilporfirinas con sustituyentes en las posiciones X o Y de los fenilos a partir de pirrol y los respectivos benzaldehidos, por la reacción de Rothemund [557], es relativamente más fácil y permite obtener porfirinas con interesantes e importantes propiedades fisicoquímicas [248, 249].

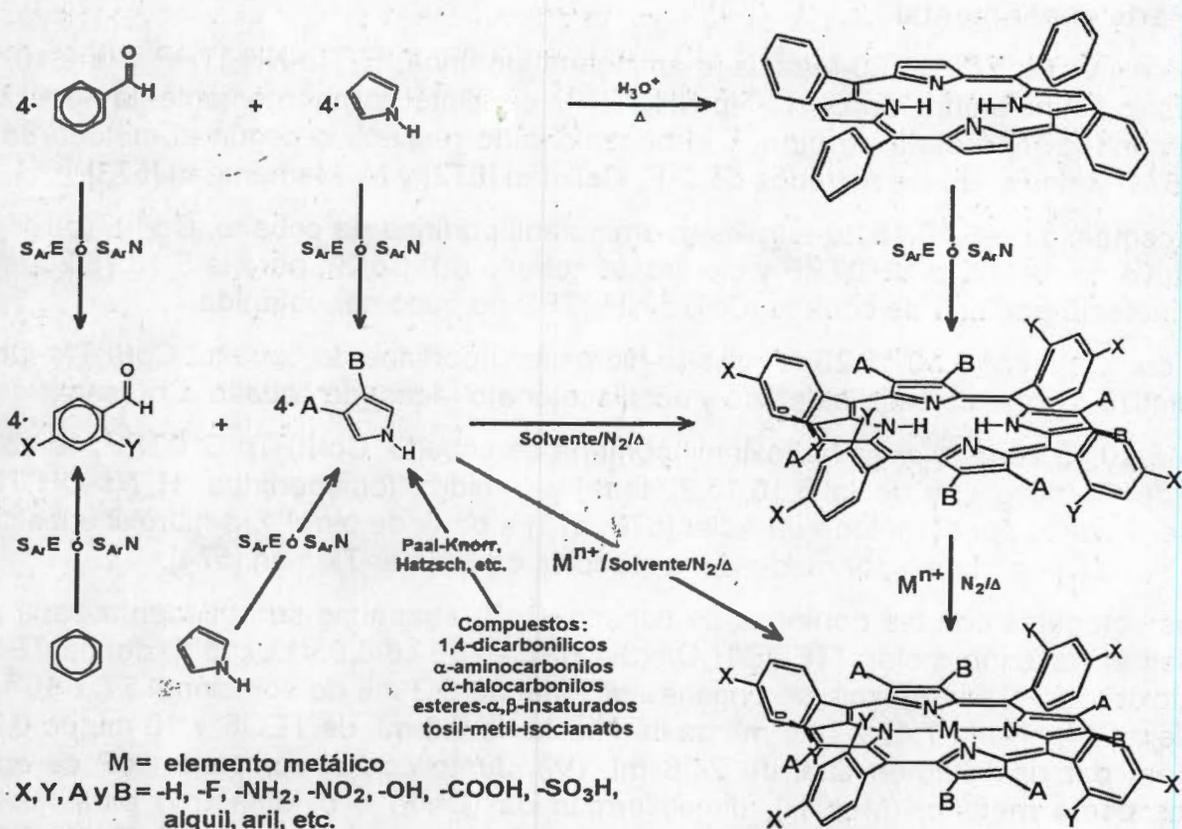
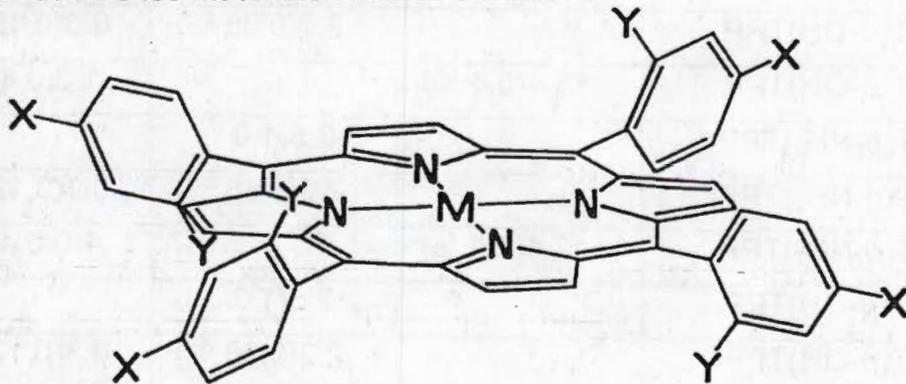


Figura 7.1. Esquema general de síntesis de tetrafenilporfirinas sustituidas, libres o metaladas, H₂T(S)PP ó MT(S)PP, en las posiciones A, B, X y Y.

Los xerogeles obtenidos en esta investigación son transparentes, resistentes, con superficies específicas superiores a 500 m²/g, diámetros de poro promedio de 20 a 35 nm y que se rehidratan fácilmente, lo posibilita su uso en óptica, catálisis y sensores. Por eso en este capítulo informamos de la síntesis via reacción de Rothemun de complejos Co(II) *meso*-5, 10, 15, 20- tetrafenilporfirina sustituida con grupos electroattractores como amino, -NH₂ (básico) e hidroxilo, -OH (ácido) en las posiciones *orto*- y *para*- de los fenilos (Fig. 7.2). Con estas especies se evalúa el efecto de la identidad y ubicación de los sustituyentes de las porfirinas en sus propiedades fisicoquímicas, en el procedimiento de atrapamiento en sílice y en la calidad de los materiales mixtos obtenidos.



Donde: X = NH₂ o OH cuando Y = H
 X = H cuando Y = NH₂ o OH
 M = Co, Fe, etc.

Figure 7.2. Estructura de una tetrafenilporfirina metálica con sustituyentes en los fenilo.

7.2-. Parte experimental

a). Las especies 5,10,15,20-*tetrakis*-(*o*-aminofenil)porfirina, $H_2T(o-NH_2)TPP$ y la 5,10,15,20-*tetrakis*-(*p*-aminofenil)porfirina, $H_2T(p-NH_2)TPP$, se sintetizaron mediante la reacción de Rothmund [557] a partir de pirrol y el benzaldehído respectivo según el método de Adler [570, 571] y siguiendo los métodos de J. P. Collman [572] y M. Mamenteau [573].

b). El complejo de 5,10,15,20-*tetrakis*-(*p*-aminofenil)porfirina de cobalto, $Co(II)T(p-NH_2)TPP$, se obtuvo de la $H_2T(p-NH_2)TPP$ y cloruro de cobalto (II), $CoCl_2$, pero la 5,10,15,20-*tetrakis*-(*o*-aminofenil)-porfirina de cobalto, $CoT(o-NH_2)TPP$ no pudo ser obtenida.

c). El complejo de 5,10,15,20-*tetrakis*-(*o*-hidroxifenil)porfirina de cobalto, $Co(II)T(o-OH)TPP$ se sintetizó a partir de salicilaldehído y acetilacetato (acac) de cobalto, $Co(acac)_2$.

d). La 5,10,15,20-*tetrakis*-(*p*-hidroxifenil)porfirina de cobalto, $Co(II)T(p-OH)TPP$, se obtuvo a partir de $Co(acac)_2$ y de la 5,10,15,20-*tetrakis*-(*p*-hidroxifenil)porfirina, $H_2T(p-OH)TPP$, la cual se sintetizó por el método de Adler [570, 571] a partir de pirrol y *p*-hidroxibenzaldehído, que a su vez se sintetizó por medio de la reacción de Reimer-Tieman [574].

e). Los xerogeles con las porfirinas de cobalto, CoP, atrapadas se obtienen a partir de las mezclas en relación molar: $[TEOS/H_2O/HCl/CoP] = [1/19.6/0.05/1.0 \times 10^{-5}]$, donde TEOS es tetraetoxisilano. Cada mezcla se obtiene adicionando 5.2 mL de solución 4.77×10^{-5} M del complejo CoP (Tabla 7.1) y 19.6 mL de la mezcla de 9.6 mL de TEOS y 10 mL de 0.246 M HCl para dar un volumen final de 24.8 mL (V_f). Junto con el complejo CoP se agregan aditivos como metanol (MetOH), dimetilformamida (DMF) o piridina (py) para facilitar la disolución y/o inhibir la desmetalación y protonación de la porfirina, según la Tabla 7.1. Las mezclas, preparadas por triplicado, se colocan en celdas de plástico, se cubren con *parafilm* y su evolución se sigue por espectroscopia UV-vis. Después de que los monolitos se separan de la celda se secan a temperatura ambiente por 3 semanas, haciendo pequeñas perforaciones al *parafilm*, después se secan tres días a $70^\circ C$ y un día a $120^\circ C$. Todas las muestras se caracterizaron por espectroscopia UV-visible, NIR, FTIR, y RMN de 1H y ^{13}C , microscopía electrónica de barrido (SEM) y adsorción de N_2 .

TABLA 7.1: Disoluciones acuosas de las CoP, adicionadas a las mezclas gelificantes.

gel	Complejo de cobalto (CoP)	MeOH/mL(% V_f)	DMF/mL(% V_f)	py/mL(% V_f)	V_s^*/mL
1	$CoT(o-OH)TPP$		2.5(1.0 %)		50
2	$CoT(o-OH)TPP$		2.2(0.88 %)	0.3(0.12 %)	50
3	$CoT(o-OH)TPP$	13.4(5.4 %)		1.0(0.4 %)	50
4	$CoT(p-NH_2)TPP$		2.5(1.0 %)		50
5	$CoT(p-NH_2)TPP$		2.2(0.88 %)	0.3(0.12 %)	50
6	$CoT(p-NH_2)TPP$	13.4(5.4 %)		1.0(0.4 %)	50
7	$CoT(p-OH)TPP$		2.5(1.0 %)		50
8	$CoT(p-OH)TPP$		2.2(0.88 %)	0.3(0.12 %)	50
9	$CoT(p-OH)TPP$		4.0(1.6 %)	1.0(0.4 %)	50
10	$CoT(p-OH)TPP$	13.4(5.4 %)		1.3(0.5 %)	50

* V_s = volumen de aforo, MetOH = metanol, DMF = dimetilformamida, py = piridina.

7.3- Resultados y discusión

En el espectro UV-vis de complejos porfirínicos, con metales *di* o *trivalentes* (II o III), se observa una banda de Soret entre 415 y 440 nm, la banda Q_{III} cercana a los 550 nm y generalmente mayor que Q_{II} . Dependiendo de identidad del catión central también suele observarse la banda Q_{IV} cercana de los 520 nm [248, 249]. En los espectros UV-vis de los complejos de cobalto sintetizados se observa que las bandas de Soret (Fig. 7.3 a) se localizan a 426 nm para la especie $CoT(o-OH)PP$, a 438 nm para $CoT(p-NH_2)PP$ y a 436 nm para la especie $CoT(p-OH)PP$. En la Figura 7.3 b se observa que los espectros UV-vis de los tres complejos sintetizados son característicos de complejos porfirínicos con metales divalentes porque como se esperaba, solo presentan dos bandas Q en el intervalo de 500 a 750 nm ($Q_{III} > Q_{II}$). Estas bandas se localizan a 555 y 597 nm para la especie $CoT(o-OH)PP$, a 538 y 610 nm para $CoT(p-NH_2)PP$ y a 548 y 589 nm para la especie $CoT(p-OH)PP$.

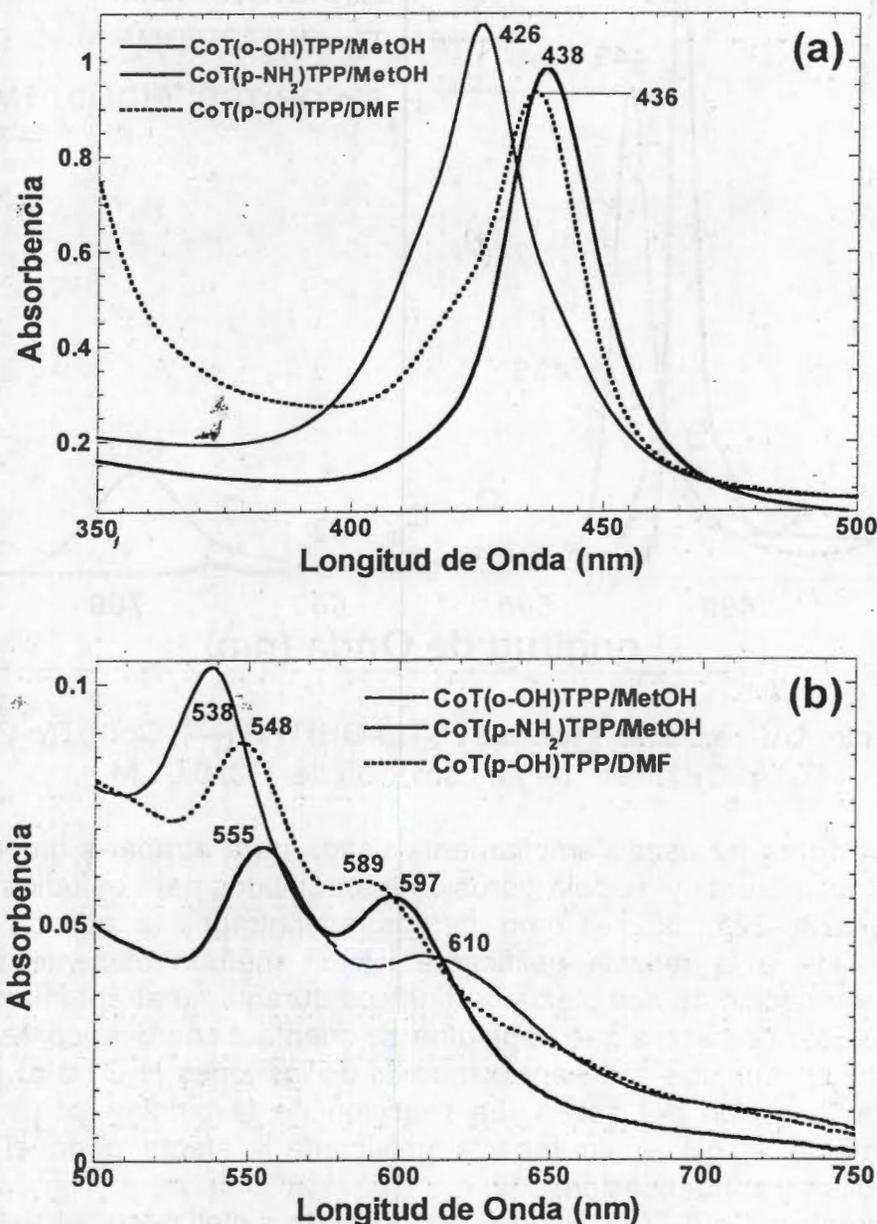


Figura 7.3. Bandas de Soret (a) y bandas Q (b) en los espectros UV-vis de las especies $CoT(o-OH)TPP$, $CoT(p-OH)TPP$ y (-), $Co(II)T(p-OH)TPP$ sintetizadas.

Como mencionamos en el capítulo VI, en medio ácido las porfirinas metálicas se desmetalizan y protonan generando la especie dicatiónica H_4P^{2+} , cuyas disoluciones son, generalmente de color verde. El espectro UV-vis de la especie dicatiónica en disolución se observa una banda de Soret desplazada 30 nm al rojo (batocromismo), una banda Q_I (a 630-700 nm) que en ocasiones oculta a la pequeña banda Q_{II} , y ausencia de bandas Q_{IV} y Q_{III} (Fig. 7.4) [248, 249, 555, 556]. Estos cambios se deben a que la presencia de los dos nuevos hidrógenos unidos a los nitrógenos centrales del macrociclo provocan su cambio de hibridación, lo que aumenta la interacción resonante entre los grupos fenilo y los anillos pirrólicos que se flexionan fuera del plano de la molécula [249].

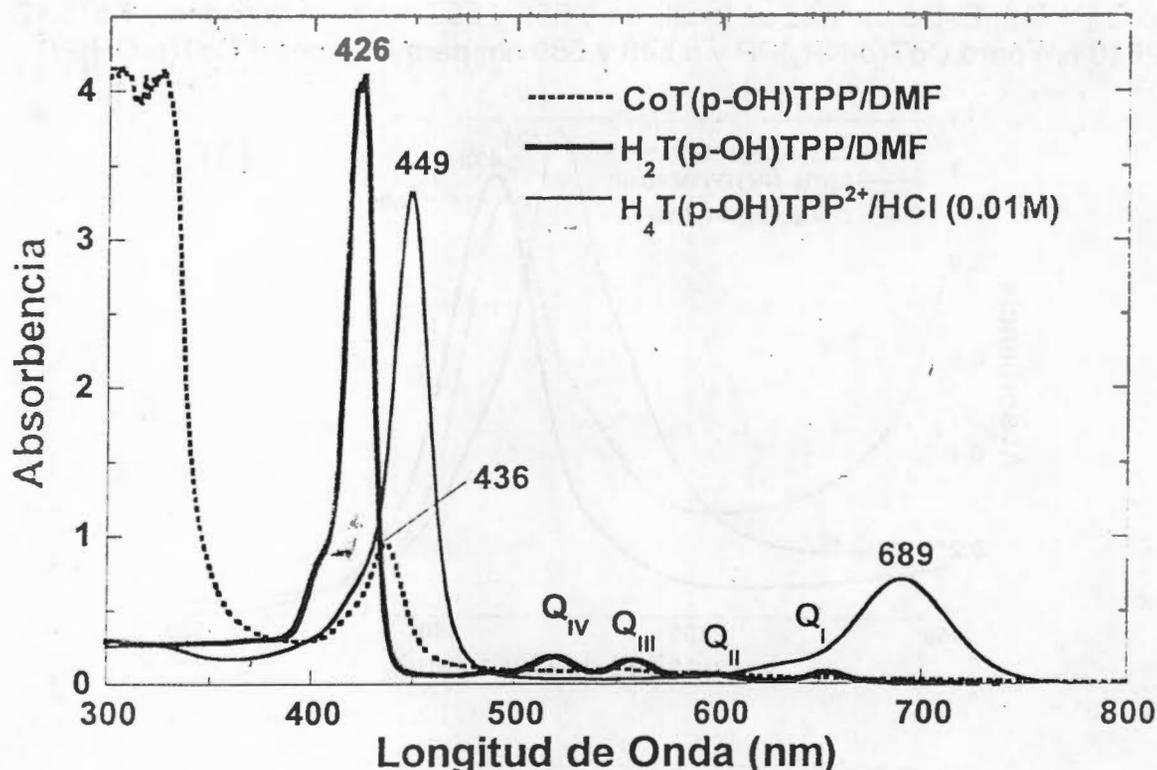


Figura 7.4. Espectro UV-vis de las especies $H_2T(p-OH)TPP$ (—), $Co(II)T(p-OH)TPP$ (- -) y $H_4T(p-OH)TPP^{2+}$ (—) en solución de HCl 0.01 M.

La catálisis ácida se ha usado ampliamente usada para atrapar pigmentos orgánicos en geles de sílice transparente y de baja porosidad; apropiados para estudios y aplicaciones ópticas [199, 321-323, 328, 552]. Como hemos encontrado, la adición de pequeñas cantidades de piridina a la mezcla gelificante es un método eficiente para inhibir la desmetalación y protonación de complejos porfirínicos durante su atrapamiento en geles de sílice (Capítulo VI). Esto se debe a que la piridina se orienta o coordina con el catión central del complejo porfirínico e inhibe toda aproximación de los iones H_3O^+ o al reaccionar con ellos impidiendo la remoción del catión. La reacción de la piridina con los iones H_3O^+ incrementa ligeramente el pH en la mezcla gelificante y afecta poco el curso de las reacciones de hidrólisis y condensación.

Aunque el complejo $Co(II)T(o-NH_2)TPP$ no se pudo sintetizar, el estudio realizado con las otras tres especies arrojó importantes resultados. Uno de ellos es que para lograr disolver y atrapar los complejos de cobalto *para*-sustituidos se necesita mayor cantidad de piridina. Esto se debe a que la piridina tiene mayor posibilidad de acercarse o

coordinarse al catión de los complejos *para* sustituidos, porque estos presentan menor impedimento estérico que el complejo CoT(o-OH)PP . Además, los complejos de cobalto obtenidos son muy insolubles en agua, pero la adición de piridina a las mezclas logra disolverlos, sobre en el caso del complejo Co(II)T(p-OH)TPP que es muy soluble en DMF, metanol o mezclas de estos con agua. Lo anterior nos indica que la piridina también sirve de disolvente en estas preparaciones.

El seguimiento por UV-vis de las absorbancias de las bandas B (Soret) de los geles preparados con los complejos de cobalto (Fig. 7.5) es muy similar en todos los casos. En la figura 7.5 se muestra la gráfica del seguimiento de los geles preparados con CoT(o-OH)PP (gel 3) y con $\text{CoT(p-NH}_2\text{)PP}$ (gel 6). En ella se observa que las absorbancias de las bandas B tiende a aumentar ligeramente, lo que puede deberse a que los cambios de polaridad en las mezclas durante el proceso de gelificación disuelven mejor los complejos de cobalto. Las variaciones más bruscas se observan después de aproximadamente 3500 horas, que es cuando los geles se separan de su celda.

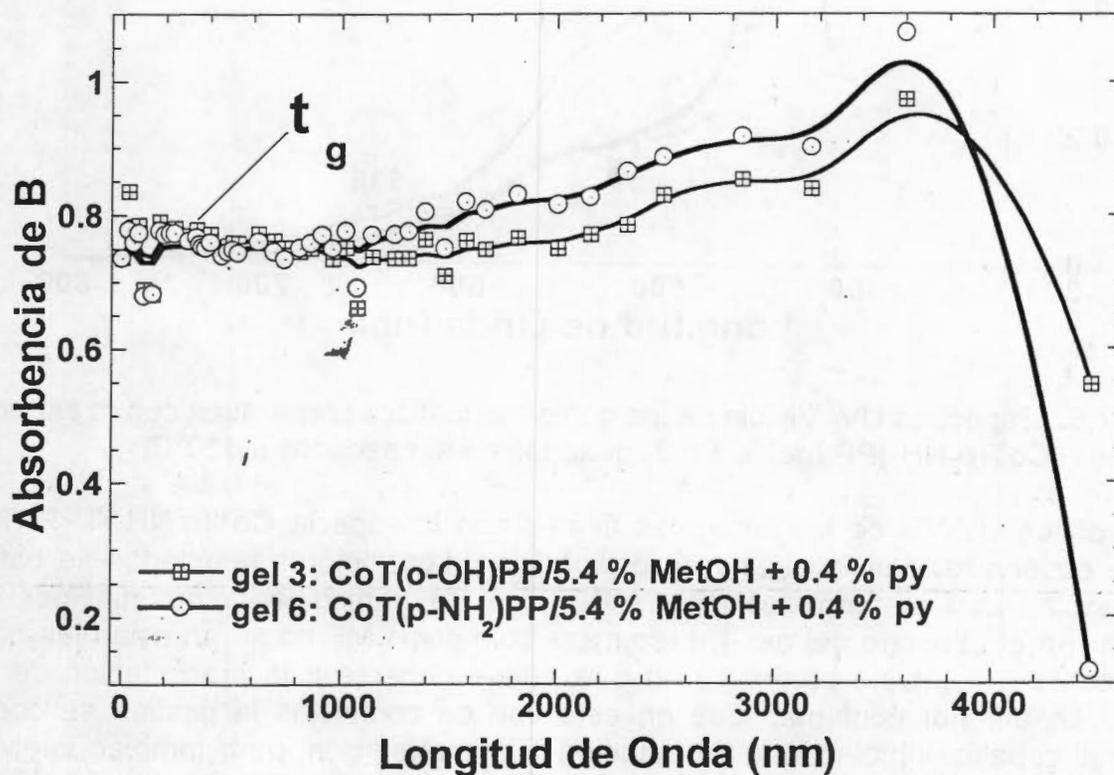


Figura 7.5. Seguimiento por UV-vis de las bandas B (Soret) de geles con CoT(o-OH)PP (gel 3) ó $\text{Co(p-NH}_2\text{)PP}$ (gel 6), con metanol y piridina como aditivos.

En los espectros UV-vis de los xerogeles finalmente obtenidos y preparados con la especie CoT(o-OH)TPP (Fig. 7.6), observamos las bandas Q permanecen en sus posiciones, pero las de Soret se encuentran 4 nm desplazadas al rojo (desplazamiento batocrómico) respecto de aquellas observadas en las disoluciones respectivas (Fig. 7.3), lo que quizá se deba a la presencia de DMF (gel 1) o metanol (gel 3). El espectro UV-vis del gel 2, (0.88 % de DMF), sugiere cierto grado de desmetalación y protonación del complejo de CoT(o-OH)TPP , como lo indican las bandas a 636 nm y el pequeño hombro cerca de 432 nm y que pueden atribuirse a la presencia de la especie $\text{H}_4\text{TTP}^{2+}$. Sin embargo, el efecto estérico causado por los grupos hidroxilo, apuntando fuera del plano molecular parece

impedir la aproximación de iones H_3O^+ al centro del complejo macrocíclico, lo que explica porque una pequeña cantidad de DMF y/o piridina (geles 1 y 2) basta para inhibir su desmetalación y protonación.

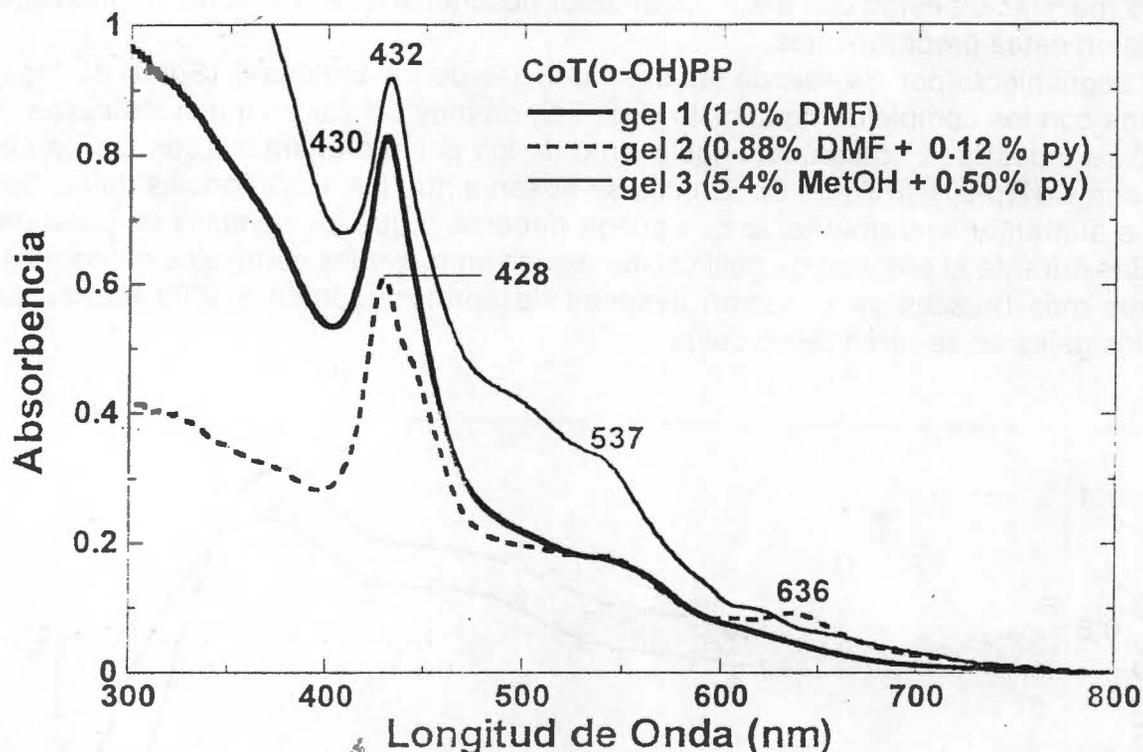


Figura 7.6. Espectros UV-Visible de los geles monolíticos preparados con la especie $CoT(p-NH_2)PP$ (geles 1 a 3) después de ser secados a $120^{\circ}C$.

En los espectros UV-Vis de los xerogeles finales con la especie $CoT(p-NH_2)TPP$ (Figura 7.7), no se observa evidencia alguna de protonación. Los mejores resultados se obtienen usando mezclas con metanol (gel 6) ó DMF (gel 5) y piridina como inhibidor de la protonación. En el espectro del gel 4, preparado solo con DMF no se aprecian las bandas características del complejo porfirínico, lo que puede deberse a la precipitación de dicho compuesto. Lo anterior confirman que en este tipo de complejos la piridina se coordina axialmente al cobalto, inhibiendo la protonación y desmetalación, pero también volviendo más soluble al complejo en el ambiente químico de las mezclas gelificantes.

Para la preparación de las mezclas gelificantes, que contienen metanol, y que se transforman en los xerogeles 3 y 6 se necesitó disolver primero la disolución los complejos de cobalto en tal disolvente. Aunque los xerogeles monolíticos 3 y 6 son transparentes y muy resistentes, sus espectros difieren ya que en el caso del gel 3 la banda de Soret a 432 nm se observa sobrepuesta a la banda más intensa atribuida a la matriz del gel y sus bandas Q no se observan claramente. El espectro UV-vis del gel 6 tiene su banda de Soret a 436 nm y sus dos bandas Q a 555 y 586 nm se observan claramente, pero además presenta una pequeña banda cerca de los 320 nm que se atribuye a la formación de agregados de la especie $CoT(p-NH_2)PP$, debido a la fácil eliminación del metanol durante la sinéresis de esta muestra.

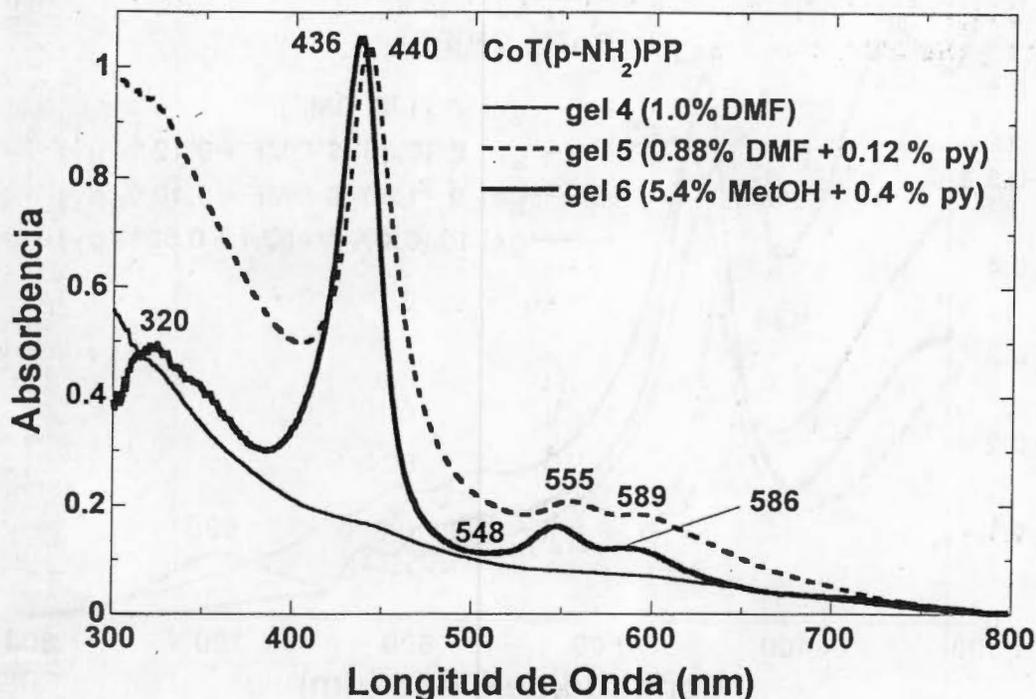


Figura 7.7. Espectros UV-Visible de los geles monolíticos preparados con la especie $\text{CoT}(p\text{-NH}_2)\text{PP}$ (geles 4 a 6) después de ser secados a 120°C .

La mayor solubilidad del complejo $\text{CoT}(p\text{-OH})\text{PP}$ en metanol favorece su inserción en geles de sílice. Los espectros UV-vis de los geles preparados con $\text{CoT}(p\text{-OH})\text{PP}$ (Fig. 7.8) confirman la necesidad de mayor cantidad de DMF y piridina (geles 8 y 9) para lograr resultados similares a los obtenidos con los otros complejos de cobalto. En el espectro UV-vis del gel 7, preparado sin piridina, la banda de Soret a 436 nm y la banda a 698 nm se deben a la formación de la porfirina dicatiónica $\text{H}_4\text{T}(p\text{-OH})\text{PP}^{2+}$. A su vez, estas especies pueden acoplarse entre sí o con el complejo de cobalto, lo que explica la banda a 324 nm asignada a la formación de agregados. Estos hechos indican que la DMF sólo no inhibe la protonación y desmetalación del complejo y confirman el importante papel de la piridina en el control de la agregación y protonación este tipo de complejos. En los cuales el acoplamiento y aproximación de otras moléculas al catión central no es restringido porque los sustituyentes se localizan en el mismo plano molecular. Entonces, nuevamente es claro que la piridina coordinada al centro del complejo porfirínico inhibe la aproximación de especies del mismo tipo o de especies reactivas como los iones H_3O^+ .

Al comparar los espectros de los geles preparados con $\text{CoT}(o\text{-OH})\text{PP}$ (geles 1 a 3) y aquellos preparados con complejos *para* sustituidos con grupos $-\text{NH}_2$ (geles 5 y 6) ú $-\text{OH}$ (geles 7 a 10), las bandas en estos últimos se observan más claramente. La mayor superposición de las bandas de Soret y Q y la de la matriz de sílice en los espectros de los geles 1 a 3 puede deberse a la mayor proximidad e interacción, tipo puente de hidrógeno, entre los sustituyentes *hidroxilo* del complejo de $\text{CoT}(o\text{-OH})\text{PP}$ y los grupos Si-OH de la matriz del gel. Pero también es posible que la piridina actúe como base sobre los grupos sustituyentes hidroxilo de las porfirinas, generando iones *fenoxilo* que actúan como nucleófilos sobre los núcleos de silicio de los Si-OH , estableciéndose así uniones covalentes entre la porfirina y la matriz de sílice. Pero la baja concentración de complejo porfirínico utilizada (10^{-5}) hace difícil comprobarlo esta hipótesis.

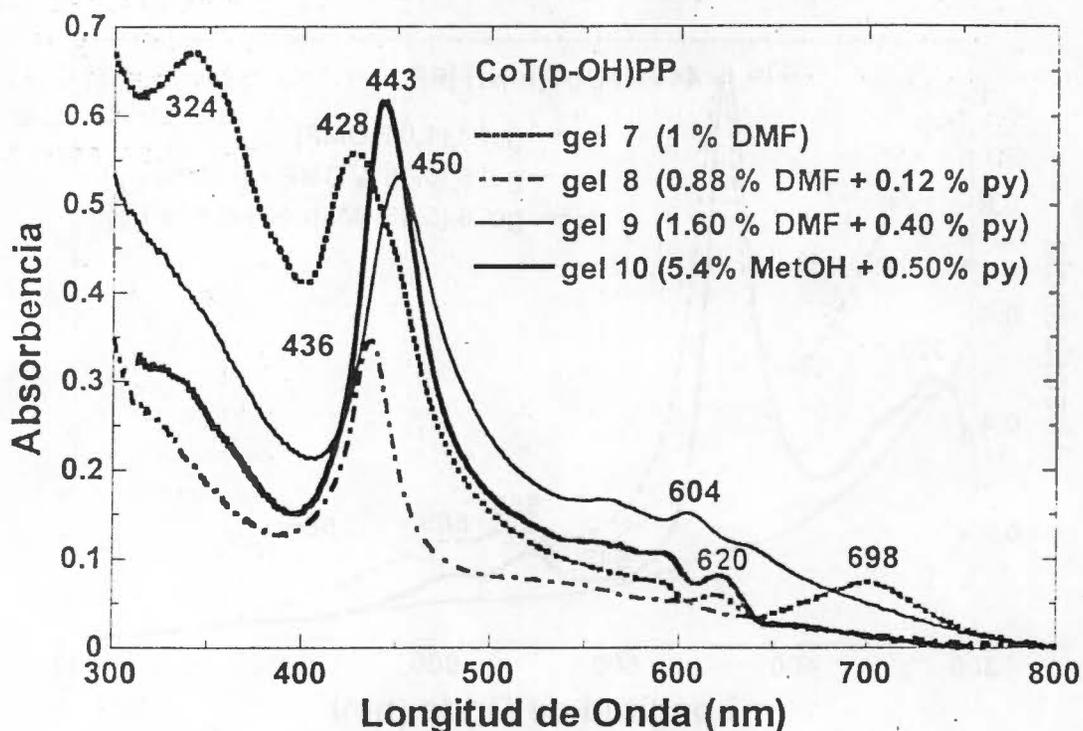


Figura 7.8. Espectros UV-vis de los geles monolíticos preparados con la especie CoT(*p*-OH)PP (geles 7 a 10) después de ser secados a 120°C.

El análisis por espectroscopía en el infrarrojo cercano (NIR) de las muestras secadas a 225°C (Fig. 7.9) revela que cuando la concentración de DMF cambia de 0.88 % (gel 2) a 1.6 % (gel 9) la absorbencia de las bandas a 1372 y 2238 a 2247 nm se reducen, posiblemente porque la DMF inhibe la hidrólisis del TEOS lo que disminuye el número de grupos Si-OH en el xerogel seco. Las bandas a 1657 y 2337 nm se asignan a las vibraciones C-H de la DMF ya que, aunque se asemejan a las señales características del TEOS, para este compuesto deben observarse además otras tres bandas a 2260, 2300 y 2330 y otras más pequeñas entre 1680 y 1760 nm [90, 143-151]. Además, es improbable que existan grupos *etóxi* remanentes en la matriz de los geles después de tiempos de añejado y en etapas tan avanzadas de su formación, o bien considerar la presencia de etanol remanente después del tratamiento térmico a 225°C. Como se dijo antes, la DMF es capaz de inhibir la hidrólisis y promover la condensación [153, 154], por eso un aumento de su concentración provoca una disminución del número de grupos silanol o de grupos *etóxi* remanentes pero aumenta el número de grupos siloxano de la matriz. Los monolitos obtenidos al utilizar DMF son muy resistentes, transparentes y se necesita calentar a más de 225°C para removerla del gel.

Al comparar los espectros NIR del gel de referencia o "blanco", preparado con la misma relación R = 19.6 de agua-TEOS, sin aditivos y sin molécula atrapada, con aquellos de los geles 2 y 9, preparados con DMF y piridina (Fig. 7.9), observamos que estos últimos presentan bandas a 1370, 1658, 1896, 2247 y 2238 y 2335 nm. La única diferencia entre estos espectros y el del gel "blanco" es que en este último, la banda de mayor absorbencia se localiza a 2186 nm, la cual se asigna a los grupos Si-OH adyacentes y superficiales que interactúan con agua. La banda en 2238-2247nm, observada en el espectro de los geles 2 y 9 puede deberse a los grupos Si-OH interactuando vía puentes de hidrógeno con una mezcla de agua y DMF. Tales absorbencias son similares a las de los los xerogeles

preparados CoTSPc y cantidades crecientes de DMF como inhibidor de la agregación (Fig. 3.25). El comportamiento en ambos tipos de geles sugiere que la DMF y la piridina, efectivamente reducen la hidrólisis del TEOS y reducen el número de grupos Si-OH en el xerogel final. Es posible la piridina catalice la condensación ya que su carácter básica promueve la formación de aniones Si-O⁻ que al condensarse con otros grupos Si-OH aumentando el número de enlaces siloxano, Si-O-Si, en la matriz.

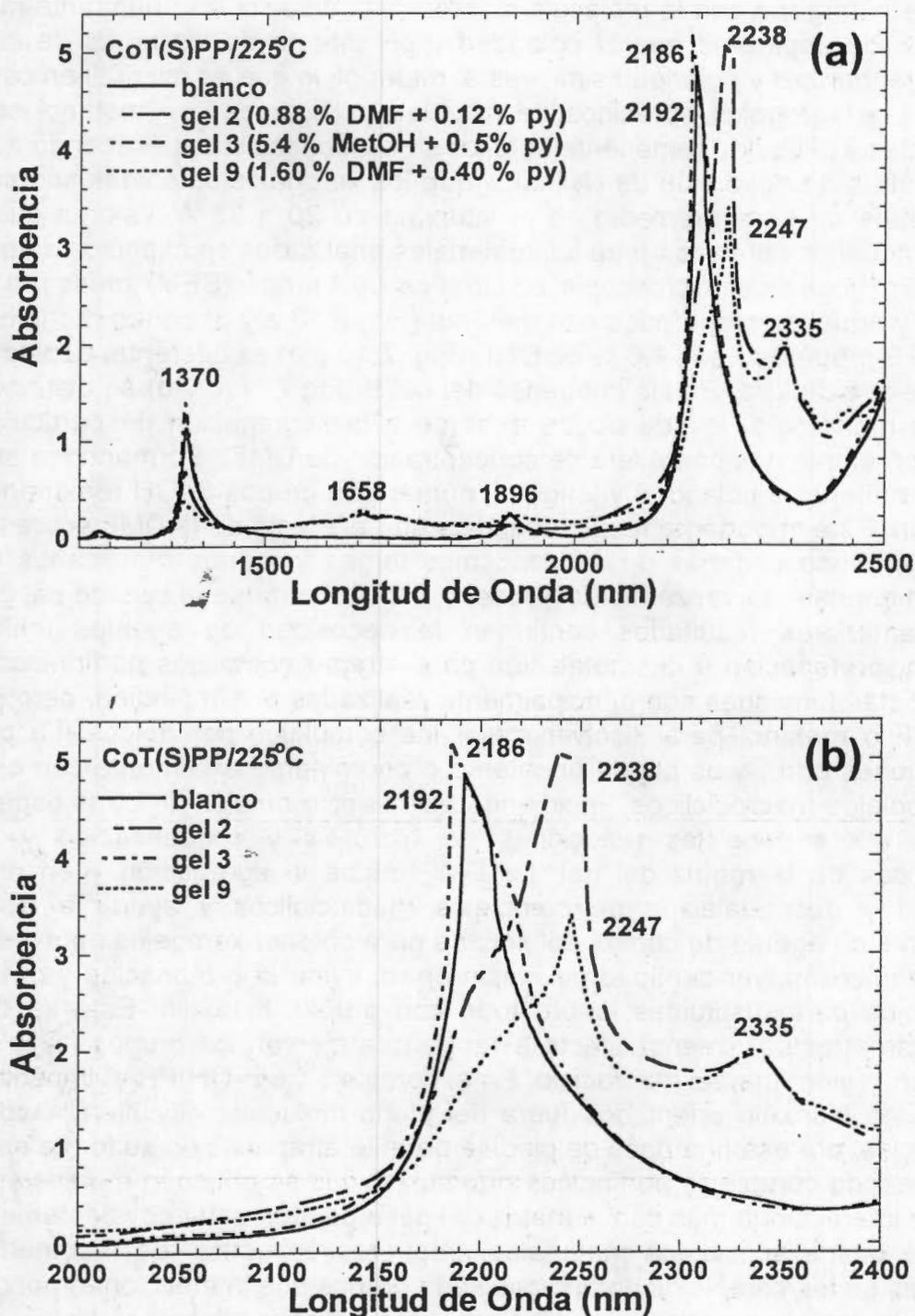


Figure 7.9. Espectros en la región del IR cercano de los geles monolíticos no dopados (blanco) y con las porfirinas de cobalto y secados a 225°C.

Los espectros NIR del gel 3 preparado con metanol y del gel "blanco" son similares (Fig. 7.7b) y sólo difieren en que sus bandas de máxima absorbencia se localizan a 2186 nm y a 2192 nm, respectivamente. Esto se debe al poco efecto del metanol sobre las reacciones de hidrólisis y condensación y sobre la morfología del xerogel final, el cual tiene una población de grupos Si-OH similar a la obtenida en ausencia de molécula macrocíclica y sin aditivos. La cantidad de grupos SiOH en el xerogel se atribuye a que durante su formación las cadenas del gel mantienen sus grupos -OH orientados e interaccionando via puentes de hidrógeno con la molécula macrocíclica disuelta en abundante metanol y agua. Por ello, es de esperarse que la polaridad y pH interno de los poros de las matrices así obtenidas tengan pH y polaridad similares al metanol, lo que es muy útil en catálisis, óptica y sensores. Los xerogeles obtenidos de mezclas gelificantes con metanol son resistentes, transparentes y el líquido remanente en ellos se elimina fácilmente secando a 225°C.

El análisis de adsorción de N₂ indica que los xerogeles obtenidos son sólidos amorfos con diámetros de poro promedio en el intervalo de 20 a 35 Å, valores que no se alejan mucho de aquellos obtenidos para los materiales analizados en capítulos anteriores.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) muestran que el gel de referencia y aquellos preparados con metanol (Fig. 7.10 a y b) tienen morfologías similares. Pero el gel 9 preparado con 1.6 % de DMF (Fig. 7.10 c d) es diferente, debido al efecto de la DMF sobre la hidrólisis. En las imágenes del gel 9 (Fig 7.10 c y d) se distinguen dos zonas de distinta morfología, lo que puede deberse a la segregación de partículas de gel que crecieron en ambientes con diferente concentración de DMF. Formandose así, cadenas de siloxano de diferente polaridad y longitud, número de grupos Si-OH remanentes y grado de ramificación. Este importante resultado indica que el efecto de la DMF sobre la hidrólisis del TEOS se produce cadenas de siloxano más largas y menos ramificadas y que solo se condensan en etapas avanzadas del proceso, incluso durante el secado del gel.

Los anteriores resultados confirman la necesidad de agentes inhibidores de la agregación, protonación y desmetalación para atrapar complejos porfirínicos en xerogeles de sílice. Estas funciones son principalmente realizadas por la piridina, pero puede requerir se de DMF o metanol para disolver mejor los complejos porfirínicos. La piridina cumple estas funciones porque es puede orientarse o coordinarse axialmente con el catión central de los complejos macrocíclicos, impidiendo así la aproximación de otras especies. Además, la piridina altera poco las reacciones de hidrólisis y condensación y por tanto las características de la matriz del gel. La DMF inhibe la agregación y en menor grado la protonación y desmetalación de complejos macrocíclicos y ayuda a disolverlos, pero también sirve de agente de control del secado para obtener xerogeles más resistentes.

Se requiere mayor cantidad de piridina para evitar la protonación y desmetalación de los complejos *para*-sustituidas, sobre todo con grupos hidroxilo. Esto se debe al mayor efecto electroatractor y menor efecto estérico que ejercen los grupos -OH (geles 7 a 10) unificados en la periferia del macrociclo. En el complejo Co(o-OH)PP el impedimento estérico de los grupos hidroxilo orientados fuera del plano molecular dificultan la aproximación de otras especies, por eso una poco de piridina permite atraparlas en su forma estable.

Empleando complejos porfirínicos *orto* sustituidas se obtienen materiales en los que el macrociclo interacciona más con la matriz del gel e pueden estar covalentemente unidos. Cuando se busca aplicar los materiales anteriores en óptica, es recomendable que los susituyentes en los complejos porfirínicos sean grupos que interaccionen poco con el gel, ya que tales interacciones suelen inhibir los procesos radiativos del macrociclo.

Los materiales con complejos de tetrafenilporfirinas *para* sustituidas con grupos -NH₂ necesitan de menores volúmenes de aditivos inhibidores, lo que los hace muy atractivos para aplicaciones catalíticas, si este es el caso sugerimos considerar que:

a) Si sólo se desea el atrapamiento físico de porfirinas con actividad catalítica se usan las versiones *para-amino* sustituidas, que generan geles con tamaños de poro restringido.

b) Existe la posibilidad de unir covalentemente las tetrafenilporfirinas sustituidas y la matriz del gel y empleando además moléculas bifuncionales pueden ampliarse los diámetros promedio de poro de los xerogeles, lo que reduciría las interacciones con la matriz del gel.

La metodología desarrollada en esta investigación puede aplicarse al atrapamiento de otras porfirinas o sus complejos y permite obtener xerogeles resistentes, transparentes con un tamaño de la décima parte del volumen de mezcla gelificante (V_f). Los resultados antes descritos revelan el efecto de los sustituyentes axiales o ecuatoriales del macrocíclico en la solubilidad, método de atrapamiento y propiedades fisicoquímicas de los xerogel finales.

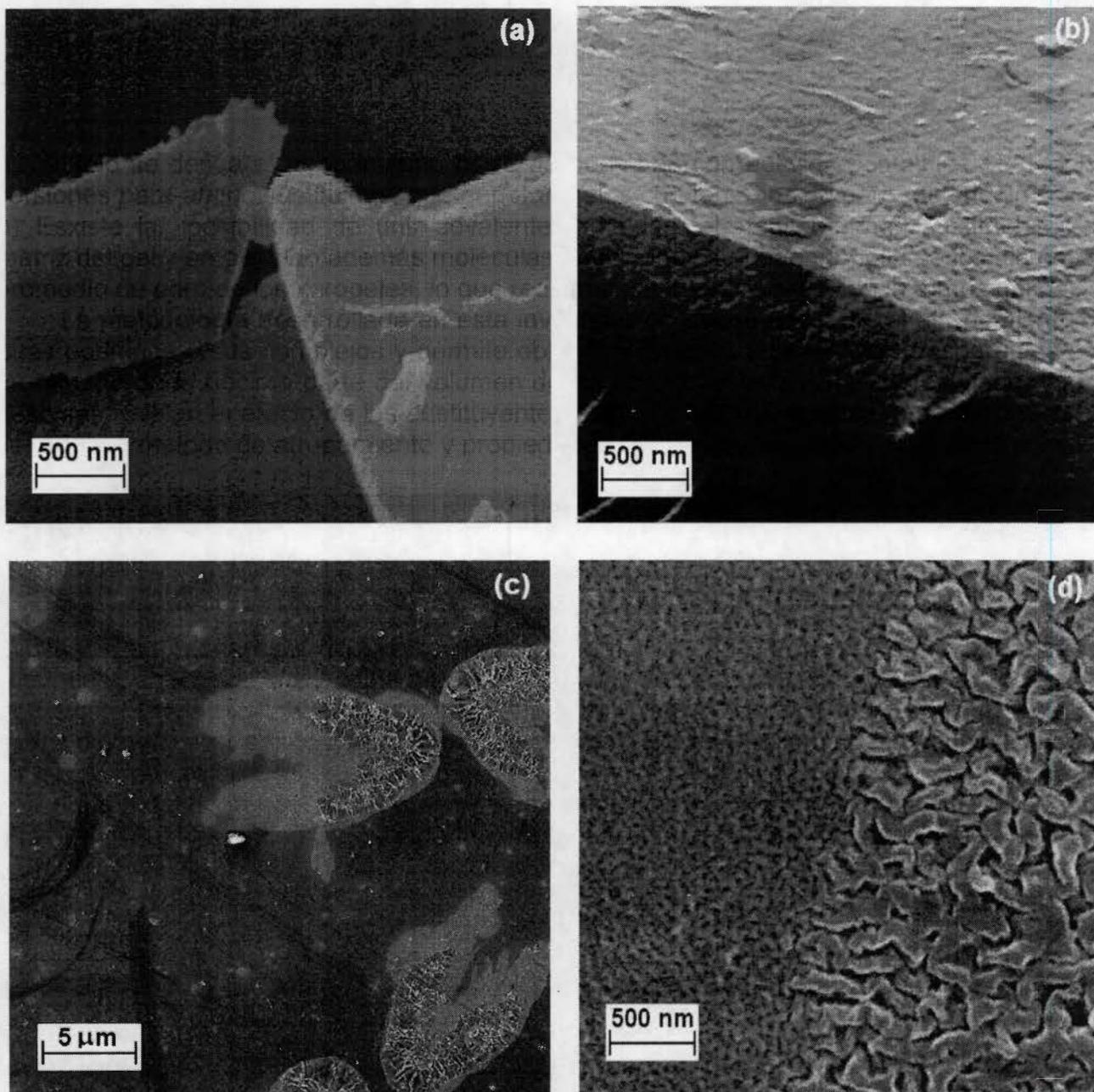
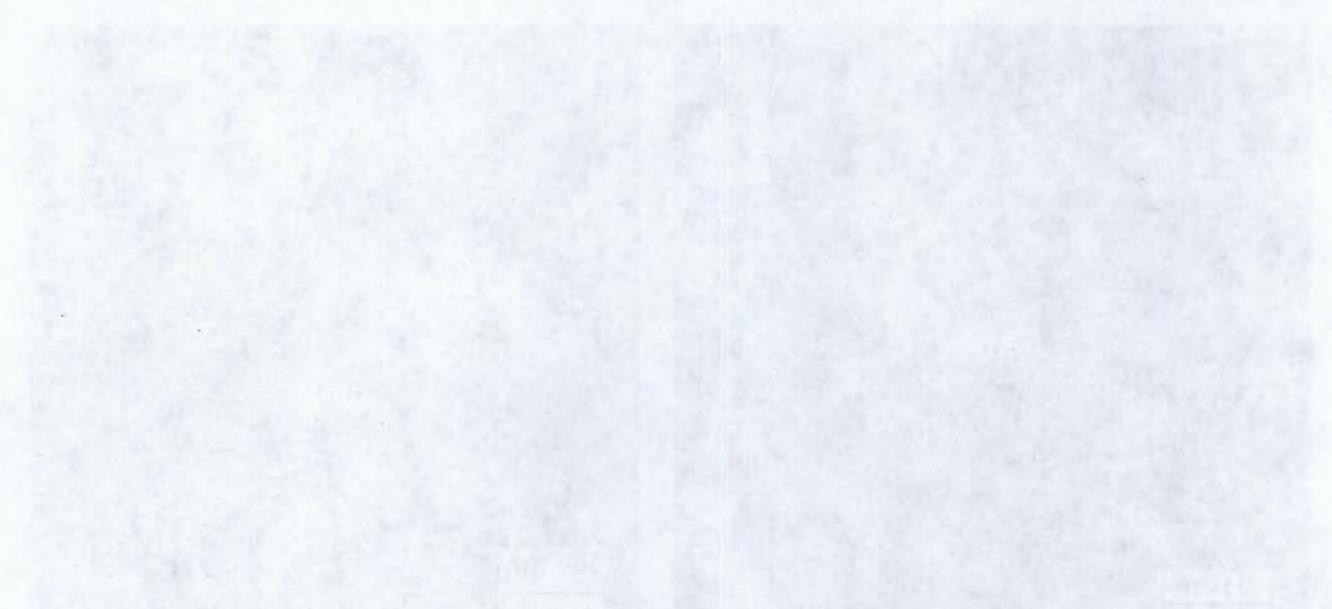
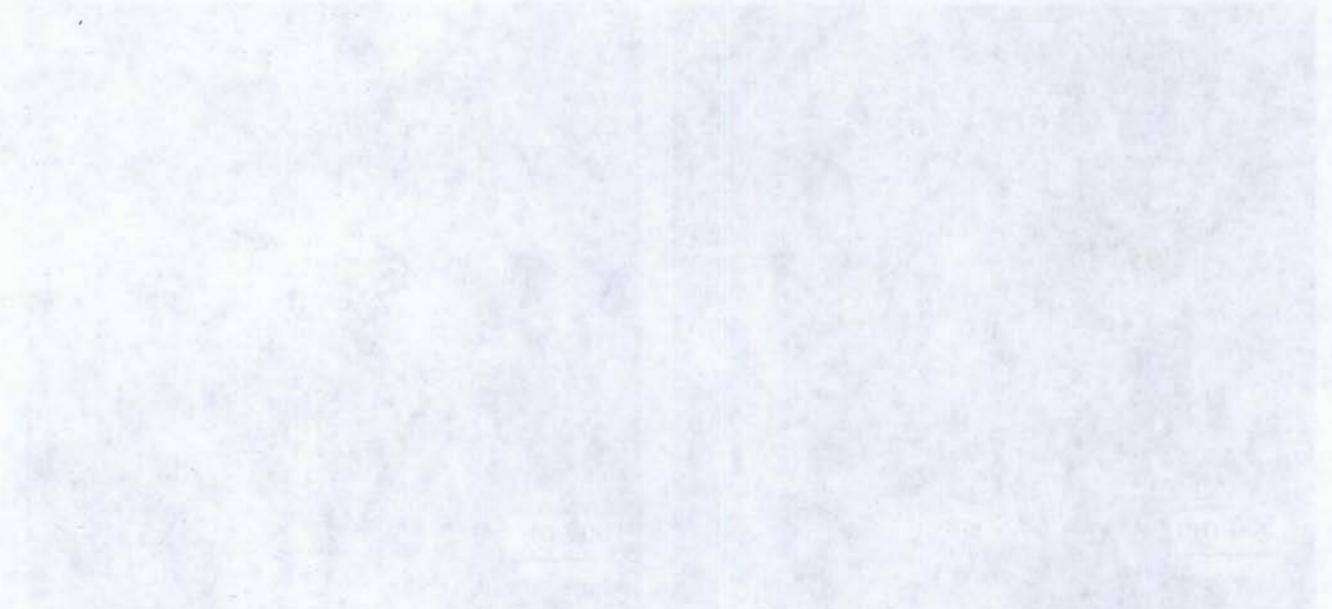


Figura 7.10. Imágenes de microscopía electrónica de Barrido (SEM) del gel de referencia (blanco) (a), del gel 9 (CoT(*o*-OH)TPP, 5.4 % de MeOH y 0.5 de py) (b) y del gel 10 (con ICoT(*p*-OH)TPP, 0.88 % DMF y 0.12 de py) amplificado 3000 veces (c) y 30000 veces (d).

The first part of the paper discusses the importance of the research and the objectives of the study. It highlights the need for a comprehensive understanding of the subject matter and the role of the researcher in this process. The second part of the paper describes the methodology used in the study, including the data collection methods and the analysis techniques. The third part of the paper presents the results of the study and discusses their implications. The final part of the paper concludes the study and provides recommendations for future research.



The final part of the paper concludes the study and provides recommendations for future research. It emphasizes the importance of continued research in this field and the need for a multidisciplinary approach to address the complex issues involved.

CAPÍTULO VIII:

Inserción de porfirinas libres en geles de sílice.

8.1. Introducción

En las *meso* porfirinas uno o varios de los hidrógenos metínicos se sustituye por grupos *alquilo* o *arilo*, como los fenilos en las tetrafenilporfirinas, H₂TPP. Las porfirinas más comúnmente estudiadas presentan sustituyentes localizados en el mismo plano molecular, como las H₂TPP *para* sustituidas [575-580]. En estas porfirinas existe una relación entre la presencia de grupos electroattractores y la facilidad de protonación (basicidad) evaluada con su pK_a, su cinética y propiedades redox [581-583]. Así se ha demostrado que existen diferencias significativas de fotofísica y propiedades redox entre las tetrapiridinoporfirinas, H₂TPyP (comúnmente más ácidas) y las tetrafenilporfirinas (Fig. 8.1). Por ejemplo, la reducción electroquímica de las H₂TPyP *para*-sustituidas es muy diferente a la de las H₂TPP [584-586]. Hambright *et al.* [587-591] descubrieron grandes diferencias de cinética de reactividad entre los isómeros *orto*, *meta* y *para* de la *tetrakis*-(N-metilpiridino)-porfirina, H₂TMPyP²⁺. Siendo el isómero *orto* de esta especie, una porfirina muy ácida (pK_a = -0.9) y el único ejemplo de porfirina estable en medio ácido (1 M), cuya forma dicatiónica, H₂TMPyP⁴⁺, se observa solo a alta concentración de ácido (más de 10 M).

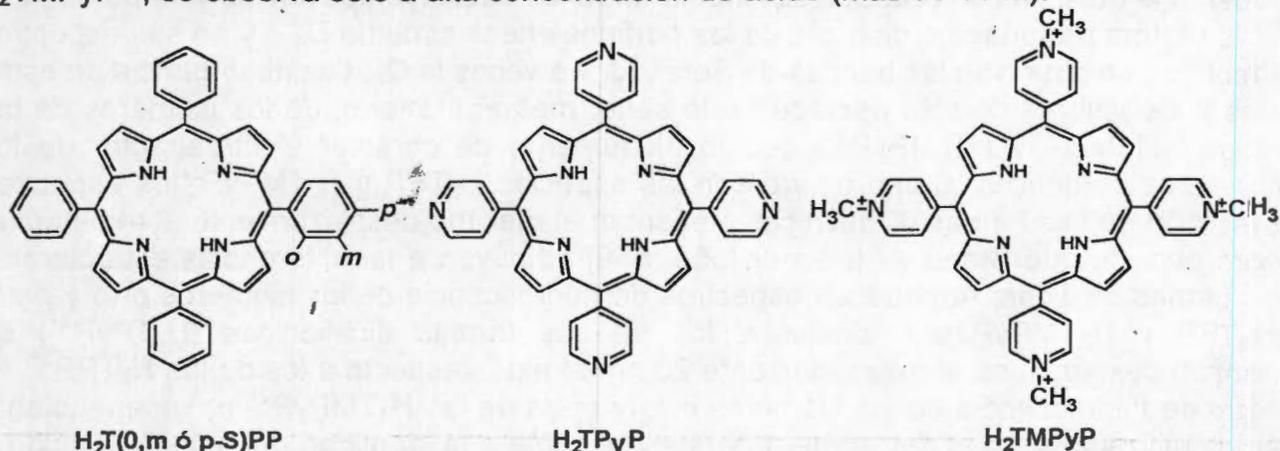


Figura 8.1. Estructura de la tetrafenilporfirina *orto*, *meta* ó *para* sustituida, H₂T(*o*, *m*, *p*-S)PP, de *para*-tetrapiridinoporfirina, H₂TPyP y de *tetra-para*-N-metilpiridinoporfirina, H₂TMPyP.

Las propiedades fotofísicas de porfirinas como H₂TPyP ó ZnTPyP, por ejemplo, son muy similares, pero son muy diferentes entre sus versiones protonadas (tetracatiónicas). Algo similar ocurre con los isómeros de las *halo*-tetrafenilporfirinas sustituidas en las posiciones *orto*, *meta* y *para* de los fenilos, H₂T(*o*, *m* ó *p*-X)PP, a la luz del "efecto *orto*" planteado desde 1972 [592-595]. Por ejemplo, el aumento del carácter electrodonador de los sustituyentes en las *meso*-tetrafenilporfirinas reduce la intensidad de sus absorciones UV-vis [592, 596, 597], aunque es más evidente en sus espectros de emisión [593, 594]. Existe un pequeño, pero persistente desplazamiento de las bandas de Soret (B) y Q_v y en los espectros UV-vis de los isómeros *para*, *meta* y *orto* de las H₂TMPyP. Pero la intensidad de las bandas Q_i disminuye de diferente forma en los isómeros *orto* y *para* que en los *meta*. Se observan mayores diferencias en los espectros de absorción de los isómeros *orto*, *meta* y *para* de las formas protonadas de las H₂TPP y H₂TMPyP.

El valor de pK_a ha permitido evaluar los efectos inductivo y de resonancia causados por los sustituyentes periféricos, ya que el pK_a de las porfirinas libres es muy sensible al

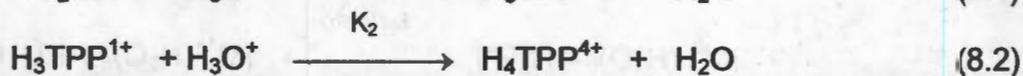
grado de interacción entre sustituyentes y macrociclo. Por ejemplo, el mayor carácter electroattractor de los grupos piridinio en las H_2TPyP y H_2TMPyP las hace más ácidas que las H_2TPP . El pKa de los isómeros de las H_2TPyP vale 1.2 a 2.1 pero, tras *metilar* los nitrógenos piridínicos, se reduce 0.3 a 0.4 unidades para los isómeros *meta* y *para* y hasta 2 unidades para el *orto* [587-591]. En muchos casos el pKa y las intensidades de absorción y emisión de las bandas Q siguen el orden: *meta*>*para*>*orto*. Las cargas positivas generadas tras la metilación de los nitrógenos piridínicos de la H_2TMPyP producen efecto estérico que previene ó aumenta la deslocalización de densidad de carga en el macrociclo, provocando que los anillos de *piridilo* sean menos coplanares, especialmente en el isómero *orto*, en el que el los metilos previene la rotación en el plano. La disminución de 2 unidades de pKa del isómero *orto* de la H_2TPyP tras la metilación lo prueba e indica que el efecto estérico debido a la posición de sustituyentes en los fenilos o piridilos juega un papel dominante en las propiedades fotofísicas y redox de las porfirinas.

En los espectros de fluorescencia de los isómeros de las H_2TMPyP la banda cercana a 650 nm se desplaza al rojo en la serie: *orto*, *meta* y *para*, siendo el isómero *orto* el que mejor definidas presenta las bandas de emisión. El rendimiento cuántico del isómero *orto* es dos ordenes de magnitud inferior al de los *meta* y *para* de la tetracloro-tetrafenilporfirina, $H_2T(o-Cl)PP$, y la tendencia se invierte en los respectivos complejos de cinc [593, 594]. Las diferentes propiedades fotofísicas y *redox* de los isómeros de las H_2TPP , H_2TAPP y H_2TPyP se deben a la deficiente interacción resonante entre los sustituyentes fenilos y la porfirina.

La forma protonada o diácidas de las porfirinas tiene simetría D_{4h} , y en sus espectros de absorción se observan las bandas de Soret, Q_I y a veces la Q_{II} . Las absorbencia de estas bandas y los valores de pKa decrece en la serie: *meta*>*para*>*orto*, de los isómeros de las especies H_4TPyP^{2+} y H_4TMPyP^{2+} , debido al aumento de carácter electroattractor de los sustituyentes periféricos. Como ocurre con las especies H_2TPP y H_2TMPyP , los espectros de absorción de sus formas dicatiónicas presentan el máximo desplazamiento al rojo para el isómero *para*, lo que Stone y Fleischer [556, 559] atribuyen a las diferencias estructurales de las formas diácidas. Aunque los espectros de fluorescencia de los isómeros *orto* y *meta* de H_2TPP y H_2TMPyP son similares, los de sus formas dicatiónicas (H_4TPyP^{2+}) se encuentran desplazados aproximadamente 20 nm al azul, respecto a los de las H_4TPP^{2+} . El espectro de fluorescencia de los isómeros *orto* y *meta* de las H_4TMPyP^{2+} es independiente del ácido utilizado, pero el del isómero *para* es sensible a la identidad del anión del ácido y por ejemplo, en HCl el máximo de emisión se localiza a 668 nm y a 659 nm en H_2SO_4 . Gouterman *et al* [649] encontró dependencia similar para el dicatiónica de H_2TPP [556, 559].

Aunque las porfirinas son poco flexible fuera del plano molecular, Stone y Fleischer descubrieron [556, 559] que sus formas protonadas son estructuras deformadas fuera del plano. En las especies H_4TPP^{2+} y H_4TPyP^{2+} los anillos de pirrol presentan ángulos de flexión fuera del plano molecular de 27.3 a 28.2° y 33°, respectivamente. Esta deformación, de considerable interés, puede tener tres posibles causas: impedimento estérico de los 4 hidrógenos centrales del macrociclo, repulsión electrostática de los nitrógenos centrales del macrociclo con carga +1/2 y efectos del empaquetamiento. Las dos primeras causas explican lo observado en disoluciones y en estado sólido y la última solo aplica al estado sólido. En las porfirinas libres los hidrógenos pirrólicos están casi en contacto, y en sus formas dicatiónicas la distancia calculada entre hidrógenos centrales adyacentes es de 1.50 Å, pero la flexión del macrociclo provoca que sea de 2.08 Å en la especie H_4TPyP^{2+} y a 1.92 Å en la H_4TPP^{2+} . Estas distancias son comparables a los 2.10 Å a que se encuentran los hidrógenos opuestos en los cristales triclinicos de H_2TPP .

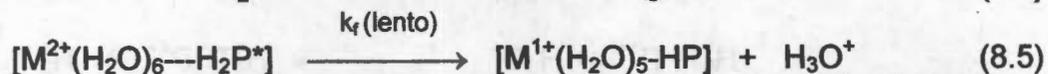
Los nitrógenos piridínicos de las porfirinas libres se protonan según las reacciones 8.1 y 8.2, las cuales se han analizado con métodos potenciométricos o espectroscópicos.



Fueron Aronoff y Calvin [599] los primeros en analizar la protonación de varias porfirinas por métodos colorimétricos, descubriendo que las especies H_2P y H_4P^{2+} son muy diferentes. La protonación de porfirinas libres con HCl indican que la especie monocatiónica, H_3P^{1+} , solo existe en intervalos limitados de pH y que, dentro del margen de las variaciones experimentales, el proceso ocurre como si ambos hidrógenos se unieran simultáneamente a la porfirina [600]. Mediante experimentos de titulación de porfirinas en nitrobenzono y con ácido perclórico, Aronoff [601] observó un espectro diferente asignable a la especie H_3P^{1+} , que no se observa para muchas porfirinas. Aronoff afirma que existe una tercera clase de porfirinas, como la H_2TPP , cuyo intermediario puede deducirse de los pequeños desplazamientos en los puntos isobésticos. Un intermediario detectable permite calcular K_2 , que suele ser al menos tres veces mayor que K_1 . Sin embargo, no se han aislado las sales monocatiónicas de porfirinas y no hay evidencia espectroscópica suficiente y concluyente que confirme su existencia en disolución acuosa o en detergentes aniónicos [602]. Neuberger y Scutt [603] presentaron espectros asignados a los monocatiões de varias porfirinas en disolución reguladora, pero sus resultados son cuestionables por la existencia de aniones alcalinos en las disoluciones y por usar porfirinas con grupos *carboxilo* ó *sulfonilo*, cuyos pK_a se encuentran en el intervalo de pH en que se espera detectar las especies monocatiónicas. Mediante cuidadosos estudios con disoluciones acuosas de H_2TPyP se obtuvieron excelentes puntos isobésticos, mientras que el pH cambia de 2.30, cuando el 98 % de porfirina libre, hasta 0.0 en que predomina su forma dicatiónica [604]. Los cambios en la absorbencia en estos experimentos son consistentes con el equilibrio de la reacción 8.3 para el que se determinó que $K = 5.4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ [602]. Esto significa que el segundo protón se agrega (o abstrae) más fácilmente que el primero, contrariamente a como ocurre con la mayoría de los ácidos *dibásicos*, cuyas protonaciones sucesivas son más difíciles debido a la carga acumulada. Lo anterior se explica en términos de que la pérdida de simetría en la especie monoácida disminuye la estabilización por resonancia. Una segunda explicación basada en la no planaridad de la especie dicatiónica sugiere que la barrera de energía para la adición del primer protón es tan grande como la del segundo porque el acceso del primer protón al nitrógeno central del macrociclo relativamente plano es, estéricamente desfavorable. Pero tras la primera adición el acceso del segundo protón al nitrógeno no enlazado es difícil porque la porfirina se encuentra flexionada fuera del plano.



Turay y Hambright [634] determinaron que $1/K_1 = 1.7$ y $1/K_2 = 0.6$ para los equilibrios inversos de las reacciones 8.1 y 8.2 con la especie H_2TPMPyP . Los estudios cinéticos de estos autores sugieren que las porfirinas pueden adoptar una estructura intermedia, H_2P^* , flexionada fuera del plano, que facilita su coordinación y unión a cationes metálicos [605] o protones [606], como demuestran sus estudios de protonación de la H_2TMPyP [607]. Se ha calculado un valor de $4.6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ a 25°C para la constante de velocidad de generación de tal especie (k_1). Las porfirinas son bases muy débiles que permanecen neutras en disolución alcalina, y la constante de acidez (K_a) para el proceso de obtención de la especie HP^- (Eq.8.4), es tan pequeña como 10^{-18} . Si la constante del proceso inverso de protonación o unión a un catión solvatado (Eq. 8.5) es $k_f = 5 \times 10^{-10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (similar a la constante de velocidad de protonación) se predice que la constante de velocidad de formación de enlaces N-H, en lugar de los M-N en la Eq. 8.5, vale aproximadamente 10^{-7}s^{-1} .



En la terapia fotodinámica (PDT) las porfirinas sirven de fotosensibilizadores para generar oxígeno singulete al irradiarse con luz láser del orden de 630 nm [487-490], la que mejor penetra en los tejidos (hasta 4 cm) [320]. Y como se sabe, muchas porfirinas, como las tetrafenilporfirinas sustituidas, emiten en la región de 650 a 800 nm. La oxidación selectiva de hidrocarburos a cetonas, epóxidos ú alcoholes es una cuestión sin resolver a nivel investigación e industrial, lo mismo que la sustitución de procesos basados en metales muy contaminantes, como Cr, Mn, Pb, etc. Las *monooxigenasas* son enzimas con citocromos P450 [530] que presentan una *metaloporfirina* en su estructura. Estas enzimas catalizan procesos selectivos a temperatura ambiente y condiciones diversas, como hidroxilación de alcanos, epoxidación de alquenos y compuestos aromáticos, S-oxidación de tioéteres y N-oxidación de aminas. Por eso, una opción interesante es crear modelos sintéticos y reciclables de estas enzimas atrapando o fijando metalo porfirinas en soportes inertes. Por su naturaleza, la inserción por difusión térmica de porfirinas en soportes inorgánicos no es posible, pero se ha logrado por impregnación de SiO₂, TiO₂, ú Al₂O₃ [322-324]. El método sol-gel permite atrapar ftalocianinas y porfirinas en *xerogeles* de sílice cuyas propiedades reológicas facilitan su aplicación en óptica, catálisis y en sensores.

La presencia de sustituyentes adecuados en la periferia de las porfirinas las vuelve más solubles en disolventes como el agua o alcoholes, siendo los grupos -SO₃H, -COOH, y sales de *piridinio* los más comúnmente empleados, los que generalmente se localizan en el mismo plano molecular. Así, varias de estas especies han sido atrapadas en polvos de óxidos metálicos o en gel [359-362], pero el estudio de la variedad de los sustituyentes y el atrapamiento en sílice de porfirinas con sustituyentes no coplanares ha sido poco o no se ha explorado. Por todas las importantes propiedades de las porfirinas arriba mencionadas en el presente capítulo se estudia el atrapamiento de los isómeros *orto* y *para* de la *meso*-10,15,20-tetrafenilporfirina sustituida, H₂T(S)PP, (Fig 8.2) y se evalúa el efecto que la presencia y ubicación de sustituyentes fuertemente electroattractores como: *amino*, -NH₂ (básico), ó *hidroxi*, -OH (ácido), tienen en el atrapamiento y propiedades del sistemas obtenidos, particularmente la conservación y optimización de la fluorescencia.

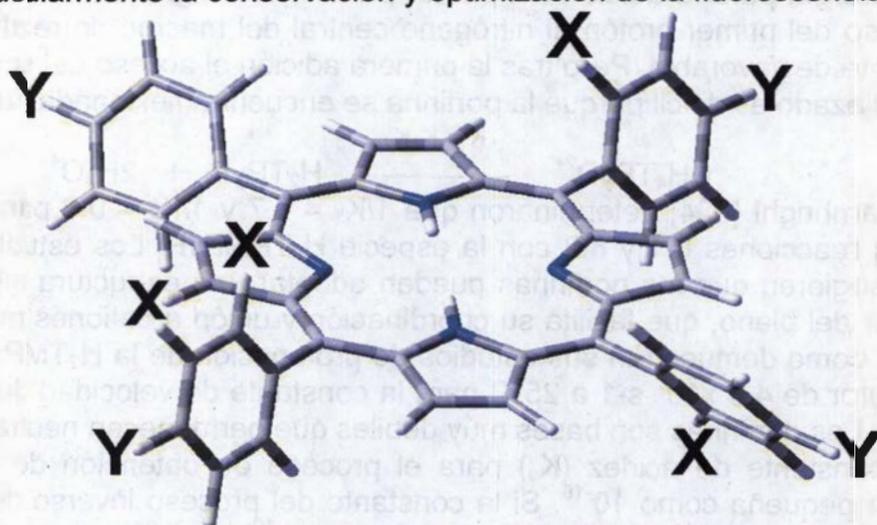


Figura 8.2. Estructura de las tetrafenilporfirinas sustituida, H₂T(X o Y)PP, donde X (ó Y) = -NH₂, -OH, etc., cuando Y (ó X) = -H.

8.2. Parte experimental

Las 5,10,15,20-tetrafenilporfirina *orto* ó *para* substituidas con grupos amino, -NH₂, H₂T(X o Y)PP, se sintetizaron mediante la reacción de Rothmund [557] a partir de pirrol y el benzaldehído respectivo, según el método de Adler [570, 571] y siguiendo en gran medida los métodos de J. P. Collman [572] y M. Mamenteau [573].

La base libre de la 5,10,15,20-tetrakis-(*p*-hidroxifenil)porfirina, H₂T(*p*-OH)TPP se sintetizó por el método de Adler [570, 571] a partir de pirrol y *p*-hidroxibenzaldehído; el que a su vez se sintetizó por medio de la reacción de Reimer-Tieman [574].

Los geles monolíticos con las porfirinas substituidas, H₂T(X o Y)PP, se obtienen a partir de mezclas gelificantes en relación molar [TEOS/H₂O/HCl/H₂T(X ó Y)PP] = [1/19/0.05/1.0 x 10⁻⁵], donde TEOS es tetraetóxido de silicio. Cada mezcla se prepara agregando 5.0 mL de la respectiva disolución de porfirina (la tabla 8.1), a 19.8 mL de la mezcla de 9.8 mL de TEOS y 10 mL HCl de 0.234 M. Las mezclas se colocan en celdas de plástico, se cubren con papel *parafilm* y su evolución se sigue por espectroscopia UV-vis durante aproximadamente 120 días. Cuando los geles inician su contracción y se despegan de la celda se secan a temperatura ambiente por 3 semanas haciendo pequeñas perforaciones en el *parafilm*. Finalmente las muestras se secan a 70°C por tres días y a 120°C por un día y se caracterizan por adsorción de N₂ microscopia electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X y por las espectroscopias de UV-vis, NIR, IR y fluorescencia.

Tabla 8.1: Disoluciones de las H₂T(X ó Y)PP utilizan para obtener las mezclas gelificantes.

Gel	Porfirina	MetOH/mL	DMF/mL	py/mL	V _s /mL
1	H ₂ To-NH ₂ TPP		2.5 (1.0%)		50
2	H ₂ To-NH ₂ TPP		2.2 (0.88%)	0.3 (0.12%)	50
3	H ₂ To-NH ₂ TPP	13.4 (5.4%)		1.3 (0.5%)	50
4	H ₂ T <i>p</i> -NH ₂ TPP		2.5 (1.0%)		50
5	H ₂ T <i>p</i> -NH ₂ TPP		2.2 (0.88)	0.3 (0.12%)	50
6	H ₂ T <i>p</i> -NH ₂ TPP		1.5 (0.6%)	1.0 (0.4%)	50
7	H ₂ T <i>p</i> -NH ₂ TPP		0.5 (0.2%)	2.0 (0.8%)	50
8	H ₂ T <i>p</i> -OHTPP		4.0 (1.6%)	4.0 (1.6%)	50
9	H ₂ T <i>p</i> -OHTPP		8.0 (3.2%)	4.0 (1.6%)	50
10	H ₂ T <i>p</i> -OHTPP		8.0 (3.2%)	5.0 (2.0%)	50
11	H ₂ T <i>p</i> -OHTPP		8.0 (3.2%)	6.0 (2.4%)	50
12	H ₂ T <i>p</i> -OHTPP	21.0 (8.5%)		4.0 (1.6%)	50
13	H ₂ T <i>p</i> -OHTPP	19.0 (7.7%)		6.0 (2.4%)	50

V_s = volumen de solución, MetOH = metanol, DMF = N, N-dimetilformamida, py = pirdina

8.3- Resultados y discusión

El espectro UV-vis de las bases libres de las porfirinas sintetizadas se caracteriza (Fig. 8.3) por la intensa banda de Soret (B) localizada en 420 a 430 nm y cuatro pequeñas bandas de intensidad decreciente en la región de los 500 a 700 nm, conocidas como bandas Q_{IV} a Q_I . Las bandas B y Q se asignan a las transiciones $a_{2u} \rightarrow e_g$ y $a_{1u}, a_{2u} \rightarrow e_g$, respectivamente [248, 249]. Cuando a las disoluciones de esas porfirinas se adiciona un ácido se genera la especie dicatiónica H_4P^{2+} que confiere una coloración verde a la disolución. En los espectros UV-visible respectivos, estos cambios son reflejados por el desplazamiento al batocrómico del orden de 20 a 40 nm de la banda de Soret (al rojo) y por la desaparición de las bandas Q_{IV} y Q_{III} y predominio de la banda Q_I , que en algunos, oculta a la banda Q_{II} (Figura 8.3) [248, 554-556, 559].

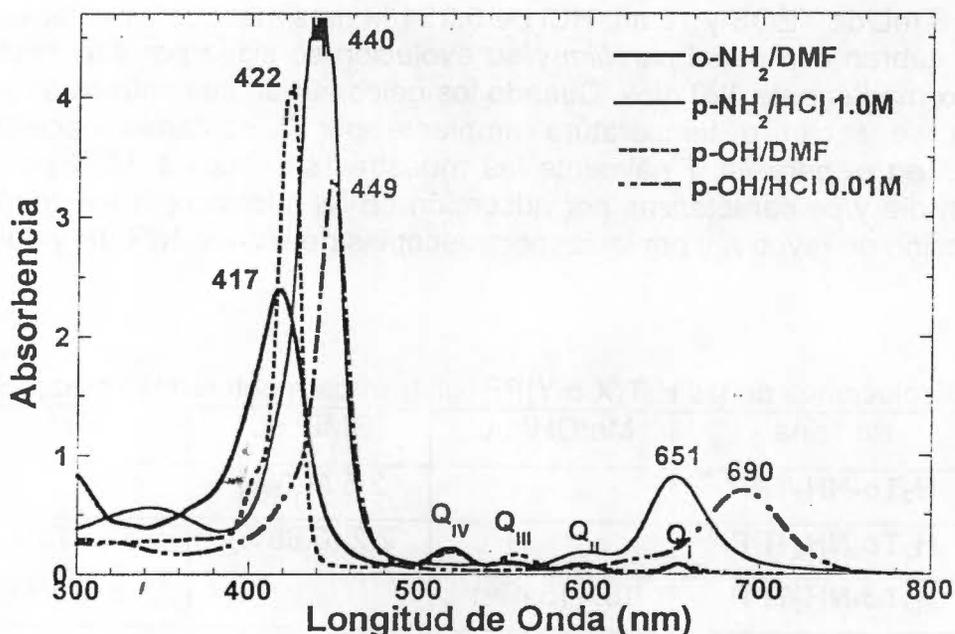


Figura 8.3. Espectros UV-vis de las porfirinas libres disueltas en DMF y las respectivas especies dicatiónicas en disolución ácida.

Los anteriores cambios en el espectro UV-vis se deben a que la repulsión entre los dos protones extra al centro del anillo de porfirina provocan la flexión de los anillos de pirrol, provocando la pérdida de planaridad del macrociclo, lo que aumenta la interacción resonante entre los anillos de fenilo y los de pirrol [559].

Se realizan titulaciones espectroscópicas (UV-vis) con HCl de disoluciones de las porfirinas sintetizadas, $H_2T(S)PP$, para disponer de espectro de referencia en nuestras interpretaciones sobre su posible protonación al ser atrapadas en gel de sílice. Estas mismas titulaciones permiten entender la influencia de la identidad y ubicación de los sustituyentes *amino* o *hidróxilo* de las porfirinas en el proceso de protonación. En los espectros UV-vis del proceso de titulación de la especie $H_2T(o-NH_2)PP$ (Figs. 8.4 a y 8.4b) es evidente que la protonación del macrociclo provoca el desplazamiento de la banda de Soret a 414 a 432 nm, mientras que las bandas Q a 514, 549, 579 y 650 nm son sustituidas por la prominente banda a 632 nm (Q_I) y a 579 nm (Q_{II}). El surgimiento de una nueva banda a 323 al aumentar la concentración de HCl, atribuida a la formación de agregados, indica que al formarse la especie dicatiónica $H_4T(o-NH_2)PP^{2+}$, tienden a aproximarse.

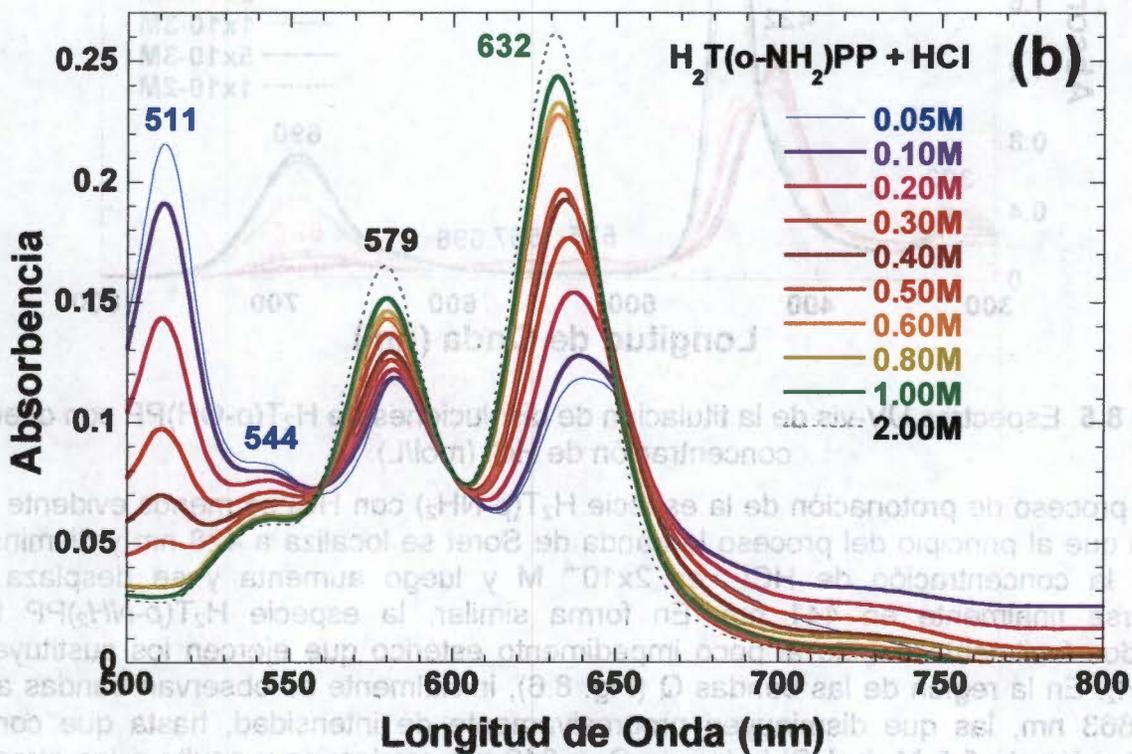
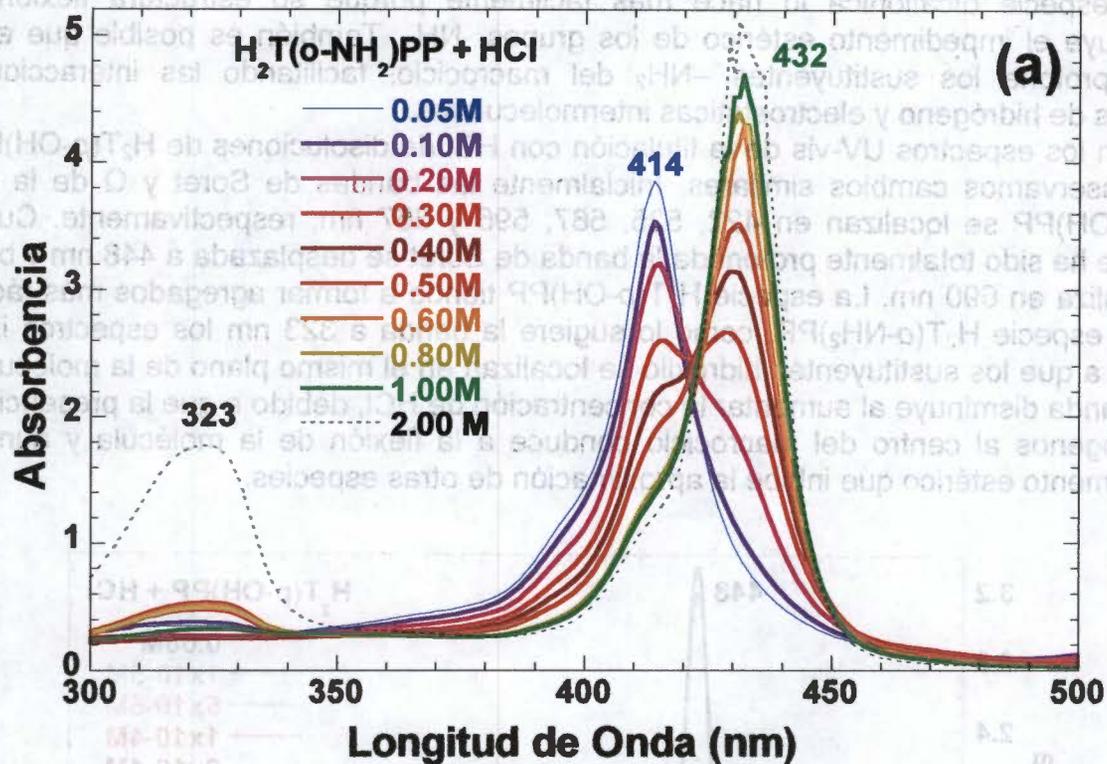


Figura 8.4. Espectros UV-vis de soluciones de H₂T(o-NH₂)PP con diferente concentración de HCl (mol/L) a) en la zona de la banda de Soret y b) de las bandas Q.

Los anteriores resultados indican que las moléculas de $H_2T(o-NH_2)PP$ se agrega poco, la su especie dicatiónica lo hace más fácilmente porque su estructura flexionada de disminuye el impedimento estérico de los grupos $-NH_2$. También es posible que el medio ácido protona los sustituyentes $-NH_2$ del macrociclo, facilitando las interacciones vía puentes de hidrógeno y electrostáticas intermoleculares.

En los espectros UV-vis de la titulación con HCl de disoluciones de $H_2T(p-OH)PP$ (Fig. 8.5) observamos cambios similares. Inicialmente las bandas de Soret y Q de la especie $H_2T(p-OH)PP$ se localizan en 422, 525, 567, 596 y 657 nm, respectivamente. Cuando la especie ha sido totalmente protonada la banda de Soret se desplazada a 448 nm y banda Q_1 se localiza en 690 nm. La especie $H_2T(p-OH)PP$ tiende a formar agregados más fácilmente que la especie $H_2T(o-NH_2)PP$, como lo sugiere la banda a 323 nm los espectros iniciales, debido a que los sustituyentes hidroxilo se localizan en el mismo plano de la molécula. Pero esta banda disminuye al aumentar la concentración de HCl, debido a que la presencia de los 4 hidrógenos al centro del macrociclo conduce a la flexión de la molécula y aumenta el impedimento estérico que inhibe la aproximación de otras especies.

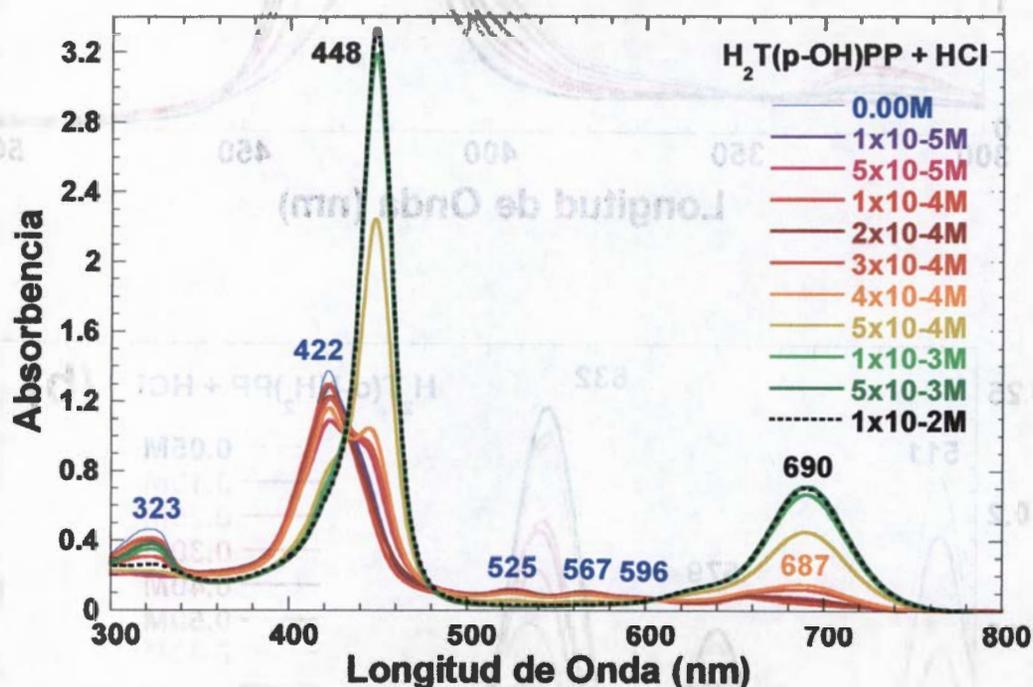


Figura 8.5. Espectros UV-vis de la titulación de disoluciones de $H_2T(p-OH)PP$ con diferente concentración de HCl (mol/L).

El proceso de protonación de la especie $H_2T(p-NH_2)$ con HCl es menos evidente (Fig. 8.6), ya que al principio del proceso la banda de Soret se localiza a 428 nm y disminuye a cuando la concentración de HCl es $2 \times 10^{-4}M$ y luego aumenta y se desplaza para localizarse finalmente en 441 nm. En forma similar, la especie $H_2T(p-NH_2)PP$ forma agregados fácilmente debido al poco impedimento estérico que ejercen los sustituyentes, *para*- NH_2 . En la región de las bandas Q (Fig. 8.6), inicialmente se observan bandas a 527, 576 y 663 nm, las que disminuyen progresivamente de intensidad, hasta que con una concentración de 0.5 M de HCl la banda Q_1 a 649 nm predomina y oculta a las otras. Los cambios de posición de los puntos isobésticos de los espectros UV-vis durante la titulación sugieren que más de un proceso ocurre al aumentar la concentración de HCl. El surgimiento de la pequeña banda a 735 nm cuando la concentración de HCl es de $0.5 \times 10^{-3}M$, sugieren

la protonación parcialmente del macrociclo lo que provoca un reacomodo o cambio de tipo de agregados que luego se desagregan y facilitan la protonación total del macrociclo conforme aumenta la concentración del ácido. Recomendamos realizar estudios más detenidos de este interesante y útil efecto.

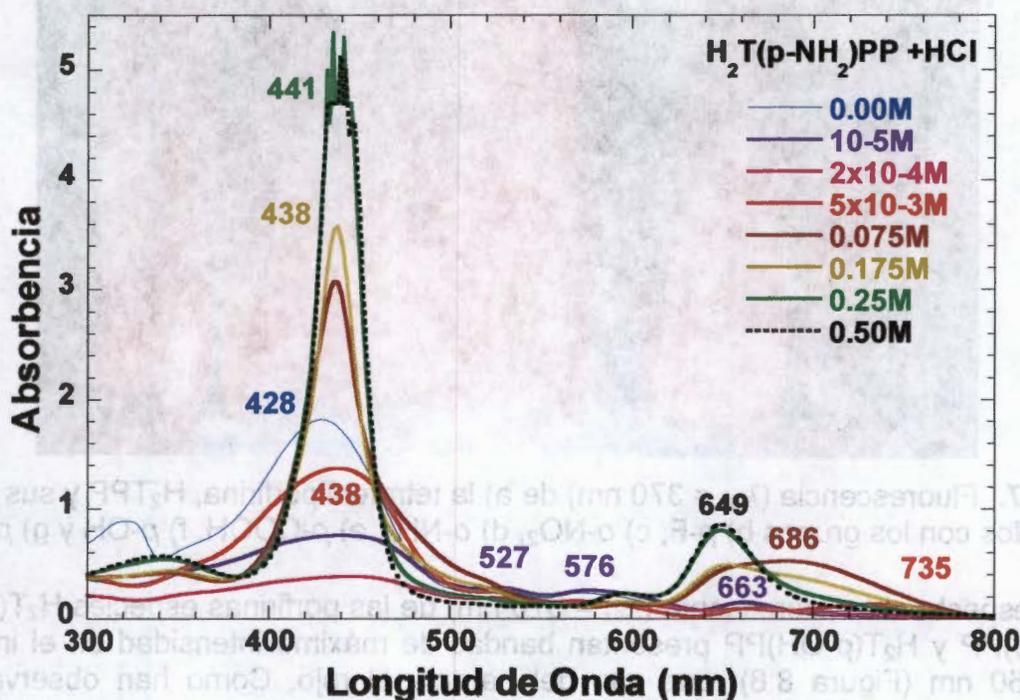


Figura 8.6. Espectros UV-vis de la titulación de disoluciones de H₂T(p-NH₂)PP con diferente concentración de HCl (mol/L).

Los anteriores espectros nos revelan que el proceso de protonación de las especies para sustituidas, H₂T(p-NH₂) y H₂T(p-OH)PP, es más fácil que con la especie H₂(o-NH₂)PP, ya que con una concentración máxima de 10⁻² M de HCl se logra la total conversión de aquellas especies en las respectivas especies dicatiónicas, mientras que en el caso de la especie H₂T(o-NH₂)PP se necesita de HCl 2.0 M para lograr el mismo proceso de conversión. En sentido estricto, la especie H₂T(o-NH₂)PP es una base más débil que se protona más difícilmente que las especies H₂T(p-NH₂) y H₂T(p-OH)PP. Este comportamiento se debe a que en el isómero *orto*-amino sustituido el acercamiento de los iones H₃O⁺ es inhibido por los grupos amino apuntando arriba y abajo del plano del macrociclo, lo que no ocurre en los isómeros *para*-sustituidos, en los que los sustituyentes se ubican en el mismo plano de la molécula. Para determinar que sustituyentes ejerce un efecto inductivo más poderoso habría que evaluar las constantes de protonación de estas especies (K₁ y K₂).

Las bases libres de las porfirinas, las especies dicatiónicas y algunos de sus complejos metálicos presentan fluorescencia, mayormente en la región roja del espectro visible. En la Figura 8.7 se muestra fluorescencia roja de disoluciones de igual concentración de tetrafenilporfirinas sustituidas en las posiciones *orto* o *para* de los fenilos con grupos como -F, -COOH, p-OH y -SO₃H que son fuertemente electroattractores. En esta destaca la intensa fluorescencia de especies H₂T(o-NH₂)PP.



Figure 8.7. Fluorescencia ($\lambda_{ex} = 370$ nm) de a) la tetrafenilporfirina, H_2TPP y sus derivados sustituidos con los grupos b) *p*-F, c) *o*-NO₂, d) *o*-NH₂, e) *p*-COOH, f) *p*-OH y g) *p*-SO₃H).

Los espectros de fluorescente ($\lambda_{ex} = 370$ nm) de las porfirinas especies $H_2T(o-NH_2)PP$, $H_2T(p-NH_2)PP$ y $H_2T(p-OH)PP$ presentan bandas de máxima intensidad en el intervalo de los 580-750 nm (Figura 8.8), que van del naranja al rojo. Como han observado varios autores con otras porfirinas, las bandas más intensas se presentan en con el isómero *orto* [587-591]. Lo mismo ocurre en el caso de la especie $H_2T(o-NH_2)PP$ que hemos sintetizado, la cual presenta las bandas más intensas localizadas a 614, 654 y 714 nm. La intensidad y posición de las bandas de las porfirinas *para*-sustituidas similares, aunque la especie $H_2T(p-NH_2)PP$ presenta la banda más pequeña desplazada más al rojo y localizada a 727 nm.

La formamida y dimetilformamida (DMF) son sustancias que alteran la velocidad de las reacciones de hidrólisis y condensación, que modifican la calidad de los geles finalmente obtenidos y que se usan como agentes de control de secado lo que permite obtener sólidos más grandes y resistentes. La DMF, además del etanol y la urea inhiben la agregación de ftalocianinas y porfirinas [442, 458]. Como mencionamos en los capítulos precedentes, la piridina (*pi*) sola o combinada con DMF o metanol, aumentan la solubilidad y se emplean como agentes inhibidores de la protonación y desmetalación de los complejos porfirinicos. En el presente capítulo se utilizan en este mismo sentido, además de que se analiza su efecto en la preservación de la fluorescencia que las porfirinas libres exhiben en disolución.

Las mezclas gelificantes que contienen las porfirinas *orto* o *para* sustituidas siguen un curso similar y gelifican en aproximadamente 280 horas (t_g), inician la sinéresis en aproximadamente 1450 horas y se separarse de su celda, tras aproximadamente 2500 horas. El gel se seca lentamente a temperatura ambiente, haciendo mediante pequeños orificios en la cubierta de la celda, obteniéndose ya secos en aproximadamente 3800 horas.

Los patrones de cambios de las bandas de Soret (B), durante la gelificación de mezclas con las porfirinas *orto* o *para*-sustituida difieren (Fig. 8.9). Los drásticos cambios de intensidad de la banda de Soret en el caso de los geles con $H_2T(o-NH_2)PP$ sugieren su posible descomposición o precipitación de esta especie (geles 1 y 3). En el caso de los geles preparados con porfirinas *para*-sustituidas los cambios de intensidad son menores durante la gelificación y sinéresis, pero más pronunciados durante el secado (gel 4).

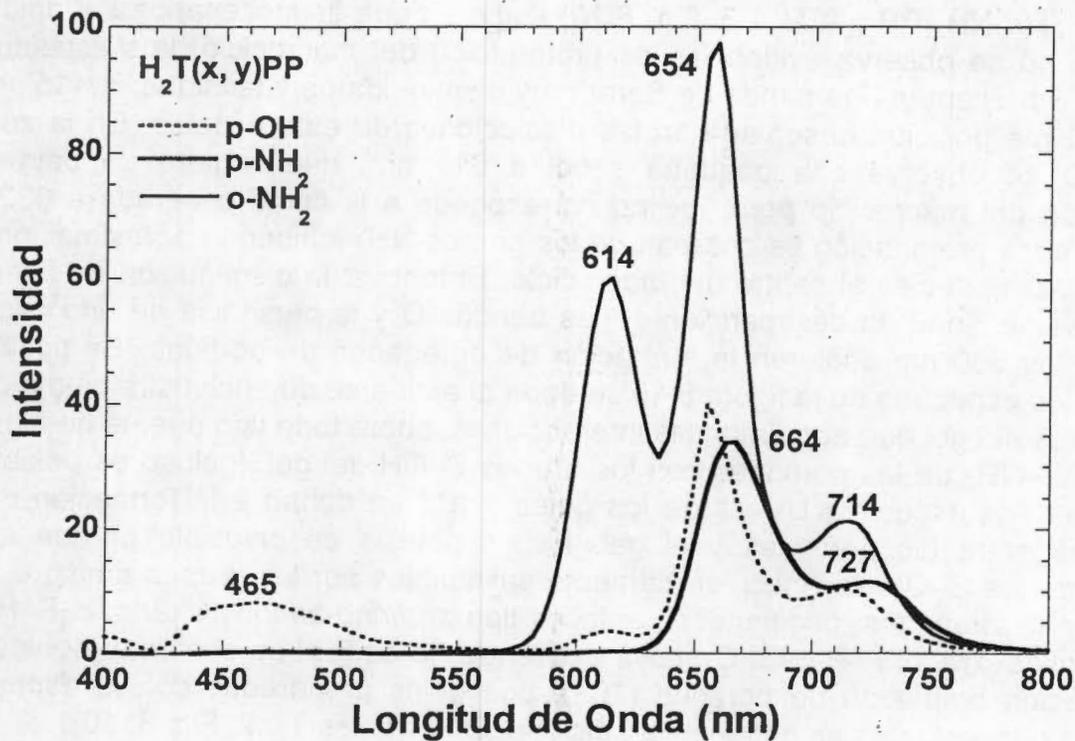


Figura 8.8. Espectros de emisión fluorescente ($\lambda_{exc} = 370$ nm) de las disoluciones de las porfirinas utilizadas.

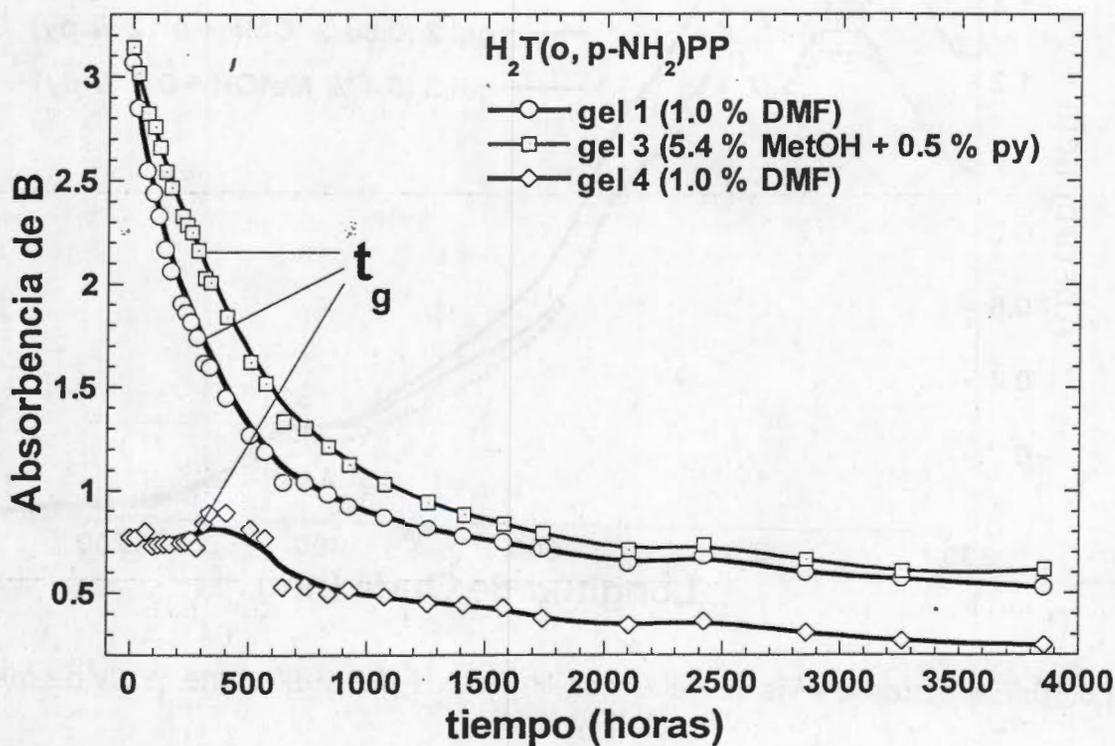


Figura 8.9. Seguimiento de las bandas de Soret (B) de geles preparados con H₂T(o-NH₂)PP o H₂T(p-NH₂)PP atrapadas, usando aditivos como DMF, piridina o metanol (MetOH).

La similitud de los espectros UV-vis de los geles finalmente obtenidos y preparados con la especie $H_2T(o-NH_2)PP$ (geles 1-3, Fig. 8.10) sugieren que es innecesario usar piridina u otro aditivo ya no se observa evidencias de protonación del macrociclo. Los espectros de los geles 1 a 3 presentan una banda de Soret muy disminuida de intensidad a 415 nm, que es casi la misma posición observada en las disoluciones de esta especie. En la zona de las bandas Q se observa una pequeña señal a 611 nm, que sugiere un bajo grado de protonación del macrociclo pero que no corresponde a la señal esperada a 632 nm (Fig. 8.4b). La poca protonación se debe a que los grupos- NH_2 inhiben la aproximación de iones H_3O^+ u otras especies al centro del macrociclo. Entonces, la disminución de intensidad de las bandas de Soret, la desaparición de las bandas Q y la presencia de una nueva banda cerca de los 360 nm sugieren la formación de agregados de porfirina. Es posible que la forma de los espectros de la figura 8.10 se deba al ambiente de enclaustramiento del interior de los poros del gel que aumentan las interacciones, sobre todo tipo puente de hidrógeno de los grupos $-NH_2$ de las porfirinas con los grupos Si-OH del gel. Incluso es posible que los cambios en los espectros UV-vis de los geles 1 a 3 se deban a la formación de enlaces covalentes entre las porfirinas y el gel. Esta hipótesis es plausible porque los grupos hidroxilo de los Si-OH son nucleofílicamente sustituibles por los grupos amino e hidróxi de las porfirinas atrapadas, originándose enlaces tipo *porfirino-aminosiloxano*, $H_2P-HN-Si-O-$ ó *porfirino-oxasiloxano*, $H_2P-O-Si-O-$, cuya existencia no es fácil de confirmar debido a la baja concentración empleada de porfirina (10^{-5}). Los geles preparados con la especie $H_2T(o-NH_2)PP$ más resistentes se obtienen al adicionar DMF (geles 1 y 2, Fig. 8.10).

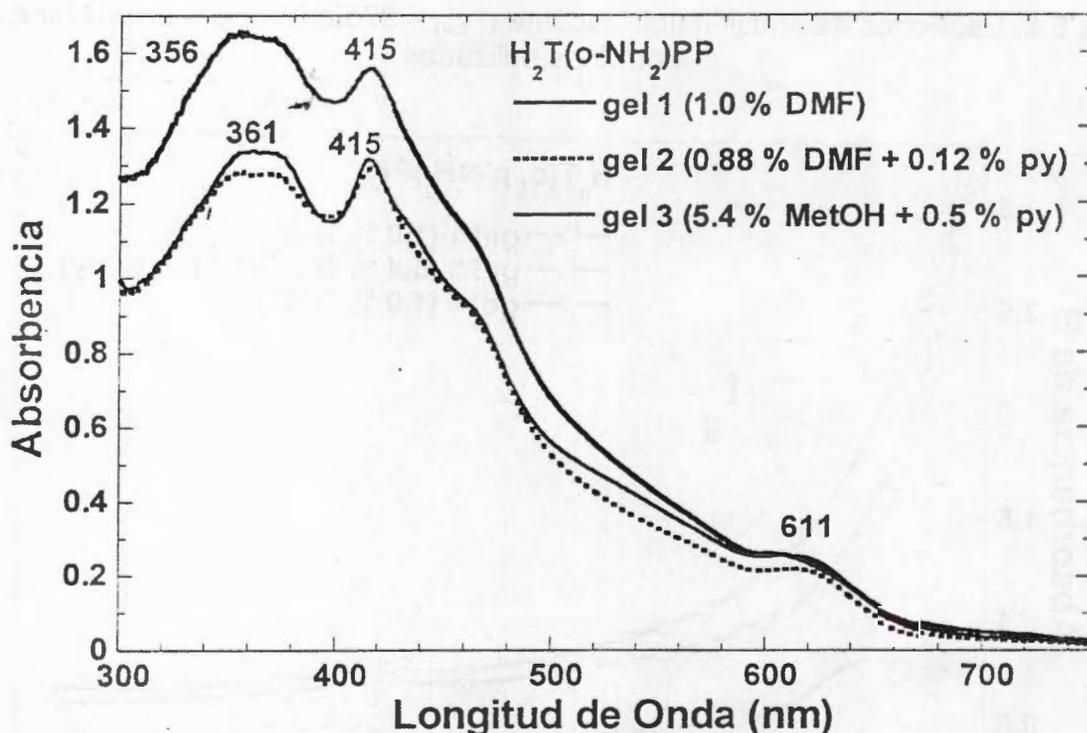


Figura 8.10. Espectros UV-vis de geles con $H_2T(o-NH_2)PP$ y diferente % v/v de metanol, DMF y piridina.

Los espectros UV-vis de los geles 4 y 5, preparados con la especie $H_2T(p-NH_2)PP$, indican que la presencia de DMF, sola o combinada con piridina, no inhibe la protonación del macrociclo (Fig 8.11a). Las bandas de Soret a 444 nm y Q_1 a 663 nm son clara señal de que

en los geles 4 y 5 se encuentra atrapada la especie dicatiónica $H_4T(p-NH_2)PP^{2+}$. El aumento en la cantidad de piridina utilizada (geles 6 y 7 en Fig. 8.12b) permite inhibir más eficientemente la protonación de la especie $H_2T(p-NH_2)PP$, como lo demuestra la ausencia de banda a 663 nm (Q_1). Aunque la banda de Soret se observa desplazada a 447 nm, las bandas Q a 514, 565, 604 y 650 nm en los geles 6 y 7 se observan claramente y son semejantes a las observadas en el espectro UV-vis de las disoluciones de la especie $H_2T(p-NH_2)PP$. Entonces sería recomendable preparar geles con un mayor contenido de piridina o con otros aditivos, para lograr conservar la porfirina totalmente neutra.

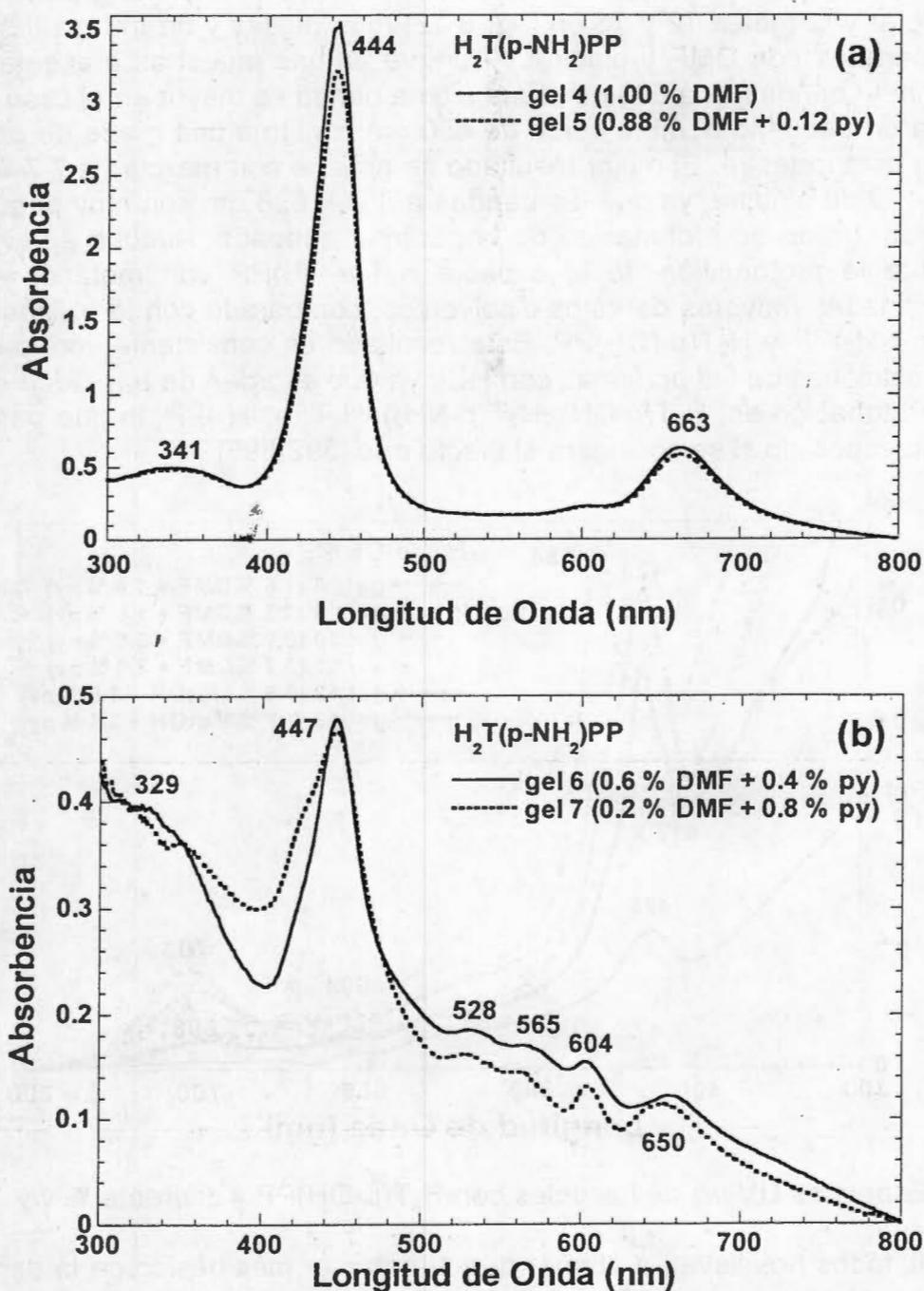


Figura 8.11. Espectros UV-vis de los geles con la especie $H_2T(p-NH_2)PP$ y diferente % v/v de DMF y piridina.

Analizando los espectros UV-vis de los xerogeles preparados con la especie $H_2T(p-OH)PP$ (Figure 8.12) observamos indicios de su protonación. Aunque de baja absorbencia, el espectro UV-vis del gel 8 no presenta indicios de protonación ya que su banda de Soret se localiza a 425 nm y no se observa banda Q_1 a 690 nm. Sin embargo, contrario a lo esperado el uso de una mayor cantidad de DMF en los geles 9, 10 y 11, parece tener poco efecto para inhibir la protonación de la especie $H_2T(p-OH)PP$. La presencia de bandas de Soret adicionales a 454 nm y bandas Q_1 a 703 nm confirman la existencia de la especie $H_4T(p-OH)PP^{2+}$ en los geles 9 y 10, y en menor concentración en el gel 11. En esta última muestra no se observa banda Q_1 , pero si una pequeña señal a 417 nm.

En los espectros de los geles preparados $H_2T(p-OH)PP$ y metanol y piridina se observa bandas de Soret y Q (geles 12 y 13 en Fig. 8.12) más nítidas y de mayor absorbencia que aquellos preparados con DMF y piridina. Aunque ambas muestras presentan bandas de Soret a 428 nm y bandas Q_1 a 698 nm, Esta última banda es mayor en el caso del gel 12, lo que aunado a un pequeño hombro cerca de 450 nm confirma una grado de protonación de la porfirina en esta muestra. El mejor resultado se obtiene con mezcla de 7.7 % de metanol (MetOH) y 2.4 % de piridina, ya que las bandas a 604 y 698 nm son muy pequeñas, lo que indican un ligero grado de protonación de la porfirina atrapada. Aunque se logra inhibir en aceptablemente la protonación de la especie $H_2T(p-OH)PP$ con metanol y piridina, se necesitan cantidades mayores de estos disolventes, comparado con lo utilizado con las las especies $H_2(p-NH_2)PP$ y $H_2T(p-NH_2)PP$. Este resultado es consistente con lo observado al realizar las titulaciones de las porfirinas con HCl, ya que el orden de basicidad decreciente o facilidad de protonación es: $H_2T(p-OH) > H_2T(p-NH_2) > H_2T(o-NH_2)PP$, lo que parece estar de acuerdo con lo esperado si se considera el efecto orto [592-595].

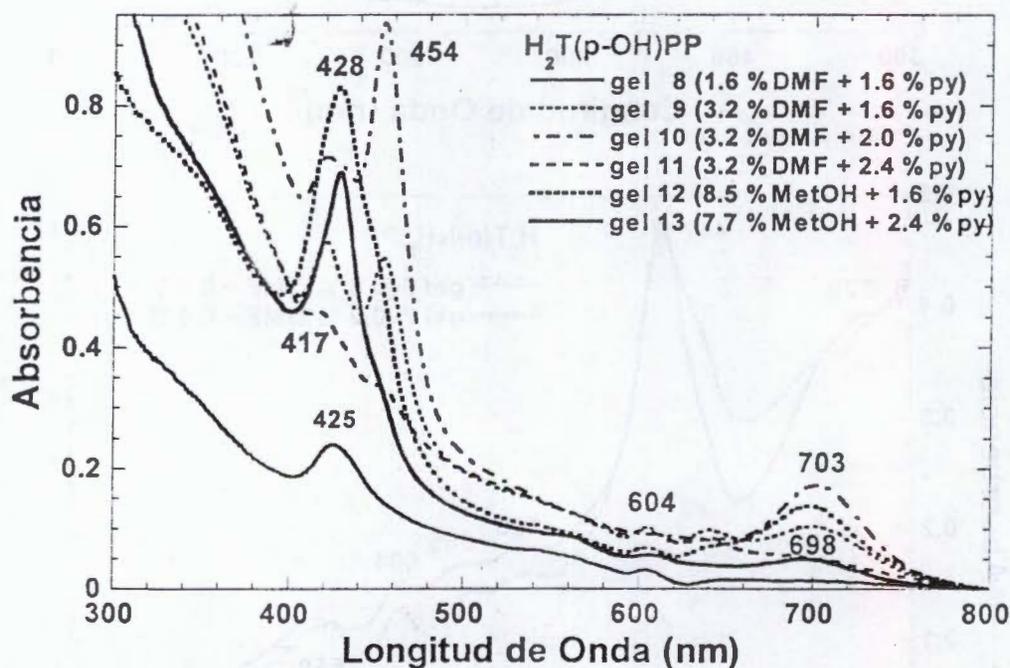


Figura 8.12. Espectros UV-vis de los geles con $H_2T(p-OH)PP$ y diferente % v/v de aditivos.

Estos resultados nos llevan a afirmar que el carácter más básico de la especie $H_2T(p-OH)PP$ se debe al efecto electroattractor que los grupos hidroxilo $-OH$ ejercen sobre los nitrógenos centrales del macrociclo (Fig 8.5 y geles 8 a 13), comparado con el que ejercen los grupos amino de la especie $H_2T(p-NH_2)PP$ (Fig. 8.6 y geles 4 a 7). Lo anterior, combinado

con el menor efecto estérico que ejercen esos sustituyentes localizados en el mismo plano molecular (fig. 8. 2) provocan que el acercamiento e interacción de los iones H_3O^+ al centro de la molécula sean más fáciles. Aunque los grupos $-NH_2$ de la especie $H_2T(o-NH_2)PP$, ejercen también efecto inductivo, su ubicación por arriba y abajo del plano molecular dificultan el acceso de los iones H_3O^+ u otras especies químicas al centro de la molécula.

Los resultados anteriores indican que la piridina es más eficiente como agente inhibidor del proceso de protonación de las porfirinas libres y sus complejos metálicos (capítulo VII). La piridina inhibe efectivamente la aproximación de especies como los iones H_3O^+ porque es capaz de coordinarse axialmente al catión central de los complejos porfirinicos y también puede ubicarse cerca de los hidrógenos centrales de las porfirinas libres (Figs. 8.13 a y b).

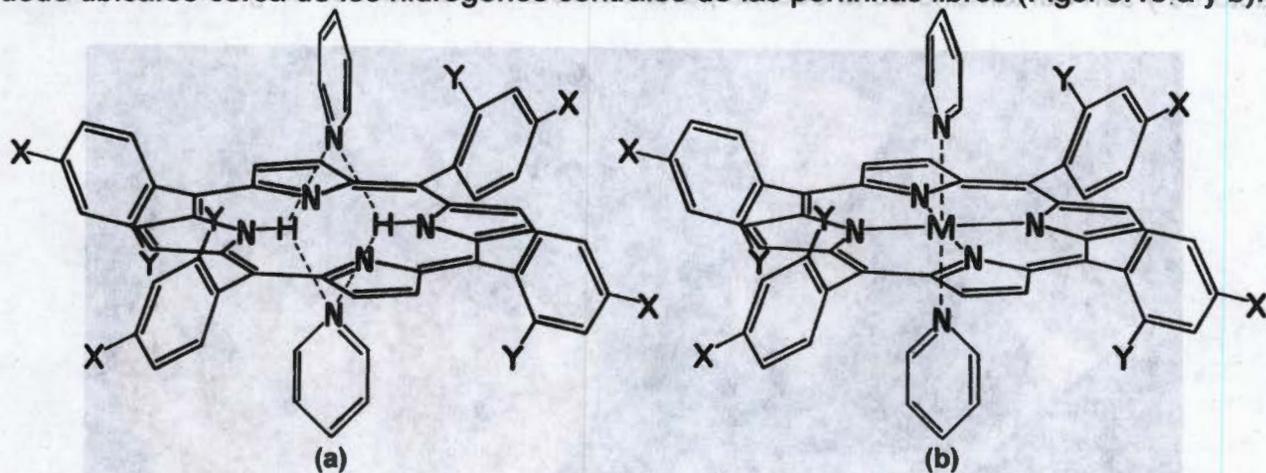


Figura 8.13. Posible coordinación axial de la piridina con los hidrógenos centrales de las bases libres de las porfirinas (a) ó de sus complejos metálicos (b).

Aunque se logró inhibir adecuadamente la protonación de las porfirinas en la mayoría de los geles preparados, la fluorescencia sólo se conserva, aunque modificada, en los xerogeles añejados y preparados con la especie $H_2T(o-NH_2)PP$ (Fig. 8.14).

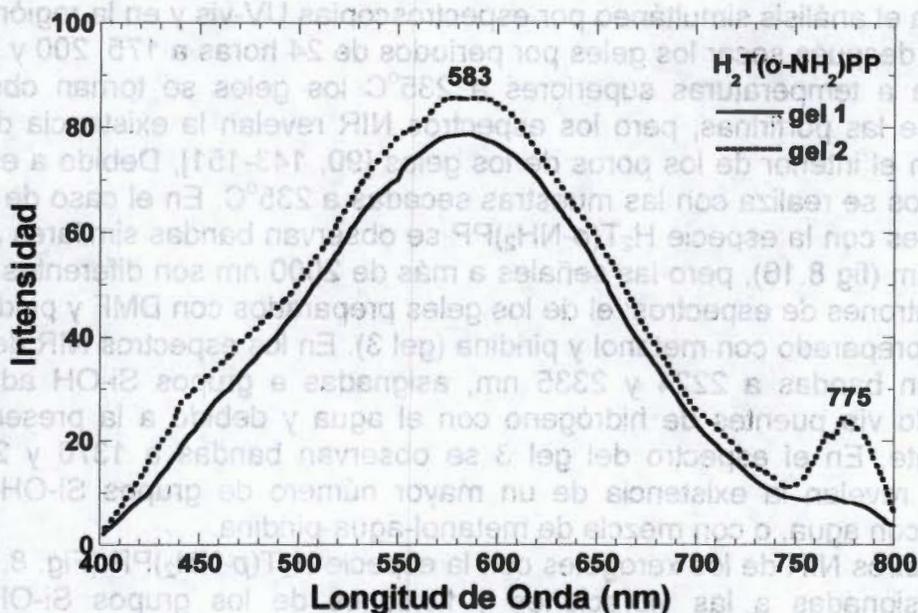


Figura 8.14. Espectros de emisión fluorescente ($\lambda_{exc} = 370$ nm) de los geles monolíticos preparados con la especie $H_2T(o-NH_2)PP$.

Las bandas observadas en el espectro de fluorescencia de la disolución de $H_2T(o-NH_2)PP$, localizadas 654 y 714 nm, son substituidas por una sola banda disminuida en intensidad y desplazada al azul (desplazamiento hipsocrómico) a 583 nm, cuando la especie se encuentra atrapa en los poros de gel de sílice. Esto puede se debe a la existencia de un ambiente químico y de polaridad adecuado para que ocurra la emisión fluorescente y en el que seguramente la especie $H_2T(o-NH_2)PP$ interacciona menos con la matriz del gel y/o tiende menos a formar agregados. En la imagen de la figura 8.15 se observa la fluorescente ($\lambda_{exc} = 370$ nm) de la especie $H_2T(o-NH_2)PP$ en los geles obtenidos, que son transparentes y resistentes, sobre aquellos preparados con DMF y piridina (los pequeños), no presentan fracturas y son del tamaño de la décima parte del volumen de la mezcla gelificante (V_f).

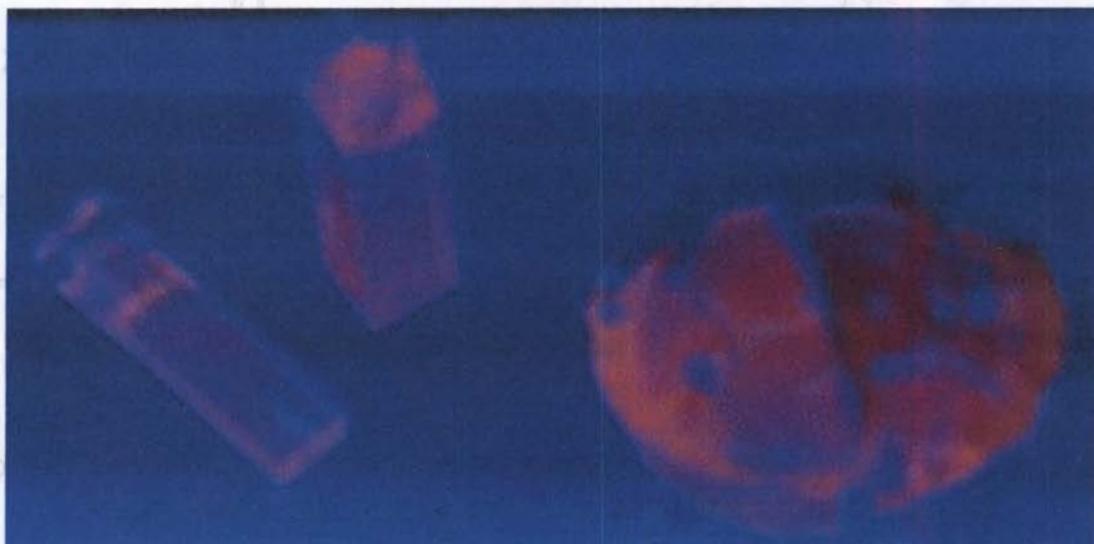


Figura 8.15. Aspecto y fluorescencia ($\lambda_{exc} = 370$ nm) de los xergeles de sílice con la especie $H_2T(o-NH_2)PP$ atrapada y con aditivos como DMF (izq), piridina (centro) y metanol (der).

Se realiza el análisis simultáneo por espectroscopias UV-vis y en la región del infrarrojo cercano (NIR) después secar los geles por períodos de 24 horas a 175, 200 y 235°C. Así se determinó que a temperaturas superiores a 235°C los geles se tornan oscuros por la degradación de las porfirinas, pero los espectros NIR revelan la existencia de disolventes remanentes en el interior de los poros de los geles [90, 143-151], Debido a esto el análisis de los espectros se realiza con las muestras secadas a 235°C. En el caso de los espectros NIR de los geles con la especie $H_2T(o-NH_2)PP$ se observan bandas similares a 1370, 1654, 1691 y 1896 nm (fig 8.16), pero las señales a más de 2000 nm son diferentes. Es decir que existen dos patrones de espectros: el de los geles preparados con DMF y piridina (geles 1 y 2) y el del gel preparado con metanol y piridina (gel 3). En los espectros NIR de los geles 1 y 2, se observan bandas a 2224 y 2335 nm, asignadas a grupos Si-OH adyacentes que interaccionando vía puentes de hidrógeno con el agua y debido a la presencia de DMF, respectivamente. En el espectro del gel 3 se observan bandas a 1376 y 2194 nm más intensas, que revelan la existencia de un mayor número de grupos Si-OH, adyacentes, interactuando con agua, o con mezcla de metanol-agua-piridina.

Los espectros NIR de los xergeles con la especie $H_2T(p-NH_2)PP$ (Fig. 8.17) presentan las bandas asignadas a las vibraciones y flexiones de los grupos Si-OH adyacentes interactuando con el agua localizados a 1368, 1658, 1694 y 1890 nm. En estos espectros también se observan las bandas a 2244 y 2335 nm debido a la presencia de DMF. En el espectro NIR del gel 6, preparado con 0.6 % de DMF y 0.4 % de piridina se observa una

banda muy pequeña a 2335 y otra muy intensa a 2195 nm, debidas a una pequeña cantidad de DMF remanente y a la existencia de un gran número de grupos Si-OH, adyacentes. Además, es precisamente el gel 6 el que presenta el menor grado de protonación de la especie $H_2T(p-NH_2)PP$ atrapada en su interior (Fig. 8.11b). Estos resultados indican que la existencia de mayor cantidad de especies iónicas durante el proceso de gelificación provoca la formación de matrices en las que la salida de disolventes es más difícil.

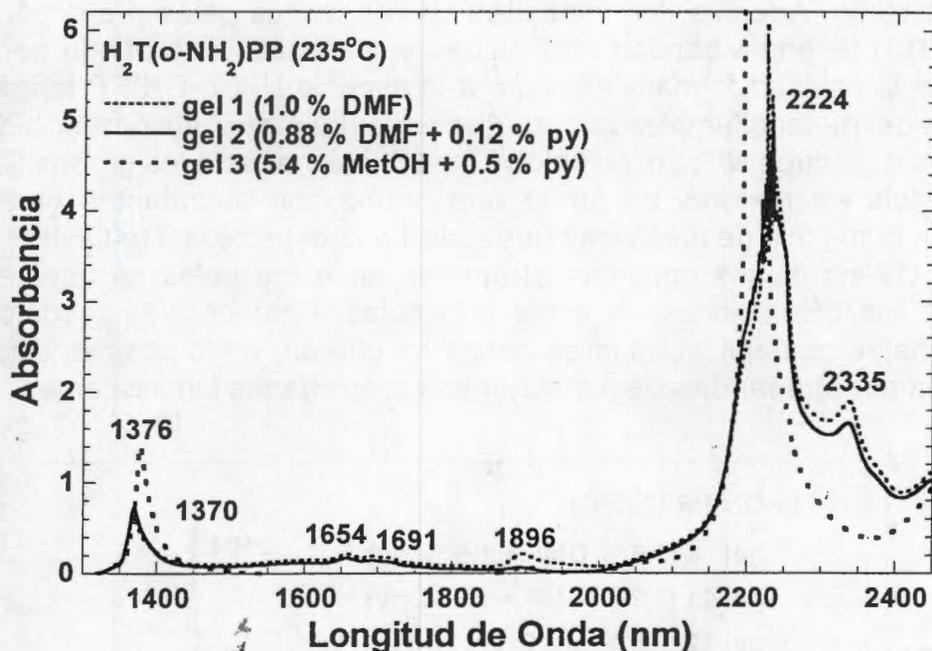


Figura 8.16. Espectros NIR de los geles preparados con $H_2T(o-NH_2)PP$ y secados a 235°C.

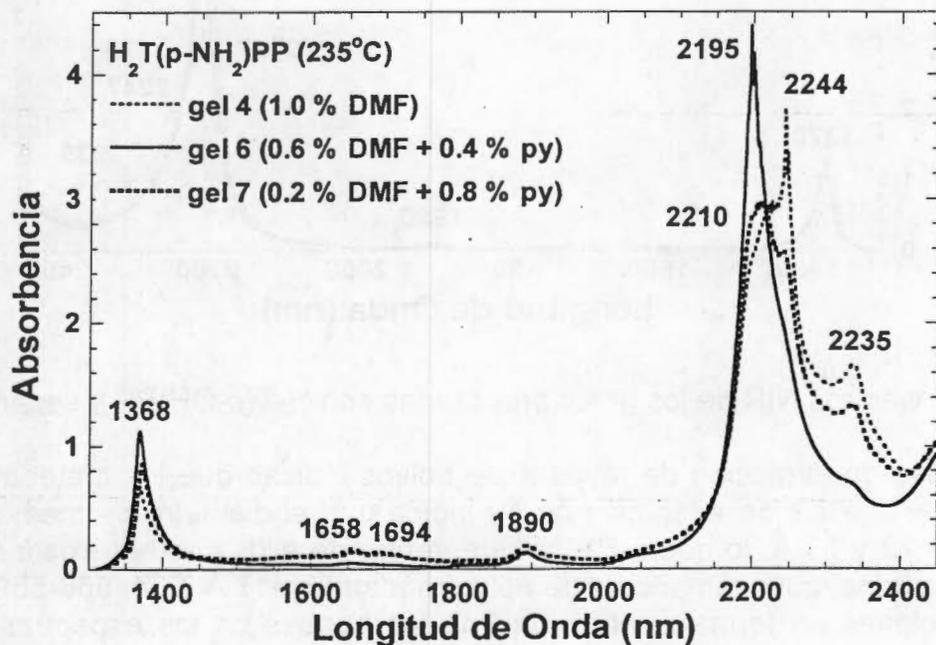


Figura 8.17. Espectros NIR de los geles preparados con $H_2T(p-NH_2)PP$ y secados a 235°C.

También existen dos patrones de bandas de los espectros NIR de los geles con la especie $H_2T(p-OH)PP$ (Fig. 8.18); aquellos preparados con DMF o con metanol. En los espectros NIR de los geles 8 a 11, preparados con mezclas de DMF y piridina, se observan las señales debidas a los grupos Si-OH adyacentes en 1370, 1900, 2247 y la debida a la DMF remanente en 2335 nm. Los espectros NIR de los geles 12 y 13, preparados con metanol y piridina presentan las bandas asignadas a los grupos Si-OH adyacentes que interactúan con agua en 1370 y a 2194 nm, cuya intensidad parece depender del volumen de metanol utilizado. Además, los espectros UV-vis de los geles preparados con metanol (geles 12 y 13) presentan bandas más nítidas y resueltas. Esto puede deberse a que en estas muestras la cavidad formada en torno a la especie $H_2T(p-OH)PP$ tenga una polaridad semejante a la del metanol empleado para disolverla. La mayor absorbancia de las bandas a 2194 nm en los espectros NIR de los geles 12 y 13, asignadas a los grupos Si-OH confirman que en presencia de metanol se forma una matriz con abundantes grupos Si-OH que interactúan con la mezcla de disolvente que rodea a la especie $H_2T(p-OH)PP$. Quizá por eso los espectros UV-vis de las porfirinas atrapadas en estos geles se asemejan más a los respectivos de las disoluciones de estas moléculas. Entonces, es recomendable que al preparar materiales con aplicabilidad en óptica se utilicen, en lo posible, disolventes en los que la molécula por atrapar despliegue mejor sus propiedades luminiscentes.

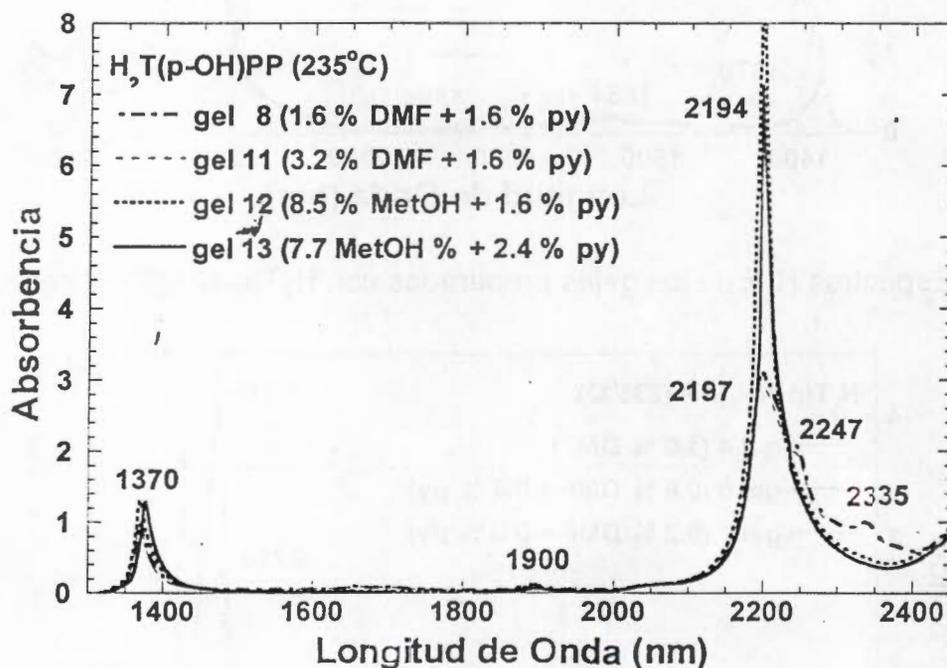


Figura 8.18. Espectros NIR de los geles preparados con $H_2T(p-OH)PP$ y secados a $235^{\circ}C$.

Los patrones de difracción de rayos X de polvos indican que los materiales obtenidos son amorfos y el análisis de adsorción de N_2 indica que el diámetro promedio de poros se encuentra entre 22 y 35 Å, lo que significa que dentro de ellos pueden existir de una a tres moléculas de porfirina, cuyo tamaño es de aproximadamente 17 Å [554, 556-559].

Las alteraciones en forma e intensidad de las bandas en los espectros UV-vis y de fluorescencia de las porfirinas atrapadas se deben al ambiente de confinamiento y diferente polaridad que prevalece en el interior de los poros de los xerogeles de sílice (Fig. 8.19). Esto significa que aunque las moléculas atrapadas absorben o emiten radiación en la región del

UV-vis, pero al parecer sus interacciones con la matriz del gel modifican sus transiciones electrónicas o bien la matriz absorber parte de las emisiones de las porfirinas.

Para concluir mencionamos que una vez sintetizadas las *meso*-tetrafenilporfirinas *orto* ó *para* sustituidas en los fenilos con los grupos $-NH_2$ y $-OH$ $H_2T(S)PP$, logramos atraparlas en xerogeles de sílice. Los mejores resultados se obtienen usando mezclas con piridina (py) como principal agente inhibidor de la protonación. Con las especies $H_2T(S)PP$ la DMF sirve principalmente disolvente y de agente de control de secado, que permite obtener xerogeles monolíticos resistentes y transparentes. Utilizando metanol permite obtener geles en los que las porfirinas despliegan mejor sus transiciones electrónicas, pero se requieren mayor volumen de el para resultados similares que con piridina y DMF.

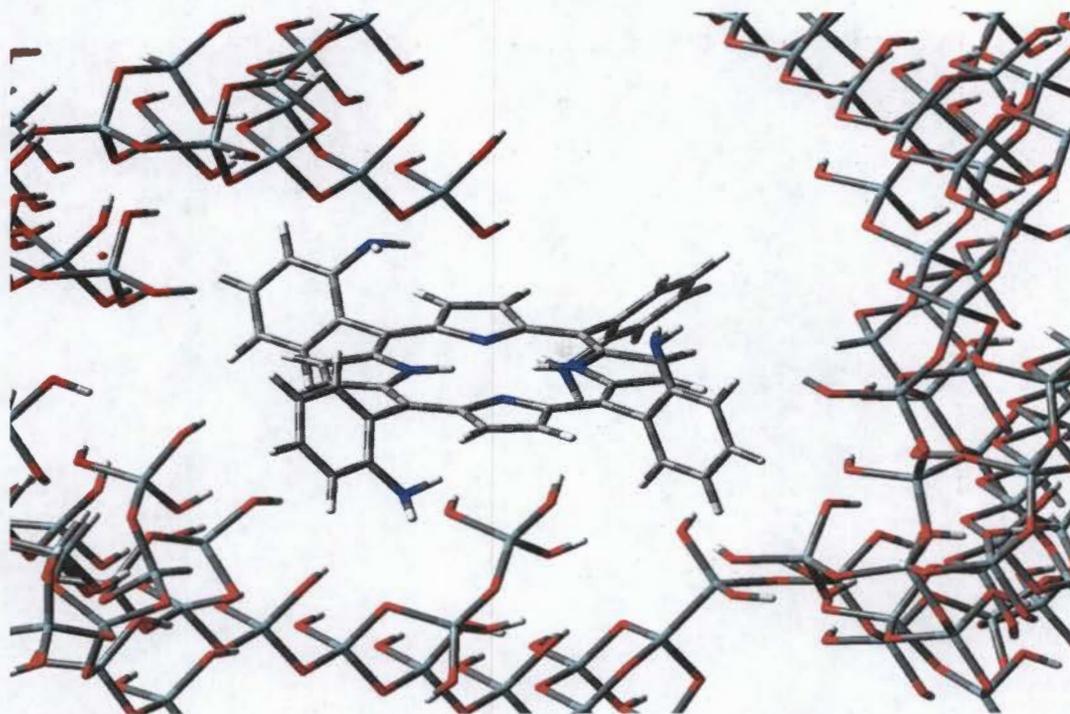


Figura 8.19. Situación hipotética de la especie $H_2T(o-NH_2)PP$ atrapada en xerogel de sílice.

La necesidad de cantidades diferentes de piridina para inhibir la protonación de las porfirinas sustituidas con grupos $-OH$ ó $-NH_2$ o dependiente de su ubicación espacial refleja el efecto de la estructura de la molécula atrapable en el método de inserción y en las características de la matriz que se forma en torno a ella. La localización por arriba y abajo del plano molecular de los grupos $-NH_2$ en la especie $H_2T(o-NH_2)PP$, inhibe su protonación y favorece la formación, a su alrededor, de una cavidad o poro del gel que no impide la emisión fluorescente de la porfirina, quizá porque la polaridad interna del poro es semejante a la del disolvente en que la especie $H_2T(o-NH_2)PP$ despliega eficientemente sus propiedades luminiscentes.

Finalmente indicamos que en todos los xerogeles obtenidos en esta tesis los macrociclos se encuentran atrapados de tal forma que no son extraíbles por la inmersión de los materiales en disolventes diversos y por períodos prolongados, quizá porque los diámetros de poro son muy similares a las dimensiones de las porfirinas solvatadas.

UV-vis, pero al parecer sus interacciones con la matriz del gel modifican sus transiciones electrónicas o bien la matriz absorbe parte de las emisiones de las porfirinas.

Para concluir mencionamos que una vez sintetizadas las meso-tetraetilporfirinas o por sus sustituidas en los fenilos con los grupos $-NH_2$ y $-OH$ $H_2T(2)PP$, logramos atravesar en xarogels de sílice. Los mejores resultados se obtienen usando mezclas con piridina (py) como principal agente inhibidor de la protonación. Con las especies $H_2T(2)PP$ la DMF sirve principalmente disolvente y de agente de control de acidez, que permite obtener xarogels monocólicos resistentes y transparentes. Utilizando metanol permite obtener éstos en los dos las porfirinas despiegan mejor sus transiciones electrónicas, pero se requieren mayor volumen de el para resultados similares que con piridina y DMF.

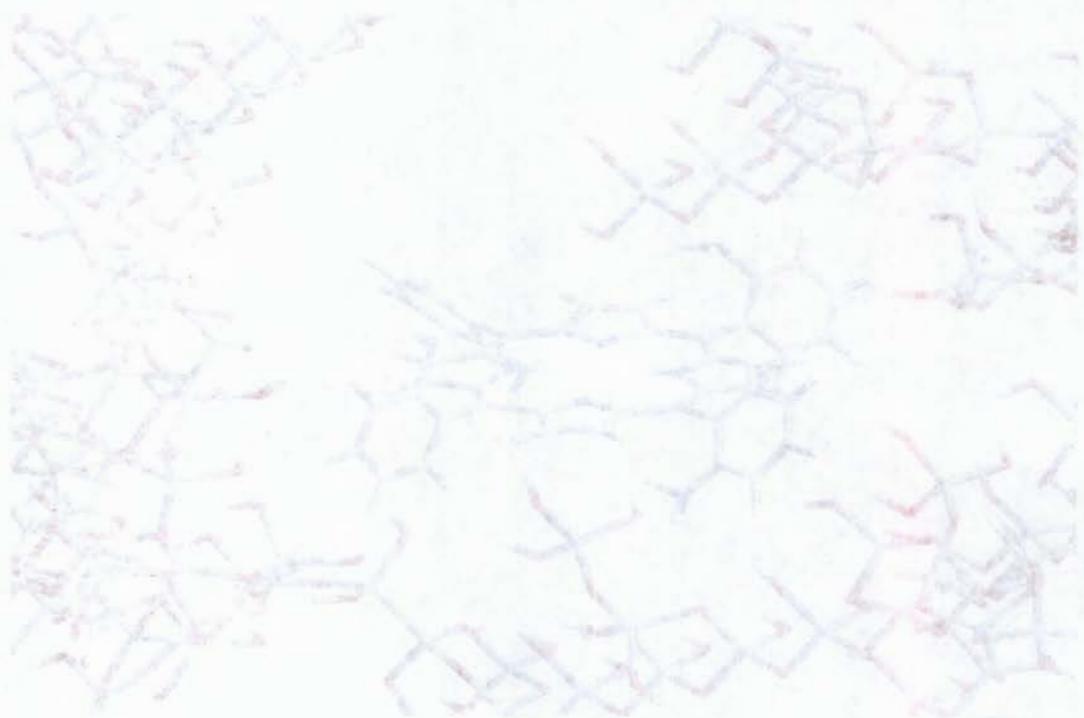


Figura 8.18 Situación hipotética de la especie $H_2T(2)PP$ atrapada en xerogel de sílice.

La necesidad de añadir diferentes de piridina para inhibir la protonación de las porfirinas sustituidas con grupos $-OH$ o $-NH_2$ o dependiente de su ubicación espacial refleja el efecto de la estructura de la molécula atrapada en el método de reacción y en las características de la matriz que se forma en torno a ella. La localización por arriba y abajo del plano molecular de los grupos $-NH_2$ en la especie $H_2T(2)PP$, inhibe su protonación y favorece la formación de una cavidad o poro del gel que no impide la emisión fluorescente de la porfirina, quizá porque la polaridad interna del poro es semejante a la del disolvente en que la especie $H_2T(2)PP$ despiega eficientemente sus propiedades luminiscentes.

Finalmente indicamos que en todos los xarogels obtenidos en esta tesis los macrociclos se encuentran atrapados de tal forma que no son extirpados por la inmersión de los materiales en disolventes diversos y por periodos prolongados, quizá porque los diámetros de poro son muy similares a las dimensiones de las porfirinas solvatadas.

CAPÍTULO IX:

CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS

9.1- Conclusiones Generales

1- Usando la especie (OH)AITSPc como *sonda* se determino que la mezcla en relación molar [TEOS:H₂O:HCl: (OH)AITSPc] = [1:19.6:10⁻³:3.8 x10⁻⁵ a 5.0 X10⁻⁴] permite obtener xerogeles monolíticos resistentes y transparentes. Con esta relación y aditivos como DMF, piridina y metanol, se logró atrapar y controlar la agregación de metalo ftalocianinas, MTSPc, y atrapar y controlar la protonación o desmetalación de porfirinas libres o sus complejos, H₂P y MP. Mediante el uso de DMF obtienen xerogeles más resistentes y transparentes.

2- La decoloración de los geles preparados con especies M(II)TSPc y la formación de dímeros μ -OXO en aquellos con especies (OH)M(III)TSPc ocurren más fácilmente en los poros del gel que en disolución. Esta alteración en la reactividad se debe a la mayor probabilidad de aproximación, coincidencia e interacciones entre moléculas atrapadas y con la matriz del gel, lo que puede servir para producir especies y analizar procesos que no ocurren fácilmente en disolución. Tal alteración de reactividad y propiedades fisicoquímicas deben considerarse al atrapar cualquier molécula en una matriz de óxido metálico, sobre todo si se pretende su aplicación en medicina, sensores o en óptica.

3- Los resultados de los experimentos con disoluciones alcalinas de (OH)M(III)TSPc confirmar la formación de dímeros μ -OXO en los geles. Experimentos similares con las M(II)TSPc confirman que la decoloración de los monolitos con estas especies es un proceso de degradación, favorecido por la DMF o un ligante que facilita adiciones nucleofílicas al mismo, incluso de radicales libres que se sabe pueden formarse en un gel fresco. Esto destaca la importancia de los ligantes axiales y que el O₂⁻ y OH⁻ no son las únicas especies responsables del proceso. La degradación de las especies MTSPc en disolución o en gel y la generación de oxígeno singulete, en la terapia fotodinámica (TFD), son procesos similares. Nuestros resultados y materiales pueden contribuir a su comprensión y servir de modelos en futuras investigaciones al respecto.

4- La piridina inhibe la desmetalación y protonación de las monotetrafenilporfirinas de lantánido, Ln(TPP)Ac.2S, atrapadas en gel de sílice. La intensidad de las bandas de Soret, las principales bandas NIR, las constantes de desmetalación (K_d), y el tamaño del poro formado en torno a las especies Ln(TPP)Ac.2S solvatada, siguen tendencias que son función del tamaño del lantánido. Esto sugiere la posibilidad de controlar el tamaño de los poros de la matriz de sílice. La abundancia de grupos S-OH en la superficie interna de los poros del gel afectan el proceso fluorescente de aquellas especies.

5- Los complejos de cobalto (II) de tetrafenilporfirinas sustituidas con grupos -OH ó -NH₂ pueden atraparse en gel de sílice usando aditivos como metanol, DMF, piridina o mezcla de ellos. La identidad y ubicación de tales sustituyentes afecta el procedimiento de atrapamiento. En estos geles la piridina inhiber la protonación, aumenta la solubilidad de los complejos de cobalto y parece propiciar la formación de uniones covalentes con el I gel.

6- El atrapamiento en sílice de porfirinas libres, *orto* o *para* sustituidas, H₂T(*o*, *p*-S)PP, es mejor usando DMF y piridina para inhibir la protonación. Las porfirinas *para*-sustituidas se protonan más fácilmente y requieren de mayor cantidad inhibidor que las *ortho*-sustituidas, debido al efecto inductivo de los grupos -OH ó -NH₂ sobre los hidrógenos centrales del macrociclo, y debido al menor efecto estérico que ejercen. La fluorescencia roja observada en las disoluciones de las porfirinas sintetizadas desaparece cuando se les atrapa en gel.

Solo se conserva en los geles preparados con la especie $H_2T(o-NH_2)PP$, debido a la menor interacción del macrociclo y la matriz de sílice.

7- Durante el proceso de atrapamiento de las especies macrocíclicas, el gel se forma en torno a la molécula solvata que interacciona con los grupos Si-OH de la matriz en formación. Debido a lo anterior el diámetro de poro promedio, el número de grupos Si-OH y seguramente la forma de la cavidad dependen de la identidad de la molécula atrapada. Los resultados de la presente investigación permitirán optimizar métodos de obtención de materiales con posibles aplicaciones en catálisis, óptica y medicina.

9.2- Perspectivas

Mezclas gelificantes con la relación $R = \eta_{H_2O}/\eta_{TEOS} = 19.6$ permiten obtener xerogeles transparentes y en los que se puede atrapar moléculas con importantes propiedades. Por lo que sugerimos aplicar la metodología de la presente tesis para diversificar el tipo de moléculas atrapadas y diseñar sistemas aplicables en óptica, catálisis, sensores y medicina. Para eso, la especie (OH)AITSPc puede ser la *sonda* que permita encontrar las condiciones de inserción en geles monolíticos de otros óxidos como TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , etc.

Las alteraciones en las absorciones y emisiones de las moléculas atrapadas en sílice se atribuyen a interacciones intermoleculares y con la matriz del gel, sobre todo con los Si-OH, principales responsables de la polaridad y pH en los poros. Por eso sugerimos preparar sistemas análogos con diferente población de grupos Si-OH, lo que puede lograrse atrapando macrocíclicos con diferentes sustituyentes polares, o preparando geles con la misma relación $R = \eta_{H_2O}/\eta_{alcóxido}$, pero combinando TEOS y alcóxidos *organosustituidos* como metil-*trietóxisilano*, dietil-*diétoxisilano*, etc. Así se dispondría de matrices de diferentes polaridades y pH que permitirán atrapar mayor variedad de moléculas. Se obtendrían geles con propiedades mejor definidas y en función del o los alcóxidos utilizados, pudiéndose establecer relaciones entre estructura del gel y pH o polaridad en los poros. Esto haría posible diseñar y optimizar materiales en base la identidad de la especie por atrapar, la cual va desde moléculas orgánicas hasta células, bacterias, virus, etc.

Los propiedades luminiscentes de los macrocíclicas atrapados en gel se conservan mejor cuando se disminuyen sus interacciones con la matriz de gel formado a su alrededor. Los resultados del *atrapamiento simple* de macrocíclicos revelan detalles importantes sobre las interacciones en el interior de los poros, pero creemos que las uniones covalentes matriz-molécula evitarán los movimientos e interacciones que inhiben el despliegue de las propiedades que la molécula presenta en disolución, lo que permitirá optimizar las propiedades de nuevos dispositivos sólidos. Lo anterior es posible utilizando macrociclos con sustituidos y alcóxidos funcionalizados como el 3-*aminopropiltriétoxisilano*, APTES, el 3-*isocioanatopropiltriétoxisilano*, IPTES, etc. Propiedades como el diámetro, número de grupos Si-OH y polaridad de los poros del gel dependen de la estructura de la molécula en torno a la que se forma, por eso sugerimos analizar el efecto del atrapamiento de moléculas de diferente polaridad sobre las propiedades de la matriz formada, lo que es crucial en sistemas ópticos, catalíticos y en sensores ácido-base, fotocromáticos, luminiscentes, etc.

La decoloración de los xerogeles con las M (II ó III)TSPc es un proceso de destrucción oxidativa del macrociclo, que involucra especies como $-OH^\cdot$, $-OR^\cdot$, $-O^\cdot$, sobre todo O_2^\cdot . Este fenómeno está estrechamente relacionado con la generación de oxígeno singulete por porfirinas o ftalocianinas en la terapia fotodinámica (TFD). Nuestros resultados pueden servir para entender mejor el mecanismo de acción de los fotosensibilizadores en tejidos diversos, como células de cáncer. Por ello, sugerimos continuar el estudio de la destrucción y generación de radicales libres con porfirinas y ftalocianinas en disolución, atrapadas o covalentemente unidas a geles diversos.

BIBLIOGRAFÍA:

- 1- J.J. Ebelmen, *Ann*, **1946**, 57, 331.
- 2- T. Graham, *J. Chem. Soc.* **1864**, 17, 318.
- 3- D. M. Roy, R. Roy, *Am. Mineral*, **1954**, 89, 957.
- 4- R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1969**, 52, 344.
- 5- R. K. Iler, *The Chemistry of silica*, Wiley, New York, **1955**.
- 6- W. Stober, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, 26, 62.
- 7- C. G. Tan, B. D. Bowser, N. Epstein, *J. Colloid Interface Sci.* **1987**, 118, 290.
- 8- E. Matijevic, *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, J. D. Mackenzie, D. R. Ulrich Eds, Wiley, New York, **1988**, p429.
- 9- J. Th. G. Overbeek, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1982**, 16, 17.
- 10- T. Sugimoto, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1987**, 28, 65.
- 11- E. A. Barringer, H. K. Bowan, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1982**, 65 C199.
- 12- B. Fegley, E. A. Barringer Jr, H. K. Bowan, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **1985**, 64, 1115.
- 13- A. Hardy, G. Gowda, T. J. McMahan, R. E. Raman, W. E. Rhine, H. K. Bowen, *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, J. D. Mackenzie, D. R. Ulrich Eds, Wiley, New York, **1988**, p407.
- 14- B. Fegley, E. A. Berringer Jr, *In Better Ceramics Through Chemistry*, C. J. Brinker, D. E. Clarke, D. R. Ulrich, Eds., Elsevier, New York, **1984**, Vol 32, p 187.
- 15- B. Fegley Jr., E. A. Barringer Jr, H. K. Bowan, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1984**, 67 C113.
- 16- H. W. Rauch Sr, L. R. McCreight, W. H. Sutton, *Ceramic Fibers and Fibrous Composite Materials*; Academic Press, New York, **1968**.
- 17- K. Kamiya, S. Sakka, Y. Tatemichi, *J. Mater. Sci.* **1980**, 15, 1765.
- 18- K. Susa, *Electrón. Lett.* **1982**, 18, 499.
- 19- E. M. Rabinovich, J. B. Mac Chesney, D. W. Johnson Jr, J. R. Simpson, B. W. Meagher, F. V. Mimarcello, D. L. Wood, E. A. Sigety, E. M. Vogel, *J. Non-Cryst Solids* **1984**, 63, 155.
- 20- C. Z. Carrol-Porczynski, *Advanced Materials*; Chemical Publishing Co.: New York, **1962**.
- 21- L. R. McCreight, H. W. Rauch Sr. W. H. Sutton, *Ceramic Fibers and Fibrous Composite Materials*; Academic Press, New York, **1965**
- 22- H. Dislich, P. Hinz, *J. Non-Cryst. Solids* **1982**, 48, 11.
- 23- H. Dislich, *J. Non-Cryst. Solids* **1983**, 73, 599.
- 24- H. Schroeder, *Opt. Acta* **1962**, 9, 249.
- 25- J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids* **1982**, 41, 1.
- 26- J. Wenzel, *Glass, Current Issues*; A. F. Wright, A. F. Dupuy, Eds.; Martinus Nijhoff: Dordrecht Netherlands, **1985**, p 224.
- 27- L. L. Hench, S. H. Wang, J. L. Nogues, *Multifunctional Materials*; R. L. Gunshor Ed.; SPIE; Bellingham, WA, **1988**; Vol. 878, p 76.
- 28- L. L. Hench, S. H. Wang, J. L. Nogues, Sol-Gel Processing of Large Silica Optics, *Multifunctional Materials*, R. L. Ggunshor, Ed Proceedings of 4th International Conference on Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites, Tucson, AZ, **1989**.
- 29- S. H. Wang, C. Campbell, L. L. Hench, *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*; L. L. Hench, D. R. Ulrich, Eds.; Wiley; New York, **1988**, p 145.

- 30- S. S. Kistler, *Nature*, **1931**, 127, 742.
- 31- J. Fricke, Ed. *Aerogels; Springer Proceedings in Physics*; Springer-Verlag: Heidelberg, **1986**; Vol. 6.
- 32- J. Phalippou, M. Prassas, J. Zarzycycki, *J. Non-Cryst. Solids*, **1982**, 48, 17.
- 33- B. E. Yoldas, *Bull. Am. Ceram. Soc.* **1975**, 54, 286.
- 34- L. L. Hench, D. R. Ulrich, Eds. *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*; Wiley; New York, **1984**.
- 35- C. J. Brinker, D. E. Clark, D. R. Ulrich, Eds. *Better Ceramics Through Chemistry*; Elsevier: New York, **1984**; Vol. 32.
- 36- L. C. Klein, *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes*; Noyes Publications: Park Ridge, NJ, **1988**.
- 37- C. J. Brinker, G. W. Sherer, *Sol-Gel Science*; Academic Press; New York, **1990**, Cap. I.
- 38- L. C. Klein, *Glass Ind.* **1981**, 14.
- 39- S. Sakka, K. Kamiya, *J. Non-Cryst. Solids* **1980**, 42, 403.
- 40- S. P. Mukherjee, *J. Non-Cryst. Solids*, **1980**, 42, 477.
- 41- R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*; Wiley: New York, **1979**.
- 42- P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press: Ithaca, NY, **1953**; capítulo IX.
- 43- J. Fricke, Capo; *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*; J. D. Mackenzie, D. R. Ulrich, Eds.; Wiley; New York, **1988**.
- 44- J. K. West, R. Nicles, G. La Torre, *Better Ceramics Through Chemistry II*; C. J. Brinker, D. E. Clark, D. R. Ulrich, Eds.; Materials Research Society; Pittsburgh, PA, **1988**; Vol. 121, p 219.
- 45- L. C. Klein, G. J. Garvey, *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, L. L. Hench, D. R. Ulrich, Eds.; Wiley: New York, **1984**; p 88.
- 46- R. D. Shoup, *Ultrasonic Processing of Advanced Ceramics*; J. D. Mackenzie, D. R. Ulrich, Eds.; Wiley; New York, **1988**, p 347.
- 47- M. D. Sacks, T. Y. Tseng, *J. Am. Ceram. Soc.* **1984**, 67, 532.
- 48- C. J. Brinker, G. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*; Academic Press: San Diego, **1990**.
- 49- L. C. Klein, *Sol-Gel Technology*; Noyes Publications: Park Ridge, NJ, **1988**.
- 50- J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Oxides in Progress in Solid State Chemistry*, **1988**, 18, 259.
- 51- C. Sanchez, C. J. Brinker, M. L. Mecartney, A. Cheetham, *Better Ceramics Through Chemistry, Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1994**, 346.
- 52- B. E. Yoldas, *J. Non-Cryst. Solids*, **1984**, 63, 145.
- 53- G. Orcel, L. L. Hench, I. Artaki, J. Jones, T. W. Zerda, *J. Non-Cryst. Solids*, **1988**, 105, 223.
- 54- L. L. Hench, G. Orcel, *J. Non-Cryst. Solids*, **1986**, 82, 1.
- 55- I. Artaki, T. Zerda, J. Jones, *J. Mater. Sci. Lett*, **1985**, 3, 493.
- 56- a) R. Roy, *Science*, **1987**, 238, 1664; b) G. F. Dutton, *Science*, **1990**, 249, 627.
- 57- I. Artaki, S. Sinha, A. D. Irwin, J. Jones, *J. Non-Cryst. Solids*, **1985**, 72, 391.
- 58- A. Aelion, A. Loebel, F. Eirich, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 5702.
- 59- H. Schmidt, A. Kaiser, M. Rudolph, A. Lentz, *Science of Ceramic Chemical Processing*, L. L. Hench, D. R. Ulrich, Eds; Wiley; New York, **1986**, p 87.
- 60- J. D. Mackenzie, *Science of Ceramic Chemical Processing*, L. L. Hench, D. R. Ulrich, Eds; Wiley; New York, **1986**, p 113.

- 61- R. K. Harris, C. T.G. Knight, W. E. Hull, *Soluble Silicates*; J. S. Falcone, Ed.; ACS Symposium Series No. 194; American Chemical Soc.; Washington, D. C. 1982; p 79.
- 62- V. G. Engelhardt, W. Altenburg, D. Hoebbel, W. Weiker, Z. Znorg, *Allgenines Journal der Chemie* 1977, 418, 43.
- 63- M. Prassas, L. L. Hench, *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, L. L. Hench, D. R. Ulrich, Eds. Wiley, New York, 1984, p 100.
- 64- G. Orcel, L. L. Hench, *J. Non-Cryst. Solids*, 1986, 79, 177.
- 65- W. G. Klemperer, S. D. Ramamurthi, *Better ceramics Through Chemistry III*; C. J. Brinker, D. E. Clark, D. R. Ulrich, Eds, Materials Research Society; Pittsburgh, PA, 1988, Vol. 121, p 1.
- 66- W. B. White, D. G. Minser, *J. Non-Cryst. Solids* 1986, 67, 177.
- 67- A. Bertoluzza, C. Fagnano, M. A. Morelli, M. Gugglielmi, *J. Non- Cryst. Solids* 1982, 48, 117.
- 68- R. K. Iler, *Soluble Silicates*, J. S. Falcone Ed.; Symposium Series No. 194, ACS American Chemical Society; Washington, D. C., 1982.
- 69- C. J. Brinker, K. D. Keefer, D. W. Scafer, C. S. Ashley, *J. Non-Cryst. Solids* 1982, 48, 47.
- 70- C. G. Swain, R. M. Estene Jr., R. H. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 1949, 71, 965.
- 71- K. D. Keefer, *Better ceramics Through Chemistry III*; C. J. Brinker, D. E. Clark, D. R. Ulrich, Eds, Materials Research Society; Pittsburgh, PA, 1984, Vol. 32, p 15.
- 72- T. W. Zerda, G. Hoang, *J. Non-Cryst. Solids*, 1989, 109, 9.
- 73- R. Damarauer, L. W. Burggraf, L. P. Davis, M. S. Gordon, *J. Am, Chem. Soc.* 1988, 110, 6601.
- 74- L. W. Burggraf, L. P. Davis, *Better Ceramics Through Chemistry II*; C. J. Brinker, D. E. Clark, D. R. Ulrich, Eds, Materials Research Soc.; Pittsburgh, PA, 1986, Vol. 73, p 529.
- 75- L. P. Davis, *Chem. Modif. Surf.* 1986, 1, 157.
- 76- A. Guinier, G. Fournet, *Small Angle Scattering of X-Rays*; Wiley: New York, 1955.
- 77- H. Brumberger Ed. *Small Angle X-Ray Scattering*; Gordon and Breach: New York, 1967.
- 78- K. D. Keefer, *Better Ceramic Through Chemistry II*; C. J. Brinker, D. E. Clarke, D. R. Ulrich, Eds.; Materials Research Society; Pittsburg, PA, 1986; Vol. 73, p 295.
- 79- A. C. Wriugh, *J. Non-Cryst. Solids* 1985, 76, 187.
- 80- D. W. Scheefer, J. E. Martin, P. W. Wiltzius, *Kinetics of Aggregation and Gelation*; F. Family, D. P. Landau, Eds.; North Holland: Amsterdam, Holanda, 1984, p 71.
- 81- C. J. Brinker, K. D. Keefer, D. W. Schaefer, R. A. Assink, B. D. Kay, C. S. Ashley, *J. Non-Cryst. Solids* 1984, 63, 45.
- 82- C. J. Brinker, G. W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids*, 1985, 70, 301.
- 83- M. D. Sacks, R. S. Sheu, *Science of Ceramic Chemical Processing*; L. L. Hench, D. R. Ulrich, Eds.; Wiley; New York, 1988; p 102.
- 84- M. Yamane, S. Inoue, A. Yasumori, *J. Non-Cryst. Solids* 1984, 63, 13.
- 85- S. Sakka, K. Kamiya, *J. Non-Cryst. Solids* 1980, 42, 403.
- 86- J. C. Debsikdar, *Adv. Ceram Mater.* 1986, 1, 93.
- 87- M. W. Colby, A. Osaka, J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids* 1986, 82, 37.
- 88- S. Sakka, K. Kamiya, *J. Non-Cryst. Solids* 1982, 48, 31.
- 89- M. Nogammi, Y. Moriya, *J. Non-Cryst. Solids* 1980, 37, 191.
- 90- F. Orgaz, H. Rawson, *J. Non-Cryst. Solids* 1986, 82, 57.
- 91- P. G. de Gennes, *Biopolymers*, 1968, 6, 715.
- 92- R. Zallen, *The Physics of Amorphous Solids*; Wiley ; New York, 1983; cap. 4.
- 93- D. Stauffer, a. Coniglio, M. Adam, *Adv. Polym. Sci.* 1982, 44, 103.

- 94- J. Zarzycki, *Science of Ceramic Chemical Processing*; L. L. Hench, D. R. Ulrich, Eds.; Wiley; New York, 1986, p 21.
- 95- B. Benoit, W. H. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature*; Freeman and Company, New York, 1982,
- 96- T. A. Witten Jr., L. M. Sander, *Phys. Rev. Lett.* 1981, 47, 1400.
- 97- T. A. Witten Jr., M. E. Cates, *Science* 1986, 232, 1607.
- 98- K. D. Keefer, *Science of Ceramic Chemical Processing*; L. L. Hench, D. R. Ulrich, Eds.; Wiley; New York, 1983, p 131.
- 99- R. K. Iler, *Science of Ceramic Chemical Processing*; L. L. Hench, D. R. Ulrich, Eds.; Wiley; New York, 1986; p 3.
- 100- G. Orcel, R. W. Gould, L. L. Hench, *Better ceramics Through Chemistry III*; C. J. Brinker, D. E. Clark, D. R. Ulrich, Eds, Materials Research Society; Pittsburgh, PA, 1986, Vol. 73, p 277.
- 101- C. G. Swain, R. M. Estene Jr., R. H. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 1949, 71, 965.
- 102- A. C. Pierre, *Proceedings of 4th International Conference on Ultrastructure Processing of Ceramic, Glasses, and Composites*; Tucson, AZ, 1989.
- 103- B. Himmel, Th, Gerber, H. Burger, *J. Non-Cryst. Solids* 1987, 91, 122.
- 104- J. K. West, S. Wallace, L. L. Hench, C. R. Lishawa, Quantum Calculations on Sol-Gel Silica Structure. *Proceedings of 4th Ultrastructure Processing of Ceramic, Glasses and Composites*, Tucson, AZ, 1989.
- 105- G. Orcel, R. W. Gould, L. L. Hench, *Better Ceramics Through Chemistry II*; C. J. Brinker, D. E. Clark, D. R. Ulrich, Eds, Materials Research Society; Pittsburgh, PA, 1986, Vol. 73, p 289.
- 106- L. W. Kelts, N. J. Effinger, S. M. Molpoder, *J. Non-Cryst. Solids*, 1986, 83, 353.
- 107- T. W. Zerda, I. Artaki, J. J. Jonas, *J. Non-Cryst. Solids*, 1986, 81, 365.
- 108- B. E. Yoldas, *J. Mater. Sci.* 1986, 21, 1087.
- 109- Z. Z. Vysotskii, D. N. Strazhesko, *Adsorption and Absorbents*; D. N. Strazhesko Ed.; Wiley, New York, 1973; No. 1, p 55.
- 110- C. Okkers, *Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts*; B. G. Linsed Ed.; Academic Press; New York, 1970; p 213.
- 111- C. Okkers, J. H. De Boer, *Reactivity of Silica*; J. H. de Boers Ed.; Elsevier; Amsterdam, 1980; p120.
- 112- B. S. Z. Girgis, *Phys. Chem.* 1973, 83, 75.
- 113- J. K. West, R. Nicles, G. LaTorre, *Better Ceramics Through Chemistry III*; C. J. Brinker, D. E. Clark, D. R. Ulrich, Eds, Materials Research Society; Pittsburgh, PA, 1988, Vol. 121, p 219.
- 114- J. Dumas, J. F. Quinson, C. Bovier, S. Baza, J. Serughetti, *J. Non-Cryst. Solids* 1986, 82, 220.
- 115- R. B. Keey, *Drying, Principles and Practice*; Pergamon Press; New Cork, 1972.
- 116- G. W. Scherer, *Proceedings of 4th Ultrastructure Conference*, Tucson, AZ; Wiley: New York, 1989.
- 117- T. Kawaguchi, J. Jura, N. Taneda, H. Hishikura, Y. Kokubu, *J. Non-Cryst. Solids* 1986, 82, 50.
- 118- R. K. Dwivedi, *J. Mater. Sci. Lett.* 1986, 5, 373.
- 119- H. H. Macey, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 1942, 41, 73.
- 120- M. J. R. Wilson, L. L. Hench, *Real Time Monitoring of Silica Gel Drying Behavior, Proceedings of 4th Ultrastructure Conference*, Tucson, AZ; Wiley: New York, 1989.

- 121- S. Wallace, L. L. Hench, *Better ceramics Through Chemistry III*; C. J. Brinker, D. E. Clark, D. R. Ulrich, Eds, Materials Research Society; Pittsburgh, PA, 1988, Vol. 121, p 335.
- 122- T. M. Shaw, *Better Ceramics, Through Chemistry II*; C. J. Brinker, D. E. Clark, D. R. Ulrich, Eds., Materials Research Society; Pittsburgh, PA, 1986; Vol. 73, p 215.
- 123- M. Fortes, M. R. Okos, *Advances in Drying*; Mujumdar Ed.; Hemisphere: New York, 1980; Vol. 1, p 119.
- 124- S. Wallace, L. L. Hench, *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*; J. D. Mackenzie, D. R. Ulrich, Eds.; Wiley; New York, 1988; p 873.
- 125- K. Klein, A. C. Zettlemoyer, *J. Colloid Interface Sci.* 1977, 58, 216.
- 126- W. Vasconcelos, R. T. DeHoff, L. L. Hench, *Proceedings of 4th Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, Tucson, AZ, 1989.
- 127- K. Susa, I. Matsuyama, S. Saton, T. Sukanuma, *J. Non-Cryst. Solids* 1986, 79, 165.
- 128- L. R. Snyder, J. W. Ward, *J. Phys. Chem.* 1966, 70, 3941.
- 129- G.J. Young, *J. Colloid. Sci.* 1958, 13, 67.
- 130- R. S. McDonald, *J. Phys. Chem.* 1958, 62, 1168.
- 131- M. L. Hair, *Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry*, Dekker: New Cork, 1967.
- 132- K. Sousa, I. Matsuyama, S. Saton, T. Sukanuma, *J. Non-Cryst Solids* 1986, 79, 165.
- 133- T. A. Gallo, L. C. Klein, *J. Non-Cryst. Solids* 1986, 62, 198.
- 134- T. A. Gallo, C. J. Brinker, L. C. Klein, G. W. Scherer, *Better Ceramics Through Chemistry*, C. J. Brinker, D. E. Clark, D. R. Ulrich, Eds.; Materials Research Society; Elsevier: New Cork, 1985; p 85.
- 135- C. J. Brinker, E. P. Roth, D. R. Tallant, G. W. Scherer, *Science of Ceramic Chemical Processing*; L. L. Hench, D. R. Ulrich Eds.; Wiley: New York, 1986; p 37.
- 136- a) V. Gottardi, M. Guglielmi, A. Bertolugza, C. Fagnano, M. A. Morelli, *J. of Non-Cryst. Solids* 1982; b) 48, 117; 1984, 63, 71.
- 137- J. Frenkel, *J. Phys.* 1945, 9, 385.
- 138- G. W. Scherer, *J. Am. Ceram. Soc.* 1977, 60, 236.
- 139- D. M. Krol, C. A. M. Mulder, J. G. van Lierop, *J. Non-Cryst. Solids* 1986, 86, 241.
- 140- C. J. Brinker, R. J. Kirkpatrick, D. R. Tallant, B. Bunkez, B. Montez, *J. Non-Cryst Solids* 1988, 99, 418.
- 141- a) C. A. M. Mulder, A. A. Damin, J. G. van Lierop, *J. Non-Cryst. Solids* 1987, 93, 387; b) 1987, 95/96, 303.
- 142- P. K. Backman, P. Geittner, E. Krafizynk, H. Lydtin, G. Romanowski, *Ceram. Bul.* 1989, 68(10), 1826.
- 143- J. H. Anderson Jr., K. A. Wickersheim, *Surf. Sci.* 1964, 2,252.
- 144- J.B. Peri, *J. Phys. Chem.* 1966, 70, 2937.
- 145- H. A. Benesi, A. C. Jones, *J. Phys. Chem.* 1957, 63, 179.
- 146- D. L. Wood, E. M. Rabinovich, *J. of Non-Cryst. Solids* 1986, 82,171.
- 147- N. W. Cant, L. H. Little, *Can. J. Chern.* 1964, 42, 802.
- 148- M. L. Hair, I. D. Chapman, *J. Am. Ceram. Soc.* 1966, 49, 651.
- 149- T. H. Elmer, I. D. Chapman, M. E. Nordberg, *J. Phys. Chem.* 1962, 66, 1517.
- 150- M. R. Basila, *J. Chem. Phys.* 1961, 35, 1151.
- 151- V. Y. Davydov, Zhuravelev, A. V. Kiselev, *Trans. Faraday Soc.* 1964, 60, 2254.
- 152- M.F. Becthold, R. D. Vest, L. Plambeck, *J. of Am. Chem. Soc.*, 1968, 90, 459.
- 153- G. Orcel, L.L. Hench, *Better Ceramics through Chemistry II* C. J. Brinker, D.E. Clark, D. R Eds; . Ulrich, *Mat. Res. Society*, Noryh-Holland, New York; 1986, Vol. 73, p 717.
- 154- D. R. Ulrich, *Amer. Ceram. Soc. Bull*, 1985, 64, 1444.

- 155- D. C. Bradley, R. C. Merhotra, D. P. Gaur, *Metal Alkoxides*, Acad. Press, London, 1978.
- 156- C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau, *J. of Non-Cryst. Solids* 1988, 100, 65.
- 157- J. Livage, M. Henry, *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, Edited by J. D. Mckenzie and D. R. Ulrich, Wiley, New York 1988.
- 158- C. Alquier, M. T. Vandenborre, M. Henry, *J. of Non-Cryst. Solids* 1986, 79, 383.
- 159- I.D. Varma, R.C. Mherotra, *J. Chem. Soc.*, 1960, 2966.
- 160- J.C. Pouxviel, J.P.Boilot, J.C. Boloel, J.Y. Lallemand, *J. Non-Cryst. Solids*, 1987, 89, 345.
- 161- S. Braun, S. Shtelzer, S. Rapoport, D. Avnir, M. Ottolenghi, *J. Non-Cryst. Solids* 1992, 147&148, 739.
- 162- L. M. Ellerby, C. R. Nishida, F. Nishida, A. Y. Stacey, B. Dunn, J. S. Valentine, J. I. Zink, *Science*, 1992, 255, 1113.
- 163- J. Livage, J. Y. Barreau, J. M. Da Costa, *Sol Gel Optics III*, 1994, 2288, 493.
- 164- E. J. A. Pope, *J. Sol-Gel Sci. and Technol.*, 1995, 4, 225.
- 165- E. J. A. Pope, K. Braun, C. M. Petersen, *J. Sol-Gel Sci. and Technol.*, 1997, 8, 635.
- 166- R. Camprostrini, G. Carturan, R. Caniato, A. Piovan, R. Filippini, G. Innocenti, E. M., *J. Sol-Gel Sci. and Tech.* 1996, 7, 87.
- 167- M. R. Peralta-Pérez, G. Saucedo-Castañeda, M. Gutierrez-Rojas, A. Campero, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2001, 20, 105.
- 168- J. Livage, *Sci. Paris, Serie II b*. 1996, p 417.
- 169- D. Avnir, *Acc. Chem. Res.* 1995, 28, 328.
- 170- B. Dunn, J. I. Zink, *J. Mater. Chem.* 1991, 1, 903.
- 171- D. Levy, R. Resisfeld, D. Avnir, *Chem. Phys. Letts*, 1984, 109, 593.
- 172- R. Campostini, G. Carturan, M. Ferrari, M. Montagna, O. Pilla, *J. Mater. Res*, 1992, 7, 745.
- 173- V. R. Kaufman, D. Avnir, R. Reisfield, *J. Non-Cryst. Solids* 1988, 99, 379.
- 174- J. C. Pouxviel, B. Dunn, J. I. Zink, *J. Phys. Chem.* 1989, 93, 2134.
- 175- C. Rottman, D. Avnir, *J. Non-Cryst. Solids* 1990, 122, 107.
- 176- C. Rottman, M. Ottolenghi, R. Zusman, O. Lev, M. Smith, G. Gong, M. L. Kagan, D. Avnir, *Matter. Lett.* 1992, 13, 293.
- 177- L. M. Ellerby, C. R. Nashida, F. Nashida, S. A. Yamanaka, B. Dunn, J. Valentine, J. I. Zink, *Science* 1992, 255, 1113.
- 178- U. Narang, P. N. Prasad, F. V. Bright, K. Ramanathan, N. D. Kumar, B. D. Malhotra, M. N. Kamalasanan, S. Chandra, *Anal. Chem.* 1994, 66, 3139.
- 179- K. E. Chung, E. H. Lan, M. S. Davidson, B. Dunn, J. S. Valentine, J. I. Sink, *Anal. Chem.* 1995, 34, 1505.
- 180- F. Nashida, J. M. McKiernan, B. Dunn, J. I. Zink, C.J. Brinker, A. J. Hurd, *J. Am. Ceram. Soc.* 1995, 78, 1640.
- 181- V. R. Kaufman, D. Avnir, *Langmuir* 1986, 2, 717.
- 182- K. Matsui, T. Nakasawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1990, 63, 11.
- 183- K. Matsui, T. Nakasawa, H. Morisaki, *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 976.
- 184- R. C. Chambers, Y. Haruvy, M. A. Fox, *Chem. Mater.* 1994, 6, 1351.
- 185- K. Kalayanasundaram, J.K. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 2039.
- 186- A. Nakajima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1971, 44, 3272.
- 187- K. Matsui, M. Tomonaga, Y. Arai, H. Satoh, M. Kyoto, *J. Non-Cryst. Solids* 1994, 169, 295.
- 188- C. Rottman, G. S. Grader, Y. De Hazan, D. Avnir, *Langmuir*, 1996, 12, 5505.
- 189- C. Reichardt, *Chem. Rev. (Washington D. C.)* 1994, 94, 2319.
- 190- K. Mozawa, K. Matsui, *Bull Chem. Soc. Jpn.* 1997, 70(9), 2335.

- 191- J. E. Lee, S. S. Saavedra, *Anal. Chim. Acta* 1994, 285, 265.
- 192- J. Klafter, J. M. Drake, *Molecular Dynamics in Restricted Geometries*, Wiley, New York, 1989.
- 193- F. N. Castellano, T. A. Heimer, M. T. Tandhasetti, G. Meyer, *J. Chem. Mater.* 1994, 6, 1041.
- 194- R. Gvishi, U. Narang, F. V. Bright, P. N. Prasad, *Chem. Mater.* 1995, 7, 1703.
- 195- G. Weber, *Fluorescence and Phosphorescence Analysis*, Hercules, D., Ed.; Wiley: New York, 1966.
- 196- R. Winter, D. W. Hua, X. Song, W. Mantulin, J. J. Jonas, *J. Phys. Chem.* 1990, 94, 2706.
- 197- A. J. Lees, *Comments Inorg. Chem.* 1995, 17, 319.
- 198- M. S. Wrighton, D. L. Morse, *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96, 998.
- 199- J. McKiernan, J. C. Pouxviel, B. Dunn, J. I. Zink, *J. Phys. Chem.* 1989, 93, 2129.
- 200- S. D. Hanna, B. Dunn, J. I. Zink, *J. Non-Cryst. Solids* 1994, 167, 239.
- 201- J. Saltiel, A. S. Waller, D. F. Sears, E. A. Hoburg, D. M. Zeglinski, D. H. Waldeck, *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 10689.
- 202- M. Ueda, H. -B. Kim, T. Ideda, K. Ichimura, *J. Non-Cryst. Solids* 1993, 163, 125.
- 203- M. Ueda, H. -B. Kim, K. Ichimura, *Chem. Mater.* 1994, 6, 1771.
- 204- U. Narang, F. V. Bright, *Chem. Mater.* 1996, 8, 1410.
- 205- M. Ueda, H. B. Kim, T. Ideda, K. Ichimura, *J. Mater. Chem.* 1995, 5, 889.
- 206- D. Levy, S. Einhorn, D. Avnir, *J. Non-Cryst. Solids* 1989, 113, 137.
- 207- D. Preston, J. C. Pouxviel, T. Novison, W. C. Kaska, B. Dunn, J. I. Zink, *J. Phys. Chem.* 1990, 94, 4167.
- 208- M. Ueda, H.-B. Ueda, K. Ichimura, *J. Mater. Chem.* 1994, 4, 883.
- 209- S. A. Yamanaka, J. I. Zink, B. Dunn, *Proc. SPIE* 1992, 375.
- 210- J. Biteau, F. Chaput, J. B. Boilot, *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 9024.
- 211- T. Fujii, H. Yamamoto, K. Oki, *J. Mater. Chem.* 1994, 4, 635.
- 212- A. Slama-Schwork, M. Ottolenghi, D. Avnir, *Nature* 1992, 355, 240.
- 213- F. N. Castellano, G. J. Meyer, *Prog. Inorg. Chem.* 1997, 44, 167.
- 214- N. K. Rama, M. T. Anderson, C. J. Brinker, *Chem. Mater.* 1996, 8, 1684.
- 215- F. H. Dickey, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 1949, 35, 227.
- 216- B. C. Dave, B. Dunn, J. S. Valentine, J. I. Zink, *ACS Symp. Ser.* 1996, 622, 351.
- 217- J. M. Miller, B. Dunn, J. S. Valentine, J. I. Zink, *J. Non-Cryst. Solids*, 1996, 202, 279.
- 218- A. B. P. Lever, *Advances Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, 1965, 7, 27;
- 219- F. H. Moser, A. L. Thomas, *The Phthalocyanines*, CRC, press Inc., Boca Raton, Florida, 1983, 1:127.
- 220- C. C. Leznoff and A. B. P. Lever, *Phthalocyanines Properties and Applications*, Edited by C. C. Leznoff and A. B. P. Lever, VCH Publishers, Inc., New York, USA, vol I, 1989; vol II, 1993; vol III, 1993, vol IV, 1996.
- 221- R.P. Linstead, *J. Chem. Soc.*, 1934, 1016.
- 222- C.E. Dent, R. P. Linstead, A.R. Lowe, *J. Chem. Soc.*, 1934, 1033.
- 223- M. Robertson, I. Woodward, *J. Chem., Soc.* 1936, 195.
- 224- M. Robertson, I. Woodward, *J. Chem. Soc.*, 1940, 36
- 225- B. D. Berezin, *Russ. J. of Inorg. Chem.* 1962, 11, 7
- 226- D.D. Eley, *Nature*, 1948, 20, 4125.
- 227- P.E. Fielding, A.G. MacKay, *Aust. J. Chem.*, 1964, 17, 750.
- 228- J.P. Linsky, T.R. Paul, *Inorg. Chem*, 1980, 19, 3131.
- 229- J.H. Weber, D.H. Busch, *Inorg. Chem.* 1965, 4, 469.
- 230- J.H. Weber, D.H. Busch, *Inorg. Chem.* 1965, 4, 472.

- 231- J. Zagal, R. K. Sen, E. Yeager, *J. Electroanal. Chem.*, **1977**, 88 , 213.
- 232- O. Schneider, M. Hanack, *Angew. Chem.* **1980**, 5, 19.
- 233- C.J. Schramm, R.P. Scaringe, *J. of Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 6702.
- 234- B. M. Hoffman, J.A. Ibers. *Acc. Chem. Res.* **1983**, 16, 15.
- 235- J. Martinsen, R.L. Greene, S.M. Palmer, B.M. Hoffman., *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**,105, 677.
- 236- M. Hanack, *Organische Chemie*, **1987**, 2, 75.
- 237- P.A. Barret, C.E. Dent, R.P. Linstead, *J. Chem. Soc.*, **1936**, 1712.
- 238- I.S. Kirin, P.N. Moskalev, Y.A.Makashev, *Russ. J. of Inorg. Chem.* **1965**, 10, 1065.
- 239- I.S. Kirin, P.N. Moskalev, N. V. Ivannikova, *Russ. J. of Inorg. Chem.*, **1967**,12, 944.
- 240- I.S. Kirin, A. B. Kolyadin, P.N. Moskalev, *Russ. J. of Inorg. Chem.*, **1971**, 16, 1455.
- 241- F. Lux, D. Demf, D. Gaw, *Angew. Chem. Internt*, **1968**, 10, 819.
- 242- I.S. Kirin, P.N. Moskalev, *Russ. J. of Phy. Chem.*, **1972**, 46,1019.
- 243- N. Moskalev, A.I. Almova, *Russ. J. of Inorg. Chem.*, **1975**, 20, 474.
- 244- I.S. Kirin, P.N. Moskalev, *Russ. J. of Inorg. Chem.*, **1971**, 1.
- 245- K. Kasuga, M.Tsutsui, *J. Coord. Chem*, 11(1981), 177.
- 246- M.M. Nicholson, R.V. Galiardi, *Gov. Rep. Announce (U.S.)*, **1977**, 112, 77.
- 247- M.M. Nicholson, F.A. Pizarello, *J. Electrochem. Soc.*, **1979**, 1490.
- 248- K. M. Smith, *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Academic Press, New York, **1978**.
- 249- D. Dolphin, "*The Porphyrins, Physical Chemistry*", Part A and B, Ed. Academic Press, New York, **1979**.
- 250- P. Hambright, *Coord. Chem. Rev.*, **1971**, 6, 247.
- 251-J.L. Hoard, *Science*, **1971**, 174, 1295.
- 252- H. Fischer, A. Stern, *Die Chemie des Pyrrols II. Band. Pyrrolfarbstoffe*, 2. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1940.
- 253- A. Treibs, *Das Leben und Wirken von Hans Fischer*, Hans Fischer-Gesellschaft, Munchen, **1971**.
- 254- A. Treibs, *Ann. Chem.*, **1969**, 115, 728.
- 255- E.B. Fleischer, D. L'Avallle, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 1132.
- 256- T.S. Srivastava, E.B. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 5518.
- 257- J. W. Buchler, K. Rohbock, *J. Organometal. Chem.*, **1974**, 65, 223.
- 258- M. Tsutsui, M. Ichakawa, F. Vohwinkel, K. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, 88, 854.
- 259- D. Ostfeld, M. Tsutsui, C. P. Hrung, D.C. Conway, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 2548
- 260- M. Tsutsui, C. P. Hrung, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 5777
- 261- W De W. Horrocks Jr., D. P. Wong, R. Venteicher, *J. Am.Chem. Soc.* **1974**, 96, 7149.
- 262- F. Lux, D. Dempf, D. Graw, *Angew. Chem.*, **1968**, 80, 792.
- 263- W. De W. Horrocks, Jr., G. N. La Mar, L.C. Allen, *J. Chem Phys.*, **1964**, 41, 2126.
- 264- W. De W. Horrocks, Jr., J.P. Sipe III, *Science*, **1972**, 177, 994.
- 265- W. De W. Horrocks, E.S. Greenberg, *Biochim. Biophys. Acta*, **1973**, 322, 38.
- 266- C. P. Wong, W. De W. Horrocks, Jr., *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 31, 2637.
- 267- W. De W. Horrocks, Jr.,R.F. Venteicher, C.A. Spilburg, B.L. Vallee, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **1975**, 64, 64.
- 268- L.A, Martarano, C. P. Wong, W. de W. Horrocks Jr., *J. of Phys. Chem.*, **1976**, 80, 2389.
- 269- C.P. Wong, G. Bisset, *Inorg. Synth.*, **1983**, 22, 156.
- 270- J. W. Buchler, B. Scharbert, *J. Am, Chem. Soc.*, **1986**,108, 3652.
- 271- J. W. Buchler, J. Huttermann, J. Loffler, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1988**, 61, 71.
- 272- J. W. Buchler, B. Scharbert, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**. 110, 4272.
- 273- J.W. Buchler, P. Hammerschmitt, I. Kaufeld, J. Loffer, *Chem. Ber.* **1991**,124, 2151.

- 274- M. Gouterman, *J. Chem. Phys.*, **1959**, 30, 30.
- 275- J. R. Darwent, P. Douglas, A. Harriman, G. Porter, M. C. Richoux, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, 44, 83.
- 276- R. M. Negri, A. Zalts, E.A. San Román, P. Aramenda, S.E. Braslavsky, *Photochem. Photobiol.*, **1991**, 53, 317.
- 277- M. G. Lagorio, L.E. Dixelio, E. San Román, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1993**, 72, 153-161.
- 278- S. Gaspard, R. Vopvy, *J. Chim Phys.* **1979**, 76, 571.
- 279- J.R. Darwent, I. Mc Cubbin, D. Phillips, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1982**, 2,78, 347.
- 280- H. W. Krause, *Top. Curr. Chem.* **1966**, 6, 327.
- 281- S. S. Roginski, M. M. Sakharov, *J. Phys. Chem.* **1968**, 42, 42.
- 282- F. Beck, J. Heiss, H. Hiller, R. Polster, *Katalyse an Phthalocyaninen, Symposium, Hamburg 1972*, Thieme, Stuttgart, **1973**, H. Kropf, F. Steinbach (Eds.), p. 53.
- 283- H. Kropf, W. Gebert, K. Franke, *Tetrahedron Lett*, **1968**, 53, 5527.
- 284- C. F. Cullis, D. L. Trimm, *Discuss Faraday Soc.* **1968**, 46, 144.
- 285- F. Beck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1973**, 77, 353.
- 286- F. Steinbach, K. Hiltner, *Z. Phys. Chem. N. F.* **1973**, 83, 126.
- 287- H. Kropf, O. J. Witt, *Katalyse an Phthalocyaninen, Symposium Hamburg 1972*, Thieme, Stuttgart, **1973**, H. Kropf, F. Steinbach (Eds.), p. 139.
- 288- F. Steinbach, H. H. Schmidt, *J. of Catalysis*, **1973**, 29, 515.
- 289- F. Steinbach, M. Zobel, *Phys. Chem. N. F.* **1973**, 87, 142.
- 290- J. S. Griffith, *Proc. Roy. Soc.*, **1956**. A 235. 23.
- 291- L. Pauling, *Nature (London)*, **1964**, 203, 182.
- 292- G. H. Heilmair, *J. Phy. Chem. Solids*, **1964**, 25, 603.
- 293- K. Hauffe, *Angew. Chem.* **1966**, 343, 211.
- 294- H. Alt, T. Binder, W. Lindner, G. Sandstede, *J. Electroanal. Chem.* **1971**, 31, App. 19.
- 295- J. P. Contour, P. Lenfant, A. K. Vijn, *J. Catal.* **1973**, 29, 8.
- 296- G. M. Schwab, M. Waldschmidt, *J. Chim. Phys. Physicochim. Biol.* **1954**, 51, 664.
- 297- E. B. Maxted, *Advances in Catalysis*, W. G. Frankenburg, V. I. Komarewsky y E. K. Rideal Eds.; Academic Press, New York, **1951**, Vol 3, p. 129
- 298- F. Steinbach, H. H. Schmidt, *J. of Catalysis*, **1975**, 39, 190.
- 299- J. Manassen, *J. of Catalysis*, **1974**, 33, 133.
- 300- A. J. Appleby, M. Savy, *Electrochim Acta*, **1975**, 76, 21(8), 567.
- 301- A. H. Cook, *J. Chem. Soc.*, **1938**, 1761-1768, 1774.
- 302- T. Hara, Y. O. Katsu, T. Osa, *Chemistry Letters*, **1973**, 103.
- 303- V. M. Kothari, J. J. Tazuma, *J. of Catalysis*, **1976**, 41, 180.
- 304- T. Hara, Y. Ohkatsu, T. Osa, *Chemistry Letters*, **1973**, 953.
- 305- T. Hara, Y. Ohkatsu, T. Osa, *Bull. Of Che. Soc. Jap.*, **1974**, 47, 1, 156
- 306- T. Hara, Y. Ohkatsu, T. Osa, *Bull. Of Che. Soc. Jap.*, **1975**, 48, 1, 85.
- 307- S. Naito, K. Tamaru, *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge*, Bd. **1975**, 94, 150.
- 308- I. Chatti, A. Ghorbel, P. Grange, J. M. Colin, *Catalysis Today*, **2002**, 75, 113.
- 309- B. Basu, Satapathy, A. K. Bhatnagar, *Catal. Rev. Sci. Eng*, **1993**, 35 (4), 571.
- 310- K. J. Balkus Jr., A. G. Gavriellov, *J. Incl. Phenom. Mol. Recog. Chem.* **1995**, 21, 159.
- 311- F. Bedoui, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 39, 144.
- 312- N. Herron, *Chemtech*, **1989**, 19, 542.
- 313- S. Kannan, S. V. Awate, M. S. Agashe, *Recent Adv. Basic Appl. Surf. Sci. Catal.* **1998**, 113, 927.
- 314- K. A. Carrado, J. E. Forman, R. E. Botto, R. E. Winans, *Chem. Matter.* **1993**, 5, 472.

- 315- M. A. Dredzon, *Inorg. Chem.* **1998**, 27, 4628.
- 316- M. Perez-Bernal, R. Ruano-Casero, T. J. Pinnavaia, *Catal. Lett.* **1991**, 11,55.
- 317- J. R. Darwent, P. Douglas, A. Harriman, G. Porter, M. C. Richoux, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, 44, 83.
- 318- J. P. Collman, X. Zhang, V. J. Lee, E. S. Uffelman, J. I. Brauman, *Science*, **1993**, 261, 1404.
- 319- L. D. Rollman, *J. of Am. Chem Soc.*, **1975**, 97(8), 2132.
- 320- S. Salhi, M-C. Vernières, C. Bied-Charreton, J. Faure, A. Revillon, *New J. Chem.*, **1994**, 18, 783.
- 321- H. Tanaka, J. Takahashi, J. Tsuchiya, Y. Kobayashi, Y. Kurokawa, *J. Non-Cryst. Solids* **1989**, 109, 164
- 322- H. Inoue, T. Iwamoto, A. Makishima, M. Ikemoto, K. Horie, *J. Opt. Soc. Am. B* **1992**, 9(5), 816
- 323- K. Kamitani, M. Uo, H. Inoue, A. Makishima, *J. of Sol-Gel Scie and Technol*, **1993**,1, 85.
- 324- X-J. Wang, L. M. Yates III, E. T. Knobbe, *J. of Luminescence*, **1994**, 60&61, 469.
- 325- P. Battioni, O. Brigaud, H. Desvaux, D. Mansuy, T. G. Taylor, *Tetrahedron, Lett.* **1991**, 32, 2893.
- 326- H. M. Sung-Suh, Z. Luan, L. Kevan, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 1055.
- 327- O. J. de Lima, D. P. Aguirre, D. C. Oliveira, M. A. da Silva, C. Mello, C. A. P. Leite, H. Sacco, K. J. Kiuffi, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 2476.
- 328- Y. Tamura, T. Uchida, N. Teramae, M. Kikuchi, K. Kusaba, Y. Onodera, *Nano-letters*, **2001**, 1(7), 387.
- 329- C. J. Liu, S. G. Li, W. Q. Pang, CH. M. Che, *Chem. Comun*, **1997**, 65.
- 330- W. Xu, H. Guo, D. L. Akins, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 1543.
- 331- M. A. Schiavon, L. S. Iwamoto, A. G. Ferreira, Y. Iamamoto, M. V. Zanoni, M. D. Assis, *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, 11 (5), 458.
- 332- R. J. P. Corriu; D. Leclercq; *Andge. Chem. Int. Ed. Engl.*; **1996**, 35, 251.
- 333- C.T. Kresge; M. E. Leonowicz; J. C. Roth; J. C. Vartuli; J. S. Beck; *Nature* **1992**, 359, 710.
- 334- T. J. Pinnavaia, *Materials Chemistry. An Emerging Discipline*, L. V. Interrante; L. A. Casper; A. B. Ellis (Eds.); *Adv. Chem. Series 245; Am. Chem. Soc.*; **1995**, 283.
- 335- G. Férey, A. K. Cheetham; *Science*; **1999**, 283, 1125.
- 336- A. K. Cheetham; G. Férey; T. Loiseau; *Angew. Chem. Int. Ed.*; **1999**, 38, 3268.
- 337- M. C. Burleigh; M. A. Markowitz; M. S. Spector y B. P. Gaber; *J. Phys. Chem. B*; **2001**, 105, 9935.
- 338- S. Hamoudi; Y. Yang; I. L. Moudrakovski; S. Lang y A. Sayari; *J. Phys. Chem. B*; **2001**, 105, 9118.
- 339- C. J. Liu; S. G. Li; W. Q. Pang y C. M. Che; *Chem. Commun*; **1997**, 65.
- 340- K. Moller; T. Bein; *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2950.
- 341- D. Zhao; P. Yang; Q. Huo; B. F. Chmelka; G. D. Stucky; *Current Opinion in Solid State & Mat. Sc.*; **1998**, 3, 111.
- 342- J. Liu; X. Feng; G. E. Fryxell; L. Wang; A. Y. Kim; M. Gong; *Adv. Mater.*; **1998**, 10, 161.
- 343- U. Cielsa; F. Schüth; *Microporous and Mesoporous Materials*; **1999**, 27, 131.
- 344- W. Xu; H. Guo; D. L. Akins; *J. Phys. Chem. B*; **2001**, 105, 1543.
- 345- H. R. Li; J. Lin; J. Zhag; L. S. Fu; Q. G. Meng; S. B. Wang; *Chem. Mater.*; **2002**, 14, 365.
- 346- Y. Han; J. Lin. *J. Solid State Chemistry*; **2003**, 171, 396.
- 347- L. L. Hench; J. K. West; *Chem. Rev.*; **1990**, 90, 33.
- 348- Q. Fengxian; Z. Yuming; L. Juzheng; Z. Xupling; *J. Southeast University*; **2005**, 21, 63.

- 349- H. S. Mansur; R. L. Orefice; W. L. Vasconcelos; Z. P. Lobato; L. J. C. Machado; *J. Mat. Sc.*; **2005**, 16, 333.
- 350- X. Wang; K S. K. Lin; J. C. C. Chan; S. Cheng; *J. Phys. Chem.*; B, **2005**, 109, 1763.
- 351- J. Souto; L. Tomilova; R. Aroca; *Langmuir*, **1992**, 8, 942.
- 352- L. Zhong-Lin; L. Ekkehard; *Chem. Rev.*; **2002**, 102, 6, 2310.
- 353- D. Avnir, D. Levy, R. Reisfield, *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 5956.
- 354- A. Makishima, T. Tani, *J. Am. Ceram. Soc.* **1986**, 69, 4.
- 355- J. Mckiernan, J. C. Pouxviel, B. Dunn, J. I. Zink, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 2129.
- 356- J. Fitremann, S. Doeuff, C. Sanchez, *Ann. Chim. Fr.* **1990**, 15, 421.
- 357- A. Bronshtein, N. Aharonson, D. Avnir, A. Turniansky, M. Altstein, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2632.
- 358- E. Yeager, *Electrochim. Acta*, **1984**, 29, 1527.
- 359- H. Jahnke, *Chimia*, **1980**, 34, 58.
- 360- A. Van der Putten, W. Visscher, E. Barendrecht, *J. Electroanal. Chem.* **1987**, 221, 95.
- 361- T. Hirai, J. Yamaki, *J. Electrochem. Soc.* **1985**, 132, 2125.
- 362- H. P. Dhar, R. Darby, V. Young, R. E. White, *Electrochim. Acta*, **1983**, 30, 423.
- 363- J. A. R. Van Veen, H. A. Coolijn, J. F. Van Baar, *Electrochim. Acta* **1988**, 33, 801.
- 364- M. Yamana, R. Derby, R. E. White, *Electrochim. Acta* **1984**, 29, 329.
- 365- R. A. Mayers (Ed.), *Handbook of Petroleum Refining Processes*, McGraw-Hill, New York, **1986**.
- 366- A. Leito, C. Costa, A. Rodrigues, *Chim. Eng. Sci.*, **1987**, 42, 2291.
- 367- D. Wöhler, T. Buck, U. Hündorf, G. Schulz-Ekloff, A. Andreev, *Makromol. Chem.* **1989**, 190, 961.
- 368- G. Mercati, F. Morazonni, M. Barzaghi, P. Carnati, V. Ragaini, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **1979**, 1 857.
- 369- V. Ragaini, R. Saravalle, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1974**, 1, 271.
- 370- L. Prahov, A. Andreev, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1975**, 3, 315.
- 371- J. R. Harbour, B. Dietelbach, J. Duff, *J. Phys. Chem.*, **1983**, 87, 5456.
- 372- K. Uchida, M. Soma, T. Onishi, K. Tamaru, *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, **1977**, 106, 317.
- 373- V. Yu. Zakharov, O. M. Zakharov, B. V. Romanovskii, R. E. Mardelisvili, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1977**, 6, 133.
- 374- G. Meyer, D. Wöhler, M. Mohl, G. Schulz-Ekloff, *Zeolites*, **1984**, 4, 30.
- 375- H. Diegruber, P. J. Plath, G. Schulz-Ekloff, M. Mohl, *J. Mol. Catal.*, **1984**, 24, 115.
- 376- P. Gómez-Romero, Y. S. Lee, M. Kertesz, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 3672.
- 377- P. D. Fuqua, K. Manssur, D. Alvares, S. R. Marder, J. W. Perry, B. Dunn, *SPIE, Sol-Gel Optics II*, Editado por J. D. Mackenzie; Bellingham, WA; **1992**, vol.1758.
- 378- P. D. Fuqua, B. Dunn, J. I. Zink, *SPIE, Sol-Gel Optics III*, Editado por J. D. Mackenzie; 1.San Diego, **1994**, vol.2210,
- 379- P. D. Fuqua, B. Dunn, *J. of Sol-Gel Sci. And Tech.* **1998**, 11, 24
- 380- P. D. Fuqua, Ph. D. Thesis, UCLA, USA, **1993**.
- 381- R. Litran, E. Blanco, M. Ramírez-Del Solar, L. Esquivias, *J. of Sol-Gel Sci. And Tech.* **1997**, 8, 985.
- 382- M. Canva, P. Georges, A. Braun, *J. of Non-Cryst. Solids*, **1992**, 147&148, 636.
- 383- a) T. Hara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, 56:2267-2271, b) 56:2965-2968, **1983**, c) 57:587-588, **1984**. d) 57:3009-3010, **1984**, e) 58:1299-1303, **1985**.
- 384- D. Mew, *J. Immunol.* **1983**, 130(3):1473 y b) D. Mew, *Cancer Research* **1985**, 45 4 380.
- 385- I. Rosenthal, *Radiat. Res.* **1986**, 107:136.

- 386- J. R. Darwent, *Chem. Soc., Faraday Trans.* **1982**, 2, 78:347.
- 387- E. Ben-Hur, *Int. J. Radiat. Biol.* **1987**, 51(3), 467.
- 388- E. Ben-Hur, E., *Photochem. and Photobiol.* **1987**, 46(5), 651.
- 389- E. Ben-Hur, I. Rosenthal, *Int. J. Radiat. Biol.* **1985**, 47(2):145.
- 390- E. Ben-Hur, I. Rosenthal, *Photochem. and Photobiol.* **1985**, 42(2), 129.
- 391- E. Ben-Hur, I. Rosenthal, *Radiat. Res.* **1985**, 103, 403.
- 392- E. Ben-Hur, E, I. Rosenthal, *Photochem. and Photobiol.* **1986**, 43(6), 615.
- 393- J. D. Spikes, J. C. Bommer, *Int. J. Radiat. Biol.* **1986**, 50(1), 41.
- 394- J. D. Spikes, *Photochem. and Photobiol.* **1986**, 43(6), 691.
- 395- N. Brasseur, *Photochem. and Photobiol.* **1985**, 42(5), 515.
- 396- N. Brasseur, *Photochem. and Photobiol.* **1987**, 46(5), 739.
- 397- R. Langlois, *Photochem. and Photobiol.* **1986**, 44(2):117.
- 398- E. Ben-Hur, I. Rosenthal, *Lasers in the Life Sciences* **1986**, 1(1), 79.
- 399- W-S. Chan, *Br. J. of Cancer* **1986**, 53:255.
- 400- S. H. Selman, *J. Urology* **1986**, 136:141.
- 401- C. J. Tralau, *Photochem. and Photobiol.* **1987**, 46(5), 777.
- 402- W-S. Chan, *Photochem. and Photobiol.* **1987**, 46(5), 867.
- 403- Hara, T., *Chemical Abstracts* **1983**, 99:320, Abstract 172173u.
- 404- Hara, T., *Chemical Abstracts* **1985**, 103:301, Abstract 84292c.
- 405- U.S. Pat. No. 4, 160, 645; U.S. Pat. No. 4, 193, 983; U.S. Pat. No. 4, 220, 450.
- 406- R. J. Balgrove, *Aust. J. Chem.* **1973**, 26, 1545.
- 407- L. C. Gruen, *Aust. J. Chem.* **1972**, 25, 1661.
- 408- S.E. Sheppard, A. L. Geddes, *J. Amer. Chem. Soc.* **1944**, 66(12), 1995.
- 409- S.E. Sheppard, A. L. Geddes, *J. Amer. Chem. Soc.* **1944**, 66(12), 2003.
- 410- V. Gottardi, M. Guglielmi, *J. Non., Cryst. Solids*, **1984**, 63, 71.
- 411- T. H. Wei, D. J. Hagan, M. J. Sence, E. W. Stryland, J. W. Pery, D. R. Coutler, *Appl. Phys.*, B, **1992**, 54, 46.
- 412- M. Hanack, M. Lang, *Adv. Mater*, **1994**, 6, 819.
- 413- J. S. Shirk, *Appl. Phys Lett.*, **1989**, 55, 1287.
- 414- R. A. Norwood, J. R. Sounik, *Appl. Phys. Lett.*, **1992**, 60, 295.
- 415- A. E. Alexander, *J. Chem. Soc.* **1937**, 1813.
- 416- G. D. Scholes, *Chem. Phys.* **2002**, 273, 373.
- 417- a) N. Aratani, A. Osaka, H. S. Cho, D. Kim, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2002**, 3, 25; b) Y. Kaneko, T. Arai, K. Tokumaru, D. Matsunaga, H. Sakuragi, *Chem. Lett*, **1996**, 345; c) Y. Cheon, D. Kim. *Photochem. Photobiol.*, **1993**, 58.31.
- 418- H. Deng, H. Mao, Z. Lu, *Synthetic Metals*, **1998**, 92, 269.
- 419- a) J. Yang, Y. Chen, Y. Ren, Y. Bai, Y. Wu, Y. Jang, Z. Su, W. Yang, Y. Wang, B. Zao, T. T. Li, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2000**, 1, 134; b) X. Yang, Z. Dai, A. Miura, N. Tamai, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 334, 257; c) H. Isago, C. C. Leznoff, M. F. Ryan, R. Metcalfe, R. Davis, A. B. P. Lever, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **1998**, 71, 1039.
- 420- a) A. H. Henz, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **8**, 237, **1977**; b) T. Kobayashi, *J-aggregates*, World Scientific, Singapore, **1996**; S. Okada, H. Segawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 2792, **2003**.
- 421- M. Kasha, R. R. Rawals, M. Ashraf. El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.* **1965**, 11, 371.
- 422- D.L. Akins, S. Özcelik, H. Zhu, C. Guo, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 14390
- 423- D. C. Barrer, R. Freitag-Besston, D. G. Whitten, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 4074.
- 424- M. Ravikant, D. Reddy, T. Chandrashekar, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 61, 2103.
- 425- a) R. O. Roufly, *Can. J. Chem*, **1981**, 59, 549; b) G. Rihs, H. R. Karfunkel, *J. Phys.*

- Chem.*, 1995, 99, 16217; c) D. L. Akins, H. Zhu, C. Guo, 1994, 98, 3612; d) O. Ohno, Y. Kaizu, H. Kobayashi, *J. Chem. Phys.*, 1993, 99, 4128;
- 426- R. F. Pasternack, P. R. Huber, P. Boyd, G. Engasser, L. Francesconi, E. Gibbs, P. Fasella, G. C. Venturo, L. De C. Hinds, *J. Am. Chem. Soc.* 1972, 94, 11, 4511.
- 427- T. Shimidzu T., T. Iyoda, *Chem. Lett.*, 1981, 853.
- 428- A. Harriman, *J. Chem. Soc. Faraday 1*, 1980, 76, 1978.
- 429- A. Harriman, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 1981, 77, 1281.
- 430- A. Harriman, G. Porter, M. C. Richoux, *J. Chem. Soc. Faraday Trans 2*, 1981, 77, 1175.
- 431- A. Harriman, M. C. Richoux, P. Neta, *J. Phys. Chem.* 1986, 87, 4957.
- 432- K. Kalyanasundaram, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 1983, 79, 1365.
- 433- K. Kano, T. Miyatake, K. Uomoto, T. Sato, T. Ogawa, S. Hashimoto, *Chem Lett.*, 1983, 12, 1867.
- 434- R. L. Brookfield, H. Ellul, A. Harriman, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 1985, 81, 1837.
- 435- R. L. Brookfield, H. Ellul, A. Harriman, *J. Photochem.* 1985, 31, 97.
- 436- K. Kano, T. Nakajima, M. Takei, S. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1987, 60, 1281.
- 437- E. Schnabel, H. Nöther, H. Kuhn, *Recent Progress of Natural, and Synthetic Colouring Matters and Related Fields*, T. S. Gore, B. S. Joshi, S. V. Sunthakar y B. D. Tilak, Eds. 1962, Academic Press, New York, p. 561.
- 438- M. S. Mindorff, D. E. Brodi, *Can. J. Phys.* 1981, 59, 249.
- 439- F. Iwatsu, T. Kobayashi, N. Uyeda, *J. Phys. Chem.* 1980, 84, 3223.
- 440- C. J. Brown. *J. Chem. Soc.* 1968, 2488.
- 441- S. E. Harrison, K. H. Ludewing, *J. Chem. Phys.* 1966, 45, 343.
- 442- E. W. Abel, J. M. Pratt, R. Wheland, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1976, 54, 509.
- 443- R. J. Balgrove, L. C. Gruen, *Aust. J. Chem.* 1973, 26, 258.
- 444- R. J. Balgrove, L. C. Gruen, *Aust. J. Chem.* 1972, 25, 2553.
- 445- Z. A. Schelly, R. D. Farina, E. M. Eyring, *J. Phys. Chem.* 1970, 74, 617.
- 446- Z. A. Schelly, D. J. Harward, P. Hemmes, E. M. Eyring, *J. Phys. Chem.* 1970, 74(3), 3040.
- 447- R. D. Farina, D. J. Halko, J. W. Swinehart, *J. Phys. Chem.* 1972, 76, 2343.
- 448- A. R. Monahan, J. A. Brado, A. DeLuca, *J. Phys. Chem.* 1972, 76, 446.
- 449- M. Abkowitz, A. R. Monahan, *J. Chem. Phys.* 1973, 58, 2281.
- 450- J. A. DeBolfo, T. Smith, J. F. Boas, J. Pilbroe, *Trans. Faraday, Soc.* 1976, 48, 1172.
- 451- G. Ferraudi, *Inorg. Chem.* 1979, 18, 1005.
- 452- G. Ferraudi, J. Granifo, *J. Phys. Chem.* 1985, 89, 1206.
- 453- G. Ferraudi, E. V. Srisankar, *Inorg. Chem.* 1978, 17, 3164.
- 454- K. Bernauer, S- Fallab, *Helv. Chim. Acta*, 1961, 162, 1287.
- 455- H. Sigel, P. Waldmeier, B. Prijs, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 1971, 7, 161.
- 456- L. C. Gruen, *Aust. J. Chem.*, 1972, 25, 1661.
- 457- P. D. W. Boyd, T. D. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1972, 839.
- 458- Y. C. Yang, J. R. Ward, R. P. Seiders, *Inorg. Chem.*, 1985, 24, 1765.
- 459- A. W. Snow, N. L. Jarvis, *J. A. Chem. Soc.* 1984, 106, 4706.
- 460- A. R. Monahan, J. A. Brado, A. F. DeLuca, *Phys. Chem.* 1972, 76(14), 1994.
- 461- R. J. Balgrove, L. C. Gruen, *Aust. J. Chem.* 1973, 26, 225.
- 462- N. Brasseur, *Photochem. Photobiol.* 1988, 47(5), 705.
- 463- N. H. Sabell, C. A. Melendres, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 86, 4342.
- 464- R. D. Joyner, M. E. Kenney, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, 82, 5790.
- 465- J. E. Owen, M. E. Kenney, *Inorg. Chem.*, 1962, 1, 334.

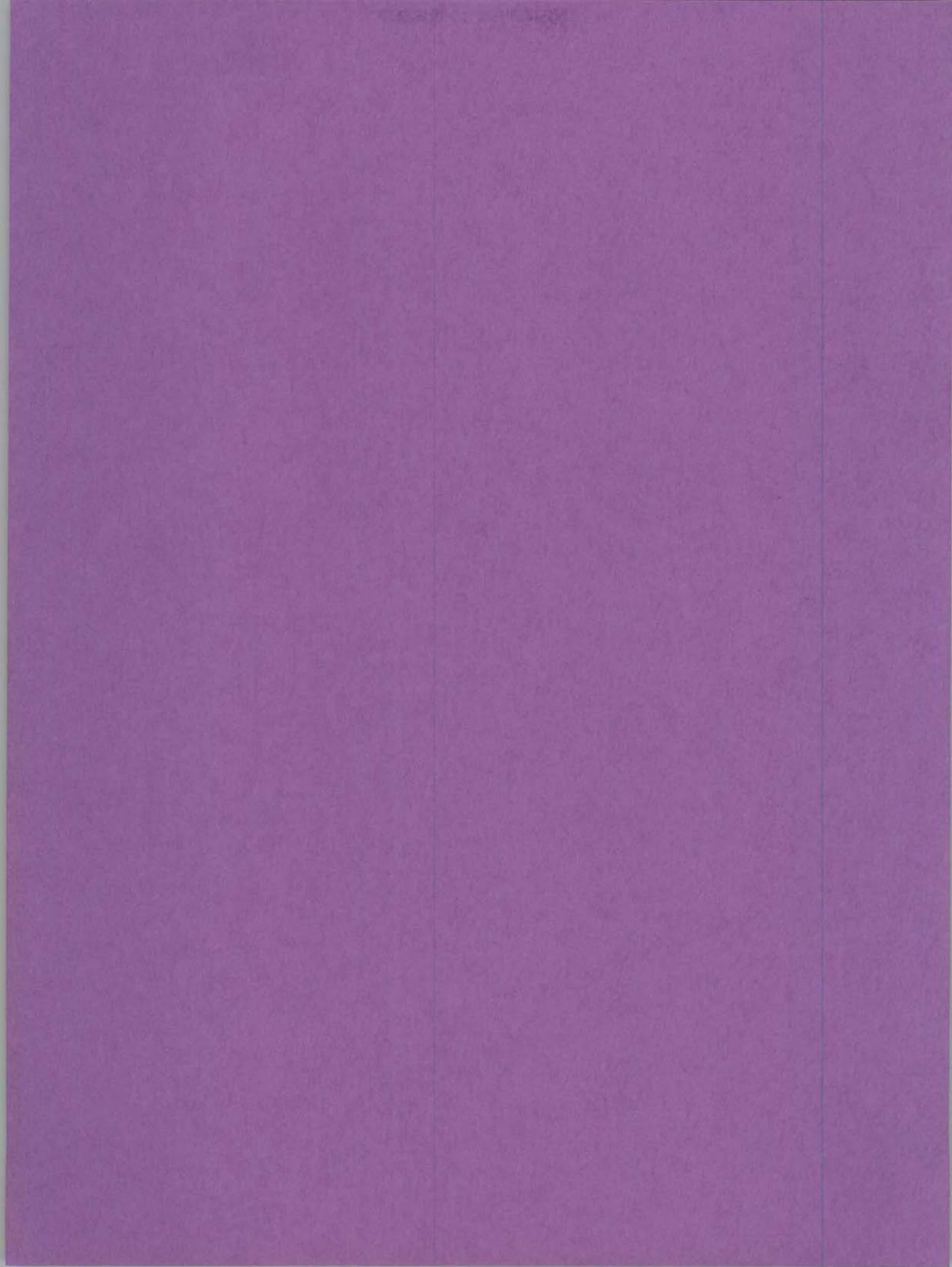
- 466- P.M. Kuznesof, R.S. Nohr, K. J. Wynne, M. E. Kenney, *J. of Macromol. Sci-Chem.*, **1981**, A16(I), 299.
- 467- K. Kasuga, M. Tsutsui, *Coord. Chem. Rev.*, **1980**, 32, 67.
- 468- A. de Cian, M. Moussavi, J. Fisher, R. Weiss, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 3162.
- 469- J.J. André, K. Holczer, P. Petit, M. T. Riou, C. Clarisse, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, 51985, 463.
- 470- C. Clarisse, M.T. Riou, *Inorg. Chim. Acta*, **1987**, 130, 139.
- 471- H. J. Wagner, R. O. Loutfy, *J. of Mat. Scien.*, **1982**, 17, 2781.
- 472- D. Markovitsi, T.H. Tran-Thi, *Chem. Phy. Lett.*, **1987**, 132, 107.
- 473- K. Kasuga, M. Ando., H. Morimoto, *Inorg. Chem Acta*, **1986**, 112, 99.
- 474- J. Souto, L. Tomilova, and R. Areca, *Langmuir*, **1992**, 8 942.
- 475- G. Kostenich, T. Babushkina, A. Lavi, Y. Langzam, Z. Malik, A. Orenstein, B. Hrenberg, *J. Porphyrins Phthalocyanines*; **1998**, 2(4-5), 383.
- 476- C. L. Costa Amaral, M. J. Politi, *Langmuir*, **1997**, 13, 4219.
- 477- A. H. Cook, *J. Chem. Soc.*, **1938**, 1774.
- 478- P. A. Barrett, E. F. Bradbrook, C. E. Dent, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.*, (1939) 1820.
- 479- R. P. Linstead, F. Weiss, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 2981.
- 480- A. E. Cahill, H. Taube, *J. Am. Chem Soc.*, **1951**, 73, 2847.
- 481- F. Baumann, B. Bienert, G. Rösch, *Chem. Abstr.*, **1955**, 49, 5850.
- 482- F. Baumann, B. Bienert, G. Rösch, H. Vollmann, W. Wolf, *Angew. Chem.*, **1956**, 68, 133.
- 483- C. J. Pedersen, *J. Org. Chem.*, **1957**, 22, 127.
- 484- S. C. Mathur, *J. Chem. Phy.*, **1966**, 45(9), 3470.
- 485- S. A. Borisenkova, E. P. Denisova, E. A. Batanova, E. G. Gorienko, O. L. Kaliya, E. A. Lukyanets, G. N. Vorozhtsov, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2000**, 4, 544.
- 486- R. Bonnett, G. Martínez, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2000**, 4, 544.
- 487- a) B. Algermissen, B. Jamil, K. Osterloh, H-P. Berlien, in *Proc. SPIE Conf. on Photochemotherapy: Photodynamic Therapy and other Modalities III*, vol. 3191, edited by K. Berg, B. Ehrenberg and J. Mohan, (SPIE, Bellingham, WA, USA), **1997**, p. 33; b) A. A. Strátonnikov, A. Y. Douplik, D. V. Klimov, V. B. Loschenov, G. A. Meerovich, S. V. Mizin, G. Fomina, N. I. Kazachkina, R. I. Yakubovskaya, Y. V. Budenok, *ibid*, p 58; c) A. Y. Bouplik, V. Loschenov, G. N. Vorozhtsov, E. A. Kogan, M. Kusin, Y. Ablitsov, O. Ilyina, *ibid*, p 124; d) A. B. Uzdensky, *ibid*, p 130.
- 488- A. Lavi, H. Weitman, R. T. Holmes, K. M. Smith, B. Ehrenberg, *Biophysical Journal*, **2002**, 82, 2101.
- 489- E. Weizman, CH Rothman, L. Greenbaum, A. Shainberg, M. Adamek, B. Ehrenberg, Z. Malik, *J. of Photochem and Photobiol B*, **2000**, 59, 92.
- 490- N. Lane, *Scientific American*, January **2003**, 26.
- 491- D A. S. Dubrovina, A. I. Malkova, V. I. Tupikov, *Koord. Khim.* **1984**, 10, 1207.
- 492- H. Homborg, W. Z. Katz, *Naturf. B.* **1984**, 39, 1490.
- 493- L. D. Rollman, R. T. Iwamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 1455.
- 494- A. N. Sidorov, *Z. Strukt. Khim*, **1973**, 14, 255.
- 495- H. Kropf, W. Knobjohann, *Liebigs Ann. Chem.*, **1970**, 739, 95.
- 496- F. Myers, G. W. Rayher Canham, A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.*, **1975**, 14, 461.
- 497- S. V. Vulfson, O. L. Kaliya, O. L. Levedev, E. A. Lukyaneta, *Z. Org. Khim*, **1976**, 12, 123.
- 498- L. G. Tomilova, G. N. Rodionova, F. A. Lukyanets, *Koord. Khimm* **1979**, 5, 549.
- 499- V. I. Gavrilov, L. G. Tomilova, E. V. Chernych, O. L. Kaliya, I. V. Shelepin, E. A. Lukyanets, *Z. Obshch. Khim.* **1980**, 50, 2143.
- 500- S. A. Borisenkova, F. F. Gegele, M. G. U. Vestik, Kim, **1986**, 27, 300.

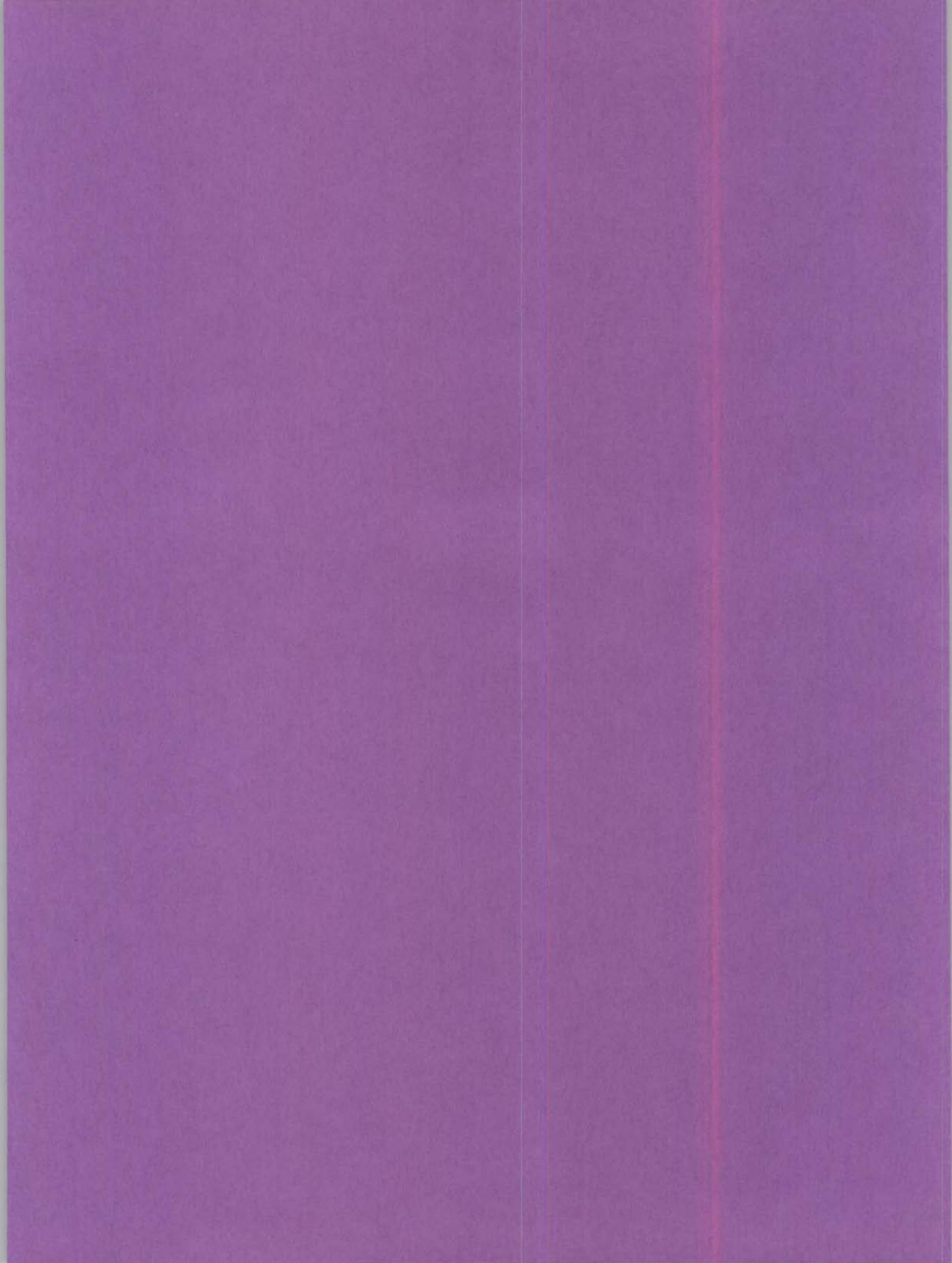
- 501- F. Morazzoni, F. Cariati, G. Micera, *Spectrochim. Acta A.*, **1980**, 36, 867.
- 502- D. R. Prasad, G. Ferraudi, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 2967.
- 503- R. Bonnett, B. D. Djelal, P. A. Hamilton, G. Martínez, F. Wierrani, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* **1999**, 53, 136.
- 504- E. Reddi, C. Zhuo, R. Biolo, G. Jori, *Br. J. of Cancer* **1990**, 61, 407.
- 555- W. G. Roberts, K. M. Smith, J. L. McCallough, M. W. Berns, *J. Photochem. Photobiol.* **1989**, 49, 431.
- 506- J. Moan, G. Streckyte, S. Bagdonas, O. Beck, K. Berg, *Int. J. Cancer*, **1997**, 70, 90.
- 507- T. S. Mang, T. J. Wieman, *J. Photochem. Photobiol.* **1987**, 46, 853.
- 508- a) J. Moan, V. Iani, L. W. Ma, Q. Peng, *Proc. SPIE*, **1996**, 2924, 187, b) B. J. Kogan, A. V. Butenin, O. L. Kaliya, E. A. Lukyanets, *Proc. SPIE*, **1996**, 2924, 69.
- 509- T. S. Mang, T. J. Daugherty, R. W. Potter, D. G. Boyle, S. Somer, J. Moan, *Photochem. Photobiol.* **1987**, 45, 501.
- 510- D. G. Boyle, W.R. Potter, *J. Photochem. Photobiol.* **1987**, 46, 997.
- 511- A. Ruck, G. Beck, R. Bachor, N. Akung, M. H. Gschwed, R. Steiner, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* **1996**, 36, 127.
- 512- A. J. Pope, A. J. MacRobert, D. Phillips, S. G. Brown, *Br. J. of Cancer*, **1991**, 64, 375.
- 513- I. MacCubbin, D. Phillips, *J. Photochem.* **1986**, 34, 187.
- 514- J. D. Spikes, J. E. van Lier, J. C. Bommer, *J. Photochem. Photobiol. A. Chem* **1995**, 91, 193.
- 515- A. A. Krasnovsky, J. A. Venediktov, O. M. Chernenko, *Biophysics* **1982**, 27, 1009.
- 516- A. K. Sobbi, D. Wohrle, D. Schlettwein, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1993**, 2, 481.
- 517- M. J. Cook, I. Chambier, S. J. Cracknell, D. A. Mayers, D. A. Russell, *J. Photochem. Photobiol.* **1995**, 62, 542.
- 518- E. A. Venediktov, V. I. Kitaev, B. D. Berezin, *Russ. J. Phys. Chem.* **1987**, 61, 1278.
- 519- G. Streckyte, R. Rotomskis, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* **1993**, 18, 259.
- 520- R. Rotomskis, G. Streckyte, S. Bogdonas, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* **1997**, 39, 172.
- 521- N. I. White, *The Porphyrins*, vol V, D. Dolphin ed. Acad. Press, New York, **1978**, 30:3.
- 522- R. Bonnett, G. Martínez, *J. of Porphyrins and Phthalocyanines*, **2000**, 4, 544.
- 523- R. B. Ostler, A. D. Scully, A. G. Taylor, I. R. Gould, T. A. Smith, A. Waite, D. Phillips, *Photochem. Photobiol.* **2000**, 71(4), 397.
- 524- A. P. Savitsky, K. V. Lapatin, N. A. Galubeva, M. Poroshina Yu, E. B. Chernyaeva, N. V. Stepanova, L. I. Solovieva, E. Lukyanets, *J. Photochem. Photobiol. B. Biol.* **1992**, 13, 327.
- 525- G. Ferraudi, G. A. Arguello, H. Ali, J. E. Van Lier, *Photochem. Photobiol.* **1988**, 47, 657.
- 526- A. R. Kane, J. F. Sullivan, D. H. Kenny, M. E. Kenney, *Inorg. Chem.*, **1970**, 9, 1445.
- 527- N. Kobayashi, A. B. P. Lever, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7433.
- 528- W.E. Ford, B. D. Rihlter, M. E. Kenney, M. A. J. Rodgers, *Photochem. Photobiol.* **1989**, 50, 277.
- 529- Y. Liu, K. Shigara, M. Hara, A. Yamada, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 440.
- 530- M. Y. Yoon, Y. Cheon, D. Kim, *Photochem. Photobiol.* **1993**, 58, 31.
- 531- S. A. Dhami, J. De Mello, G. Rubles, S. M. Bishop, D. Phillips, A. Beeby, *Photochem. Photobiol.* **1995**, 61, 341.
- 532- M. Ambroz, A. Beeby, J. MacRoberts, M. S. C. Simpson, R. K. Svensen, D. Phillips, *J. Photochem. Photobiol. B. Biol.* **1991**, 9, 87.
- 533- *CRC Handbook of Chemistry and Phys.*, **1995**, CRC Press, Boca Raton FL, USA, p 49.
- 534- H. Homborg, K.S. Murray, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1984**, 517, 149.

- 535- a) V. M. Rentería T, *Ph. D. Tesis*, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México 2002; b) R. A. Weeks, *J. Appl. Phys*, 1956, 27(11), 1376; c) A. A. Wolf, E. J. Friebale, D. C. Tran, *J. Non-Crystalline Solids*, 1985, 71, 345.
- 536- a) Y. Morimoto, S. Nazawa, *Phys. Rev. B*, 1999, 59(6), 4066; b) K. Kajihara, L. Skuja, M. Hirano, *Appl. Phys. Lett*, 2001, 79 (12), 1757; c) K. Kajihara, L. Skuja, M. Hirano, H. Hosono, *Phys. Rev. Lett*, 2002, 89(13), 135507; d) M. Cannas, F. M. Gelardi, *Phys. Rev. B*, 2004, 69, 153201; e) L. Skuja, K. Kajihara, A. Saithon, H. Hosono, M. Hirano, *J. Non-Cryst. Solids*, 2006, 352, 2297; f) K. Kajihara, M. Hirano, L. Skuja, H. Hosono, *J. Non-Cryst. Solids*, 2006, 352, 2303.
- 537- J.K. Duchowski, D.F. Bocian, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112, 3312.
- 538- M. Gouterman in *The Porphyrins, Physical Chemistry*, Part A, Ed. D. Dolphin Academic Press, New York 1978.
- 539- N. H. Sabell, C. A. Melendres, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 86, 4342.
- 540- C. Fierro, A. B. Anderson, D. A. Scherson, *J. Phys. Chem.* 1988, 92, 6902.
- 541- T. Tani, H. Namikawa, K. Arai, A. Makishima, *J. Appl. Phys.* 1985, 58, 3559.
- 542 J. Friedrich, H. Wolfrum, D. Haarer, *J. Chem. Phys.* 1982, 77, 2309.
- 543- M. G. Gurevich, M. G., K. N. Solovev, *Chemical Abstracts*, 1962, 57:15948.
- 544- A. G. MacKay, A. G., *Aust. J. Chem.* 1974, 27:955-964.
- 545- C. E. Cook, *Res. Comm. Chem. Pathol. Pharmacol.* 1976, 13(3):497.
- 546- A. Furusawa, K. Horie, I. Mita, *Chem. Phys. Lett.* 1989, 161, 227.
- 547 W. P. Ambrose, W. E. Moerner, *Chem. Phys.* 1990, 144, 71.
- 548.- R. Locher, A. Renn, U. P. Wild, *Chem. Phys. Lett.* 1987, 138, 405.
- 549- L. Barloy, J. P. Lallier, P. Battioni, D. Mansuy, *New J. Chem.* 1992, 16, 71.
- 550- A. Clark, V. Terpugov, F. Medrano, M. Cervantes, D. Soto, *Optical Materials*, 1999, 13(3), 355.
- 551- D. Avnir, D. Levy, R. Reisfield, *J. Non-Cryst. Solids*, 1985, 74, 395.
- 552- V. R. Kaufman, D. Levy, D. Avnir, *J. Non-Cryst. Solids* 1986, 82, 103.
- 553- R. Guishi, R. Reisfield, *J. of Non-Cryst. Solids*, 1991, 128, 69.
- 554- A. Stern, H. Wenderlein, *Z. Physik. Chem.* 1936, A175, 405.
- 555- G. D. Doroug, J. R. Miller, F. M. Huennekens, *J. Am. Chem. Soc.* 1951, 73, 4315.
- 556- A. Stone, E. B. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.* 1968, 90, 2735.
- 557- P. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.* 1935, 57, 2010 y 1939, 61, 2912.
- 558- M. A. García-Sánchez, M. Sc. Thesis, UAM-Iztapalapa, México 1993
- 559- E. B. Fleischer, A. L. Stone, *Chem. Commun.* 1967, 332.
- 560- P. Battioni, J. F. Bartoli, D. Mansuy, Y. S. Byun, T. G. Taylor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1992, 1051.
- 561- D. M. Collins, J. L. Horad, *J. Am. Chem. Soc.* 1970, 92, 3761.
- 562- R. F. Pasternack, E. Spiro, M. Teach, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1974, 36, 599.
- 563- K. R. Ashley, I. Trent, *Inorg. Chem. Acta*, 1989, 163, 159.
- 564- V. Gutmann, E. Wychera, *Rev. Chim. Min.* 1966, 3, 941.
- 565- V. Gutmann, *Coord. Chem. Rev.* 1967, 2, 239.
- 566- D. K. Geiger, C. A. Kelly, *Inorg. Chim. Acta*, 1988, 154, 137.
- 567- D. Reinen, *Comments Inorg. Chem.* 1983, 2, 5, 227.
- 568- D. Kim, D. Loteen, M. Gouterman, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 2793.
- 569- L. A. Paquette, *Principles of Modern Heterocyclic Chemistry*, Benjamin Cummings Publishing Company, Inc., USA, 1978.
- 570- A. D. Adler, F. R. Logo, F. Kampas, J. Kim, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1970, 32, 2443.

1910
1911
1912
1913
1914
1915
1916
1917
1918
1919
1920
1921
1922
1923
1924
1925
1926
1927
1928
1929
1930
1931
1932
1933
1934
1935
1936
1937
1938
1939
1940
1941
1942
1943
1944
1945
1946
1947
1948
1949
1950
1951
1952
1953
1954
1955
1956
1957
1958
1959
1960
1961
1962
1963
1964
1965
1966
1967
1968
1969
1970
1971
1972
1973
1974
1975
1976
1977
1978
1979
1980
1981
1982
1983
1984
1985
1986
1987
1988
1989
1990
1991
1992
1993
1994
1995
1996
1997
1998
1999
2000
2001
2002
2003
2004
2005
2006
2007
2008
2009
2010
2011
2012
2013
2014
2015
2016
2017
2018
2019
2020
2021
2022
2023
2024
2025

- 571- A. D. Adler, F. R. Logo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *J. Org. Chem.*, **1976**, 32, 476.
- 572- J. P. Collman, R. R. Gagne, C. A. Redd, T. R. Halbert, G. Lang, and N. T. Robimson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 1427.
- 573- M. Mamenteau, J. Mispelter, B. Looock, J-M. Lhoste, *J. Chem Soc., Perkin Trans.*, **1985**, I, 221.
- 574- A. I. Vogel, *Textbook of Practical Organic Chemistry*, Fourth edition, Longman, London, **1976**, 761.
- 575- R. H. Schmehl, D. G. Whitten, *J. Phys. Chem.* **1981**, 85, 3473.
- 576- R. Bonnett, R. J. Ridge, E. J. Land, R. S. Sinclair, D. Tait, D. G. Treuscott, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1982**, 78, 127.
- 577- A. Harriman, G. Porter, M. C. Richoux, *J. Chem. Soc. Faraday Trans 1.* **1981**, 77, 833.
- 578- P. Neta, *J. Phys. Chem.* **1981**, 85, 3678.
- 579- N. Carnieri, A. Harriman, G. Porter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 931.
- 580- A. Harriman, G. Porter, P. Walters, *J. Chem. Soc. Faraday Trans 1.*, **1983**, 79, 1335.
- 581- P. Woerthington, P. Hambright, R. F. X. Williams, M. R. Feldman, K. M. Smith, K. C. Langry, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1980**, 16, 441.
- 582- A. Adeyemo, A. Shamin, P. Hambright, R. F. X. Williams, *Indian J. Chem. Sect. A.* **1982**, 21A, 763.
- 583- J. Turay, P. Hambright, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 562.
- 584- B. P. Neri, G. S. Wilson, *Anal. Chem.* **1972**, 44, 1002.
- 585- R. F. X. Williams, P. Hambright. *Bioinorg. Chem.* **1978**, 9, 537.
- 586- P. Hambright, R. F. X. Williams, *Porphyrin Chemistry, Advances*, F. R. Logo, Ed., Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, **1979**.
- 587- P. Hambright, T. Gore, M. Burton, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 2314.
- 588- J. B. Reid, P. Hambright, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 968.
- 589- P. Hambright, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 2987.
- 590- A. Shamim, P. Hambright, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 564.
- 591- P. Hambright, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1977**, 39, 1102.
- 592- J. B. Kim, J. J. Leonard, F. R. Longo, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 3986.
- 593- D. J. Quimby, F. R. Longo, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 5111.
- 594- G. D. Egorova, V. N. Knyukshto, K. N. Solovev, M. P. Tsvirko, *Opt. Spectrosc.* (traducción inglesa), **1980**, 48, 1101.
- 595- M. A. Torrens, D. K. Straub, L. M. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 4160.
- 596- S. Sugata, S. Yamanouchi, Y. Matsushima, *Chem. Pharm. Bull.* **1977**, 25, 884.
- 597- M. Meto-Ner, A. D. Adler, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 5107.
- 598- E. Austin, M. Gouterman, *Bioinorg. Chem.* **1978**, 9, 281.
- 599- S. Aronoff, M. Calvin, *J. Org. Chem.* **1943**, 8, 205.
- 600- R. I. Walter, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 3860.
- 601- S. Aronoff, *J. Phys. Chem.* **1958**, 62, 428.
- 602- a) J. N. Phillips, *Rev. Pure Appl. Chem.* **1960**, 10, 35; b) P. S. Braterman, R. C. Davis, R. J. P. Williams, *Advan. Chem. Phys.* **1964**, 7, 359; c) J. E. Falk, *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier, New York, **1964**.
- 603- A. Neuberger, J. J. Scott, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **1952**, A123, 307.
- 604- T. B. Swanson, V. M. Laurie, *J. Phys. Chem.* **1965**, 69, 244.
- 605- B. Shah, B. Shears, P. Hambright, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 1828.
- 606- E. Fleischer, *Acc. Chem. Res.* **1970**, 3, 105.
- 607- F. Paquette, M. Zador, *Inorg. Chim. Acta.* **1978**, 26, L23.





ARTÍCULOS PUBLICADOS

ARTICULOS PUBLICADOS



Aggregation Properties of Metallic Tetrasulphophthalocyanines Encapsulated in Sol-Gel Materials

M.A. GARCIA AND A. CAMPERO

Department of Chemistry, Universidad Autónoma Metropolitana (Iztapalapa), P.O. Box 55-534, México, DF, 09340, México

Abstract. Metallic phthalocyanines exhibit, among many useful properties, the ability to protect sensors against short, intense optical pulses deleterious to efficient sensor operation. It is possible by means of low temperature sol-gel techniques to obtain porous monolithic materials encapsulating metallic ions, and all sorts of complex organic molecules. We report here the study of water-soluble metallic tetrasulphophthalocyanines (MTSPc) encapsulated in silica obtained by the sol-gel technique. These materials are transparent and stable and exhibit interesting optical properties. Absorption in the visible region of the spectrum reveals aggregation of the MTSPc species to form dimers which modify the optical absorption of excited states and the resulting optical properties. We investigate the relative importance of the various physicochemical parameters affecting dimer formation (dye concentration, pH, presence of species such as dimethylformamide, pyridine, etc.) in order to control and inhibit dimer formation. Two species are chosen as examples of the general behavior: CuTSPc, which shows a strong tendency to dimerize in water and in mixtures of solvents, and (OH)AlTSPc, which does not form dimers in aqueous solutions because of its hindering OH axial group. The experiments performed show that addition of dimethylformamide or pyridine does not inhibit aggregation in CuTSPc, simultaneously causing the blue color to disappear from the prepared gels. In the case of (OH)AlTSPc addition of relatively high concentrations of pyridine brings about the formation of non-monomeric species.

Keywords: metallic tetrasulphophthalocyanines, aggregation, monolithic gel, sol-gel

Introduction

Physical properties of many types, such as semiconductivity [1], photoconductivity [2], catalytic [3] and optical [4], have been found in metallic phthalocyanines (Pc) and porphyrins (P). The high chemical and thermal stability of these centrosymmetric macrocycles with an extensively delocalized system of conjugated *p*-electron double bonds induces large third-order non-linear optical properties [5], useful in modern optoelectronic applications [6, 7].

The trapping of these organic macrocycles in the disordered three-dimensional networks of the gels normally obtained by the sol-gel method brings about a sharp deformation and a strong decrease [8] of the absorption bands of the UV-Vis spectrum of these species. This is due to the formation of aggregates of

macrocycles (dimers, trimers, etc.). This phenomenon has been studied by a number of workers [9, 10], and it has been clearly found that this clustering is solvent dependent. In this work it is intended to make a contribution to a better understanding of the agglomeration phenomena of water soluble metallic tetrasulphophthalocyanines (MTSPc) in water, as well as in gels made from tetraethoxysilane (TEOS). For this purpose, we have chosen initially CuTSPc, forming one of the more stable dimers [11], and (OH)AlTSPc, which normally does not form aggregates due to the presence of an OH axial ligand hindering dimerization [12].

Experimental

Copper and aluminum tetrasulphophthalocyanines were synthesized following the methods of Weber and

Busch [3]. Monolith gels of MTSPc ($M = \text{Cu}, \text{Al}$) were prepared using the relative molar concentrations $[\text{TEOS}/\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}/\text{MTSPc}] = [1/19/2.5 \times 10^{-5}/1.5 \times 10^{-6}]$. Immediately after preparation of these mixtures, and before gelation, then: (i) when $M = \text{Cu}$ either (a) dimethylformamide (DMF) in various amounts (10, 20, 30, and 40% v/v with respect to the total volume of the mixture) or (b) pyridine (5%) was added, and (ii) when $M = \text{Al}$, sols with pyridine (0.1, 1, 5%) were prepared. These samples were put in plastic cells covered with parafilm paper. A similar set of samples was prepared, this time with small holes in the covering paper, in order to allow a more rapid solvent evaporation. Gelation time (t_g) was ordinarily around 200 h. The behavior of samples was followed by UV-Vis spectroscopy, using a Cary 5E instrument.

Results and Discussion

As a preliminary, we show in Fig. 1 the UV-Vis spectrum of CuTSPc dissolved in water. The two maxima, at 337 nm (Soret band), and 629 nm (Q band) are assigned to a transition common to all these macrocycles and to the dimeric species, respectively.

By dissolving the same species in DMF the spectrum changes. It now features bands at 349 nm (Soret,

$a_{2u}(p^*) \rightarrow e_g(p^*)$), 608 nm (Q_I , vibronic) and 675 nm (Q_{III} , $a_{1u}(p) \rightarrow e_g(p^*)$), well known as characteristic of monomeric phthalocyanines [6]. We have found that if we add DMF in concentrations higher than 40% (v/v) to water solutions of CuTSPc, dimerization is completely inhibited. With pyridine, the same result is attained with concentrations higher than 5% (v/v). With (OH)AlTSPc, no dimerization is observed while in water solution.

Going now to the samples prepared by the sol-gel method, we give in Fig. 2 the rate of decrease of the 675 nm band of CuTSPc sols and gels with different amounts of DMF added.

It is seen that, with the exception of the sample with 40% DMF, after around 200 h the intensity of the band decreases to practically zero, close to the gelation time (t_g); interestingly, this time can be detected as a small bump in the curve. However, though the rate of decrease is remarkably slower using 40% (v/v) of DMF, the band intensity becomes zero after 1000 h. Gels then lose their blue color. All this suggests an interaction between DMF and CuTSPc; some sort of lactam ring may be formed, causing a disruption of the macrocycle conjugated double bond system, resulting in gel bleaching. Since the acidity of the medium is low (10^{-3} M), neither destruction of the macrocycle, nor its demetallization, are possible [13], thus the lactam ring formation is plausible. DMF accepts a proton, thus

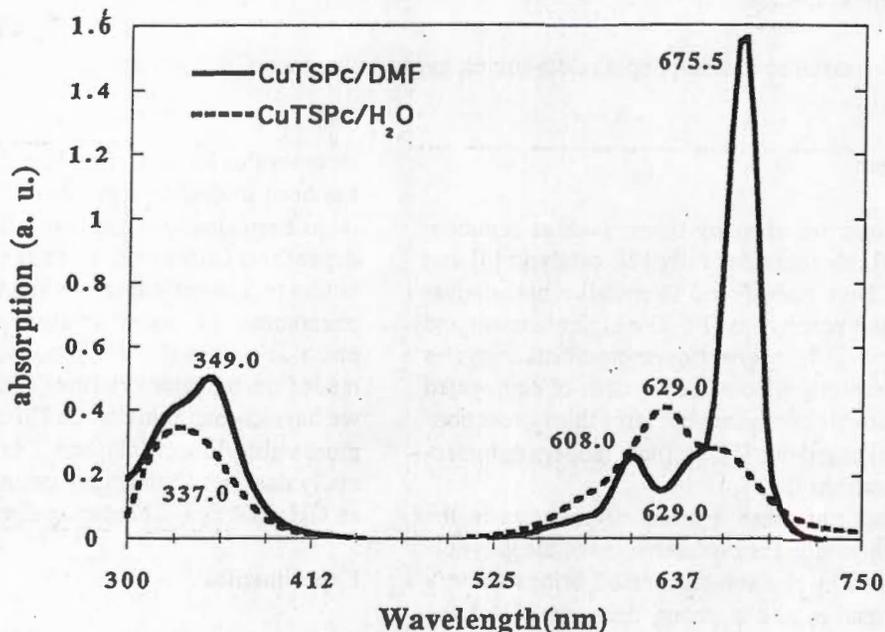


Figure 1. UV-Vis absorption spectra of CuTSPc in different solvents.

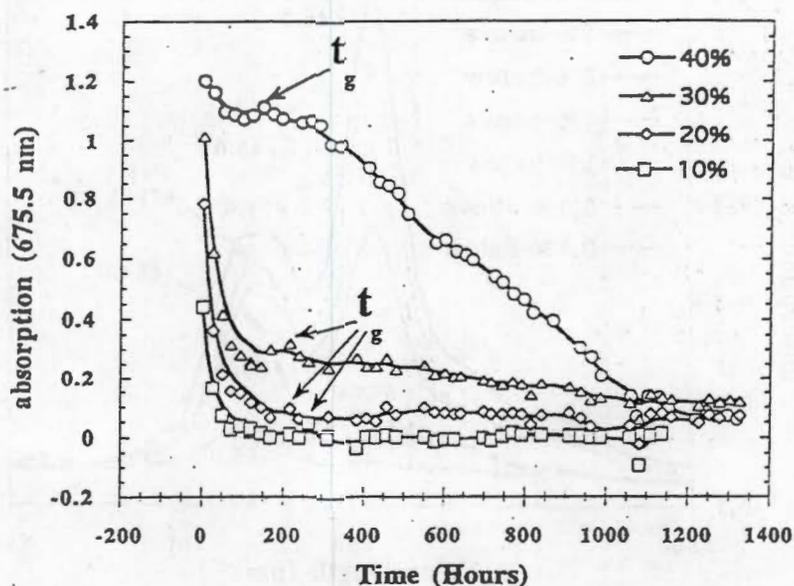


Figure 2. Rate of decrease of the 675 nm absorption band of CuTSPc gels at different concentrations of added DMF; t_g = gelation time.

acquiring a tautomeric structure which can be coupled below and above the plane of the CuTSPc macrocycle. We are at present trying to understand the nature of this phenomenon in order to explain the bleaching of these samples.

The absorption spectra of CuTSPc gels (5% pyridine, open cell), which gel within 5 min, are given in Fig. 3 at different times after mixing.

At the start, aggregation is inhibited, but at later times dimer formation increases noticeably, as witnessed by the increase in the band at 626 nm. With an ageing time of 335 h, we only see a small bump at 607 nm, assigned to a larger size aggregate.

Passing to (OH)AITSPc gels, where various amounts of pyridine are added, Fig. 4 shows their absorption spectra. The intensity of the bands depends on the

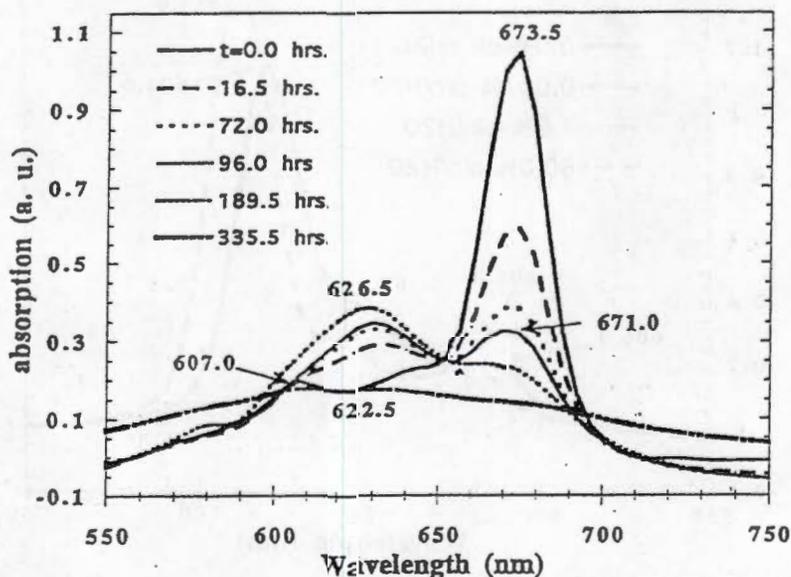


Figure 3. UV-Vis absorption spectra of a CuTSPc gel (5% pyridine added), at various times after mixing of initial reagents.

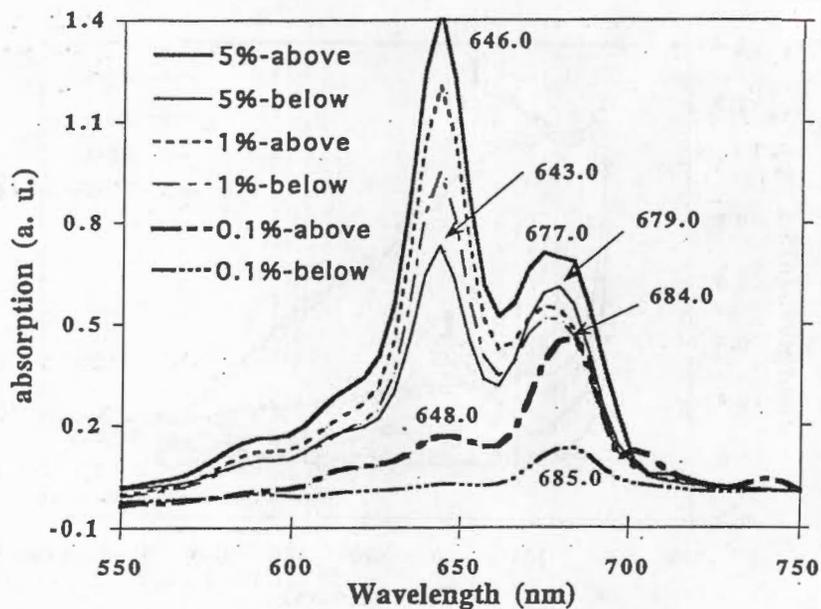


Figure 4. UV-Vis absorption spectra of (OH)AITSPc gels with various concentrations of added pyridine. Spectra taken above and below of the monolithic gels in the sample cell.

position, above or below in the sample cell, which is exposed to the radiation beam of the spectrometer.

Sample monoliths with 5% and 1% pyridine have spectra with bands at 646 nm and 677 nm, assigned to a non-monomeric species (probably a dimer), and to the monomer, respectively. Whereas with lower concentrations of pyridine, the spectrum shows a very small

or zero intensity of the 648 nm band and the band at 684 nm assigned to the monomer, in an environment suggestive of pyridine in a high concentration. This idea is supported by the results given in Fig. 5. As we see, the most intense band of (OH)AITSPc in aqueous solution is found at 674 nm. However, after a rather high excess of pyridine is added (60%), this band shifts

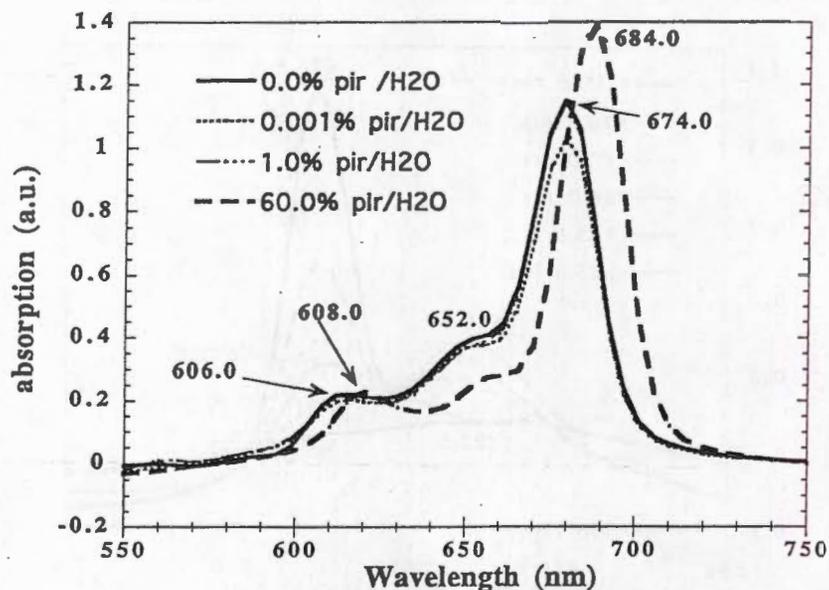


Figure 5. UV-Vis absorption spectra of aqueous solutions of (OH)AITSPc, with different amounts of added pyridine.

to 684 nm. Probably, with a high concentration of pyridine, a non-monomeric species is formed. The excess pyridine tends to evaporate, increasing the size of upper pores in the gel, thus explaining the higher concentration of the non-monomeric species in the upper part of the sample cell. We have found that in pyridine-water solutions of the (OH)AITSPc macrocycle, in the absence of TEOS, no dimeric species is formed, unless a strong base such as NaOH is used. We have to conclude then that in the gel, the environment encapsulating the (OH)AITSPc, pyridine attacks the OH group in axial position, generating an anion which then attacks another macrocycle, forming a dimer via an *oxo* bridge.

Conclusion

Dimer formation is studied in gels of metallic tetrasulphophthalocyanines obtained by the sol-gel method. With CuTSPc, the higher the concentration of DMF used, the more efficient the dimer formation inhibition; the 675 nm band in the absorption spectrum disappears witnessing a strong interaction between N, O in DMF and N, Cu in CuTSPc. The extended system of conjugated double bonds of the macrocycle is ruptured, bringing about bleaching of the sample. With monoliths of (OH)AITSPc where 1% and 5% pyridine is added, a non-monomeric species is formed which rises to the upper part of the sample cell inducing a concentration gradient. Proper understanding of these

phenomena will provide metallic macrocycle sol-gel materials with higher quality and performance.

Acknowledgment

The authors wish to thank Conacyt (México) for the financing of project 30728.

References

1. J.K. Duchowski and D.F. Bocian, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 3312 (1990).
2. Y. Liu, K. Shigehara, and A. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **65**, 250 (1992).
3. J.H. Weber and D.H. Buch, *Inorg. Chem.* **4**, 469 (1965).
4. L.A. Martarano, C.F. Wong, and W. de W. Horrocks Jr., *J. Phys. Chem.* **80**, 2389 (1976).
5. T.H. Wei, D.J. Hagan, M.J. Sence, E.W. Stryland, J.W. Perry, and D.R. Coulter, *Appl. Phys. B*, **54**, 46 (1992).
6. C.C. Leznoff and A.B.P. Lever, in *Phthalocyanines Properties and Applications*, edited by C.C. Leznoff and A.B.P. Lever (VCH Publishers, Inc., New York, 1989).
7. M. Hanack and M. Lang, *Adv. Mater.* **6**, 819 (1994).
8. P.D. Fuqua, B. Dunn, and J.I. Zink, *Proceedings of the SPIE*, Vol. 2288, Sol-Gel Optics III (San Diego, USA, 1994).
9. E.W. Abel, J.M. Pratt, and R. Whelan, *J. Chem. Soc. Dalton*, 509 (1976).
10. Y.C. Yang, J.R. Ward, and R.P. Seiders, *Inorg. Chem.* **24**, 1765 (1985).
11. H. Sigel, P. Waldmeier, and B. Puijs, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **7**, 161 (1971).
12. M.G. Lagorio, L.E. Dicalio, and E. San Roman, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **72**, 153 (1993).
13. B.D. Bezerin, *Russ. J. Inorg. Chem.* **7**, 11 (1962).



PERGAMON

www.elsevier.nl/locate/poly

Polyhedron 19 (2000) 2383–2386



POLYHEDRON

Aggregation properties of metallic tetrasulfophthalocyanines embedded in sol–gel silica

M.A. Garcia-Sanchez *, A. Campero

Department of Chemistry, Universidad Autonoma Metropolitana-Iztapalapa, PO Box 55-534, Mexico, D.F., 09340, Mexico

Received 27 May 2000; accepted 1 September 2000

Abstract

The aggregation properties of metallic 2,9,6,23-tetrasulfophthalocyanines MTSPc (M = Fe, Co, Ni, Cu and Al) embedded in transparent monolithic gels of silica prepared by the sol–gel method have been followed by UV–Vis spectroscopy. These studies are necessary to follow the various complex stages of the hydrolysis–condensation reactions forming the monolithic gels. In view of the fact that under the experimental conditions used in this work (OH)AlTSPc does not show any agglomeration tendencies, it has been used as a label to determine the optimum conditions for the inclusion of the MTSPc molecules. Dimethyl formamide (DMF) and pyridine (py) have been selected as agglomeration control agents. The utilization of DMF gives materials less prone to fracture and of better optical properties than those obtained by the use of pyridine. In the case of CuTSPc and CoTSPc species with DMF (4% v/v) some color fading in the gels was observed. © 2000 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Sol–gel; Aggregation; Tetrasulfophthalocyanines; Monolith; Macrocycle; Silica

1. Introduction

There is at present a good deal of interest concerning the use of new materials as active laser devices and as optical converters of ultraviolet or infrared light into visible light. The last two decades have witnessed substantial efforts, thanks to which progress in our knowledge of the synthesis and the properties of metallic oxide glasses prepared by the sol–gel method has increased. Since 1984 [1], this procedure has allowed the trapping of many types of pigments in metallic oxide gels [2–7]. The optical and lasing properties of these systems have been studied [1,6,8]. However, the important group of macrocycles known as the metallic phthalocyanines (MPc) has been less well studied in this respect [9–12].

Semiconductivity, photoconductivity, as well as the catalytic and optical properties are quite important in metallic phthalocyanines. In recent years, these compounds received considerable attention because of their non-linear optical properties [13,14], the possibility of

their use as optical limiters [15,16], and in optical information storage systems [17].

Phthalocyanine is a well known macrocyclic molecule featuring an 18- π conjugated electron system which imparts extremely high chemical and thermal stability to the macrocycle [17–21]. Many metallic phthalocyanines are known to have melting points, higher than 550°C [18], while demetallation, which occurs only in 16 M H₂SO₄ solution, depends on the central cation.

Non-substituted phthalocyanines are insoluble in common solvents such as water or ethanol, whereas those with substituent groups such as sulfo (–SO₃H) and carboxyl (–COOH) in the periphery of the macrocycle (Fig. 1), become soluble. In this work we synthesize the metallic 2, 9, 16, 23-tetrasulfophthalocyanines MTSPc (M = Fe, Co, Ni, Cu and Al) and study their inclusion in gels of silica obtained by the sol–gel method using tetraethoxysilane (TEOS) as a precursor.

It is a well known fact that free and metallic phthalocyanines dimerize and may even form larger and more complex aggregates. These aggregation phenomena are deleterious to the desired electrical, optical, and catalytic properties of these compounds. Thus, it is important to improve our understanding of the dimerization phenomenon and seek the means to avoid it. Experi-

* Corresponding author. Tel.: +52-5-104-4677; fax: +52-5-804-4666.

E-mail address: mags@xanum.uam.mx (M.A. Garcia-Sanchez).

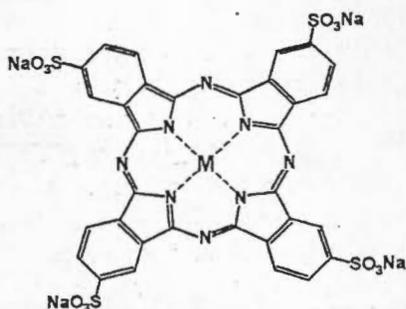


Fig. 1. Structure of tetra sodium salt of metallic 2,9,16,23-tetra sulfophthalocyanine, MTSPc ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ and Al).

mentally, it is found that dimer stability decreases in the series $\text{CuTSPc} > \text{H}_2\text{TSPc} > \text{FeTSPc} > (\text{VO})\text{TSPc} > \text{CoTSPc}$ [22].

Absorption spectra in the UV–Vis region were interpreted in terms of π – π^* transitions in the energy level diagram of the delocalized system of the macrocyclic ligand [23]. A typical spectrum of a monomeric metallic phthalocyanine is composed of two prominent bands, as well as of some other less important satellite bands (Fig. 2). The most intense band, known as the ‘Q’ band at around 670 nm is assigned to an $a_{1u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$ transition while a less intense ‘B’, or ‘Soret’ band at around 350 nm is assigned to an $a_{2u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$ transition [17]. A weak satellite band observed near 610 nm, known as the ‘ Q_{III} ’ band, is of vibronic nature [24]. When the phthalocyanine macrocycle is allowed to dimerize, the UV–Vis spectrum is modified and only two bands are seen, namely: the Soret band at 340 nm and the type Q band at 630 nm. It has been found that the dimerization can be inhibited by using some solvents such as dimethyl formamide (DMF), pyridine (py), dimethylsulfoxide (DMSO), ethanol, etc. [25,26].

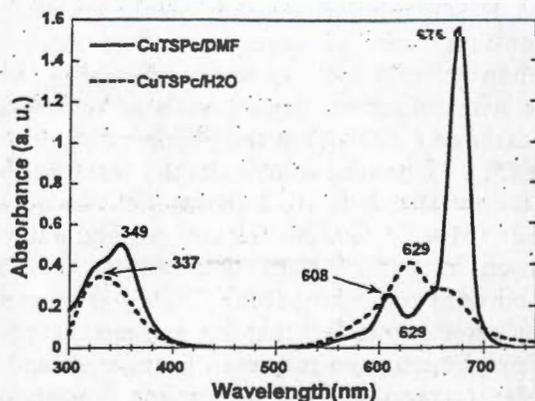


Fig. 2. UV–Vis absorption spectra of monomeric CuTSPc in (—) DMF and dimeric CuTSPc form in (---) water.

2. Experimental

Metallic tetrasulfophthalocyanines MTSPc were synthesized following the method of Weber and Buch [27].

The various components necessary to prepare the reacting sols were mixed using the following molar concentration ratios: $[\text{TEOS}:\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{MTSPc}] = [1:19:0.05:5 \times 10^{-6}]$. This mixture was prepared by the addition of 5.0 ml of the macrocyclic molecule solution (with or without aggregation control agent) to 19.8 ml of a homogeneous mixture of 9.8 ml of TEOS and 10 ml of a 0.234 M solution of HCl to give a final volume of 24.8 ml (V_f). To simplify, we state the quantity of aggregation control agent added in the 5 ml of the macrocyclic complex solution, as percent with respect to the final mixture volume.

These sols were divided in three subsets: to the first, 1% of pyridine is added, to the second, 2 or 4% of DMF is added, while no dimerization inhibiting agent is used in the last subset. The gelling sol mixtures were put into plastic cells and covered with parafilm paper. The gellation process is monitored by UV–Vis spectroscopy using a Cary 5E instrument. After monoliths separated from the cell walls (approx. 1400 h) small holes are made in the parafilm. Samples are dried at room temperature (r.t.) for 3 weeks. The final monoliths are then dried for 3 days at 70°C and 1 day at 120°C.

A second series of monoliths was prepared using CoTSPc sols, to which either 6 or 8% of DMF was added, while a last series of samples was prepared by adding either 2 or 4% of pyridine to the NiTSPc-containing sol.

3. Results and discussion

Preliminary exploratory experiments showed that the phenomenon of aggregation is totally inhibited in solutions containing 20% of DMF, 10% of pyridine, 40% of ethanol, or 60% of DMSO. Such high concentrations of the last two inhibiting agents give rise to extremely small, non-transparent and brittle monolithic gels. Thus, our efforts concentrated in the study of the dimerization inhibiting effects of DMF and pyridine.

The final volume of the monoliths is about one-tenth of that of the solution containing the polymerizing sol (V_f). (OH)AITSPc does not show any chemical modification or dimerization while in aqueous solution or in gels; so we used it as a label which allowed us to find the proper conditions under which the gels obtained are strong and non brittle.

However, we have recently reported that if a gelling mixture containing (OH)AITSPc plus 1% pyridine is used, formation of dimers via oxo-bridges is induced [28]. This fact is firmly based on the special features of the UV–Vis spectrum of the gel. We observe a Q band

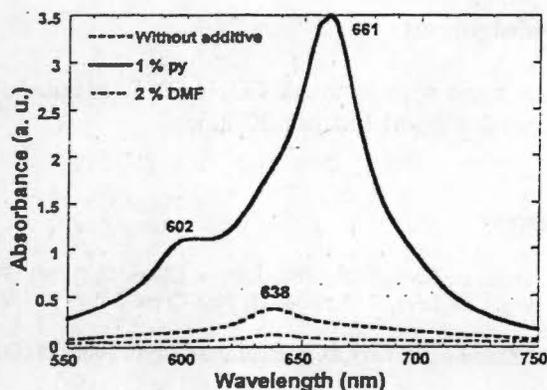


Fig. 3. UV-Vis absorption spectra of (OH)FeTSPc monolithic gels, obtained with and without addition of aggregation control additive, 1809 h after preparation.

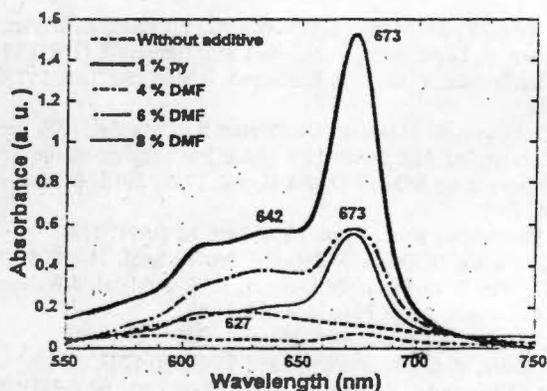


Fig. 4. UV-Vis absorption spectra of CoTSPc monolithic gels, obtained with and without addition of aggregation control additive, 2370 h after preparation.

blue shifted 28 nm (674–646 nm), assigned to a μ -oxo dimer [29]. In other words, pyridine behaves as a base, with respect to Al(III) species, allowing the generation of the (O⁻)AlTSPc anion which, bonding to a similar species forms the complex TSPcAl–O–AlTSPc [17,30–32]. We have also shown that the formation of this oxo-bridge complex is favored by the encapsulation conditions prevailing in the large cavities of the amorphous gel. This oxo-bridge complex does not form, for example, in a solution under reflux conditions. With the only exception of this important peculiarity, the Al(III) species stays unmodified if the pyridine concentration is lower than 0.2%.

Previous work shows that CuTSPc mixtures to which 1% of pyridine has been added, gel within 5 min after their preparation; however, these materials are non transparent and brittle. Similar mixtures to which DMF is added in concentrations between 2 and 8% give very strong and non-brittle materials which have lost their original blue color [28].

This phenomenon can be assigned to an interaction between DMF and the macrocycle of the CuTSPc molecule, leading to the formation of a species not far in nature to a lactam, involving the central Cu (II) ion and the nitrogen aza atoms of the macrocycle. The set of conjugated double bonds of the macrocycle is thus broken and the π - π^* transitions necessary for the color to exist can no longer take place. One fact favoring the latter assumption is that the pH of the gelling solution is high enough to discard any possibility of macrocycle demetallation [18,19]. Even if this demetallation might take place, it is well known that the free macrocycle still features these strong π - π^* transitions. Besides, we have observed that this phenomenon is seen only in the complexes of cations with an oxidation state of +2 which, by comparison with the M(III) complexes (OH)FeTSPc and (OH)AlTSPc, do not feature axial ligands. This fact leads us to think that DMF coordinates its nitrogen atom to these divalent cations at the same time that the oxygen of the carboxyl group interacts with the aza nitrogen atoms. A final consequence of this interaction is that the metallic complex loses its planarity.

When gels are prepared containing the species (OH)FeTSPc, using either DMF, or no dimerization inhibiting agent (Fig. 3), monoliths are obtained having the metallic species in the μ -oxo dimer form. However, if similar monoliths are prepared, containing this time 1% pyridine, one finds the species in the monomeric form predominantly, even after 1810 h.

A similar result is obtained with CoTSPc, which dimerizes easily if no additive is used (Fig. 4). Using 1% pyridine inhibits efficiently the formation of aggregates, but the gels obtained are not transparent and are very brittle. Furthermore, when 4% of DMF is added to sols containing CoTSPc, dimerization is inhibited weakly and the gels do not show any color, an observation similar to the one made in the case of the CuTSPc species.

In order to determine if higher concentrations of additives successfully inhibit dimerization, mixtures containing CoTSPc and 6 and 8% DMF were prepared (Fig. 4). It is found that though with 6% DMF dimerization is avoided at the start, the gels so obtained contain at the end, a mixture of the monomer and the dimer forms. Nevertheless, with 8% of DMF added, virtually all aggregation phenomena are inhibited, and the gels obtained are very strong, non-brittle, and the color does not fade with time.

For the case of gels containing the NiTSPc species, even though 1% pyridine is not enough to avoid dimerization, DMF concentrations higher than 4% are quite efficient for the same purpose (Fig. 5).

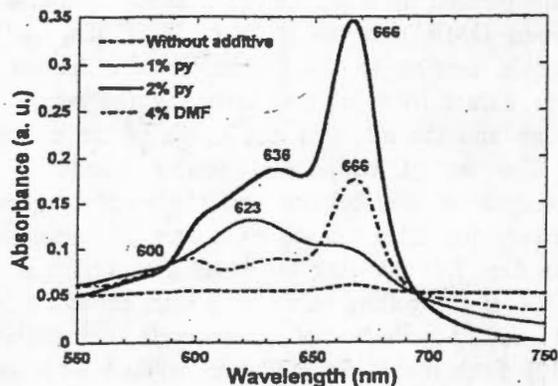


Fig. 5. UV-Vis absorption spectra of NiTSPc monolithic gels, obtained with and without addition of aggregation control additive, 1809 h after preparation.

4. Conclusions

It is possible to successfully avoid dimerization phenomena of metallic tetrasulfophthalocyanines trapped in monolithic silica gels if use is made of some inhibiting agents in appropriate minimum concentrations: 4% DMF, 2% pyridine, 8% ethanol or 12% DMSO. In practice, monoliths prepared with the last two agents, because of the high concentrations needed, are small, brittle and non-transparent which renders their utilization less interesting.

With DMF as the additive, the gels are normally stronger and of higher optical quality. However, CuTSPc and CoTSPc materials tend to fade with time because of interactions between DMF and the complex, which disrupt the conjugated double bond system of the organic macrocycle.

The use of DMF as a dimerization-inhibiting agent is efficient in the control of aggregation of MTSPc ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) species embedded in gels of silica. The use of pyridine is equally effective, and though a lower concentration of the latter is necessary, the final monoliths are brittle and non-transparent; however, the use of these systems in catalysis is commendable.

The comparative study of gels prepared with the $M(\text{II})\text{TSPc}$ ($M = \text{Cu}, \text{Ni}$ and Co) species and $(\text{OH})M(\text{III})\text{TSPc}$ ($M = \text{Fe}$ and Al) species has shown that loss of color in the monoliths and μ -oxo dimer formation take place easily.

Acknowledgements

The authors wish to thank CONACYT (México) for its financial support (project 30728).

References

- [1] D. Avnir, D. Levy, R. Reisfeld, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 5957.
- [2] D. Avnir, D. Levy, R. Reisfeld, *J. Non-Cryst. Solids* 74 (1985) 395.
- [3] V.R. Kaufman, D. Levy, D. Avnir, *J. Non-Cryst. Solids* 82 (1986) 103.
- [4] A. Makishima, T. Tani, *J. Am. Ceram. Soc.* 69 (1986) 4.
- [5] V.R. Kaufmann, D. Avnir, R. Reisfeld, *J. Non-Cryst. Solids* 99 (1988) 379.
- [6] J.C. Pourviel, B. Dunn, J.I. Zink, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 2134.
- [7] J. Fitremann, S. Doeuff, C. Sanchez, *Ann. Chim. Fr.* 15 (1990) 421.
- [8] D. Levy, F. del Monte, J.M. Oton, G. Fiksman, I. Mat'as, P. Datta, M. López-Amo, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 8 (1997) 931.
- [9] Y. Kobayashi, Y. Imai, Y. Furukawa, *J. Mat. Sci. Lett.* 7 (1988) 1148.
- [10] P.D. Fuqua, K. Mansour, D. Alvarez, S.R. Marder, J.W. Perry, B. Dunn, in: J.D. Mackenzie (Ed.), *Proceedings of the SPIE Conference on Sol-gel Optics II*, vol. 1758, SPIE, Bellingham, WA, 1992.
- [11] F. Bentivegna, et al., *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 1721.
- [12] P.D. Fuqua, B. Dunn, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 11 (1998) 241.
- [13] T.H. Wei, D.J. Hagan, M.J. Sence, E.W. Stryland, J.W. Perry, D.R. Coutler, *Appl. Phys.* B54 (1992) 46.
- [14] M. Hanack, M. Lang, *Adv. Mater.* 6 (1994) 819.
- [15] J.S. Shirk, et al., *Appl. Phys. Lett.* 55 (1989) 1287.
- [16] R.A. Norwood, J.R. Sounik, *Appl. Phys. Lett.* 60 (1992) 295.
- [17] C.C. Leznoff, A.B.P. Lever, in: C.C. Leznoff, A.B.P. Lever (Eds.), *Phthalocyanines Properties and Applications*, VCH, New York, 1989.
- [18] E.A. Lawton, *J. Phys. Chem.* 62 (1958) 384.
- [19] B.D. Berezin, *Russ. J. Inorg. Chem.* 7 (1962) 11.
- [20] B.D. Berezin, *Russ. J. Inorg. Chem.* 258 (1962) 36.
- [21] A.B.P. Lever, in: H.J. Emeleus, A.G. Sharp (Eds.), *Advances in Organic Chemistry and Radiochemistry*, Academic Press, New York, 1965.
- [22] H. Sigel, P. Walmaier, B. Pijls, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 7 (1971) 161.
- [23] N.H. Sabell, C.A. Melendres, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1982) 4342.
- [24] M. Gouterman, *J. Chem. Phys.* 30 (1959) 30.
- [25] E.W. Abel, J.M. Pratt, R. Whelam, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1976) 509.
- [26] Y.C. Yang, J.R. Ward, R.P. Seiders, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 1765.
- [27] J.H. Weber, D.H. Buch, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 469.
- [28] M.A. García-Sánchez, A. Campero, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 13 (1998) 651.
- [29] H. Homborg, K.S. Murray, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 517 (1984) 149.
- [30] R.D. Joyner, M.E. Kenney, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 5790.
- [31] J.E. Owen, M.E. Kenney, *Inorg. Chem.* 1 (1962) 334.
- [32] P.M. Kuznesof, R.S. Nohr, K.J. Wynne, M.E. Kenney, *J. Macromol. Sci.-Chem.* A16 (1) (1981) 299.



ELSEVIER

Journal of Non-Crystalline Solids 296 (2001) 50–56

JOURNAL OF
NON-CRYSTALLINE SOLIDS

www.elsevier.com/locate/jnoncryst

Insertion of lanthanide porphyrins in silica gel

M.A. García-Sánchez*, A. Campero

Department of Chemistry, Universidad Autónoma Metropolitana (Iztapalapa), P.O. Box 55-534, México, DF 09340, Mexico

Received 25 October 2000; received in revised form 7 August 2001

Abstract

In order to encapsulate organic dyes in silica gels it is necessary to use the dye molecules in water-soluble forms. In the case of the metallic porphyrins and phthalocyanines these forms are obtained by placing sulpho, carboxyl, etc., groups in the periphery of the macrocycles. We report here an easy and reliable technique to properly insert the lanthanide acetate–tetraphenylporphyrins, $\text{Ln}(\text{TPP})\text{Ac}_2\text{S}$ (where $\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ and Lu and $\text{S} = \text{solvent molecule}$) in silica gels. These molecules were prepared from the free tetraphenylporphyrin base and the respective lanthanide acetate. The dark violet compounds obtained are soluble in ethanol, slightly soluble in water and their solutions in these solvents exhibit a red fluorescence ($\lambda_{\text{max}} = 650 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$). The correct insertion was made possible by the addition of small quantities of pyridine (0.7%) to the initial mixture to inhibit the protonation and demetallization of the complex caused by the acid used to catalyze the reaction. The technique described here has been successfully extended to other metallic porphyrinic systems. The gelation process was monitored by UV–Vis spectroscopy. The monolithic gels obtained are strong, transparent and keep the original color of the lanthanoid complex solutions. The final spectra of all the gels do not show evidence of protonation (band at 660 nm) but the Soret and Q bands show a decrease in intensity. In all the experiments the fluorescence disappears in the monolithic dried xerogels. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Porphyrins are molecules belonging to the family of tetrapyrrolic macrocycles. Compared to the phthalocyanines, which are totally synthetic systems, the porphyrins are found in biological structures such as the heme group of blood, the special pairs of chlorophyll, vitamin B_{12} , and the cytochromes [1].

These centrosymmetric molecules have an extensive system of delocalized π electrons leading to a set of vibration levels which confers upon them, among others [2–5], spectroscopic and optical properties of importance [6–8]. For instance, it is known that the free base forms of porphyrins are excellent hole-burning photochemical pigments and much attention has been given to the possibility of their use as high density devices for information storage [9–14]. These and others facts have induced considerable efforts in order to appropriately insert this type of molecules in amorphous porous materials [12,13,15–20].

In the previous work it has been common to use substituted porphyrins with groups such as $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COOH}$, $-\text{N}(\text{R})_3^+$, etc., rendering them much more

* Corresponding author. Tel.: +52-55 8044 677; fax: +52-55 804 4666.

E-mail address: mags@xanum.uam.mx (M.A. García-Sánchez).

soluble in water and alcohols. We have now synthesized a series of soluble acetato-macrocycles with no modification in the periphery, the lanthanide acetato- $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -tetraphenylporphyrins, $\text{Ln}(\text{TPP})\text{Ac}_2\text{S}$ (Fig. 1).

All our initial attempts to insert these species in silica gels prepared by the sol-gel method gave way to the green-colored demetallized and protonated species $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$. Recently Clarke et al. [21] claim the insertion of $\text{Er}(\text{TPP})\text{Ac}_2\text{S}$ in SiO_2 gels. However, our results clearly show that what they actually have is a complex mixture composed by the protonated $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$, along with species such as $\text{Er}(\text{OH})\text{Ac}_2$ and $\text{Er}(\text{OH})_3$.

It is well known that, under acidic conditions, transparent low-porosity gels are obtained. Accordingly, acid catalysis has been widely used in order to insert organic pigments in silica gel monoliths appropriate for optical studies [11,12,22–30].

The UV-Vis spectrum of the free porphyrins is characterized by a series of $\pi \rightarrow \pi^*$ type absorptions. The one with the highest intensity, known as the Soret band (Fig. 2), is found in the wavelength range 400–430 nm, and is assigned to $a_{2u} \rightarrow e_g$ transitions where the free electron pairs of the pyrrolic nitrogen atoms in the macrocycles intervene. Also, a series of so-called Q bands (Q_I to Q_{IV}) in the range 500–700 nm are observed, which

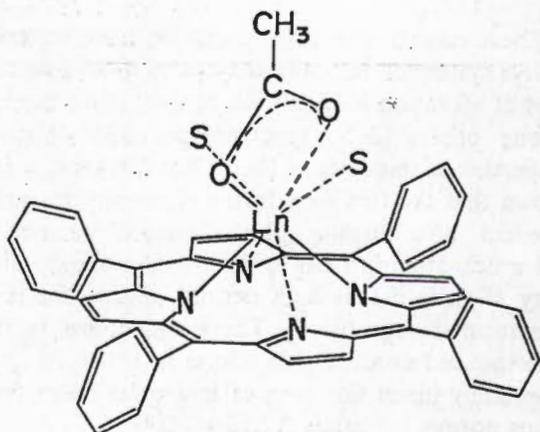


Fig. 1. Molecular structure of the lanthanide acetate- $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -tetraphenylporphyrine, $\text{Ln}(\text{TPP})\text{Ac}_2\text{S}$ (where $\text{L} = \text{Lu}, \text{Yb}, \text{Tm}, \text{Er}$ and Ho and $\text{S} = \text{solvent molecule}$).

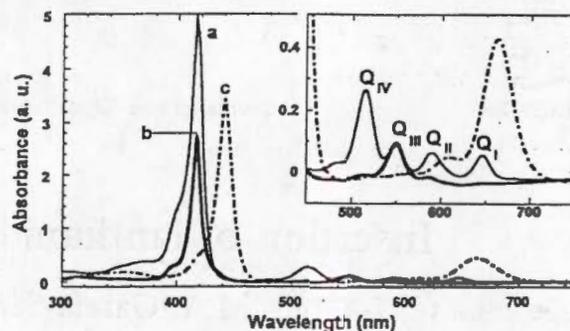


Fig. 2. UV-Vis absorption spectra of 1.88×10^{-4} M solutions of: (a) the free base of $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -tetraphenylporphyrine, H_2TPP , in chloroform; (b) the specie $\text{Ln}(\text{TPP})\text{Ac}_2\text{S}$ in 50% ethanol-water and (c) the dicationic specie, $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$, generated from $\text{Ln}(\text{TPP})\text{Ac}$ in 50% ethanol-water and HCl 1.0 M.

are weakly influenced by the nature of the central metal ion; they are assigned to $a_{1u}, a_{2u} \rightarrow e_g$ transitions due to a charge transfer from the pyrrolic carbons to the other atoms in the macrocycle.

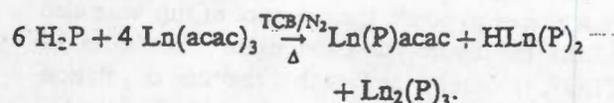
Typically, in the particular case of our $\text{Ln}(\text{TPP})\text{Ac}_2\text{S}$ complexes, the spectrum shows a Soret band around 417 nm, and the Q_{III} band at 549 nm, which are characteristic of a porphyrinic cycle bonded to a trivalent cation [1]. When the free porphyrin is protonated, the dicationic $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ species is generated; its Soret band features a 34 nm bathochromic shift, the Q_{IV} and Q_{III} bands disappear and the Q_I band (660 nm) broadens and grows masking almost completely the Q_{II} band (Fig. 2) [1,31,32]. These changes in the UV-Vis spectrum are interpreted as evidence of an increment of the resonance interaction between the phenyl and pyrrolic rings, followed by slanting of the latter out of the plane of the molecule [33].

In this work the formation of the dicationic species is taken as a signal that demetallation of the $\text{Ln}(\text{TPP})\text{Ac}_2\text{S}$ complexes in the acidic medium has taken place. Even though these demetallized species inserted in the silica gel have still interesting luminescent properties [19,21], they are not those aimed by us as stated in the objectives of this work. In order to inhibit this undesired situation, we have performed experiments with various nucleophilic systems. We have found that the addition of small amounts of pyridine (0.7%)

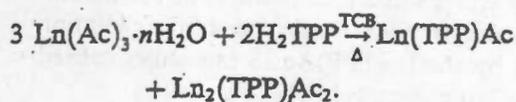
avoids the protonation and demetallation of such lanthanoid complexes.

2. Experimental

The lanthanoid acetato-tetraphenylporphyrins were synthesized and purified following a method developed by García-Sánchez [34], based on a modification of the original procedures due to Wong [35] and Bocian [3]. These workers attempted mainly the preparation of sandwich-type LnP_2 compounds, where P represents a porphyrin cycle such as octaethylporphyrin (OEP) or tetraphenylporphyrin (TPP).



In this work we found that by using the lanthanide acetates $\text{Ln}(\text{Ac})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ instead of the acetylacetonates $\text{Ln}(\text{acac})_3$, the reaction slows down (93 h) and the main reaction products are of the type $\text{Ln}(\text{TPP})\text{Ac}$ (90%) and $\text{Ln}_2(\text{TPP})\text{Ac}_2$ (<10%).



These two species become extremely useful because they are more stable to light and to atmospheric oxygen than their acetylacetonato analogues $\text{Ln}(\text{TPP})\text{acac}$. However, for our purposes the most useful characteristic is that these complexes are soluble in ethanol, methanol, and in their mixtures in water. This property has allowed us to investigate their eventual insertion in gels of silica with no need for adding sulpho or carboxyl groups in the periphery of the macrocycle, as has been customarily necessary in previous works [12,19,20].

In order to prepare by sol-gel method the monolithic silica, doped with the species $\text{Ln}(\text{TPP})\text{Ac} \cdot 2\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{Lu}, \text{Yb}, \text{Tm}, \text{Er}$ and Ho), 9.38×10^{-4} M solutions of these compounds are prepared in 1:1 (v:v) ethanol-water mixtures and 3% of pyridine.

The final silica gels are prepared by dissolving 5.2 ml of these solutions with 19.6 ml of a solution containing 9.6 ml of tetraethoxysilane (TEOS) and 10 ml of 0.246 M HCl to give a initial mixture volume of 24.8 ml (V_f).

Upon mixing all these components, slowly gelling mixtures are obtained with the molar composition $[\text{TEOS} : \text{H}_2\text{O} : \text{HCl} : \text{Ln}(\text{TPP})\text{Ac}] = [19.6 : 1 : 10^{-3} : 4.7 \times 10^{-6}]$. Each sample, prepared by triplicate, is placed in a plastic cell, covered with parafilm and their evolution is followed by UV-Vis spectroscopy. After monoliths separate from the cell walls, small holes are made in the parafilm. Samples are dried at room temperature for 3 weeks. The final monoliths are then dried for 3 days at 70 °C and 1 day at 120 °C.

All the dried samples were studied by UV-Vis, NIR and fluorescence spectroscopy.

3. Results

Initially the transparent silica monoliths doped with the $\text{Ln}(\text{TPP})\text{Ac} \cdot 2\text{S}$ species were green-colored [36]. When these species are dissolved in a 50% ethanol-water mixture (or in chloroform) and a small quantity of HCl is added, the mixture turns green. If this mixture is neutralized with ammonia solution, it turns red-violet, but its UV-Vis spectrum corresponds to the free macrocycle, H_2TPP .

Subsequent studies show that the addition of small amounts of pyridine (less than 0.7% with respect to V_f) to the gel precursor mixture inhibits demetallation and protonation of the lanthanoid macrocycle. The solids obtained after the addition of pyridine are transparent and yellowish, with a final volume about one tenth of the initial mixture volume (V_f).

The pyridine makes the gelation time to decrease from 200 to 6 h. Also, the intensity of the Soret band of all samples decreases in 600 h to a rather low value, which remains constant afterwards.

The analysis of the UV-Vis spectra reveals that there exists a small concentration gradient in the monoliths, which is larger in their upper part. When these samples are submerged fully in various solvents, no evidence of pigment migration is seen.

The intensity of the Soret bands of the solid samples becomes more intense from the holmium to the lutetium species. Similarly the intensity of the bands at 2200 nm in the NIR spectra, assigned to the Si–OH groups, reveals an inverse tendency.

In all the solid samples prepared with pyridine the red fluorescence disappears and only a blue emission caused by the siloxane host subsists. Furthermore, a red fluorescence caused by the formation of the H_4TPP^{2+} species is observed in the samples prepared in the absence of pyridine. This red fluorescence, $\lambda_{max} = 685\text{--}690\text{ nm}$, is strongly similar at the spectrum of acidic solutions of the H_2TPP .

4. Discussion

Acidification of $Ln(TPP)Ac_2S$ solutions forms green-colored systems, witnessing the formation of the dicationic species H_4TPP^{2+} . The free base spectrum of H_2TPP , obtained by neutralization of the green system with ammonia solution confirms the demetallation of the lanthanoid complexes. In this way we confirm that the green color of the monoliths obtained in our first experimental attempts of insertion of the $Ln(TPP)Ac_2S$ species is due to light absorption by species H_4TPP^{2+} (Fig. 3) [1,2,31–33,36]. We see then that the successful in-

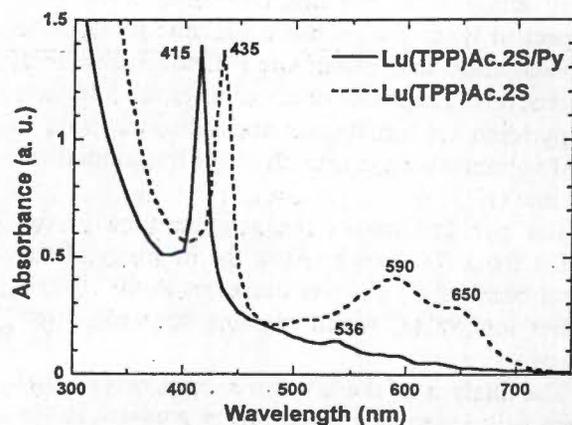


Fig. 3. UV-Vis absorption spectra of $Lu(TPP)Ac_2S$ monolithic gels with added pyridine (—) and without pyridine(---).

sertion of the important green protonated species H_4TPP^{2+} in the monolithic gels, has been made at the cost of demetallating the macrocycle.

By later studies we found that the addition of small amounts of pyridine (less than 0.7% with respect to V_f) to the gelling mixtures, inhibits protonation and demetallation of the organic cycles, thus making possible the insertion of the $Ln(TPP)Ac_2S$ species in gels.

Apparently, what happens is that the nitrogen atoms of two or more pyridines point towards the lanthanide ion, or substitute the solvent molecules. In this way, the pyridines inhibit a closer approach of the H_3O^+ ions to the pyrrolic nitrogens of the macrocycle.

Although this might be thought to be the only function of pyridine, the presence of this base also affects the hydrolysis–condensation reactions of TEOS, as seen by the fact that the time of gelation decreases from 200 to 6 h.

The evolution of the gel is followed by measuring the intensity of the Soret band during 3000 h, when the transparent monolith separates from the walls of the plastic cell (Fig. 4). This intensity steadily decreases for 600 h, remaining approximately constant after that time. This behavior can be due to either some precipitation of the lanthanoid complex or to an interference of the radiation absorbed by the $Ln(TPP)Ac_2S$ molecules caused by the evolving silica gel network.

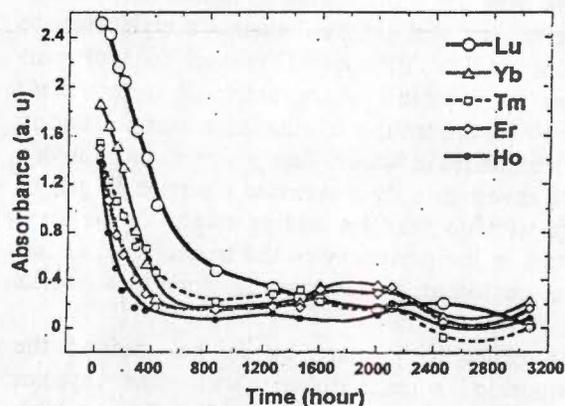


Fig. 4. Rate of decrease of the Soret bands of $Ln(TPP)Ac_2S$ (where $Ln = Lu, Yb, Tm, Er$ and Ho) species inserted in silica gels.

An analysis of the spectra reveals that there exists a small vertical concentration gradient in the monoliths. The higher concentration of the complex in the upper part of the monoliths discards any possibility of precipitation. What actually happens is that when the solvent evaporates from the gel it can carry some macrocyclic molecules along with it through the gel pore system. Thus, it can be surmised that the tunnels connecting gel cavities are large enough to allow the passage of solvated macrocycles. However, when submerging fully dried monoliths in various solvents, no evidence of pigment migration is seen, suggesting that their pore size has become smaller than the macrocyclic molecules. That is, during the drying process the pore system contracts, a gradient arises and the solvent escapes upwards from the gel.

Several facts emerge from the evolution of the UV-Vis spectra of the gels before being dried at 120 °C (Fig. 5). First, there is neither a large Soret band shift, nor a band at 660 nm; thus, the macrocycles are not protonated and consequently, no demetallation occurs. Second, there is a small pigment vertical concentration gradient along the sample cell. Third, the Soret bands in the UV-Vis spectra progressively become more intense as one passes from Ho to Lu (Figs. 5 and 6).

We see (Fig. 6) that the absorbance of the Soret band (and Q bands) from the lutetium to holmium, is probably influenced by the number of

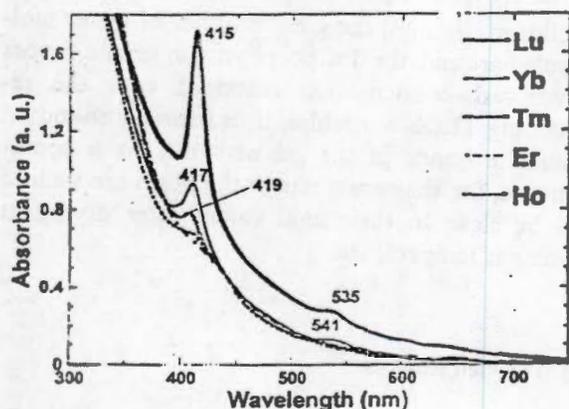


Fig. 5. UV-Vis absorption spectra of Ln(TPP)Ac.2S species in the monolithic gels after dried at 120 °C.

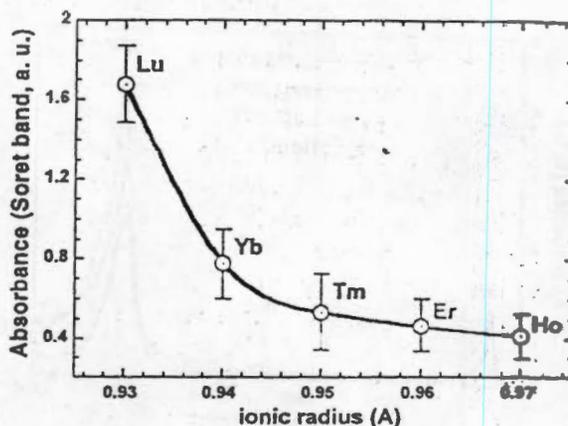


Fig. 6. Soret band absorption intensity in Ln(TPP)Ac.2S species trapped in gels, as a function of the lanthanoid ionic radius. For each species, prepared by triplicate, the brackets indicate the range of values observed.

H₂O molecules surrounding the ion and the macrocycle itself.

The number of water molecules around the porphyrin macrocycle must increase as the lanthanide radius decreases from Ho to Lu. As this phenomenon takes place, the macrocycle decreases its interaction with the hydroxyl groups in the silica network. This trend can be due to the fact that as the ionic radius decreases from Ho to Lu the metal complex is surrounded by a larger number of solvent molecules. Thus, the interaction of the lutetium complex with the hydroxyl groups in the gel network is weaker and, consequently, the band intensities become higher.

However, when the monoliths are dried at 120 °C all of them experience a 22% weight loss. At the same time, the intensity of the H₂O NIR band (at 1900 nm) [37,38] decreases from the holmium to the lutetium gel (Fig. 7).

Likewise, the intensities of the band at 2200 nm, assigned to Si-OH groups [38], decrease from holmium to lutetium. When the monoliths were heated at 325 °C the intensity of this band for lutetium is practically constant, but decreases sharply for holmium.

All these facts show that at 120 °C when a xerogel is obtained, the system doped with the holmium complex retains more water and also that there are more Si-OH groups surrounding the Ho

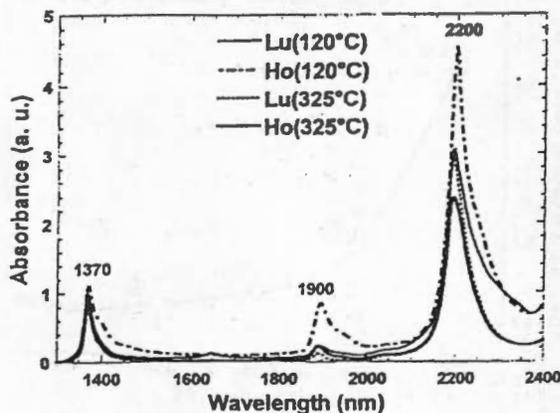


Fig. 7. Near-IR spectra of gels with Lu(TPP)Ac.2S and Ho(TPP)Ac.2S after heating at 120 and 325 °C.

macrocycle, probably because of the smaller pores of the xerogel. Consequently, when the gel is dried the hydroxyl groups in it react with the water molecules around the metallic macrocycle to form new siloxane bonds. At the same temperature the gel doped with the lutetium complex loses a good deal of its water. Besides, no more siloxane bonds are formed when the sample is heated at 325 °C.

All these observations point to the fact that the characteristics of the siloxane matrix depend on the lanthanoid complex used. To confirm this hypothesis the specific surface area and the average pore diameter of the materials were measured. The values obtained for this last property go from 30.7 Å for the lutetium sample, down to 22.9 Å for the holmium-doped material.

Our experiments confirm that:

- (a) the amount of water that surrounds the Ln(TPP)Ac.2S complex increases when the ionic radius of the lanthanide ion decreases.
- (b) the number of siloxane bonds formed is larger when more of these available water molecules are close to the evolving gel system.
- (c) in consequence, when the lanthanide ion is small, it is surrounded by a larger number of water molecules, and the gel pore size increases.
- (d) the number of Si–OH groups remains constant when the Lu xerogel is dried at 325 °C, but decreases in the case of the other xerogels in order to form new siloxane bonds.

The techniques described above have been successfully extended to other metallic porphyrinic systems with substituent groups (OH, NH₂, NO₂, etc.), in the periphery of the macrocycle.

Equally important, an easy and reliable procedure has been devised to control at will both the shape and pore size of the resulting porous systems doped with metallic organic macrocycles.

5. Conclusions

Reliable techniques to insert metallic porphyrins in gels of silica are proposed. The materials obtained in this work are optically transparent and mechanically strong. We have found that the addition of small amounts of pyridine to the gelling mixture of a lanthanide (Ln = Ho, Er, Tm, Yb and Lu) porphyrin complex and TEOS inhibits demetallation and protonation of the macrocycles in the resulting gel. Apparently, pyridine aims its free electron pair to the center of the macrocycle thus inhibiting the easy approach of the H₃O⁺ ion to the pyrrolic nitrogen atoms.

The intensity of the Soret bands of the lanthanoid macrocycles in the silica gels increases from Ho to Lu. This fact can be assigned to a lanthanide contraction effect. The Lu ion being the smallest, attracts a larger number of water molecules around it, thus weakening its interaction with the pending hydroxyl groups in the gel network. This must be the reason of the strong similarity of the UV–Vis spectrum of the gel with that observed in solution. Besides, the great number of water molecules around the Lu porphyrin molecule favors hydrolysis–condensation reactions with the remaining TEOS molecules, thus forming abundant siloxane bonds in the gel network. As a consequence, the shape and size of the pores are such as to be close to their final values after drying at ambient temperature.

Acknowledgements

The authors wish to thank CONACYT for financial support through Project 30728.

References

- [1] K.M. Smith, *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Academic Press, New York, 1978.
- [2] T.H. Wei, D.J. Hagan, M.J. Sence, E.W. Stryland, J.W. Perry, D.R. Coulter, *Appl. Phys. B* 54 (1992) 46.
- [3] J.K. Duchowski, D.F. Bocian, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 3312.
- [4] Y. Liu, K. Shigehara, A. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 65 (1992) 250.
- [5] J.H. Weber, D.H. Buch, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 469.
- [6] L.A. Martarano, C.P. Wong, W.de W. Horrocks Jr., *J. Phys. Chem.* 80 (1976) 2389.
- [7] M. Gouterman, *J. Chem. Phys.* 30 (1959) 30.
- [8] M. Gouterman, in: D. Dolphin (Ed.), *The Porphyrins, Physical Chemistry, Part A*, Academic Press, New York, 1978.
- [9] N.H. Sabell, C.A. Melendres, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1982) 3926.
- [10] C. Fierro, A.B. Anderson, D.A. Scherson, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 6902.
- [11] T. Tani, H. Namikawa, K. Arai, A. Makishima, *J. Appl. Phys.* 58 (1985) 3559.
- [12] H. Inoue, T. Iwamoto, A. Makishima, M. Ikemoto, K. Horie, *J. Opt. Soc. Am. B* 9 (5) (1992) 816.
- [13] H. Tanaka, J. Takahashi, J. Tsuchiya, Y. Kobayashi, Y. Kurokawa, *J. Non-Cryst. Solids* 109 (1989) 164.
- [14] J. Friedrich, H. Wolfrum, D. Haarer, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 2309.
- [15] R. Locher, A. Renn, U.P. Wild, *Chem. Phys. Lett.* 138 (1987) 405.
- [16] A. Furusawa, K. Horie, I. Mita, *Chem. Phys. Lett.* 161 (1989) 227.
- [17] W.P. Ambrose, W.E. Moerner, *Chem. Phys.* 144 (1990) 71.
- [18] P. Barloy, J.P. Lallier, P. Battioni, D. Mansuy, *New J. Chem.* 16 (1992) 71.
- [19] K. Kamitani, M. Uo, H. Inoue, A. Makishima, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 1 (1993) 85.
- [20] X.-J. Wang, L.M. Yates III, E.T. Knobbe, *J. Lumin.* 60&61 (1994) 469.
- [21] A. Clark, V. Terpigov, F. Medrano, M. Cervantes, D. Soto, *Opt. Mater.* 13 (3) (1999) 355.
- [22] D. Avnir, D. Levy, R. Reisfeld, *J. Non-Cryst. Solids* 74 (1985) 395.
- [23] V.R. Kaufman, D. Levy, D. Avnir, *J. Non-Cryst. Solids* 82 (1986) 103.
- [24] A. Makishima, T. Tani, *J. Am. Ceram. Soc.* 69 (1986) 4.
- [25] V.R. Kaufmann, D. Avnir, R. Reisfeld, *J. Non-Cryst. Solids* 99 (1988) 379.
- [26] J. Mckiernan, J.C. Pouxviel, B. Dunn, J.I. Zink, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 2129.
- [27] J. Fitremann, S. Dœuff, C. Sanchez, *Ann. Chim. Fr.* 15 (1990) 421.
- [28] R. Guishi, R. Reisfeld, *J. Non-Cryst. Solids* 128 (1991) 69.
- [29] P.D. Fuqua, B. Dunn, J.I. Zink, in: *Proceedings of the SPIE Sol-Gel Optics III*, San Diego, USA, July, vol. 2288, 1994.
- [30] R. Litrán, E. Blanco, M. Ramírez-Del Solar, L. Esquivias, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 8 (1997) 985.
- [31] A. Stern, H. Wenderlein, *Z. Phys. Chem. A* 175 (1936) 405.
- [32] G.D. Doroug, J.R. Miller, F.M. Huennkens, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 4315.
- [33] A. Stone, E.B. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 2735.
- [34] M.A. García-Sánchez, MSc thesis, UAM-Iztapalapa, México, 1993.
- [35] C.P. Wong, W.De W. Horrocks Jr., *Tetrahedron Lett.* 31 (1975) 2637.
- [36] E.B. Fleiser, A.L. Stone, *Chem. Commun.* (1967) 332.
- [37] F. Orgaz, H. Rawson, *J. Non-Cryst. Solids* 82 (1986) 57.
- [38] D.L. Wood, E.M. Rabinovich, *J. Non-Cryst. Solids* 82 (1986) 171.

100
100
100
100



Laser-induced changes in optical properties of H_4TPP^{2+} doped silica gel prepared by sol–gel method

M. García-Sánchez^b, C. Velásquez^b, R. Sosa F^a, A. Campero^b, A. Muñoz F^{a,*}

^a Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, P.O. Box 55-534, Mexico Distrito Federal, Mexico

^b Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, P.O. Box 55-534, Mexico Distrito Federal, Mexico

Received 10 June 2002; received in revised form 9 October 2002; accepted 11 October 2002

Abstract

Optical absorption and photoluminescence of diacid tetraphenylporphyrine, H_4TPP^{2+} , species in silica gel glass prepared by the sol–gel (SG) method were measured in the 350–800 nm range. Under continuous (CW) laser excitation the characteristics of thermal lensing (TL) were measured at room temperature, under resonant and non-resonant conditions. Our results are analyzed based on a theoretical model for CW laser-induced thermal lensing, under a Gaussian-beam approximation. The effects of the power input and the response time for TL are explained in terms of the coupling of the H_4TPP^{2+} molecules to the local vibrations, for resonant excitations. Also, the observation of laser-induced permanent changes in the refractive index of our glass sample under resonant and non-resonant excitations is reported and discussed.

© 2002 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 78.20; 78.20N; 81.20

Keywords: Silica; Sol–gel; Optical absorption and photoluminescence; Thermal lensing

1. Introduction

The sol–gel (SG) process offers a new approach to the preparation of amorphous inorganic solids and represents a low-temperature method for synthesizing these materials. In fact, SG techniques are especially important to overcome the difficulties derived from the poor thermal stability of organic dyes that have prevented their incorporation in traditional oxide host materials. Moreover, while a large amount of research has been performed concerning silica, much less work has been devoted to the synthesis of materials with tetrapyrrolic dyes such as porphyrins, embedded in such matrices. Studies of their linear and non-linear optical properties are still scarce, despite of their potential as non-linear optical materials [1].

In this respect, the areas of non-linear optics and laser physics deal with effects that occur when a material is subjected to an intense light source which also produces heating, due to the absorption of pump radiation by the matrix [2]. Furthermore, the temperature varies over the cross-section of the element because of the finite thermal conductivity and

the non-uniformity of the pump radiation. This change in the local temperature may cause a change in the refractive index known as thermal lensing (TL). Due to the importance of this effect, TL has been studied in a large number of optical glasses [3–5]. In this paper, we will discuss the results of a systematic study of the spectroscopic and thermo-optical characteristics of a H_4TPP^{2+} doped silica gel glass sample, and the effects of TL on the divergence of laser light.

2. Experimental

The starting $Lu(TPP)Ac_2S$ ($S = \text{methanol}$) employed in this work was soluble in ethanol and water [6] and was obtained by a modification of the method reported by Horrocks and co-workers [7], Wong and Bisset [8] and Buchler and Scharbert [9] to prepare acetylacetonate-tetraphenylporphyrin of lanthanide ions. A 2:1 molar mixture of lutetium triacetate, $LuAc_3$ and tetraphenylporphyrin, H_2TPP^{2+} , was dissolved in trichlorobenzene and heated with stirring. After 9 h of reaction the solvent was removed by distillation at reduced pressure. The solid mixture obtained was dissolved in chloroform and after concentration by heating a final solid resulted, which was washed with a hexane:acetic

* Corresponding author. Tel.: +52-5555-804-4619;

fax: +52-5555-804-4611.

E-mail address: anto@xanum.uam.mx (A. Muñoz F).

(1:1, v/v) mixture, and then ethyl alcohol. Once dried, a reddish-purple solid was obtained.

The H_4TPP^{2+} doped silica gel sample with a concentration of 9.16×10^{-5} M of the macrocycle was prepared following the method described by García-Sánchez and Campero [6] by mixing 5.2 ml of a 10^{-5} M solution of $Lu(TPP)Ac:2S$ (in ethanol:H₂O, 1:1) with 19.6 ml of tetraethoxysilane (TEOS, Aldrich 98%) and 10 ml of 0.246 M HCl aqueous solution, to give a total initial volume of 24.8 ml. The mixture was placed in plastic cells, covered with parafilm, and their evolution was followed by UV-Vis spectroscopy. After 150 h at room temperature (RT) a green solid glass sample was obtained that retains approximately

10% of the initial volume mentioned earlier. The sample was dried at room temperature for 3 weeks, then for 3 days at 70 °C and finally one more day at 120 °C.

The photoluminescence (PL) measurements were carried out using a Perkin-Elmer LS-5 fluorescence spectrophotometer fitted with an R-928 photomultiplier. This spectrophotometer provided corrected emission and excitation spectra. The light source used was a 10 W pulsed xenon lamp with a width at half peak intensity of <0.01 ms.

Thermal lensing experiments were performed following an experimental procedure similar to the one described by Durville and Powell [10]. The excitation source was a 5 W-CW argon laser model Laser Ionics 1400. The different

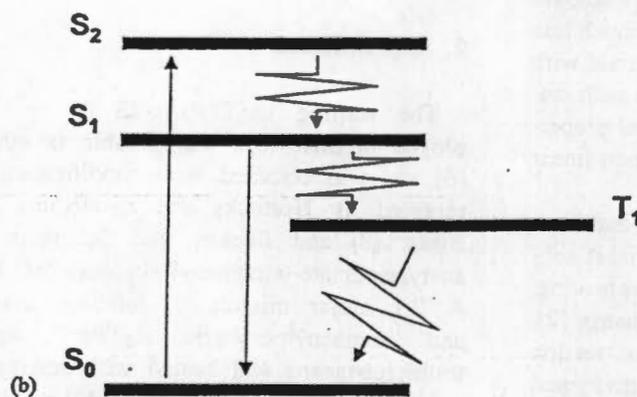
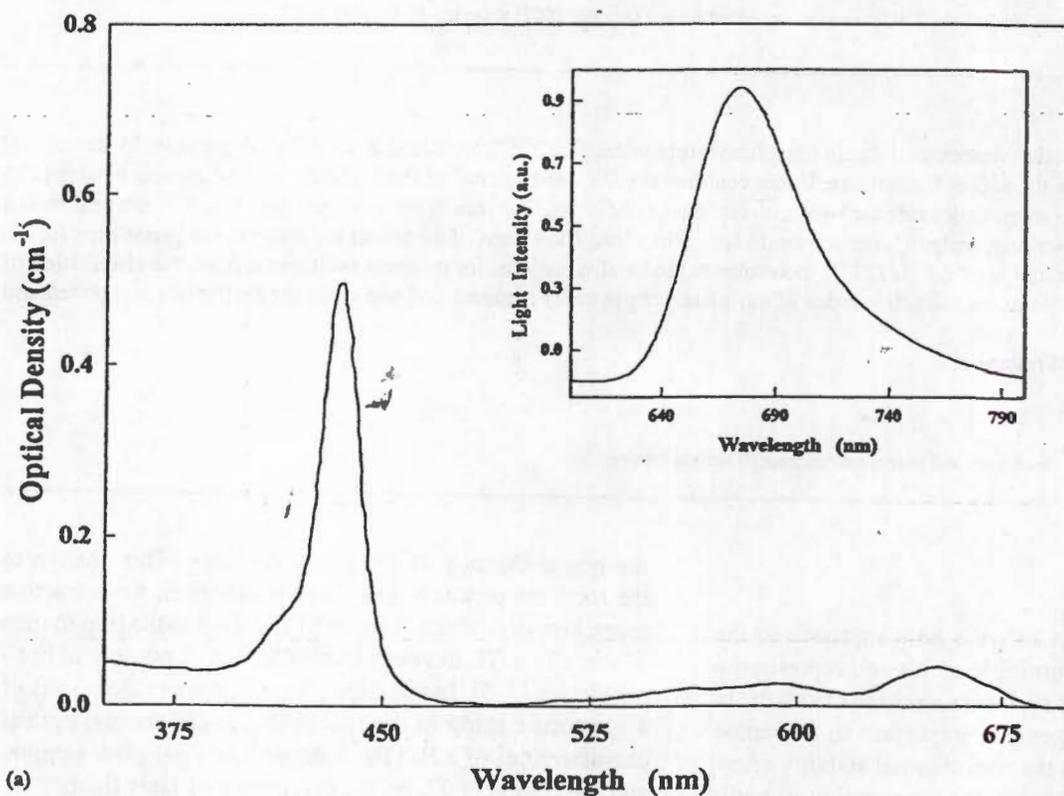


Fig. 1. (a) Room temperature absorption spectrum of the H_4TPP^{2+} doped silica gel glass sample. The inset shows the emission spectrum of the sample under continuous excitation at 428 nm. (b) Partial energy-level diagram for H_4TPP^{2+} molecules, where S_0 stands for the ground state, while S_1 , S_2 and T_1 stand for the first and second singlets and the triplet excited states, respectively.

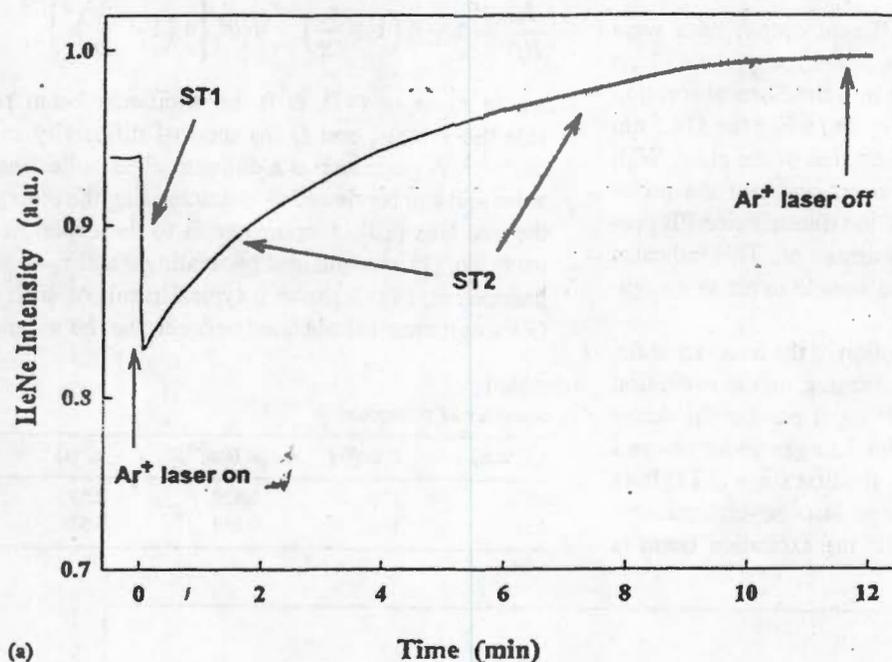
output lines of the laser allowed experiments to be performed in resonance or out resonance with an electronic transition of the H_4TPP^{2+} in our sample. A 10 mW He–Ne laser was used as a probe (PB) to detect changes in the index of refraction induced by the excitation beam. The weak probe beam at this wavelength did not cause a perturbation of the refractive index.

The excitation and probe laser beams were collimated and focused inside the sample with a 10 cm focal length lens. The thickness of the sample was 0.196 cm. The transmitted excitation beam was filtered out and the intensity, $I(t)$, at

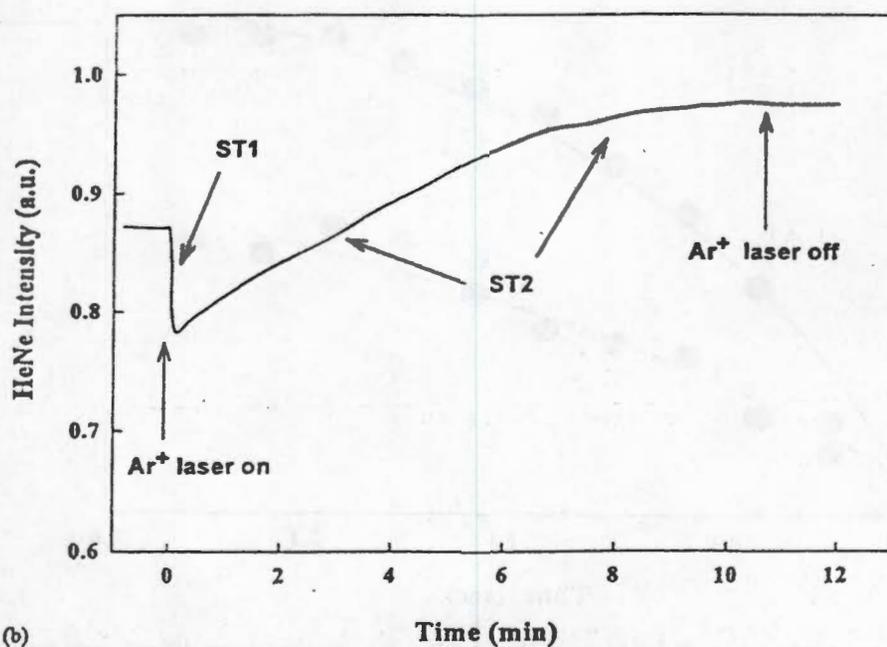
the center of the probe beam was monitored using a pinhole and a Hamamatsu R 943-03 photomultiplier tube. The signal was processed by using an EGG/PAR boxcar averager and readout on a strip-chart recorder.

3. Results

All measurements were carried out at room temperature. In the visible range, the optical absorption and emission spectra of H_4TPP^{2+} in our glass sample were measured and



(a)



(b)

Fig. 2. Time evolution of the intensity $I(t)$ at the center of the transmitted probe beam under: (a) 100 mW-CW resonant laser excitation at 457 nm; (b) 100 mW-CW non-resonant laser excitation at 514 nm.

are presented in Fig. 1. The absorption spectrum shows a structured band in the 500–700 nm region and an intense band in the 400–450 nm region which have been referred to as Q and B (Soret) bands, respectively [10]. Under resonant excitation at 428 nm a broad emission band peaking at 675 nm is observed in the region from 600 to 800 nm. The peak energies of the absorption and emission bands shown in Fig. 1 are consistent with the expected optical characteristics of the diacid tetraphenylporphyrin species H_4TPP^{2+} in our glass sample, and are interpreted as (π, π^*) in origin [6,11]. The nomenclature Q, B was originally given by Platt [10]: B implies a strongly allowed transition and Q a quasi-allowed one.

For thermal lensing studies different output lines were chosen from the excitation source. Specifically, the 457 nm line was used to excite resonantly into the Soret absorption band (the $S_0 \rightarrow S_2$ transition, in Fig. 1b) while the 514.5 nm line was used for off-resonance excitation of the glass. With the sample placed just after the beam-waist of the probe beam we observed an expansion of the transmission PB profile when the excitation beam was turned on. This indicates that the excitation beam causes the sample to act as a negative lens [10,12].

Typical results for the time evolution of the intensity at the center of the transmitted PB after turning on the excitation beam are shown in Fig. 2. At low input powers the decay curves for $I(t)$ show two well-defined stages under on- and off-resonance excitation. In Fig. 2, the first stage (ST1) lasts a few seconds while the ST2 stage lasts several minutes before it reaches an equilibrium. If the excitation beam is

turned off after the equilibrium point, the signal does not return to its original level. This suggests the creation of a permanent change in the refractive index.

In the ST1 region the general characteristics and the response time observed in our experiments indicate that thermal lensing is the mechanism dominating the laser-induced refractive index changes at medium power levels ($10^2 - 10^3 \text{ W cm}^{-2}$) [10]. Also, for our experimental configuration, the relative change in intensity at the center of the transmitted PB can be determined from ray analysis by using transfer matrices, under a Gaussian-beam approximation [10,12]. According to this model, the ratio $I_0/I(t)$ is given by

$$\frac{I_0}{I(t)} = 1 - \theta \left(1 + \frac{\tau_c}{2t}\right)^{-1} + \theta^2 \left\{4 \left(1 + \frac{\tau_c}{2t}\right)^2\right\}^{-1} \quad (1)$$

where $\tau_c = \omega^2/4D$, ω is the excitation beam radius inside the sample, and D the thermal diffusivity in units of $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$. A parameter θ a dimensionless collection of variables and can be viewed as characterizing the strength of the thermal lens [10]. A computer fit to the experimental data using Eq. (1) was obtained by treating θ and τ_c as adjustable parameters. Fig. 3 shows a typical result of such a fitting. Good agreement is obtained between the theory and the ex-

Table 1
Summary of parameters

λ_{ex} (nm)	P (mW)	α (cm^{-1})	τ_c (s)	θ
457	100	0.479	2.57	-0.1757
514	100	0.139	6.51	-0.1493

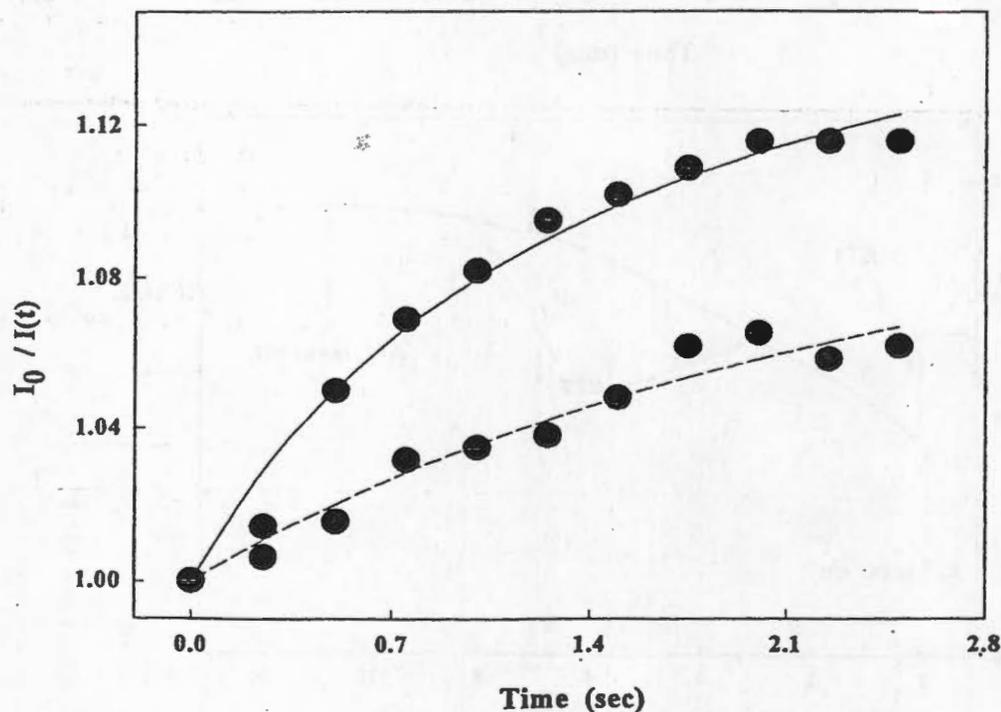


Fig. 3. Theoretical fit of the time evolution of the signal in the H_4TPP^{2+} doped glass sample to the experimental data: 100 mW input power at 457 nm (—) and 100 mW power at 514 nm (---). The circles are the experimental points.

perimental results; the values obtained for the adjustable parameters are listed in Table 1.

4. Discussion

From the data presented in Table 1 it is observed that the difference in the mechanisms of generating the thermal effect for the resonant and the non-resonant excitation is responsible for differences in the time constant τ_c and in the strength of the thermal lenses θ . For non-resonant excitation the observed thermal lensing is due to the absorption of light by the network of the glass host, and the time evolution is governed by the thermal properties of the bulk sample. For the resonant excitation the temperature increases through radiationless relaxation processes that then transfer their energy to the network of the host. Under laser excitation at 457 nm, the fluorescence measurements show that the emission occurs mainly at 675 nm, from the $S_1 \rightarrow S_0$ transition (Fig. 1b). In most aromatic molecules with singlet ground states, excitation from the ground state S_0 to the excited state S_2 leads to radiationless decay to the singlet S_1 . From S_1 the molecule can emit radiation $S_1 \rightarrow S_0$ or internally convert to the triplet $S_1 \rightarrow T_1$. From T_1 the molecule radiationlessly decays to the ground state S_0 . Since thermal diffusion in oxide glasses is typically low, the phonons generated by the radiationless processes remain localized creating a high level of vibrational energy around each H_4TPP^{2+} molecule. This can produce a high effective local temperature and high values for the strength of the TL effect, in good agreement with the data portrayed in Table 1.

At variance with the results above, because the permanent change in the refractive index observed in Fig. 2, ST2 requires >10 min to take place it is not a direct thermal effect or a result of any optical instability of the organic dopants [13]. In this case, the temperature rise is thought to produce a change in the refractive index due to thermally-induced local densification of the host material.

Controlled densification of this family of materials has been demonstrated with excimer UV-laser radiation, and also with a focused 10 μm CO_2 laser beam [14]. Experiments are currently being conducted in our laboratory in order to obtain greater insight into the origin of this effect.

5. Conclusions

A reliable technique to insert protonated tetraphenylporphyrins in a gel of silica is proposed. This insertion technique can be easily generalized to the case of metallic porphyrinic macrocycles. The porphyrins obtained have fluorescent properties. The monoliths obtained in this work are transparent and strong, featuring a green color, characteristic of the demetallated and protonated porphyrins. The resulting optical properties are a consequence both of the porphyrin macrocycle and of the chemical structure of the solid silica gel trapping the macrocycles.

Acknowledgements

This work was partially supported by Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT, Mexico) under contracts 1574-E9208 and 1577-E9208. We wish to thank M. Vázquez V. and J. Moran for their technical assistance.

References

- [1] T. Fournière, T. Tran-Thi, N. Herlet, C. Sanchez, *Chem. Phys. Lett.* 208 (1993) 101.
- [2] N.E. Aleksev, in: *Laser Phosphate Glasses*, Translated by Berkeley Scientific Translation Service for Lawrence Livermore National Laboratory, 1983.
- [3] W.D. St. John, B. Taheri, J.P. Wicksted, R.C. Powell, D.H. Blackburn, D.C. Cranmer, *J. Opt. Soc. Am. B9* (1992) 617.
- [4] B. Taheri, A.F. Muñoz, W.D. St. John, J.P. Wicksted, R.C. Powell, D.H. Blackburn, D.C. Cranmer, *J. Appl. Phys.* 71 (1993) 3693.
- [5] R.R. Petrin, A. Muñoz F, R.J. Reeves, R.C. Powell, J.M. Jewel, *J. Nonlinear Opt. Phys.* 2 (1993) 521.
- [6] M. García-Sánchez, A. Campero, *J. Non-Cryst. Solid* 296 (2001) 50.
- [7] W. De, W. Horricks Jr., C.P. Wong, R. Venhether, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 7149.
- [8] C.P. Wong, G. Bisset, *Inorg. Synth.* 22 (1983) 156.
- [9] J.W. Buchler, B. Scharbert, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 4272.
- [10] F.M. Durville, R.C. Powell, *J. Opt. Soc. Am. B4* (1987) 1934.
- [11] K.M. Smith, *Phorphyrins and Metallophorphyrins*, Academic Press, New York, 1978.
- [12] C. Hu, J.R. Whinnery, *Appl. Opt.* 12 (1973) 72.
- [13] T. Kitagawa, Y. Ozaki, *Structure and Bonding*, vol. 64, Springer, Berlin, 1987, pp. 71–114.
- [14] D. Ulrich, *J. Non-Cryst. Solid* 121 (1990) 465.

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all personnel activities. It emphasizes that these records are essential for ensuring the integrity and security of the organization's operations.

2. The second part of the document outlines the specific procedures for collecting and maintaining these records. It details the responsibilities of various personnel and the steps involved in the data collection process.

3. The third part of the document addresses the security measures that must be implemented to protect the collected information. It discusses the use of access controls, encryption, and other security protocols to prevent unauthorized access and disclosure.

4. The fourth part of the document provides a summary of the key points discussed and offers recommendations for ongoing monitoring and improvement of the record-keeping process.

5. The fifth part of the document discusses the legal and regulatory requirements that govern the collection and use of personnel records. It highlights the importance of compliance with these requirements to avoid potential legal consequences.

6. The sixth part of the document provides a detailed overview of the various types of records that should be maintained, including personnel files, performance evaluations, and training records.

7. The seventh part of the document discusses the role of technology in modern record-keeping practices. It explores the benefits of using digital systems for data collection, storage, and retrieval.

8. The eighth part of the document provides a final summary and reiterates the importance of a robust and secure record-keeping system for the organization's long-term success.



Decomposition of metal tetrasulphophthalocyanines incorporated in SiO₂ gels

M.A. García-Sánchez*, A. Campero, Ma de L. Avilés C

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

Available on line 25 February 2005

Abstract

The aggregation of metal 2,9,16,23-tetrasulphophthalocyanines, MTSPc (M = Fe, Co, Ni, Cu and Al), embedded in transparent monolithic gels of silica, prepared by the sol–gel method has been successfully controlled by the addition of *N,N*-dimethylformamide (DMF) or pyridine (py). The utilization of DMF produces materials less prone to fracture and with better optical properties than those obtained by the use of pyridine. In the case of CuTSPc, CoTSPc and NiTSPc species with DMF (4% v/v) some colour fading in the gels was observed. The comparative study of gels prepared with M(II)TSPc (M = Cu, Ni and Co) and (OH)M(III)TSPc (M = Fe, Al) species has shown that loss of colour in solution and in the monoliths depends on the oxidation number of the cation. An interaction between the DMF and the metal macrocycle, favoring the disruption of the conjugated double bond system of the organic macrocycle has been originally proposed, but now evidence is given that the possible decomposition of the complex is caused by internal conditions prevailing in the gel. Experiments in alkaline solution confirm that, when trapped in gels, (OH)M(III)TSPc forms μ -oxo dimers, and M(II)TSPc decomposes.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Since 1984 [1] the sol–gel method has allowed the trapping of many types of molecules in oxide gels [2–5] and the optical properties of these systems have been studied [1,4,6]. However, the important group of macrocycles known as the metal phthalocyanines (MPc) or metal porphyrins has been less well studied in this respect [7–10].

Semiconductivity, photoconductivity, as well as the catalytic and optical properties are quite important in metal phthalocyanines. Recently these compounds received considerable attention because of their non-linear optical properties [11,12], the possibility of their use as optical limiters [13,14], and the optical information storage in these systems [15].

Phthalocyanine is a well known macrocyclic molecule featuring an 18 π conjugated electron system which imparts extremely high chemical and thermal stability to the macrocycle [15–18]. Many metal phthalocyanines are known to have melting points higher than 550 °C [16], while demetallation, which occurs only in 16 M H₂SO₄ solution, depends on the central cation.

Substituent groups such as sulpho (–SO₃H) and carboxyl (–COOH) in the periphery of the macrocycle allow the solubilization of the phthalocyanines in water or alcohols. In this work we report the synthesis of the metal 2,9,16,23-tetrasulphophthalocyanine MTSPc (M = Fe, Co, Ni, Cu and Al), Fig. 1, and study their inclusion in gels of silica obtained by the sol–gel method using tetraethoxysilane (TEOS) as a precursor.

It is a well known fact that free and metal phthalocyanines dimerize and form aggregates. The aggregation phenomena are deleterious to the desired electrical, optical, and catalytic properties of these compounds.

* Corresponding author. Tel.: +52 55 8044 677; fax: +52 55 804 4666.
E-mail address: mags@xanum.uam.mx (M.A. García-Sánchez).

of phthalocyanines, porphyrines and other molecules in phototoxic or photodynamic therapies [37–40].

2. Experimental

- (1) Metal tetrasulphophthalocyanines MTSPc or (OH)MTSPc were synthesized following the method of Weber and Busch [41].
- (2) The reacting sols were obtained using the following molar concentration ratios [24,25]: [TEOS:H₂O:HCl:MTSPc] = [1:19:0.05:5 × 10⁻⁶]. A small amount of pyridine (py) or dimethylformamide (DMF) as aggregation control agent, expressed as a percentage with respect to the final mixture volume (V_f), was added (Table 1). The gelling mixtures placed into covered plastic cells (4 ml) were monitored by UV–Visible spectroscopy. After about 1400 h of storage at room temperature (25 °C) the cells were opened and the samples were slowly dried at room temperature for 3 weeks. Finally monoliths were dried for 3 days at 70 °C and 1 day at 120 °C.
- (3) As a reference, gels doped with only one of the different metal phthalocyanines used here were prepared, but without dimerization inhibiting agent.
- (4) Alkaline solutions (NaOH from 0.125 to 2.0 M) of the MTSPc or (OH)MTSPc with concentration 5.18 × 10⁻⁶ M were heated at reflux and monitored by UV–Visible spectroscopy. The experiments were made in N₂ atmosphere or under an air stream and with normal light or in the dark. The products obtained under these conditions were analyzed by UV–Visible and IR spectroscopy.

3. Results and discussion

UV–Visible spectroscopy has shown that 10% pyridine, 20% of DMF, 40% ethanol, or 60% of DMSO totally inhibit the aggregation phenomenon of MTSPc solutions. Such high concentrations of the last two inhibiting agents give rise to extremely small, opaque and brittle monolithic gels. Thus the study is focused in the effects of DMF and pyridine.

Apparently, (OH)AITSPc does not show any chemical modification or dimerization while in aqueous solu-

tion or in gels. Therefore, it was used as a probe to find the proper conditions under which the gels are stable and non-brittle. However, when concentrations of pyridine higher than 1% were used, as aggregation inhibiting agent in the gelling mixture containing (OH)AITSPc species, the formation of dimers via μ -oxo bridges, (TSPcAl-O-AITSPc), is induced [24]. The formation of μ -oxo bridges was firmly proved by the observation of Q band at 646 nm of the UV–Visible spectra (Fig. 3) of the gels [15,42–45]. This μ -oxo-bridge complex does not form, for example, in a solution under reflux conditions, but is favored by the encapsulation conditions prevailing in the cavities of the amorphous gel [24,25]. With the only exception of this important peculiarity, the Al(III) species stays unmodified if the pyridine concentration is lower than 0.2% or if DMF is used.

When gels are prepared with (OH)FeTSPc either without dimerization inhibiting agent or with DMF, monoliths are obtained having the macrocyclic complex in the μ -oxo dimer form, but with pyridine, in concentration as low as 1%, the monomeric form is predominant.

Previous work shows that CuTSPc mixtures with DMF in concentrations between 2% and 8% result in very strong and non-brittle materials which have lost their original blue color [24]. Furthermore, when 4% of DMF is added to sols containing CoTSPc; dimerization is weakly inhibited and the gels do not show any colour (Fig. 4), as in the case of CuTSPc. If no additive is used CoTSPc dimerizes easily and the monolithic gels retain their blue colour. When 1% of pyridine was used the aggregation is efficiently inhibited, but the gels obtained are very brittle and not transparent. Only when the DMF concentration is higher than 8% the aggregation phenomena are inhibited and the gels are very stable, non-brittle and their colour does not fade with time.

For the case of gels containing the NiTSPc species, even though 1% pyridine is not enough to avoid dimerization, DMF concentrations higher than 4% are quite

Table 1
Percent of aggregation control agent added to the reacting sol mixtures containing some of the MTSPc or (OH)MTSPc species

Compound	% of DMF	% Pyridine
CuTSPc	2, 4, 6 and 8	1.0
(OH)AITSPc	1–4	0.001, 0.01, 0.1, 1.0 and 5.0
(OH)FeTSPc	2 and 4	1.0
CoTSPc	2, 4, 6, 8	1.0, 2.0, 4.0
NiTSPc	2, 4	1.0

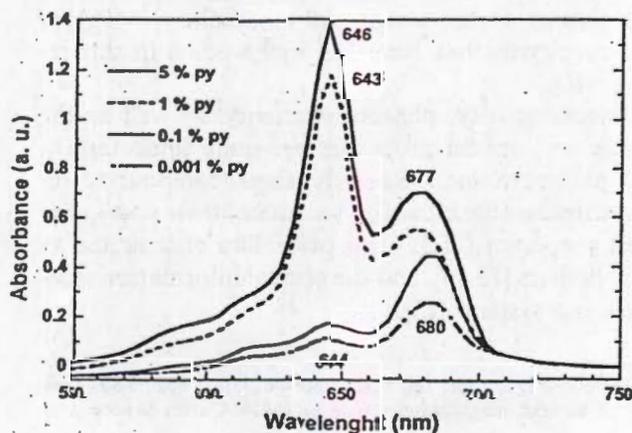


Fig. 3. UV–Visible spectra of gels doped with (OH)AITSPc and different concentration of pyridine.

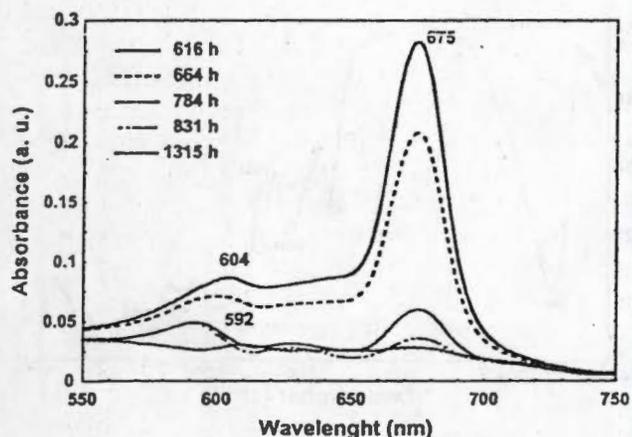


Fig. 4. UV-Visible spectra of gelling mixture doped with CoTSPc and 4% of DMF at various times (in hours).

efficient for the same purpose, but the samples without dimerization agents lose their original green-bluish colour.

Originally, the bleaching phenomenon in the gels was assigned to an interaction between DMF and the macrocyclic molecule, involving the central ion and the nitrogen *aza* atoms of the ring [25]. Here evidence is given about the important role of the α -carbons in the bleaching process. Possibly, DMF favours the formation of partial charges over the α -carbons, or over the pyrrolic nitrogens of the macrocycle. Then, some nucleophilic species such as the hydroxyl groups from silanols or the ethoxy groups and chloride ions, existing in the pores fluids, can react with them. At this stage, the carbons change hybridization from sp^2 to sp^3 ; consequently, the resonance of the set of conjugated double bonds of the macrocycle is thus broken, and the π - π^* transitions necessary for the colour to exist can no longer take place. A final consequence is that the metal complex loses its planarity [33]. As Mathur et al. reported [34] the charge density is minimum at sites α_1 and α_2 of the phthalocyanine molecule. It explains the reactivity of the α -carbons and the folding of the macrocycle. One fact favouring the latter assumption is that the pH of the gelling solution is high enough to discard any possibility of acidic macrocycle demetallation [17]. Even if this demetallation might take place, it is well known that the free macrocycle still features these strong π - π^* transitions. Besides, it is observed that this phenomenon is seen only in the complexes of cations with an oxidation state of +2 which, by comparison with the M(III) complexes (OH)FeTSPc and (OH)AlTSPc, do not feature axial ligands. Monoliths with (OH)MTSPc species and DMF or pyridine are obtained having the metal species in monomeric or in the μ -*oxo* dimer form, respectively [25].

To prove the last observations, an attempt was made in order to reproduce the formation of μ -*oxo* dimers and

the deterioration process in solution of the metal phthalocyanines. The experiments consist of the monitoring by UV-Visible of refluxing alkaline solutions of these species in the presence of air or N_2 atmosphere.

The systems with (OH)AlTSPc or (OH)FeTSPc lose their colour rapidly under air flux (Fig. 5(a)), but with an N_2 atmosphere the colour of these solutions fades via the formation of the μ -*oxo* dimers, as shown by the UV-Visible spectra (Fig. 5(b)). This last observation fully confirms the presence of μ -*oxo* dimers in the xerogels doped with (OH)AlTSPc or (OH)FeTSPc [24,25].

From the monitoring of the experiments with (OH)AlTSPc it is possible to observe a dependence of the reaction rate on the hydroxide ion concentration when an air flux is used (Fig. 6).

For comparison, in the case of the experiments with the M(II)TSPc species under N_2 atmosphere the colour of solutions remains constant for a long period. Only when a continuous air flux is used a colour fading is observed. It confirms the oxidative nature of the process and the destruction of the phthalocyanines, which can take place both via direct oxidation by H_2O , O_2 , or via macrocycle attack by OH^\cdot radicals.

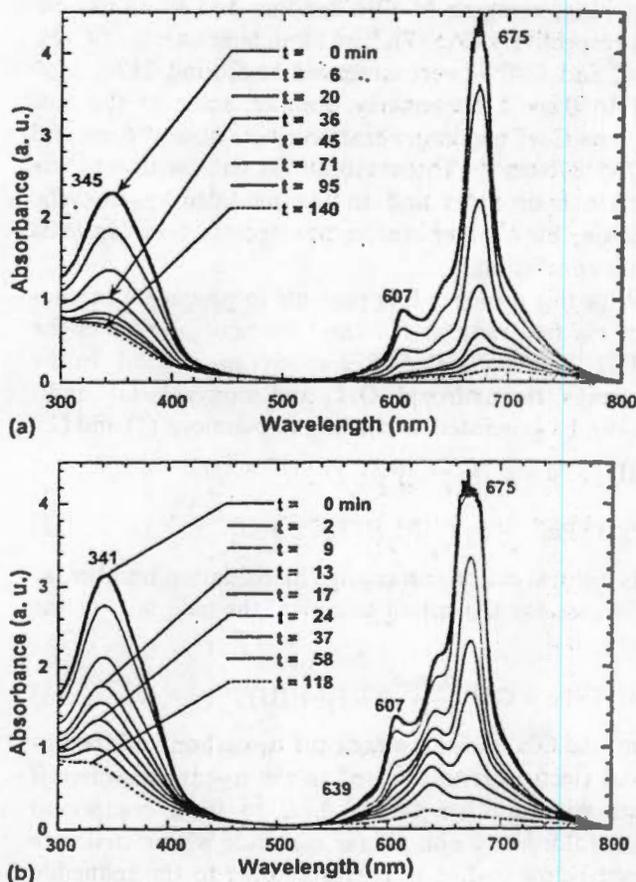


Fig. 5. Monitoring by UV-Visible spectroscopy of the reaction of (OH)AlTSPc in 0.5 M NaOH solution, (a) with air flux and (b) in N_2 atmosphere, where t is the time expressed in minutes.

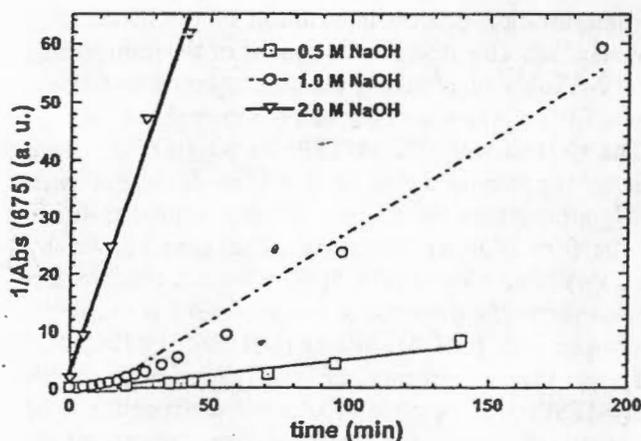
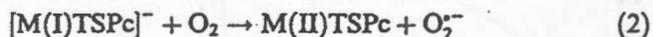
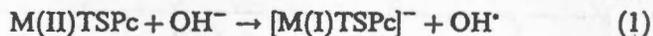


Fig. 6. Graphic of $1/\text{Abs}(675)$ vs time (min) of the (OH)AITSPc solutions with NaOH at concentration 0.5, 1.0 and 2.0 M.

When the reactions stop a precipitation is observed in all the experiments. The precipitate is brown in the case of the experiments with (OH)FeTSPc, green in the case of CuTSPc, green-bluish with NiTSPc, bluish in the case of CoTSPc reaction and colourless when considering (OH)AITSPc. In all cases the IR spectra show bands at 3450, 1030 and 450 cm^{-1} , assigned to OH stretching, bridging M–OH bending and M–O stretching, respectively (Fig. 7). The stretching bands of C–H, C=C and C=N– were observed at around 2890, 1650 and 1450 cm^{-1} respectively. Finally, some of the out-of-plane C–H bending vibrations were observed around of 730–870 cm^{-1} . Those vibrations can be due to the metallic hydroxides and to the modified macrocyclic skeleton, but further studies are necessary to arrive at a safe conclusion.

With this evidence it is possible to propose a mechanism via free radicals for the bleaching process in the M(II)TSPc and (OH)MTSPc species in solution. In the first stage, the hydroxyl, OH^\cdot , and dioxygen, O_2^\cdot radicals can be generated, according to reactions (1) and (2):



If the central cation can change its oxidation number, as is the case for the cobalt complex, the next step of the process is:



Then, the OH^\cdot radicals attack the α_1 -carbon and the unpaired electron is transferred to the α_2 -carbon where it reacts with another OH^\cdot radical to form compound (A), a folded and non-planar molecule whose structure is seen below in Fig. 8, corresponding to the reducible species found by Pedersen [33]. Experimentally, this event is faster with the species (OH)M(III)TSPc. It can be attributed to the fact that the axial ligand over the

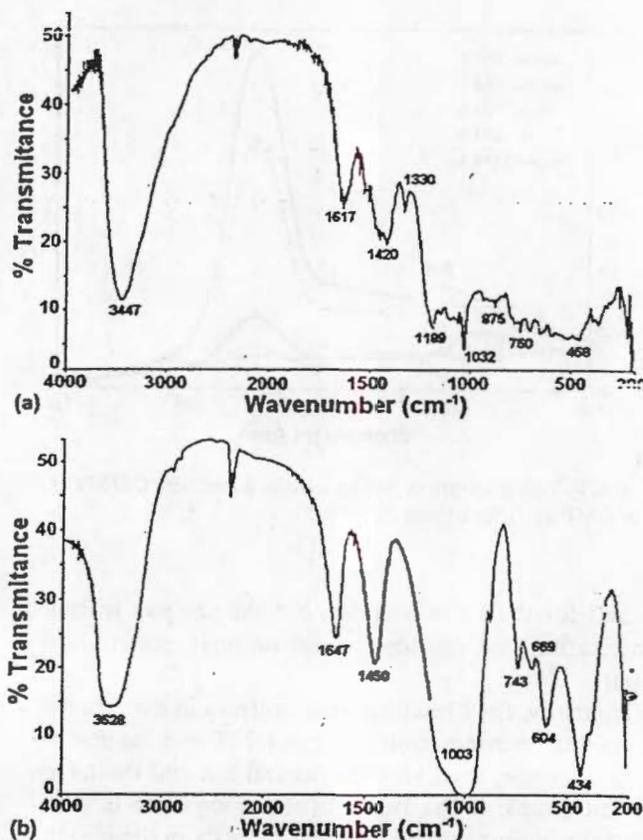


Fig. 7. IR spectra of solid NiTSPc (a), and the solid filtered from the reaction of NiTSPc with NaOH 1.0 M and air flux (b).

central cation (with an oxidation number of 3+) favors the direct attack to the α_1 and α_2 carbons.

In the absence of inhibiting agents, the OH^\cdot radical can attack the central cation of the macrocyclic complex, breaking the bond to the pyrrolic nitrogen N_d , which can be stabilized by the solvent (or by the appropriate nucleophile), producing a new OH^\cdot radical and the structure (B). Alternatively, the residual conjugation can delocalize the unpaired electron to the *aza* nitrogens N_2 or N_4 , which trap hydrogen atoms of water, thus creating a new OH^\cdot free radical.

Finally, another free OH^\cdot radical attacks the central cation forming the respective metal hydroxide, M(OH)_3 , and the unpaired electron over the pyrrolic nitrogen N_d reacts with water to give structure (C) and a new free OH^\cdot radical.

If the oxidative process continues the structure (C) can be attacked by additional free OH^\cdot radicals, possibly leading to sodium phthalimidesulphonate (D) and ammonia (Fig. 8).

When the cation of the M(II)TSPc complex can not change its oxidation number the bleaching process produces species whose structure is similar to (A), which finally leading to the hydroxide, M(OH)_2 , and the folded species (C).

The destruction of the macrocyclic complex proceeds even when the dimeric species are present in solution,

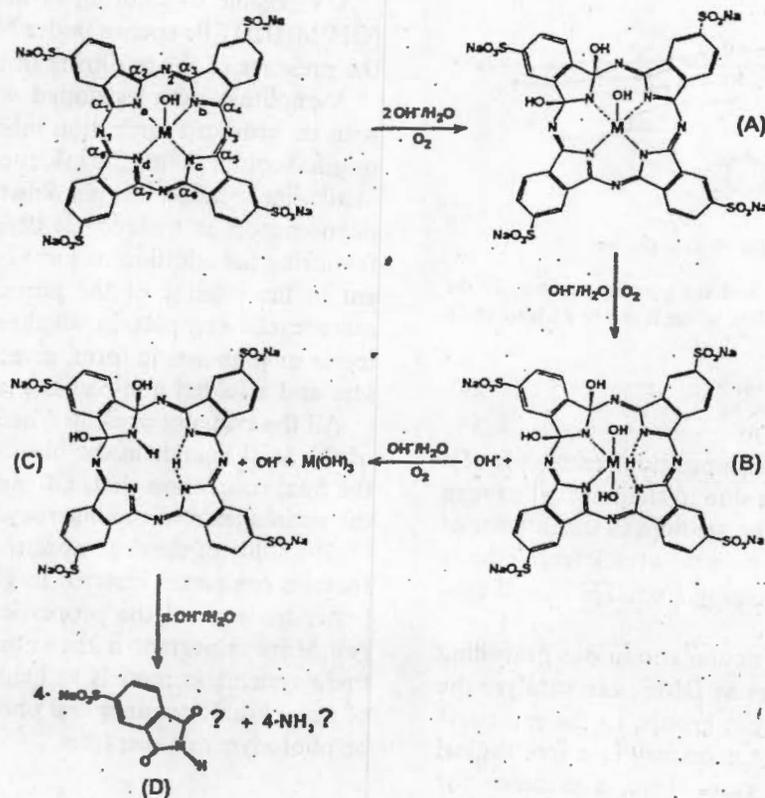


Fig. 8. Possible mechanism of the destructive addition of hydroxide free radicals, OH^\bullet , to the metal tetrasulphophthalocyanine with a trivalent metal, $(\text{OH})\text{M}(\text{III})\text{TSPc}$.

but this phenomenon is faster when the species are monomeric. As was showed below (Fig. 6) a dependence of the reaction rate on the hydroxide ion concentration was observed. The participation of the dioxygen in the bleaching process is evident, but not its nature.

Borisenkova et al. [35] found that other anions such as SCN^- and piperidine should play the same role as OH^- , because they tend to act as axial ligands in CoPc . They promote outer-sphere dioxygen coordination and activation, because of CoPc periphery enrichment due to $d_\pi-p_\pi$ interactions. They found kinetics obeying the equation $W_0 = [\text{CoPc}][\text{L}^-]^2 [\text{OH}^-]$, where L^- is an anion other than OH^- .

The data presented here show the importance of the axial ligands in the bleaching process. In the alkaline solution experiments, above mentioned, the OH^- anion functions as the axial ligand in both the $\text{M}(\text{II})\text{TSPc}$ and $(\text{OH})\text{M}(\text{III})\text{TSPc}$ species; however, in the case of $\mu\text{-oxo}$ dimers the $-\text{OM}(\text{III})\text{TSPc}$ group plays this role.

In the gels, DMF or other nucleophile, that exist in the internal fluid in the pores of silica, act as the axial ligand, which favours the decomposition of the divalent complex, $\text{M}(\text{II})\text{TSPc}$ (Fig. 9), or inhibit all possible approach in the case of the trivalent species, $(\text{OH})\text{M}(\text{III})\text{TSPc}$.

Because most of the gels prepared in this work were kept in closed containers, the access of oxygen is restricted. The formation of the $\mu\text{-oxo}$ dimer in gels doped

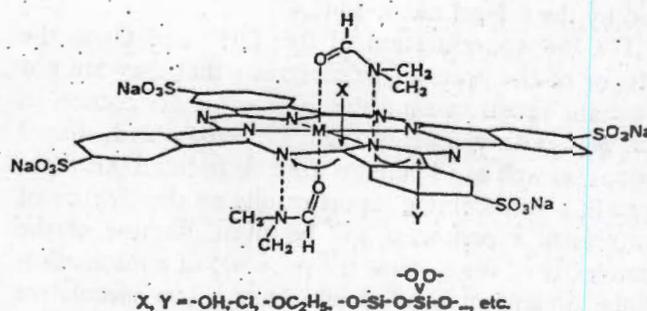


Fig. 9. Hypothetical addition reaction of an $\text{M}(\text{II})\text{TSPc}$ macrocycle trapped in silica gel using DMF as aggregation control agent. X and Y are components of the internal medium in the gel pores.

with the $(\text{OH})\text{M}(\text{III})\text{TSPc}$ species and with a high pyridine concentration confirms the low concentration or absence of oxygen in the systems.

In the same way, species as ethoxy, hydroxy or chloride that exist in the pores can act as axial ligand over the macrocycles, thus inhibiting subsequent attacks.

Furthermore, the average pore diameter of the monolithic samples, ranging from 2.0 to 3.5 nm, permits only a low number of macrocycles (diameter around 1.8 nm) [15] in the interior of the pore. Hence, the $(\text{OH})\text{M}(\text{II})\text{TSPc}$ remains as a monomer or as a $\mu\text{-oxo}$ -bridge complex (Fig. 10).

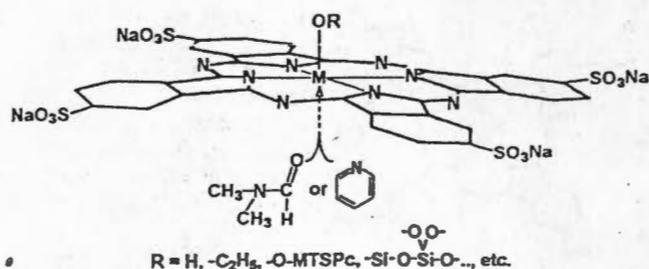


Fig. 10. The (OH)MTSPc species and the possible situation in the interior of the pores of the gels of silica, where R can be a silanol chain from the pore walls.

In consequence, if the decomposition reaction is of a free radical nature, it can be due to the residual oxygen or to other components of the medium in the interior of the pores of the gel. In that case the attack from ethoxy or hydroxyl free radicals, coming from TEOS and silanol groups is possible.

It is possible that the particular conditions prevailing in the gel, assisted by species as DMF, can catalyze the addition of some nucleophilic groups to the macrocycles, something which is not necessary in a free radical mechanism. Whatever the case, there is evidence for the redox properties of the gels [46] and the formation of organic free radicals, which have been detected in gels of silica obtained from TEOS, ethanol and hydrochloric acid by the sol-gel method [46,47].

The low concentration of free OH⁻ and O₂ in the interior of the pores of gels suggests that they are not the main agents causing the macrocycle destruction in our gels. Other species such as alkoxy and silanol groups, as well as Cl⁻ anions are able to fulfill this function. In a forthcoming report results on the kinetics of the present experiments will be given. Because of the complexity of the systems the proposal of a mechanism at the present moment would have a too speculative character.

4. Conclusions

DMF efficiently inhibits dimerization of metal tetrasulphophthalocyanine MTSPc (M = Fe, Co, Ni) species, trapped in monolithic gels of silica obtained by the sol-gel method. A lower concentration of pyridine is equally effective, but the resulting monoliths are brittle and non-transparent. However, the use of these systems in catalysis is recommendable.

The comparative study of gels prepared with the M(II)TSPc (M = Cu, Ni and Co) species and (OH)-M(III)TSPc (M = Fe and Al) species has shown that fading of the monoliths and μ -oxo dimer formation takes place easily.

UV-Visible monitoring of alkaline solutions of the (OH)M(III)TSPc species under N₂ atmosphere confirms the presence of μ -oxo dimers in the gels.

Monolithic samples doped with M(II)TSPc species with or without aggregation inhibition agent, lose their original colour. With the evidence from the experiments in alkaline solution it is possible to explain the bleaching phenomenon as macrocycle deterioration where DMF favouring the addition of some of the nucleophiles present in the interior of the pores. Demetallation of the macrocyclic complex in alkaline solution, both in dimeric or monomeric form, gives the respective hydroxides and a folded non-planar macrocyclic structure.

All the evidence presented here shows the importance of the axial ligands in the bleaching process, leading to the final conclusion that, O₂⁻ and OH⁻ radicals are not the main agents of the macrocycle deterioration.

The study of the decomposition processes of the macrocyclic complexes inserted in gels can be important to better understand the properties of the cavities of the gel. More important is the enticing possibility of using these systems as models to help in the appropriate use of new phthalocyanines and porphyrines in phototoxic or photodynamic therapies.

References

- [1] D. Avnir, D. Levy, R. Reisfeld, *J. Phys. Chem.* 88 (24) (1984) 5957.
- [2] A. Makishima, T. Tani, *J. Am. Ceram. Soc.* 69 (1986) 4.
- [3] V.R. Kaufmann, D. Avnir, R. Reisfeld, *J. Non-Cryst. Solids* 99 (1988) 379.
- [4] J.C. Pouxviel, B. Dunn, J.I. Zink, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 2134.
- [5] J. Fitremann, S. Doeuff, C. Sanchez, *Ann. Chim. Fr.* 15 (1990) 421.
- [6] D. Levy, F. del Monte, J.M. Oton, G. Fiksmán, I. Matias, P. Datta, M. López-Amo, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 8 (1997) 931.
- [7] Y. Kobayashi, Y. Imai, Y. Kurokawa, *J. Mater. Sci. Lett.* 7 (1988) 1148.
- [8] P.D. Fuqua, K. Mansour, D. Alvarez, S.R. Marder, J.W. Perry, B. Dunn, in: J.D. Mackenzie (Eds.), *Proc. SPIE Conf. on Sol-Gel Optics II*, Vol. 1758, SPIE, Bellingham, WA, 1992.
- [9] F. Bentivegna, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 1721.
- [10] P.D. Fuqua, B. Dunn, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 11 (241) (1998) 241.
- [11] T.H. Wei, D.J. Hagan, M.J. Sence, E.W. Stryland, J.W. Perry, D.R. Coutler, *Appl. Phys. B* 54 (1992) 46.
- [12] M. Hanack, M. Lang, *Adv. Mater.* 6 (1994) 819.
- [13] J.S. Shirk et al., *Appl. Phys. Lett.* 55 (1989) 1287.
- [14] R.A. Norwood, J.R. Sounik, *Appl. Phys. Lett.* 60 (1992) 295.
- [15] C.C. Leznoff, A.B.P. Lever, in: C.C. Leznoff, A.B.P. Lever (Eds.), *Phthalocyanines Properties and Applications*, VCH Publishers, Inc., New York, USA, 1989.
- [16] E.A. Lawton, *J. Phys. Chem.* 62 (1958) 384.
- [17] B.D. Berezin, *Russ. J. Inorg. Chem.* 258 (1962) 36.
- [18] A.B.P. Lever, in: H.J. Emelóus, A.G. Sharp (Eds.), *Advances in Organic Chemistry and Radiochemistry*, Academic Press, New York, 1965.
- [19] H. Sigel, P. Walmaier, B. Prijs, *Inorg. Nucl. Chem Lett.* 7 (1971) 161.

- [20] E.W. Abel, J.M. Pratt, R. Whelan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1976) 509.
- [21] Y.C. Yang, J.R. Ward, R.P. Seiders, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 1765.
- [22] N.H. Sabell, C.A. Meindres, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1982) 4242.
- [23] M. Gouterman, *J. Chem. Phys.* 30 (1959) 30.
- [24] M.A. García-Sánchez, A. Campero, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 13 (1998) 651.
- [25] M.A. García-Sánchez, A. Campero, *Polyhedron* 19 (2000) 2383.
- [26] C.E. Dent, R.P. Linstead, A.R. Lowe, *J. Chem. Soc.* (1934) 1033.
- [27] A.H. Cook, *J. Chem. Soc.* (1938) 1774.
- [28] P.A. Barrett, E.F. Bradbrook, C.E. Dent, R.P. Linstead, *J. Chem. Soc.* (1939) 1820.
- [29] R.P. Linstead, F. Weiss, *J. Chem. Soc.* (1950) 2981.
- [30] A.E. Cahill, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 2847.
- [31] F. Baumann, B. Bienert, G. Rösch, *Chem. Abstr.* 49 (1955) 5850.
- [32] F. Baumann, B. Bienert, G. Rösch, H. Vollmann, W. Wolf, *Angew. Chem.* 68 (1956) 133.
- [33] C.J. Pedersen, *J. Org. Chem.* 22 (1957) 127.
- [34] S.C. Mathur, *J. Chem. Phys.* 45 (9) (1966) 3470.
- [35] S.A. Borisenkova, E.P. Denisova, E.A. Batanova, E.G. Gorienko, O.L. Kaliya, E.A. Lukyanets, G.N. Vorozhtsov, *J. Porphyrins Phthalocyanines* 4 (2000) 544.
- [36] R. Bonnett, G. Martínez, *J. Porphyrins Phthalocyanines* 4 (2000) 544.
- [37] (a) B. Algermissen, B. Jamil, K. Osterloh, H.-P. Berlien, in: K. Berg, B. Ehrenberg, J. Mohan (Eds.), *Proc. SPIE Conf. on Photochemotherapy: Phothodynamic Therapy and other Modalities III*, Vol. 3191, SPIE, Bellingham, WA, USA, 1997, p. 33; (b) A.A. Strattonnikov, A.Y. Douplik, D.V. Klimov, V.B. Loschenov, G.A. Meerovich, S.V. Mizin, G. Fomina, N.I. Kazachkina, R.I. Yakubovskaya, Y.V. Budenok, in: K. Berg, B. Ehrenberg, J. Mohan (Eds.), *Proc. SPIE Conf. on Photochemotherapy: Phothodynamic Therapy and other Modalities III*, Vol. 3191, SPIE, Bellingham, WA, USA, 1997, p. 58; (c) A.Y. Bouplik, V. Loschenov, G.N. Vorozhtsov, E.A. Kogan, M. Kusin, Y. Ablitsov, O. Ilyina, in: K. Berg, B. Ehrenberg, J. Mohan (Eds.), *Proc. SPIE Conf. on Photochemotherapy: Phothodynamic Therapy and other Modalities III*, Vol. 3191, SPIE, Bellingham, WA, USA, 1997, p. 124; (d) A.B. Uzdensky, in: K. Berg, B. Ehrenberg, J. Mohan (Eds.), *Proc. SPIE Conf. on Photochemotherapy: Phothodynamic Therapy and other Modalities III*, Vol. 3191, SPIE, Bellingham, WA, USA, 1997, p. 130.
- [38] A. Lavi, H. Weitman, R.T. Holmes, K.M. Smith, B. Ehrenberg, *Biophys. J.* 82 (2002) 2101.
- [39] E. Weizman, C.H. Rothman, L. Greenbaum, A. Shainberg, M. Adamek, B. Ehrenberg, Z. Malik, *J. Photochem. Photobiol. B* 59 (2000) 92.
- [40] N. Lane, *Scient. Am.* (January) (2003) 26.
- [41] J.H. Weber, D.H. Busch, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 469.
- [42] H. Homborg, K.S. Murray, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 517 (1984) 149.
- [43] R.D. Joyner, M.E. Kenney, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 5790.
- [44] J.E. Owen, M.E. Kenney, *Inorg. Chem.* 1 (1962) 334.
- [45] P.M. Kuznesof, R.S. Nohr, K.J. Wynne, M.E. Kenney, *J. Macromol. Sci.-Chem.* A16 (1) (1981) 299.
- [46] V.M. Rentería T, Ph.D. Thesis, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México, 2002.
- [47] A.A. Wolf, E.J. Friebele, D.C. Tran, *J. Non-Cryst. Solids* 71 (1985) 345.



Vertical text or markings on the left margin, possibly bleed-through from the reverse side of the page.



Cobalt *ortho*- and *para*-substituted tetraphenylporphyrins inserted in SiO₂ gels

M.A. García-Sánchez*, A. Campero

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

Received 16 December 2002

Abstract

The sol-gel method, generally, allows the trapping of important organic and biological systems in inorganic networks. Free and metallic porphyrins feature a wide range of important electrical, optical, and catalytic properties. To fix them in gels it is necessary to substitute an appropriate reactive group in the periphery of the macrocycle, which thus becomes more soluble in water or alcohols. The substituents more frequently employed have been $-\text{SO}_3^-$, $-\text{Na}^+$, $-\text{COOH}$ and pyridinium salts. We have tried to increase the number, type, and spatial position of such substituents, to evaluate their influence in the quality and properties of the final materials. In this work we report the results obtained with the Co(II) complexes of the *meso*-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin macrocycle, in which the amino, $-\text{NH}_2$ (basic) or hydroxyl, $-\text{OH}$ (acid) groups have been placed in the *ortho*- and *para*-positions of the phenyl groups. The insertion of cobalt porphyrins was made possible by the addition of small quantities of pyridine, methanol or dimethylformamide (DMF). Maxima in the transparency and strength of the materials were obtained with the *para*-amino substituted porphyrin, when methanol and pyridine were employed as the solvent media. Our results reveals that methanol has no influence on the morphology of the silica network, but DMF changes it drastically. The procedure here described has been successfully extended to trap other free and metallic porphyrinic systems.

© 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Metallic porphyrins are molecules present in nature taking part in transcendental processes in living organisms [1], for example in the *heme* group in blood, in chlorophyll and B₁₂ vitamin, etc. The numerous electrical, optical and catalytic properties of these and other similar systems explain the profound interest conferred to them in fundamental and applied science [1,2]. However, in order to fully exploit some of these interesting properties, it becomes necessary in some cases to implant them in appropriate supports.

As a result, a good deal of research work has been devoted to covalently fix porphyrins in polymers [3]. However, only slight attention has been paid to the problem of trapping [3–7] or fixing [8,9] the porphyrins into metal oxides networks such as SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, etc.

Clearly, it is not possible to insert porphyrins by thermal diffusion and the impregnation method would give a too low concentration and homogeneity to low for practical purposes in the final material. A rather interesting solution arises due to the possibility of using the sol-gel process, which has allowed the preparation of a large number of mixed systems consisting of organic and biological molecules, such as porphyrins, inserted in oxide networks [10–15].

Porphyrins are commonly only sparingly soluble in polar solvents. In order to trap them in gels by the sol-gel method it is necessary to render them soluble, for example, by placing appropriate chemical groups in the periphery of the macrocycle. The groups most commonly used are: $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_3\text{Na}^+$, $-\text{COOH}$, and pyridinium salts. However, in most cases such substituents are located on the plane of the macrocycle [4–7]. To date, only a few types of substituents useful for the correct insertion of these macrocycles in gels have been studied. Also, not much work has been devoted to study of the trapping of macrocycles with axial substituents.

We have synthesized numerous free porphyrins, as well as the Fe(III) and Co(II) complexes of the

* Corresponding author. Tel.: +52-55 804 4677; fax: +52-55 804 4666.

E-mail address: mags@xanum.uam.mx (M.A. García-Sánchez).

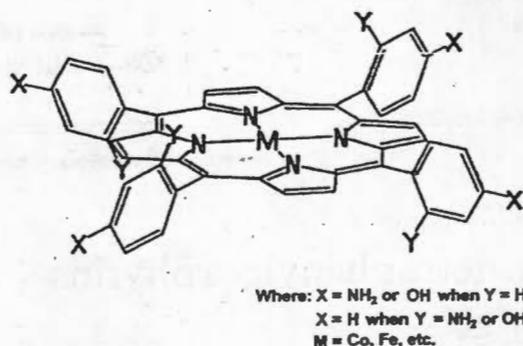


Fig. 1. Structure of substituted 5,10,15,20-*meso*-tetraphenylporphyrins, H₂T(*o*- or *p*-X or Y)TPP synthesized and trapping on gels.

meso-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin, H₂TPP, where strongly electroattracting substituents such as the amino, -NH₂ (basic) and the hydroxyl, -OH (acid) groups were placed in *ortho*- and *para*-positions of the phenyls (Fig. 1). We evaluate: (a) the effect of these groups in the solubility of the systems in the physicochemical conditions under which the hydrolysis–condensation reactions take place, (b) the effect of the spatial orientation of the substituent over the physicochemical properties of the macrocycles, and (c) how the spatial orientation of these substituents, influences the quality of the final materials.

2. Experimental

- The free bases of 5,10,15,20-tetrakis-(*o*-aminophenyl)porphyrin, H₂T(*o*-NH₂)TPP and 5,10,15,20-tetrakis-(*p*-aminophenyl)porphyrin, H₂T(*p*-NH₂)TPP, were synthesized by Collman [16] and Mamenteau methods [17].
- The Co(II)T(*p*-NH₂)TPP complex was obtained from H₂T(*p*-NH₂)TPP and CoCl₂. The CoT(*o*-NH₂)TPP complex cannot be obtained by this method.
- The Co(II)T(*o*-OH)TPP complex was synthesized from salicylaldehyde and cobalt acetylacetonate, Co(acac)₂.

Table 1
Composition of the cobalt porphyrins solutions trapped in SiO₂ gels

Gel	Compound	MeOH/ml (%V _t)	DMF/ml (%V _t)	py/ml (%V _t)	V _t ^a /ml
1	CoT(<i>o</i> -OH)TPP		2.5(1.0%)		50
2	CoT(<i>o</i> -OH)TPP		2.2(0.88%)	0.3(0.12%)	50
3	CoT(<i>o</i> -OH)TPP	13.4(5.4%)		1.0(0.4%)	50
4	CoT(<i>p</i> -NH ₂)TPP		2.5(1.0%)		50
5	CoT(<i>p</i> -NH ₂)TPP		2.2(0.88%)	0.3(0.12%)	50
6	CoT(<i>p</i> -NH ₂)TPP	13.4(5.4%)		1.0(0.4%)	50
7	CoT(<i>p</i> -OH)TPP		2.5(1.0%)		50
8	CoT(<i>p</i> -OH)TPP		2.2(0.88%)	0.3(0.12%)	50
9	CoT(<i>p</i> -OH)TPP	13.4(5.4%)		1.3(0.5%)	50
10	CoT(<i>p</i> -OH)TPP		4.0(1.6%)	1.0(0.4%)	50

^a V_t = compound solution volume, MeOH = methanol, DMF = dimethylformamide, py = pyridine.

- The CoT(*p*-OH)TPP complex was obtained from H₂T(*p*-OH)TPP and Co(acac)₂. The H₂T(*p*-OH)TPP was synthesized using the Adler method [18] from pyrrole and *p*-hydroxybenzaldehyde. The latter was prepared by the Reimer–Tieman reaction [19].
- Monolithic gels doped with the cobalt porphyrins (CoP) were prepared using mixtures with the relative molar concentrations [TEOS/H₂O/HCl/CoP] = [1/19.6/0.05/1.0 × 10⁻⁵], where TEOS is tetraethoxysilane. This mixture was obtained mixing 5.2 ml of a 4.77 × 10⁻⁵ M CoP solution (Table 1) and 19.6 ml of a homogeneous mixture of 9.6 ml of TEOS and 10 ml of 0.246 M HCl to give a final volume of 24.8 ml (V_f). All samples, thrice prepared, are placed in plastic cells, covered with parafilm and followed by UV–VIS spectroscopy. After monoliths separate from the cell walls, they were dried at room temperature for 3 weeks, 3 days at 70 °C and 1 day at 120 °C.

All compounds were characterized by UV–VIS, FTIR, ¹H, and ¹³C-NMR spectroscopies. Aging of the gels was followed by UV–VIS and the monolithic xerogels were characterized by near infrared spectroscopy (NIR), scanning electron microscopy (SEM) and N₂ adsorption (BET).

3. Results and discussion

The UV–VIS spectra of dissolved free porphyrins is characterized by a series of π–π* type absorptions (Fig. 2). The highest intensity band, the Soret band (at 400–430 nm), is assigned to a_{2u} → e_g transitions where the free electron pairs of nitrogen intervene. Also, the so-called Q bands (Q_I to Q_{IV} at 500–700 nm), are assigned to a_{1u}, a_{2u} → e_g transitions of the pyrrolic carbons. The spectrum of metal (II or III)-porphyrins is characterized by a shifted Soret band at 415–440 nm (Fig. 2), the Q_{III} and Q_{II} bands in the range of 500–600 nm (typically Q_{III} > Q_{II}, at 550 nm), and, depending on the nature of

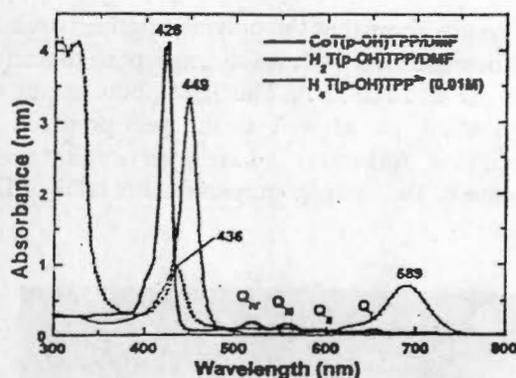


Fig. 2. UV-VIS absorption spectra of the H₂T(p-OH)TPP (—), Co(II)T(p-OH)TPP (---) and H₄T(p-OH)TPP²⁺ (—) in solution.

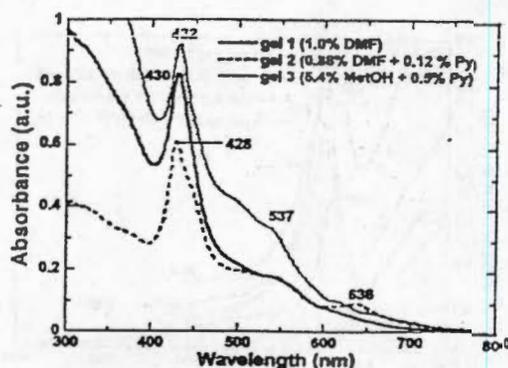


Fig. 3. UV-VIS absorption spectra of the CoT(o-OH)TPP in monolithic xerogels after dried at 120 °C.

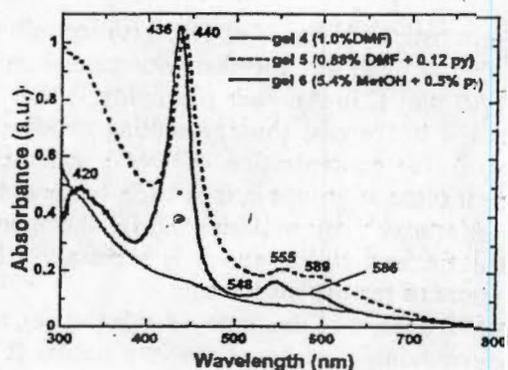


Fig. 4. UV-VIS absorption spectra of the CoT(p-NH₂)TPP in monolithic xerogels after dried at 120 °C.

the central cation, the Q_{IV} band could be observed at 520 nm [1,2].

In acidic medium the metallic porphyrins were demetallized and the dicationic H₄TPP²⁺ species is generated. In the UV-VIS spectrum the Soret band features a bathochromic shift of around 30 nm, the Q_{IV} and Q_{III} bands disappear and the Q_I band (at 660–700 nm) broadens and grows masking almost completely the Q_{II} band (Fig. 2) [1,2,20,21]. These changes are interpreted as evidence of an increment of the resonance interaction between the phenyl and pyrrolic rings, followed by slanting of the latter out the plane of the molecule [21].

Acid catalysis has been widely used in order to insert organic pigments in transparent low-porosity silica gel, appropriate for optical studies [4–6,12,13,15].

We also found that the addition of small amounts of pyridine to the polymerizing sol, inhibits demetallation and protonation of the metal-porphyrins, thus improving their insertion in gels [22]. Apparently the nitrogen of two or more pyridines point towards the central cation. In this way, the pyridines reacted with the H₃O⁺ increasing the pH and thereby hindering removal of the cobalt ions, and a closer approach to the pyrrolic nitrogens of the macrocycle.

Several facts emerge from the analysis of the UV-VIS spectra of the dried gels. The use of DMF (gel 1) or methanol (gel 3) in the case of gels doped with CoT(o-OH)TPP species (Fig. 3) produce a slight bathochromic shift (4 nm) of the Soret band while the Q bands remain in their usual position. In gel 2, prepared with 0.88 of DMF, some molecules of CoT(o-OH)TPP were demetallized and protonated (band at 636 nm). Because of the steric effect of the hydroxyl groups, which point out of the plane of the molecule, the H₃O⁺ ions do not come close to the center of the macrocycle and only a low concentration of DMF or pyridine is needed (gels 1 and 2).

In the UV-VIS spectra of gels doped with CoT(p-NH₂)TPP species (Fig. 4) there is no evidence of pro-

tonation and the best results are obtained with methanol (gel 6) or DMF (gel 5). The gel prepared only with DMF (gel 4) shows precipitation evidence. From this we conclude that pyridine is necessary to form axially coordinated complexes, which are more soluble; at the same time, it inhibits the protonation of the porphyrin. The band at 320 nm observed in the UV-VIS spectrum of gel 6 can be due to the formation of aggregates in the last stages of solvent elimination.

CoT(p-OH)TPP is very soluble in methanol. This property promotes its insertion in silica gel (gel 10, Fig. 5). With a mixture of DMF-pyridine is used, at large amount of solvents is necessary to obtain the same result (gels 8 and 9). The band at 698 nm in the UV-VIS spectrum of gel 7 shows clear evidence of demetallation and protonation of the porphyrin. This fact together with the aggregation phenomenon observed (band at 324 nm), are a consequence of the absence of pyridine in the sample.

When the DMF concentration changes from 0.88% (gel 2) to 1.6% (gel 10) the bands at 1372 and 2243 nm in the NIR spectra of the gels dried at 225 °C reduces their intensity (Fig. 6).

The bands at 1657, 2243 and 2337 nm can be assigned to the C-H band vibration of DMF, but are very similar

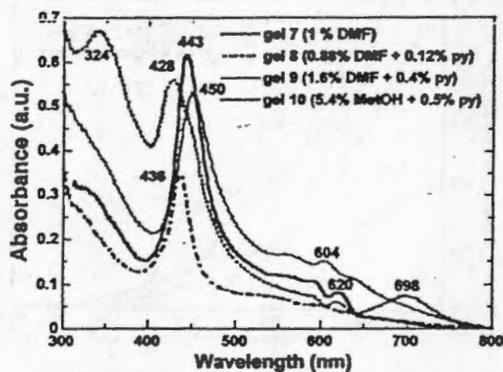


Fig. 5. UV-VIS absorption spectra of the CoT(*p*-OH)TPP monolithic xerogels after dried at 120 °C.

to characteristic C–H bands of TEOS (thrice-split bands at 2260, 2300, 2330 nm, together with smaller bands at 1680–1760 nm) [23]. Another possibility is that DMF inhibits the hydrolysis, thus promoting condensation. Clearly, as the concentration of DMF increases, the number of siloxane groups in the matrix becomes larger, with less ethoxy groups. Using DMF the monoliths obtained are very strong and it is necessary a higher temperature to remove all solvents.

The NIR spectra of the undoped gels (blank), as well as those containing methanol are very similar (Fig. 6). The bands observed at 2192 and 2243 nm are assigned to the stretching bending combination band and to the first overtone of the vicinal free silanol groups, respectively [23]. The low intensity of these bands suggest that there are few surface free silanol groups, which will give place to siloxane groups through the condensation reactions. We conclude that the addition of methanol to the gelling mixture has no influence over the morphology of the matrix, whose network features a large amount of free vicinal silanol groups. The monoliths obtained with methanol are mechanically strong, optically transparent and yellowish, with a final volume about one tenth of the initial mixture volume (V_f).

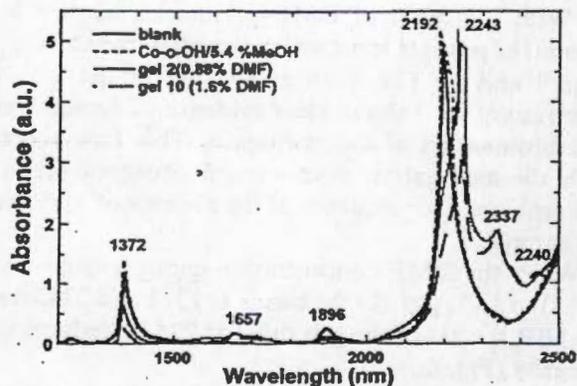


Fig. 6. Near-IR spectra of the xerogels no-doped (blank) and with the cobalt substituted porphyrins after heating at 225 °C.

Our results show that the polymeric gel network is an amorphous material with an average pore diameter in the range from 20 to 35 Å. The SEM photographs show that the blank gel as well as the gels prepared with methanol (Fig. 7(a) and (b)), have a very similar surface. In the case of the samples prepared with 1.4% of DMF

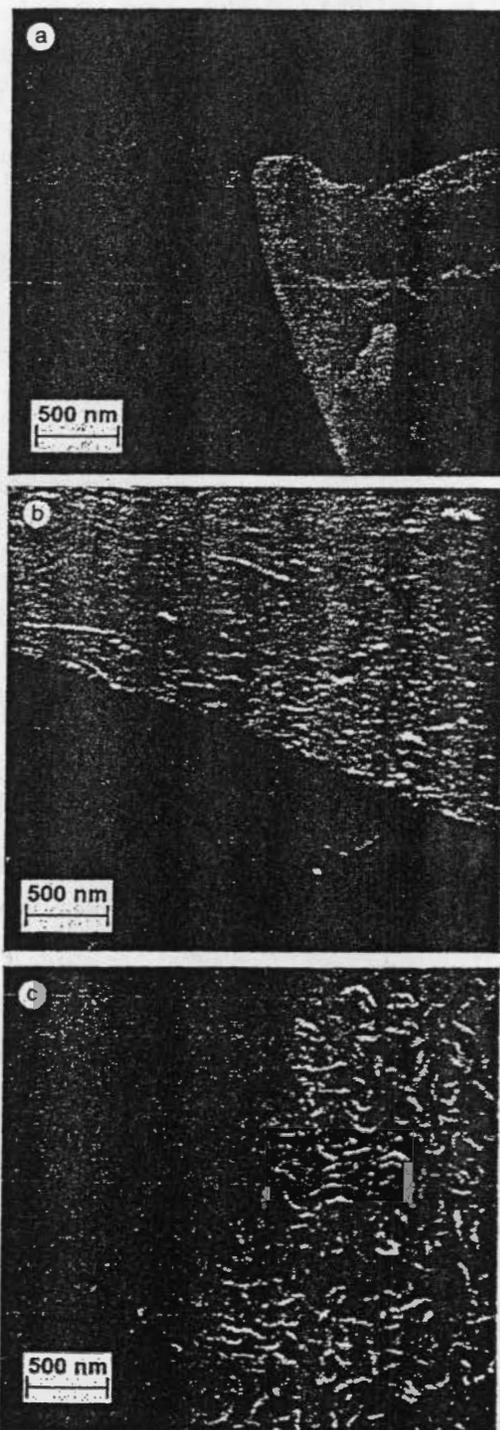


Fig. 7. Images of scan electronic microscopy (SEM) of the (a) undoped (blank) (b) the CoT(*p*-OH)TPP monolithic xerogels prepared with methanol and (c) the CoT(*p*-OH)TPP.

(Fig. 7(c)), a very different morphology is found. *These observation confirms that while methanol has no influence on the morphology of the silica network, DMF changes it drastically.*

4. Conclusions

Cobalt tetraphenylporphyrins substituted with hydroxyl groups: (a) in *ortho* and *para* positions, and (b) with amino groups in *para* positions were synthesized and trapped in SiO₂ prepared by the sol-gel method. Additives such as DMF, methanol and pyridine are necessary to successfully trap the macrocycles in the silica network. We have found that the addition of a small quantity of pyridine to the gelling mixture inhibits demetallation and protonation of the macrocycles. Apparently pyridine point towards the central cation and inhibiting the approach of the H₃O⁺ increasing the pH and thereby hindering removal of the cobalt ions, and a closer approach to the pyrrolic nitrogens of the macrocycle. A similar, though weaker function, is shown by DMF.

Because in *ortho*-substituted porphyrins the hydroxyl or amino groups point out of the plane of the macrocycle the approach of H₃O⁺ ions is hindered. Consequently the trapping of these macrocycles in silica gels become easier.

The trapping of amino groups *para*-substituted in porphyrin in silica gels is rather easy, but in the case of the hydroxyl *para*-substituted porphyrins a higher quantity of pyridine is necessary to inhibit the demetallation and protonation. The reason is the stronger electroattracting effect of the hydroxyl groups over the center of the molecule.

From NIR spectroscopy we conclude that the structure of the network of the doped xerogels prepared with methanol is very similar to the undoped monolith (blank). In other words, the addition of methanol has no effect on the final morphology of the matrix, and the gels thus formed possess a larger number of free vicinal silanol groups, so only relatively low temperatures are necessary to remove all remaining solvents. The final monolithic xerogels thus obtained are strong, optically

transparent, yellowish and with a final volume about one-tenth of the initial mixture volume (V_f).

The technique described above has been successfully extended to trap other free and metallic porphyrinic systems.

References

- [1] K.M. Smith, Porphyrins and Metalloporphyrins, Academic, New York, 1978.
- [2] D. Dolphin, The Porphyrins, Physical Chemistry, Parts A and B, Academic, New York, 1979.
- [3] S. Salhi, M.-C. Vernières, C. Bied-Charreton, J. Faure, A. Revillon, New J. Chem. 18 (1994) 783.
- [4] H. Tanaka, J. Takahashi, J. Tsuchiya, Y. Kobayashi, Y. Kurokawa, J. Non-Cryst. Solids 109 (1989) 164.
- [5] H. Inoue, T. Iwamoto, A. Makishima, M. Ikemoto, K. Horie, J. Opt. Soc. Am. B 9 (5) (1992) 816.
- [6] K. Kamitani, M. Uo, H. Inoue, A. Makishima, J. Sol-Gel Sci. Technol. 1 (1993) 85.
- [7] X.-J. Wang, L.M. Yates III, E.T. Knobbe, J. Lumin. 60&61 (1994) 469.
- [8] P. Battioni, O. Brigaud, H. Desvaux, D. Mansuy, T.C. Taylor, Tetrahedron Lett. 32 (1991) 2893.
- [9] H.M. Sung-Suh, Z. Luan, L. Kevan, J. Phys. Chem. B 101 (1997) 1055.
- [10] D. Avnir, D. Levy, R. Reisfield, J. Phys. Chem. 88 (1984) 5956.
- [11] A. Makishima, T. Tani, J. Am. Ceram. Soc. 69 (1986) 4.
- [12] J. Mckiernan, J.C. Pouxviel, B. Dunn, J.I. Zink, J. Phys. Chem. 93 (1989) 2129.
- [13] J. Fitremann, S. Doeuff, C. Sanchez, Ann. Chim. Fr. 15 (1990) 421.
- [14] A. Bronshtein, N. Aharonson, D. Avnir, A. Tuniansky, M. Altstein, Chem. Mater. 9 (1997) 2632.
- [15] M.A. García-Sánchez, C. Campero, J. Sol-Gel Sci. Technol. 13 (1998) 651.
- [16] J.P. Collman, R.R. Gagne, C.A. Redd, T.R. Halbert, G. Lang, N.T. Robimson, J. Am. Chem. Soc. 97 (1975) 1427.
- [17] M. Mamenteau, J. Mispelter, B. Loock, J.-M. Lhote, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I (1985) 221.
- [18] A.D. Adler, F.R. Logo, J.D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, J. Org. Chem. 32 (1967) 476.
- [19] A.I. Vogel, Textbook of Practical Organic Chemistry, fourth ed., Longman, London, 1976, p. 761.
- [20] G.D. Doroug, J.R. Miller, F.M. Huennekens, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 4315.
- [21] A. Stone, E.B. Fleischer, J. Am. Chem. Soc. 90 (1968) 2735.
- [22] M.A. García-Sánchez, C. Campero, J. Non-Cryst Solids 296 (2001) 50.
- [23] F. Orgaz, H. Rawson, J. Non-Cryst. Solids 82 (1984) 57.

Vertical text on the left margin, possibly a page number or header.

Main body of the document containing multiple columns of extremely faint, illegible text.

Fluorescent porphyrins trapped in monolithic SiO₂ gels

M. A. García Sánchez · S. R. Tello S · R. Sosa F ·
A. Campero

Published online: 6 February 2006
© Springer Science + Business Media, Inc. 2006

Abstract Macrocyclic molecules play key roles in basic processes in living organisms. Free bases and the metal complexes of porphyrins exhibit a wide range of important optical properties. In these systems the position of the most intense absorption band depends on the peripheral substituents of the macrocycle. Sol-gel methods have generally allowed the successful trapping of porphyrins into inorganic networks. The materials obtained are strong and transparent monolithic gels, but in the majority of cases the red fluorescence of the porphyrins disappears with ageing. We have evaluated the effect of the type and spatial disposition of the substituents in the porphyrin macrocycle periphery on key optical properties, with particular emphasis on the conservation of red fluorescence when porphyrins are simply trapped or covalently bonded to the inorganic matrix. Here, we report the use of the sol-gel procedures to obtain monolithic gels with the hydroxyl- or amino-substituted α , β , γ , δ -tetraphenylporphyrins, (H₂T(S)PP), simply trapped or covalently bonded to the SiO₂ matrix.

Keywords Porphyrins · Fluorescence · Sol-Gel · Monolith

1. Introduction

Free and metal porphyrins are molecules present in nature taking part in transcendental processes in living organisms [1], for example the iron (II) porphyrin present in the heme group in blood, the magnesium porphyrin in chlorophyll, the cobalt (II) porphyrin in vitamin B₁₂, etc. The numerous optical, electrical and catalytic properties of porphyrins explain the significant attention directed to them in many fields of fundamental and applied research [2–4]. For instance, the free base forms (H₂P) are excellent hole-burning photochemical pigments and much attention has been given to the possibility of their use as high density devices for information storage [5–8].

A great deal of attention has been directed for quite a long time towards photodynamic therapy (PDT). The free bases of porphyrins are selectively absorbed and retained in tumors. Afterwards, the tumor is treated with laser light ($\lambda \sim 630$ nm), the singlet oxygen thus generated destroying the tumor [9–12]. Optimal tissue penetration by light apparently occurs between 650–800 nm and many porphyrins show fluorescence in that range [13]. Some of the physical chemistry and spectroscopic aspects of PDT, with trapped free and metal substituted macrocycles (porphyrins, phthalocyanines, etc.), have been described by García-Sánchez and Campero [14, 15].

However, in order to fully exploit some of the interesting electrical, optical and catalytic properties of porphyrins, in some cases it is necessary to implant them in appropriate solid supports. As a result, a good deal of research work has been devoted to attempts to trap them in various types of polymers [13].

By their nature, insertion by thermal diffusion of porphyrins in inorganic metal oxides is not possible. Furthermore, impregnation procedures would lead to low

M. A. García Sánchez · S. R. Tello S · A. Campero
Department of Chemistry, Universidad Autónoma
Metropolitana-Iztapalapa,
P.O.Box 55-534, México, D.F., 09340
e-mail: mags@xanum.uam.mx

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

concentrations and inhomogeneities in the material. Appropriate pore sizes and pore size distributions are necessary to obtain materials with good optical properties, that is, very small pores. The opposite need arises in catalytic systems; in these solids, the passage in and out of reagents and products is all-important. A rather interesting solution is to use the sol-gel process for the preparation of such mixed materials. During the last 20 years this process has allowed the preparation of a large number of important mixed systems consisting of organic and biological molecules such as porphyrins inserted in oxide networks [16–24]. However, few reports have addressed the problem of entrapping or fixing [6, 7, 15, 25–28] porphyrin systems into inorganic metal oxides, such as SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , by the sol-gel method.

Commonly, free porphyrins and their metal complexes are scarcely soluble in polar solvents such as water and alcohols. To render them soluble, appropriate chemical substituents such as $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, and pyridinium salts are placed on the periphery of the macrocycle, in most cases located in the same plane of the molecule. With these groups it has become possible to insert various porphyrins into metal oxide powders or in monolithic gels [25–28]. To date, only a few of these substituents useful for the insertion of these macrocycles in gels, have been studied. At the same time, the study of the trapping of macrocycles with axial substituents seems to have been neglected.

In this work we report on the synthesis and fluorescence of *meso*-10, 15, 20-tetraphenylporphyrin $\text{H}_2\text{T}(\text{S})\text{PP}$ ($\text{S} = -\text{OH}$, $-\text{NH}_2$), macrocycles with strongly electron-attracting substituents such as the *amino*, $\tau\text{-NH}_2$ (basic) and the *hydroxyl*, $-\text{OH}$ (acid) groups in *ortho*- and *para*-positions of the phenyl group, trapped in gels of SiO_2 , Fig. 1. This has been done in order to evaluate the effect of the presence of the substituents and their position in the macrocycle, on the attainment of optimum fluorescence properties.

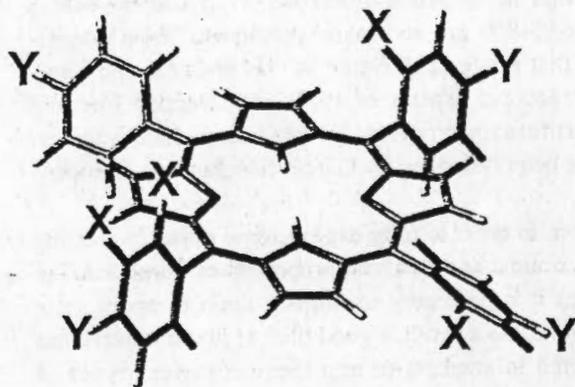


Fig. 1 Structure of substituted tetraphenylporphyrins, $\text{H}_2\text{T}(\text{X or Y})\text{PP}$, where: X (or Y) = $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, etc, when Y (or X) = $-\text{H}$.

2. Experimental

The *ortho*- and *para*-substituted tetraphenylporphyrins, $\text{H}_2\text{T}(\text{X or Y})\text{PP}$, were synthesized from pyrrole and the respective benzaldehyde by the Adler [29] and Momenteau methods [30].

Monolithic gels doped with free bases (H_2P) were obtained with molar concentration ratios $[\text{TEOS}/\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}/\text{H}_2\text{T}(\text{S})\text{PP}] = [1/19/0.05/1.0 \times 10^{-5}]$, respectively, (TEOS = tetraethoxysilane). Every mixture was prepared by the addition of 5.0 mL of the macrocyclic solution (Table 1) to 19.8 mL of a homogeneous mixture of 9.8 mL of TEOS and 10 mL of a 0.234 M solution of HCl.

All samples were put in plastic cells and covered with *parafilm*. The behavior of samples was followed for time periods of up to 120 days by UV-Visible spectroscopy. The final monoliths were dried at room temperature for three weeks, then for three days at 70°C and finally for one day at 120°C . The monoliths were characterized by N_2 adsorption, scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction and by UV-Visible-NIR, IR, and fluorescence spectroscopies.

3. Results and discussion

The UV-Visible spectra of the free bases of the porphyrins (Fig. 2) is characterized by an intense Soret band around 420–430 nm (B band) and four small so-called Q bands in the range between 500 to 700 nm. The B and Q bands are assigned to the $a_{2u} \rightarrow e_g$ and $a_{1u}, a_{2u} \rightarrow e_g$ transitions, respectively [1].

When the free base of the porphyrins is protonated, the dicationic species H_4P^{2+} is generated and the Soret band in its UV-Visible spectrum shows a 20–40 nm bathochromic shift, the Q_{IV} and Q_{III} bands disappear while the Q_{I} grows, masking the Q_{II} band (Fig. 2) [1, 31, 32]. These changes are evidence of an increase in the resonant interaction between

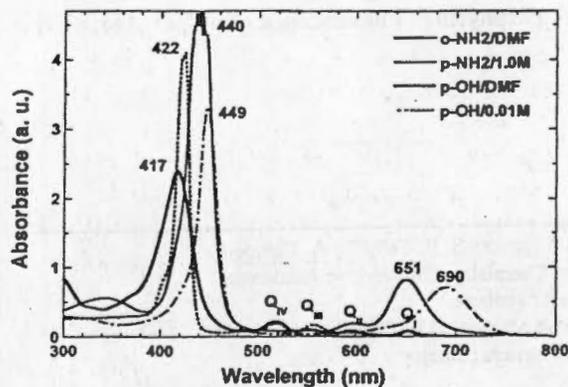


Fig. 2 UV-Visible spectra of the free bases of porphyrins dissolved in DMF and the respective dicationic porphyrins in acid solutions.

Table 1 Solutions used to prepare the gelling mixtures

Gel	Compound	MeOH/mL	DMF/mL	Py/mL	V _s /mL
(1)	H ₂ T _o -NH ₂ TPP		2.5 (1.0%)		50
(2)	H ₂ T _o -NH ₂ TPP		2.2 (0.88%)	0.3 (0.12%)	50
(3)	H ₂ T _o -NH ₂ TPP	13.4 (5.4%)		1.3 (0.5%)	50
(4)	H ₂ T _p -NH ₂ TPP		2.5 (1.0%)		50
(5)	H ₂ T _p -NH ₂ TPP		2.2 (0.88%)	0.3 (0.12%)	50
(6)	H ₂ T _p -NH ₂ TPP		1.5 (0.6%)	1.0 (0.4%)	50
(7)	H ₂ T _p -NH ₂ TPP		0.5 (0.2%)	2.0 (0.8%)	50
(8)	H ₂ T _p -OHTPP		4.0 (1.6%)	4.0 (1.6%)	50
(9)	H ₂ T _p -OHTPP		8.0 (3.2%)	4.0 (1.6%)	50
(10)	H ₂ T _p -OHTPP		8.0 (3.2%)	5.0 (2.0%)	50
(11)	H ₂ T _p -OHTPP		8.0 (3.2%)	6.0 (2.4%)	50
(12)	H ₂ T _p -OHTPP	21.0 (8.5%)		4.0 (1.6%)	50
(13)	H ₂ T _p -OHTPP	19.0 (7.7%)		6.0 (2.4%)	50

V_s^a = compound solution volume, MeOH = methanol, DMF = N,N-dimethylformamide, py = pyridine

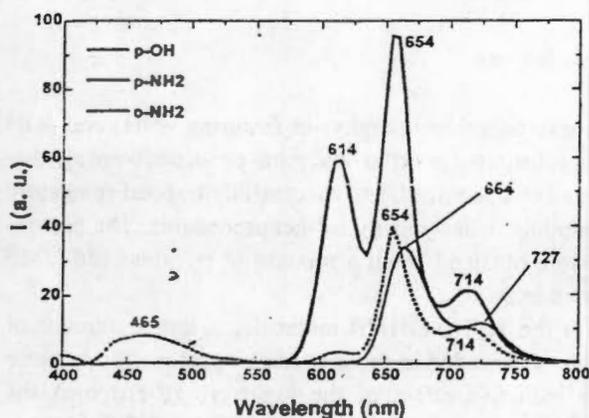


Fig. 3 Fluorescent emission ($\lambda_{exc} = 370$ nm) spectra of solutions of the porphyrins.

the phenyl and pyrrole rings, followed by their slanting out of the molecule plane [33].

It is well known that the free bases of porphyrins, as well as some of their metal complexes, exhibit fluorescence in the UV-visible region, in the range 580–750 nm (Fig. 3).

Compounds such as dimethylformamide (DMF), pyridine (py) and dimethylsulphoxide (DMSO) are used in sol-gel processing to control the hydrolysis-condensation reactions, as well as the quality of the final gel materials, and they are used as aggregation control agents when phthalocyanines are trapped in gels [24]. With porphyrins, these same compounds can be used as protonation inhibiting agents [15, 28]. Moreover, DMF is used to obtain stronger and larger monolithic materials. In our case, DMF and pyridine are used mainly to inhibit protonation and also as solvents for the porphyrins.

In gels prepared with the H₂T(*o*-NH₂)PP species (gels 1–3, Fig. 4), the use of pyridine, is apparently not necessary to inhibit the protonation and their UV-Visible spectra do not show evidence of that phenomenon. However, the intensity of the Soret bands decreases, the Q bands practically disappear and a new band emerges at around 350 nm. This band could be assigned to porphyrin aggregation phenomena. However,

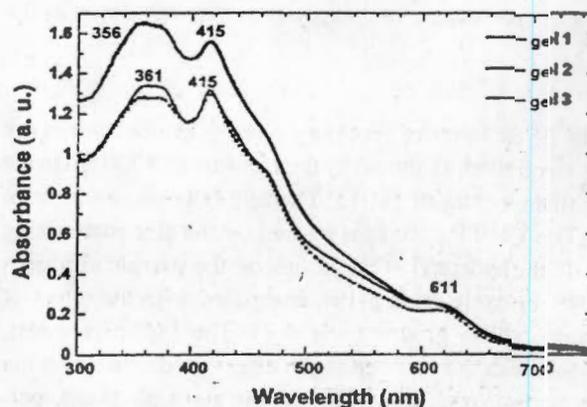


Fig. 4 UV-visible spectra of final monolithic gels doped with free bases of the *ortho*-amino substituted porphyrin, H₂T(*o*-NH₂)PP.

the steric effect caused by the NH₂ groups, oriented out of the molecular plane, inhibits the approach of H₃O⁺ ions and other porphyrin cycles, thus making the latter assumption improbable.

A more logical assignment of this band would be to porphyrin molecules covalently bonded to the siloxane network of the gel. This hypothesis is plausible because the remaining –OR and –OH groups in the silica network can be substituted by more strongly nucleophilic groups, such as the –NH₂ or –OH groups of the substituted porphyrins, forming covalent –HN–Si–O– bonds. With the H₂T(*o*-NH₂)PP, stronger gels were obtained when DMF was added (gels 1 and 2, Fig. 4).

In some of the UV-visible spectra of gels prepared with *para*-substituted porphyrins with –OH or –NH₂ groups, clear evidence of protonation can be observed (Fig. 5). Protonation is particularly difficult to inhibit in the case of the H₂T(*p*-OH)PP species, as shown in the UV-visible spectrum of gel 10 (Table 1, Fig. 5) and a larger quantity of pyridine is necessary to control the phenomenon (gel 11). With the H₂T(*p*-NH₂)PP macrocycle the best results are obtained when a mixture of DMF and pyridine is used (gel 5). When a combination of methanol and pyridine is employed a larger

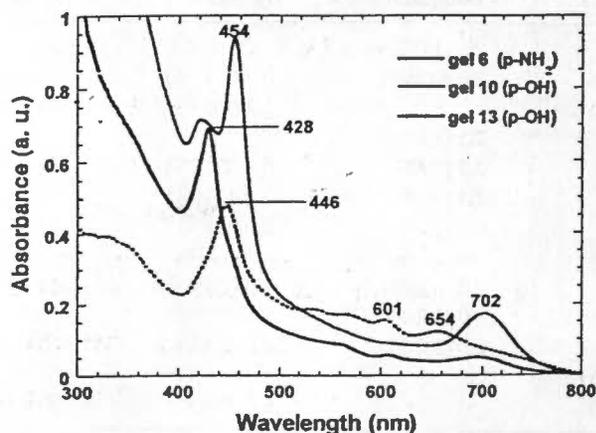


Fig. 5 UV-Visible spectra of final monolithic gels doped with free bases of the *para*-substituted porphyrins, $H_2T(p-NH_2)PP$ or $H_2T(p-OH)PP$.

amount of the latter is necessary and the protonation is not totally controlled, as shown by the band around 700 nm in the UV-Visible spectra of gel 13. The highly basic character of the $H_2T(p-OH)PP$ species is caused by the electroattracting effect of the hydroxyl $-OH$ groups on the pyrrole nitrogens of the macrocycle (gels 8–13), compared with the effect of the amino $-NH_2$ groups (gels 4–7). The inductive effect, combined with the reduced steric effect produced when the amino or hydroxyl groups are in the *para* positions, permit an easy access of the H_3O^+ ions to the center of the macrocycle.

All of these observations show that pyridine can be coordinated axially over the center of the free or metallated porphyrin macrocycles, inhibiting the approach of H_3O^+ ions or other macrocycle molecules. Consequently, in order to efficiently trap free porphyrins in monolithic silica gels, the use of pyridine is recommended. The mechanical strength and the optical quality of the monolithic samples also increase when DMF is used.

In subsequent experiments, it was observed that the red fluorescence disappears when the gels are aged. Indeed, a red fluorescence was only observed in the final monolithic samples when the ortho-amino-substituted porphyrin, $H_2T(o-NH_2)PP$ was used (Fig. 6). The original bands at 614, 654 and 714 nm, observed in the fluorescence spectrum of the $H_2T(o-NH_2)PP$ molecule in solution, are substituted by a blue-shifted band at 583 nm in the solid sample. These changes are attributed to the tight environment around the porphyrin and to the different polarity of the environment inside the pores of the gel. In all cases, the samples prepared with the $H_2T(o-NH_2)PP$ species retain their red fluorescence and the final monoliths are transparent and strong.

The X-ray patterns of all gels reflect an amorphous character and the average pore diameter obtained by N_2 adsorption is in the 22–35 nm range.

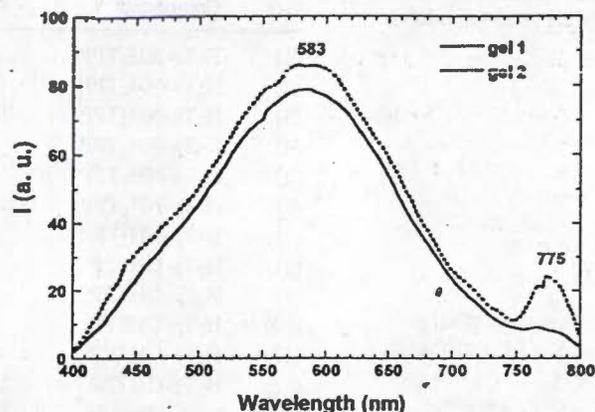


Fig. 6 Fluorescence spectra ($\lambda_{exc} = 370$ nm) of the monolithic gels 1 and 2, doped with $H_2T(o-NH_2)PP$.

4. Conclusions

Free meso-tetraphenylporphyrins featuring $-NH_2$ and $-OH$ groups substituted in ortho- and para- positions were synthesized and characterized, and successfully trapped covalently in monolithic silica gels by sol-gel procedures. The best results were obtained when a mixture of pyridine and DMF was used as solvent.

With the $H_2T(p-OH)PP$ molecule, a larger amount of pyridine was needed in order to inhibit protonation because of the inductive effect of the hydroxyl groups over the central nitrogens of the macrocycle. The red fluorescence observed in the solutions of the *para*-substituted porphyrins used here typically disappeared on gelation, and was observed only when the monolithic gels were prepared with the $H_2T(o-NH_2)PP$ species.

References

1. K.M. Smith, *Porphyrins and Metalloporphyrins* (Academic Press, New York, 1978).
2. T.H. Wei, D.J. Hagan, M.J. Sence, E.W. Stryland, and J.W. Perry, *Appl. Phys.* B54, 46 (1992).
3. Y. Liu, K. Shigehara, and A. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 65, 250 (1992).
4. M. Gouterman, in D. Dolphin (Ed.) *The Porphyrins, Physical Chemistry, Part A* (Academic Press, New York, 1978).
5. C. Fierro, A.B. Anderson, and D.A. Scherson, *J. Phys. Chem.* 92, 6902 (1988).
6. H. Inoue, T. Iwamoto, A. Makishima, M. Ikemoto, and K. Horie, *J. Opt. Soc. Am.* B9(5), 816 (1992).
7. H. Tanaka, J. Takahashi, J. Tsuchiya, Y. Kobayashi, and Y. Kurokawa, *J. Non-Cryst. Solids.* 109, 164 (1989).
8. J. Friedrich, H. Wolfrum, and D. Haarer, *J. Chem. Phys.* 77, 2309 (1982).
9. B. Ehrenberg, Z. Malik, and Y. Nitzan, *Photochem. Photobiol.* 41, 429 (1985).
10. G.G. Meng, B.R. James, K.A. Skov, and M. Korbelik, *Can. J. Chem.* 72, 2447 (1994).

11. E. Ben-Hur and B. Horowitz, *Photochem. Photobiol.* **62**, 383 (1995).
12. T. Ben Amor, L. Bortolotto, and G. Jori, *Photochem. Photobiol.* **71**, 124 (2000).
13. S. Salhi, M.-C. Vernières, C. Bied-Charreton, J. Faure, and A. Revillon, *New J. Chem.* **18**, 783 (1994).
14. M.A. García-Sánchez, A. Campero, and M.L. Avilés C., *J. Non-Cryst. Solids* **351**, 962 (2005).
15. M.A. García-Sánchez and A. Campero, *J. Non-Cryst. Solid* **296**, 50 (2001).
16. D. Avnir, D. Levy, and R. Reisfield, *J. Phys. Chem.* **88**, 5956 (1984).
17. A. Makishima and T. Tani, *J. Am. Ceram. Soc.* **69**, 4 (1986).
18. V.R. Kaufmann, D. Avnir, and R. Reisfield, *J. Non-Cryst. Solids* **99**, 379 (1988).
19. J. Mckiernan, J.C. Pouxviel, B. Dunn, and J.I. Zink, *J. Phys. Chem.* **93**, 2129 (1989).
20. J. Fitremann, S. Doeuff, and C. Sanchez, *Ann. Chim. Fr.* **15**, 421 (1990).
21. R. Litrán, E. Blanco, M. Ramírez-Del Solar, and L. Esquivias, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **8**, 985 (1997).
22. A. Bronshtein, N. Aharonson, D. Avnir, A. Tumiansky, and M. Altstein, *Chem. Mater.* **9**, 2632 (1997).
23. P.D. Fuqua, B. Dunn, and J.I. Zink, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **11**, 241 (1998).
24. M.A. García-Sánchez and A. Campero, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **13**, 651 (1998).
25. K. Kamitani, M. Uo, and H. Inoue, A. Makishima, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1**(85), 85 (1993).
26. X.-J. Wang, L.M. Yates III, and E.T. Knobbe, *J. Luminescence* **60&61**, 469 (1994).
27. H.M. Sung-Suh and Z. Tani, *J. Phys. Chem. B*, **101** (1997).
28. M.A. García-Sánchez and A. Campero, *J. Non-Cryst. Solid* **333**, 226 (2004).
29. A.D. Adler, F.R. Logo, J.D. Finarelli, and J. Goldmacher, J. Assour, *J. Org. Chem.* **32**, 476 (1967).
30. M. Mamenteau, J. Mispelter, and B. Loock, *J.-M. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 221 (1985).
31. A. Stern and H. Wenderlein, *Z. Physik. Chem.* **A175**, 405 (1936).
32. G.D. Doroug, J.R. Miller, and F.M. Huennekens, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 4315 (1951).
33. A. Stone and E.B. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 2735 (1968).

Faint, illegible text, possibly bleed-through from the reverse side of the page. The text is arranged in approximately two columns.