



**Propiedades de Materiales Híbridos  
a  
Base de Macrociclos  
Enlazados a Sílice Translúcida  
y  
Órgano Modificada**

Tesis que presenta  
**Rosa Iris Yahel Quiroz Segoviano**

para obtener el grado de  
**Doctora en Ciencias (Química)**

Dirigida por  
**Dr. Miguel Ángel García Sánchez**

**PROPIEDADES DE MATERIALES HÍBRIDOS  
A BASE DE MACROCICLOS  
ENLAZADOS A SÍLICE TRANSLÚCIDA  
Y ÓRGANO MODIFICADA**

Tesis que presenta  
**Rosa Iris Yahel Quiroz Segoviano**  
Para obtener el grado de  
**Doctora en Ciencias (Química)**  
México, D.F., 7 de diciembre de 2015





Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

# ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00113

Matrícula: 208382602

PROPIEDADES DE MATERIALES HIBRIDOS A BASE DE MACROCICLOS ENLAZADOS A SILICE TRANSLUCIDA Y ORGANO MODIFICADA

En México, D.F., se presentaron a las 11:00 horas del día 7 del mes de diciembre del año 2015 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DRA. LENA RUIZ AZUARA  
DR. MAXIMILIANO JOEL ASOMOZA PALACIOS  
DRA. REBECA SOSA FONSECA  
DRA. MARIA LUISA OJEDA MARTINEZ  
DR. RUBEN ARROYO MURILLO

Bajo la Presidencia de la primera y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTORA EN CIENCIAS (QUIMICA)

DE: ROSA IRIS YAHIEL QUIROZ SEGOVIANO

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

*Aprobar*

Acto continuo, la presidenta del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



ROSA IRIS YAHIEL QUIROZ SEGOVIANO

ALUMNA

REVISÓ

LIC. JULIO CÉSAR DE LARA ISASSI  
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTA

DRA. LENA RUIZ AZUARA

VOCAL

DR. MAXIMILIANO JOEL ASOMOZA PALACIOS

VOCAL

DRA. REBECA SOSA FONSECA

VOCAL

DRA. MARIA LUISA OJEDA MARTINEZ

SECRETARIO

DR. RUBEN ARROYO MURILLO



La presente investigación se realizó en el Departamento de Química de la Universidad Autónoma Metropolitana – Unidad Iztapalapa, en el laboratorio R-101 del Área de Química Inorgánica, bajo la dirección del profesor

**Dr. Miguel Ángel García Sánchez**

JURADO

**Dra. Lena Ruiz Azuara**  
Presidenta

**Dr. Maximiliano J. Asomoza Palacios**  
Secretario

**Dra. María Luisa Ojeda Martínez**  
Vocal

**Dra. Rebeca Sosa Fonseca**  
Vocal

**Dr. Rubén Arroyo Murillo**  
Vocal



**A mis amados padres  
Yolanda Segoviano López y Pedro Quiroz Lugo,  
y a mi amado  
Oliver Moisés Valadez García.**





## Agradecimientos

Agradezco infinitamente a los profesores, compañeros y amigos que me acompañaron en este andar por la ciencia y el conocimiento. Gracias a ellos pude superar muchos obstáculos y sobre todo disfrutar el día a día en este camino.

En primer lugar, quiero expresar mi agradecimiento a la Dra. Ma. Teresa Ramírez y a mi querido asesor, el Dr. Miguel Ángel García Sánchez, por haberme rescatado de una mala decisión que tomé al inicio de mis estudios de posgrado. No puedo más que sentirme afortunada por haberlos encontrado en mi camino en ese difícil momento.

Desde mi llegada al laboratorio R-101 de la UAM-I no sólo recibí apoyo, sino también afecto. Aprendí a apreciar y compartir el conocimiento. Aprendí a que el quehacer científico, además de ser arduo, es también una fiesta.

Al hablar de convivencia y apoyo, también es menester mencionar a mis compañeros de laboratorio, Luis A. Díaz Alejo y Eduardo Salas Bañales, quienes, además, me brindaron su amistad. En innumerables ocasiones mostraron camaradería, sobre todo en los momentos difíciles.

Otra persona importante en mi desarrollo es el Dr. Fernando Rojas González, quien me hizo sentir alumna suya, y con quien disfruté horas y horas de sobremesa acompañadas de un rico cafecito.

Este paso por la química me ha permitido conocer a muchas más personas entrañables que no me atrevo alistar por temor a omitir a varias, sólo diré que tuve la oportunidad de conocer lo mejor de cada una de ellas.

Por último, agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) y a los mexicanos por la beca núm. 24550, la cual me fue otorgada para realizar este proyecto de investigación.



## Resumen

Las propiedades luminiscentes de las porfirinas atrapadas en xerogeles de sílice mediante el método sol-gel pueden preservarse mejor al disminuir las interacciones entre estas especies y la matriz del xerogel formado a su alrededor. Estas interacciones provocan alteraciones en las absorciones y emisiones de las moléculas atrapadas, lo que se atribuye principalmente, a interacciones intermoleculares con los grupos -SiOH de la matriz, las cuales pueden evitarse uniéndose covalentemente las moléculas macrocíclicas a la matriz del xerogel.

En este trabajo se analiza esta posibilidad, generando tales uniones covalentes a partir del uso de porfirinas sustituidas con grupos funcionales orgánicos capaces de reaccionar con las funciones orgánicas presentes en alcóxidos funcionalizados (AF) comerciales 3-aminopropiltriétoxisisilano, APTES; y el 3-N-(2-aminoetilamino)propiltrimetóxisilano, NAEPTMES.

Otra opción considerada para inhibir las interacciones con las paredes del gel, fue modificar la superficie de la matriz porosa intercambiando los grupos -SiOH por grupos alquilo a partir del uso de alcóxidos órgano sustituidos (AOS) con el fin de modular el ambiente fisicoquímico al interior de los poros.

Estas dos opciones fueron la base para el desarrollo de la metodología aquí expuesta, la cual conjunta el uso de alcóxidos funcionalizados (AF) y alcóxidos órgano sustituidos (AOS) para unir de manera óptima las porfirinas a matrices inorgánicas de óxido de silicio mediante el método sol-gel.

En este trabajo se presentan evidencias de la posibilidad de maximizar las propiedades luminiscentes de la base libre 5,10,15,20-[*tetrakis*(para-carboxi)]fenilporfirina ( $H_2T(p-COOH)PP$ ) y de su complejo 5,10,15,20-[*tetrakis*(para-carboxi)]fenilporfirina de cobalto ( $CoT(p-COOH)PP$ ), especies unidas de manera covalente a las paredes de los poros de sílice translúcida y monolítica modificada con grupos *alquilo* (*metilo*, *etilo*, *vinilo*, *alilo*, *amilo* y *docecilo*) o *arilo* (*fenilo*) mediante el uso de alcóxidos órganosustituidos (AOS). De igual manera, esta metodología puede convertirse en un medio para sintetizar nuevos materiales híbridos con un uso potencial como sensores, catalizadores y en dispositivos médicos.

## Abstract

The present investigation demonstrates that the interactions between tetrapyrrolic macrocycles and a matrix of silica induce changes in the electronic absorptions and emissions of trapped macrocycles and that can be more specifically associated to its interactions with groups such as surface Si-OH groups, these interactions can be inhibited establishing covalent unions between the macrocyclic species and the pore wall of the network. Other option analyzed to inhibit these interactions was substituting Si-OH groups by *alkyl* or *aryl* groups using organo-modified silicon alkoxides (AOS), which induce a modified physicochemical environment inside the pores surrounding the trapped species. First possibility analyzed was the establishment of covalent unions from the reaction of functional groups attached to substituted tetraphenylporphyrins with organic groups of commercial functionalized alkoxides (AF) such as: 3-amino-propyltriethoxysilane, APTES or 3- N-(2-amino-ethylamino)-propyltrimethoxysilane, NAEPTMES. The second possibility is that organic groups can be attached to the silica network through the use of organo-substituted alkoxydes such (OSA).

The two strategies mentioned above were the developmental bases of the methodology here shown, which combine the use of functionalized and organo-modified silicon alkoxydes, to bond the macrocyclic species and tune the predominant environment inside the pores allowing a better displaying of luminescent and physicochemical properties of the porphyrins in the solid systems synthesized by the sol-gel method.

Results here shown, demonstrate that it is possible to optimize the luminescent properties of species such as the free bases of 5,10,15,20-[*tetrakis*(para-carboxy)]phenylporphyrin ( $H_2T(p-COOH)PP$ ) or its cobalt complex ( $CoT(p-COOH)PP$ ), through its union to the pore walls of organo modified silica with alkyl or aryl groups such as *methyl*, *ethyl*, *vinyl*, *allyl*, *amyl*, *dodecyl* or *phenyl*. Most important fact is the possibility of applying this methodology in the synthesis of new hybrid materials with optimized properties, suitable to be used as catalysts, sensors and also in optics and medical devices.

# Índice

<b>Agradecimientos</b> .....	9
<b>Resumen</b> .....	11
<b>Índice</b> .....	13
<b>Abreviaturas</b> .....	15

## Capítulo 1 . Introducción y Generalidades.

4.1. Introducción. ....	19
4.2. Generalidades .....	21
4.2.1. Porfirinas. ....	21
4.2.2. Espectroscopía en la región UV-Visible de las porfirinas.....	24
4.2.3. Propiedades catalíticas de las porfirinas.....	25
4.2.4. Atrapamiento de porfirinas en matrices porosas.....	26
4.2.5. El Proceso Sol-gel.....	29
4.2.6. Uso de Materiales Híbridos a base de Macrociclos unidos a sílice como sensores y acarreadores de sustancias diversas.....	32
4.3. Hipótesis.....	39
4.4. Objetivos. ....	39

## Capítulo 2 . Síntesis de Porfirinas.

4.1. Equipos y reactivos.....	43
4.2. Síntesis de la base libre 5,10,15,20-[ <i>tetrakis</i> ( <i>p</i> -carboxi)fenilporfirina], H <sub>2</sub> T( <i>p</i> -COOH)PP.....	45
4.2.1. Procedimiento Experimental. ....	46
4.3. Síntesis del complejo 5,10,15,20-[ <i>tetrakis</i> ( <i>p</i> -carboxi)fenilporfirina] de cobalto, Co-T( <i>p</i> -COOH)PP.....	49

### **Capítulo 3 . Optimización de la absorbancia de porfirinas metalizadas en xerogeles de sílice órgano modificada.**

4.1. Introducción.....	55
4.2. Experimentación.....	57
4.2.1. Síntesis del precursor CoT(p-COOH)PP-APTES, CoP-F.....	59
4.2.2. Preparación de los xerogeles monolíticos.....	63
4.2.3. Preparación de los xerogeles monolíticos órgano modificados.....	68
4.3. Resultados y discusión.....	70
4.4. Conclusiones del capítulo.....	86

### **Capítulo 4 . Optimización de la fluorescencia de porfirinas en xerogeles de sílice órgano modificada.**

4.1. Introducción.....	91
4.2. Experimentación.....	93
4.2.1. Síntesis de los precursores H <sub>2</sub> P-F y H <sub>2</sub> P-F'.....	94
4.2.2. Preparación de los xerogeles monolíticos órgano modificados.....	95
4.3. Resultados y discusión.....	96
4.4. Conclusiones del capítulo.....	120

### **Capítulo 5 . Conclusiones Generales y Perspectivas.**

4.1. Conclusiones Generales.....	123
4.2. Perspectivas.....	126

### **Bibliografía .....127**

### **Publicaciones obtenidas de la investigación presentada en esta tesis .....137**

## Abreviaturas

**AlyTMOS = AllyTMOS:** Alil-trimetóxisilano,  $\text{Si}(\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2)(\text{OCH}_3)_3$ .

**AmTEOS:** Amil-trietoxilano,  $\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_{11})(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ .

**AOS:** Alcóxidos órgano sustituidos.

**APTES:** 3-aminopropiltrietóxisilano.

**Banda de Soret:** Estados excitados de mayor energía traslapados de las porfirinas.

**Bandas Q (Q<sub>I</sub>, Q<sub>II</sub>, Q<sub>III</sub> y Q<sub>IV</sub>) :** Los dos primeros estados electrónicamente excitados y típicamente degenerados de las porfirinas.

**CoT(*p*-COOH)PP:** 5,10,15,20-[*tetrakis*(*p*-carboxi)fenilporfirina] de cobalto.

**CoP-F:** Precursor sintetizado a partir de la especie CoT(*p*-COOH)PP y APTES.

**dMeDEOS:** dimetil-dietóxisilano,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ .

**DMF:** Dimetilformamida.

**DoTEOS:** Dodecil-trietóxisilano,  $\text{Si}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ .

**EDS (Por sus siglas en inglés):** Espectroscopia de energía dispersiva.

**EtTEOS:** Etil-trietóxisilano,  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ .

**DRX:** Difracción de rayos X.

**Φ-TEOS:** Feniltrietóxisilano.

**FTIR (Por sus siglas en inglés):** Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier.

**H<sub>2</sub>P:** Porfirina libre.



**H<sub>2</sub>P-F**: Precursor sintetizado a partir de la especie 5,10,15,20-[*tetrakis*(*p*-carboxi)fenilporfirina] y el alcóxido funcionalizado 3-aminopropiltrióxido de silicio.

**H<sub>2</sub>P-F'**: Precursor sintetizado a partir de la especie 5,10,15,20-[*tetrakis*(*p*-carboxi)fenilporfirina] y el alcóxido funcionalizado N-(2-aminoetilamino)propiltrimetóxido de silicio.

**HRSEM** (Por sus siglas en inglés): Microscopía Electrónica de Barrido de Alta Resolución.

**H<sub>2</sub>T(*p*-COOH)PP**: 5,10,15,20-[*tetrakis*(*p*-carboxi)fenilporfirina].

**k<sub>C</sub>**: Velocidad de la condensación.

**k<sub>H</sub>**: Velocidad de la hidrólisis.

**λ<sub>exc</sub>**: Longitud de onda de excitación.

**M41S**: Familia de materiales silíceos meso porosos cilíndricos, a la cual pertenece el MCM-41, MCM-48 (arreglo cúbico) y el MCM-50 (arreglo lamelar).

**MCM-41**: **M**obil **C**omposition of **M**atter No. 41, es un silicato mesoporoso que posee un arreglo hexagonal ordenado de poros cilíndricos.

**NAEPTMES**: N-(2-aminoetilamino)propiltrimetóxido de silicio.

**NIR** (Por sus siglas en inglés): Infrarrojo Cercano.

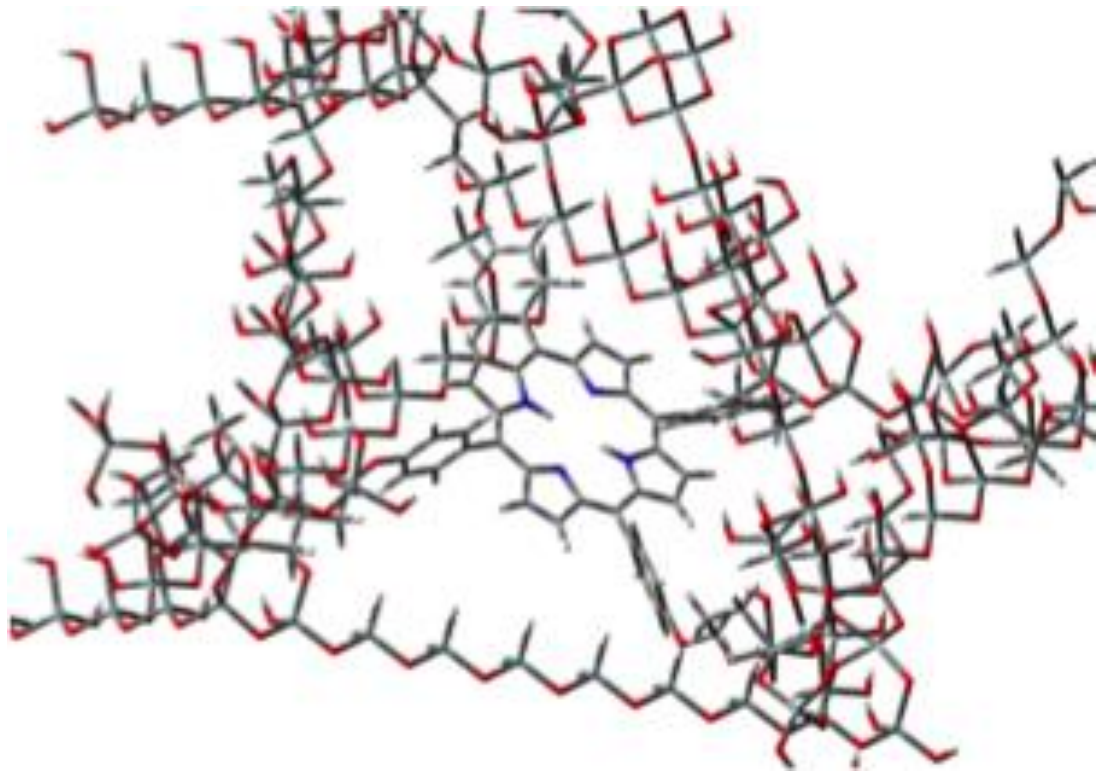
**SBA-15** (Por sus siglas en inglés): **S**anta **B**arbara **A**morphous, de la familia MCM-41, es el tipo más común de los silicatos mesoporosos.

**TEOS**: Tetraetóxido de silicio.

**THF**: Tetrahidrofurano.

**UV- Visible**: Región Ultravioleta y Visible del espectro electromagnético.

**VyTEOS**: Vinil-trietóxido de silicio, Si(CH=CH<sub>2</sub>)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>.



# **CAPÍTULO 1**

## **Introducción y Generalidades**



## 1.1. Introducción

Las porfirinas ( $H_2P$ ), son compuestos macrocíclicos tetrapirrólicos presentes en la naturaleza en estructuras trascendentales para la vida. Por ejemplo, en el centro del grupo *hemo* de la hemoglobina existe una porfirina de hierro cuya sexta posición puede coordinarse con diversos ligantes, tales como  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $NO_2$ ,  $SO_2$ ,  $CN^-$ , etc. Así mismo, en la parte central de los pares especiales de la clorofila existe una porfirina de magnesio, la cual es la principal responsable de la captación de la luz solar que las plantas utilizan para producir hidratos de carbono a partir del  $CO_2$  y  $H_2O$ , sirve de almacén de energía de la misma planta y de los animales que las consumen, e interviene en la liberación de oxígeno a la atmosfera. La Vitamina  $B_{12}$  o cianocobalamina, por su parte, presenta en su centro una porfirina de cobalto, al igual que los citocromos; por mencionar algunos ejemplos [1].

Las porfirinas metalizadas pueden coordinarse axialmente con varias sustancias, ya sea en fase gas o en disolución, gracias a la interacción del catión metálico unido al macrociclo. Debido a este tipo de interacción (ion metálico-ligante) y en función del tipo del catión unido al macrociclo pueden formar aductos con el oxígeno de manera reversible; presentan la capacidad de adsorber en fase gas  $CO$ ,  $O_2$ ,  $NO_2$ ,  $NH_3$ , entre otros [2]; en solución actúan como donadores de pares de electrones, es decir como bases de Lewis; tienen la capacidad de “detectar” algunos compuestos orgánicos, respondiendo de manera óptica (cambian de color y sus propiedades luminiscentes) cuando interaccionan con diferentes compuestos volátiles orgánicos tales como ácido acético, butanona, etilacetato, octanol, hexano tiol, trimetilfosfato, entre otros.

Debido a sus sistemas de electrones- $\pi$  altamente conjugados, las porfirinas metalizadas poseen un espectro de absorción característico en la región UV-Visible del espectro electromagnético, el cual cambia al interaccionar fuertemente con algunos compuestos volátiles orgánicos (analitos), entre ellos los antes mencionados [3]. Debido a las propiedades de los complejos de porfirinas, y

macrociclos relacionados, se han convertido en una opción importante en el desarrollo y diseño de sensores ópticos y/o colorimétricos soportados en una serie de matrices inorgánicas, para la detección de sustancias que, en algunos casos, resultan ser tóxicas para el ser humano [4]. Para ello, la matriz, utilizada como plataforma del sensor óptico, debe presentar una serie de características, tales como:

1) La matriz debe ser química y físicamente estable.

2) Debe permitir una dispersión óptima de las porfirinas y/o macrociclos similares en su interior para que el analito tenga acceso a ellas y se genere la respuesta óptica.

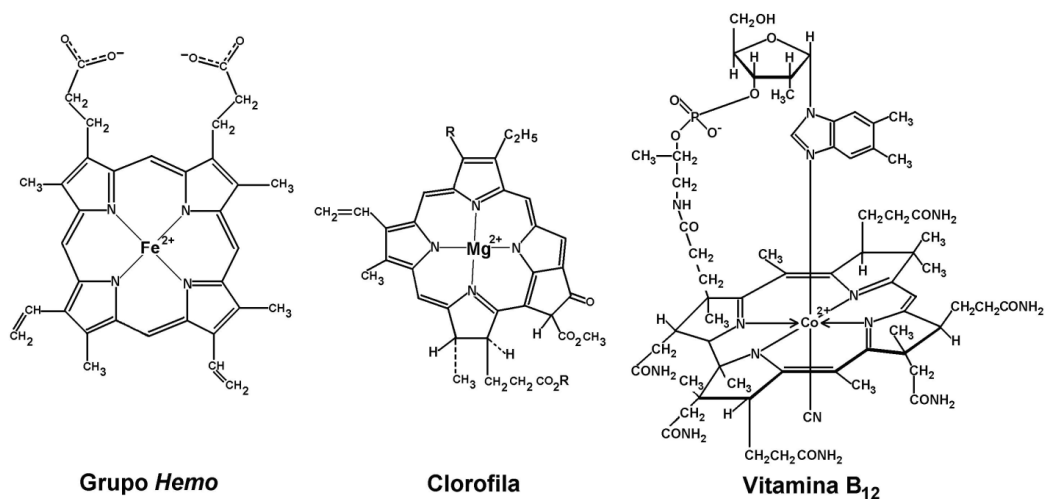
3) La matriz debe ser translúcida en la región del espectro en que se generen las absorciones o emisiones debidas a la interacción analito-macrocielo.

En base a estas características las matrices de sílice sintetizadas por el método sol-gel resultan ser una buena opción, ya que presentan gran área superficial, gran estabilidad en un amplio intervalo de pH (excepto en medios alcalinos), son inertes en muchos ambientes y pueden prepararse como monolitos que pueden ser transparentes en la región UV-Visible del espectro electromagnético [5].

## 1.2. Generalidades

### 1.2.1. Porfirinas

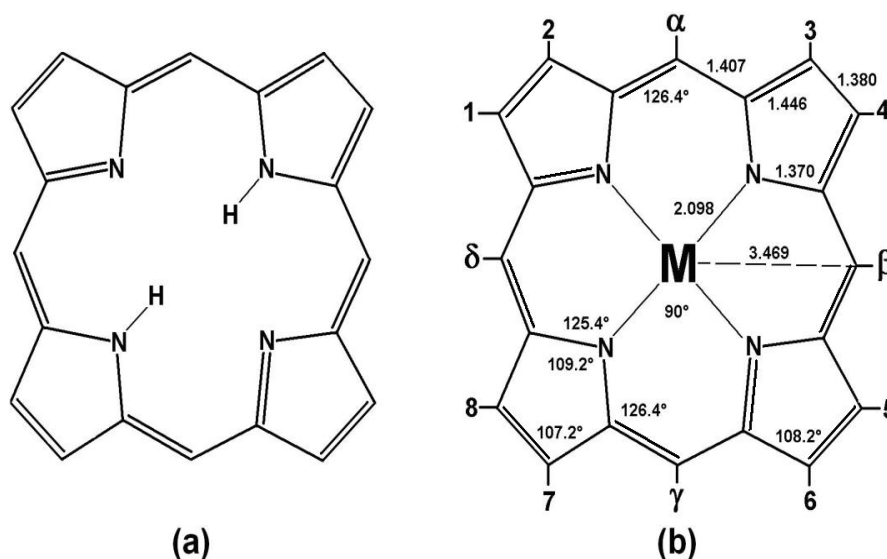
Las porfirinas pertenecen al grupo de macrociclos tetrapirrólicos, y como ya se mencionó, existen en estructuras biológicas como el grupo *hemo* de la sangre, la clorofila, la vitamina B<sub>12</sub> y los citocromos (Fig. 1.1). Las porfirinas son compuestos muy coloridos y estables, aunque sus disoluciones suelen ser inestables a la luz. Como descubrió Jacques L. Soret en 1883 [6], estos compuestos se caracterizan por absorber fuertemente luz con longitud de onda de alrededor de 400 a 430 nm; banda que desde entonces se conoce como banda de Soret [7, 8].



**Figura 1.1.** Ejemplos de porfirinas presentes en algunas moléculas biológicas.

Las porfirinas, están constituidas por cuatro anillos de pirrol unidos mediante cuatro puentes *metino* y forman un macrociclo plano en el que 18 de 22 electrones  $\pi$  intervienen en un sistema altamente conjugado que cumple con la regla de Hückel para compuestos aromáticos. En dicha estructura existen cuatro átomos de nitrógeno: 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. La pérdida de los dos hidrógenos centrales y la carga negativa se deslocaliza por medio del sistema de electrones  $\pi$  que forman los cuatro nitrógenos centrales dando lugar a un poderoso ligante tetradentado  $P^{2-}$ . Los complejos porfirínicos o metaloporfirinas se generan cuando un catión se une a tal ligante [9]. Debido a que el diámetro de la ventana central de la porfirina está restringido (Fig. 1.2) resulta más complicado el acomodo de un catión con radio iónico mayor a  $2.01 \text{ \AA}$  [10], por tanto, el núcleo metálico puede encontrarse o no en el mismo plano de la molécula, o incluso puede provocar que el macrociclo pierda cierto grado de planaridad. También las porfirinas pueden perder su planaridad por la presencia de ligantes axiales.



**Figura 1.2.** a) Macrociclo de porfirina; b) ángulos, longitudes de enlace (en  $\text{\AA}$ ); y posiciones de los sustituyentes en una porfirina metálica.

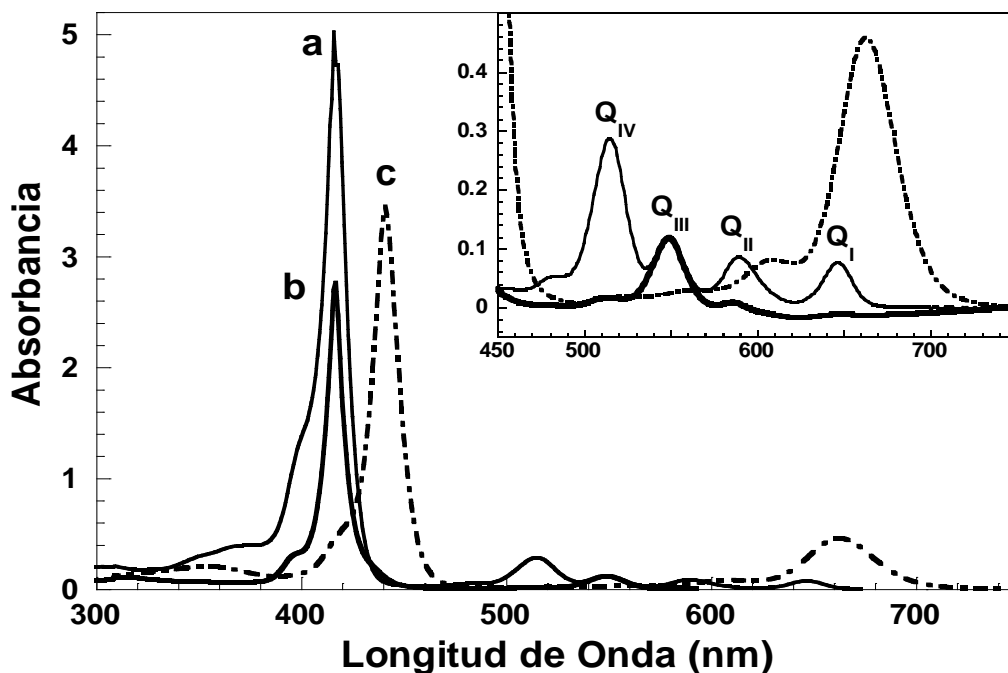
La primera porfirina artificial, una porfirina con estaño, fue preparada en 1909 por Milroy; y en 1913, Willstatter y Forsen lograron la reinsertión del magnesio en una porfirina derivada de la clorofila. Basado en el trabajo de Fischer de 1940 [11], Treibs presentó en 1971 una magnífica monografía [12] sobre la síntesis de diversos complejos de porfirinas con cationes que incluyen elementos alcalinos, alcalinotérreos, de transición y metaloides. El interés por sintetizar complejos

porfirínicos con As, Sb, B (obtenidos por Treibs *et al.* [13]), con Ru, Rh, Ir y Mo (obtenidos por Fleischer *et al.* [14]), con Sc, Zr, Hf, Nb, Ta, W, Os (obtenidos por Buchler *et al.* [15]) y con Ti, Cr, Tc, Re (obtenidos por Tsutsui *et al.* [16]) creció enormemente porque se intuía la enorme importancia de tales complejos en los sistemas biológicos. Las porfirinas con elementos lantánidos y actínidos 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 como la mioglobina [17]. Las porfirinas también forman complejos *bi*-macrocíclicos, como las *bis*octaetilporfirinas lantanoides, Ln(OEP)<sub>2</sub>, obtenidas por J. W. Buchler. Estos complejos manifiestan una banda de transferencia de carga en el infrarrojo cercano, cuya energía depende del radio iónico del lantánido, cuyos potenciales redox dependen grandemente de la separación entre los macrociclos. En 1991 Buchler *et al.* [18] reportaron 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 mientras mayor sea éste mantiene más separados a los macrociclos y reduce sus interacciones. Aunque los complejos de porfirinas se desmetalizan en ácido sulfúrico, el macrociclo libre se protona sin perder su estabilidad, sin embargo, puede destruirse con ácido perclórico, ácido crómico, ácido yodhídrico o permanganato.



## 1.2.2. Espectroscopia de absorción de las porfirinas en la región UV-Visible

Los espectros de absorción en la región UV-Visible de las porfirinas libres ( $H_2P$ ) también se deben a absorciones  $\pi \rightarrow \pi^*$ , siendo la más intensa la mencionada banda de Soret (Fig. 1.3) que aparece en 400 a 430 nm, la cual se atribuye a las transiciones  $a_{2u} \rightarrow e_g$ , con la intervención del par de electrones libres de los nitrógenos pirrólicos del macrociclo. Además se observan las bandas Q ( $Q_I$  a  $Q_{IV}$ ) en la región de 500 a 700 nm, asignadas a las transiciones  $a_{1u}, a_{2u} \rightarrow e_g$ , las cuales se deben a la 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.



**Figura 1.3.** Espectros de absorción en la región UV-Visible de disoluciones  $1.88 \times 10^{-4}$  M de (a) la tetrafenilporfirina,  $H_2TPP$ , en  $CHCl_3$ ; (b)  $Ln(TPP)Ac \cdot 2S$  [donde  $Ln=Lu, Yb, Er, Tm, Dy, Ho$  y  $S= Etanol$  o acetona]; y (c) la especie  $H_4TPP^{2+}$ , obtenida por titulación con  $HCl$  1.0 M de la disolución (b)[19].

Cuando las porfirinas forman complejos, la banda de Soret suele desplazarse a menores o mayores longitudes de onda dependiendo del catión y en la región de las bandas Q sólo se observan la banda  $Q_{III}$  alrededor de 550 nm y la banda  $Q_{II}$  alrededor de 590 nm. Como se sabe, las porfirinas suelen ser más básicas que las ftalocianinas y más susceptibles de la desmetalación, por ejemplo, en medio ácido. Cuando el macrociclo es desmetalizado también puede ocurrir que los dos nitrógenos pirimidínicos también se protonen, provocando que el macrociclo pierda su planaridad, por el efecto estérico que provoca la presencia de dos hidrógenos adicionales al centro del macrociclo. Esta situación se refleja en la coloración verde que toman las disoluciones acidas de las porfirinas. El espectro de estas disoluciones presenta una banda de Soret desplazada a mayores longitudes de onda y de las bandas Q predomina en absorbancia la banda  $Q_I$  que suele aparecer en 650 nm. 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 Fig. 1.3.

### 1.2.3. Propiedades catalíticas de las porfirinas

Algunos grupos de investigación han empleado porfirinas en reacciones de oxidación o reducción de moléculas orgánicas, y en la degradación de colorantes para su implementación en procesos catalíticos. Por ejemplo, Maxwell *et al.* [20], empleó porfirinas metálicas como catalizadores para la ciclopropanación de alquenos obteniendo una alta selectividad. También se ha investigado la eficiencia de la epoxidación de ciclohexeno en presencia de porfirinas como catalizadores en presencia de solventes derivados de alcoholes [21].

Se han usado porfirinas para cracking de hidrocarburos para procesos de hidrogenación [22], en oxidación de ciclohexano [23], en la descomposición de tolueno y clorobenceno [24], en la reducción de agua a hidrógeno [25] o la epoxidación de ciclo alquenos [26].

Cabe mencionar que las porfirinas han sido tema de estudio debido a su actividad fotocatalítica, por mencionar algún ejemplo, D. Lí *et al.* en sus investigaciones observaron que las porfirinas sustituidas promueven la descomposición de la sal trisódica de ácido 4,5-dihidroxi-3-[(2-hidroxil-5-sulfofenil)azo]-2,7-naftalendisulfónico bajo radiación de luz visible, y que, al término de la reacción, la porfirina puede ser recuperada para un uso posterior [27].

También se ha estudiado la fotodegradación de las porfirinas para su aplicación en fotolitografía [28].

Éstos son sólo algunos ejemplos que justifican la aplicabilidad de las porfirinas en el área de catálisis, pero primero deben insertarse en los soportes y matrices apropiados para: i) mejorar la resistencia física y química del catalizador; ii) sea posible la recuperación de los materiales; y iii) los sitios activos formen parte integral de la estructura. Por eso se ha realizado mucha investigación para tratar de unir covalentemente las porfirinas a polímeros [29, 30] o atraparlas en óxidos metálicos como:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [31-33].

#### **1.2.4. Atrapamiento de porfirinas en matrices porosas**

Las porfirinas no pueden insertarse en matrices sólidas por difusión térmica, además, los métodos de impregnación producen materiales con baja homogeneidad y concentración que los hace inconvenientes para fines prácticos. Por tanto, para facilitar el manejo de estos macrociclos (porfirinas y ftalocianinas, libres o metalizadas) en catálisis, por ejemplo, se les ha incorporado a matrices inorgánicas por el método sol-gel, dando como resultado materiales “moleculares” (mezcla a nivel molecular).

Estos materiales son conocidos como *materiales híbridos (orgánico-inorgánicos)*, los cuales poseen las propiedades de una matriz inorgánica y la funcionalidad de un componente orgánico. Estos materiales híbridos pueden contener a las porfirinas, libres o metalizadas, químicamente ligadas a la matriz

inorgánica por medio de enlaces covalentes entre los grupos periféricos de las porfirinas y los grupos situados en las paredes internas de los poros de dicha matriz.

Para atrapar físicamente porfirinas 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 [35-38]. Por tanto, es posible utilizar el método sol-gel para atrapar porfirinas libres o sus respectivos complejos en xerogeles de sílice amorfa, porosa, translúcida y resistente, y así aprovechar sus propiedades. Para lograr ésto, se deben determinar las condiciones óptimas para la preparación de las mezclas gelantes y su estabilización, pero sobre todo, para la conservación de la estructura y propiedades de las moléculas atrapadas.

El procedimiento sol-gel permite un mejor control de los precursores moleculares, del producto final, del tamaño y de la morfología de las partículas involucradas; además, permite obtener materiales con alta pureza y alta homogeneidad. Otra ventaja es que se lleva a cabo a bajas temperaturas, y proporciona la oportunidad para elaborar nuevos sólidos cristalinos y no cristalinos, sin afectar la estructura ni las propiedades catalíticas de las moléculas huésped, tales como las porfirinas (libres o metalizadas).

En este sentido, durante las dos décadas pasadas, varios autores sugirieron e investigaron la posibilidad de obtener catalizadores a base de diversos macrociclos unidos a sustratos mesoporosos de la familia del MCM41 y SBA-n para aprovechar las propiedades de tales sustratos porosos [39-42].

El uso de agentes de hormado ha permitido sintetizar óxidos inorgánicos diversos, como sílice y alúmina, con diámetros de poro promedio en el intervalo de los mesoporos (diámetro entre 2 y 50 nm) [43], lo que además ha propiciado numerosas investigaciones para obtener nuevos materiales con tamaños de poro en el intervalo de los *meso* y *macroporos* [44-46]. Los sólidos mesoporosos

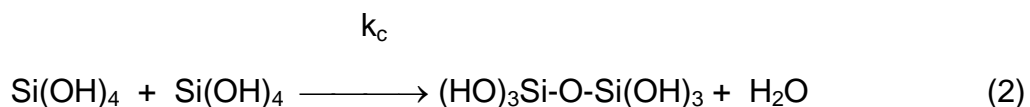
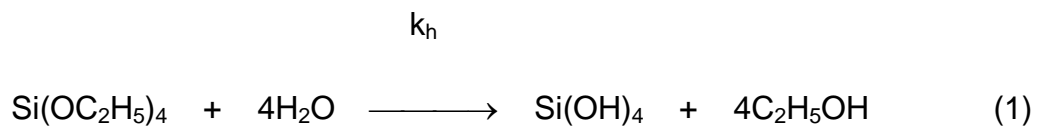
ordenados de la familia del M41S se obtienen agregando surfactantes como agentes de hormado. Las órgano sílices mesoporosas periódicas (PMO's) son sólidos de arreglo hexagonal con características estructurales de las sílice y la funcionalidad de polímeros orgánicos, los cuales se obtienen a partir de micelas de surfactante rodeadas por moléculas de alcóxidos tales como el *bis*-(trietoxisilil)etano (BTSE) [47]. En estos materiales se observó que las propiedades del sólido final dependen de la longitud de cadena del surfactante utilizado y de las condiciones de preparación, pudiéndose generar órgano silicatos microporosos o mesoporosos periódicos con distribución de tamaño de poro estrecha [48]. Al respecto, la investigación actual contribuye al estudio y desarrollo de metodologías que contribuyan a incrementar el tamaño de poro, obtener nuevas sílices con diferente estructuras o morfología, incorporar heteroátomos o la funcionalización de la superficie para modificar sus propiedades y permitir el atrapamiento y/o unión de nuevas moléculas como: polímeros, complejos metálicos, macrociclos y partículas metálicas [40, 49]. Recientemente, el uso de alcóxidos funcionalizados o agentes acoplantes ha permitido unir covalentemente moléculas diversas con la matriz inorgánica del gel. Estos alcóxidos funcionalizados han permitido la bioinmovilización de proteínas [50], la obtención de 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 [51]. Además, los alcóxidos funcionalizados ofrecen la posibilidad de preparar nuevos materiales con complejos macrocíclicos diversos incorporados a su estructura [52].

### 1.2.5. El Proceso Sol-gel

El proceso sol-gel permite obtener materiales a temperatura ambiente impregnados con iones de tierras raras o colorantes orgánicos, nanopartículas, etc. Estos materiales sólidos se clasifican por su tamaño de poro predominante, según las reglas de la IUPAC, en:

- \* Microporos: tamaño de poro <2nm
- \* Mesoporos: 2nm<tamaño de poro<50nm
- \* Macroporos: tamaño de poro>50nm

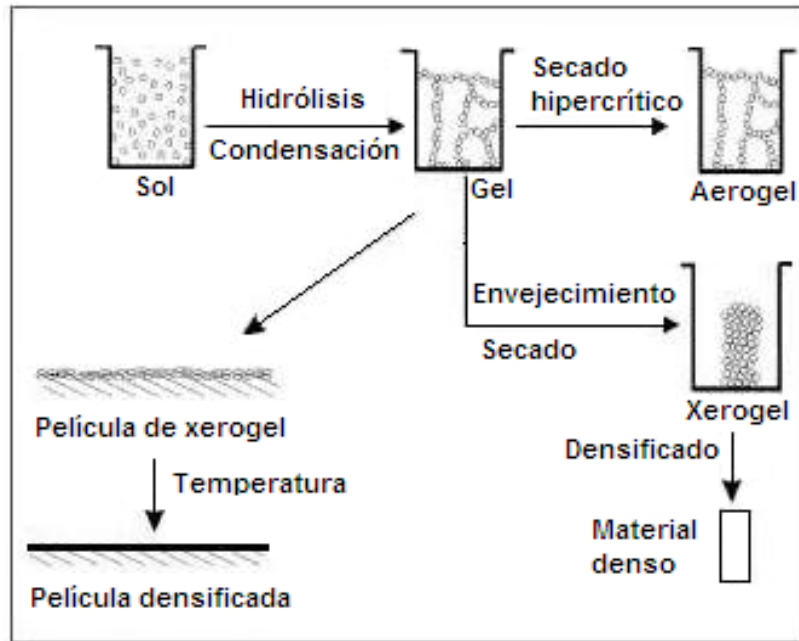
Para obtener geles de sílice, mediante el proceso sol-gel comúnmente se utilizan tetraetóxido de silicio,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , TEOS; o tetrametóxido de silicio,  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ , TMOS;  $\text{H}_2\text{O}$  y en ocasiones etanol o metanol como disolventes comunes. Este proceso implica una polimerización inorgánica [53] donde las reacciones de hidrólisis (ec. 1) y condensación (ec. 2) favorecen la formación de redes macromoleculares de óxidos metálicos. Las propiedades fisicoquímicas y reológicas de los materiales obtenidos dependen fuertemente de las condiciones iniciales de síntesis y parámetros tales como la temperatura, la naturaleza, la funcionalidad y concentración de reactivos y precursores, el uso de disolventes y aditivos.



El proceso sol-gel involucra la transición de una dispersión coloidal homogénea conocida como *sol* a una fase conocida como *gel* (Fig. 1.4). Un *sol* es una suspensión coloidal de partículas sólidas en una fase líquida, donde las partículas dispersas son lo suficientemente pequeñas para permanecer suspendidas por el movimiento Browniano. Un *gel* es una red de material sólido que contiene una fase líquida; ambos componentes están en un estado altamente disperso.

El tamaño de las partículas de *sol* y el entrecruzamiento de enlaces entre ellas dependen de factores que afectan la cinética de las reacciones de hidrólisis y condensación. Manejando las condiciones en las etapas de hidrólisis y condensación, se pueden obtener materiales con estructuras específicas. La razón molar de hidrólisis ( $h = n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{precursor}}$ ) está estrechamente relacionada con la cantidad de agua utilizada en la preparación de la mezcla inicial de reacción. Para bajos contenidos de agua la hidrólisis es incompleta, mientras que para cantidades de agua mayores la razón de hidrólisis se incrementa. El disolvente se extrae del gel simplemente dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado *envejecimiento*, en el cual el gel se encogerá expulsando el disolvente y agua residual [54]. Al término del tiempo de *envejecimiento*, por lo general aún se tienen disolventes y agua en el material, además de que el tamaño del poro es considerable. Para solucionar esto, el material se somete a un tratamiento térmico, para reforzar la estructura y obtener materiales, ya sea en forma de polvos, cerámicos, monolitos o de películas delgadas (Fig. 1.4).

Para la preparación de películas delgadas se utiliza la primera etapa del proceso sol - gel, es decir el sol. El sustrato se sumerge en ésta solución, para que, después de la evaporación de los disolventes, se genere un recubrimiento de xerogel. Posteriormente se somete a un tratamiento térmico para obtener una película con una estructura cristalina [55].



**Figura 1.4.** Esquema general del proceso sol-gel.

Por todo lo anterior, en el presente proyecto se vislumbra la posibilidad de sintetizar nuevos materiales a base de complejos macrocíclicos unidos covalentemente a un soporte de óxido metálico obtenido por el proceso sol-gel para ser utilizados en la adsorción selectiva de sustancias diversa, con posibles aplicaciones en el diseño de sensores, en óptica, catálisis e incluso medicina.



### **1.2.6. Uso de Materiales Híbridos a base de Macrociclos unidos a sílice como sensores y acarreadores de diversas sustancias**

En los noventa se presentaron avances en el entendimiento de las interacciones del  $O_2$  con complejos de metales de transición (como es el caso de las porfirinas y ftalocianinas metalizadas) y muchos modelos se han establecido a partir de entonces. El estudio de modelos de los complejos acarreadores de oxígeno resulta importante para los procesos de sistemas biológicos (transporte de oxígeno en la sangre) e industriales (recuperación de oxígeno como alternativa al proceso de destilación de aire a temperaturas criogénicas), debido a que los complejos de metales de transición pueden unirse con oxígeno molecular de manera reversible. Estos sistemas resultan ser una alternativa tecnológica y económica para la recuperación de oxígeno, un ejemplo de ello es el estudio realizado por Qing Li y Govind [56] quienes utilizan complejos sintéticos de di-oxígeno que contienen hierro, cobalto y manganeso para la separación de  $O_2$  del aire.

El uso de macrociclos como sensores colorimétricos y ópticos ha sido objeto de estudio, por lo menos, durante la última década del siglo XX. Lee y Okura [57] desarrollaron un sensor óptico de oxígeno foto-químico con un tiempo de respuesta alrededor de 5 s, usando matrices de sílice con octaetilporfirina de platino (PtOEP) incorporada. Utilizaron en la preparación un surfactante (Triton X-100) para mejorar la homogeneidad del sol de sílice y generar un monolito libre de grietas, sin alterar su transparencia. El surfactante provoca una dispersión homogénea de la PtOEP y, por tanto, un mejor anclaje en la matriz de la PtOEP. La detección óptica de oxígeno usando estos materiales está basada en el cambio de la intensidad de la fosforescencia del colorante sensible al oxígeno, la cual disminuye cuando éste está cerca del oxígeno.

Rakow y Suslick [58] han desarrollado un método óptico de detección química basado en cambios de color inducidos en una matriz de metaloporfirinas debido a

la interacción ión metálico-ligando cuando el sensor es expuesto a una serie de compuestos orgánicos volátiles como aminas, ácidos carboxílicos y tioles, el cual sigue siendo objeto de estudio.

Worsfold *et al.* [59], realizaron un estudio para mostrar que el atrapamiento de porfirinas tretra-substituidas en matrices por el método sol-gel puede producir una película capaz de detectar NO<sub>2</sub> (4.4 ppm).

Feng *et al.* [60] desarrollaron un sensor colorimétrico altamente sensible para la detección e identificación de químicos tóxicos utilizando, entre otras sustancias, una serie de metaloporfirinas las cuales cambian de color cuando interactúan con una serie de gases tóxicos.

Dunbar *et al.* [61], estudiaron siete diferentes complejos de 5,10,15,20-tetrakis[3,4-bis(2-etilhexiloxi)fenil]21H,23H-porfina libre (EHO) y sus derivados metálicos con Mg, Sn, Ag, Au, Co y Mn, como sensores de gas colorimétricos para un número de compuestos orgánicos volátiles a bajas concentraciones (ácido acético, butanona, etilacetato, tiol hexano, hexilamina, octanol, octanal, octilamina, trietilamina y trimetil fosfato).

La posibilidad de encapsular porfirinas y complejos porfirínicos en estructuras mesoporosas [62], ha dado lugar a que también se desarrollen sensores ópticos usando este tipo de sistemas, un ejemplo de ello es el sensor óptico para detectar mercurio desarrollado por Balaji, Sasidharan y Matsunaga [63], el cual presenta un cambio de color cuando el mercurio está en contacto con la porfirina. Zhang *et al.* [64], por su parte, desarrollaron y estudiaron las propiedades de luminiscencia de sensores de oxígeno utilizando dos complejos porfirínicos de Pt(II) ensamblados en sílice mesoporosa (MCM-41).

En el diseño y desarrollo de sensores ópticos y/o colorimétricos, y acarreadores de O<sub>2</sub>, la matriz del sensor juega un papel determinante, ya que no sólo funge como soporte (anfitrión) de los macrociclos (huésped), sino que también debe habilitar el acceso de los analitos en su interior y facilitar el contacto con los macrociclos, sin alterar ni inhibir las propiedades ópticas y colorimétricas de la

molécula huésped. Con el fin de diseñar una matriz que cumpla con las anteriores especificaciones, los estudios realizados por García-Sánchez [65] permitieron determinar que las mezclas gelantes con la relación  $R = n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{TEOS}} = 19.6$  conllevan a la obtención de xerogeles translúcidos en los que se pueden atrapar moléculas con importantes propiedades como las ftalocianinas y porfirinas sustituidas. Con base en estos trabajos, se descubrió que las alteraciones en las absorciones y emisiones de las moléculas atrapadas en sílice se atribuyen a interacciones intermoleculares con los grupos  $-\text{SiOH}$  de la matriz del gel, responsables principalmente de la polaridad y pH en el interior de los poros del gel. Las propiedades luminiscentes de los macrociclos atrapados en el gel se conservan mejor al disminuir las interacciones con la matriz formada a su alrededor [66]. Una opción sencilla es sustituir los grupos  $-\text{SiOH}$  por otras especies menos polares, lo cual se logra mediante el tratamiento de la matriz del gel con especies cloradas como  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ , y  $\text{Si}(\text{Cl})_2(\text{CH}_3)_2$  [67]. Sin embargo, el uso de estas especies puede afectar a las ftalocianinas y porfirinas sustituidas atrapadas o unidas a la matriz. Por ello, para inhibir las interacciones superficiales de los grupos  $-\text{SiOH}$  con los complejos macrocíclicos se han propuesto las siguientes opciones:

a) Separar los complejos macrocíclicos de las paredes del poro mediante puentes creados por la unión covalente del macrociclo y la matriz del gel de sílice. Dichos puentes pueden ser creados por la unión de alcóxidos funcionalizados y/o precursores de polímeros, como lactonas, lactamas, diaminas, diácidos, etc.

b) Atrapar las especies macrocíclicas en matrices órgano modificadas y preparadas a partir de alcóxidos órgano-sustituidos (AOS) como dimetil-dimetóxisilano (dMeDEOS), etil-trietóxisilano (EtTEOS), Vinil-trietóxisilano (VyTEOS), Amil-trietoxilano (AmTEOS) o dodecil-trietóxisilano (DoTEOS).

c) Unir covalentemente los complejos macrocíclicos a matrices de sílice órgano sustituidas.

d) Atrapar o unir los macrociclos tetrapirrólicos a matrices inorgánicas de otros metales de transición como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , etc.

e) Una combinación de las estrategias anteriores.

Los resultados del *atrapamiento simple* de macrociclos (Fig. 1.5) revelan muchos detalles importantes sobre el proceso de atrapamiento, del proceso de gelación y sobre todo de la dependencia del tamaño de la cavidad formada en torno a la especie huésped con base en su estructura, en la naturaleza y posición de sus sustituyentes y en la identidad del catión en los respectivos complejos [78].

Más tarde, basándose en relación encontrada por García-Sánchez, en sus observaciones y sugerencias, de la Luz Tlapaya [68, 69] comprobó que efectivamente las uniones covalentes matriz-molécula evitan los movimientos e interacciones que inhiben el despliegue de las propiedades que la molécula presenta en disolución. Tales uniones covalentes se logran al utilizar ftalocianinas o porfirinas sustituidas con grupos funcionales orgánicos capaces de reaccionar con las funciones orgánicas presentes en alcóxidos funcionalizados (AF) comerciales como el *3-aminopropiltriétoxilano*, APTES; el *3-isocianoatopropiltriétoxilano*, IPTES, N-(2-aminoetilamino)propiltrimetóxilano, NAEPTMES; etc. El resultado más importante del trabajo de De la Luz Tlapaya fue que las especies unidas covalentemente a la matriz de sílice presentan absorciones y emisiones, que se asemejan más a aquellas desplegadas en disolución, cuando se localizan suficientemente lejos de los grupos  $-\text{SiOH}$  superficiales. De tal manera, la unión covalente de compuestos macrocíclicos con la matriz de sílice ha sido exitosa en lo que respecta a la conservación de las propiedades luminiscentes.

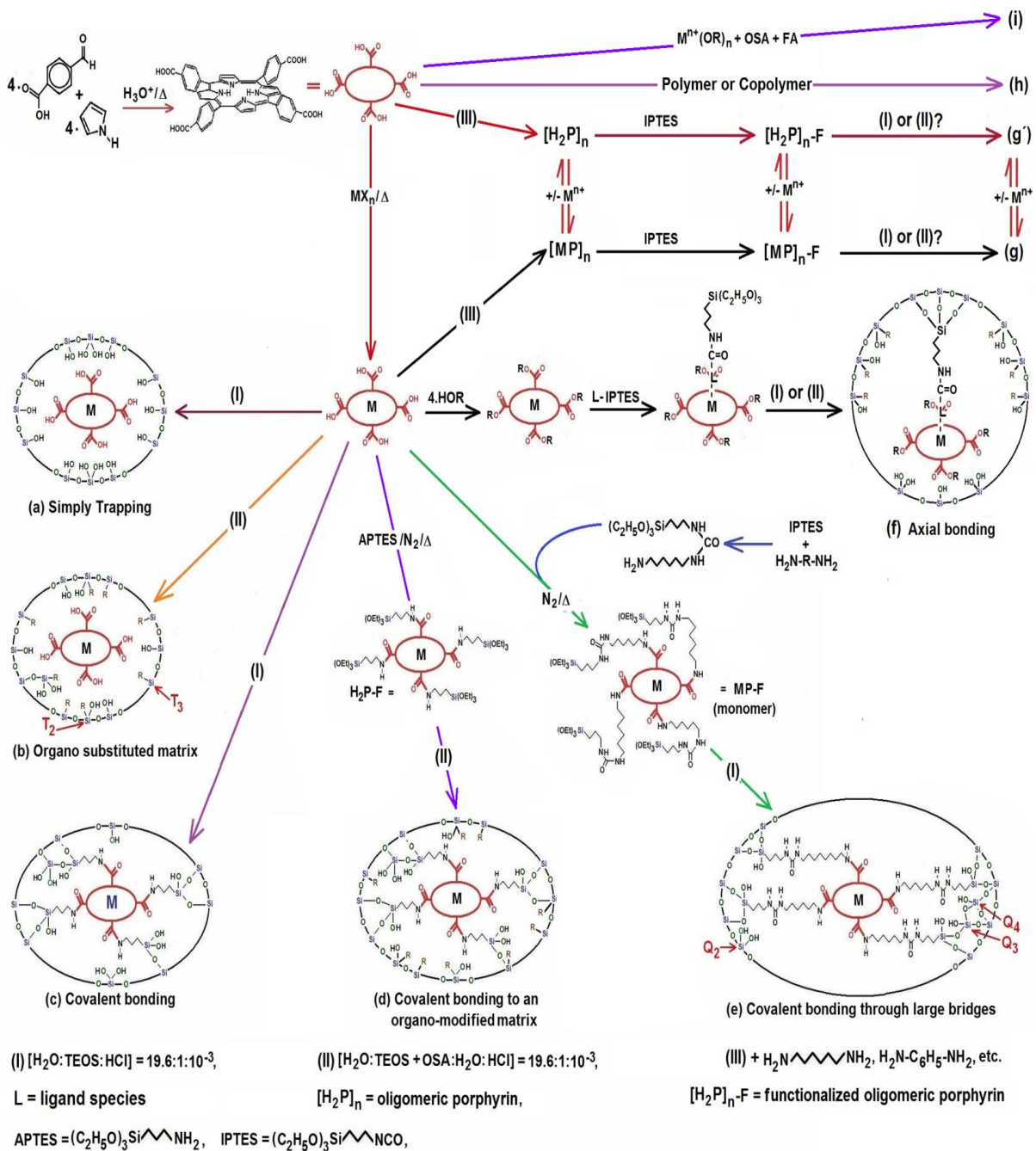


Figura 1.5. Esquema de las posibles rutas de atrapamiento físico o químico de macrociclos en matrices de sílice por el método sol-gel. En el esquema se plantean el atrapamiento simple o físico (a), en una matriz organo-sustituida (b), la unión covalente con la matriz del gel (d), la unión covalente mediante enlaces largos (e), la unión axial (f), el atrapamiento de polímeros y oligómeros a base de porfirinas (g), el atrapamiento ó unión a polímeros orgánicos (h), el atrapamiento en matrices no silícicas (i) y la combinación de los anteriores sistemas [70].

La segunda opción, b), fue analizada en el trabajo de B. González Santiago [71], quien encontró las condiciones óptimas de atrapamiento al usar la especie  $\mu$ -hidroxi-tetrasulfoftalocianina de aluminio, (OH)AITSPc, como sonda del proceso, pero con la diferencia que creó una matriz modificada a partir de combinaciones de TEOS y alcóxidos órgano substituidos (AOS). Los resultados de González Santiago indican que la presencia de la especie atrapada, (OH)AITSPc, es capaz de modular el tamaño de la cavidad que se forma a su alrededor debido a sus interacciones con los grupos alquilo presentes en el gel de sílice. Sin embargo, contrariamente a lo que se esperaba, la especie (OH)AITSPc tiende a formar agregados cofaciales, dímeros  $\mu$ -oxo y a degradarse dependiendo de la identidad de los grupos *alquilo* presentes en la matriz modificada. Aún así, los resultados permiten obtener xerogeles de sílice órgano modificada que son translúcidos y resistentes a la temperatura, en los cuales la especie (OH)AITSPc permanece estable y de forma monomérica cuando se utiliza menos del 2 % v/v de etiltrióxosilano o de amiltrióxosilano. Sin embargo, la fluorescencia roja que la especie (OH)AITSPc manifiesta en sus disoluciones acuosas desaparece cuando se le atrapa en geles de sílice o en geles órgano modificados de sílice. Como conclusión del trabajo de González Santiago el atrapamiento en geles órgano modificados no es suficiente para preservar las propiedades luminiscentes de la especie (OH)AITSPc y se recomienda preferentemente la unión covalente de la especie macrocíclica a matrices de sílice o de sílice órgano modificada.

Si bien la relación encontrada por García-Sánchez permite obtener xerogeles de sílice translúcidos, el atrapamiento o unión covalente de las diversas especies macrocíclicas en forma estable y monomérica requiere del uso de aditivos como dimetilformamida (DMF), piridina (Py) o metanol (MeOH), cuya concentración requerida, a su vez, depende de la identidad del complejo macrocíclico en cuestión. La inhibición de la agregación [65], desmetalación [72] y protonación [66] de estas especies se basa en la coordinación axial e interacciones de los aditivos antes mencionados con el compuesto macrocíclico, pero la sustitución de una especie coordinada por otra es probable.

Estas últimas investigaciones han demostrado que es factible conservar en gran medida las propiedades que los complejos macrocíclicos exhiben en solución, tales como la fluorescencia; la capacidad coordinante y catalítica; y su estabilidad frente a diversas sustancias. Sin embargo, las metodologías desarrolladas todavía no son óptimas y pueden mejorarse, por ejemplo, estableciendo uniones covalentes largas entre el macrociclo y las paredes de la matriz del gel, de tal suerte que se inhiban las interacciones entre el macrociclo y los grupos silanol (-SiOH) que inhiben en gran medida el despliegue eficiente de sus propiedades. Tales uniones largas pueden crearse a partir de los alcóxidos funcionalizados (AF), precursores de polímeros como diaminas, diácidos, lactonas y lactamas, etc. Así mismo, es posible que este tipo de materiales híbridos puedan también perfeccionarse aún más, mediante el uso combinado de alcóxidos funcionalizados (AF) y órgano sustituidos (AOS) (Fig. 1.5). Por todo lo anteriormente expuesto planteamos la siguiente hipótesis.

### 1.3. Hipótesis

Es posible sintetizar materiales híbridos a base de porfirinas unidas covalentemente a matrices de xerogeles de sílice común u órgano modificada que conserven en gran medida las propiedades luminiscentes y de coordinación exhibidas por tales especies en disolución, que además sirvan como sistemas de adsorción selectiva o como sensores de sustancias diversas; en catálisis e incluso en aplicaciones médicas.

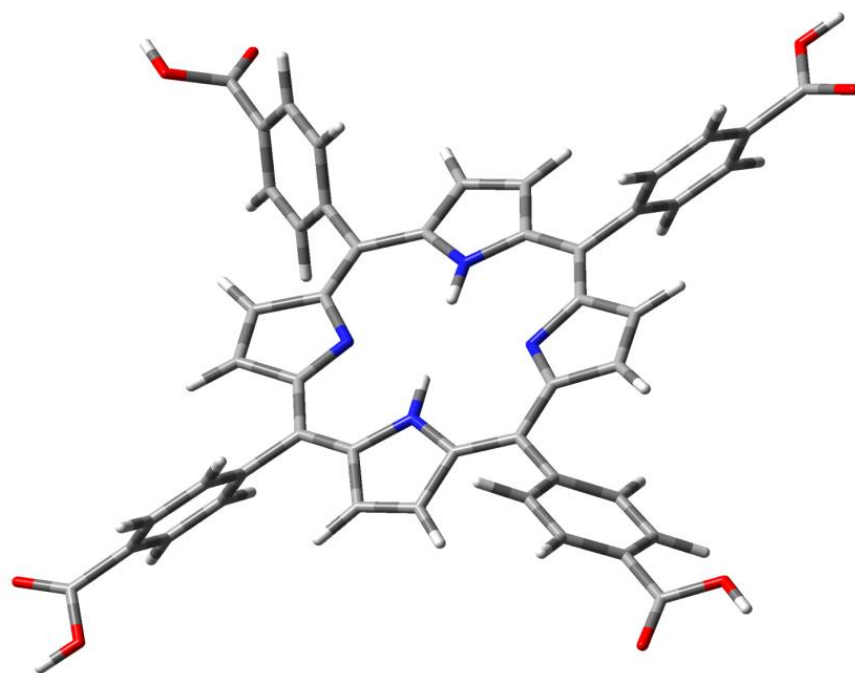
### 1.4. Objetivos

Para comprobar o rechazar la anterior hipótesis se plantearon los siguientes objetivos:

- Desarrollar una metodología para obtener matrices sólidas porosas funcionalizadas con macrociclos (porfirinas libres y metalizadas), en las que estas especies desplieguen eficientemente sus propiedades fluorescentes, de absorción, coordinación y adsorción selectiva de sustancias como lo hacen en solución.
- Desarrollar la metodología necesaria para unir covalentemente la base libre 5,10,15,20-[*tetrakis(para-carboxi)fenilporfirina*] ( $H_2T(p-COOH)PP$ ) y su respectivo complejo de cobalto 5,10,15,20-[*tetrakis(para-carboxi)fenilporfirina*] de cobalto ( $CoT(p-COOH)PP$ ) a matrices de sílice,  $SiO_2$  normal u órgano modificada, translúcida y monolítica, mediante el proceso sol-gel con el uso de alcóxidos comunes, funcionalizados u órgano sustituidos.



- Caracterizar y analizar las propiedades luminiscentes de los sólidos obtenidos mediante espectroscopia de absorción en la región UV-Visible y espectroscopia de emisión.
- Caracterizar y analizar las propiedades estructurales y texturales de los sólidos mediante adsorción de N<sub>2</sub> (a las condiciones de la Cd. de México), microscopía electrónica de barrido de alta resolución (HRSEM, por sus siglas en inglés), espectroscopia FTIR, NIR (por sus siglas en inglés) y resonancia magnética nuclear (RMN).



# CAPÍTULO 2

## Síntesis de Porphirinas



## 2.1. Equipos y reactivos

Los procesos de síntesis, purificación y caracterización se realizaron en las instalaciones de la UAM-Unidad Iztapalapa.

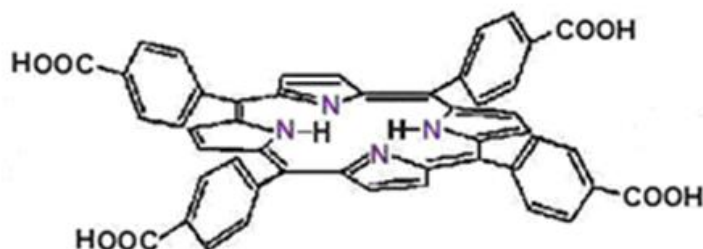
La síntesis y purificación de los compuestos y materiales analizados en este trabajo se llevaron a cabo mediante el uso de disolventes, reactivos orgánicos, indicadores, surfactantes, sólidos adsorbentes para cromatografía, monómeros para polimerizar y los alcóxidos normales de silicio. También se contó con dotación suficiente de los alcóxidos funcionalizados del tipo 3-S-propyltrietóxisilano, donde S puede ser un grupo amino ( $-NH_2$ ): APTES (Fluka Chemika, al 99%) y NAEPTMES (Aldrich, 95%), y alcóxidos órgano sustituidos: dimetil-dimetóxisilano (dMeDEOS, al 97%), etil-trietóxisilano (EtTEOS, al 97%), Vinil-trietóxisilano (VyTEOS, al 98%), Alil-trietóxisilano (AllyTEOS, al 95%), Amil-trietóxisilano (AmTEOS, al 97%), Dodecil-trietóxisilano (DoTEOS, al 97%), fenil-trietóxisilano ( $\Phi$ -TEOS), adquiridos en Fluka Chemika. De la misma forma se contó con disolventes y reactivos sólidos y líquidos necesarios para las síntesis, purificación y caracterización.

Además de los laboratorios e instalaciones de la Universidad, y de los consumibles, reactivos, disolventes y medios de purificación arriba mencionados, para la caracterización, análisis, optimización y diseño de sistemas se tuvo acceso a los siguientes equipos:

- Espectrómetro UV-Visibe-NIR Cary–Varian 500E que opera en el rango de los 200 a 800 nm para el UV-Visible y de los 800 a 3300 nm para el infrarrojo cercano (NIR).
- Espectrofotómetro de fluorescencia Perkin-Elmer 650-10S en el área de Biofísicoquímica y de Sólidos en los equipos del Área de Fenómenos Ópticos y de Transporte del departamento de Física.

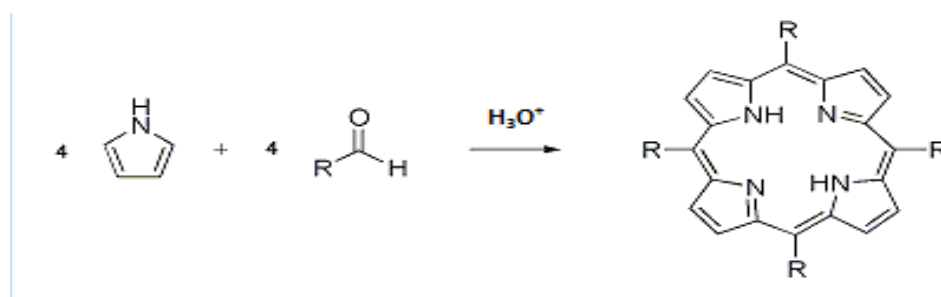
- Espectrofotómetro FTIR de la marca Perkin-Elmer modelo GX con que cuenta el área de Catálisis.
- Los estudios de Resonancia Magnética Nuclear de  $^{29}\text{Si}$  se realizaron en el Espectrómetro AVANCE-II 300 marca Bruker con que cuenta la División de CBI de esta universidad.
- Los estudios de adsorción de  $\text{N}_2$  y cálculo de los parámetros texturales se realizaron en el cuantificador volumétrico automático Quantachrome Autopore 1L-C con que cuenta el área de Físicoquímica de Superficies.
- Los estudios de Microscopía Electrónica de Barrido de alta resolución (HRSEM) se realizaron en el microscopio EM 910 y DSM 940-A con una resolución de 4 nm. y voltaje de 30 kv, marca Carl-Zeiss con un detector de WDX para análisis elemental.
- Analizador Elemental CHNS/O, Serie 11 2400, marca Perkin-Elmer, perteneciente al laboratorio de instrumentos de los laboratorios de docencia en química de la división.

## 2.2. Síntesis de la base libre de la 5,10,15,20-[*tetrakis(para-carboxi)fenilporfirina*]



**Figura 2.1.** Base libre 5,10,15,20-[*tetrakis(para-carboxi)fenilporfirina*], H<sub>2</sub>T(p-COOH)PP [73].

La H<sub>2</sub>T(p-COOH)PP (Fig. 2.1) se sintetizó en el laboratorio a partir de pirrol (Aldrich, 98%) y benzaldehído mediante la reacción de Rothermund [74], mostrada en la Fig. 2.2. La síntesis se llevó a cabo a partir de 5 g de ácido-4-formilbenzónico (4-carboxibenzaldehído, Aldrich al 97%),  $3.33 \times 10^{-2}$  mol) y pirrol, ambos de grado reactivo. Dado que el aldehído reacciona con el pirrol con una relación 1:1 y se utilizaron 2.2 ml ( $3.33 \times 10^{-2}$  mol) de pirrol.



**Figura 2.2.** Reacción de Rothermund para sintetizar porfirinas meso-tetrasustituidas por la condensación de pirrol con un aldehído.

### 2.2.1. Procedimiento Experimental

En 30 ml de ácido propiónico se disolvieron 5 g (0.0333 mol) del aldehído, la solución se mantuvo en agitación y reflujo constantes durante todo el transcurso de la reacción. En el momento que empezó a hervir la solución se le agregaron 2.2 ml (0.0333 mol) de pirrol; este paso se tomó como el inicio de la reacción. La reacción se siguió por espectroscopia de absorción en la región UV-Visible, tomando como referencia la aparición de la banda de Soret, alrededor de 417 nm, y el patrón de bandas Q. Se determinó que la reacción se llevó a cabo en una hora cuarenta minutos (1:40 h), debido a que la banda de Soret y las bandas Q ya no presentaron cambios significativos. A la solución resultante se le agregaron 70 ml de cloroformo para que la porfirina precipitara, la cual después fue recuperada por filtración y fue lavada con acetona. De dicho proceso se obtuvo un sólido de color púrpura intenso, el cuál fue secado a 110 ° C durante una hora.

Para confirmar la pureza de los cristales, después de ser lavados y secados, se realizó un análisis elemental. La tabla 2.1 reporta los resultados experimentales para los porcentajes encontrados para C, H y N; las diferencias ente los porcentajes calculados para la fórmula mínima y los observados son atribuidas a la presencia de impurezas, tales como, el macrociclo no reducido y residuos de los disolventes utilizados en la purificación, los cuales no son siempre fáciles de eliminar.

Tabla 2.1. Análisis Elemental de los cristales.

Compuesto	PM (g/mol)	% Observado		% Calculado	
		C	H	C	H
$C_{18}H_{30}N_4O_8$	790	C	61.74	C	72.91
		N	3.86	N	7.08
		H	5.9	H	3.79

El espectro de absorción en la región UV-Visible de la especie  $H_2T(p\text{-COOH})PP$  sintetizada (Fig. 2.3) muestra la banda de Soret en 417 nm y cuatro bandas Q en 514 ( $Q_{IV}$ ), 549 ( $Q_{III}$ ), 588 ( $Q_{II}$ ), y 646 nm ( $Q_I$ ), las cuales son características de las bases libres de porfirinas [1]. Esta especie también manifiesta una intensa fluorescencia roja cuando se le irradia con luz ultravioleta de 420 nm (Fig. 2.4), motivo por el cual creemos es susceptible de ser atrapada en forma libre para aprovechar dicha propiedad.

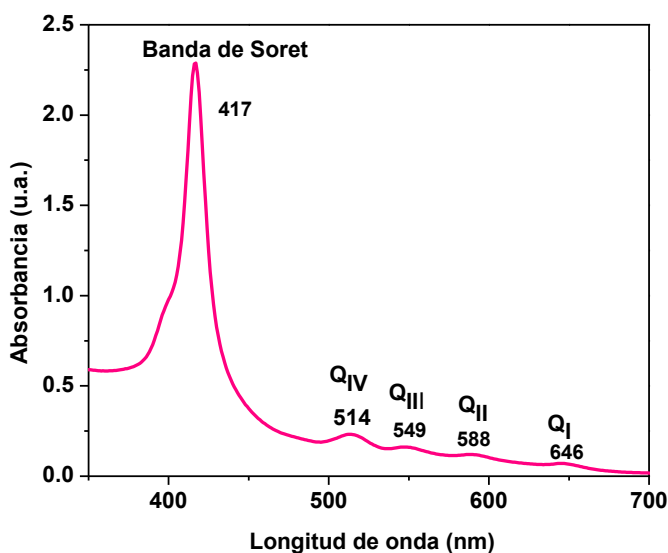
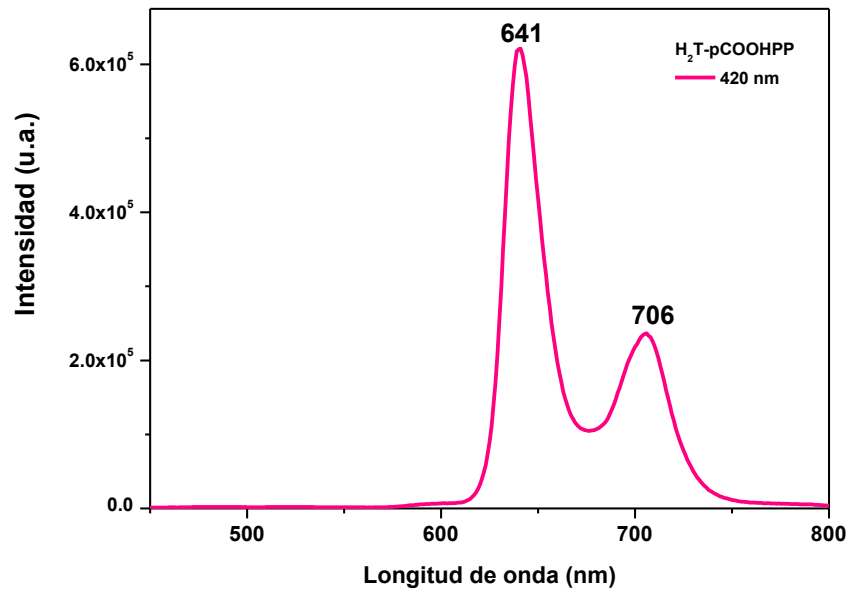


Figura 2.3. Espectro UV-Visible de la especie  $H_2T(p\text{-COOH})PP$ .

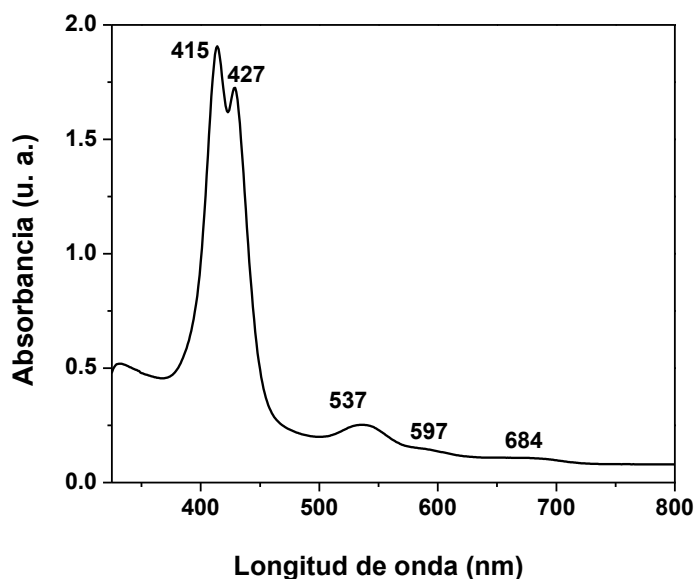




**Figura 2.4.** Espectro de fluorescencia de la especie H<sub>2</sub>T(*p*-COOH)PP.

### 2.3. Síntesis del complejo 5,10,15,20-[*tetrakis(para-carboxi)fenilporfirina*] de cobalto, CoT(*p*-COOH)PP

Se disolvieron 0.46 g ( $6.32 \times 10^{-4}$  mol) de  $\text{CoCl}_2$  (J.T. Baker al 98%) en 40 ml de dimetilformamida (DMF, J.T. Baker al 99.9 %); la solución resultante se calentó hasta alcanzar la temperatura de ebullición de la DMF ( $153^\circ\text{C}$ ), momento en que se le agregaron 0.5 g ( $6.32 \times 10^{-4}$  mol) de la porfirina libre  $\text{H}_2\text{T}(p\text{-COOH})\text{PP}$  (85.32 %). La reacción se siguió por espectroscopia de absorción en la región UV-Visible, se mantuvo a reflujo y agitación constante durante 24 horas.

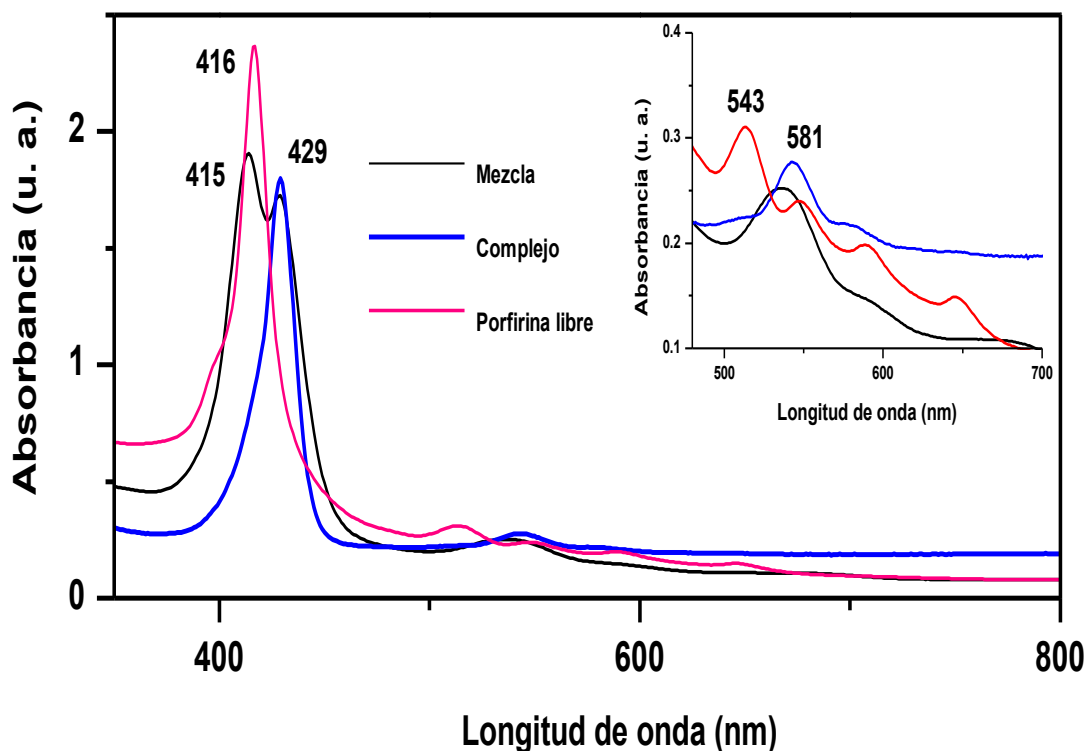


**Figura 2.5.** Último espectro de absorción en la región UV-Visible de la reacción de síntesis del complejo CoT(*p*-COOH)PP.

El espectro absorción registrado al finalizar la reacción (Fig. 2.5) presenta una banda de Soret doble debido a la existencia de una mezcla que contenía a la porfirina libre que no reaccionó y a su respectivo complejo CoT(*p*-COOH)PP. Por tanto, se procedió a separar las dos especies, primero filtrando la solución, proceso del cual se obtuvo un sólido color morado. Dicho sólido se lavó secuencialmente,

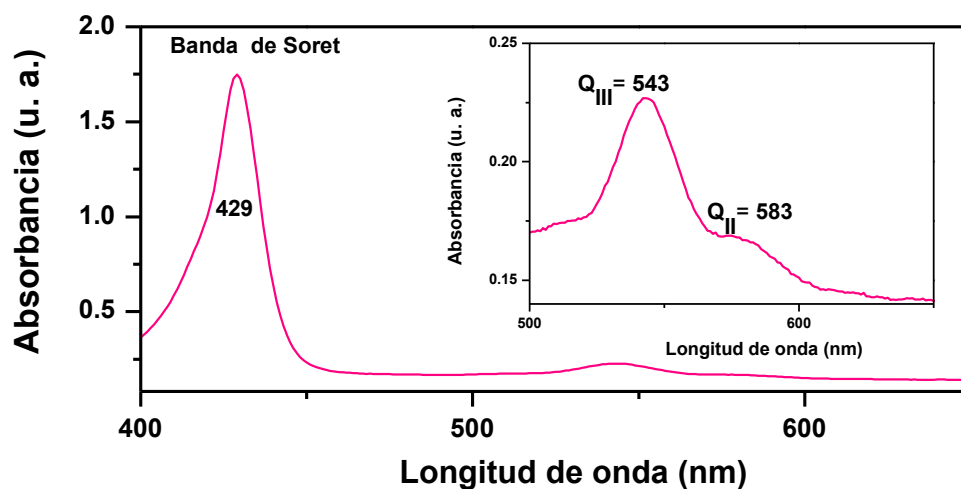
con cloroformo, acetona y etanol, y se purificó adicionalmente en una columna cromatográfica de sílice usando cloroformo y etanol como eluyentes.

El espectro de absorción registrado de sólido ya no presentó la banda de Soret con dos picos, sino un sólo pico alrededor de los 429 nm, y dos bandas Q en los 543 y 581 nm respectivamente. Al comparar éste espectro (Fig. 2.6) con el espectro de la mezcla y el espectro de la porfirina libre, se puede observar que efectivamente los dos picos en la banda de Soret de la Fig. 2.5 corresponden uno a la porfirina libre (415 nm) y el otro a la metalizada (427 nm), respectivamente. En base a lo anterior, se determina que el pequeño desplazamiento tanto de la banda de Soret como de las bandas Q se debe a la presencia del catión.



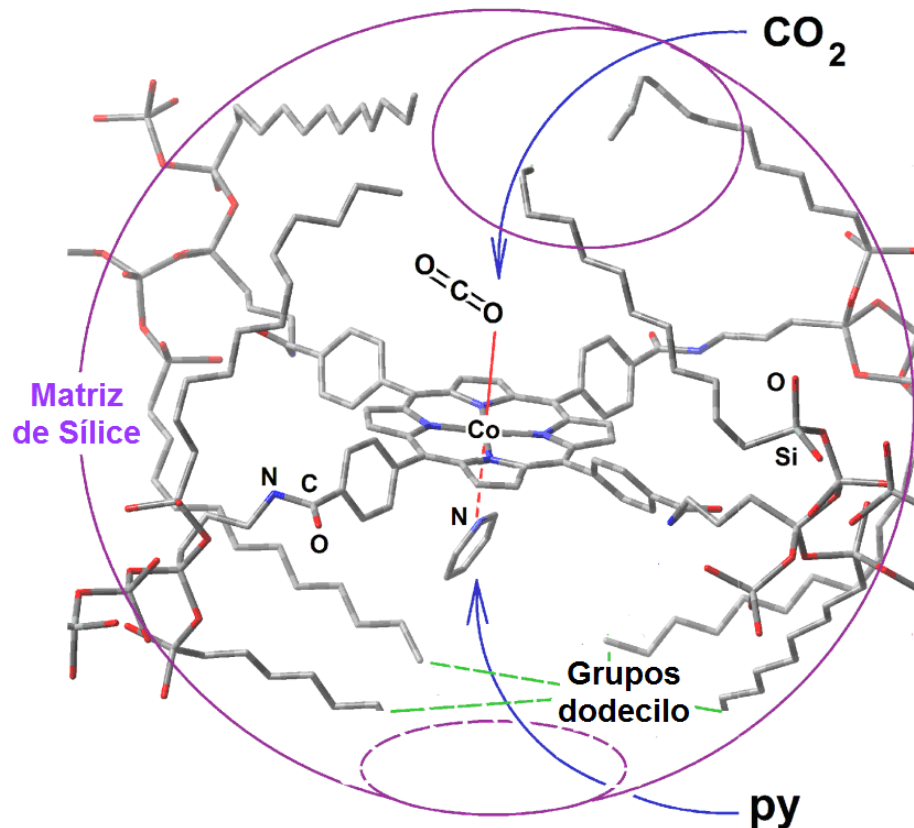
**Figura 2.6.** Comparación del espectro UV-Visible de la mezcla con los espectros de las especie  $H_2T(p-COO)PP$  y  $CoT(p-COOH)PP$  registrados después del proceso de filtrado.

Dado lo anterior se confirma que la reacción entre  $H_2T(p-COOH)PP$  y  $CoCl_2$  produjo un desplazamiento de la banda de Soret hacia el rojo en 429 nm; este desplazamiento, aunado con la aparición de la banda  $Q_{II}$  band en 543 nm y un pico pequeño asignado a la banda  $Q_{III}$  en 583 nm, son indicativos de la formación de un complejo (Fig. 2.7), ya que ese patrón de señales son característicos de complejos porfirínicos que contienen cationes *di* o *tri*-valentes [1].



**Figura 2.7.** Espectro de absorción en la región UV-Visible de la especie  $CoT(p-COOH)PP$ .





# CAPÍTULO 3

Optimización de la absorbancia de porfirinas metalizadas en xerogeles de sílice órgano modificada



### 3.1. Introducción

El método sol-gel, es una ruta de síntesis que procede bajo condiciones relativamente suaves (condiciones químicas no agresivas y condiciones térmicas relativamente bajas, por lo que se conoce como química suave o *Douce chimie*) [75, 76]. Dichas condiciones permiten la inserción de diversas especies químicas, desde simples cationes [77] hasta moléculas orgánicas [78] y biológicas como proteínas [79, 80], e incluso células y bacterias [81, 82]. Un factor clave del procedimiento sol-gel es el uso de precursores organometálicos, tales como alcóxidos de metales,  $M(OR)$ , que al interactuar con agua, solvente y un catalizador adecuados, propicia reacciones de hidrólisis y policondensación simultáneas que generan una red de poros tridimensional intrincada, constituida por especies M-O-M y grupos M-OH remanentes. Estos últimos grupos pueden ser eliminados a través de un tratamiento térmico con el fin de crear xerogeles de óxidos inorgánicos. En la mayoría de los casos, en estos sistemas no se tiene ningún control sobre las interacciones entre las especies atrapadas (por ejemplo, porfirinas) y las paredes de la matriz porosa, debido a que únicamente se produce un atrapamiento físico.

En contraste con lo que ya se han hecho, el principal objetivo de este trabajo de investigación es atrapar químicamente las porfirinas dentro de las matrices de xerogel de óxido de silicio, con el fin de disminuir las interacciones de estas moléculas con la superficie de los poros, y así éstas exhiban de manera óptima sus propiedades fotoluminiscentes.

Por tanto, lo que se persigue es reproducir de manera óptima las propiedades físico-químicas que las porfirinas muestran en solución, una vez que estas moléculas son atrapadas. El factor clave para alcanzar este objetivo consiste en, ya sea físicamente (es decir, mediante fuerzas de van der Waals) o químicamente (es decir, mediante enlaces covalentes), unir a estas moléculas en el interior de los poros de las matrices inorgánicas sintetizadas por el método sol-gel. La primera



etapa de este proceso consiste en la determinación de la composición molar óptima de la mezcla de reacción que permita obtener xerogeles de sílice monolíticos y ópticamente translúcidos. Para ello, como ya se ha mencionado, la especie  $\mu$ -hidroxi-aluminio-tetrasulfoftalocianina, (OH)AITSPc, fue seleccionada como trazador espectroscópico para ser atrapada físicamente dentro de la red de poros [83]. De esta manera, se encontró que la combinación molar [H<sub>2</sub>O:Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> (TEOS):HCl:(OH)AITSPc] numéricamente equivalente a [19.6: 1: 10<sup>-3</sup>: 10<sup>-3</sup>-10<sup>-6</sup>] permitió la síntesis de xerogeles de sílice translúcidos y estables con las especies macrocíclicas atrapadas dentro de los poros. Mediante el uso de esta secuencia de relaciones molares es posible atrapar físicamente y de manera estable (es decir, monomérica e intacta) no sólo la especie (OH)AITSPc sino que también diversos complejos de tetrasulfoftalocianinas (MTSPc) (donde M = Fe, Co, Ni, Cu, Eu, o Sm) [84, 85], tetrafenilporfirinas de lantánidos, Ln(ac)TPP•2S (donde S es un disolvente) [86], así como bases libres de tetrafenilporfirinas sustituidas, H<sub>2</sub>T(S)PP [87].

Para todos estos sistemas mencionados, se encontró que el diámetro de poro promedio creado alrededor del macrociclo atrapado depende de la estructura de dicha molécula y de la identidad del catión presente en el complejo metálico respectivo. Sin embargo, la capacidad de coordinación y la fluorescencia que las especies macrocíclicas muestran en solución se inhiben e incluso desaparecen cuando estas moléculas se encuentran atrapadas en una matriz sólida. Este efecto se puede atribuir a la interacción entre el macrociclo capturado y los grupos -SiOH remanentes. Con el fin de inhibir estos efectos nocivos, algunas estrategias fueron planteadas, tales como: (i) situar el macrociclo lejos de las paredes de los poros mediante el establecimiento de uniones cortas o largas (por medio de alcóxidos de silicio funcionalizados, FA; (ii) sustituir los grupos hidroxilo superficiales por grupos alquilo o arilo procedentes de alcóxidos órgano-sustituido (OSA) y (iii) una combinación de estas opciones.

Para establecer las uniones covalentes con las paredes de los poros, primero es necesario sintetizar los respectivos precursores a través de la unión entre la función orgánica presente en los alcóxidos funcionalizados y los grupos adecuados

unidos a los tetrafenilporfirinas sustituidas,  $H_2T(S)PP$ ; por ejemplo, se han utilizado tetrafenilporfirinas sustituidos con grupos  $-OH$ ,  $-NH_2$  o  $-COOH$  en las posiciones orto o para (es decir, las posiciones 4' o 2' en los fenilos). Para obtener xerogeles translúcidos monolíticos con las especies  $H_2T(S)PP$  unidas a la red, el precursor es añadido a una mezcla gelante, en donde las reacciones de hidrólisis y poli-condensación de los grupos alcóxido en la periferia de estas especies permiten su integración a la red. A través de esta opción, los macrociclos pueden ser atrapados en forma estable y monomérica, pero su fluorescencia sólo se conserva parcialmente mediante el uso de una porfirina orto-aminosustituida,  $H_2T(o-NH_2)PP$  [88]. Con el fin de optimizar el sistema, surge la posibilidad de establecer uniones largas a través del uso combinado de alcóxidos funcionalizados y precursores de polímeros, tales como diaminas, diácidos, lactamas y lactonas. Además de conservar de manera óptima la fluorescencia, a través de esta opción se obtienen tamaños de poros más grandes, lo que da cabida a la posibilidad de modular este parámetro mediante el uso de especies macrocíclicas [89].

Con el uso de la especie  $(OH)AITSPc$  como molécula sonda, y al ser atrapada físicamente en el interior de los poros de sílice órgano-sustituida, se determinó que la adición de menos de 3%  $v/V_f$  de alcóxido de órganosustituido produce xerogeles monolíticos translúcidos [90].

Con base en lo anterior, el complejo 5,10,15,20-[*tetrakis*-(*p*-carboxi)fenilporfirina] de cobalto,  $CoT(p-COOH)PP$ , fue unido covalentemente a las paredes de los poros de sílice órgano-sustituida. Las bandas de absorción, en los respectivos espectros UV-Visible de las muestras sintetizadas, dependen de la longitud de la cadena *alquilo* que se unen a las paredes de los poros de sílice. Este resultado sugirió la posibilidad de sustituir los grupos  $-SiOH$  superficiales por grupos *alquilo* o *arilo* con el fin de ajustar la polaridad en el interior de los poros, y así optimizar las propiedades luminiscentes de las especies atrapadas dentro de los poros de la matriz de sílice [91].

## 3.2. Experimentación

Para unir covalentemente la especie CoT(*p*-COOH)PP a xerogeles de sílice órganomodificada es necesario sintetizar el correspondiente precursor (CoP-F) (Fig. 3.1), el cual se obtiene a partir de una mezcla molar de CoT(*p*-COOH)PP and 3-aminopropil-trietóxisilano (APTES). La matriz porosa órgano modificada es generada, mediante el método sol-gel, a partir de la combinación molar adecuada de TEOS y algún alcóxido órgano-sustituido (AOS).

Para realizar una caracterización y análisis físico-químicos óptimos es importante que los xerogeles de sílice órgano modificados sean translúcidos debido a que esta condición permite monitorear la situación fisicoquímica de la porfirina en el interior de los poros del xerogel. Para cumplir con éste objetivo, el precursor CoP-F fue mezclado con TEOS, OSA, HCl y H<sub>2</sub>O de acuerdo a la siguiente relación molar: [H<sub>2</sub>O:TEOS + OSA: HCl: CoP-F] = [19.6:1:10<sup>-3</sup>:10<sup>-3</sup>-10<sup>-6</sup>], respectivamente, con lo que se obtuvo una mezcla con un volumen final total  $V_f$ . Cabe mencionar que, como determinó González-Santiago et al., el uso de menos del 2% v/ $V_f$  de precursor garantiza la obtención de xerogeles monolíticos translúcidos [92-95]. A la par de las síntesis descritas, se preparó una muestra de referencia a partir de TEOS y CoP-F (es decir, una muestra con 0.0 % OSA) para ser usada como blanco en cada medición realizada.

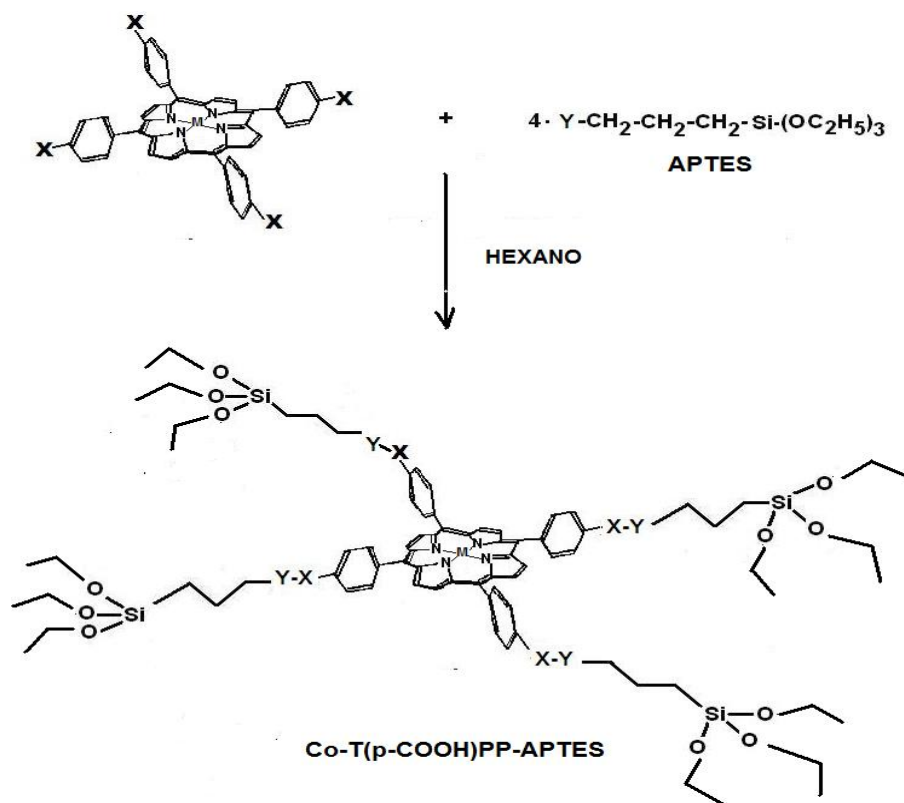
Del procedimiento descrito arriba, se obtuvieron una serie de mezclas que se colocaron en celdas de plástico de 4ml y fueron cubiertas con Parafilm (cada muestra fue preparada por triplicado). El proceso de gelado fue monitoreado por espectroscopia en la región UV-Visible. Cuando terminó el proceso de contracción del gel, las muestras fueron expuestas a temperatura ambiente por tres semanas, después se sometieron a un tratamiento térmico a 70°C durante tres días, a 125°C durante un día y por último a 225°C durante un día. Al término de este proceso de secado, la muestras fueron caracterizadas por espectroscopia FTIR, NIR,

$^{29}\text{Si}$ -RMN, espectroscopia de fluorescencia y de absorción en la región UV-Visible, difracción de rayos X y adsorción de  $\text{N}_2$ .

### 3.2.1. Síntesis del precursor **CoT(*p*-COOH)PP-APTES, CoP-F**

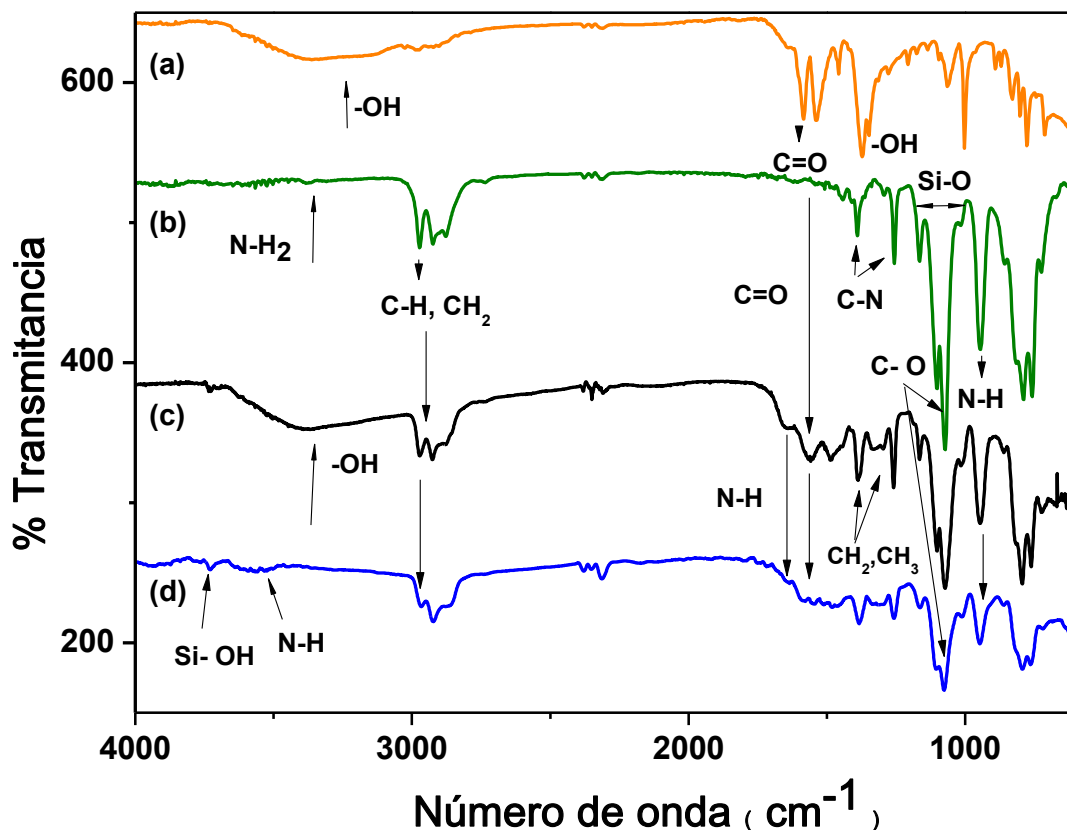
Como se mencionó en la introducción a este capítulo, el factor determinante para la unión covalente entre la porfirina **CoT(*p*-COOH)PP** y la matriz de sílice es la síntesis del precursor **CoP-F** (Fig. 3.1). Tal unión se genera a partir de la reacción de los grupos carboxilo (-COOH), ubicados en la periferia de la porfirina, y los grupos amino (-NH<sub>2</sub>) del alcóxido funcionalizado APTES, generando un enlace peptídico o amido (-CO-NH-). Dicha reacción se llevó a cabo a partir de una mezcla molar de **CoT(*p*-COOH)PP** ( $1.18 \times 10^{-4}$  mol) y APTES (3-aminopropiltriétoxissilano,  $4.72 \times 10^{-4}$  mol) en una proporción 1:4, disueltos en *n*-hexano a 70°. La reacción se llevó a cabo en condiciones anhidras, en atmósfera de  $\text{N}_{2(g)}$  y a reflujo durante 5 horas, tiempo durante el cual se mantuvo el sistema en agitación y calentamiento constantes. La formación del precursor **CoP-F** fue monitoreada y confirmada por espectroscopia FTIR (Figura 3.2).

En la Fig. 3.2 se muestra el seguimiento por espectroscopia FTIR de la reacción **CoT(*p*-COOH)PP** y el APTES; en ésta se observa que la señal que aparece entre los 3000 y 3600  $\text{cm}^{-1}$ , debida a las vibraciones del -OH del ácido carboxílico [Fig. 3.2(a)], desaparece al ocurrir la reacción. Esta señal es sustituida por una banda de vibración del grupo -NH del grupo amido alrededor de los 3550  $\text{cm}^{-1}$  [Fig. 3.2(c)], la cual se ha formado a partir del grupo amino (Y:NH<sub>2</sub>) del APTES y los grupos carboxilo (X:COOH) del complejo de cobalto (Fig. 3.1).



**Figura 3.1.** Ruta de síntesis del precursor CoT(*p*-COOH)PP-APTES (**CoP-F**), donde X: COOH y Y: NH<sub>2</sub>.

También, se observa la disminución de la intensidad de la banda que aparece alrededor de los 1564 cm<sup>-1</sup>, la cual se asocia con el grupo carbonilo de la amida en el espectro (c). También se observa la disminución de la señal que aparece alrededor de 1167 cm<sup>-1</sup> debida a las vibraciones C-O. La reducción en intensidad de las bandas en la región por debajo de los 1600 cm<sup>-1</sup> parece deberse a la transición de fase que ocurre por la presencia de H<sub>2</sub>O que reacciona con los grupos alcoxi del APTES y que origina la formación de un gel cuyas bandas deberían aparecer cerca de 1050 y por debajo de 900 cm<sup>-1</sup>, asignadas a los grupos siloxano del gel en formación.



**Figura 3.2.** Seguimiento por espectroscopia FTIR de la reacción de la especie CoT(*p*-COOH)PP (a) y el alcóxido funcionalizado APTES (b), al inicio (c) y al término de la reacción (d). Tiempo de reacción= 5 horas.

El espectro FTIR de la especie CoT(*p*-COOH)PP [Fig. 3.2(a)] muestra la señal característica de la vibración del grupo -OH del ácido carboxílico en  $3363 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que las vibraciones del grupo carbonilo aparecen entre los  $1590$  y  $1062 \text{ cm}^{-1}$ . Las vibraciones asociadas al doble enlace entre dos carbonos se observan en  $2976 \text{ cm}^{-1}$  para C-H y en los  $1558 \text{ cm}^{-1}$  para C=C. Las vibraciones del enlace C-N se localizan en los  $1535$ ,  $1456$ ,  $1347$ ,  $1064$  y  $1003 \text{ cm}^{-1}$ . Entre los  $900$  y  $700 \text{ cm}^{-1}$  se observan unas señales agudas causadas por las flexiones que sufren los macrociclos.

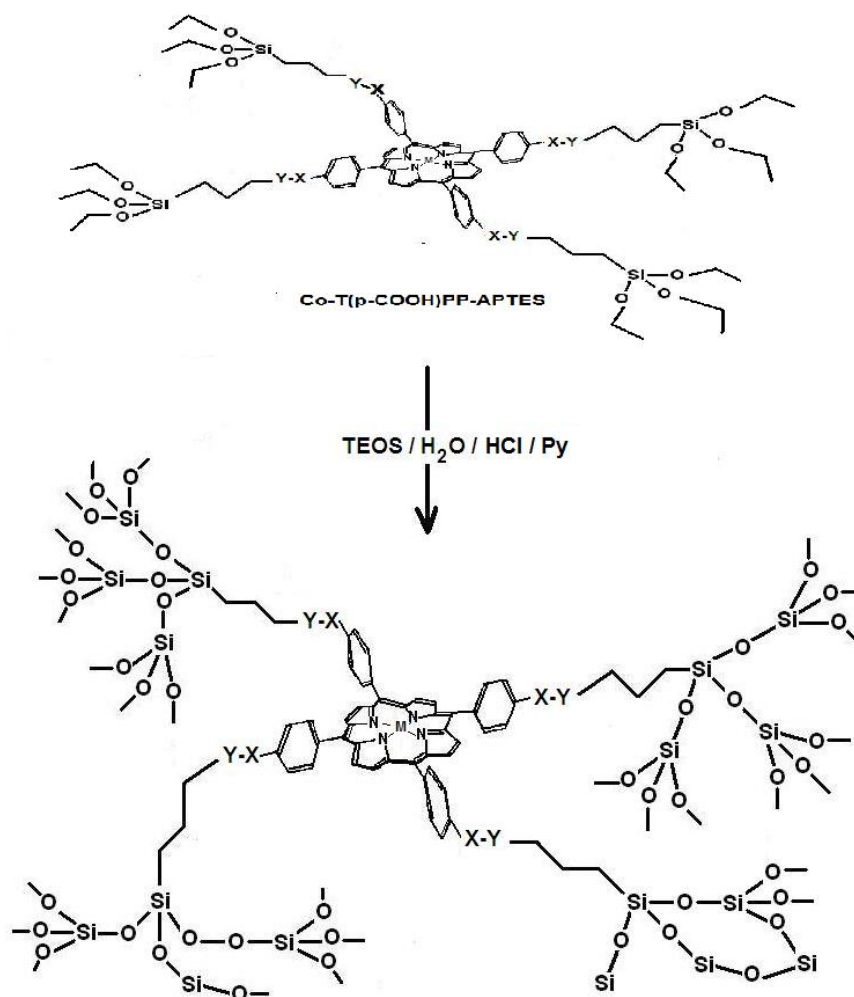
En la misma figura, en el espectro FTIR del APTES [Fig. 3.2(b)], la señal débil desplegada en  $3370$  junto con una aguda en  $940 \text{ cm}^{-1}$ , se deben a las vibraciones

del  $\text{NH}_2$ , mientras que la señal en los  $1384\text{ cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones del C-N. La señal en los  $1256\text{ cm}^{-1}$  es asociada con las vibraciones Si- $\text{CH}_2$ -. Un conjunto de señales conformada por una señal intensa (una señal doble que aparece entre los  $1101$  y  $1073\text{ cm}^{-1}$ ) y las señales en  $1166$  y  $946\text{ cm}^{-1}$ , están asociadas con las vibraciones de los enlaces Si-O los grupos *etoxi* unidos a un átomo de silicio (Si-O $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ). También, las señales anchas que aparecen desde los  $700$  a los  $800\text{ cm}^{-1}$  pueden deberse a la flexiones del mismo grupo [96].

Los espectros FTIR (c) y (d) de la Fig. 3.2 corresponden a la evolución en el tiempo de la reacción entre las especies CoT(*p*-COOH)PP y APTES, tanto al inicio como al final. La señal debida a las vibraciones características del grupo OH del ácido carboxílico es reemplazada por una señal débil en  $3600$ - $3500\text{ cm}^{-1}$ . Junto con ésta señal aparecen una señal débil en  $1640\text{ cm}^{-1}$  pueden relacionarse con la existencia de la amida secundaria, por lo que esto, y lo arriba descrito, son indicativos de la formación de los puentes *amido* entre los grupos carboxílicos de la porfirina y los grupos amino del APTES. No obstante, la disminución de la transmitancia de las señales asociadas con los grupos *etoxi* antes mencionados, junto con la aparición de una señal pequeña en  $3732\text{ cm}^{-1}$  (asociada a grupos Si-OH aislados) y la amplitud de las señales en el intervalo de  $700$ - $800\text{ cm}^{-1}$ , permiten intuir la ocurrencia de cierto grado de hidrólisis causada por una pequeña cantidad de agua presente en la mezcla de reacción cuando los espectros fueron registrados [96].

### 3.2.2. Preparación de los xerogeles monolíticos

Para la obtención de los monolitos por el método sol-gel, los grupos *alcoxi*  $-\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  del precursor CoP-F reaccionan con TEOS,  $\text{H}_2\text{O}$ , HCl (usado como catalizador) de acuerdo a la relación molar:  $[\text{H}_2\text{O}:\text{TEOS} + \text{OSA}:\text{HCl}:\text{CoP-F}] = [19.6:1:10^{-3}:10^{-3}-10^{-6}]$ , respectivamente. También piridina (Py) según la metodología descrita en el siguiente esquema (Fig. 3.3).



**Figura 3.3.** Esquema general de formación de la matriz de sílice alrededor de la porfirina, donde X: COOH y Y: NH<sub>2</sub>.



Para llevar a cabo la reacción (Fig. 3.3), se vertieron 5 ml de HCl 0.243 M con 4.9 ml de TEOS en un matraz, el cual se mantuvo en agitación por un par de horas (solución 1). Por separado, se preparó otra solución (solución 2) con una cantidad equivalente a un porcentaje del volumen total (12.4 ml) de CoT(*p*-COOH)PP-APTES con 0.2 ml de piridina (Py), la cual se agregó en exceso para facilitar la disolución e inhibir fenómenos de desmetalación y/o protonación que pudieran presentarse durante la formación del gel. Después de dos horas a la solución 1 se le agregó el volumen necesario de agua destilada para completar un volumen final de 12.4 ml (Tabla 3.1). Inmediatamente después, la solución resultante se agitó vigorosamente para ser homogenizada y así dar lugar al proceso de gelado.

Para determinar la concentración o concentraciones que permitieran obtener monolitos translúcidos, se prepararon cinco muestras con volúmenes distintos de solución precursora equivalentes a un porcentaje del volumen final (% v/V<sub>f</sub>) obtenido de la manera registrada en la tabla 3.1.

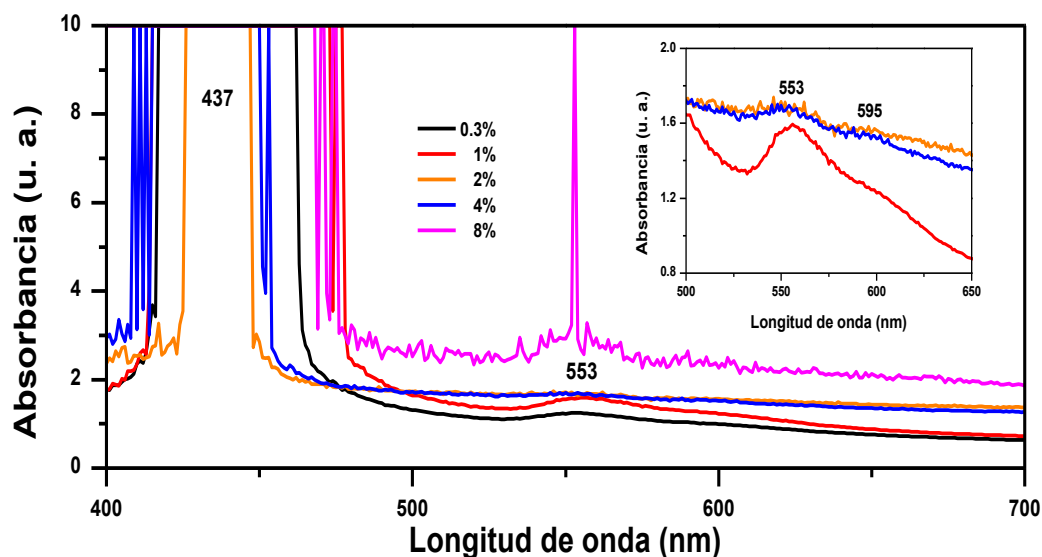
**Tabla 3.1.** Composición de las mezclas de reactivos empleados en la síntesis de las muestras sintetizadas.

Muestra	% v/V <sub>f</sub>	Py/ml	TEOS/m	H <sub>2</sub> O/ml	HCl 0.243 M/ml
1	0.3 %	0.198	4.9	2.245	5.0
2	1.0 %	0.198	4.9	2.178	5.0
3	2.0 %	0.198	4.9	2.054	5.0
4	4.0 %	0.198	4.9	1.806	5.0
5	8.0 %	0.198	4.9	1.310	5.0

Cada una de las mezclas anteriores se agitó por unos minutos hasta obtener dispersiones con cierto grado de homogeneidad, por último se vertieron en celdas de plástico con el fin de facilitar su seguimiento por espectroscopia de absorción en la región UV-Visible hasta el punto en que la mayoría del líquido se evaporó

(aproximadamente después de 3500 horas). Durante este proceso las celdas se mantuvieron tapadas con *parafilm* para evitar que estuvieran en contacto directo con la humedad del ambiente.

En los espectros de absorción de los xerogeles monolíticos y translúcidos obtenidos (Fig. 3.4) se observan las bandas de Soret entre los 400 y 500 nm, que son muy anchas e intensas, pero en una posición cercana a las que se observan en disolución. De igual manera, el patrón de bandas Q ( $Q_{III}=553$  y  $Q_{IV}=595$ ) se conserva, ya que muestra gran similitud con el que presenta el complejo CoT(p-COOH)PP en disolución. Así mismo, no se observa la presencia de la banda  $Q_I$ , cercana a 650 nm, que pudiera indicar la desmetalación y protonación del complejo porfirínico, por lo que se prueba que fue atrapado en forma estable.



**Figura 3.4.** Espectros de absorción en la región UV-Visible de los monolitos translúcidos de sílice sintetizados con 0.3, 1, 2, 4 y 8 %  $v/V_f$  de precursor con la especie CoT(p-COOH)PP.

Los espectros obtenidos en la región del infrarrojo cercano (NIR, por sus siglas en inglés) de las muestras preparadas usando de 0.3, 1%, 2%, 4% y 8 %  $v/V_f$  de precursor (CoP-F) muestran las señales características de agua fisisorbida en

los 1900 nm aproximadamente (Fig. 3.5). Las bandas que aparecen alrededor de 1643 nm, 2325 nm y 2427 nm son atribuidas a la presencia de los grupos alquilo unidos a la matriz del gel de sílice, las cuales aumentan de intensidad con el aumento de la concentración del precursor, por lo que puede asumirse que el precursor efectivamente se encuentra unido a la matriz del gel. En todos los espectros se observan las bandas características de grupos silanol (-SiOH) interactuando con agua vía puentes de hidrógeno y que aparecen alrededor de 1367 y 2204 nm. La bandas ubicadas alrededor de los 1367 nm tienden a disminuir su intensidad conforme la concentración del precursor CoP-F aumenta, por tanto se piensa que se debe a la disminución de la cantidad de grupos -SiOH que interaccionan con agua, debido al aumento de enlaces Si-alquilo presentes en el gel y que provienen del precursor que presenta la cadena propilo intermediaria a la unión *amido* entre el APTES y la porfirina (ver Fig. 3.1) [97].

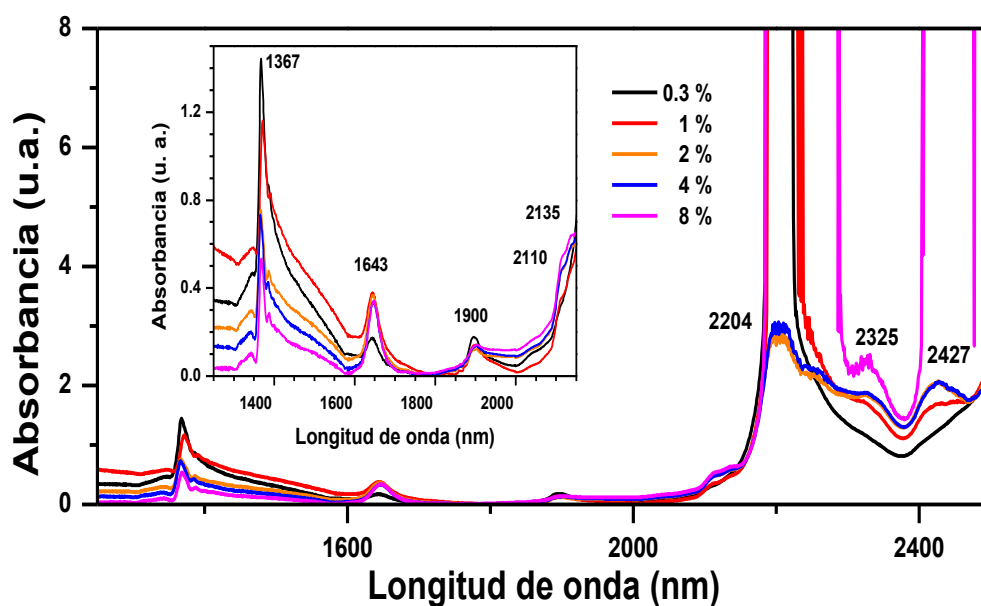
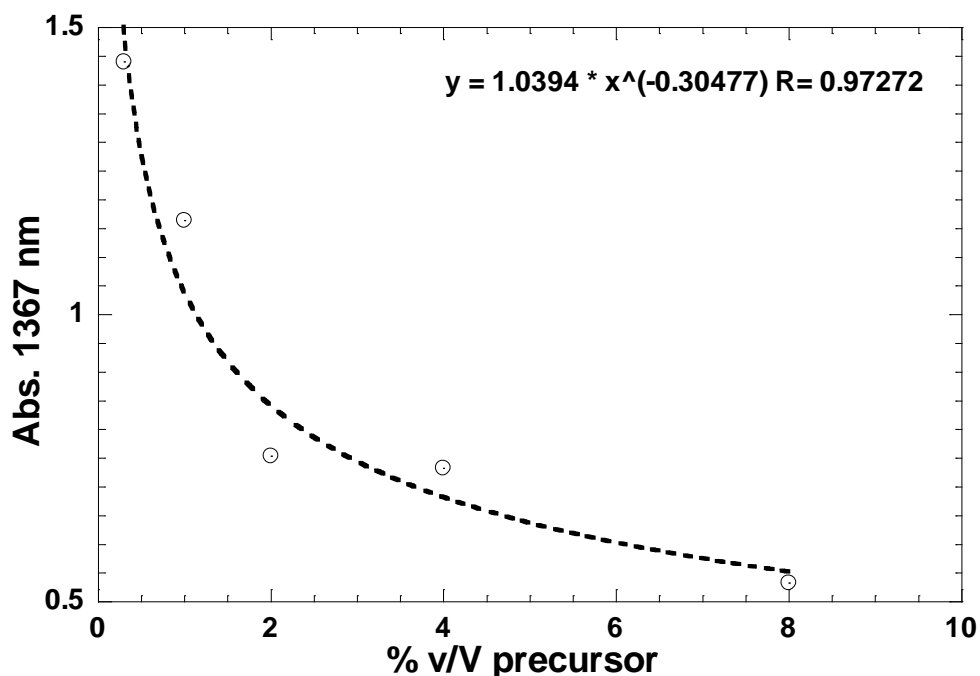


Figura 3.5. Espectro NIR de los monolitos preparados utilizando de 0.3 a 8 % v/V<sub>f</sub> de precursor con la especie CoT(*p*-COOH)PP.

Al graficar la intensidad de esa banda a 1367 nm en función de la concentración del precursor (%v/V<sub>f</sub>) (ver Fig. 3.6), se observa que la absorbancia de la banda a 1367 nm se vuelve asintótica cerca del 8% v/V<sub>f</sub> de precursor utilizado, lo cual sugiere que la cantidad del precursor CoT(*p*-COOH)PP-APTES=CoP-F a utilizar está limitada en estos sistemas, posiblemente por al aumento de uniones Si-O-Si formados a partir de los grupos alcóxido presentes en el precursor, lo cual provoca la reducción de los grupos -SiOH remanentes en el xerogel final. Es decir, que la cantidad de porfirina unida covalentemente no puede existir en cualquier concentración, sino en este caso en particular, depende de la relación TEOS:CoP-F.



**Figura 3.6.** Disminución de la absorbancia de la banda a 1367 nm presente en la región del infrarrojo cercano (NIR) de los xerogeles sintetizados en función de la concentración del precursor CoP-F (% v/V<sub>f</sub>).

Además, después de siete meses, aproximadamente, los xerogeles con 2%, 4% y 8% en v/V<sub>f</sub> presentaron signos de protonación según los espectros de absorción registrados en la región UV-Visible, los cuales no se presentan en este documento.

Dado lo anterior, se concluye que el análisis de las propiedades ópticas de la especie CoT(*p*-COOH)PP se ve limitado por la concentración del precursor CoP-F, por lo cual se determinó que la concentración óptima del CoP-F para la síntesis de los xerogeles es de 1% en v/V<sub>f</sub> (0.029 M).

### 3.2.3. Preparación de los xerogeles monolíticos órgano modificados

Una vez determinadas la concentración óptima del precursor y la metodología que asegura la unión covalente de la especie CoT(p-COOH)PP con la matriz de sílice, se procedió con la síntesis de los xerogeles monolíticos de sílice órgano sustituidos (i.e. superficies SiO<sub>2</sub> funcionalizada u órgano modificada) utilizando alcóxidos órgano-sustituidos (AOS) como fuentes de las cadenas orgánicas sustituyentes.

Para llevar a cabo este objetivo se usó el precursor ya sintetizado CoP-F, el cuál se mezcló con TEOS, AOS, HCl y H<sub>2</sub>O de acuerdo a las siguientes relaciones molares [H<sub>2</sub>O:TEOS + OSA: HCl: Macrociclo o CoP-F] = [19.6:1:10<sup>-3</sup>:10<sup>-3</sup>-10<sup>-6</sup>], respectivamente. Los AOS usados fueron: dimetildietóxisilano (dMeDEOS, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), etiltrióxisilano (EtTEOS, Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), viniltrióxisilano (VyTEOS, Si(CH=CH<sub>2</sub>)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), aliltrimetóxisilano (AlyTMOS, Si(CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>)(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), amiltrióxisilano (AmTEOS, Si(C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), y dodeciltrióxisilano (DoTEOS, Si(C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>).

Como mencionó previamente en la sección 3.2.2, con el fin de obtener xerogeles translúcidos se determinó que la concentración de AOS sería 1% v/V<sub>f</sub> (0.029 M). La siguiente Tabla 3.2 muestra las concentraciones y cantidades utilizadas para llevar a cabo la reacción.

Con el fin de evitar fenómenos de agregación, protonación y/o desmetalación de la porfirina CoT(p-COOH)PP, nuevamente se le adicionó a la mezcla una cantidad de piridina (Py) equivalente al 2% v/V<sub>f</sub>. También fue sintetizada una muestra de referencia usando únicamente TEOS y CoP-F, la cual se etiquetó como "Blanco" (i.e. muestra con 0.0 % OSA).

**Tabla 3.2.** Composición de las mezclas de reactivos empleados en la síntesis de xerogeles órgano-sustituidos y con la especie CoT(*p*-COOH)PP covalentemente unida.

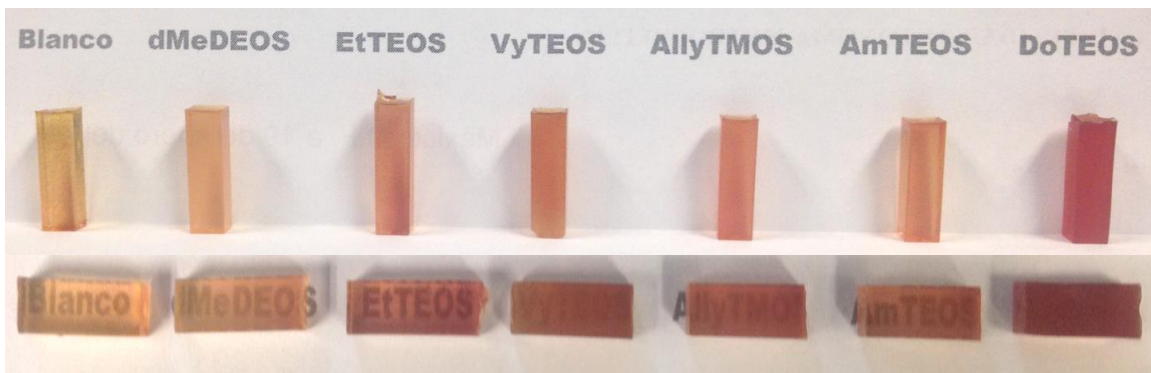
Muestra	AOS/ml	Py/ml	TEOS/ml	H <sub>2</sub> O/ml	HCl 0.243 M ml
<b>Blanco*</b>	0.000	0.198	4.9	2.400	5.0
<b>dMeDEOS</b>	0.124	0.198	4.9	2.178	5.0
<b>EtTEOS</b>	0.124	0.198	4.9	2.178	5.0
<b>VyTEOS</b>	0.124	0.198	4.9	2.178	5.0
<b>AlyTMOS</b>	0.124	0.198	4.9	2.178	5.0
<b>AmTEOS</b>	0.124	0.198	4.9	2.178	5.0
<b>DoTEOS</b>	0.124	0.198	4.9	2.178	5.0

\* Muestra sintetizada con CoP-APTES pero sin AOS.

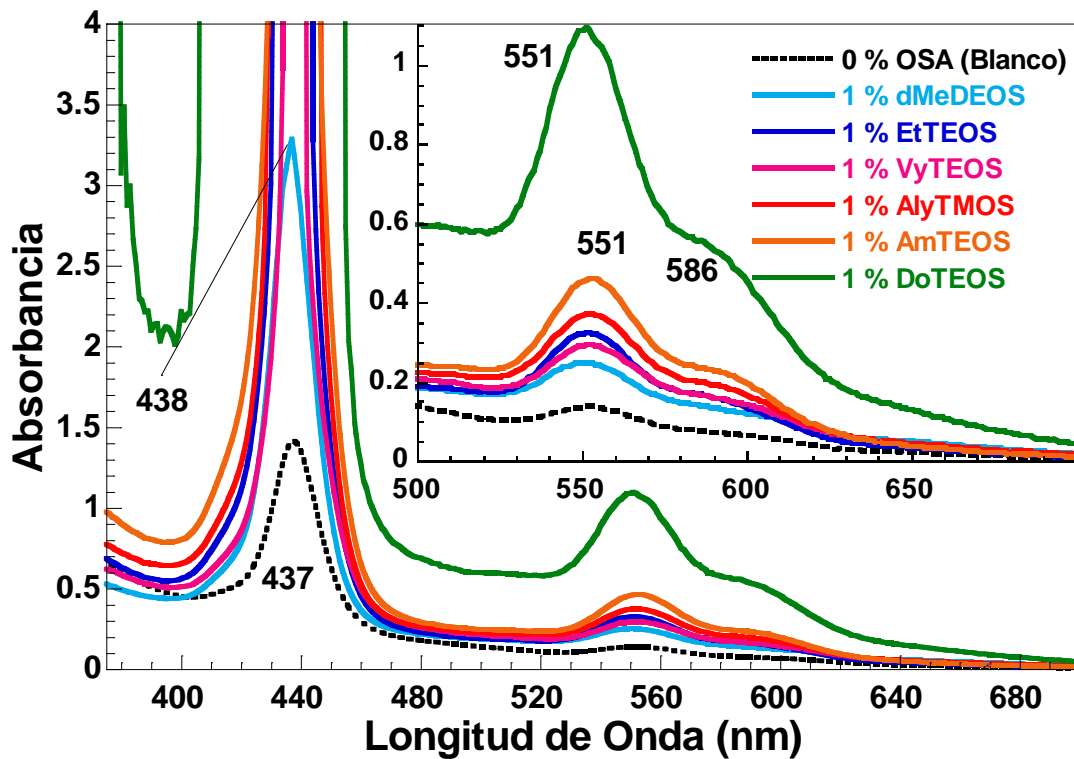
Cada una de las mezclas anteriores se agitó por unos minutos hasta obtener dispersiones homogéneas, por último se vertieron en celdas de plástico con el fin de facilitar su seguimiento por espectroscopía de absorción en la región UV-Visible hasta el punto en que la mayoría del líquido se evaporó (aproximadamente después de treinta y cuatro semanas). Durante este proceso las celdas se mantuvieron tapadas con *parafilm* para evitar que estuvieran en contacto directo con la humedad del ambiente. Para eliminar por completo el solvente los monolitos se secaron a temperatura ambiente durante tres semanas, después por tres días a 70 °C, por un día a 125 °C y por último, durante un día a 225 °C. Las muestras finales se caracterizaron por espectroscopia FTIR, NIR, <sup>29</sup>Si-RMN, y por sorción de N<sub>2</sub>.

### 3.3. Resultados y discusión

Los xerogeles monolíticos de sílice obtenidos al final del proceso de secado presentaron una coloración entre amarillenta y marrón tal y como lo muestra la Fig. 3.7. También se puede observar en esta figura que los xerogeles pierden cierto grado de translucidez y transparencia en función del tipo de AOS empleado en su síntesis, en otras palabras, mientras más larga es la cadena de grupos orgánicos de los AOS, se obtienen xerogeles menos translúcidos.



**Figura 3.7.** Aspecto de los xerogeles con la especie CoT(*p*-COOH)PP unida a sílice órgano-modificada con 1% v/V<sub>f</sub> de AmTEOS, EtTEOS, VyTEOS, AlyTMOS, dMeDEOS, DoTEOS y Blanco (0% AOS).

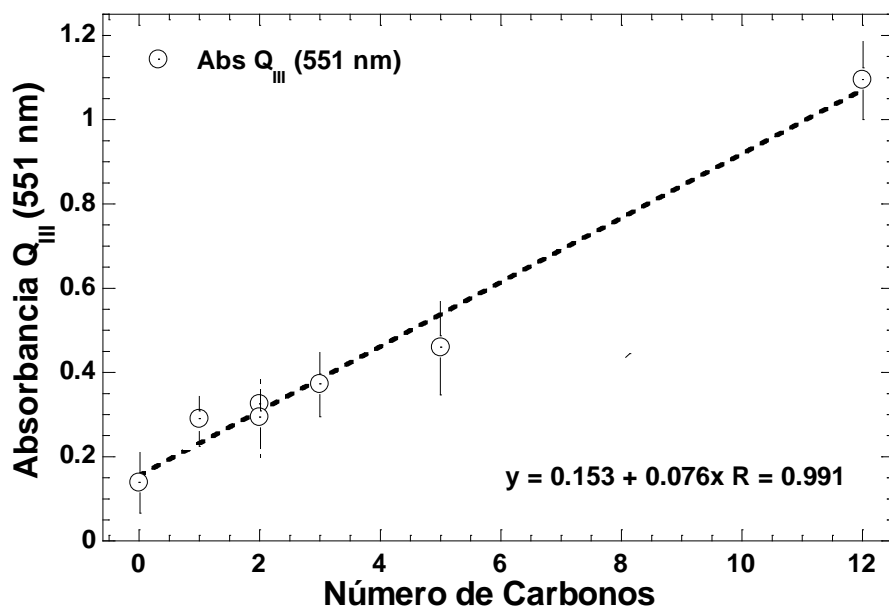


**Figura 3.8.** Espectros absorción en la región UV-Visible de los xerogeles preparados con la especie CoT(*p*-COOH)PP unida covalentemente a la matriz de sílice a partir de TEOS y 1% v/V<sub>f</sub> de diferentes alcóxidos órgano-sustituidos.



La Fig. 3.8 muestra los espectros de absorción de los xerogeles con la especie CoT(p-COOH)PP contenida, los cuales presentan un grupo de señales similar al que la especie CoT(p-COOH)PP presenta en solución. En dichos espectros, las bandas  $Q_{III}$  y  $Q_{II}$  están ubicadas en los 551 y 586 nm, respectivamente. Adicionalmente, la banda de Soret sólo pudo observarse con mayor definición en los espectros correspondientes a la muestras Blanco (muestra de referencia) y dMeDEOS (muestra sintetizada con el AOS etiquetado como dMeDEOS). Debido a la contracción del gel la intensidad de las bandas de Soret en algunas muestras salieron de la escala de absorbancia. Sin embargo, la forma de estos espectros se asemeja al espectro característico de un complejo porfirínico con un catión divalente [1,8]; y la ausencia de una señal alrededor de los 650 nm indica que el complejo de cobalto permanece atrapado en forma monomérica y estable dentro de los poros de la matriz de sílice órgano modificada. El desplazamiento hacia el rojo aproximadamente de 10 nm de las bandas sugiere que las transiciones ocurren a menor energía cuando la porfirina está covalentemente unida a matriz de sílice. Esto significa que la porfirina está inmersa en un ambiente rígido, en el cual presenta débiles interacciones con las especies que la rodean, de lo contrario serían capaces de interferir en las transiciones electrónicas arriba mencionadas, como ha sido previamente demostrado [92c, 93].

Una baja intensidad de las bandas de Soret y las Q es observada en el espectro que corresponde a la muestra "Blanco", es decir aquella sintetizada sin grupos *alquilo*. En el caso del resto de las muestras, sintetizadas con AOS, la absorbancia de las bandas de absorción en la región UV-Visible de la porfirina de cobalto unida a la matriz de sílice parece tener cierta dependencia con el número átomos de carbonos de los grupos *alquilo* que modifican las paredes de los poros. Estos grupos incluyen grupos metilo (*Me* = un carbono), *etilo* (*Et* = dos carbonos), *vinilo* (*Vy* = dos carbonos), *alilo* (*Ally* = tres carbonos), *amilo* (*Am* = cinco carbonos), y *dodecilo* (*Do* = doce carbonos). Las absorbancias más bajas fueron obtenida por dos muestras: la muestra Blanco y la dMeDEOS, las cuales contrastan con la muestra DoTEOS, la cual presentó la absorbancia más alta.



**Figura 3.9.** Absorbancia de la banda Q<sub>III</sub> (ubicada en 551 nm) en función del número de carbonos de la cadena del grupo alquilo presente en los xerogeles de sílice órgano modificada y con la especie CoT(*p*-COOH)PP covalentemente unida.

Dado que las intensidades de las bandas de Soret se encuentran fuera de la escala de absorbancia, estas bandas no podrían ser consideradas para la evaluación su dependencia con respecto al número de átomos de carbono de la cadena alquilo que modifica la superficie porosa de la matriz de sílice. Por esta razón, la intensidad promedio de la banda Q<sub>III</sub> (que aparece en 551 nm, junto con su respectiva varianza) se graficó (Fig. 3.9) como función del número de átomos de carbono de la cadena (la muestra Blanco se consideró como una muestra con una cadena de cero carbonos). El valor promedio de la banda Q<sub>III</sub> y su respectiva varianza fue calculada a partir de mediciones tomadas a tres alturas distintas de cada muestra preparada por triplicado. La figura obtenida (Fig. 3.9) confirma la dependencia entre la absorbancia y la longitud de la cadena de los grupos alquilo unidos a las paredes de los poros.

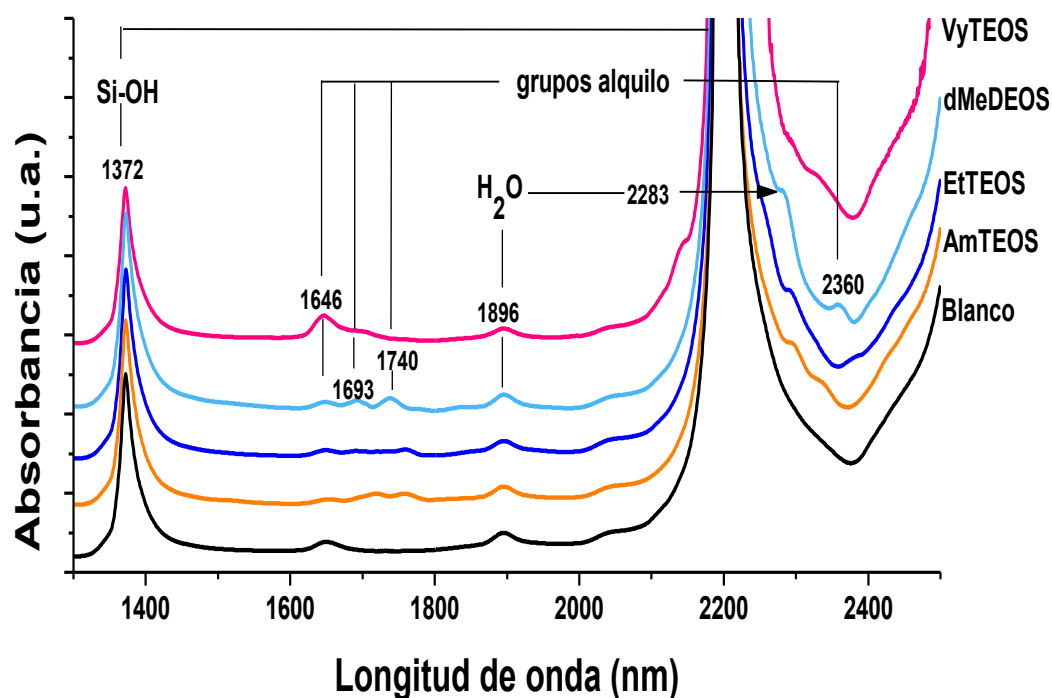
La absorbancia de la radiación visible del complejo porfirínico aumenta en intensidad cuando se encuentra en la proximidad de cadenas de carbono de longitud creciente, exhibiendo menor y mayor absorbancia las muestras dMeDEOS

y DoTEOS, respectivamente (ver Fig. 3.9). En consecuencia, una baja polaridad eléctrica es inducida dentro de dichos poros. Este fenómeno puede deberse a un ambiente poco polar dentro de los poros provocado por los grupos *alquilo*; además, las transiciones ópticas de absorción de la porfirina de cobalto proceden con mayor facilidad. Las transiciones que producen las bandas de absorción de Soret y Q son favorecidas por un ambiente poco polar, por lo que se concluye que la especie CoT(*p*-COOH)PP permanece de manera estable dentro de los poros. En otras palabras, las interacciones atractivas entre los complejos porfirínicos y los grupos superficiales -SiOH son impedidas con mayor eficiencia en presencia de cadenas de carbono largas. Como algunos autores han encontrado recientemente, la polaridad presente dentro de los poros de xerogeles de sílice sintetizados a partir de TEOS o tetrametóxisilano (TMOS) es similar a la que presenta el agua pura o mezclas ricas en agua [98, 99]. Al usar pireno como sonda molecular para evaluar la polaridad de la superficie se encontró que la presencia de grupos Si-H o Si-CH<sub>3</sub> en xerogeles preparados a partir de hidruro o metil-trietóxisilano (HTES, METES) como precursores genera sustratos menos polarizados induciendo en ellos características hidrofóbicas [100, 101]. Además, como se determinó anteriormente, la polaridad en el interior de los poros es función de la longitud de los grupos *alquilo* o *arilo* unidos a la matriz de sílice [102, 103].

Toda la información descrita arriba permite establecer que en nuestros sistemas la especie CoT(*p*-COOH)PP puede desplegar de manera eficiente sus propiedades espectroscópicas cuando se encuentra inmersa en un ambiente poco polar causado por la presencia de grupos *alquilo* anclados a las paredes de los poros, tal como los grupos etilo o amilo, los cuales inducen un ambiente menos polar y más confortable químicamente hablando para las porfirinas atrapadas dentro de la red porosa.

La acción y presencia de los grupos *alquilo* en matrices de SiO<sub>2</sub> pueden confirmarse mediante la espectroscopia en el infrarrojo cercano (NIR, por sus siglas en inglés), y/o Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de <sup>29</sup>Si. En el espectro NIR (Fig. 3.10), las bandas que aparecen en 1372 y 2200 nm pueden ser asignadas a la

vibración de los grupos superficiales  $-\text{SiOH}$  interactuando vía puentes de hidrógeno con agua; por su parte la banda en 1646 nm se asocia a la presencia de grupos etoxi ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-$ ) mientras que la señal en 1896 está relacionada directamente con la presencia de agua fisisorbida. Las bandas localizadas en 1693, 1740 y 2360 nm se deben a las vibraciones de grupos alquilo que probablemente permanecieron a pesar de que las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico a  $225\text{ }^\circ\text{C}$  [104].

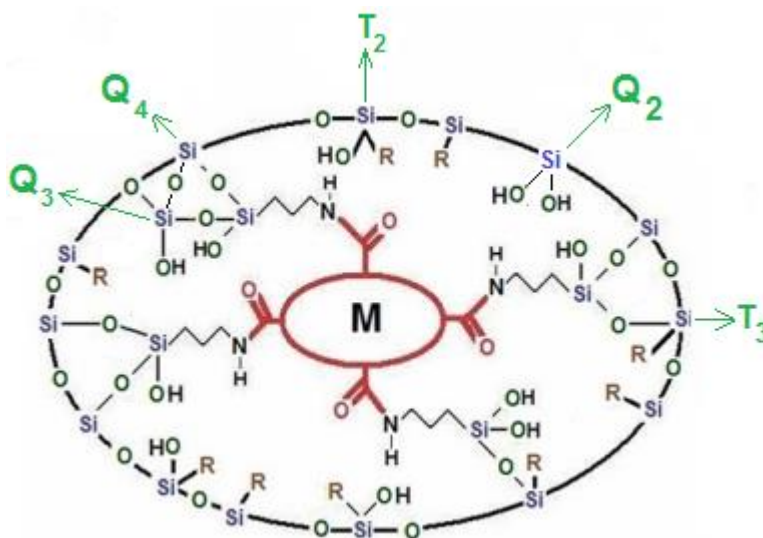


**Figura 3.10.** Espectros NIR de los xerogeles preparados con la especie  $\text{CoT}(p\text{-COOH})\text{PP}$  unida covalentemente a la matriz de sílice a partir de TEOS y 1 % v/vf de diferentes alcóxidos órgano-sustituidos.

Es importante resaltar que la presencia de grupos *etoxi* remanentes fueron observados en las muestras TEOS y VyTEOS. De igual manera, en el caso de que se presente la formación de grupos etoxi debido a una hidrólisis incompleta, éstos pueden ser removidos con un tratamiento térmico a temperaturas mayores a  $225\text{ }^\circ\text{C}$ . Además, debido a que los grupos *alquilo* pueden establecer uniones fuertes con los átomos de silicio (Si-C), las cadenas de carbonos solo pueden ser

removidas tratando las muestras respectivas a temperaturas mayores a 325 °C, pero no mayores a 400 °C, ya que las especies CoT(p-COOH)PP no soportan temperaturas mayores a 400 °C [105].

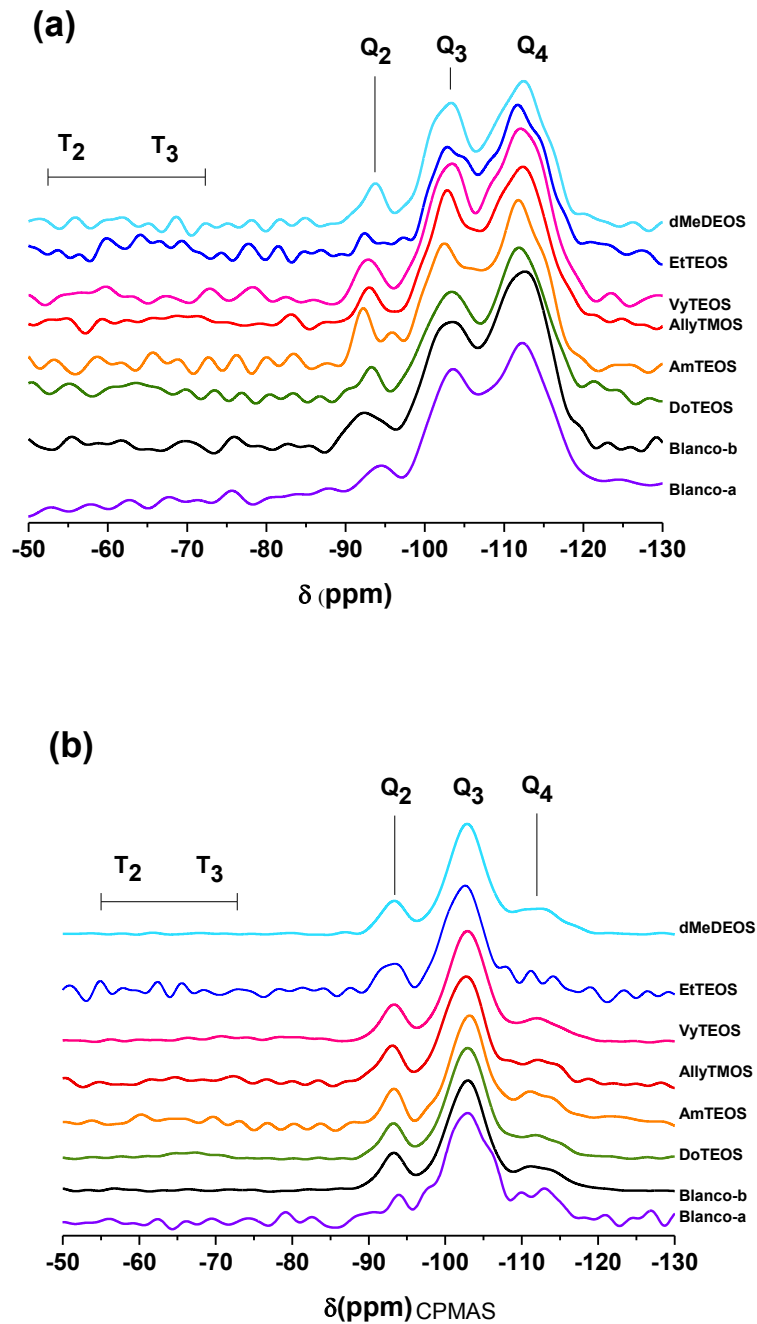
La espectroscopia  $^{29}\text{Si}$ -RMN pone en evidencia la presencia de grupos orgánicos en las muestras de sílice órgano sustituidas, por lo que en los espectros obtenidos se esperaría encontrar señales en el rango de  $\delta$  que va de -55 a -70 ppm (ver Fig. 3.11) conocidas como bandas T, las cuales son atribuidas a enlaces Si-C [106]. Los tipos de bandas T esperados son: i) bandas  $T_2$ , las cuales corresponden a átomos de silicio unidos directamente a: un grupo alquilo (Si-R), un grupo hidroxilo (-SiOH) y a dos cadenas *siloxano* (-O-Si-O); y ii) bandas  $T_3$ , que corresponden a un conjunto de átomos de silicio unidos a un grupo alquilo y a tres cadenas *siloxano*. De igual manera, en los espectros  $^{29}\text{Si}$ -RMN, se observan las bandas  $Q_2$ ,  $Q_3$ , y  $Q_4$ , las cuales representan a grupos de átomos de silicio unidos a dos, tres o cuatro cadenas de *siloxano* (-O-Si-O), y a grupos hidroxilo remanentes (-OH), respectivamente [107].



**Figura 3.11.** Situación hipotética dentro de los poros de los xerogel de sílice órgano modificada con grupos alquilo, arilo o fenilo (-R) y representación de las bandas Q y T mostradas en los espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$ .

Al analizar los espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  obtenidos por el método de polarización directa con desacoplamiento de alta potencia (HPDEC), de las muestras sintetizadas, Fig. 3.12a, se observan preferentemente las señales de las bandas Q ( $Q_2$ ,  $Q_3$  y  $Q_4$ ) ubicadas entre los -88 y -110 ppm. También se puede observar que las muestras (incluyendo las muestras de referencia, *i. e.* Blanco y Blanco-a) muestran patrones similares. En dicha figura, la banda más intensa corresponde a grupos  $Q_3$ , seguidos por las bandas de los grupos  $Q_2$  y  $Q_4$ . Tales espectros indican que la estructura de las muestras sintetizadas son similares entre sí, la cual consiste de átomos de silicio incorporados a la matriz a través de tres enlaces con cadenas *siloxano* y un grupo hidroxilo remanente ( $Q_3$ ). El segundo grupo predominante en la estructura es el correspondiente a las bandas  $Q_2$ , que consiste en átomos de silicio enlazados a la matriz a través de dos cadenas *siloxano* y dos grupos hidroxilo. El tercer grupo presente corresponde a las bandas  $Q_4$ , en el cual los átomos de silicio están unidos a las paredes de la matriz porosa mediante cuatro cadenas *siloxano*. Una característica estructural común que presentan las muestras sintetizadas es que los grupos  $Q_4$  pueden deberse a una condensación casi completa, la cual puede asociarse a la rigidez resultante de la matriz. Este grupo, debido a que no presenta grupos hidroxilo, no contribuye a la polaridad prevaleciente en el interior de los poros.

Por su parte, los espectros obtenidos de  $^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$  RMN por el método de polarización cruzada con giro al ángulo mágico (CPMAS), Fig. 3.12b, revelan preferentemente la presencia de: i) átomos de silicio con cierto grado de conexión con algún átomo de hidrógeno cercano, representados principalmente por las bandas  $Q_2$  y  $Q_3$  (átomos de silicio condensados), es decir, los átomos de silicio que están "cerca" de la superficie de los poros y por lo tanto, también cerca de los grupos -OH; y ii) átomos de silicio no condensados (átomos de silicio residuales de los productos de reacción, generalmente de TEOS sin reaccionar o que no se han condensado al 100 %) y átomos unidos a grupos alquilo (provenientes de los AOS), los cuales, como ya se mencionó, son representados por las bandas T.



**Figura 3.12.** Espectros de (a) de  $^{29}\text{Si}$  RMN directa con desacoplamiento de alta potencia (HPDEC), y (b) de  $^{29}\text{Si}$   $\{^1\text{H}\}$  RMN por el método de polarización cruzada y giro al ángulo mágico (CPMAS), de los xerogeles preparados con la especie CoT(*p*-COOH)PP unida covalentemente a la matriz de sílice a partir de TEOS y 1 % v/vf de diferentes alcóxidos órgano sustituidos.

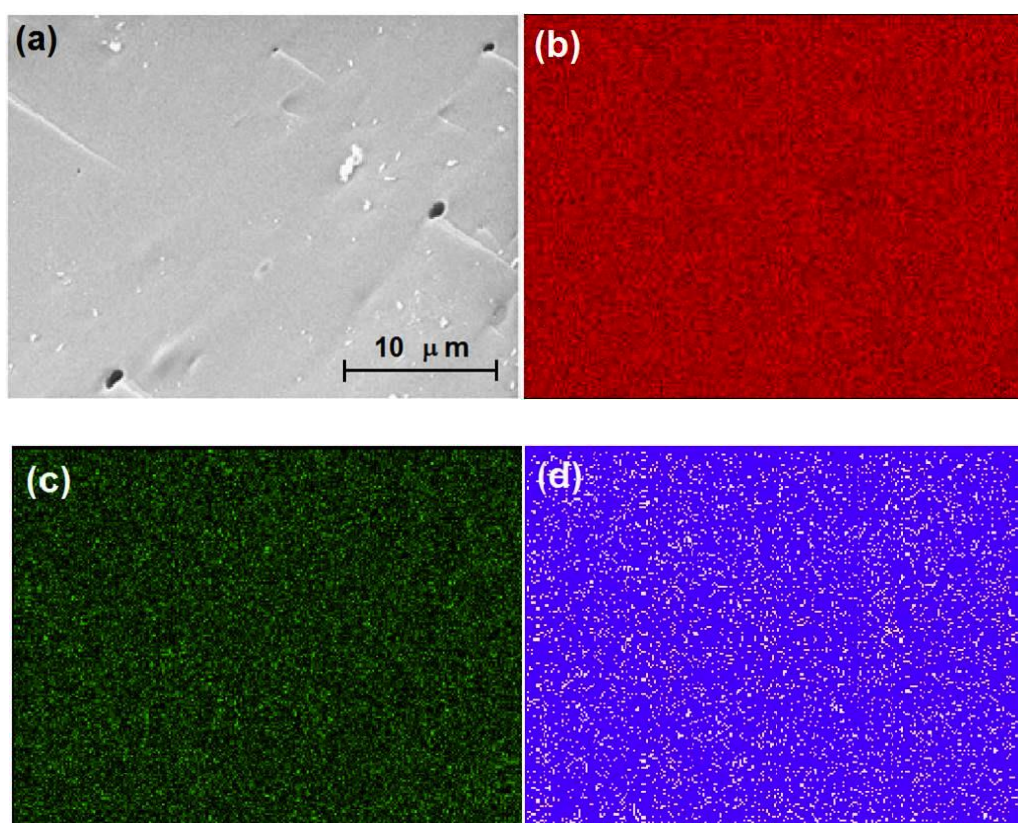
Debido a que el método CPMAS permite ver átomos de silicio interaccionando a dos enlaces con  $^1\text{H}$ , subestima los átomos de silicio que no están unidos a grupos -OH sino a cuatro grupos siloxano (O-Si-O), los cuales son representados por las bandas  $Q_4$ . Por lo anterior se esperaría que los espectros no presentaran bandas  $Q_4$ , correspondientes a grupos siloxanos que no poseen átomos de hidrógeno en su estructura, sin embargo se observa una pequeña señal atribuida a algunos de éstos, los cuales probablemente se encuentran próximos a átomos de hidrógeno pertenecientes a grupos silanoles o a moléculas de agua.

Como se puede observar por el método HPDEC, la mayor parte de las muestras están completamente condensadas, y/o, las concentraciones de átomos de silicio "residuales" y de átomos de silicio unidos a grupos alquilo o arilo son extremadamente bajas, tan bajas que dichos átomos no son detectados por RMN. Esto explica el hecho de que no se observan bandas T en la mayoría de los espectros, lo cual se debe probablemente a que la concentración de AOS añadida es inferior al 10% del volumen total. Sólo en un par de muestras se alcanza a ver unas bandas de muy baja intensidad por -70 ppm, que serían de las unidades T. Aunado a esto, desafortunadamente la técnica de CPMAS no permite hacer evaluaciones cuantitativas por lo que es difícil estimar cuánto de silicio sin condensar hay cada una de las muestra.

Como ejemplo del análisis nanoscópico de este tipo de materiales híbridos, en este documento únicamente se presentan los resultados obtenidos para la muestra VyTEOS, debido sólo en ésta se pudo observar la presencia del cobalto. En la imagen HRSEM de la muestra VyTEOS (Fig. 3.13a), se observa una superficie suave, información poco relevante sobre las propiedades texturales de la muestra. Sin embargo, en el correspondiente análisis de las imágenes EDS (Fig. 3.13b-d) se observa una distribución uniforme de la superficie de átomos de Si, C y Co. Debido a la similitud que presentan los resultados en todos los casos, sólo se presentan los de la muestra VyTEOS. La presencia de átomos de carbono se puede atribuir a la porfirina atrapada en los xerogeles y en los grupos *alquilo* procedentes de los AOS encargados de modificar las paredes de los poros. La observación más



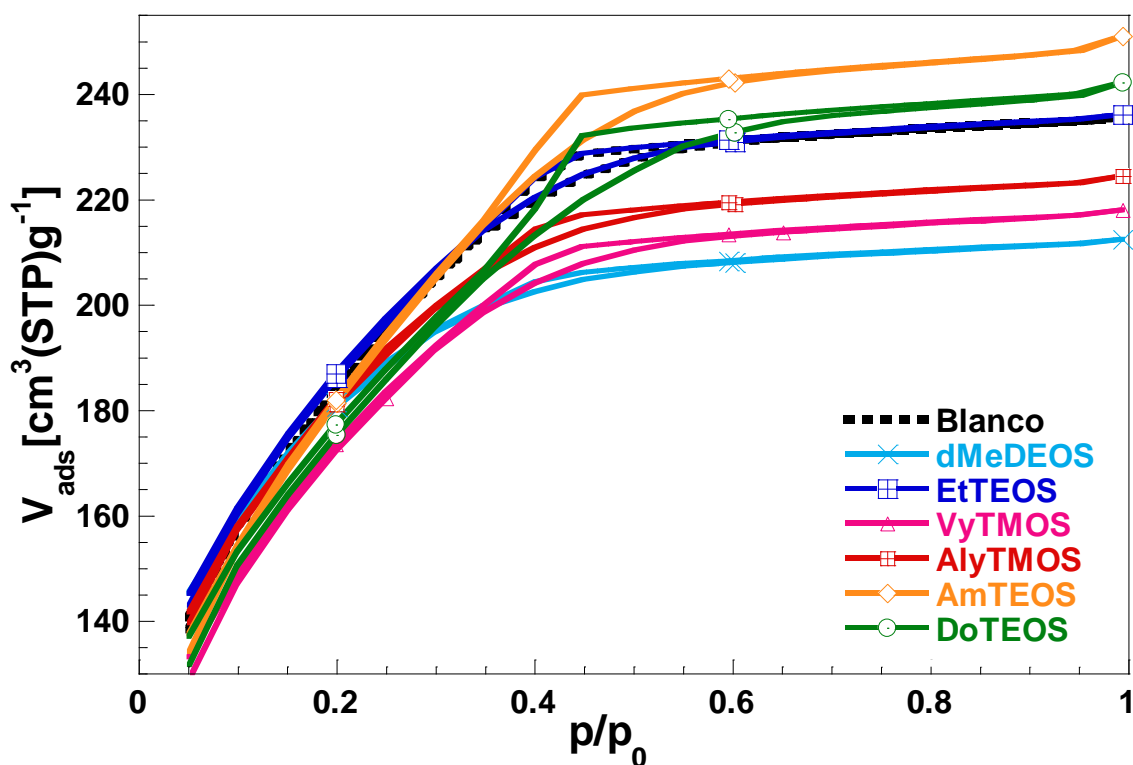
relevante es la existencia de Co que sólo puede ser atribuida a la presencia de la especie CoT(p-COOH)PP, unida de manera covalente a la matriz de sílice. Por lo tanto las imágenes EDS presentadas confirman la existencia de una distribución homogénea de la especie CoT(p-COOH)PP a lo largo de la matriz porosa de sílice (xerogeles de SiO<sub>2</sub>).



**Figura 3.13.** (a) Imágenes de Microscopía de Barrido de alta resolución (HRSEM) y (b) EDS de silicio, (c) carbono y (d) cobalto de xerogel con la especie CoT(p-COOH)PP covalentemente unida a matriz de sílice modificada con grupos Vinilo provenientes del uso de VyTEOS.

Al llevar a cabo el análisis de adsorción de nitrógeno (N<sub>2</sub>) a 76 K de los xerogeles sintetizados se observó un conjunto de isotermas de sorción, en el que se destaca la similitud que hay entre ellas, las cuales presentan una similitud con isotermas tipo IV (Fig. 3.14), según la clasificación de la IUPAC [108] de los cuales es posible calcular (a partir de la rodilla de cada isoterma) la capacidad de adsorción N<sub>2</sub> total de cada muestra (V<sub>poro</sub>, ver Tabla 4). Además, como se puede

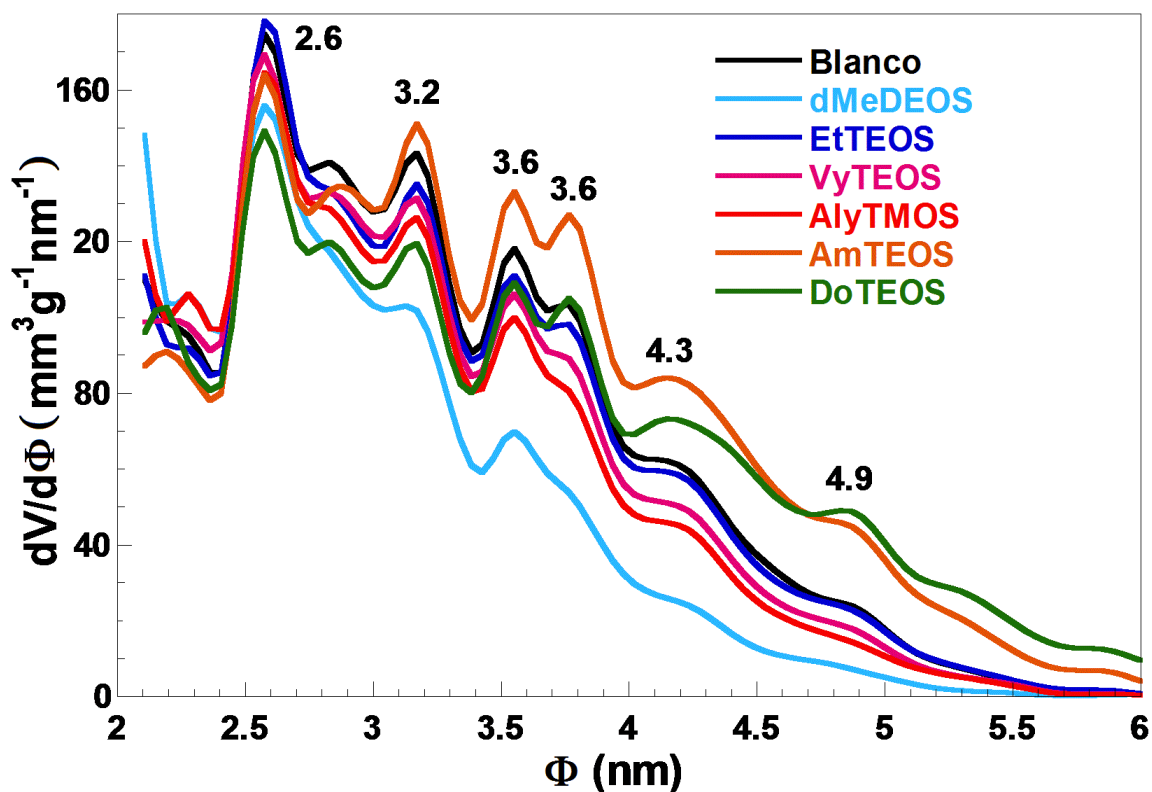
ver en la misma figura, los ciclos de histéresis son muy estrechos lo que sugiere que la difusión de moléculas de adsorbato procede relativamente sin obstáculos desde una cavidad a otra. En consecuencia, el acceso y la salida del sistema de poros se llevan a cabo de manera directa a través de un conjunto de poros que contienen porfirinas, que están interconectados a través de cuellos de diferentes tamaños.



**Figura 3.14.** Isothermas de adsorción de  $N_2$  de los xerogeles de sílice órgano modificada con diferentes AOS y con la especie CoT(p-COOH)PP covalentemente unida a la matriz.

Los diámetros de poro de matrices de sílice se calculan usualmente por el método Barrett Joyner y Halenda (BJH) aplicado a la curva límite de adsorción de las isotermas de sorción de  $N_2$  [109]. Sin embargo, se sabe que el método BJH subestima los tamaños por al menos 1.0 nm cuando los poros son menores a 10.0 nm [110]. Un enfoque más realista, como la teoría del funcional de la densidad no

local (NLDFT, por sus siglas en inglés), es empleado en este proyecto de investigación para determinar las distribuciones de tamaño de poro más precisas [111]. En general, esperamos tener cavidades de poros relativamente amplios interconectados por cuellos estrechos a lo largo de la matriz en nuestro sistema SiO<sub>2</sub>-porfirina. Por simplicidad, en el presente trabajo, hemos empleado un modelo de poros cilíndricos para aplicar el modelo NLDFT; sin embargo, los tamaños de las cavidades producidas deben calcularse en el futuro, de preferencia, considerando un modelo de poros elípticos una elíptica (considerando la proyección de la porfirina).



**Figura 3.15.** Distribución de tamaños de poro (DTP) obtenidos a partir de las Isotermas de sorción de N<sub>2</sub> para los xerogeles de sílice orgánico modificada con diferentes AOS y con la especie CoT(p-COOH)PP covalentemente unida a matriz.

Como se puede ver en el Fig. 3.15, las distribuciones de tamaño de poro (DTP) de la muestra EtTEOS y Blanco son similares; por su parte, el diámetro de poro de las muestras AmTEOS y DoTEOS varía entre 3.2 y 4.3 nm. Del mismo modo, las muestras dMeDEOS, VyTEOS, EtTEOS, y AlyTMOS contienen pequeñas poblaciones de estos tamaños de poro. Aparentemente, la presencia de largas cadenas alquilo, como amilo y dodecilo, induce a la formación de poblaciones de tamaño de poros grandes en comparación con aquellas observadas en las muestras Blanco, dMeDEOS, VyTEOS, EtTEOS y AlyTMOS, las cuales contienen pequeñas cadenas alquilo (metilo, vinilo, etilo, y alilo, respectivamente). Este fenómeno podría estar asociado a las interacciones atractivas (o repulsivas) generadas entre las cadenas alquilo y el precursor porfirínico durante el desarrollo de proceso sol-gel.

En las muestras sintetizadas en este trabajo, los diámetros promedio de poro ( $\Phi$ ) (evaluados utilizando el método NLDFT) varían desde 2.9 hasta 3.3 nm, dependiendo de la longitud del grupo alquilo unido a la superficie de los poros (Tabla 3.4). Los volúmenes totales de poro varían desde 327 hasta 383 mm<sup>3</sup>/g, correspondiendo al valor más alto a la muestra AmTEOS. Las áreas de superficie específicas evaluadas por el método de BET varía de 410 m<sup>2</sup>/g, para la muestra dMeDEOS, a 622 m<sup>2</sup>/g, para la muestra AmTEOS. Estos valores hacen evidente el efecto de grupos alquilo sobre las propiedades texturales de las matrices porosas resultantes.

Además, el diámetro promedio de poro, el volumen de poros, y el área específica de la muestra Blanco (muestra de referencia, Tabla 3.3) y de la muestra sintetizada a partir de EtTEOS son muy similares. Se observaron valores más bajos de tamaño de poro para el caso de muestras sintetizados a partir de dMeDEOS, VyTEOS, y AlyTMOS. Como se mencionó anteriormente, esto se puede atribuir al menor tamaño de grupos metilo, con respecto al resto; y por las interacciones atractivas entre el doble enlace de los grupos vinilo y alilo con el sistema de electrones  $\pi$  de electrones del complejo de porfirina y/o, presentándose con mayor

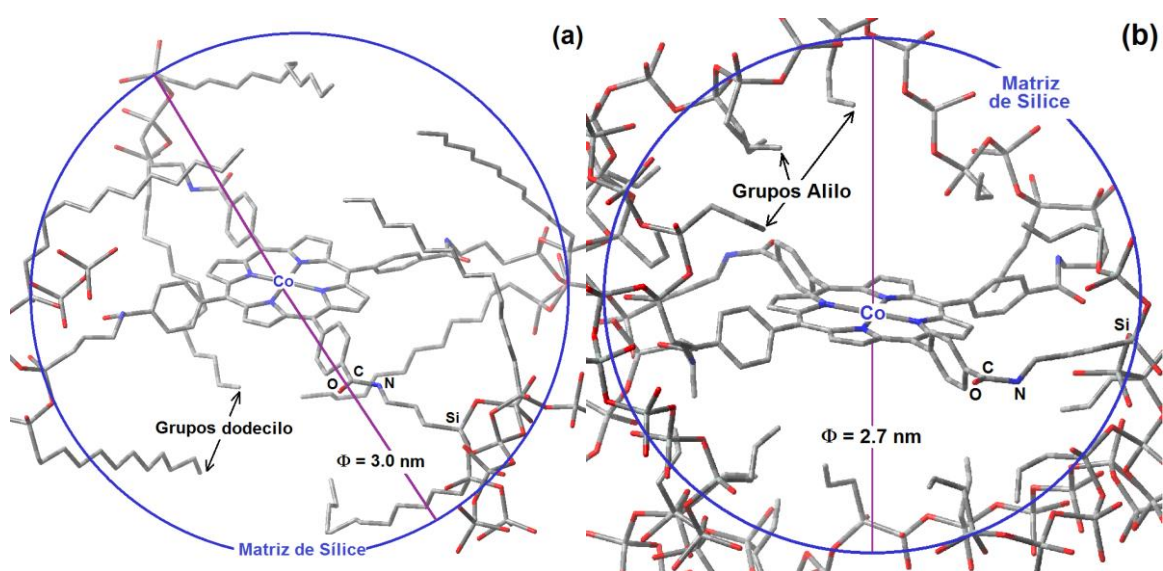
probabilidad, con los grupos fenilo de las tetrafenilporfirinas para-sustituidas (Fig. 3.16a). Es decir, en estas muestras de los grupos alquilo se pueden orientar y acercar hacia complejo de porfirina durante la ocurrencia del proceso sol-gel, generando así tamaños de poro más pequeños que los observados para la muestra Blanco.

**Tabla 3.3.** Propiedades texturales del blanco y las muestras sintetizadas a partir de TEOS y alcóxidos órgano sustituidos (1 % v/V<sub>f</sub> OSA ) y la especie CoT(p-COOH)PP unida de manera covalente a la matriz.

Muestra	$\Phi$ /nm (NLDFT)	V <sub>poro</sub> mm <sup>3</sup> /g	V <sub>microporos</sub> mm <sup>3</sup> /g	V <sub>mesoporos</sub> mm <sup>3</sup> /g	V <sub>Total</sub> mm <sup>3</sup> /g	Área BET m <sup>2</sup> /g
Blanco	3.1	362.6	41.9	320.7	653.9	553.8
dMeDEOS	2.9	326.5	98.3	228.2	642.8	410.4
EtTEOS	3.1	363.1	40.1	323.0	656.9	563.5
VyTEOS	3.1	335.0	26.8	308.2	622.8	545.0
Al <sub>y</sub> TMOS	3.3	344.5	36.4	308.1	636.4	548.0
AmTEOS	3.3	383.2	8.4	374.8	641.0	621.6
DoTEOS	3.3	370.0	42.2	327.8	623.6	524.5

Las muestras sintetizadas a partir de AmTEOS y DoTEOS obtuvieron tamaños de poro más grandes, en comparación con las muestras antes mencionadas, como consecuencia de un efecto de obstáculo y/o por las interacciones repulsivas entre las porfirinas y los grupos alquilo presentes en las muestras (Fig. 3.16b). Como se mencionó anteriormente, la presencia de grupos *alquilo* largos aumenta la incidencia de transiciones electrónicas tales como los

observados en el espectro de UV-Visible (Fig. 3.8). Probablemente suceda que, durante el proceso de sol-gel, las cadenas de alquilo permanecen cerca de la porfirina e inhiben las interferencias provocadas por las especies polares tales como cadenas de *siloxano* y *silanol*, al mismo tiempo que inducen un entorno no polar alrededor de la macrociclo. Sin embargo, para el caso de las cadenas tales como *metilo*, *vinilo* o *alilo* se acercan más al complejo porfirínico provocando así tamaños de poro más pequeños. Por la misma razón, estos grupos son incapaces de bloquear el efecto inhibitor de los grupos *silanol* o *siloxano*, principales inhibidores de las transiciones electrónicas de los complejos macrocíclicos.



**Figura 3.16** Situación hipotética del complejo porfirínico de cobalto (CoT(p-COOH)PP) unido a las paredes de las cavidades de sílice en cuya superficie se encuentran grupos *Dodecilo* (a) o *Alilo* (b).

Toda la evidencia expuesta en este capítulo sugiere que, ya sea para aplicaciones en óptica o uso como sensores, las respuestas espectroscópicas de las porfirinas se pueden maximizar modificando el entorno físico-químico que las rodea mediante el uso de grupos alquilo adecuados, los cuales modifican la superficie de la sílice. Para aplicaciones en catálisis, el entorno físico-químico que prevalezca dentro de los poros debe garantizar el acceso de los reactivos a los

centros activos de la porfirina y la salida de los productos; así, el tipo y tamaño de los grupos alquilo se pueden seleccionar con el fin de satisfacer estos requisitos. Por tanto, la metodología descrita en éste documento confirma que es posible ajustar el entorno físico-químico en el interior de los poros de una matriz inorgánica, en la cual una variedad de especies macrocíclicas pueden ser encapsuladas.

Como se destacó anteriormente, la ocurrencia de las transiciones en el UV-Visible y de las propiedades luminiscentes de las porfirinas son favorecidas por un medio ambiente poco o no polar inducido por la presencia de cadenas de alquilo, que permanecen cerca de las regiones hidrófobas de las porfirinas inhibiendo el acercamiento de las especies polares a éstas, durante el ocurrencia del proceso sol-gel. De esta manera, las paredes de los poros de sílice creadas alrededor del complejo porfirínico evolucionan alrededor de la esfera de solvatación y grupos alquilo para determinar el tamaño de poro final, así como las propiedades de textura resultantes de la matriz porosa de encapsulación.

### **3.4. Conclusiones del capítulo**

Con el fin de preservar las propiedades óptica y luminiscentes que despliegan las porfirinas en solución, se exploró la posibilidad de sintetizar sistemas con estas especies covalentemente unidas a las paredes de los poros de la sílice órgano modificadas. Por tanto, xerogeles monolíticos y translúcidos de SiO<sub>2</sub>, con la especie CoT(p-COOH)PP encapsulada y unida covalentemente a la matriz sólida, fueron sintetizados a partir de la siguiente relación molar [H<sub>2</sub>O: TEOS + AOS: HCl: macrociclo o CoP-F] = [19.6:1 :10<sup>-3</sup> :10<sup>-3</sup>-10<sup>-6</sup>].

Los espectros UV-Visible espectros de la especie CoT(p-COOH)PP indicaron que estos complejos se mantienen en forma estable (desagregado) al estar unida a los xerogeles de sílice, mientras que su absorbancia de luz es proporcional al número de carbonos del grupo alquilo unido a la superficie de la paredes de los

poros. Esto indica que las cadenas de alquilo permanecen cerca de las moléculas de porfirina, inhibiendo las interferencias provocadas por las especies polares como los grupos *silanol* y *siloxano*, e induciendo un entorno no polar alrededor de los macrociclos, lo cual facilita las transiciones electrónicas de la especie CoT(p-COOH)PP.

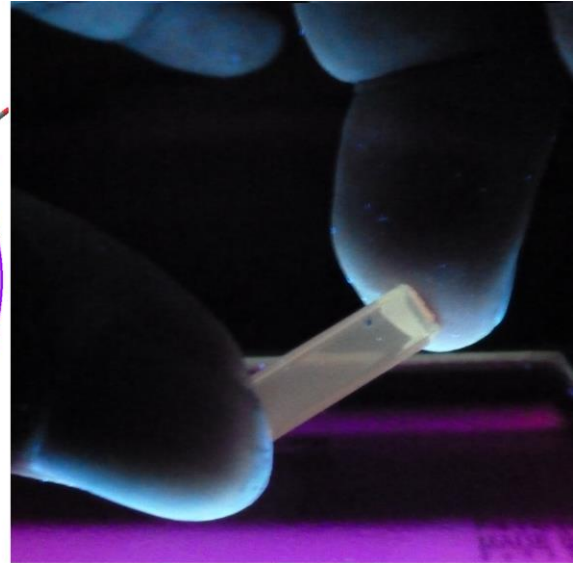
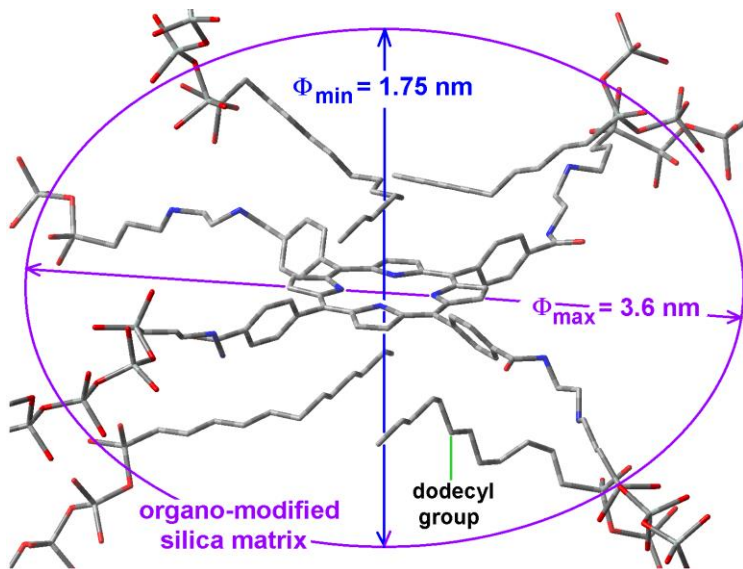
El diámetro medio de poro, el volumen total de poros, y el área superficial específica de estas muestras están relacionadas con la longitud del grupo alquilo unido a la superficie de poro. Sin embargo, las cadenas que incluyen dobles enlaces, tales como los grupos *vinilo* o *alilo*, provocan tamaños de poro más pequeños, así como volúmenes de poro inferiores, debido que interaccionan fácilmente con el sistema de electrones  $\pi$  de la porfirina y a su baja capacidad para inhibir el acercamiento de las cadenas de *siloxano* a los complejos macrocíclicos.

La presencia de los grupos alquilo en la matriz de sílice fue demostrada por NIR y, no de manera contundente con  $^{29}\text{Si}$ -RMN, debido a la baja concentración de AOS utilizada en la síntesis de los xerogeles. Sin embargo, sí podemos concluir que los espectros de  $^{29}\text{Si}$ -RMN mostraron una población predominante de átomos de Si unidos a un grupo *hidroxilo* y a tres cadenas *siloxano*; y a átomos de Si unidos a cuatro cadenas *siloxano*. Ambas observaciones son indicativos de que el conjunto de muestras presenta un alto grado de condensación, y que la presencia de grupos orgánicos (*alquilo* o *arilo*) no modifican de manera significativa la estructura de los xerogeles de  $\text{SiO}_2$ , esto debido quizá a su baja concentración.

Estas últimas consideraciones permiten que algunas propiedades de las especies macrocíclicas se conserven al unirse de manera covalente a las paredes de la matriz de  $\text{SiO}_2$  porosa y al modificar la polaridad interna, por la unión de grupos alquilo o arilo a las paredes de los poros. Estos resultados sugieren fuertemente a la posibilidad de controlar el tamaño de poro, forma, superficie específica, así como la polaridad mediante la elección adecuada de alcóxidos órgano sustituidos como fuentes precursoras junto con moléculas macrocíclicas pertinentes que actúan como *templating* especies. Los sistemas generados pueden implicar importantes aplicaciones como dispositivos nanotecnológicos.







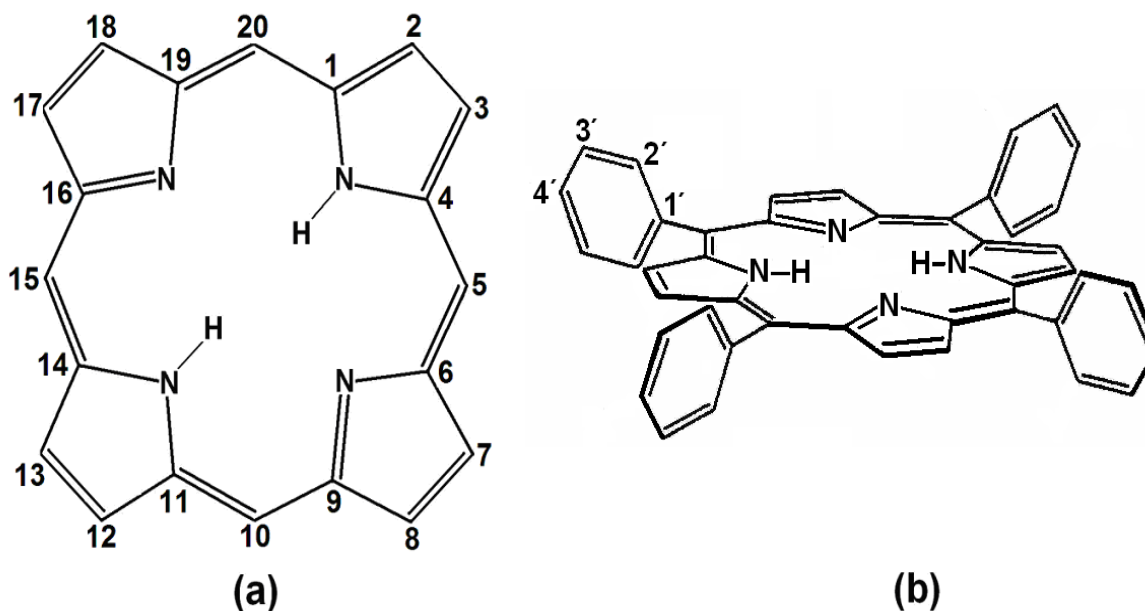
# CAPÍTULO 4

**Optimización de la fluorescencia de porfirinas en xerogeles de sílice órgano modificada**



## 4.1. Introducción.

Las meso-porfirinas son derivados de la Porfina con uno o varios de sus hidrógenos metínicos sustituidos por grupos alquilo o arilo, tales como el fenilo, por ejemplo, la 5,10,15,20-meso-tetrakis-fenilporfirinas ( $H_2TPP$ ) (Fig. 4.1b). Además, diversas funciones orgánicas se pueden unir a los fenilos periféricos, por lo general en las posiciones orto, meta o para (o posiciones 2', 3' o 4'), a través de reacciones de sustitución electrofílicas ( $S_EAr$ ) o nucleofílicas aromáticas ( $S_{Nu}Ar$ ) produciendo tetrafenilporfirinas sustituidas,  $H_2T(S)PP$ . La existencia de sustituyentes orgánicos en la periferia de las porfirinas les proporcionan una versatilidad química notable cuando son incorporadas a estructuras más complejas, lo cual conduce a un gran número de aplicaciones. Las tetrafenilporfirinas sustituidas también muestran propiedades fisicoquímicas interesantes que permiten su aplicación en áreas como la catálisis [112, 113], óptica [114-116], y en sensores [117-120].



**Figura 4.1.** (a) Estructura y posiciones periféricas de los átomos del macrociclo de porfirina ( $H_2P$ ) y (b) estructura química de la 5, 10, 15,20-tetrakis-meso-fenilporfirina ( $H_2TPP$ ).

Es bien sabido que muchas bases libres de las porfirinas (es decir, las especies no metaladas), exhiben una fluorescencia roja en el intervalo de 600 a 800 nm [121-123] y que la luz roja o infrarroja ( $\lambda$  entre 600 y 1500 nm ) logra una mejor penetración en tejidos vivos [124]. Debido a estas propiedades, y a que algunas bases libres de porfirinas sustituidas son adsorbidas selectivamente por células malignas o diversas bacterias [125, 126], las especies  $H_2T(S)PP$  se han usado para matar microorganismos mediante la Terapia Fotodinámica (PDT, por sus siglas en inglés). Esta técnica se basa en la toxicidad del oxígeno singulete ( $^1O_2$ ) generado por la incidencia de luz roja sobre las bases libres de porfirina (o alguna otra especie fotosensibilizadora) que se deposita selectivamente sobre estas células malignas [121, 127, 128].

Para explorar y aprovechar algunas de las propiedades fotoluminiscentes de las tetrafenilporfirinas sustituidas se decidió aplicar la metodología desarrollada y probada en el capítulo anterior, para atrapar químicamente (covalentemente) la base libre 5,10,15,20-*tetrakis-meso*-paracarboxifenilporfirina ( $H_2T(p-COOH)PP$ ) dentro de matrices de óxido de silicio tratando de conservar en la medida de lo posible sus propiedades físico-químicas que esta especie muestra en solución.

Pensando en que en este segundo sistema también se presenten los fenómenos que inhiban el despliegue eficiente de dichas propiedades por efecto de las interacciones entre el macrociclo capturado y los grupos -SiOH remanentes de las paredes de los poros de la matriz de sílice, se seguirán la misma estrategia ya descrita anteriormente. Esta estrategia consiste en unir al macrociclo vía alcóxidos funcionalizados (AF) y sustituir los grupos silanol (-SiOH) por grupos alquilo o arilo provenientes de alcóxidos órgano- sustituidos (AOS).

Para los experimentos exploratorios, la especie (OH)AITSPc fue atrapada físicamente en el interior de los poros de la sílice órgano-sustituida, para de nuevo ser usada como sonda. De esta forma, se determinó que la adición de menos de

3% v/V<sub>f</sub> de alcóxido de órgano-sustituido produce xerogeles monolíticos translúcidos [39].

En este capítulo se presentan los resultados relacionados con la unión covalente de la base libre de tetrafenilporfirina sustituida 5, 10, 15,20-tetrakis-meso-paracarboxifenilporfirina (H<sub>2</sub>T(p-COOH)PP), en el interior de los poros de la sílice modificada de órgano, como una manera de sintonizar la polaridad en el interior de los poros de la red y optimizar la fluorescencia de estas especies atrapadas.

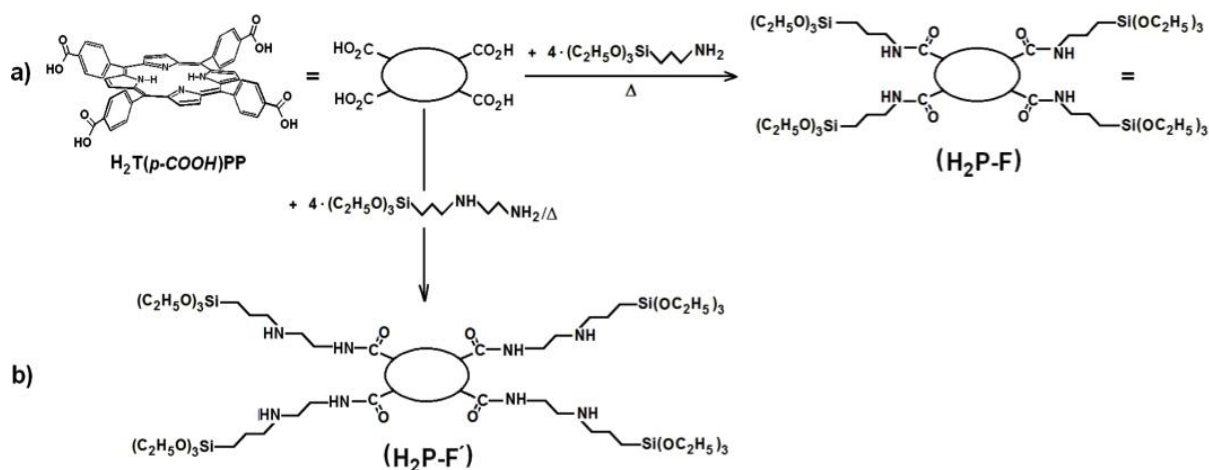
## 4.2. Experimentación

Todos los alcóxidos de metales, así como, todos los reactivos sólidos empleados en este trabajo, fueron adquiridos de Aldrich, mientras que todos los disolventes se compraron de Fluka.

La tetrafenilporfirina para- sustituida H<sub>2</sub>T(p-COOH)PP (Fig. 4.1b), se obtuvo a partir de la reacción Rothmund [129] en combinación con el método de Adler [130]. El sólido final se caracterizó por espectroscopia en la región UV-Visible, NIR, y espectroscopia de emisión (ver sección 2.2.1 para una descripción más detallada de la síntesis).

### 4.2.1. Síntesis de los Precursores H<sub>2</sub>P-F y H<sub>2</sub>P-F'

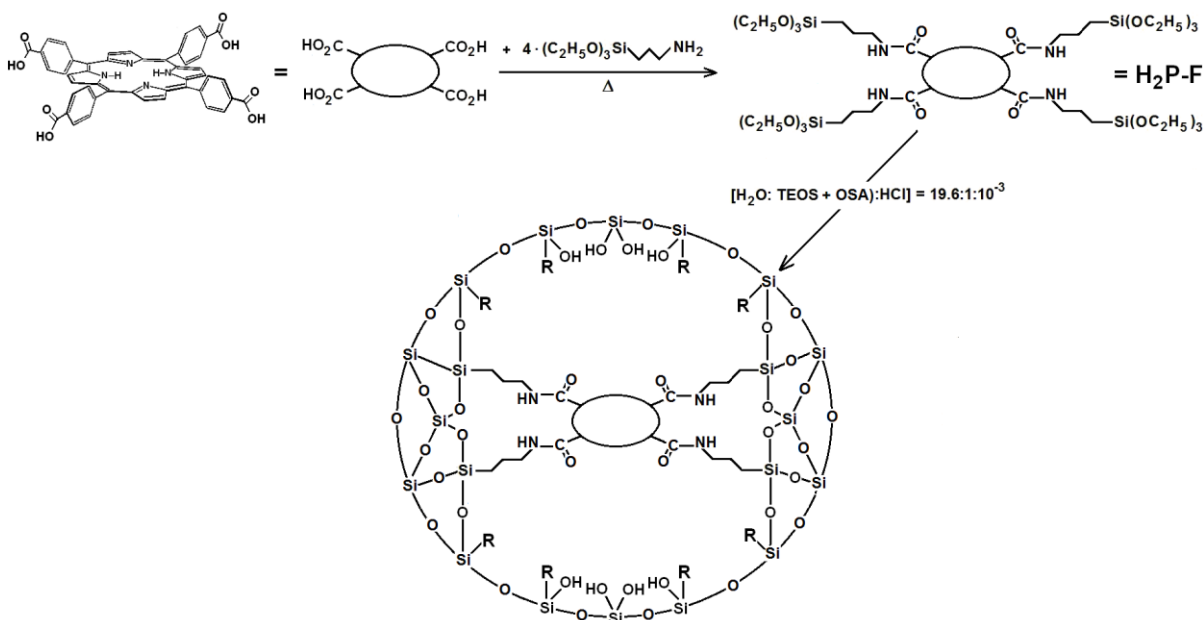
Para obtener xerogeles de sílice monolíticos órgano-sustituidos con la especie H<sub>2</sub>T(p-COOH)PP, unidos a la red de poros, se siguió una ruta que consta de dos etapas. En la primera etapa, los precursores H<sub>2</sub>P-F y H<sub>2</sub>P-F' (Fig. 4.2) se sintetizaron a partir de mezclas molares con una relación 1:4 de la especie H<sub>2</sub>T(p-COOH)PP y los alcóxidos funcionalizados (AF) 3-amino-propil-trietóxisilano (APTES) y 3-N<sup>1</sup>-(2-aminoetilamino)propil-trimetóxisilano (NAEPTMES), respectivamente. Estas mezclas de reacción se llevaron a cabo en etanol anhidro (como disolvente), en atmósfera de N<sub>2</sub> y a reflujo durante 6 h. En ambos casos, se hizo un seguimiento por espectroscopia de FTIR. Los alcóxidos funcionalizados, APTES y NAEPTMES, se utilizaron para el establecimiento de uniones amida entre los grupos amino de los alcóxidos y los grupos carboxilo de la porfirina, respectivamente.



**Figura 4.2.** Ruta de síntesis para obtener los precursores (a) H<sub>2</sub>P-F, a partir de la especie y H<sub>2</sub>T(p-COOH)PP y el alcóxido funcionalizado APTES; y (b) H<sub>2</sub>P-F', a partir de la especie H<sub>2</sub>T(p-COOH)PP y el alcóxido funcionalizado NAEPTMES.

## 4.2.2. Preparación de los Xerogeles monolíticos órgano modificados

En la segunda etapa de síntesis, las especies precursoras  $H_2P-F$  y  $H_2P-F'$  se hicieron reaccionar, por el método sol gel, con mezclas de trietóxisilano (TEOS) y alguno de los alcóxidos órgano-sustituidos (AOS), tales como, dimetildietóxisilano (dMeDEOS), vinil-trietóxisilano (VyTEOS), etil-trietóxisilano (EtTEOS), alil-trimetóxisilano (AlyTMOS), amil-trietóxisilano (AmTEOS), dodecil-trietóxisilano (DoTEOS), y fenil-trietóxisilano ( $\Phi$ -TEOS) (Fig. 4.3).



**Figura 4.3.** Ruta de síntesis de la unión covalente de la base libre  $H_2T(p-COOH)PP$  con la superficie porosa de matrices de xerogeles de sílice órgano-modificada.  $H_2P-F$  representa al precursor y R representa a los grupos alquilo o arilo provenientes de los alcóxidos órganosustituidos.



La molécula precursora H<sub>2</sub>P-F fue incluida junto con una mezcla molar de H<sub>2</sub>O: TEOS + OSA: HCl: H<sub>2</sub>P-F con la relación 19.6: 1: 10<sup>-3</sup>: 10<sup>-3</sup>-10<sup>-6</sup>, la cual rindió un volumen total final V<sub>f</sub>. En total se obtuvieron diecisiete muestras, catorce de las cuales fueron sintetizadas con sólo el 1% v / V<sub>f</sub> de precursor compuesto AOS con el fin de obtener xerogeles de SiO<sub>2</sub> translúcidos. Se sintetizaron tres muestras de referencia (es decir, sin compuestos AOS): i) Blanco a, muestra de sílice prístina; ii) Blanco-b en la cuál las moléculas de porfirina se encuentran unidas a las paredes de los poros a través del AF APTES (Fig. 4.2a); y iii) Blanco-c, en la cuál las moléculas de porfirina se encuentran unidas a las paredes de los poros a través del AF NAEPTMES (Fig. 4.2b), respectivamente (ver Tabla 4.1).

Las mezclas anteriores se vertieron dentro de celdas de plástico cerradas, y el proceso de gelación se siguió por espectroscopia en la región del UV-Visible. Cuando la etapa de contracción del gel terminó, las muestras se secaron durante tres semanas a temperatura ambiente, después durante tres días a 70 °C, y finalmente durante un día a 125 °C. Las muestras sólidas se caracterizaron por espectroscopia FTIR, en la región de UV-Visible-NIR, <sup>29</sup>Si-RMN, espectroscopia de emisión, Microscopía electrónica de barrido (HRSEM, por sus siglas en inglés) y por adsorción de N<sub>2</sub> a 76 K.

**Tabla 4.1.** Composición de las muestras sintetizadas.

Muestra	AOS	AF	Muestra	AOS	AF
Blanco-a*	-----		7	Φ-TEOS	APTES
Blanco-b*	-----	APTES	8	dMeDEOS	NAEPTMES
Blanco-c*	-----	NAEPTMES	9	EtTEOS	NAEPTMES
1	dMeDEOS	APTES	10	VyTEOS	NAEPTMES
2	EtTEOS	APTES	11	AlyTMOS	NAEPTMES
3	VyTEOS	APTES	12	AmTEOS	NAEPTMES
4	AlyTMOS	APTES	13	DoTEOS	NAEPTMES
5	AmTEOS	APTES	14	Φ-TEOS	NAEPTMES
6	DoTEOS	APTES			

Las anchuras de poro (o diámetros de poro) de la matriz de sílice, que contiene especies macrocíclicas unidas a la red de xerogel, se calcularon por el método NLDFIT aplicado a las curvas de las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> [131-132] suponiendo que las cavidades de los poros son esféricas. Esta especulación se hizo con el fin de realizar un análisis preliminar de las propiedades texturales.

### 4.3. Resultados y discusión

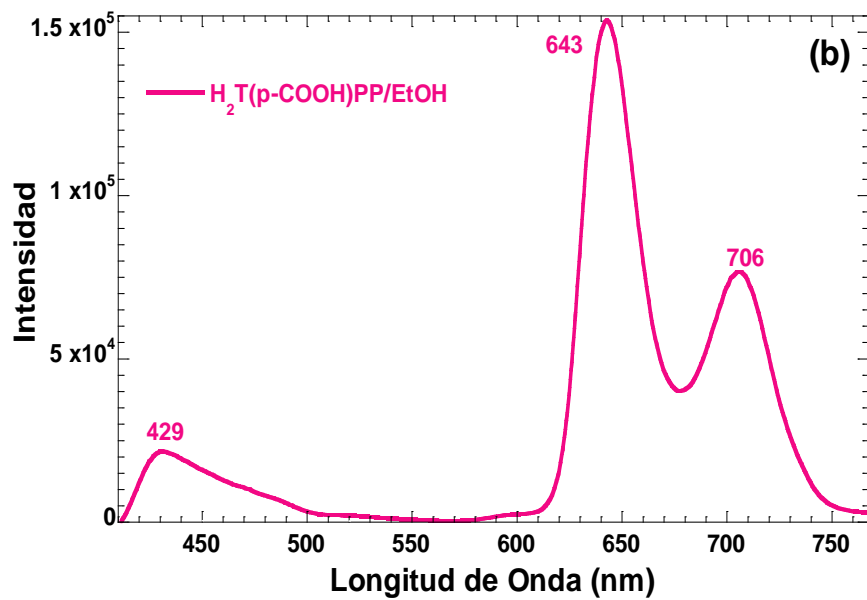
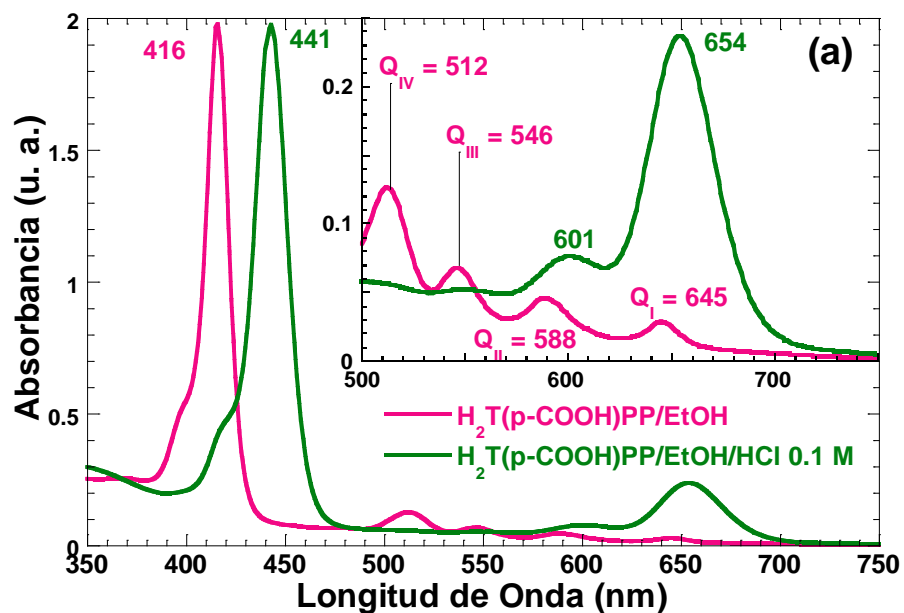
Las transiciones electrónicas de las porfirinas muestran una sensibilidad extrema debida a modificaciones estructurales y cambios en la polaridad del medio ambiente circundante [121,123]. Por esta razón, las absorbancias o emisiones radiadas por estas especies fueron monitoreadas con el fin de analizar el estado físico-químico de las especies atrapadas dentro de los poros de sílice órgano modificada y para inferir las modificaciones estructurales de dichas especies en términos de la polaridad que les rodea. Las transiciones electrónicas de las porfirinas libres se atribuyen a absorciones  $\pi-\pi^*$ , siendo la banda de Soret la más intensa, observable en el intervalo que se extiende desde 410 hasta 440 nm, la cual se asigna a la transición  $a_{2u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$  con la intervención de los pares de electrones libres de los átomos de nitrógeno pirrólicos. Las bandas Q ( $Q_{IV}$  a  $Q_I$ ), observadas en el intervalo de 500 a 700 nm son asignadas a las transiciones  $a_{1u}, a_{2u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$  debidas a la transferencia de carga de los carbonos de pirrol a otros átomos del macrociclo y a un acoplamiento vibracional [133, 134]. Estas bandas están débilmente influenciadas por la presencia de grupos periféricos en las porfirinas sustituidas.

En el espectro de absorción en la región UV-Visible de la porfirina H<sub>2</sub>T(p-COOH)PP (Fig. 4.4) sintetizada se pueden observar las bandas características de la base libre en solución. En dicho espectro, la banda de Soret se observa a 416 nm, mientras que las bandas Q aparecen en 512, 446, 588, y 645 nm,

respectivamente (Fig. 4.4a). Sin embargo, bajo condiciones ácidas, la banda de Soret es desplazada al rojo a 441 nm y las bandas  $Q_{II}$  y  $Q_I$  aparecen en 601 y 654 nm, respectivamente. Este segundo patrón de señales se debe a la formación de la especie dicatiónica protonada,  $H_4T(p-COOH)PP$ , cuya existencia se evidencia por un cambio de color de la solución, de marrón a verde.

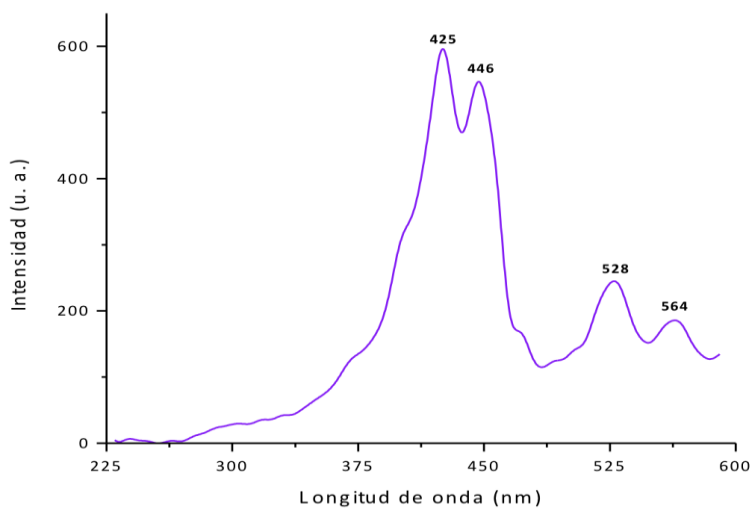
Como se mencionó en la introducción, muchas bases libres de metal de porfirinas despliegan una intensa fluorescencia en la región roja del espectro visible. En el espectro de fluorescencia (Fig. 4.4b) de la especie  $H_2T(p-COOH)PP$  en solución se observaron dos bandas a lo largo de la región roja, en 641 y 706 nm.

Las propiedades de estabilidad y luminiscentes de los macrociclos tetrapirrólicos, atrapados dentro de matrices de óxidos metálicos mediante el método sol-gel, se conservan mejor cuando estas especies se unen covalentemente a la red porosa (ir al capítulo anterior). Estas uniones químicas se pueden establecer utilizando alcóxidos funcionalizados, pero resultan insuficientes debido a que prevalece cierto grado de inhibición de la fluorescencia provocada por las interacciones entre las moléculas del macrociclo y los grupos  $-SiOH$  [93]. Por lo tanto, como se probó en el capítulo anterior, al establecer uniones covalentes con la red en combinación con la modulación de la polaridad (dentro de los poros y alrededor de las especies atrapadas) se evitan con mayor eficacia las interacciones porfirina-grupos  $-SiOH$ . Dicha modulación de la polaridad es propiciada por la sustitución de los grupos  $-SiOH$  por grupos  $Si-R$ , en donde R representa un grupo alquilo o arilo provenientes de alcóxidos órganosustituidos (AOS) [9, 95,135].



**Figura 4.4.** a) Espectros de absorción en la región UV-Visible de la especie  $H_2T(p-COOH)PP$  en etanol (en rosa) y en medio ácido (en verde). (b) Espectro de fluorescencia ( $\lambda_{ex} = 420$  nm) de la especie  $H_2T(p-COOH)PP$  a 25 °C.

En la parte experimental de este capítulo, se mencionó que fueron sintetizados dos tipos de precursores: i) **H<sub>2</sub>P-F**: obtenido a partir de la formación de un grupo *amido* generado por la reacción de los grupos carboxilo (-COOH) de la especie H<sub>2</sub>T(p-COOH)PP y los grupos amino (-NH<sub>2</sub>) del APTES, y ii) **H<sub>2</sub>P-F'**: obtenido a partir de la formación de un grupo *amido* generado por la reacción de los grupos carboxilo (-COOH) de la especie H<sub>2</sub>T(p-COOH)PP y los grupos *amino* (-NH<sub>2</sub>) del NAEPTMES (Fig. 4.2).



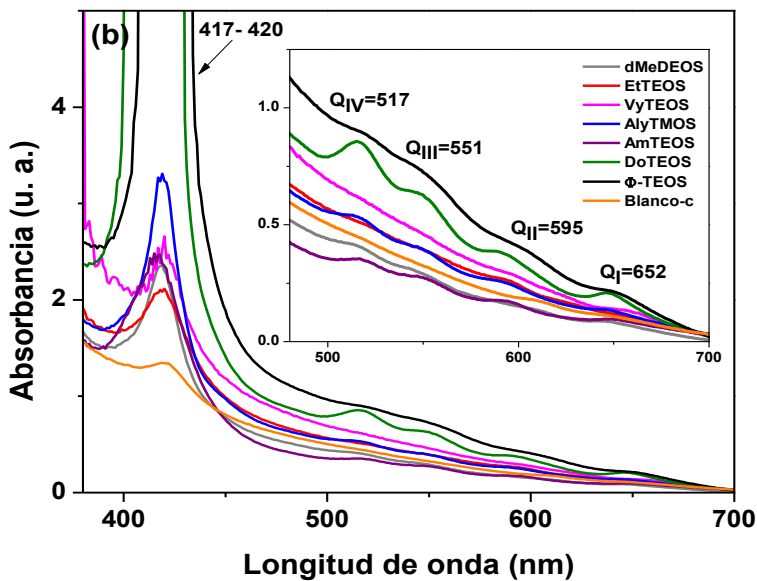
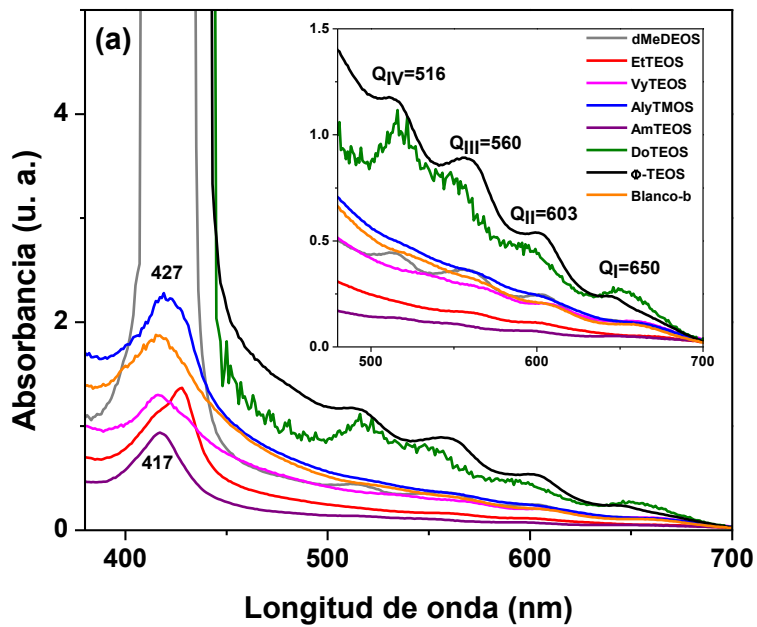
**Figura 4.5.** Espectro de excitación de la muestra AmTEOS/NAEPTMES, con la base libre **H<sub>2</sub>T(p-COOH)PP** unida covalentemente a la matriz de sílice órgano modificada ( $\lambda_{\text{ex}}= 660$ ).

En los espectros de absorción en la región UV-Visible del conjunto de muestras en las que APTES (Fig. 4.6a) se utilizó como puente para establecer las conexiones entre el macrociclo y la sílice órgano-modificada, se pueden observar las bandas Q (con los subíndices I, II, III y IV) características alrededor de 516, 560, 603 y 650 nm. En estos espectros, las bandas de Soret aparecen a diferentes absorbancias y alrededor de 417 nm. El patrón de señales observadas en todos los casos se puede asociar con la base libre estable de H<sub>2</sub>T(p-COOH)PP inmersa en

un medio sólido. Por otra parte, la gran diferencia de absorbancia de las bandas que presentan todas las muestras entre sí sólo pueden estar asociada a la existencia de un entorno físico-químico diferente alrededor del macrociclo atrapado, concretamente, a la identidad de las cadenas orgánicas unidas a la red, cuya fuente son los alcóxidos órgano-sustituídos. En este conjunto de muestras, la absorbancia de las bandas de Soret sigue la siguiente secuencia: *fenilo*> *dodecilo*> Blanco-b> *alilo*> *metilo*> *acetato*> *vinilo*> *amilo*.

En el caso de las muestras sintetizadas usando NAEPTMES como molécula puente ( $H_2P -F'$ ), los espectros de absorción en la región UV-Visible presentan bandas de Soret alrededor de 417-420 nm y las bandas Q (IV a I) en 517, 551, 595 y 652 nm, respectivamente. En todos los casos el patrón de señales puede estar asociado con la existencia de bases libres de  $H_2T(p-COOH)PP$  estables (no protonadas), esto se comprueba con el hecho de que la banda  $Q_I$  en todos los casos no aumentó en absorbancia, como señal de protonación. La absorbancia mostrada por las bandas en éste segundo conjunto de muestras siguió la siguiente secuencia: *fenilo*> *dodecilo*> *alilo*> *vinilo*> *amilo*> blanco-c> *acetato*> *metilo*.

Tanto con las muestras sintetizadas con APTES, como con NAEPTMES se obtuvieron xerogeles traslúcidos, y algunos de ellos presentaron una coloración un poco amarillenta, y en general no presentaron señales visibles de precipitados o heterogeneidades. Dado que todas las muestras se sintetizaron a partir de la misma relación molar, las diferencias observadas en los espectros de absorción de un mismo grupo se puede asociar a la existencia de los distintos grupos orgánicos en cada muestra sólida. Así mismo, al realizar un análisis comparativo entre los dos grupos, se observa cierta influencia en la intensidad de las bandas de absorción en la región UV-Visible por parte de los alcóxidos funcionalizados, esto es evidente al establecer un orden decreciente de las absorbancia de las muestras.



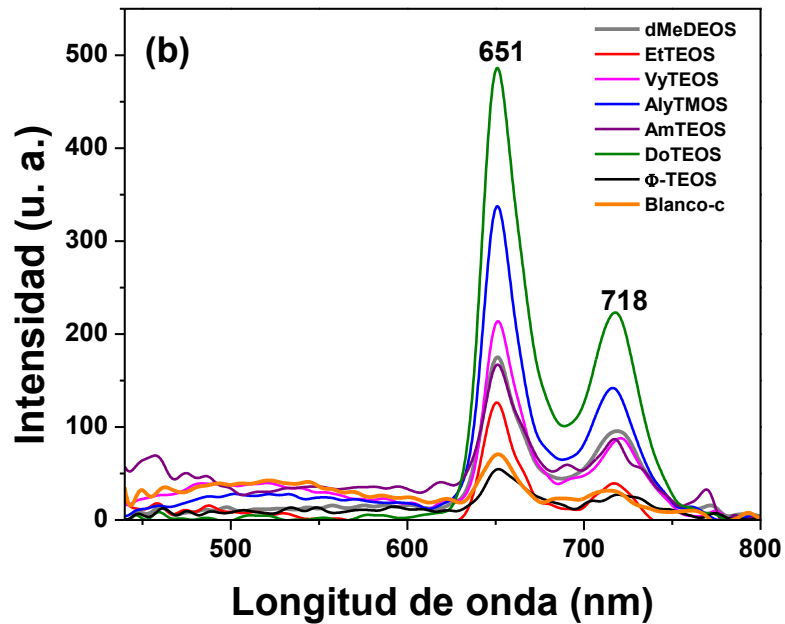
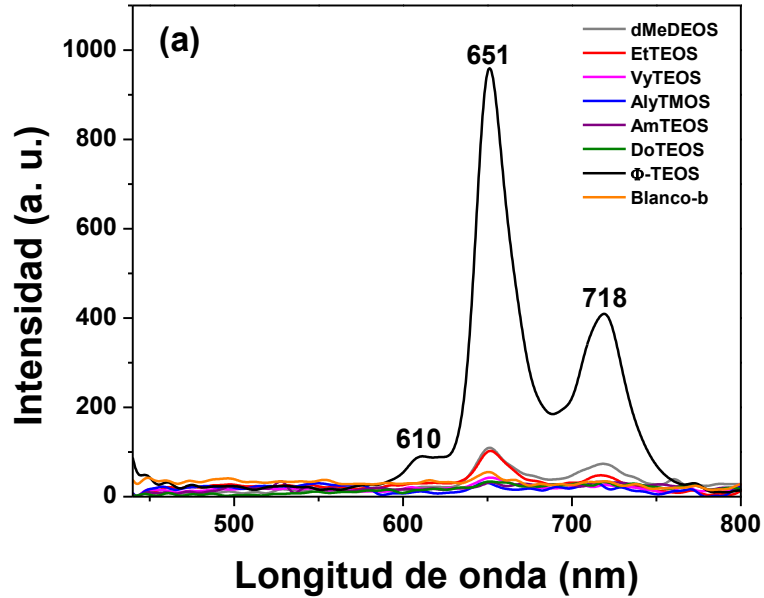
**Figura 4.6.** Espectros de absorción, en la región UV-Visible, de la especie  $H_2T(p-COOH)PP$  covalentemente unida (a través de (a) APTES o (b) NAEPTMES) a la superficie porosa de xerogeles de sílice órgano-modificado con grupos orgánicos provenientes del uso de una cantidad equivalente al 1%  $v/V_f$  de AOS.

En los espectros de fluorescencia de los xerogeles de sílice órgano-modificado, que contienen la especie  $H_2T(p\text{-COOH})PP$  unida mediante el uso de APTES ( $H_2P\text{-F}$ ), aparecen dos bandas principales en 651 y 718 nm (Fig. 6a). Estas bandas se observan desplazadas al rojo con respecto a las observadas en los espectros de la especie  $H_2T(p\text{-COOH})PP$  en solución (es decir, a 643 y 706 nm en la Fig. 4.4b.). Esto se debe probablemente a la presencia del APTES como sustituyente periférico de la especie  $H_2T(p\text{-COOH})PP$ .

También se observa una diferencia drástica de la intensidad de la muestra modificada con grupos fenilo ( $\Phi\text{-TEOS}$ ) con las del resto. Esta diferencia se atribuye a las interacciones del macrociclo de porfirina con los grupos *fenilo* de las paredes de los poros, o bien, al ambiente químico generado por los grupos *fenilo* en el interior de los poros, los cuales inducen una polaridad inferior. Lo mismo se puede concluir para las muestras modificadas con grupos *metilo* y/o *etilo*. Por lo tanto, se puede concluir que una polaridad baja, facilita la ocurrencia del proceso de emisión de la porfirina  $H_2T(p\text{-COOH})PP$ .

Las mismas dos bandas mencionadas anteriormente, se observaron a 651 y 718 nm en los espectros de fluorescencia de los xerogeles finales con la especie  $H_2T(p\text{-COOH})PP$  unida a las paredes de los poros de sílice órgano-modificado mediante puentes más largos derivados del uso de NAEPTMES ( $H_2P\text{-F}'$ , Fig. 4.7b). Como se mencionó antes, la existencia de estos grupos orgánicos en la superficie interna de los poros, formados alrededor de la porfirina unida, induce una menor polaridad en el interior de ellos, lo cual facilita la ocurrencia del proceso de fluorescencia del macrociclo. Las intensidades de fluorescencia más altas se observaron en las matrices órgano-modificadas con grupos *dodecilo* (DoTEOS), *alilo* (AllyTMOS), *vinilo* (VyTEOS), y *metilo* (dMeDEOS).





**Figura 4.7.** (a) Espectros de fluorescencia ( $\lambda_{exc} = 420$  nm) de la especie  $H_2T(p-COOH)PP$  unida covalentemente a través APTES o (b) NAEPTMES, a la superficie porosa de sílice órgano-modificada con grupos orgánicos provenientes del uso de una cantidad equivalente al 1%  $v/V_f$  de AOS.

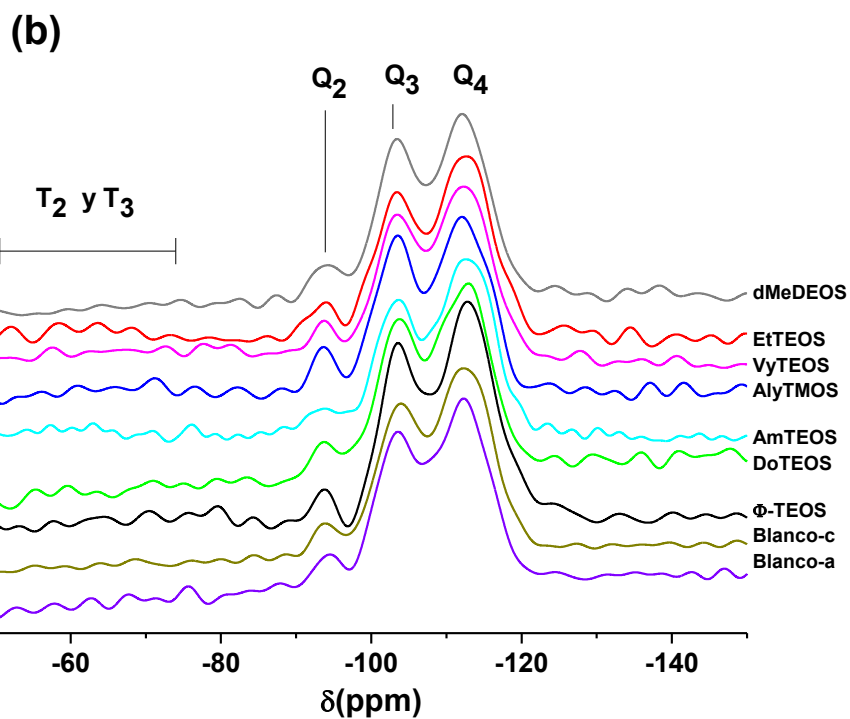
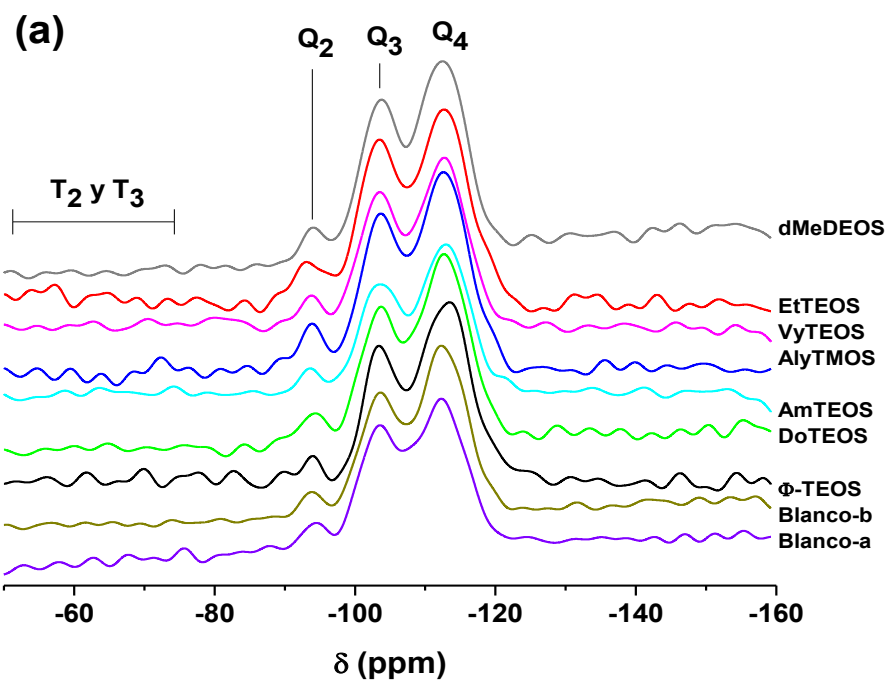
Al comparar los dos conjuntos de muestras, se observó que cuando se establecieron uniones cortas, creadas a partir de APTES, los mejores resultados ocurrieron en presencia de sustituyentes orgánicos tales como: grupos *fenilo*, *metilo* o *etilo*. Por su parte, cuando se establecieron las uniones largas, creadas a partir de NAEPTMES, los mejores resultados se presentaron en presencia de cadenas más largas, tales como *dodecilo* o aquellas con dobles enlaces. Debido a su tamaño, los grupos metilo no representan gran interacción con el macrociclo de porfirina en el interior de los poros de sílice. Del mismo modo, cadenas cortas, tales como el etilo, vinilo o alilo podrían permanecer relativamente cerca del macrociclo. Sin embargo, las cadenas más largas, como los grupos *dodecilo*, y por su parte los grupos *fenilo*, pueden estar interactuando fuertemente con el sistema conjugado de la porfirina por encontrarse más cerca de él. Estas observaciones sugieren que la proximidad, la localización, y la identidad de estos grupos, unidos a las paredes de los poros de la sílice, inducen un entorno fisicoquímico alrededor del macrociclo que facilita la ocurrencia de las emisiones de fluorescencia de la porfirina, de forma similar a como la porfirina  $H_2T(p-COOH)PP$  lo hace en solución.

Para comprobar la existencia de grupos *alquilo* o *arilo* unidos a la estructura de la sílice se realizó un análisis con espectroscopia de RMN de  $^{29}Si$ . Estos grupos son representados por las bandas "T" [108]. Además, este tipo de estudios pueden proporcionar información con respecto a la conformación estructural de los materiales sintetizado en función de las bandas Q presentes en los espectros [136, 137].

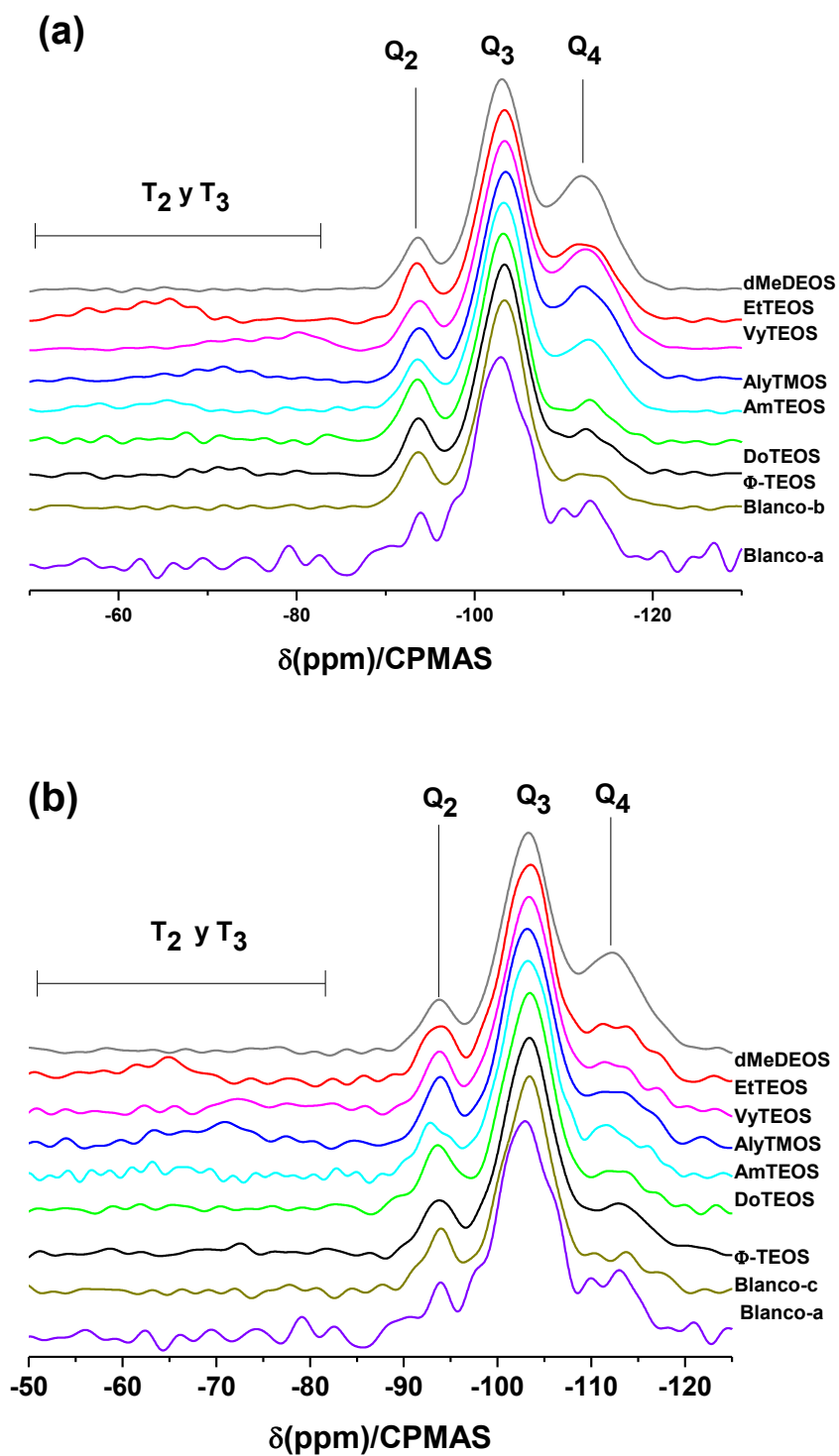
En los espectros de RMN de  $^{29}Si$  obtenidos con el método de polarización directa con desacoplamiento de alta potencia (HPDEC) (Fig. 4.8) se observan preferentemente las señales de las bandas Q ( $Q_2$ ,  $Q_3$  y  $Q_4$ ) ubicadas entre -88 y -110 ppm. De manera cualitativa, se observa que en ambos sistemas existe un grado de condensación similar, así como una población parecida de grupos *silanol* (-SiOH),  $Si(OH)_2$  y *siloxano* (-O-Si-O-), o átomos integrados a la matriz de sílice. Dicho de otra manera, las muestra presentan en su mayoría poblaciones de átomos de silicio con un alto grado de condensación, asociadas sobre todo a las

bandas  $Q_4$  ( $Si(O^-)_4$ ), y  $Q_3$  ( $-SiOH$ ), prevaleciendo la población de átomos de silicio totalmente integrados a la matriz de sílice debido a una completa condensación de grupos *hidroxilo* ( $Q_4$ ). Cabe resaltar que en ambos conjuntos de muestras, las que presentaron un mayor grado de condensación fueron las dMeDEOS y  $\Phi$ -TEOS.

Como se puede observar, los espectros obtenidos por el método HPDEC, sugieren que la mayor parte de las muestras están completamente condensadas, y/o, las concentraciones de átomos de silicio "residuales" y de átomos de silicio unidos a grupos *alquilo* o *arilo* son muy bajas lo que provoca incluso que no sean detectados por RMN. Esto explica que, aunque fueron detectadas en el análisis por NIR, no se observan bandas asociadas a grupos *alquilo* o *arilo* (bandas T) en la mayoría de los espectros de RMN, Esto se debe, probablemente a que la concentración de AOS añadida es del 1.0% respecto al volumen de mezcla gelante ( $V_f$ ). Aunado a esto, desafortunadamente, los experimentos con CPMAS no permite hacer evaluaciones cuantitativas, por lo que resulta difícil estimar la cantidad de silicio no integrado totalmente a la matriz en cada una de las muestra. Todo lo anterior sugiere que la presencia de los alcóxidos AOS tiene sólo un ligero efecto sobre el curso de las reacciones de hidrólisis y condensación, las cuales siguen un curso tal que permiten un alto grado de consolidación de la matriz de sílice, como lo evidencia la preponderancia en intensidad de las señales  $Q_4$  y  $Q_3$  en la mayoría de las muestras.

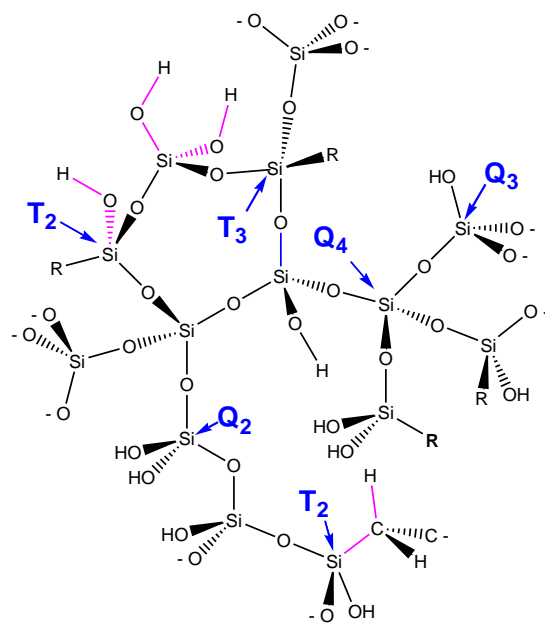


**Figura 4.8.** Espectros de  $^{29}\text{Si}$  RMN directa con desacoplamiento de alta potencia (HPDEC) de los conjuntos de muestras sintetizados con APTES (a) y NAEPTMES (b), la especie  $\text{H}_2\text{T}(\rho\text{-COOH})\text{PP}$  unida covalentemente a la superficie porosa de sílice órgano modificada con grupos orgánicos provenientes del uso de una cantidad equivalente al 1% v/V<sub>i</sub> de AOS.



**Figura 4.9.** Espectros de  $^{29}\text{Si}$   $\{^1\text{H}\}$  RMN por el método de polarización cruzada y giro al ángulo mágico (CPMAS) de los conjuntos de muestras sintetizados con APTES (a) y NAEPTMES (b).

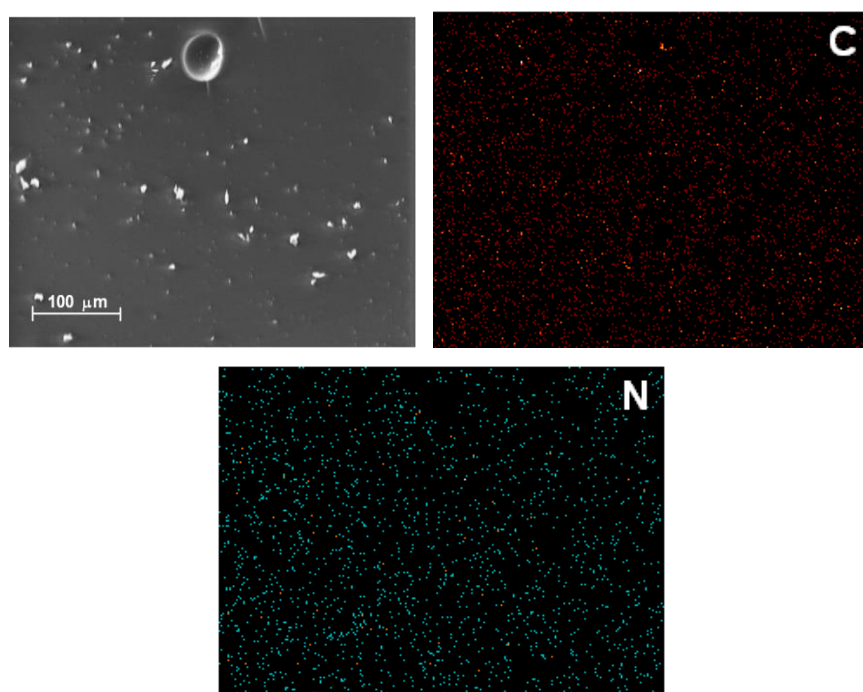
Debido a que el método CPMAS permite ver átomos de silicio que interaccionan a incluso dos enlaces de distancia con núcleos de hidrógeno ( $^1\text{H}$ ) (ver en la Fig. 4.10, enlaces en color rosa), subestima aquellos núcleos de silicio que no están próximos a protones ( $^1\text{H}$ ), como serían los grupos siloxano (O-Si-O) evidenciados por las bandas  $Q_4$ . Por lo anterior, es de esperarse que los espectros no presentaran bandas  $Q_4$ , correspondientes a grupos *siloxano*, sin embargo se observa una pequeña señal atribuible a núcleos tipo  $Q_4$  próximos a otros núcleos de silicio con grupos *hidroxilo*, *alquilo*, *arilo* o *alcoxi* remanentes, preferentemente localizados en poros muy pequeños o próximos a ramificaciones. Por tal situación, probablemente, se observa una mayor intensidad de banda  $Q_4$  en los espectros de las muestras dMeDEOS y VyTEOS y AlyTMOS, es decir aquellos substratos en los que los grupos orgánicos adheridos son más pequeños. Adicionalmente, por el método CPMAS es posible observar, aunque pequeñas y en la región de los -50 a -80 ppm, las señales asociadas a grupos T en las muestras EtTEOS, VyTEOS, AlyTMOS, AmTEOS y  $\Phi$ -TEOS. Nuevamente, tal situación es asociada a la existencia de núcleos de silicio unidos a cadenas orgánicas pequeñas (Si-C-H), lo que probaría su existencia en la matriz de sílice total.



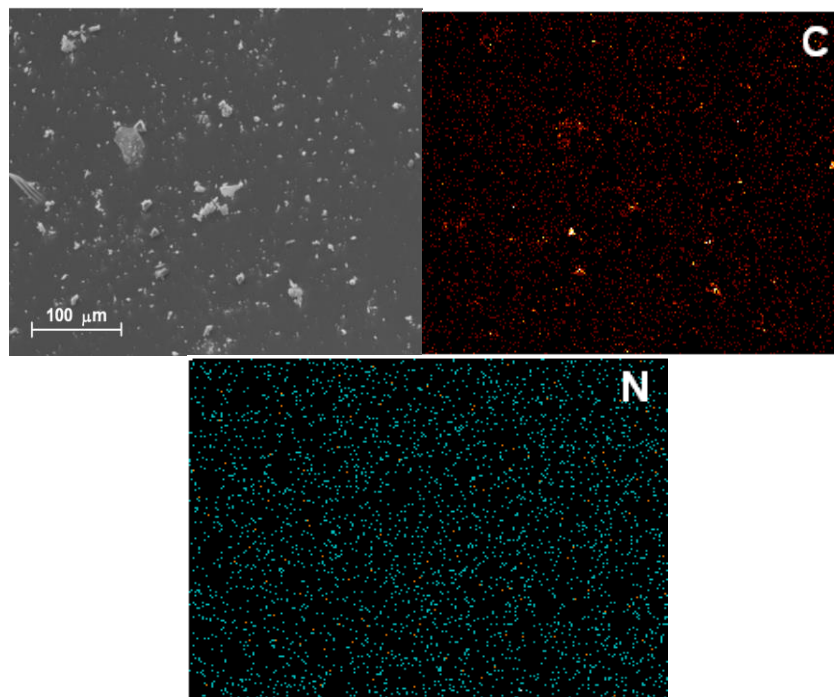
**Figura 4.10.** Situación hipotética de núcleos de silicio en la proximidad de grupos *hidroxilo*, *alquilo* o *arilo* (R), donde -O = Si-O-S.

Analizando los espectros de los dos grupos de muestras obtenidos por los métodos HPDEC y CPMAS, se puede concluir que: i) Presentan un alto grado de condensación, y ii) La presencia de grupos orgánicos (alquilo o arilo) no modifican de manera significativa la estructura de los xerogeles de SiO<sub>2</sub>.

Por su simplicidad, la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) fue empleada para visualizar el aspecto de las muestras que presentaron los mejores espectros de absorción y de emisión. Por cuestiones de tiempo y disponibilidad del equipo, los análisis para el resto de las muestras no fueron requeridos.



**Figura 4.11.** Imagen SEM e imágenes EDS de carbono (C) y nitrógeno (N) de los xerogeles con la especie H<sub>2</sub>T(*p*-COOH)PP unida covalentemente, a través de APTES, a la superficie porosa de sílice órgano-modificada con grupos fenilo.



**Figura 4.12.** Imagen SEM e imagen EDS de carbono (C) y nitrógeno (N) de los xerogeles con la especie  $H_2T(p-COOH)PP$  unida covalentemente, a través de NAEPTMES, a la superficie porosa de sílice órgano-modificada con grupos dodecilo.

Las dos muestras elegidas fueron aquellas en las que la especie  $H_2T(p-COOH)PP$  fue unida covalentemente: i) por medio de APTES ( $H_2P-APTES$ , Fig. 4.11) a una matriz de  $SiO_2$  modificado con grupos fenilo ( $\Phi-TEOS$ ), y ii) por medio de NAEPTMES ( $H_2P-NAEPTMES$ , Fig. 4.12), a una matriz de  $SiO_2$  modificada con grupos *dodecilo* (DoTEOS). En ambos casos, las imágenes SEM revelan superficies relativamente lisas, sin proporcionar más detalles de textura. Además, estas muestras presentan una distribución homogénea de átomos de carbono y nitrógeno que puede estar asociada con la presencia de los grupos orgánicos unidos a la red de sílice y con la especie  $H_2T(p-COOH)PP$  atrapada.

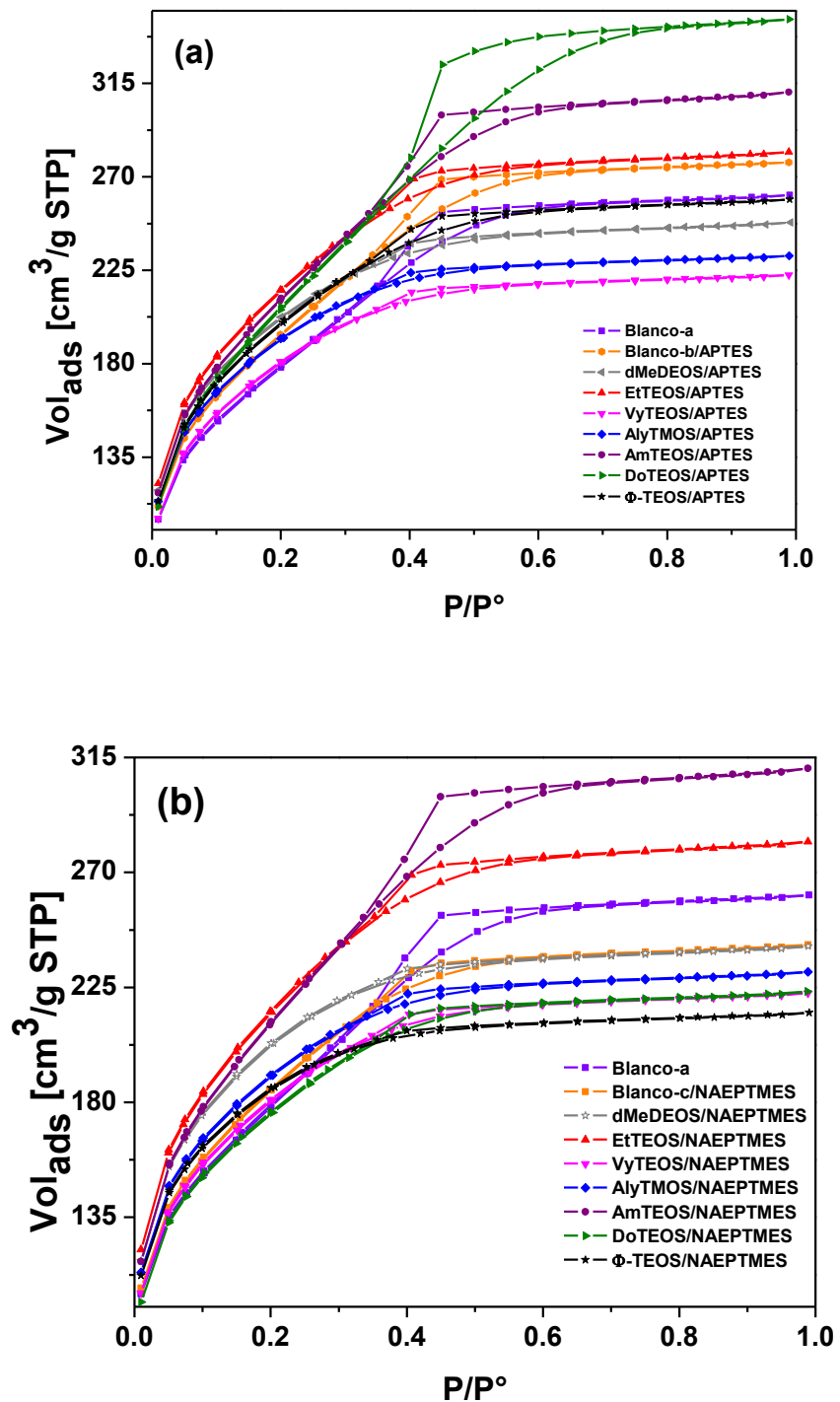
Los análisis de absorción y desorción de  $N_2$  a 76 K se llevaron a cabo con el fin de determinar las características texturales de las matrices de sílice órgano-modificado. Además, estos parámetros pueden ayudar a dilucidar la situación hipotética de la especie  $H_2T(p-COOH)PP$  unida a la de matriz de sílice a través de APTES o NAEPTMES. Las isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$ , que ambos



conjuntos de muestras (Fig. 4.13a y 4.13b) presentan, son isothermas tipo IV [131,132] con ciclos de histéresis H3 [139], de acuerdo a la clasificación de la IUPAC. El ciclo de histéresis estrecho que se observa para la mayoría de los casos, sugiere que tanto la condensación y la evaporación de las moléculas de  $N_2$  se producen fácilmente sin la intervención de fenómenos cooperativos o bloqueo poros.

Sin embargo, en el caso de las muestras APTES/DoTEOS, APTES/ AmTEOS (Fig. 4.13a), y Blanco-b (sin AOS), el ciclo de histéresis fue más amplio. Una situación similar se observó en el caso de las muestras NAEPTMES/AmTEOS, NAEPTMES/EtTEOS y Blanco-a (también sin AOS) (Fig. 13b). Esta situación puede atribuirse a un proceso de desorción complicado debido a la existencia de cuellos estrechos de interconexión de poros en la red. Todo esto significa que las muestras mencionadas presenta posibles efectos de bloqueo de poros.

En ambos conjuntos de muestras la capacidad total de adsorción difiere de la observada para la muestra prístina de sílice (Blanco-a), Blanco-b y Blanco-c, respectivamente. En general, todas las muestras presentaron diferentes valores de volumen total de poros. Estas diferencias sugieren que la existencia y la identidad de los grupos alquilo o arilo, presentes en la red de poros, modifican la capacidad de adsorción total de los xerogeles (calculada a partir de la meseta superior de las isothermas de sorción). Este efecto podría ser atribuido a las interacciones repulsivas o atractivas entre las moléculas de porfirina y los grupos alquilo o arilo que modifican las paredes de los poros. Dichas interacciones inducen la expansión o contracción de la cavidad de los poros formados alrededor de las moléculas de porfirina durante el proceso de consolidación de la matriz.

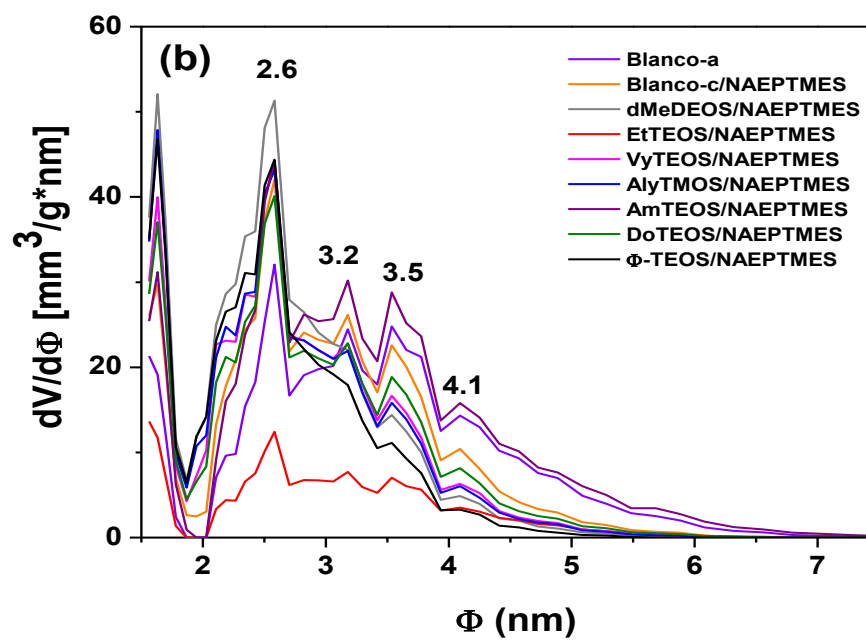
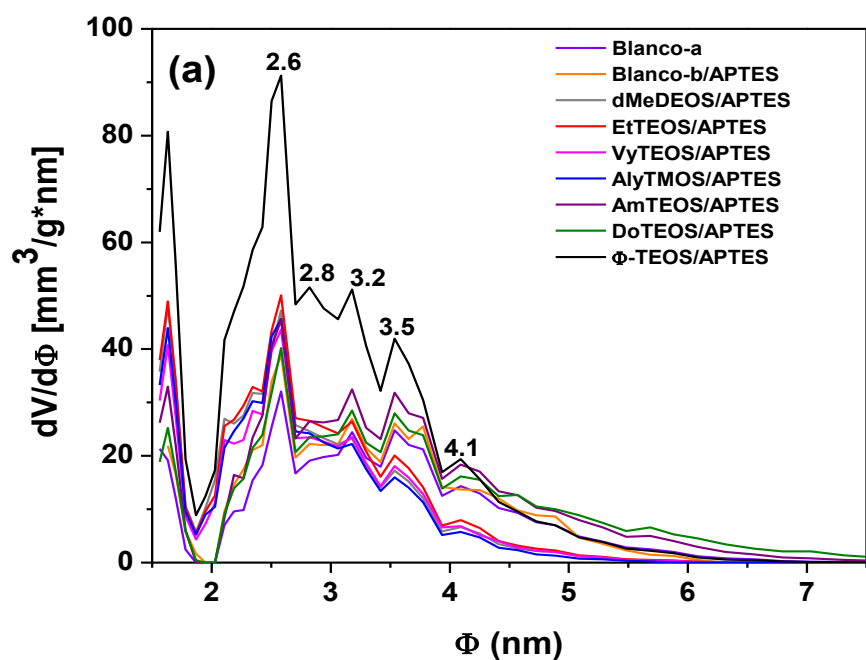


**Figura 4.13.** Isothermas de adsorción  $N_2$  a 76K de las matrices de sílice órgano-modificadas que incluyen a la especie  $H_2T(p-COOH)PP$  unidas de manera covalente a las paredes a través de APTES (a) o NAEPTMES (b).

A partir de la curva de adsorción límite, y asumiendo que las cavidades de los poros son esféricas, se calculó la distribución de tamaño de poro (DTP) de todas las muestras. Interesantes observaciones se pueden hacer sobre estos resultados DTP, partiendo del hecho de que las formas de todas estas curvas resultaron ser similares entre sí. Se observa que todas las isothermas presentan una población de poros con un diámetro alrededor de 2.6 nm, la cual es representada por el pico más intenso de ambas gráficas (Fig. 4.14).

Observando los patrones de las gráficas puede inferirse que las muestras constan de moléculas de porfirina atrapadas en una matriz de xerogel, dentro de poros de diferentes diámetros que se extienden hasta un valor de 7.0 nm, aproximadamente (Fig. 4.14). Con base en estos gráficos se determinó que, del conjunto de xerogeles sintetizados con APTES, quienes obtuvieron los diámetros de poro más grandes fueron los casos:  $\Phi$ -TEOS, EtTEOS, y Blanco-b. Así mismo, del conjunto xerogeles sintetizados con NAEPTMES, quienes obtuvieron diámetros de poro mayores fueron las muestras dMeDEOS, AlyTMOS y Blanco-c. Curiosamente, la fluorescencia más intensa se observó en sistemas en donde la molécula de porfirina fue unida a través de APTES a una matriz de SiO<sub>2</sub> modificada con grupos fenilo (APTES/ $\Phi$ -TEOS). En cambio, al usar NAEPTMES, los mejores resultados se obtuvieron cuando una matriz de SiO<sub>2</sub> se modificó con grupos *dodecilo* (NAEPTMES/DoTEOS) o *alilo* (NAEPTMES/AlyTMOS).

Una vez más, tomando en cuenta que todas las muestras fueron sintetizadas por medio de la misma mezcla molar, las diferencias mencionadas anteriormente sólo pueden asociarse a la presencia de los grupos alquilo o arilo que modifican la matriz y que provienen de los compuestos AOS involucrados en la preparación.



**Figura 4.14.** Distribución de tamaño de poro (DTM) calculado, asumiendo poros esféricos, de las isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  de los xerogeles de sílice órgano-modificada con la especie  $\text{H}_2\text{T}(\rho\text{-COOH})\text{PP}$  covalentemente unida usando como puente a (a) APTES o (b) NAEPTMES.

El diámetro medio de poro ( $\Phi$ ) y el área de la superficie específica de cada muestra se calcularon a partir del tratamiento correspondiente de las isothermas de  $N_2$  (Tabla 4.2). En ambos conjuntos de muestras, la presencia de la porfirina atrapada y de los grupos alquilo o arilo inducen la creación de áreas superficiales específicas mayores que los determinados en la red de sílice prístina (en blanco-a). Los diámetros de poro promedio ( $\Phi$ ) determinados para las muestras Blanco-a y Blanco-b fueron similares entre sí. Los diámetros de las cavidades de  $SiO_2$  formadas alrededor de la especie  $H_2T(p-COOH)PP$  variaron de 2.55 nm a 3.70 nm. En el caso particular de las muestras sintetizadas con APTES, la existencia de grupos *dodecilo* ( $\Phi_{DoTEOS} = 3.70$  nm) o *amilo* ( $\Phi_{AmTEOS} = 3.42$  nm) induce la creación de tamaños de poros más grandes si se comparan con los obtenidos en las muestras Blanco-a o Blanco-b. Este evento podría atribuirse a las interacciones repulsivas entre las cadenas orgánicas largas y la porfirina atrapada.

**Tabla 4.2.** Áreas superficiales específicas y diámetros de poros promedio ( $\Phi$ ) de xerogeles de sílice órgano-modificada en los cuales las especies  $H_2T(p-COOH)PP$  están covalentemente unidas mediante moléculas de APTES o NAEPTMES.

Muestra	APTES			NAEPTMES		
	Área superficial específica ( $m^2/g$ )	Volumen de poro total ( $cm^3/g$ )	Diámetro de poro promedio, $\Phi$ (nm)	Área superficial específica ( $m^2/g$ )	Volumen de poro total ( $cm^3/g$ )	Diámetro de poro promedio, $\Phi$ (nm)
Blanco-a*	544.0	0.331	3.36	---	---	---
Blanco-b*	686.3	0.430	3.29	---	---	---
Blanco-c*	---	---	---	643.9	0.37	2.96
dMeDEOS	700.4	0.380	2.71	703.3	0.37	2.62
EtTEOS	775.1	0.425	2.75	763.6	0.44	2.93
VyTEOS	623.9	0.353	2.77	634.4	0.34	2.74
AlyTMOS	668.0	0.360	2.69	662.7	0.36	2.68
AmTEOS	804.3	0.539	3.42	751.8	0.48	2.93
DoTEOS	745.7	0.530	3.70	619.5	0.34	2.83
$\Phi$ -TEOS	675.7	0.400	2.90	657.4	0.33	2.55

- El Blanco-a no incluye a la especie  $H_2T(p-COOH)PP$  ni AOS. Las muestras Blanco-b y Blanco-c fueron sintetizadas sin AOS, y se usaron APTES y NAEPTMES como moléculas de unión, respectivamente.

Los diámetros de poro más pequeños se determinaron para aquellas muestras modificadas con cadenas orgánicas cortas, tales como grupos metilo o etilo, o cadenas que incluyen dobles enlaces tales como los grupos vinilo, alilo o fenilo. Esto puede atribuirse a que la cercanía de estos grupos con el anillo de la porfirina provoca interacciones atractivas del tipo van der Waals entre los dobles enlaces de las especies involucradas.

En contra del resultado esperado, el cual consistía en generar diámetros de poros mayores con la formación de puentes más largos utilizando NAEPTMES, se generaron tamaños de diámetro menores cuando se utilizó NAEPTMES para fijar la porfirina a la red en presencia, o en ausencia, de otros grupos orgánicos unidos a la superficie de los poros. Esto se puede observar en la tabla 4.2, al comparar dos muestras modificadas con el mismo tipo de grupo orgánico pero con distinto precursor, por ejemplo, la muestra modificada con el AOS DoTEOS presenta un diámetro de poro promedio mayor cuando se utiliza APTES como unión que cuando se utiliza NAEPTMES, fenómeno que se repite en la mayoría de los casos. En este último conjunto de muestras, el uso de NAEPTMES parece que restringe los tamaños de poro (alrededor de 3.00 nm) causando que los grupos orgánicos unidos a la red permanezcan más cerca de la porfirina. Es decir, la creación de uniones más largas no garantiza la formación de grandes cavidades alrededor de la molécula de porfirina. Además, el establecimiento de esos lazos más largos no conduce a la optimización de la intensidad de la fluorescencia, probablemente debido a que disminuye la rigidez de la molécula en general (precursor). Esto también puede ocurrir, ya que al estar estas uniones localizadas en el mismo plano molecular, facilitan la aproximación de grupos -SiOH o grupos orgánicos al centro del macrociclo, provocando a su vez, la inhibición del proceso de emisión.

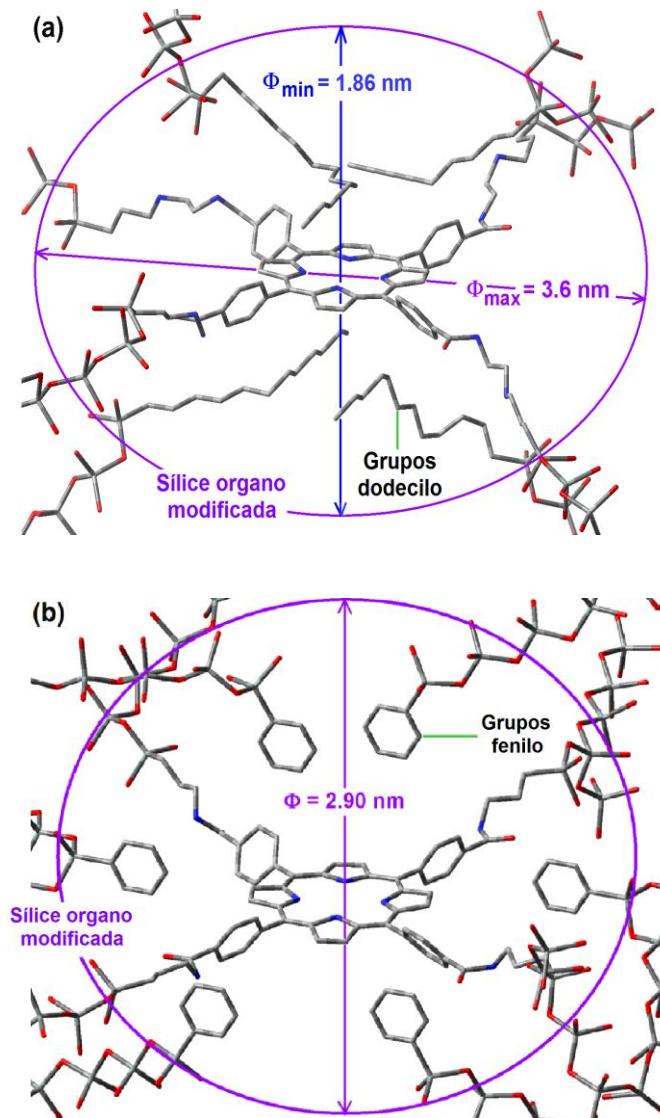
Al usar NAEPTMES como molécula de unión, se observó una mejor emisión de la fluorescencia cuando los grupos *dodecilo* (DoTEOS) o *alilo* (AlyTMOS) modifican la superficie porosa de la red de sílice, cuyo diámetro de poro promedio determinado para dichas muestras fue de 2.83 nm y 2.68, respectivamente. Por lo

que se puede concluir que, a pesar del gran tamaño de las especies precursoras (Fig. 4.2b) y la presencia de cadenas largas, tales como grupos *dodecilo* (DoTEOS) se generan matrices más compactas.

La formación y tamaño de las cavidades alrededor de las especies precursoras atrapadas (es decir, el macrociclo con sus cadenas puente) son determinados en función de su tamaño y de sus interacciones con aquellos grupos capaces de permanecer cerca y orientados hacia ella durante la formación de la matriz de xerogel. Si esto es cierto, los diámetros de poro podrían ser imputados no a una forma esférica, como se plantea en este capítulo, sino a una forma elipsoidal.

En el caso de las muestras sintetizadas con NAEPTMES, el volumen de poro calculado para un diámetro dado ( $\Phi$ ) puede ser también asociado a una cavidad elipsoidal, en la que los semiejes más grandes corresponden a la longitud de las especies precursoras (Fig. 4.2b), Mientras que sus semiejes cortos son determinados por las interacciones atractivas o repulsivas entre los grupos localizados sobre y por debajo del plano molecular. De acuerdo con lo anterior y de manera particular en la muestra DoTEOS (grupos *dodecilo*), el diámetro más largo puede asociarse a la longitud entre dos átomos de silicio en los respectivos precursores ( $\Phi_{\text{máx.}} = 3.6 \text{ nm}$ ). Del mismo modo, el diámetro más corto ( $\Phi_{\text{mín.}}$ ), calculado a partir del volumen asociado a una esfera con un diámetro igual a 2.83 nm (Tabla 4.2), podría ser de 1.75 nm. Dentro de estas cavidades, los grupos *dodecilo* pueden ser localizados en ambos lados del plano molecular (Fig. 4.15a).

Para las muestras en las que la especie  $\text{H}_2\text{T}(p\text{-COOH})\text{PP}$  se unió a las paredes de los poros a través de APTES, la consideración anterior nos conduce a suponer que los poros son más propensos a ser considerados como cavidades esféricas (Fig. 4.15b). Por lo tanto, la optimización de la fluorescencia puede ser resultado de la creación de uniones entre la porfirina y la red de poros junto con la existencia de cadenas orgánicas adecuadas alrededor de la molécula atrapada.



**Figura 4.15.** Estructura hipotética de la cavidad de un poro que contiene a la especie  $\text{H}_2\text{T}(p\text{-COOH})\text{PP}$  covalentemente unida: (a) a través de NAEPTMES a las paredes de los poros de sílice órgano-modificada con grupos *dodecilo* (DoTEOS) y (b) a través de APTES y modificada con grupos fenilo ( $\Phi$ -TEOS).



#### 4.4. Conclusiones del capítulo

Los resultados anteriores, en una primera instancia, indican que la especie que funge como puente entre la porfirina y la matriz porosa determinan el tamaño del poro formado alrededor del precursor ( $H_2P-F$  o  $H_2P-F'$ ); sin embargo, las interacciones repulsivas y atractivas del macrociclo con los grupos orgánicos unidos a las paredes de los poros modulan el tamaño final del poro e inducen un entorno fisicoquímico menos polar en su interior. Algunos grupos tales como fenilo, *dodecilo*, y *alilo* inducen una polaridad más conveniente dentro de los poros, lo cual facilita la ocurrencia de las transiciones electrónicas de la molécula macrocíclica ( $H_2T(p-COOH)P$ ) dentro de la matriz de sílice de forma muy similar a como ocurren en solución.

Todos los resultados mencionados sugieren que las uniones moleculares más largas no garantizan la atenuación de las interacciones entre los grupos de la superficie ( $-SiOH$ ) y el macrociclo atrapado ( $H_2T(p-COOH)PP$ ), las cuales interfieren con la visualización de las transiciones electrónicas de la especie  $H_2T(p-COOH)PP$ . Como se observó, la creación de uniones covalentes que surgen del uso de NAEPTMES como puente produce diámetros de poro más pequeños que los obtenidos con APTES, y al parecer su magnitud se ve limitada, en estos casos, a 3.00 nm. Esto sugiere que, la aparición de interacciones atractivas entre los grupos orgánicos (conectados a la red de sílice) y las regiones centrales de la porfirina inducen la formación de cavidades elipsoidales con el consiguiente efecto de interferencia sobre las transiciones electrónicas de la porfirina atrapada.

Los resultados mostrados en el presente capítulo establecen la posibilidad de optimizar despliegue de las propiedades ópticas que los macrociclos tetrapirrólicos muestran en solución, pero ahora incorporados a sistemas híbridos sólidos que pueden resultar de suma utilidad en aplicaciones tecnológicas en áreas como optoelectrónica, catálisis, medicina o como sensores.

# **CAPÍTULO 5**

## **Conclusiones Generales y Perspectivas**



## 5.1. Conclusiones Generales

Con el fin de aprovechar y preservar las propiedades ópticas y luminiscentes que despliegan las porfirinas en solución, se sintetizaron sistemas con estas especies covalentemente unidas a las paredes de poros de xerogeles de sílice órgano modificada. Los xerogeles monolíticos y translúcidos fueron sintetizados usando relaciones molares  $[19.6:1:10^{-3}:10^{-3}:10^{-6}]$  de  $[H_2O: TEOS + AOS: HCl: Precursor]$ .

Los resultados y análisis demuestran que la metodología desarrollada permite unir covalentemente las bases libres de porfirinas y sus respectivos complejos, de forma estable y monomérica, dentro de los poros de óxidos metálicos; para ello se usaron como modelos la base libre 5,10,15,20-[*tetraquis(p-carboxi)fenilporfirina*]  $\equiv H_2T(p-COOH)PP$  y su complejo de cobalto (CoT(p-COOH)PP).

La absorbancia de las principales bandas en los espectros de absorción en la región UV-Visible de la especie CoT(p-COOH)PP, es dependiente del número de carbonos del grupo *alquilo* unido a la superficie de la paredes de los poros, lo cual sugiere su permanencia cerca de las moléculas de porfirina. Por lo anterior, se inhiben las interferencias causadas por agrupaciones polares como los grupos *silanol* y *siloxano*, y se induce un entorno menos polar (o no polar) alrededor de los macrociclos, facilitando sus transiciones electrónicas. Esta tendencia no se observa en los xerogeles sintetizados con la base libre  $H_2T(p-COOH)PP$  debido, probablemente, a la ausencia del catión central. La presencia catión modifica la naturaleza de las transiciones debido a la participación de los orbitales d del metal.

El diámetro medio de poro, el volumen total de poro, y el área superficial específica de los xerogeles sintetizados con CoT(p-COOH)PP parecen depender de la longitud del grupo *alquilo* o *arilo* unido a la superficie de poro. Sin embargo, las cadenas que incluyen dobles enlaces, como los grupos *vinilo* o *alilo*, inducen la formación de poros más pequeños, debido posiblemente a su baja capacidad para inhibir el acercamiento de las cadenas de *siloxano* a los complejos macrocíclicos y

a que interaccionan fácilmente con el sistema de electrones  $\pi$  de la porfirina. En otras palabras, los dobles enlaces de los grupos vinilo y alilo permanecen en la cercanía del sistema de electrones  $\pi$ , lo cual provoca que al generarse la matriz al alrededor del macrociclo, se formen cavidades más pequeñas.

Por lo tanto, la creación de uniones más largas no garantiza la formación de cavidades grandes alrededor de la porfirina y no conduce a optimizar sus propiedades luminiscentes, en particular, la fluorescencia. Así que, el establecimiento de uniones mediante el uso del alcóxido APTES es suficiente para evitar la aproximación de grupos -SiOH a la porfirina que inhiben el proceso de emisión. En los sistemas con uniones largas de la porfirina a las paredes del poro, mediante el uso del alcóxido NAEPTMES, las interacciones atractivas o repulsivas entre los grupos localizados en las superficie y el macrociclo interfieren con la ocurrencia de sus transiciones electrónicas probablemente por que inducen a la formación de cavidades más bien elipsoidales y así todas las especies presentes en dichas cavidades se mantiene más cerca las unas de las otras.

La presencia de los grupos alquilo en la matriz de sílice fue demostrada por NIR y  $^{29}\text{Si}$ -RMN. Los espectros de  $^{29}\text{Si}$ -RMN/CPMAS mostraron, en todos casos, una población predominante de átomos de Si tipo  $Q_3$  (unidos a un *hidroxilo* y a tres cadenas *siloxano*) y tipo  $Q_4$  (unidos a cuatro cadenas *siloxano*), lo cual sugiere un alto grado de condensación o integración de los núcleos de silicio en la matriz. Debido a la baja concentración de AOS utilizada, la presencia de los grupos orgánicos no modifican significativamente la estructura de los xerogeles finales.

En conjunto con la unión química de las porfirinas, la modificación de la sílice con grupos *alquilo* o *arilo* inducen un ambiente menos polar en las cavidades que se crean alrededor del macrociclos atrapados. Este entorno rígido, combinado con las interacciones repulsivas o atractivas entre la porfirina y las cadenas orgánicas, hacen que las absorbancias y las emisiones del macrociclo ocurran en forma similar a como ocurren en solución, es decir, que las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  sean favorecidas.

Los anteriores resultados sugieren la posibilidad de modificar el tamaño de poro, forma, superficie específica y la polaridad interna, mediante la unión covalente de la especies activas pertinentes que actúen como *templating*; y la modificación de las paredes de los poros con grupos *alquilo* o *arilo* convenientes junto con moléculas macrocíclicas.

La unión covalente de las especies de macrocíclicas y su inmersión en el interior de un ambiente menos polar conlleva a una estrategia satisfactoria para preservar, en un sistema sólido, la absorbancia, la emisión, y otras propiedades físico-químicas interesantes, no sólo las que las porfirinas libres o sus complejos muestran en solución, sino las de otras moléculas activas. La optimización de estas propiedades constituyen un auténtico diseño de cavidades y una garantía para la creación de dispositivos útiles para aplicaciones de vanguardia en óptica, catálisis, sensorización y medicina.

## 5.2. Perspectivas

Para analizar la influencia de los grupos orgánicos en la estructura de la matriz sería conveniente sintetizar xerogeles de sílice órgano modificada con una mayor concentración de AOS de la que fue utilizada.

Como trabajo adicional se podría considerar el asumir que las cavidades de los poros creados alrededor de compuestos tetrapirrólicos atrapados tienen forma elíptica en lugar de esférica y cilíndrica, con el fin de verificar si nuestras conclusiones respecto al tamaño de poro son consistentes.

Con el fin de preservar de manera eficiente otras propiedades físico-químicas interesantes, tanto de las porfirinas libres y sus complejos como las de otras moléculas activas, se plantea la posibilidad de sintetizar xerogeles de óxidos de titanio y zirconio con las especies aquí estudiadas unidas de manera covalente, y de ser posible y/o necesario, también modificar la superficie porosa de estas matrices formadas con grupos orgánicos para modular la polaridad dentro de los poros.

Aunque la metodología aquí descrita se aplicó también en sustratos mesoporosos, como el SBA-15 para su funcionalización con compuestos macrocíclicos tetrapirrólicos, debido al espacio y tiempo, decidimos no incluir los resultados alcanzados. Recomendamos continuar con la optimización de los sistemas que han mostrado potencial como sensores, sistemas catalíticos y generadores de radicales libres.

## Bibliografía

- [1] K. M. Smith, *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Academic Press, New York, **1978**.
- [2] K. Morishige, S. Tomoyasu, G. Iwano, *Langmuir*, **1997**, 13, 5184.
- [3] D. F. Dunbar, S. Brittle, T. H. Richardson, J. Hutchinson, C. A. Hunter, *J. Phys. Chem. B*, **2010**, 114, 11697.
- [4] L. Feng, C. J. Musto, J. W. Kemling, S. H. Lim, W. Zhong, K. S. Suslick, *Anal. Chem.*, **2010**, 82, 9433.
- [5] K. S. Suslick, N. A. Rakow, A. Sen, *Tetrahedron*, **2004**, 60, 11133.
- [6] J. L. Soret, *Comptes rendus de l'Académie des sciences* **1883**, 97, 1269.
- [7] K. M. Smith, *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Academic Press, New York, **1978**.
- [8] D. Dolphin, "The Porphyrins, Physical Chemistry", Part A and B, Ed. Academic Press, New York, **1979**.
- [9] P. Hambright, *Coord. Chem. Rev.*, **1971**, 6, 247.
- [10] J. L. Hoard, *Science*, **1971**, 174, 1295.
- [11] H. Fischer, A. Stern, *Die Chemie des Pyrrols II*. Band. Pyrrolfarbstoffe, 2. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, **1940**.
- [12] A. Treibs, *Das Leben und Wirken von Hans Fischer*, Hans Fischer-Gesellschaft, Munchen, **1971**.
- [13] A. Treibs, *Ann. Chem.*, **1969**, 115, 728.
- [14] T. S. Srivastava, E. B. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 5518.
- [15] J. -W. Buchler, K. Rohbock, *J. Organometal. Chem.*, **1974**, 65, 223.



- [16] M. Tsutsui, C. P. Hsung, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 5777.
- [17] W. D. W. Horrocks, Jr., R.F. Venteicher, C.A. Spilburg, B. L. Vallee, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **1975**, 64, 64.
- [18] J. W. Buchler, P. Hammerschmitt, I. Kaufeld, J. Loffer. *Chem. Ber.*, **1991**, 124, 2151.
- [19] M. A. García Sánchez, Tesis de Doctorado, UAM-Iztapalapa, México **2008**.
- [20] J. L. Maxwell, S. O'Malley, K. C. Brown y T. Kodadek, *Organometallics*, 11 **1992**, 645.
- [21] W. Nam, S-Y Oh, Y. J. Sun, J. Kim, W-K Kim, S. K. Woo y W. Shin, *J. Org. Chem.* 68 **2003** 7903.
- [22] I. T. Caga, I. D. Carnell y J. M. Winterbottom, *J. Chem. Technol. Biotechnol* **2001**, 76, 179.
- [23] Y. Yuan, H. Ji, Y. Chen, Y. Han, X. Song, Y. She y R. Zhong, *Organic Proc. Res. & Dev.*, 8 **2004**, 8, 418.
- [24] H. M. Mbuvi y L. K. Woo, *Organometallics*, **2008**, 27, 637.
- [25] J. R. Darwent, P. Douglas, A. Harriman, G. Porter, M. C. Richoux, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, 44, 83.
- [26] J. P. Collman, X. Zhang, V. J. Lee, E. S. Uffelman, J. I. Brauman, *Science* **1993**, 261, 1404.
- [27] D. Li, W: Dong, S. Sun, Z. Shi y S. Feng; *J Phys Chem C* **2008**, 112, 14878.
- [28] G. R. Soja, D. F. Watson, *Langmuir*, **2009**, 25(9), 5398.
- [29] L. D. Rollman, *J. of Am. Chem Soc.*, **1975**, 97(8), 2132.
- [30] S. Salhi, M-C. Vernières, C. Bied-Charreton, J. Faure, A. Revillon, *New J. Chem.*, **1994**, 18, 783.

- [31] P. Battioni, O. Brigaud, H. Desvaux, D. Mansuy, T. G. Taylor, *Tetrahedron, Lett.* **1991**, 32, 2893.
- [32] H. M. Sung-Suh, Z. Luan, L. Kevan, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 1055.
- [33] 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.
- [34] E. J. Nassar, C. R. Neri, P. S. Clefi, O. A. Serra, *J. Non-Cryst. Solids* **1999**, 247, 124.
- [35] T. Hara, Y. Ohkatsu, T. Osa, *Bull. Of Che. Soc. Jap.*, **1975**, 48, 1, 85.
- [36] A. J. Appleby, M. Savy, *Electrochim Acta*, **1976**, 21, 567.
- [37] T. Hara, Y. Ohkatsu, T. Osa, *Chemistry Letters*, **1973**, 953.
- [38] V. M. Kothari, J. J. Tazuma, *J. of Catayisis*, **1976**, 41, 180.
- [39] Y. Tamura, T. Uchida, N. Teramae, M. Kikuchi, K. Kusaba, Y. Onodera, *Nano-letters*, **2001**, 1(7), 387.
- [40] C. J. Liu, S. G. Li, W. Q. Pang, CH. M. Che, *Chem. Comun*, **1997**, 65.
- [41] W. Xu, H. G. uo, D. L. Akins, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 1543.
- [42] 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.
- [43] R. J. P. Corriu, D. Leclercq, *Andge. Chem. Int. Ed. Engl.*; **1996**, 35, 251.
- [44] C.T. Kresge, M. E. Leonowicz, J. C. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710.
- [45] G. Férey, A. K. Cheetham, *Science* **1999**, 283, 1125.
- [46] A. K. Cheetham, G. Ferey, T. Loiseau, *Angew. Chem. Int. Ed.*; **1999**, 38, 3268.
- [47] M. C. Burleigh, M. A. Markowitz, M. S. Spector, B. P. Gaber, *J. Phys. Chem. B*; **2001**, 105, 9935.

- [48] S. Hamoudi, Y. Yang, I. L. Moudrakovski, S. Lang, A. Sayari, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 9118.
- [49] J. Liu, X. Feng, G. E. Fryxell, L. Wang, A. Y. Kim, M. Gong; *Adv. Mater.* **1998**, 10, 161.
- [50] U. Cielsa, F. Schüth, *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, 27, 131.
- [51] H. R. Li, J. Lin, J. Zhag, L. S. Fu, Q. G. Meng, S. B. Wang, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 365.
- [52] Y. Han, J. Lin, *J. Solid State Chemistry*, **2003**, 171, 396.
- [53] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol- Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol- Gel Processing*. Academic Press, San Diego, **1990**.
- [54] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Prog Solid. State Chem.* **1988**, 18 (4), 259.
- [55] H. S. Mansur, R. L. Orefice, W. L. Vasconcelos, Z. P. Lobato, L. J. C. Machado, *J. Mat. Sc.* **2005**, 16, 333.
- [56] G. Qing Li, R. Govind, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, 33, 755.
- [57] S. Lee, I. Okura, *Analyst* **1997**, 122, 81.
- [58] N.A. Rakow, K. S. Suslick, *Nature* **2000**, 406, 710.
- [59] O. Worsfold, C. M. Dooling, T.H. Richardson, M. O. Vysotsky, R. Tregonning, C. A. Hunter, C. Malins, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 399.
- [60] L. Feng, C. J. Musto, J. W. Kemling, S. H. Lim, W. Zhong, K. S. Suslick, *Anal. Chem.* **2010**, 82, 9433.
- [61] D. F. Dunbar, S. Brittle, T. H. Richardson, J. Hutchinson, and C. A. Hunter, *J. Phys. Chem. B* **2010**, 114, 11697.
- [62] W. Xu, H. Guo, D. L. Akins, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 1543.
- [63] T. Balaji, M. Sasidharan, H. Matsunaga, *Analyst* **2005**, 130, 1162.

- [64] H. Zhang, Y. Sun, K. Ye, P. Zhang, Y. Wang, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 3181.
- [65] (a) M. A. García Sánchez, Tesis de Doctorado, UAM-Iztapalapa, México **2008**;  
(b) M. A. García Sánchez, A. Campero, *J. Sol-Gel Sci. and Technol.* **1998**, 37, 651;  
(c) M. A. García Sánchez, A. Campero, *Polyhedron* **2000**, 19, 2383.
- [66] (a) M. A. García-Sánchez, S. R. Tello-Solis, R. Sosa F, A. Campero, *J. of Sol-Gel Sc. and Tech.* **2006**, 37, 93; (b) M. A. García Sánchez, A Campero, *J. Non-Cryst. Solid* **2004**, 333, 226; (c) M. A. García Sánchez, A. Campero, *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, 296, 50.
- [67] L. L. Hench, S. H. Wang, J. L. Nogues, *Sol-Gel processing of large Silica Optics, Multifunctional Materials*, R. L. Gunshor ed., Proceedings of 4<sup>th</sup> international Conference on Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites, Tucson, AZ, **1989**.
- [68] (a) M. A. García-Sánchez, V. De la Luz, M. L. Estrada-Rico, M. M. Murillo-Martínez, M. I. Coahuila-Hernández, Sosa-Fonseca R., S. R. Tello-Solís, F. Rojas, A. Campero, *J. Non-Cryst. Solids* **2009**, 355, 120; (b) V. De la Luz, M. A García Sánchez, A. Campero, *J Non-Cryst. Solids* **2007**, 353, 2143.
- [69] V. de la Luz Tlapaya, Tesis de Doctorado, UAM-Iztapalapa, México **2009**.
- [70] E. Salas-Bañales, R. Iris. Y. Quiroz-Segoviano, F. Rojas-González, A. Campero, M. A. García-Sánchez. *Nano Hybrids* **2014**, 7, 1.
- [71] B. González Santiago, Tesis de Maestría, UAM-Iztapalapa, México **2010**.
- [72] M. A García Sánchez , A Campero, M. L. Avilés C., *J Non-Cryst. Solids*, **2005**, 351, 962.
- [73] M. L. Estrada- Rico, Proyecto de Tesina, UAM-Iztapalapa, México **2004**.
- [74] (a) P. Rothemund, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 57, 2010; (b) P. Rothemund, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, 61, 2912.
- [75] J. Livage, *New J. Chem.* **2001**, 25, 1.

- [76] B. D. Berezin, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1962**, 7, 1300.
- [77] D. Levy, R. Reinfeld, D. Avnir, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 109, 593.
- [78] J. C. Pouxviel, B. Dunn, J. I. Zink, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 2134.
- [79] J. M. Miller, B. Dunn, J. S. Valentine, J. I. Zink, *J. Non Cryst. Solids* **1996**, 202, 279.
- [80] B. Mena, Y. Miyagawa, M. Takahashi, M. Herrero, V. Rives, F. Mena, D. K-Eggers, *Biopolymers* **2009**, 91, 895.
- [81] R. Campostrini, G. Carturan, R. Caniato, A. Piovan, R. Filippini, G. Innocenti, E. M. Cappelletti, *J. Sol Gel Sci. Technol.* **1996**, 7, 87.
- [82] N. Nassif, C. Roux, T. Coradin, M. N. Rager, O. M. M. Bouvet, J. Livage. *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 203.
- [83] M. A. García-Sánchez, A. Campero, *J. Sol Gel Sci. Technol.* **1998**, 37, 651.
- [84] M. A. García-Sánchez, A. Campero, *Polyhedron* **2000**, 19, 2383.
- [85] M. I. Coahuila Hernández, M. A. García Sánchez, A. M. S. Estrada, A. Campero, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2006**, 37, 117.
- [86] M. A. García-Sánchez, A. Campero, *J. Non Cryst. Solids* **2001**, 296, 50.
- [87] M. A. García-Sánchez, S. R. Tello-Solís, R. Sosa-Fonseca, A. Campero, *J. Sol Gel Sci.*, **2006**, 37, 93.
- [88] M. A. García-Sánchez, V. de la Luz, M. L. Estrada-Rico, M. M. Murillo-Martínez, M. I. Coahuila-Hernández, R. Sosa-Fonseca, S. R. Tello-Solís, F. Rojas, A. Campero, *J. Non Cryst. Solids* **2009**, 355, 120.
- [89] M. A. García-Sánchez, V. de la Luz, M. I. Coahuila-Hernández, F. Rojas-González, S. R. Tello-Solís, A. Campero, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2011**, 223, 172.
- [90] B. González-Santiago, M. A. García-Sánchez, *J. Non Cryst. Solids* **2011**, 357, 3168.

- [91] R. I. Y. Quiroz-Segoviano, M. A. Garcia-Sánchez, F. Rojas-González, *J. Non Cryst. Solids* **2012**, 358, 2868.
- [92] (a) M.A. García Sánchez, A. Campero, *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, 296, 962, (b) M.A. García Sánchez, A. Campero, *J. Non-Cryst. Solids* **2004**, 333, 226, (c) M.A. García-Sánchez, S.R. Tello-Solís, R. Sosa-Fonseca, A. Campero, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **2006**, 37, 93.
- [93] M.A. García-Sánchez, V. de la Luz, M.L. Estrada-Rico, M.M. Murillo-Martínez, M.I. Coahuila-Hernández, R. Sosa-Fonseca, S.R. Tello-Solís, F. Rojas, A. Campero, *J. Non-Cryst. Solids* **2009**, 355, 120.
- [94] M.A. García-Sánchez, V. de la Luz, M.L. M.I. Coahuila-Hernández, S.R. Tello-Solís, F. Rojas, A. Campero. *J. Photochem. Photobiol A: Chemistry* **2011**, 223, 172.
- [95] B. González-Santiago, M. A. García-Sánchez, *J. of Non-Cryst. Solids* **2011**, 357, 3168.
- [96] P. J. Launer, "Infrared Analysis of Organosilicon Compounds: Spectra-Structure Correlations", *Silicone Compounds Register and Review*, 1987, pp. 100-103.
- [97] X. Li, T. A. King. *J. of Non-Cryst. Solids* **1996**, **204**, **235**.
- [98] Y. Liu, K. Shigehara, A. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, 65, 250.
- [99] (a) H. Inoue, T. Iwamoto, A. Makishima, M. Ikemoto, K. Horie, *J. Opt. Soc. Am. B* **1992**, 9 816, (b) K. Kamitani, M. Uo, H. Inoue, A. Makishima, *J. Of Sol-Gel Sci. and Technol.* **1993**, 1, 85, (c) X.J. Wang, L. M. Yates III, E. T. Knobbe, *J. Of Luminiscence* **1994**, 60-61, 469.
- [100] C. Rothman, G. S. Grader, Y. De Hazan, D. Avnir, *Langmuir* **1996**, 12, 5505.
- [101] (a) K. Mozawa, K. Matsui, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **1997**, 70 (9), 2335.
- [102] K. Matsui, M. Tomoaga, Y. Ari, H. Satoh, M. Kyoto, *J. Non-Cryst. Solids* **1994**, 169, 295.

- [103] R. C. Chambers, Y. Haruvy, M. A. Fox, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1351.
- [104] (a) F. Orgaz, H. Rawson, *J. Non-Cryst. Solids* **1986**, 82, 57; (b) R. S. McDonald, *J. Phys. Chem.* **1958**, 62, 1168; (c) D. L. Wood, E. M. Rabinovich, *J. of Non-Cryst. Solids* **1986**, 82 171.
- [105] M. I. Coahuila Hernández. Tesis de Doctorado, UAM-I, México. **2010**.
- [106] (a) A. van Blaaderen, A. Vrij, *J. Colloid Interface Sci.* **1993**, 156, 1; (b) E. J. Nassa, Y. Messaddeq, S.J.L. Ribeiro, *Quim. Nova* **2002**, 25(1), 27; (c) A.S. Maria Chong, X.S. Zhao, Angeline T. Kustedjo , S.Z. Qiao, *Microporous and Msoporous Mat.* **2004**, 72, 33; (c) R. D. Badley, W. T. Ford, F. J. McEnroe, R. A. Assink, *Langmuir* **1990**, 6, 792.
- [107] (a) S. Nakata, Y. Tanaka, S. Asaoka and M. Nakamura, *J. Mol. Struct.*, **1998**, 441, 267; (b) C. A. Fyfe, Y. Zhang and P. Aroca, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 3252; (c) J. Sanz and J. M. Serratos, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 4790; (d) D. W. Sinford and G. E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 3767.
- [108] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J Rouquerol and T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 603.
- [109] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, Adsorption, Surface Area Porosity, Academic Press, London, **1982**.
- [110] M.L. Ojeda, J.M. Esparza, A. Campero, S. Cordero, I. Kornhauser, F. Rojas, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 1859.
- [111] P.I. Ravikovitch, A.V. Neimark, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 6817.
- [112] J. R. Darwent, P. Douglas, A. Harriman, G. Porter, M. C. Richoux, *Metal. Coord. Chem. Rev.* **1982**, 44, 83.
- [113] F. Bedioui, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 144, 39.
- [114] K. Kamitani, M. Uo, H. Inoue, A. Makishima, *J. Sol Gel Sci. Technol.* **1993**, 1, 85.

- [115] X. J. Wang, L. M. III Yates, E. T. Knobbe, *J. Lumin.* **1994**, 60–61, 469.
- [116] H. H. He, X. X. Zhu, K. W. Cheah, *Dalton Trans.* **2004**, 23, 4064.
- [117] A. D. F. Dunbar, S. Brittle, T. H. Richardson, J. Hutchinson, C. A. Hunter, *J. Phys. Chem. B* **2010**, 114, 11697.
- [118] H. Zhang, Y. Sun, K. Ye, P. Zhang, Y. Wang, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 3181.
- [119] S. Trevin, F. Bedioui, J. Devynck, *Talanta* **1996**, 43, 303.
- [120] S. M. Borisov, P. Lehner, I. Klimant, *Anal. Chim. Acta* **2011**, 690, 108.
- [121] K. M. Smith, *Porphyryns and Metalloporphyryns*; Elsevier Scientific Publishing Co: Amsterdam, The Netherlands, **1976**.
- [122] D. Dolphin, *The Porphyrins, Physical Chemistry*, Part A and B; Academic Press: New York, NY, USA, **1979**.
- [123] (a) A. Harriman, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1980**, 76, 1979; (b) A. Harriman, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1981**, 77, 369; (c) A. Harriman, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1981**, 77, 1281.
- [124] K. Kamitani, M. Uo, H. Inoue, A. Makishima, *J. Sol Gel Sci. Technol.* **1993**, 1, 85.
- [125] J. P. A. Marijnissen, W. M. Star, *Lasers Med. Sci.* **1987**, 2, 235.
- [126] E. Weizman, C. H. Rothman, L. Greenbaum, A. Shainberg, M. Adamek, B. Ehrenberg, Z. Malik, *J. Photochem. Photobiol. B* **2000**, 59, 92.
- [127] E. Reddi, M. Ceccon, G. Valduga, G. Jori, J. C. Bommer, F. Elisei, L. Latterini, U. Mazzucato, *Photochem. Photobiol.* **2002**, 75, 462.
- [128] A. Lavi, H. Weitman, R. T. Holmes, K. M. Smith, F. Ehrenberg, *Biophys. J.* **2002**, 82, 2101.
- [120] P. Rothemund, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, 61, 2912.



- [130] (a) A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *J. of Org. Chem.* **1967**, 32(2), 476.; (b) A. D. Adler, F. R. Logo, F. Kampas, J. Kim. *J. Inorg. Nucl. Chem*, **1970**, 32(7), 2443.
- [131] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T.S iemieniewska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 603.
- [132] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*; Academic Press: London, UK, 1967.
- [133] M. Goutterman, The Porphyrins. In *Physical Chemistry, Part A*; Dolphin, D., Ed.; Academic Press: New York, NY, USA, **1979**.
- [134] M. Goutterman, *J. Chem. Phys.* **1959**, 30, 1139.
- [135] M. A. García-Sánchez, I. N. Serratos, F. Rojas-González; R. Sosa-Fonseca, J.M. Esparza-Schul, V. Campos-Peña, S.R. Tello-Solís, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2013**, 272, 28.
- [136] E. J. Nassa, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro, *Quim. Nova* 2002, 25, 27.
- [137] A. S. M. Chong, X. S. Zhao, A. T. Kustedjo, S. Z. Qiao, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**,72, 33.
- [138] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catalysis Today* **1998**, 41, 207.

## Publicaciones obtenidas de la presente investigación

- ❖ **R. I. Y. Quiroz-Segoviano**, M. A. Garcia-Sánchez, F. Rojas-González, J. *Non Cryst. Solids* **2012**, 358, 2868.
- ❖ **Rosa I. Y. Quiroz-Segoviano**, I. N. Serratos, F. Rojas-González, S. R. Tello-Solís, R. Sosa-Fonseca, O. Medina-Juárez, C. Menchaca-Campos, M. A. García-Sánchez, *Molecules* **2014**, 19, 2261.
- ❖ M. A. García-Sánchez, **I. Y. Quiroz-Segoviano**, F. Rojas-González, E. C. Menchaca-Campos, S. R. Tello-Solís, L. A. Diaz-Alejo, E. Salas-Bañales, A. Campero. *Making porphyrins to feel like at home*. Handbook of Porphyrins; properties and Applications; Ayumu Kaibara and Genji Matsumura editors, Nova Science Publishers Inc., **2012**, pag. 45.
- ❖ M. A. García Sánchez, **R. Iris Y. Quiroz Segoviano**, L. A. Diaz Alejo, F. Rojas, S. R. Tello Solís, L. Murguía Cortéz, E. C. Menchaca, *Adsorption Science and Technology*, **2012**, 30, 713.
- ❖ M. A. García-Sánchez, F. Rojas-González, E. C. Menchaca-Campos, S. R. Tello-Solís, **R. Iris Y. Quiroz-Segoviano**, L. A. Diaz-Alejo, E. Salas-Bañales, A. Campero. *Molecules* **2013**, 18, 588.
- ❖ E. Salas-Bañales, **R. Iris Y. Quiroz-Segoviano**, F. Rojas-González, A. Campero, M. A. García-Sánchez. *Nano Hybrids* **2014**, 7, 1.
- ❖ E. Salas-Bañales, **R. Iris Y. Quiroz-Segoviano**, L. A. Díaz-Alejo, F. Rojas-González, A. Estrella-González, A. Campero, M. A. García-Sánchez. *Molecules* **2015**, 20, 19463.