



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS

**CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA Y ESPECTROSCÓPICA DE
SISTEMAS DENDRIMÉRICOS PORFIRINA-PIRENO**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. ELIZABETH KATINKA GALVÁN MIRANDA



TUTOR: DRA. NORMA ANGÉLICA MACÍAS
RUVALCABA

AÑO: 2012



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dr. José Norberto Farfán García

VOCAL: Dra. Elena Golovataya

VOCAL: Dra. María Teresa Ramírez Silva

VOCAL: Dr. Bernardo Antonio Frontana Uribe

SECRETARIO: Dr. Ernesto Rivera García

Lugar donde se desarrolló el trabajo de investigación:

Laboratorio de Electroquímica Molecular, 4-F anexo, Edificio A, Facultad de Química,
Universidad Nacional Autónoma de México.

Tutora:

Dra. Norma Angélica Macías Ruvalcaba

Sustentante:

Q. Elizabeth Katinka Galván Miranda

AGRADECIMIENTOS

A mi asesora, la Dra. Norma Angélica Macías Ruvalcaba, por permitirme trabajar en este proyecto bajo su excelente dirección y por la confianza, cariño, paciencia y enseñanzas otorgadas durante este tiempo.

A la Facultad de Química y a la Universidad Nacional Autónoma de México, por la excelente formación y apoyo académico y de infraestructura que me han proporcionado desde el inicio de mi formación a nivel licenciatura en 2005.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por el apoyo financiero proporcionado a través del programa de Becas Nacionales para Estudios de Posgrado (número de becario 245493) y a la Coordinación de Estudios de Posgrado de la UNAM por el apoyo económico otorgado mediante el Programa de Becas para Estudios de Posgrado.

A los miembros del jurado, quienes participaron en la revisión y enriquecimiento de este documento.

Al Dr. Ernesto Rivera García y al M. en C. Gerardo Zaragoza Galán por su amable invitación a colaborar en este proyecto, apoyado por el CONACyT a través del proyecto número 128788; por proporcionarnos los compuestos aquí caracterizados y el apoyo en la caracterización por espectroscopia de fluorescencia.

A la Dra. Martha Aguilar Martínez, por su valiosa asesoría durante la realización de este proyecto y el apoyo a través del proyecto de CONACyT número 49796-Q.

Al Dr. Alejandro Solano Peralta por su apoyo en el registro e interpretación de los espectros de EPR.

DEDICATORIAS

ÍNDICE

Abreviaturas y símbolos	i
Resumen	iii
1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	5
2.1 Porfirinas	5
2.1.1 Síntesis	7
2.1.2 Espectroscopia UV-Vis	9
2.1.3 Luminiscencia	10
2.1.4 Electroquímica	11
2.1.5 Aplicaciones	14
2.2 Pireno	16
2.2.1 Espectroscopia UV-Vis	17
2.2.2 Fluorescencia	17
2.2.3 Electroquímica	19
2.2.4 Aplicaciones	20
2.3 Dendrímeros	21
2.3.1 Síntesis	21
2.3.2 Caracterización	22
2.3.3 Electroquímica	23
2.3.4 Aplicaciones	23
2.3.5 Dendrímeros con unidades de porfirina	24
2.3.6 Dendrímeros con unidades de pireno	25
2.3.7 Dendrímeros con porfirina y pireno	26
3. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS	28
4. SECCIÓN EXPERIMENTAL	32
4.1 Reactivos	32
4.2 Equipos y materiales	32
4.3 Metodología	33

4.3.1 Caracterización voltamperométrica	33
4.3.2 Electrólisis a potencial controlado	35
4.3.3 Caracterización espectroelectroquímica	35
4.3.4 Espectroscopia de fluorescencia	36
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37
5.1 Caracterización electroquímica	37
5.1.1 Caracterización voltamperométrica de H ₂ TPP y ZnTPP	37
5.1.2 Electrólisis a potencial controlado	44
5.1.2.1 Electrólisis de H ₂ TPP	44
5.1.2.2 Electrólisis de ZnTPP	52
5.1.3 Caracterización voltamperométrica los sistemas dendriméricos	55
5.2 Caracterización espectroelectroquímica	60
5.2.1 Caracterización de H ₂ TPP	65
5.2.2 Caracterización de ZnTPP	68
5.2.3 Caracterización de los sistemas dendriméricos	70
5.3 Espectroscopia de fluorescencia	75
6. CONCLUSIONES	78
7. PERSPECTIVAS	80
8. REFERENCIAS	81
Anexo I: Técnicas electroquímicas utilizadas.	A1
Anexo II: Presentaciones en congresos	A8

Abreviaturas y símbolos

Bu ₄ NClO ₄	Tetrafluoroborato de tetrabutilamonio
Bu ₄ NPF ₆	Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio
DMSO	Dimetil sulfóxido
E	Potencial
E _{1/2}	Potencial de media onda
E _i	Potencial inicial
E _λ	Potencial de inversión
E _{pa}	Potencial de pico anódico
E _{pc}	Potencial de pico catódico
E _{aux}	Electrodo auxiliar
E _{ref}	Electrodo de referencia
E _T	Electrodo de trabajo
Fc	Ferroceno
Fc ⁺	Ferricinio
GHz	Gigahertz
i	Corriente
i _{pa}	Corriente de pico anódico
i _{pc}	Corriente de pico catódico
HOMO	Orbital molecular ocupado de más alta energía
LEDs	Diodos emisores de luz
LUMO	Orbital molecular desocupado de más baja energía
M	Molar
mM	Milimolar
μM	Micromolar

(M)PG1Py ₄	Dendrímero con cuatro unidades de pireno
(M)PG1Py ₈	Dendrímero con ocho unidades de pireno
(M)TPP	Tetrafenilporfirina base libre (M=H ₂) o metalada (M=Zn)
(M)TPP ^{•+}	Radical catión de tetrafenilporfirina base libre (M=H ₂) o metalada (M=Zn)
(M)TPP ²⁺	Dicatió de tetrafenilporfirina base libre (M=H ₂) o metalada (M=Zn)
(M)TPP ^{•-}	Radical anión de tetrafenilporfirina base libre (M=H ₂) o metalada (M=Zn)
(M)TPP ²⁻	Dianión de tetrafenilporfirina base libre (M=H ₂) o metalada (M=Zn)
OLEDs	Diodos emisores de luz orgánicos
EPR	Resonancia paramagnética electrónica (siglas en inglés)
THF	Tetrahidrofurano
VC	Voltamperometría cíclica
mV/s	Milivoltios por segundo
λ	Longitud de onda
Ω	Ohms

Resumen

El comportamiento electroquímico de cuatro sistemas dendriméricos con núcleo porfirínico y ramas de ariléter con pirenos en la periferia, (M)PG1Py₄ y (M)PG1Py₈, M= H₂ o Zn se estudiaron por voltamperometría cíclica y espectroelectroquímica UV-vis. Los resultados obtenidos muestran tres procesos rédox del anillo porfirínico: dos reducciones debidas a la generación del radical anión y dianión, y una oxidación correspondiente a la formación del radical catión; además se observan los procesos debidos a la oxidación de las unidades de pireno y ariléter.

El estudio de los sistemas de referencia H₂TPP y ZnTPP permitió mostrar que a diferencia del radical catión de las porfirinas metaladas, el cual es estable tanto en CH₂Cl₂ como en THF, el radical catión de las porfirinas base libre tiene una reactividad dependiente del disolvente. Resultados de resonancia paramagnética electrónica (EPR), voltamperometría cíclica y espectroscopia UV-vis de soluciones electrolizadas al potencial correspondiente a la formación del radical catión, sugieren que en la escala de tiempo del experimento (aproximadamente 40 min), H₂TPP forma un dímero paramagnético en CH₂Cl₂; en tanto que en THF, la oxidación conduce a la formación de especies protonadas. En CH₂Cl₂ la formación de éstas sólo ocurre cuando hay irradiación de luz UV-vis.

Los resultados de coulombimetría acoplada a espectroscopia UV-vis en THF muestran que los dendrímeros base libre tienen el mismo comportamiento que H₂TPP (formación de especies protonadas) y los metalados, al igual que ZnTPP, forman una radical catión estable.

La espectroscopia de fluorescencia de H₂TPP y el dendrón en solución indica que no hay una interacción suficientemente fuerte entre ellos que permita que haya transferencia de carga o energía mientras que en los sistemas dendriméricos, en donde las unidades de pireno y porfirina están covalentemente unidas, existe una pequeña disminución en la emisión de fluorescencia de la porfirina tanto en THF, como en DMSO.

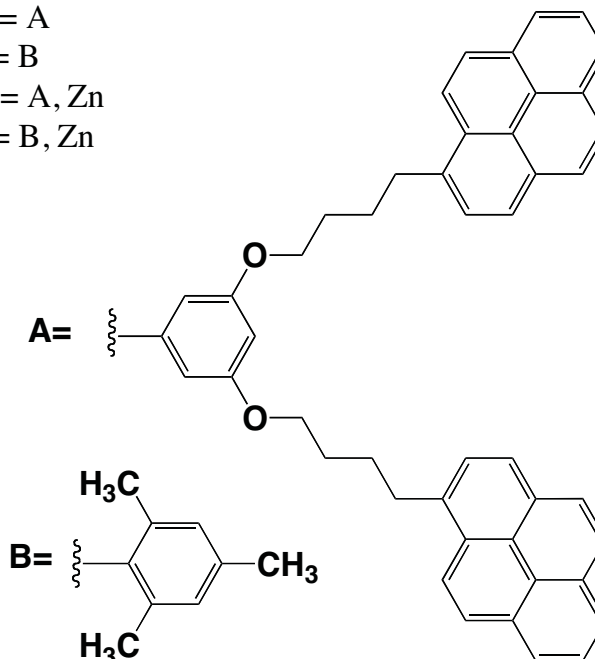
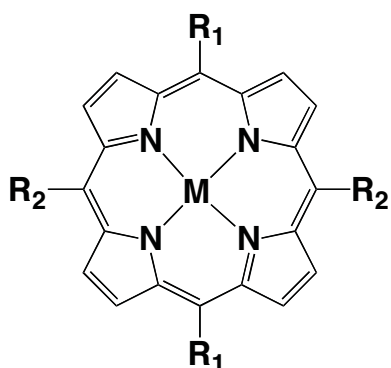
1. INTRODUCCIÓN

En la naturaleza, los procesos de transferencia de carga y energía son eficientes y selectivos; el interés por imitar los sistemas que llevan a cabo estos procesos ha impulsado una gran área de investigación que se ha enfocado en tratar de entender la química y física fundamental de estos fenómenos en modelos simplificados y que tiene como objetivo, el desarrollo de dispositivos que puedan llevar a cabo de manera eficiente la conversión fotoenergética

Las porfirinas, debido a su similitud con las clorofilas de los sistemas fotosintéticos naturales, han sido objeto de estudio en numerosos sistemas donador-aceptor con propiedades prometedoras para el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos. Por otra parte, el pireno es un compuesto con propiedades fotofísicas que le permiten actuar como donador o aceptor de electrones y, además, como antena molecular para la captación de luz solar; por lo que, en principio, sistemas combinados a base de porfirina-pireno podrían presentar propiedades útiles para el estudio de los fenómenos de transferencia de carga o energía fotoinducida. Una manera interesante de unir al pireno y la porfirina en un solo sistema molecular es mediante la síntesis de dendrímeros. Los dendrímeros, por el tipo de estructura y propiedades fisicoquímicas, tienen una gran cantidad de aplicaciones en el área de biomedicina, el desarrollo de sensores, como catalizadores, etc., y tienen un enorme potencial para ser utilizados en dispositivos fotovoltaicos

En el trabajo realizado por el Dr. Ernesto Rivera García y Gerardo Zaragoza Galán ^[1], se reporta la síntesis y propiedades ópticas de sistemas dendriméricos de poliariléter con grupos pireno periféricos y núcleos porfirínicos, base libre y metalados con zinc, en los que existe un apagamiento cuantitativo de la fluorescencia del pireno. Este fenómeno puede atribuirse a un proceso de transferencia, ya sea de energía o de carga, del pireno en estado excitado hacia la porfirina. Estos procesos se consideran competitivos y, en la práctica, se desea tener uno o el otro.

$(H_2)PG1Py_8$: $M= H_2, R_1= A, R_2= A$
 $(H_2)PG1Py_4$: $M= H_2, R_1=A, R_2= B$
 $(Zn)PG1Py_8$: $M= Zn, R_1= A, R_2= A, Zn$
 $(Zn)PG1Py_4$: $M= Zn, R_1=A, R_2= B, Zn$
 H_2TPP : $M= H_2, R_{1,2}= C_6H_5$
 $ZnTPP$: $M= Zn, R_{1,2}= C_6H_5$



Con el propósito caracterizar de forma integral este tipo de sistemas donador-aceptor, en este trabajo se llevó a cabo un estudio electroquímico y espectroelectroquímico de los dendrímeros porfirina-pireno, $(H_2)PG1Py_4$, $(H_2)PG1Py_8$, $(Zn)PG1Py_4$, $(Zn)PG1Py_8$. Para lograr una mejor elucidación de los diferentes procesos fisicoquímicos que tienen lugar en los sistemas dendriméricos, fue necesario estudiar también la electroquímica y espectroelectroquímica UV-vis de compuestos de referencia representativos de las diferentes unidades que los forman, tales como: las tetrafenilporfirinas base libre y metaladas, H_2TPP y $ZnTPP$, y el 3,5-bis(4-(piren-1-il)butoxi)fenilmetanol (dendrón). También, el estudio voltamperométrico de 1-pirenbutanol y (3,5-bis(dodeciloxi)fenilo) nos permitió discernir entre los procesos debidos a la oxidación de las unidades de pireno, de los correspondientes a las unidades de arileter, lo cual fue de gran utilidad en la identificación de los diferentes picos de oxidación observados en los sistemas dendriméricos pireno-porfirina. Los resultados obtenidos muestran que la oxidación del sistema porfirina ocurre vía dos procesos reversibles, correspondientes a la formación del radical catión y el dicatión, sin embargo en los sistemas dendriméricos la segunda oxidación se traslapa con los procesos debidos a la oxidación de las unidades de pireno y arileter. En sentido catódico todos los sistemas presentaron dos reducciones centradas en

el anillo porfirínico correspondientes a la formación del radical anión y dianión, siendo ésta última irreversible para el caso de los sistemas metalados.

Considerando que los radicales cationes de las porfirinas y metaloporfirinas son los mediadores más importantes en procesos como la transferencia de electrones en la fotosíntesis, esta investigación se enfocó principalmente al estudio de las reacciones de oxidación de los sistemas *meso*-porfirínicos. A diferencia de las metaloporfirinas, que han sido ampliamente estudiadas, en las cuales se ha reportado que su oxidación conduce a la formación de radicales catión relativamente estables, las porfirinas base libre, debido a la presencia de los pares libres de electrones de los nitrógenos pirrólicos susceptibles de ser protonados, presentan una reactividad electroquímica muy diferente y han sido menos estudiadas.

En este trabajo se muestra que la oxidación de porfirinas base libre procede a través de diferentes mecanismos dependiendo del tipo de disolvente, CH₂Cl₂ o THF. En la escala de tiempo de la voltamperometría cíclica, el radical catión de las porfirinas base libre en CH₂Cl₂ es relativamente estable, presentando una lenta reacción de descomposición unimolecular con una constante de velocidad 0.3 s⁻¹ a -10 °C; mientras que a escalas de tiempo mayores (40 min), el radical catión parece formar dímeros paramagnéticos estables; resultados de espectroscopia de absorción sugieren que se trata de dímeros π de tipo [(M)TPP]₂^{•+}. Por otra parte, en THF la oxidación de las porfirinas base libre conduce a la generación de especies protonadas de porfirina, que se forman debido a que el THF actúa simultáneamente como agente reductor y donador de protón, posiblemente a través de un mecanismo concertado que involucra la donación de un átomo de hidrógeno al radical catión electrogenerado. Se incluye también el estudio de la fotoexcitación de porfirinas base libre en solución de CH₂Cl₂ en el cual se demuestra que bajo estas condiciones se producen también especies protonadas de porfirina. En contraste, las porfirinas metaladas ZnTPP, (Zn)PG1Py₄ y (Zn)PG1Py₈ formaron radicales catión estables tanto en CH₂Cl₂ como en THF.

Además, se llevaron a cabo experimentos para determinar si la fluorescencia de la porfirina se apaga en presencia de pireno. Este proceso se evaluó tanto en los sistemas dendriméricos, como en soluciones de pireno y porfirina por separado, midiendo la

emisión de fluorescencia de H₂TPP en presencia de cantidades crecientes del dendrón, 3,5-bis(4-(piren-1-il)butoxi)fenil)metanol, así como la emisión de la porfirina en los sistemas dendriméricos. Estos experimentos permitieron demostrar que solamente cuando los sistemas pireno-porfirina se encuentran unidos covalentemente se puede observar un ligero apagamiento de la fluorescencia de la porfirina.

2. ANTECEDENTES

2.1 Porfirinas

Las porfirinas son compuestos macrocíclicos de origen natural constituidos por cuatro anillos de pirrol unidos entre sí a través de grupos metino. Esta estructura fue sugerida por primera vez en 1912 por W. Küster pero inicialmente la idea fue rechazada, ya que se pensaba que un anillo tan grande sería muy inestable. Fue hasta 1929, cuando Hans Fischer sintetizó el complejo férrico del grupo hemo, que se tuvo evidencia suficiente para aceptar la propuesta de Küster. ^[2]

El esqueleto tetrapirrólico de las porfirinas (Figura 1) tiene 22 electrones π , de los cuales 18 participan en el sistema conjugado que cumplen con la regla de Hückel de aromaticidad ($4n + 2$; $n=4$); es un sistema muy estable. Además, el núcleo porfirínico actúa comúnmente como un ligante tetradentado en el que se pueden coordinar metales de hasta aproximadamente 3.7 Å de diámetro. ^[3] Esencialmente, la geometría del esqueleto es plana pero pueden presentarse distorsiones dependiendo de los sustituyentes en el anillo y del metal que se incorpore.

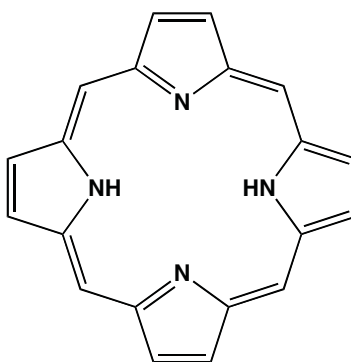


Figura 1. Estructura del anillo porfirínico.

H. Fischer, padre de la química de las porfirinas, fue el primero en idear un sistema de nomenclatura de estos compuestos basándose en nombres triviales (Tabla 1). En 1979 la IUPAC introdujo una nomenclatura más sistemática en la que todos los átomos del anillo, incluyendo a los nitrógenos, están numerados (Estructura A, Tabla 1); sin embargo, aún es común encontrar nombres triviales en la literatura.

Tabla 1. Nombres triviales de anillos porfirínicos.

Nombre	Sustituyentes y posición						
	2, 7, 12	3	8	13	15	17	18
Deuteroporfirina	Me	H	H	Cet	H	Cet	Me
Pirroporfirina	Me	Et	Et	H	H	Cet	Me
Etioporfirina I	Me	Et	Et	Et	H	Me	Et
Filoporfirina	Me	Et	Et	H	Me	Cet	Me
Rodoporfirina	Me	Et	Et	-COOH	H	Cet	Me
Protoporfirina	Me	Vin	Vin	Cet	H	Cet	Me
Mesoporfirina	Me	Et	Et	Cet	H	Cet	Me
Hematoporfirina	Me	-CH(OH)CH ₃	-CH(OH)CH ₃	Cet	H	Cet	Me
Coproporfirina I	Me	Cet	Cet	Cet	H	Me	Cet
Citoporfirina	Me	-CH(OH)CH ₂ R'	Vn	Cet	H	Cet	-CHO
Fitoporfirina	Me	Et	Et	-COCH ₂ -		Cet	Me

Cet: -CH₂CH₂COOH

Los pigmentos pirrólicos son los colorantes más abundantes en la naturaleza; entre ellos, las porfirinas están presentes en una gran cantidad de sistemas biológicos y juegan un papel importante en el metabolismo.^[2] El grupo hemo está presente en proteínas encargadas de la unión, transporte y almacenamiento de oxígeno (hemoglobina, mioglobina), proteínas involucradas en procesos de transferencia de carga (citocromos), y en enzimas relacionadas con el metabolismo del peróxido de hidrógeno (peroxidasa, catalasa); las clorofilas y bacterioclorofilas son también compuestos porfirínicos que están involucrados en el proceso de fotosíntesis; la vitamina B12, o cobalamina, esencial para el funcionamiento del sistema nervioso, también tiene un esqueleto porfirínico.^[4]

2.1.1 Síntesis

Existe una gran cantidad de información relacionada con la síntesis de porfirinas.^[5-7] La gran mayoría de las síntesis de porfirinas parten del pirrol o derivados de éste. De manera general, se pueden obtener dos tipos de porfirinas: 5,10,15,20-tetrasustituidas (*meso*-porfirinas) o las 2,3,7,8,12,13,17,18-octasustituidas (β -porfirinas) y pueden ser simétricas o asimétricas.

Para las *meso*-porfirinas, los métodos de síntesis más comunes son los reportados por Rothemund (Figura 2A)^[8, 9], Adler y Lindsey (Figura 2B y C)^[5], que, de forma general consisten en la condensación de pirrol con aldehídos.

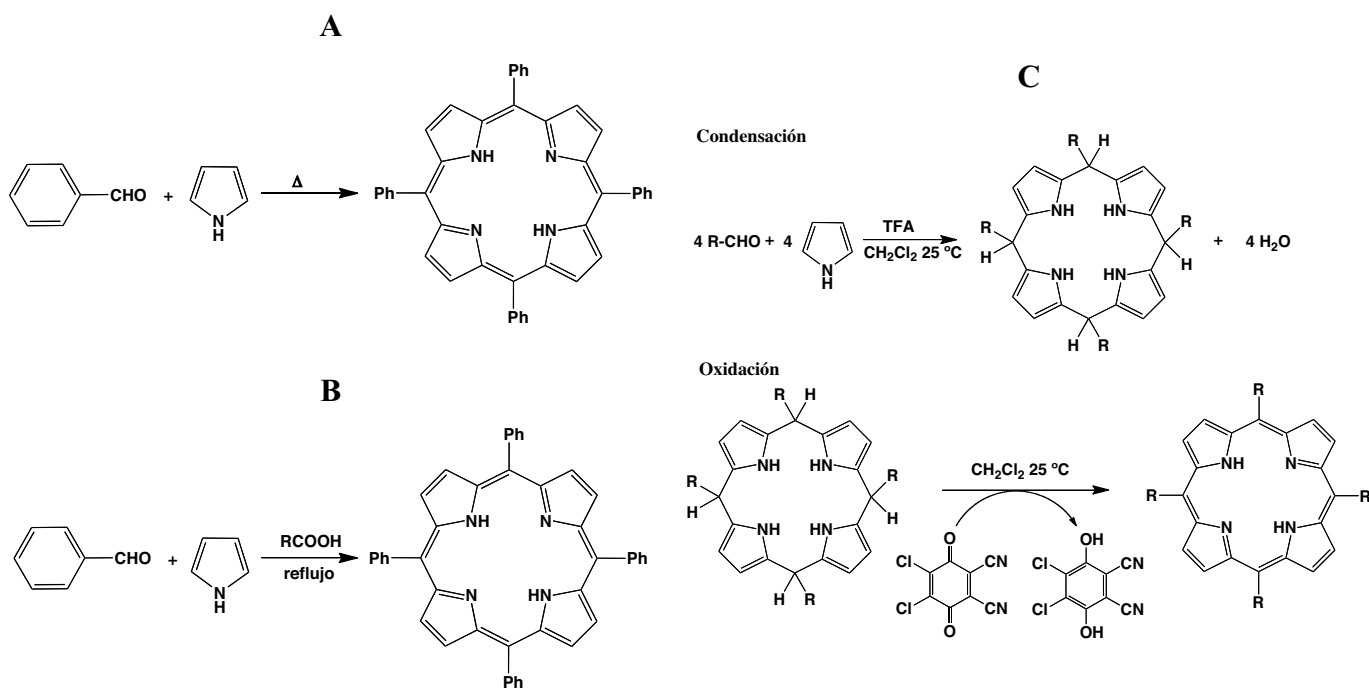


Figura 2. Síntesis de porfirinas *meso*-sustituidas por el método de: A) Rothemund, B) Adler y C) Lindsey.

Las porfirinas β -octasustituidas se pueden sintetizar a partir de pirroles 3,4-disustituidos o por medio de la condensación de precursores dipirrólicos (dipirrometenos, dipirrólicos, dipirrimetanos o dipirrilcetonas). La síntesis a partir de dipirrometenos fue inicialmente reportada por H. Fischer (Figura 3A), los rendimientos son buenos pero las condiciones de reacción son drásticas: calentando hasta 200 °C en presencia de un ácido orgánico (fórmico, succínico, tartárico). En 1960, MacDonald publicó la síntesis de porfirinas a

partir de dipirrimetenos que requiere condiciones de reacción más suaves que la síntesis de Fischer (Figura 3B).

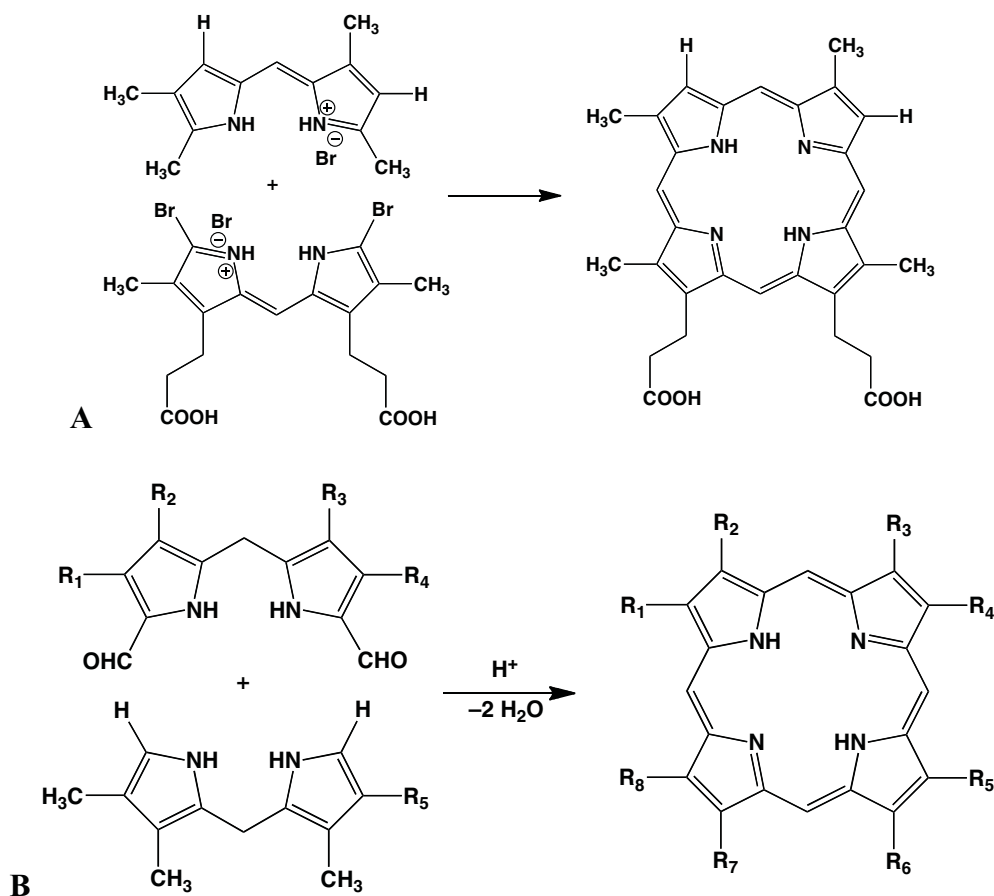


Figura 3. Síntesis de porfirinas β -sustituidas por el método de A) Fischer y B) MacDonald.

También, las porfirinas pueden sintetizarse a partir de la condensación de intermediarios tetrapirrólicos de cadena abierta que se conocen como bilanos, bilenos, oxobilanos y biladienos (Figura 4), utilizando, por ejemplo, cloruro de estaño (IV) como catalizador de Friedel-Crafts para cerrar la molécula, o utilizando cobre como agente quelante y después haciendo reaccionar con ácido sulfúrico para remover al metal y cerrar el macrociclo.^[9]

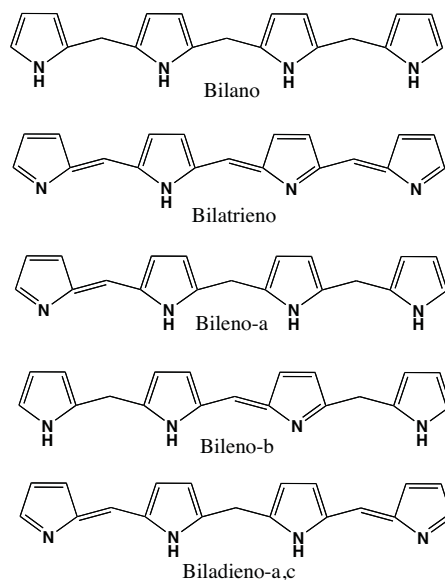


Figura 4. Estructura de compuestos tetrapirrólicos de cadena abierta.

2.1.2 Espectroscopia UV-vis

Las porfirinas presentan espectros de absorción UV-vis característicos (Figura 5). En la región de 390 a 425 nm hay una banda de absorción intensa ($\epsilon > 2 \times 10^5$) conocida como banda B o banda de Soret, además entre 480 y 700 nm se pueden presentar de dos a cuatro bandas más débiles llamadas bandas Q que tienen valores de ϵ al menos un orden de magnitud menores que la de la banda Soret; el número y la intensidad relativa de estas bandas proporciona información sobre el patrón de sustitución en la porfirina (sustituyentes en las posiciones *meso*- o β -) y sobre si la porfirina está metalada o no (base libre).

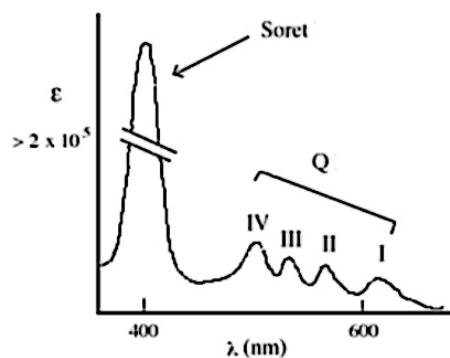


Figura 5. Espectro de absorción UV-vis típico de las porfirinas.

Las porfirinas base libre presentan cuatro bandas Q que se nombran como IV, III, II y I en orden creciente de longitud de onda. En el espectro de las porfirinas metaladas generalmente se observan sólo dos bandas Q, denominadas α y β , siendo esta última la que se encuentra a menor longitud de onda.

La teoría más comúnmente utilizada para la interpretación de los espectros UV-vis de las porfirinas es el modelo de cuatro orbitales propuesto por M. Gouterman en la década de los 60's^[10]. Éste considera a los dos más altos orbitales moleculares ocupados (HOMO y HOMO-1) y a los dos más bajos orbitales moleculares desocupados (LUMO y LUMO+1). Gouterman llevó a cabo un tratamiento teórico que se basa en la teoría del electrón libre (FET, de sus siglas en inglés Free Electron Theory), la teoría de polienos cíclicos y la teoría de Hückel. Partiendo de una combinación lineal de orbitales atómicos obtiene los orbitales moleculares b_1 y b_2 (HOMOs) y c_1 y c_2 (LUMOs) (Figura 6). Las transiciones permitidas b_1-c_1 y b_2-c_2 corresponden a la banda de Soret (B) mientras que las bandas Q provienen de las transiciones prohibidas b_1-c_2 y b_2-c_1 ; la multiplicidad de las bandas Q se explica por la dirección en el dipolo que se genera al momento de la transición.^[9]

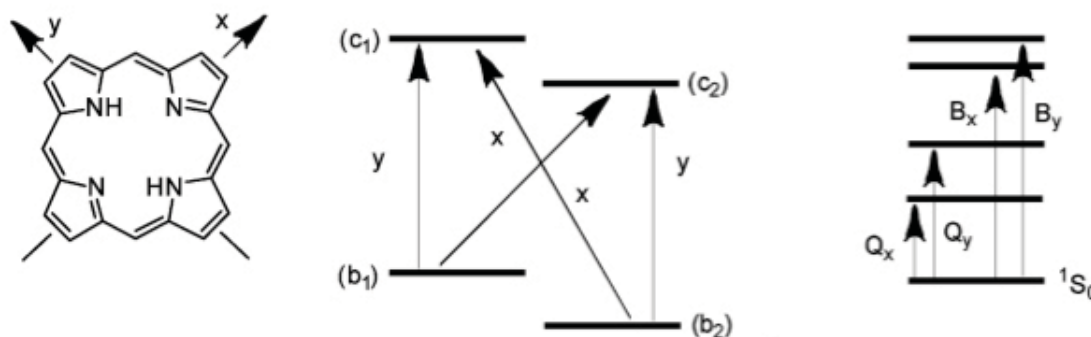


Figura 6. Modelo de cuatro orbitales de Gouterman.

2.1.3 Luminiscencia

Las porfirinas base libre y algunas porfirinas metaladas tienen propiedades luminiscentes (fluorescencia y fosforescencia).^[11] La espectroscopia de absorción y emisión de las porfirinas ha sido ampliamente estudiada.^[12, 13] El espectro de emisión de la TPP y otras porfirinas *meso*-sustituidas presenta dos bandas de emisión alrededor de 650 y 710 nm

(Figura 7A) que provienen del proceso de relajación $S_1 \rightarrow S_0$. Se ha propuesto que algunas porfirinas *meso*-sustituidas en estado excitado presentan tautomerismo *cis-trans* que pueden provocar cambios en el espectro "normal" de emisión

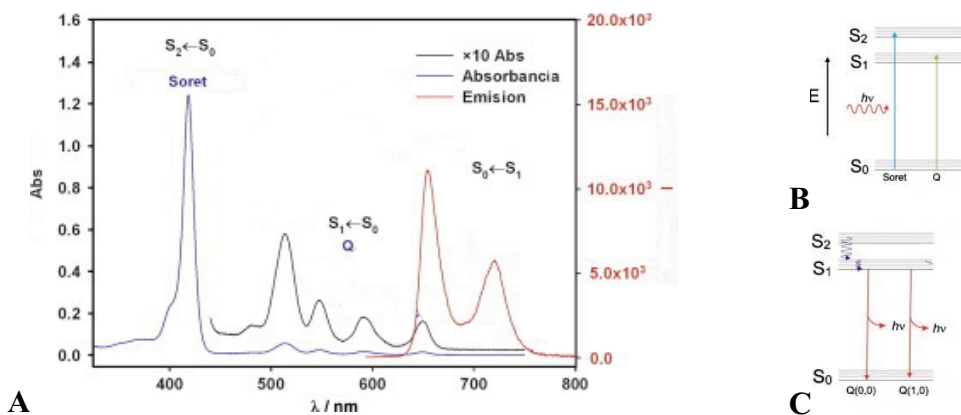


Figura 7. A) Espectro de absorción y emisión ($\lambda_{ex} = 418$ nm) de la TPP en tolueno. Diagramas de Jablonski para el proceso de: B) absorción y C) emisión de fluorescencia de la TPP.

2.1.4 Electroquímica

La caracterización electroquímica de una enorme variedad de metaloporfirinas y, en menor cantidad, de porfirinas no metaladas ha sido un área de estudio muy importante durante los últimos 40 años. Todos estos sistemas son electroactivos y presentan varios procesos de transferencia electrónica dependiendo del tipo de macrociclo, el tipo de metal central y si éste tiene sustituyentes axiales, e incluso de la ventana de potencial del disolvente utilizado. Por ejemplo, las metaloporfirinas de zinc y de otros metales inactivos electroquímicamente presentan dos oxidaciones y dos reducciones centradas en el anillo porfirínico, pero también puede haber procesos de transferencia electrónica que se deban a algún grupo electroactivo que se encuentre como sustituyente en la porfirina o coordinado al metal. Si alguno de los grupos unidos al anillo es un electroattractor fuerte o está cargado positivamente, el macrociclo puede presentar más de dos reducciones, de manera equivalente, si tiene grupos con carga negativa o electrodonadores fuertes pueden ocurrir más de dos oxidaciones. También, en algunas ocasiones la diferencia en el valor de potencial al que ocurren las dos reducciones o las dos oxidaciones del macrociclo puede verse reducida hasta aparentar un solo proceso de transferencia electrónica que involucre dos electrones.^[14]

Además de obtener información sobre la cinética de transferencia electrónica y los valores de potencial de los diferentes procesos redox, principalmente mediante técnicas voltamperométricas ^[15], se ha hecho mucho énfasis en tratar de entender la relación estructura-reactividad, ya que la planaridad del anillo, el número y tipo de sustituyentes sobre el anillo, el metal que se encuentre coordinado y los sustituyentes axiales coordinados a éste tienen un efecto sobre el comportamiento electroquímico. ^[14-16]

Todos estos factores, además del medio electrolítico, influyen en el número de transferencias electrónicas que ocurren y el valor de potencial de estos procesos, la reversibilidad de las reacciones, el sitio de la molécula involucrado en la transferencia (anillo porfirínico, metal o sustituyente), etc.

Las primeras porfirinas sintéticas estudiadas a detalle fueron derivados de tetrafenilporfirina (TPP) y octaetilporfirina (OEP) (Figura 8A). También, se han estudiado metaloporfirinas con cerca de 80 iones metálicos distintos, muchas de las cuales presentan procesos redox que involucran al metal.

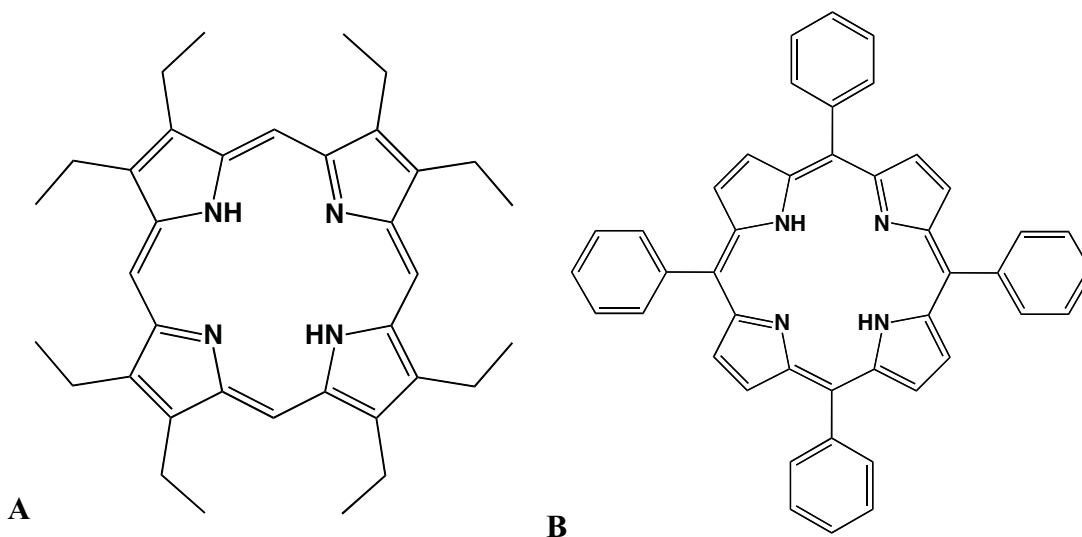


Figura 8. Estructura de: A) octaetilporfirina (OEP) y B) tetrafenilporfirina (TPP).

En general, todos los compuestos no metalados o con metales inactivos electroquímicamente (Cu^{2+} , Zn^{2+}) presentan dos oxidaciones y dos reducciones consecutivas en el sistema π del ciclo de la porfirina para dar el radical catión y el

dicación o el radical anión y el dianión con una separación HOMO-LUMO más o menos constante de aproximadamente 2.25 V (Figura 9).^[15]

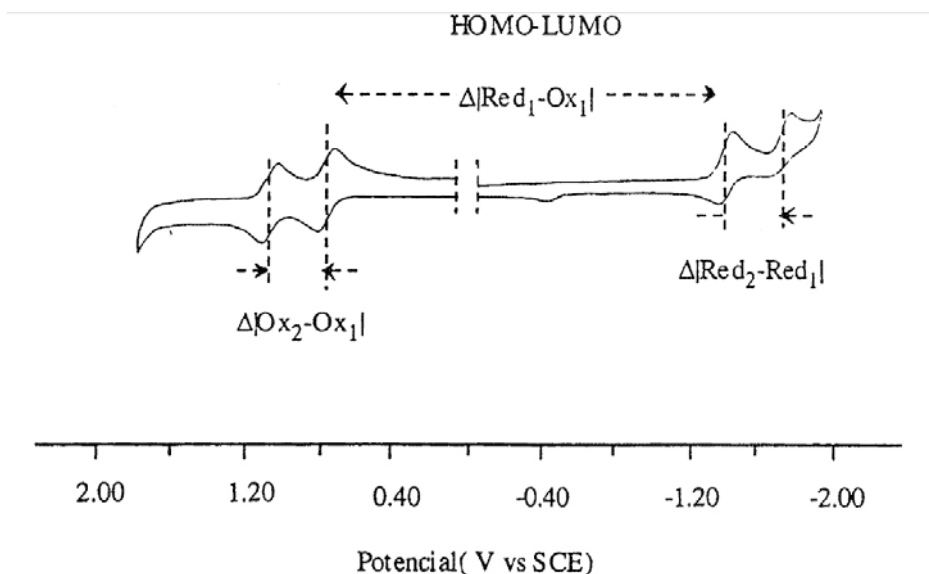


Figura 9. Voltamperograma típico de porfirinas no metaladas en medio no acuoso.

En su mayoría, las reacciones de transferencia electrónica que involucran al anillo porfirínico son reversibles en la escala de tiempo de experimentos voltamperométricos, pero los aniones o cationes producidos tienen diferente grado de estabilidad dependiendo del metal que se encuentra coordinado, del macrociclo y de las condiciones experimentales. En la Figura 10 se presentan algunas reacciones electroquímicas y reacciones químicas acopladas que podrían ocurrir al oxidar o reducir una porfirina.^[14]

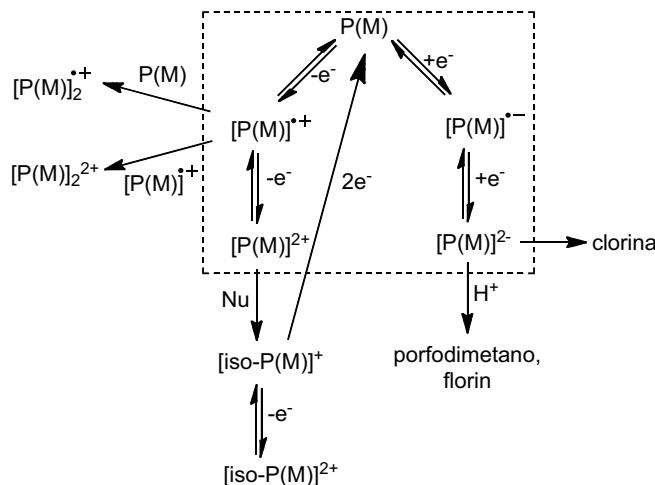


Figura 10. Esquema de las reacciones de transferencia electrónica (recuadro) y posibles reacciones químicas acopladas. P representa porfirina y M indica metal o hidrógenos para las porfirinas base libre.

Como se puede observar en el esquema, lo que aparenta ser una reacción de transferencia electrónica simple, en realidad no es tan sencillo. Esta serie de reacciones se puede complicar aún más si el anillo tiene coordinado un metal electroactivo.

La estabilidad de las formas aniónica o catiónica depende de la estructura particular de la porfirina y de las condiciones en que ésta se encuentre, por lo que es de interés estudiar la reactividad química de estas especies en diferentes medios. Muchos de los estudios electroquímicos de porfirinas en medios no acuosos se han realizado en dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO), benzonitrilo (PhCN), acetonitrilo (MeCN), butironitrilo (BuCN), diclorometano (CH_2Cl_2) y tetrahidrofurano (THF); los dos primeros han sido utilizados para reducciones, mientras que el PhCN, MeCN y BuCN se usan para oxidaciones. También, el PhCN, MeCN y el CH_2Cl_2 se han utilizado para estudios que involucren la formación de radicales catión o dicationes, ya que estos, en presencia de nucleófilos, pueden formar isoporfirinas. Para estudios a baja temperatura o temperatura variable se han utilizado DMF, THF y CH_2Cl_2 . Usualmente, el disolvente de elección es el CH_2Cl_2 por la amplia ventana de potencial en que se puede trabajar, sin embargo, en ciertas condiciones las porfirinas pueden reaccionar con éste, además que presenta algunas desventajas como su bajo punto de ebullición y baja constante dieléctrica.^[14]

En años más recientes, el estudio electroquímico en sistemas porfirínicos se ha dirigido a su caracterización para ser utilizados principalmente en el desarrollo de sensores y biosensores, como electrocatalizadores y en dispositivos fotovoltaicos.^[16]

2.1.5 Aplicaciones

La estructura de las porfirinas y su sistema altamente conjugado, les confieren características físicas y químicas particulares que no sólo les permiten tener gran presencia en los sistemas biológicos sino que también son de utilidad en campos tan variados como la medicina, la electrónica, el desarrollo de fuentes de energía alternativas y la química analítica.^[16-22]

En la medicina se usan como agentes fotosensibilizantes en la terapia fotodinámica, principalmente como parte del tratamiento contra el cáncer.^[17] Este tipo de tratamiento

consiste en el uso de un fármaco fotosensibilizante, el cual presenta su efecto citotóxico después de ser irradiado con luz de cierta longitud de onda. Uno de los primeros fármacos en ser utilizados fue el Photofrin® que es una mezcla de monómeros, dímeros y oligómeros derivados de la hematoporfirina.^[18]

En la electrónica, las porfirinas y algunas estructuras relacionadas son de interés debido a que su estructura les permite actuar como conductores orgánicos, ya sea como película o, principalmente, formando agregados estructurales^[19]; además, en el macrociclo se pueden coordinar iones metálicos que les confieren características específicas. Gracias a sus propiedades electrónicas, muchos derivados de porfirinas presentan una eficiente separación de carga con estabilidad y movilidad adecuadas para ser utilizadas en la construcción de dispositivos de almacenamiento de memoria, alambres moleculares, transistores, fotodiodos, entre otros.^[20]

Además de sus aplicaciones en electrónica, el fenómeno de separación y transferencia de carga fotoinducida ha sido muy estudiado en el contexto de celdas solares. La fotoconversión en celdas solares requiere básicamente de tres pasos: captación de luz (light harvesting), separación de carga y transporte o migración de ésta; las porfirinas actúan eficientemente en los tres procesos.^[21-23] En cuanto al primero, el espectro de absorción de las porfirinas cubre una buena parte del espectro de radiación solar lo cual las convierte en buenos captadores de luz solar. Para la separación de carga, las porfirinas son útiles tanto en las celdas sensibilizadas por colorantes, como en las celdas de heterounión (DSSC y BHJC, por sus siglas en inglés); en las primeras funcionan como el colorante orgánico que, al ser fotoexcitado, transfiere la carga al semiconductor (TiO_2) (Figura 11A), mientras que en las celdas BHJ las porfirinas están mezcladas íntimamente con un aceptor (o donador) y en esta mezcla se genera un excitón que debe difundir hasta la interfase (Figura 11B). Finalmente, para el transporte de carga se han utilizado arreglos conductores de porfirinas (polímeros, cristales líquidos) con el objetivo de mejorar la movilidad de la carga.

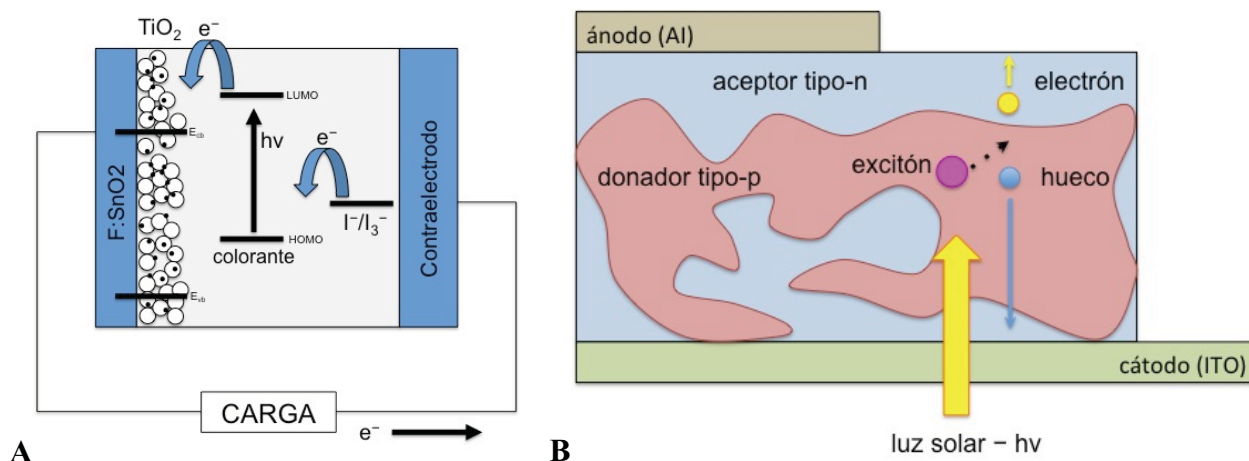


Figura 11. Esquema de celdas solares: A) sensibilizadas por colorante (DSSC) y B) de heterounión (BHJC).

Por su presencia en sistemas enzimáticos, se han estudiado una gran cantidad de sistemas biomiméticos principalmente como catalizadores en reacción de oxidación o reducción de moléculas pequeñas; la reducción de O_2 es la más estudiada,^[16] pero también se han utilizado para la epoxidación de alquenos^[24] y oxidación de hidrocarburos,^[25] oxidación de alcoholes,^[26] reducción y oxidación de CO ,^[16] entre otros.

La actividad redox y las propiedades fotoquímicas de las porfirinas las convierten en compuestos interesantes para el desarrollo de sensores ópticos y electroquímicos. Muchos de estos sensores están diseñados para la detección de metales, otros se enfocan en la detección de moléculas como NADH, dopamina, nitritos, sulfitos, óxido nítrico, peróxido de hidrógeno, etc.^[3, 16]

2.2 Pireno

El pireno es un hidrocarburo policíclico constituido por cuatro anillos de benceno fusionados (Figura 12). Éste se obtiene como residuo en procesos pirolíticos como la destilación de alquitrán y pirolisis del acetileno y también a partir del petróleo. Durante la primera mitad del siglo XX se reportaron una gran cantidad de métodos de síntesis de pireno. La primera de ellas, en 1913, fue presentada por Weitzenböck. En la industria, el pireno se utiliza para la preparación de colorantes, plásticos y pesticidas.^[27]

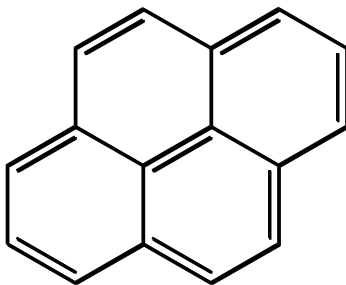


Figura 12. Estructura del pireno.

2.2.1 Espectroscopia UV-vis

El espectro de absorción del pireno en solución de hexano muestra tres series de bandas centradas alrededor de 240, 266 y 335 nm que corresponden a las transiciones $S_0 \rightarrow S_4$, $S_0 \rightarrow S_3$ y $S_0 \rightarrow S_2$, respectivamente (Figura 13). La transición $S_0 \rightarrow S_1$ (372 nm) sólo puede observarse en soluciones muy concentradas.^[28, 29]

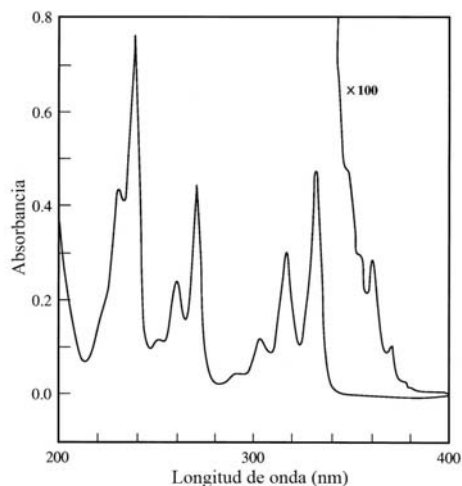


Figura 13. Espectro de absorción del pireno en hexano.

2.2.2 Fluorescencia

Cuando el pireno es irradiado con luz UV, éste fluoresce. El espectro de emisión en solución (Figura 14) está compuesto por dos componentes, una banda en 377 nm (violeta) correspondiente a la emisión del monómero (M), es decir, moléculas no asociadas, y otra banda ancha alrededor de 480 nm (azul) que proviene de la emisión del excímero (E) o dímeros excitados (Py-Py*). Al aumentar la concentración de pireno, la intensidad de fluorescencia de la banda del monómero disminuye y la del excímero aumenta.^[30]

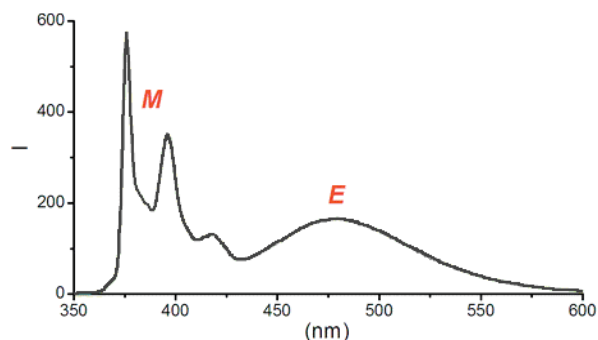


Figura 14. Espectro de emisión del pireno.

El tiempo de vida del estado excitado del pireno es bastante largo, puede llegar a ser mayor a 400 ns, lo cual permite estudiar la cinética del apagamiento de la fluorescencia. Una molécula excitada puede regresar a su estado basal por emisión de fluorescencia pero también existen otros mecanismos como los que se observan en la Figura 15.^[31]

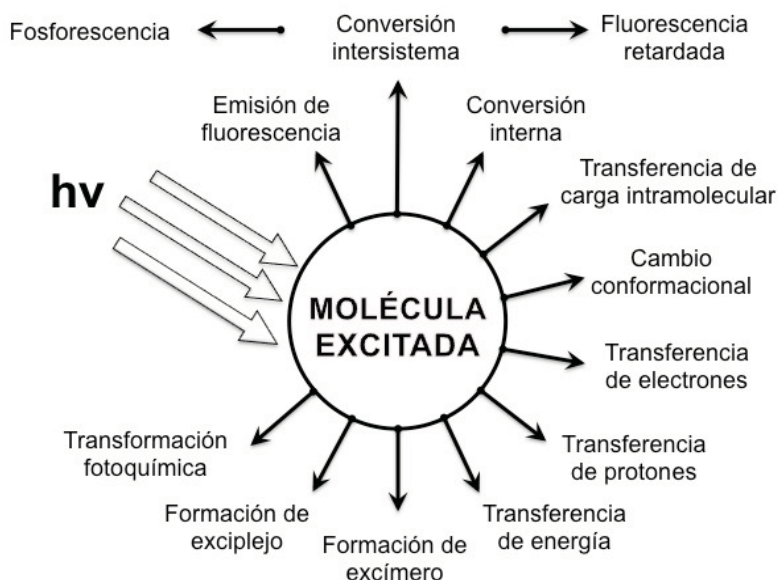


Figura 15. Mecanismos de des-excitación de moléculas.

En el caso del pireno en estado excitado se ha propuesto que los procesos que compiten con la emisión de fluorescencia del monómero son principalmente la conversión al estado triplete ($S_1 \rightarrow T_1$), transferencia de carga o energía (por ejemplo, apagamiento de la fluorescencia por O_2) y la formación de excímeros. El excímero de pireno fue el primero de éste tipo de moléculas en ser descrito y, como se mencionó anteriormente, éste también emite alrededor de 480 nm.^[28]

2.2.3 Electroquímica

El pireno presenta el comportamiento voltamperométrico característico de compuestos aromáticos (Figura 16) [29] los cuales se oxidan irreversiblemente, ya que el radical catión que se forma es muy poco estable y puede reaccionar con otras moléculas en estado neutro o con otros radicales catión para formar oligómeros con propiedades conductoras; también puede reaccionar con moléculas de agua y formar hidroxi-derivados.[32] En el voltamperograma de la Figura 16 se observan dos picos (I_a y II_a), el primero debido a la formación de especies radical catión, el segundo se cree que corresponde a la oxidación del radical catión formado en la onda I_a y a procesos de sobre-oxidación de oligómeros de pirrol. La presencia del sistema redox (VI_a/VI_c) está relacionada con la formación de una película conductora de polipireno. [29]

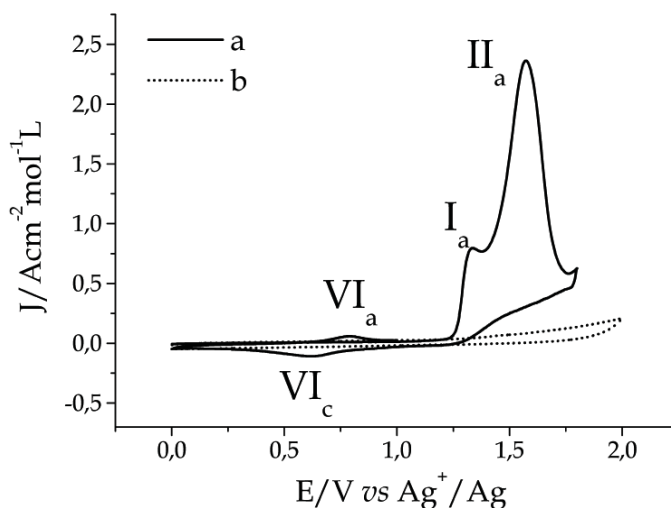


Figura 16. Voltamperograma típico del pireno (acetoniitrilo, $E_T = Pt$).

En teoría, los oligómeros de pireno pueden presentar mejores propiedades fluorescentes y electroluminiscentes debido a la mayor deslocalización de electrones, sin embargo existen pocos estudios sobre la síntesis electroquímica de éstos.[33]

En la literatura se pueden encontrar reportes sobre la síntesis de derivados de pireno para ser utilizado como monómeros en la síntesis de polímeros conductores con propiedades electroluminiscentes interesantes.[29] Además, se ha investigado su uso en la síntesis electroquímica de algunos copolímeros con tiofeno,[34] pirrol,[35] y carbazol.[36]

2.2.4 Aplicaciones

El pireno se ha convertido en la molécula de referencia en el área de la fotoquímica, esto debido al largo tiempo de vida de los estados excitados,^[37] la eficiente formación de excímeros inter- e intra-moleculares,^[38] su espectro característico de fluorescencia en el que se pueden distinguir las bandas del monómero de las del excímero^[39] y, en general, la combinación de sus propiedades fotofísicas. Existen una gran cantidad de sensores que emplean al pireno como sonda fluorescente, estos pueden ser para la detección y cuantificación de oxígeno,^[40, 41] de aniones o cationes metálicos,^[42] de algunos compuestos orgánicos de importancia en química ambiental,^[43] entre otros.

En el área de biología molecular y genética, el pireno es utilizado en sondas de oligonucleótidos para el análisis de ADN,^[44, 45] en estudios estructurales de lipoproteínas^[46] y sus interacciones con lípidos^[47] y en la caracterización de membranas de fosfolípidos.^[48]

Recientemente ha crecido el interés por los compuestos de pireno como materiales orgánicos conductores con posibles aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos y fotovoltaicos. Como ejemplos, se ha sintetizado un polímero derivado de pireno que presenta electrocromismo y podría ser utilizado en el desarrollo de diodos emisores de luz;^[49] compuestos de tiofeno-pireno que sirven como modelos de alambres moleculares;^[50] entre otros. Figueira-Duarte y Müllen^[39] hacen una exhaustiva revisión de los usos de derivados de pireno en dispositivos orgánicos electrónicos de acuerdo al tipo de estructura (monosustituídos o lineales, dendriméricos, 1,6 y 1,8-disustituídos, 1,3,6,8-tetrasustituídos, etc.).

También, se ha descrito el estudio de transferencia de carga o de energía en diferentes sistemas donador-aceptor con moléculas de pireno; entre ellos encontramos una gran cantidad de sistemas moleculares con pireno y fulereno,^[51, 52] aductos de grafeno con un éster de pireno,^[53] nanotubos de carbono funcionalizados con derivados de pireno^[54-57] y algunos derivados de pireno-porfirina o pireno-ftalocianina.^[57, 58]

2.3 Dendrimeros

Los dendrimeros surgieron como un nuevo tipo de polímeros con estructura ramificada globular o semiglobular. Fueron reportadas por primera vez como “moléculas cascada” por F. Vögtle en 1978,^[59] posteriormente D. A. Tomalia y G. R. Newkome, de manera independiente, reportaron síntesis de moléculas similares.^[60]

La estructura de los dendrimeros se caracteriza por estar formada por un núcleo del cual salen las ramas que a su vez están constituidas por unidades repetitivas con al menos un punto de anclaje o punto de cascada y que forman capas concéntricas llamadas “generaciones” (Figura 17). En la periferia del dendrímoro encontramos una gran cantidad de grupos funcionales terminales que influyen en las propiedades de la molécula.^[61]

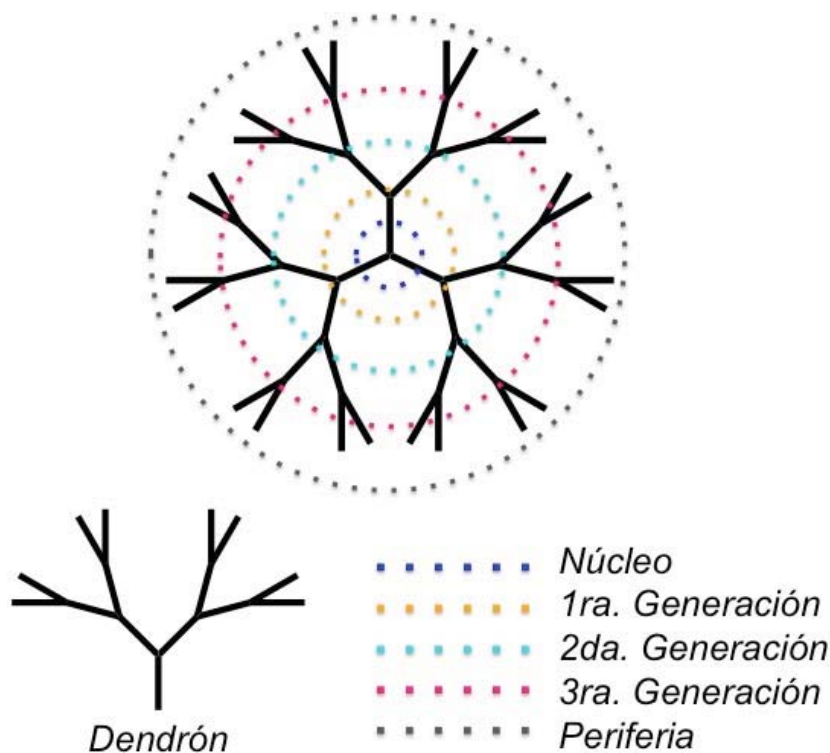


Figura 17. Estructura de un dendrímoro.

2.3.1 Síntesis

De manera general, la síntesis de los dendrimeros se puede llevar a cabo por dos métodos. En el método divergente, el dendrímoro crece del núcleo hacia afuera, es decir,

se construye capa por capa (Figura 18A); mientras que en el método divergente la molécula se construye de afuera hacia adentro, primero se sintetizan las “ramas” o brazos poliméricos llamados dendrones y, una vez que estos tienen el tamaño deseado, se hacen reaccionar con el núcleo (Figura 18B).

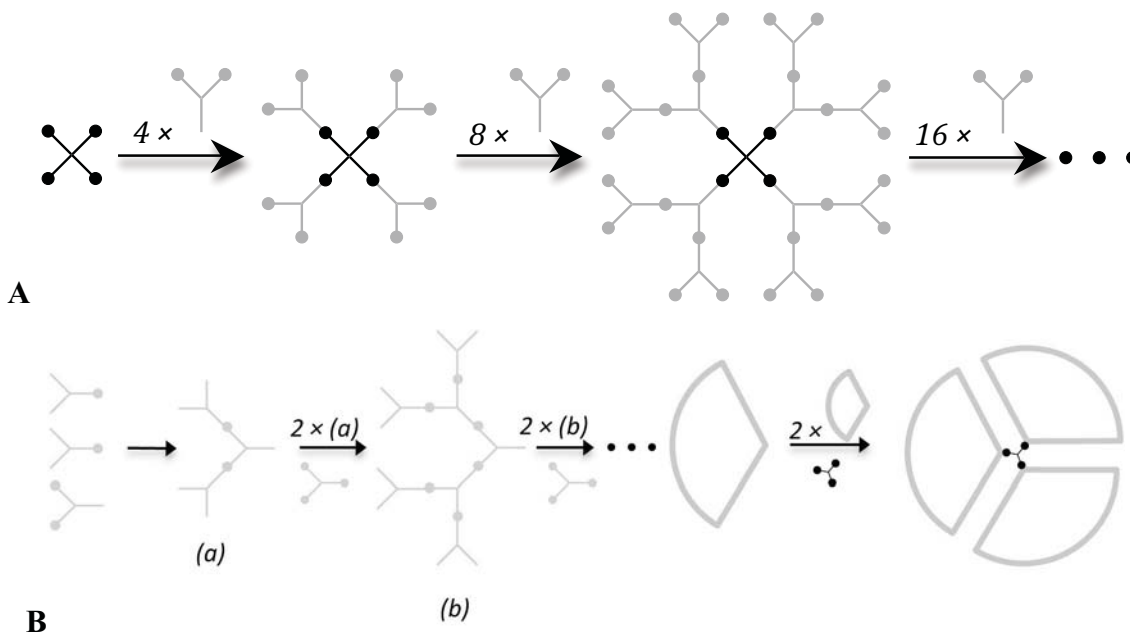


Figura 18. Síntesis de dendrímeros por el método **A)** divergente y **B)** convergente.

2.3.2 Caracterización

A diferencia de los polímeros lineales, los dendrímeros son monodispersos. Además, la gran densidad de grupos funcionales los provee de una alta solubilidad y una gran reactividad. Se puede decir que la química de estos compuestos está entre la química de los polímeros y la química molecular por lo que, en principio, pueden ser caracterizados con las técnicas empleadas tanto en polímeros como en química molecular. Lo más común es utilizar RMN, espectroscopia de IR, Raman, UV-vis y fluorescencia, dicroísmo circular, espectrometría de masas (ionización por electrospray y MALDI-TOF), microscopía de fuerza atómica, cromatografía de permeación en gel, electroforesis, calorimetría de barrido diferencial, entre otras.^[62]

2.3.3 Electroquímica

Si el dendrímero tiene grupos electroactivos, estos se pueden caracterizar principalmente mediante voltamperometría cíclica. Los resultados obtenidos por esta técnica pueden ser útiles para: determinar el número de grupos electroactivos en la molécula;^[63] saber si existe una interacción entre el núcleo y el resto del dendrímero que modifique los valores de potencial respecto a un compuesto de referencia;^[64-66] conocer si existen fenómenos de adsorción^[67, 68] y principalmente, determinar constantes de transferencia electrónica que permitan saber que tan accesibles se encuentran los sitios electroactivos del dendrímero.^[64-66] Utilizando técnicas cronoamperométricas se han determinado coeficientes de difusión de algunos dendrímeros.^[66]

Además de su caracterización, en el área de electroquímica los dendrímeros han sido ampliamente estudiados para el desarrollo de electrodos modificados.

2.3.4 Aplicaciones

Los grandes avances en la síntesis de dendrímeros han permitido que la superficie, el núcleo y las ramas se combinen de acuerdo a las propiedades que se quieren obtener. Gracias a esto, los dendrímeros tienen una gran variedad de aplicaciones que comúnmente involucran la combinación de éstos con moléculas que tienen una función específica.

En el área biomédica sus usos son principalmente como vehículos en la administración de fármacos,^[59] estructuras base en la reparación de tejidos^[69] y agentes de contraste en resonancia magnética;^[70] también se han utilizado como antivirales, agentes caotrópicos, para diagnóstico *in vitro* y como vectores en terapia génica.^[59, 60] A pesar de las ventajas que los dendrímeros pueden tener, es necesario establecer las consecuencias que pueden existir a largo plazo en la salud y el medio ambiente, además de evaluar el costo en la producción y el control de calidad requerido en materiales de grado farmacéutico.^[61]

El creciente interés en el desarrollo de sensores y biosensores ha hecho gran uso de los dendrímeros. La gran mayoría son sensores electroquímicos (impedimétricos, potenciométricos y amperométricos), otros son sensores ópticos (espectroscópicos) en los

que el dendrímero está modificado con alguna molécula que presenta espectros característicos de absorción o emisión. La enorme variedad de unidades de detección que pueden interactuar con los dendrímeros ha permitido que se construyan sensores para analitos de todo tipo, algunos ejemplos son la detección de CO,^[71] cationes metálicos,^[72] del explosivo TNT,^[73] antibióticos,^[74] sensor de humedad,^[75] de glucosa,^[76] y del aditivo bisfenol A (BPA).^[77]

También, los dendrímeros han sido empleados como catalizadores; estos combinan las ventajas de los catalizadores homogéneos y heterogéneos, ya que tiene una gran área superficial con muchos sitios catalíticos y, además, son fáciles de separar del medio de reacción.^[60] Asimismo, pueden servir como plantillas en la síntesis de nanopartículas metálicas.^[78]

2.3.5 Dendrímeros con unidades de porfirina

El estudio de dendrímeros con porfirinas ha sido impulsado principalmente por la similitud que tienen con algunos sistemas que encontramos en la naturaleza tales como las clorofilas en la fotosíntesis, los citocromos, la hemoglobina, etc. Los primeros reportes de la síntesis de este tipo de sistemas moleculares surgieron en la década de los 90s.^[79, 80]

La síntesis iterativa de los dendrímeros permite el diseño funcional de moléculas en los que la porfirina se puede colocar en diferentes puntos (Figura 19).^[81] En la mayor parte de los compuestos reportados, las porfirinas están sustituidas en las posiciones *meso* y han sido preparados tanto por el método convergente como por el divergente (Figura 18).

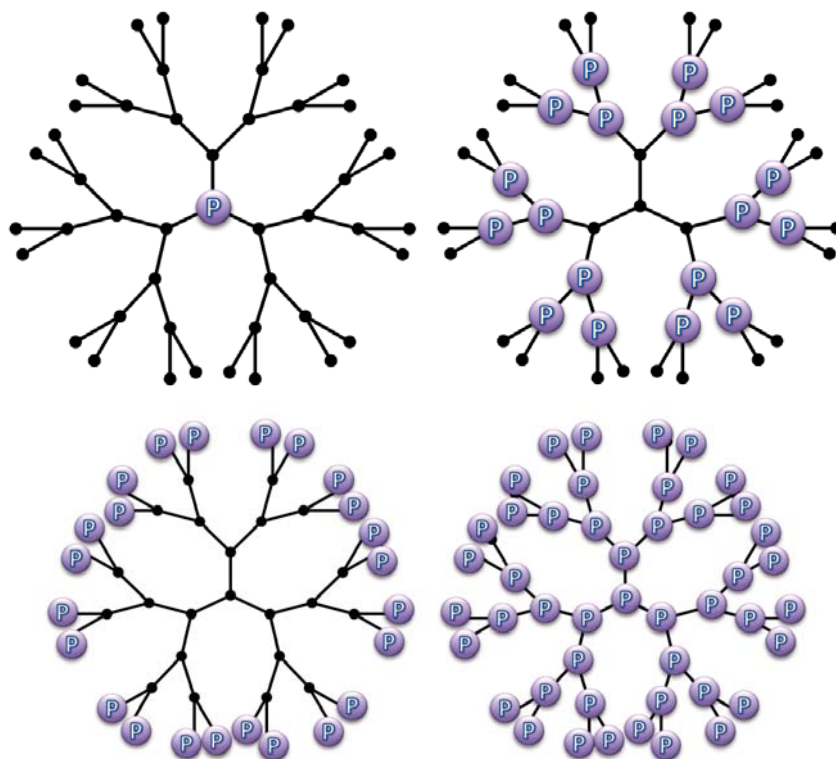


Figura 19. Tipos de porfirinas dendriméricas reportadas. P denota una unidad de porfirina.

Además de las aplicaciones bioinspiradas (hemoproteínas y complejos colectores de luz), los dendrímeros de porfirinas se han empleado en terapia fotodinámica, en la construcción de sensores y para el estudio de química supramolecular e interacciones huésped-receptor.^[81]

2.3.6 Dendrímeros con unidades de pireno

De todos los tipos de funcionalidades que pueden tener los dendrímeros, las moléculas fluorescentes han sido muy utilizadas con fines como el análisis del mismo dendrímero (localización de defectos, medición del radio hidrodinámico, caracterización estructural), sondas luminiscentes en sistemas biológicos y en sensores, y para el desarrollo de dispositivos electroluminiscentes (OLEDs).^[82]

Al igual que con las porfirinas, se han sintetizado dendrímeros con unidades de pireno como núcleo, en la periferia o en las ramas,^[83] incluso se han logrado obtener dendrímeros de polipireno que son relevantes como complejos colectores de luz (Figura 20A).^[38]

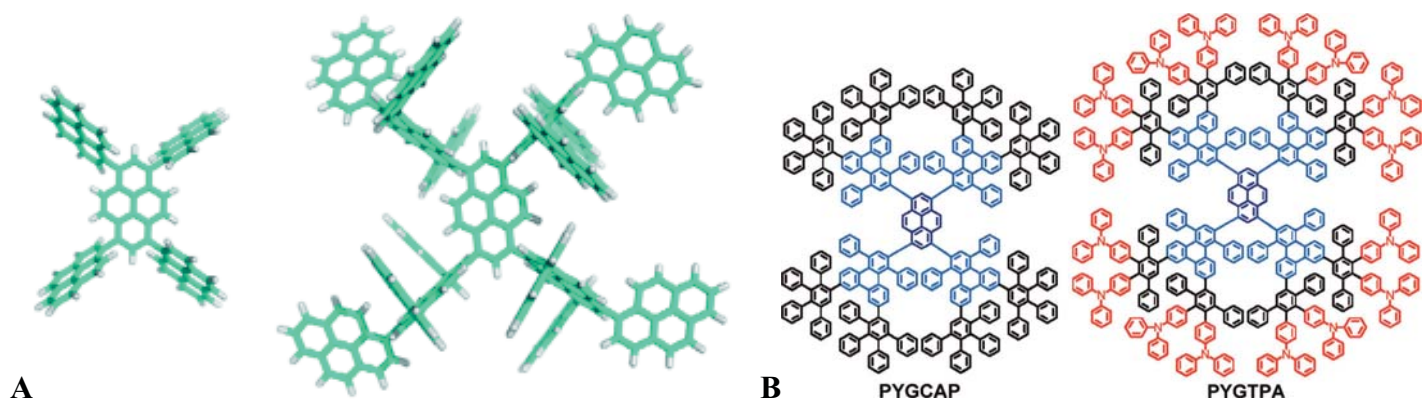


Figura 20. Ejemplos de dendrímeros de pireno.

En la Figura 20 se muestran algunos ejemplos de dendrímeros de pireno. Los dendrímeros PYGTPA y PYGCAP (Figura 20B) tienen un muy buen desempeño emitiendo en el azul.^[84]

2.3.7 Dendrímeros con porfirina y pireno

Recientemente, se ha publicado la síntesis de dendrímeros con un núcleo de porfirina y moléculas de oxi-pireno en la periferia que presentan procesos interesantes de óptica no lineal (Figura 21).^[85]

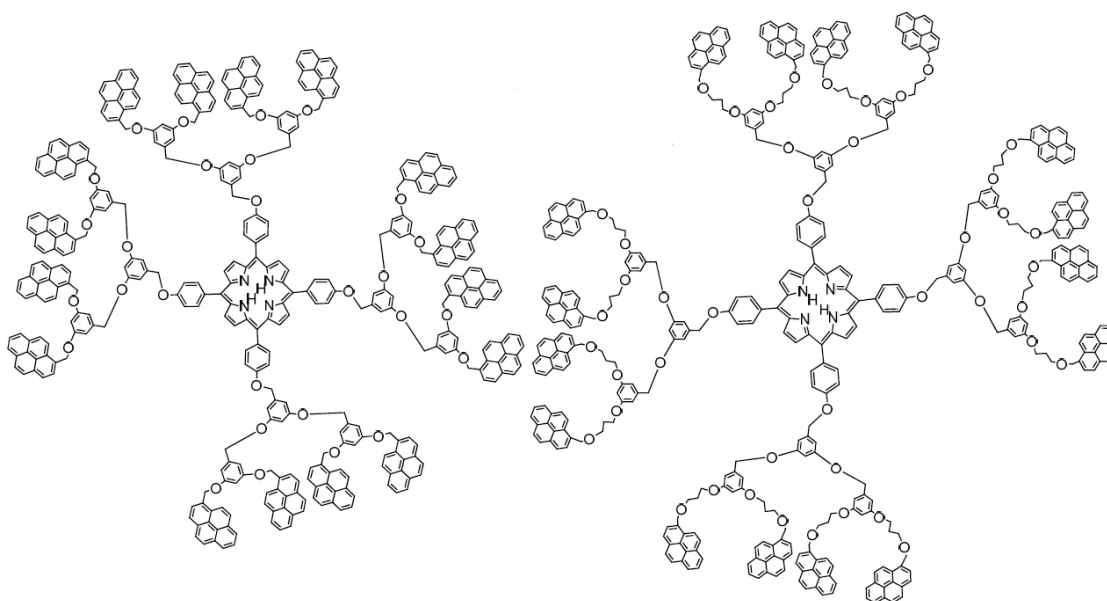


Figura 21. Dendrímeros de porfirina-pireno sintetizados por Morales-Espinoza *et al.*^[85]

Otros compuestos similares, aunque no son formalmente dendrímeros, son los sintetizados por Özçeşmeci *et al*,^[58] que consisten en ftalocianinas sustituidas con grupos pirenilmetoxi (Figura 22); al ser irradiadas con luz UV o visible, emiten en el rojo y, además, son eficientes como sistemas colectores de luz y presentan transferencia de energía del pireno hacia el núcleo de ftalocianina.

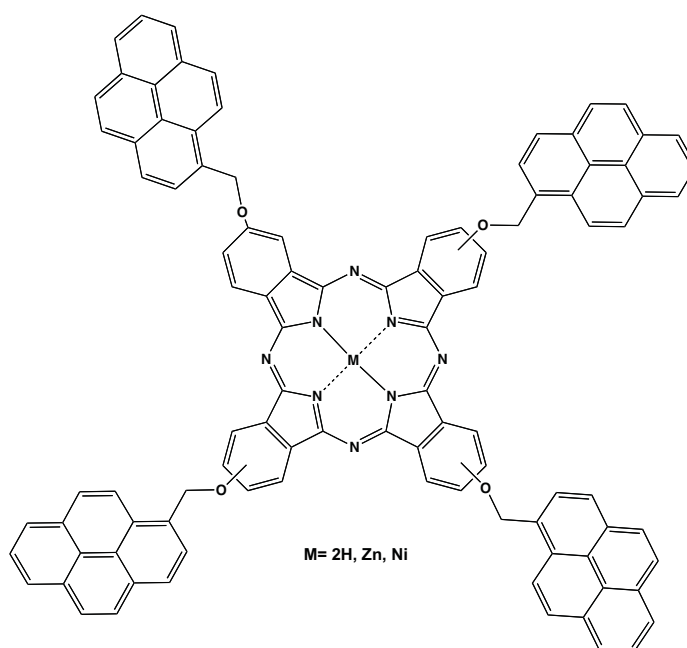


Figura 22. Compuestos luminiscentes de pireno-ftalocianina.

3. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

Desde hace varios años se han sintetizado y caracterizado una gran cantidad de sistemas moleculares que puedan presentar procesos fotoinducidos de transferencia de carga o energía ya que estos son esenciales para el entendimiento de la conversión fotoenergética y el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos.

Los derivados porfirínicos, por su similitud con los complejos que se encuentran en la naturaleza, se consideran como compuestos con gran potencial para su aplicación en las celdas solares. El pireno, por su parte, es una molécula con propiedades fotofísicas interesantes ya que puede funcionar como antena molecular y, por su característico espectro de emisión de fluorescencia, puede ser considerado como compuesto de referencia en estudios de transferencia de energía o carga. Un sistema molecular que contenga porfirina y pireno puede ser un buen modelo para comprender los fenómenos de transferencia fotoinducida de carga o energía.

El estudio integral de este tipo de sistemas requiere de un trabajo de investigación multidisciplinario que involucre la caracterización de rutina para los químicos sintéticos (espectroscopia de IR, RMN, espectrometría de masas, etc.), el análisis de sus propiedades ópticas y electrónicas. Así como también, el estudio electroquímico y caracterización de las especies oxidadas de porfirina, las cuales tienen gran importancia debido a que son los intermediarios formados cuando las porfirinas actúan como donadores de electrones en los sistemas fotosintéticos.

En este contexto, el objetivo principal de este trabajo es caracterizar electroquímica y espectroscópicamente los dendrímeros de poliaril éter con núcleo de porfirina y pirenos en la periferia sintetizados por Zaragoza Galán *et al* (Figura 23).^[1]

$(H_2)PG1Py_8$: $M= H_2, R_1= A, R_2= A$
 $(H_2)PG1Py_4$: $M= H_2, R_1=A, R_2= B$
 $(Zn)PG1Py_8$: $M= Zn, R_1= A, R_2= A, Zn$
 $(Zn)PG1Py_4$: $M= Zn, R_1=A, R_2= B, Zn$
 H_2TPP : $M= H_2, R_{1,2}= C_6H_5$
 $ZnTPP$: $M= Zn, R_{1,2}= C_6H_5$

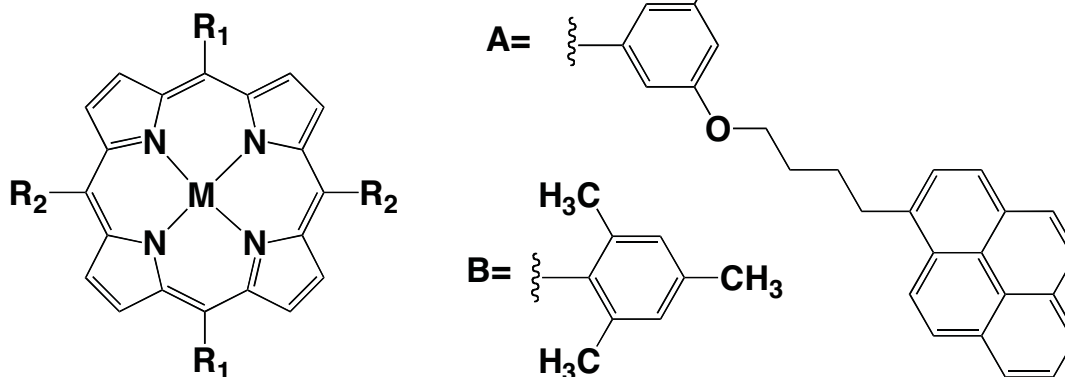


Figura 23. Estructura de los sistemas dendriméricos.

Para el cumplimiento del objetivo general propuesto, se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- Caracterizar el comportamiento voltamperométrico de las tetrafenilporfirinas *meso*-sustituidas, base libre y metalada con zinc (H_2TPP y $ZnTPP$, Figura 24). y determinar, mediante simulación digital, los parámetros termodinámicos y cinéticos relacionados a la oxidación del anillo porfirínico.
- Determinar la estabilidad de los radicales catión de H_2TPP y $ZnTPP$ mediante la técnica de electrólisis a potencial controlado y analizar, a través del empleo de espectroscopias de absorción y resonancia paramagnética electrónica, las reacciones que éstos pueden sufrir en las condiciones experimentales empleadas.

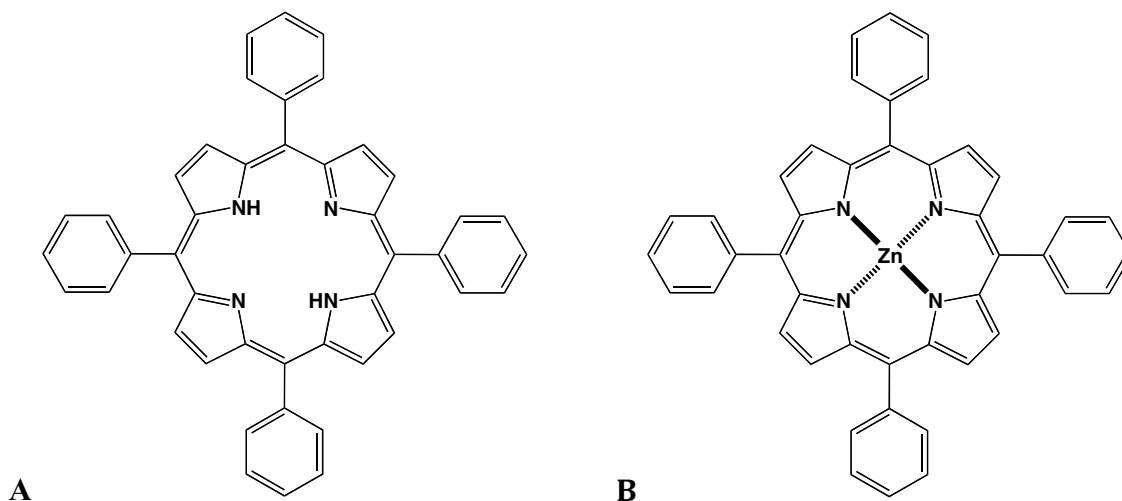


Figura 24. Estructura de: A) H₂TPP y B) ZnTPP.

- Caracterizar el comportamiento voltamperométrico de los sistemas dendriméricos (H₂)PG1Py₄, (H₂)PG1Py₈, (Zn)PG1Py₄ y (Zn)PG1Py₈, e identificar los procesos rédox que tienen lugar en los dendrímeros mediante la comparación con el comportamiento de ZnTPP y H₂TPP (Figura 24) y los compuestos que en conjunto forman las ramas del dendrímero (Figura 25).

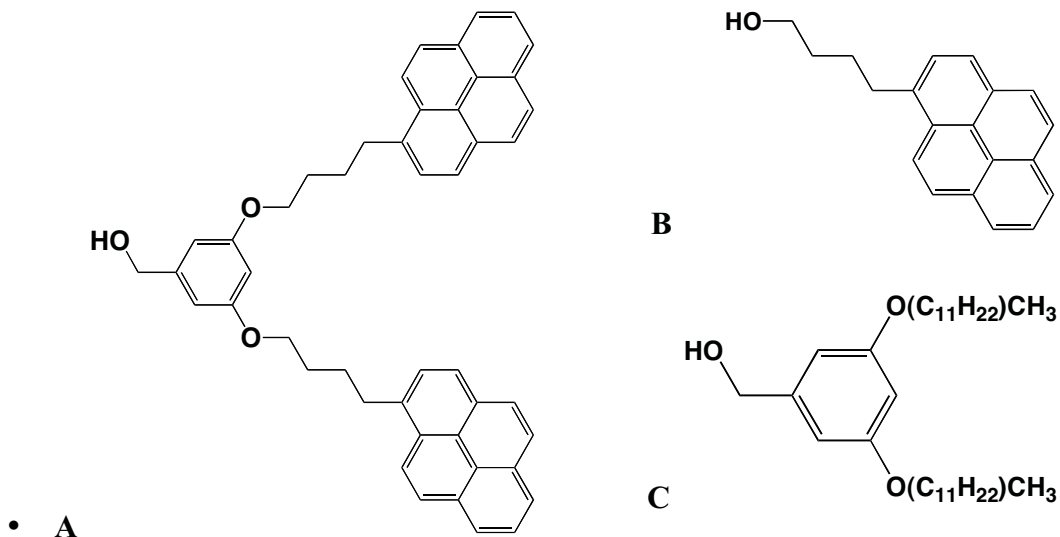


Figura 25. Estructura de: A) dendrón, B) PyBuOH y C) bis(DF)metanol.

- Caracterizar las especies electroquímicamente generadas utilizando espectroelectroquímica *in-situ*. Particularmente, electrólisis a potencial controlado acoplada a espectroscopia de absorción UV-vis.

- Analizar, mediante espectroscopia de fluorescencia, si existe una interacción no covalente entre la tetrafenilporfirina y el dendrón en solución que permita transferencia de energía o carga de una molécula a otra. Además, determinar si en los sistemas covalentes se presenta el fenómeno de transferencia de carga del núcleo porfirínico excitado hacia las unidades de pireno.

4. SECCIÓN EXPERIMENTAL

4.1 Reactivos

La tetrafenilporfirina, base libre y con Zn (H₂TPP y ZnTPP), el 3,5-bis(4-(piren-1-il)butoxi)fenil)metanol (dendrón), así como los sistemas dendriméricos (M)PG1Py₄ y (M)PG1Py₈ fueron sintetizados por Gerardo Zaragoza Galán bajo la dirección del Dr. Ernesto Rivera García.^[1]

Los disolventes diclorometano anhidro (99.8%, < 0.001 % H₂O, Sigma Aldrich), tetrahidrofurano (≥99.5%, grado espectrofotométrico, Sigma Aldrich), dimetilsulfóxido (≥99.9%, grado espectrofotométrico, Sigma Aldrich), así como los electrolitos soporte, hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (≥99.0%, grado electroquímico, Fluka) y perclorato de tetrabutilamonio (>99.0%, grado electroquímico, Fluka); el ácido perclórico (69-72 %, Aldrich), el 1-pirenbutanol (Sigma Aldrich) y el (3,5-bis(dodeciloxi)fenilo) (Sigma Aldrich) se utilizaron sin purificación previa. Para desoxigenar las soluciones se utilizó N₂ de alta pureza (Infra).

4.2 Equipos y materiales

La caracterización electroquímica por voltamperometría cíclica y electrólisis a potencial controlado de los compuestos de referencia y los sistemas pireno-porfirina se llevó a cabo utilizando un potenciostato Autolab PGSTAT302 y el software GPES. Los experimentos de voltamperometría se realizaron en una celda cónica enchaquetada no dividida con un arreglo de tres electrodos: un disco de carbón vítreo (A= 0.0079 cm², correspondiente al área nominal proporcionada por el fabricante) como electrodo de trabajo, un alambre de Pt como electrodo auxiliar y como referencia un electrodo de Ag/AgNO₃. Para el control de la temperatura se utilizó un recirculador Termo Scientific modelo Nestlab RTE 7.

Para la electrólisis a potencial controlado se empleó una celda dividida con un arreglo de tres electrodos; el electrodo de trabajo fue una malla de Pt, el auxiliar un alambre de Pt dentro de un tubo Luggin y como referencia Ag/AgNO₃.

La simulación de los voltamperogramas correspondientes a la oxidación de TPP y ZnTPP se llevó a cabo utilizando el software DigiElch 4.F.

La caracterización espectroelectroquímica se realizó utilizando un potenciostato BASi-Epsilon acoplado a un espectrofotómetro UV-visible Agilent modelo 8453. Se empleó una celda espectroelectroquímica de cuarzo con arreglo de tres electrodos y paso óptico de 1 mm, marca BASi; una malla de Pt (0.6×0.6 cm) ópticamente transparente como electrodo de trabajo, un alambre de Pt como contraelectrodo y Ag/AgNO₃ como referencia.

La resonancia paramagnética electrónica se realizó en un espectrómetro marca Bruker modelo Elexsys E500 en una celda plana de cuarzo a temperatura ambiente. La frecuencia de microondas se indica en cada espectro.

Para los espectros de fluorescencia se utilizó un fluorímetro Fluorolog-3 modelos FL3-11 en una celda de cuarzo con paso óptico de 1 cm. Los resultados se registraron y analizaron con el software Origin.

4.3 Metodología

4.3.1 Caracterización voltamperométrica

La determinación del área efectiva del electrodo y el valor de la resistencia no compensada se determinaron mediante simulación digital de voltamperogramas cíclicos de ferroceno. El ferroceno se eligió como sistema de referencia debido a que presenta un sistema rédox reversible ideal aun en medios altamente resistivos como diclorometano^[86] y cuyos parámetros electroquímicos, como su coeficiente de difusión, D , y la constante heterogénea, k^0 , han sido determinados cuidadosamente en diferentes disolventes.^[87, 88]

Para la determinación del área del electrodo de trabajo el medio utilizado fue acetonitrilo con Bu₄NPF₆ 0.1 M a 25 °C. Se prepararon tres diferentes concentraciones de ferroceno registrando voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido, entre 0.1 y 3.0 V/s. Para la simulación de los voltamperogramas se emplearon los valores de coeficiente de difusión y k^0 reportados en la literatura para este sistema ($D = 2.5 \times 10^{-5}$ cm²/s y $k^0 = 1 \times 10^4$), siguiendo el método previamente descrito por Evans y Macías,^[89] obteniendo un área efectiva de 0.009 cm². Una vez determinada el área del electrodo, se realizó la determinación de la resistencia no compensada, R_u , para lo cual se registraron

voltamperogramas cíclicos de ferroceno en medio de CH_2Cl_2 a $-10\text{ }^\circ\text{C}$. El valor de la resistencia no compensada se encontró mediante simulación digital de los voltamperogramas experimentales, fijando el valor de k^0 y modificando el valor de R_u hasta encontrar el valor único de resistencia que ajustara adecuadamente para la separación de los potenciales de pico obtenidos experimentalmente para las diferentes concentraciones y velocidades de barrido. Así fue posible determinar un valor de $R_u = 3400\ \Omega$ que corresponde al medio de Bu_4NPF_6 0.1 M/ CH_2Cl_2 a $-10\text{ }^\circ\text{C}$ para el arreglo particular de la celda empleada.

El estudio del comportamiento electroquímico de todos los compuestos se realizó utilizando la técnica de voltamperometría cíclica en el medio electrolítico de Bu_4NPF_6 0.1 M/ CH_2Cl_2 aplicando una compensación iR de $680\ \Omega$. La temperatura de las soluciones se mantuvo a $10\text{ }^\circ\text{C}$ con ayuda de un recirculador. A menos que se indique otro valor, la concentración del analito fue 1 mM y la velocidad de barrido fue 100 mV/s.

Para el análisis por simulación digital de H_2TPP y ZnTPP se utilizaron voltamperogramas registrados a 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0, 2.0 y 3.0 V/s en el medio Bu_4NPF_6 0.1 M/ CH_2Cl_2 con concentraciones de analito aproximadamente 2.5 y 5.0 mM. Para evitar la evaporación del disolvente, la solución se mantuvo a $-10\text{ }^\circ\text{C}$.

Los barridos se registraron en sentido anódico, una serie fue abarcando la primera onda de oxidación del compuesto y otra serie fue abarcando la primera y segunda onda de oxidación. Todos los voltamperogramas cíclicos utilizados para simulación se corrigieron restando el voltamperograma del medio electrolítico obtenido bajo las mismas condiciones experimentales.

Para la formación de las especies protonadas de porfirina en CH_2Cl_2 y THF se utilizó HClO_4 considerando una concentración al 70% y, asumiendo que se disocia por completo, se agregó uno, dos y cuatro equivalentes a una disolución de H_2TPP 0.5 mM y se registraron los voltamperogramas y espectros de absorción UV-vis para cada caso.

También, se estudió el comportamiento de H_2TPP y ZnTPP (1mM) por voltamperometría cíclica en el medio Bu_4NClO_4 0.1 M/THF a $10\text{ }^\circ\text{C}$ y 100 mV/s.

Antes de cada experimento, las soluciones se burbujearon con N_2 , saturado previamente con el disolvente adecuado, durante 45 minutos para remover el oxígeno disuelto. La superficie de los electrodos se pulió con alúmina ($0.05 \mu\text{m}$) y se sonicaron en agua destilada durante 3 minutos.

Los potenciales se obtuvieron utilizando el sistema Ag/AgNO_3 (222.3 mV vs ENH) como referencia pero se reportan referidos al par ferricinio/ferroceno (Fc^+/Fc). En el medio de Bu_4NPF_6 $0.1 \text{ M}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ el potencial para el par Fc^+/Fc es $222 \pm 5 \text{ mV}$ y en el medio Bu_4NClO_4 $0.1 \text{ M}/\text{THF}$ es $187 \pm 3 \text{ mV}$.

4.3.2 Electrólisis a potencial controlado

Para H_2TPP y ZnTPP se llevaron a cabo electrólisis a potencial controlado tanto en Bu_4NPF_6 $0.1 \text{ M}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ como en Bu_4NClO_4 $0.1 \text{ M}/\text{THF}$. La concentración del compuesto estudiado fue aproximadamente 0.5 mM en todos los casos.

Previo a la electrólisis, se registró un voltamperograma (voltamperometría cíclica o voltamperometría de pulso diferencial) utilizando como electrodo de trabajo uno de disco de Pt para determinar el valor de potencial al cual se llevaría a cabo el experimento. Los tiempos de electrólisis varían entre 2400 y 3000 segundos. La solución se mantuvo bajo atmósfera de nitrógeno y con agitación constante a $10 \text{ }^\circ\text{C}$ durante todo el experimento.

La solución electrolizada se caracterizó por voltamperometría cíclica, resonancia paramagnética electrónica (disolución) y espectroscopia de absorción UV-vis.

4.3.3 Caracterización espectroelectroquímica

Los experimentos de espectro-electroquímica se realizaron a temperatura ambiente ($\sim 18 \text{ }^\circ\text{C}$) en el medio electrolítico Bu_4NClO_4 $0.1 \text{ M}/\text{THF}$. La concentración de los compuestos analizados fue aproximadamente $10 \mu\text{M}$; estas soluciones se obtuvieron por dilución a partir de una disolución stock de concentración aproximada 1 mM . Inicialmente, se caracterizó el comportamiento de los compuestos mediante un barrido de potencial utilizando voltamperometría de pulso diferencial. Una vez obtenidos los valores de potencial a los que ocurren las diferentes transferencias electrónicas, se llevaron a cabo experimentos aplicando un pulso cuadrado de potencial en el valor adecuado para

obtener la especie oxidada o reducida correspondiente durante 120 segundos y, de manera simultánea, se registraron espectros de absorción en el intervalo de 200 a 1000 nm cada dos segundos. El electrodo de trabajo se encontraba separado de los otros electrodos mediante una hoja de papel albanene.

La fotoexcitación de H₂TPP en CH₂Cl₂ se hizo irradiando una solución de concentración aproximada de 0.5 mM en el intervalo de 300 a 500 nm durante 40 minutos. En un experimento independiente, la fotoexcitación de una solución H₂TPP 10 μM en Bu₄NPF₆ 0.1 M/CH₂Cl₂TPP se realizó de manera simultánea al registro continuo (cada 2 segundos) de espectros de absorción.

4.3.4 Espectroscopia de fluorescencia

Para la titulación de H₂TPP se prepararon disoluciones stock 0.1 mM de H₂TPP y 0.1 mM de dendrón en THF que fue previamente burbujeadado con argón para remover el oxígeno disuelto. Los espectros de emisión de fluorescencia de la porfirina se registraron en el intervalo de 428 a 800 nm, excitando a 418 nm (banda Soret), la concentración de H₂TPP era 0.375 μM y se añadieron 0.25, 0.5, 2 y 4 equivalentes de dendrón. Los espectros de emisión del pireno se registraron de 354 a 800 nm, excitando a 344 nm.

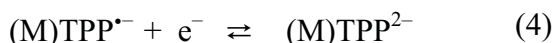
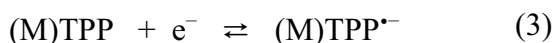
Los espectros de emisión de fluorescencia de los dendrímeros, H₂PG1Py₄ y H₂PG1Py₈ en THF y DMSO (0.15 μM), se obtuvieron excitando a 420 y 422 nm respectivamente y se registraron en el intervalos de 435 a 800 nm. La intensidad de emisión se normalizó respecto a la intensidad de absorción de la banda Soret para poder comparar los resultados.

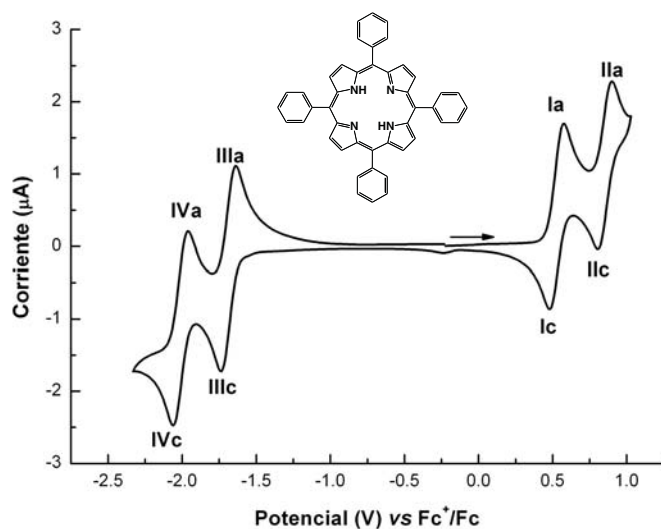
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Caracterización electroquímica

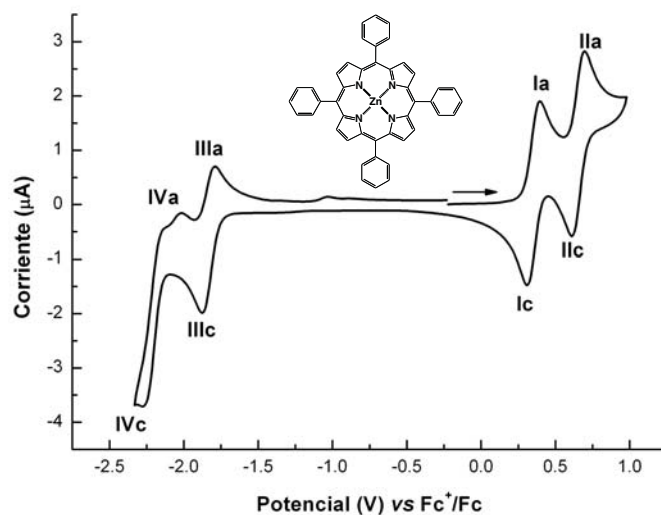
5.1.1 Caracterización voltamperométrica de H_2TPP y $ZnTPP$

El comportamiento electroquímico de las tetrafenilporfirinas base libre (H_2TPP) y metalada con zinc ($ZnTPP$) (Figura 26), se estudió mediante voltamperometría cíclica en el medio electrolítico Bu_4NPF_6 0.1 M/ CH_2Cl_2 (Figura 26). En el primer barrido en dirección anódica se pueden observar, para ambos compuestos, dos ondas de oxidación; la primera, onda **Ia**, asociada a la formación del radical catión $(M)TPP^{\bullet+}$ y la segunda, onda **Ia**, correspondiente a la formación del dicatión $(M)TPP^{2+}$, en donde $M = H_2$ ó Zn . Durante el barrido inverso se observan los procesos correspondientes a la reducción de las especies formadas durante el barrido directo, esto es, la reducción de $(M)TPP^{2+}$ para formar $(M)TPP^{\bullet+}$ (**IIc**), y de $(M)TPP^{\bullet+}$ para regenerar $(M)TPP$ (**Ic**); reacciones (1) y (2). Hacia potenciales negativos, H_2TPP (Figura 26A) presenta dos ondas de reducción, **IIIc** y **IVc**, debidas a la formación del radical anión $(M)TPP^{\bullet-}$ y dianión $(M)TPP^{2-}$, respectivamente; al invertir el barrido se observan los correspondientes procesos reversibles (ondas **IVa** y **IIIa**); correspondientes a la oxidación de $(M)TPP^{2-}$ y $(M)TPP^{\bullet-}$, reacciones (3) y (4).^[14, 15] Para la $ZnTPP$ se evidencia también un primer proceso de reducción reversible, correspondiente a la reacción (3), seguido de una onda catódica debida a la formación de $ZnTPP^{2-}$ (onda **IVc**), siendo este último un proceso irreversible (Figura 26B). Un comportamiento similar a este se ha observado previamente para la reducción de diferentes porfirinas de zinc en $PhCN / Bu_4NPF_6$.^[90]





A



B

Figura 26. Voltamperogramas cíclicos de: A) H_2TPP y B) $ZnTPP$ 1.0 mM en Bu_4NPF_6 0.1 M/ CH_2Cl_2 a $10^\circ C$. Velocidad de barrido: 0.1 V/s. Electrodo de trabajo: C vítreo.

Con la finalidad de tener una medida cuantitativa de la reactividad electroquímica del radical catión y del dicatión de H_2TPP y $ZnTPP$, se realizó la simulación digital de voltamperogramas cíclicos registrados en dirección anódica (incluyendo solamente las ondas I y II). Para la simulación, se estudiaron dos diferentes concentraciones (aproximadamente 2.5 y 5.0 mM), y velocidades de barrido entre 0.1 y 3.0 V/s. Para evitar la evaporación del CH_2Cl_2 fue necesario disminuir la temperatura de la solución a

-10 °C. Inicialmente, el comportamiento voltamperométrico de las ondas **I** y **II** se analizó en términos de las reacciones (1) y (2). Se utilizó el modelo cinético de Butler-Volmer teniendo como parámetros ajustables el potencial (E°) y las constantes heterogéneas de transferencia de electrones (k^0), de cada reacción, así como también el coeficiente de difusión (D) de las diferentes especies. El coeficiente de transferencia electrónica (α) se fijó en 0.5. En términos generales, para ambos compuestos se obtiene un buen ajuste a los voltamperogramas experimentales, especialmente a velocidades ≥ 0.5 V/s, como se ilustra en la simulación de los voltamperogramas obtenidos a 1.0 V/s (Figura 27) donde la desviación es de \pm . Sin embargo, como se puede observar en la simulación de los voltamperogramas obtenidos a 0.1 V/s (Figura 27), es evidente que a bajas velocidades de barrido (≤ 0.3 V/s), la corriente de los picos de reducción **Ic** y **IIc** en los voltamperogramas teóricos es mayor que la que se obtiene experimentalmente. ZnTPP presentó un comportamiento similar al descrito para la porfirina base libre. Los parámetros utilizados para el ajuste de los voltamperogramas experimentales de H₂TPP y ZnTPP se presentan en la Tabla 2.

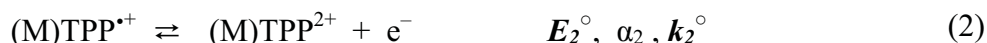


Tabla 2. Parámetros utilizados para la simulación digital de los voltamperogramas cíclicos experimentales de H₂TPP y ZnTPP registrados en Bu₄NPF₆ 0.1 M/CH₂Cl₂ a -10°C.^a

Compuesto	Conc./ mM	E_1° / V ^b	E_2° / V ^b	$k_1^\circ / cm\ s^{-1}$	$k_2^\circ / cm\ s^{-1}$	$D / cm^2\ s^{-1}$ ^c
H ₂ TPP	2.52	0.507	0.815	0.035	0.015	4.9×10^{-6}
H ₂ TPP	5.05	0.503	0.814	0.035	0.015	4.7×10^{-6}
H ₂ TPP	4.92	0.510	0.823	0.035	0.015	5.1×10^{-6}
ZnTPP	2.48	0.305	0.692	0.025	0.017	5.1×10^{-6}
ZnTPP	4.97	0.308	0.693	0.025	0.017	4.9×10^{-6}

^aLos mismos parámetros de simulación se utilizaron para todas las velocidades de barrido (0.1 a 3.0 V/s).

^bPotenciales en V vs Fc⁺/Fc. ^c Los coeficientes de difusión de todas las especies (neutra, radical catión y dicatión) se asumieron iguales.

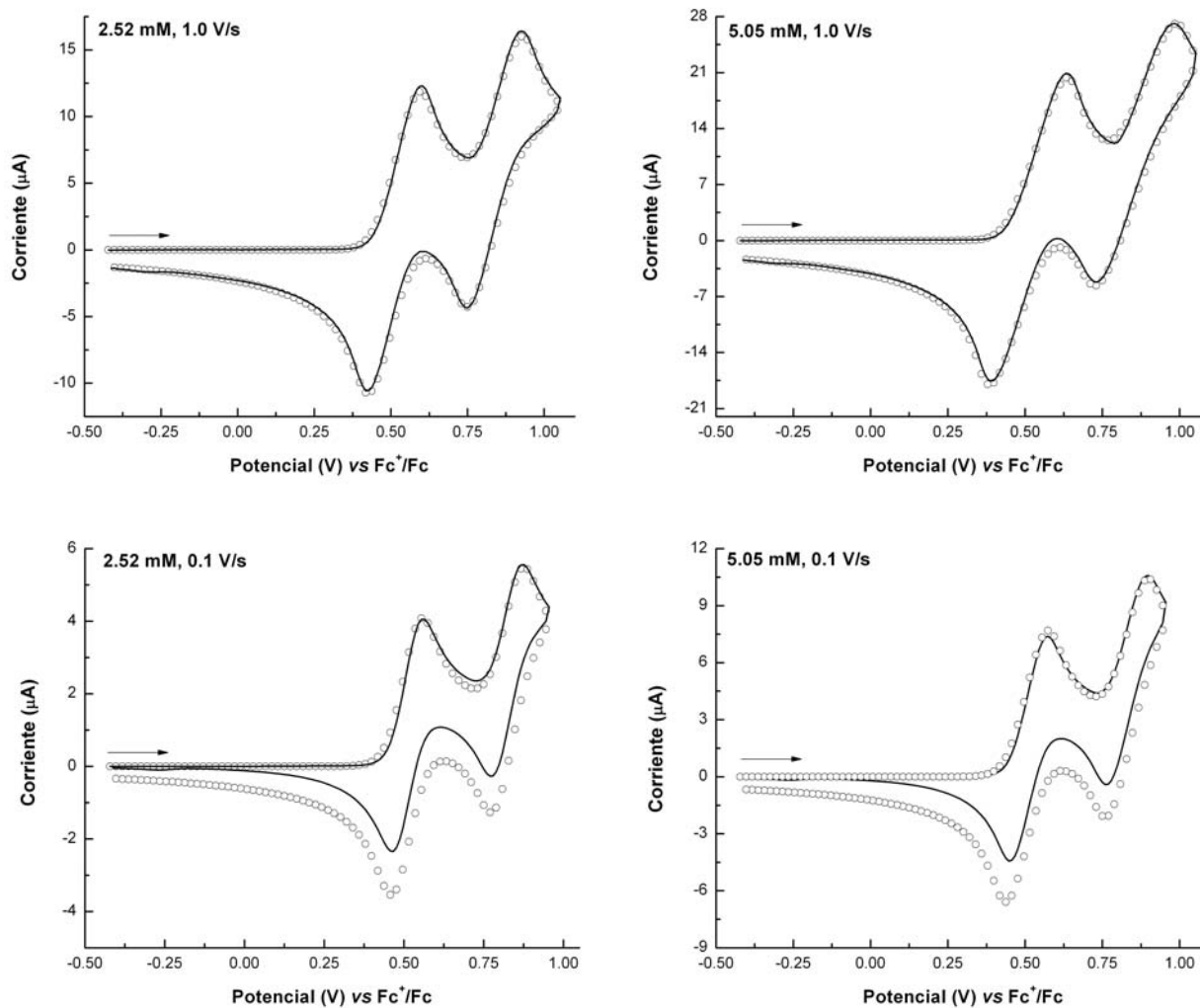


Figura 27. Voltamperogramas cíclicos experimentales (línea continua) de H_2TPP en Bu_4NPF_6 0.1 M/ CH_2Cl_2 a -10°C . Concentración de H_2TPP y velocidad de barrido indicada en cada voltamperograma. Electrodo de trabajo: C vítreo. Simulación basada en las reacciones (1) y (2) (círculos). Parámetros de simulación de acuerdo a la Tabla 2.

La simulación de los voltamperogramas en donde el potencial se invirtió después de la onda **Ia** (Figura 28), puso en evidencia la pérdida de reversibilidad del primer proceso de oxidación, la cual fue más evidente en la simulación de los voltamperogramas obtenidos a velocidades de barrido menores a 0.5 V/s (Figura 28). Esta pérdida de reversibilidad, y la observada para la onda **IIa**, indican que las especies oxidadas, $(\text{M})\text{TPP}^{+}$ y $(\text{M})\text{TPP}^{2+}$, están involucradas en reacciones químicas acopladas a la transferencia de carga.

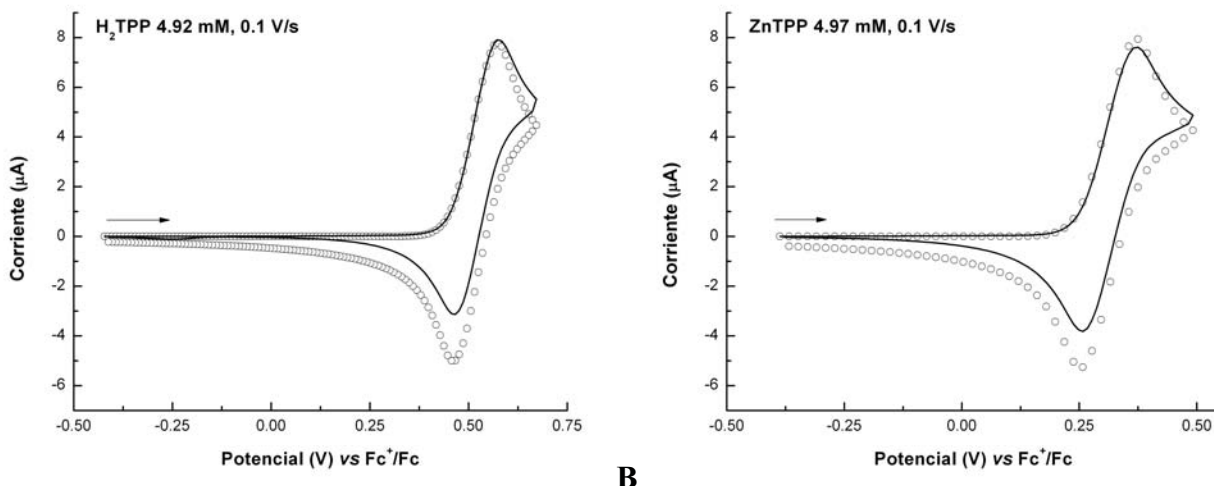
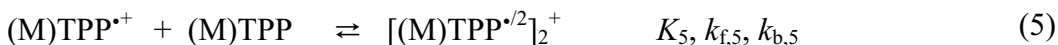


Figura 28. Voltamperogramas cíclicos experimentales (línea continua) de: A) H₂TPP 4.92 mM y B) ZnTPP 4.97 mM en Bu₄NPF₆ 0.1 M/CH₂Cl₂ a -10°C. Velocidad de barrido 0.1 V/s. Electrodo de trabajo: C vítreo. Simulación basada en la reacción (1) (círculos). Parámetros de simulación de acuerdo a la Tabla Y1.

Se ha sugerido que dependiendo del disolvente, así como también de la planaridad del macrociclo y de la naturaleza de los sustituyentes, el radical catión de las porfirinas puede formar dos tipos de dímeros de acuerdo con las reacciones (5) y (6), respectivamente. Este tipo de dímeros presentan un arreglo cofacial de los dos anillos de porfirina con un traslape efectivo de orbitales π . La formación del primer dímero, reacción (5), requiere un electrón por cada dos moléculas de porfirina, en tanto que el dímero [(M)TPP*]₂²⁺ involucra un electrón por molécula.^[91, 92]



Para investigar si la dimerización del radical catión podía explicar la pérdida de la reversibilidad observada en los voltamperogramas cíclicos de H₂TPP y ZnTPP, se realizó la simulación digital de voltamperogramas correspondientes al primer proceso de oxidación (picos **Ia** y **Ic**). En primer lugar, se analizó el efecto de la reacción de dimerización entre radical catión y una molécula neutra, reacción (5). Los resultados muestran que la incorporación de esta reacción, en combinación con las reacciones (1) y (2), permite un buen ajuste para todas las velocidades y concentraciones estudiadas. Sin embargo, se encontró que para lograr el ajuste, la magnitud de la constante de velocidad de la reacción de dimerización, $k_{f,5}$, tenía que ser mayor para las más altas

concentraciones de H₂TPP y ZnTPP (Tabla 3). Considerando la naturaleza bimolecular de las reacciones de dimerización, el hecho de que no se obtengan constantes de velocidad de la misma magnitud para las diferentes concentraciones de analito implica que este esquema de reacción es inadecuado. Entonces, se analizó también la formación del dímero [(M)TPP*]₂²⁺, para lo cual se reemplazó la reacción (5) por la reacción (6), nuevamente no fue posible utilizar constantes de velocidad, $k_{f,6}$, de la misma magnitud para ambas concentraciones de porfirina (Tabla 3). Este análisis nos permite mostrar que en la escala de tiempo de la voltamperometría cíclica, la pérdida del radical catión no es provocada por la formación de dímeros. Por tal motivo, se decidió analizar los voltamperogramas en términos de una descomposición unimolecular de (M)TPP^{•+}, reacción (7). Utilizando esta reacción se obtuvo buena concordancia entre los voltamperogramas experimentales y los simulados, pudiendo utilizar prácticamente el mismo valor de $k_{f,7}$ para las diferentes concentraciones de H₂TPP y Zn TPP analizadas (Tabla 3), lo que demuestra que la pérdida de (M)TPP^{•+} ocurre vía una reacción unimolecular irreversible.



Tabla 3. Parámetros utilizados en la simulación digital para las reacciones de dimerización del radical catión, reacciones (5) y (6) y para la reacción de descomposición del radical catión, reacción (7).

Compuesto	Conc./mM	Reacción (5)		Reacción (6)		Reacción (7)	
		K_5	$k_{f,5}/M^{-1}s^{-1}$	K_6	$k_{f,6}/M^{-1}s^{-1}$	K_7	$k_{f,7}/s^{-1}$
H ₂ TPP	2.52	1.0×10^5	279	1.0×10^6	235	1.0×10^7	0.29
H ₂ TPP	5.05	1.0×10^5	84	1.0×10^6	64	1.0×10^7	0.28
ZnTPP	2.48	6.4×10^3	121	1.0×10^6	92	1.0×10^7	0.14
ZnTPP	4.97	6.4×10^3	45	1.0×10^6	33	1.0×10^7	0.15

^a Para las reacciones (1) y (2) se utilizaron los parámetros mostrados en la Tabla 2.

Finalmente, se realizó la simulación digital incluyendo ambos procesos de oxidación (ondas **Ia/Ic** y **IIa/IIc**). Para lograr un buen ajuste a los voltamperogramas experimentales fue necesario incluir no solo la descomposición unimolecular de

(M)TPP^{•+}, reacción (7), sino también la descomposición del dicatión (M)TPP²⁺, reacción (8), requiriéndose un valor de 0.3 s⁻¹ para H₂TPP y 0.4 s⁻¹ para ZnTPP. Para ambos compuestos, la reacción (8) se consideró irreversible, $K_8 = 1 \times 10^7$. En todos los casos los parámetros utilizados para las reacciones (1) y (2) se mantuvieron constantes de acuerdo a lo indicado en la Tabla 2. Ejemplos de las simulaciones finales, usando las reacciones (1), (2), (7) y (8) se presentan en las Figuras 29 y 30 para diferentes concentraciones y velocidades de barrido de H₂TPP y ZnTPP.

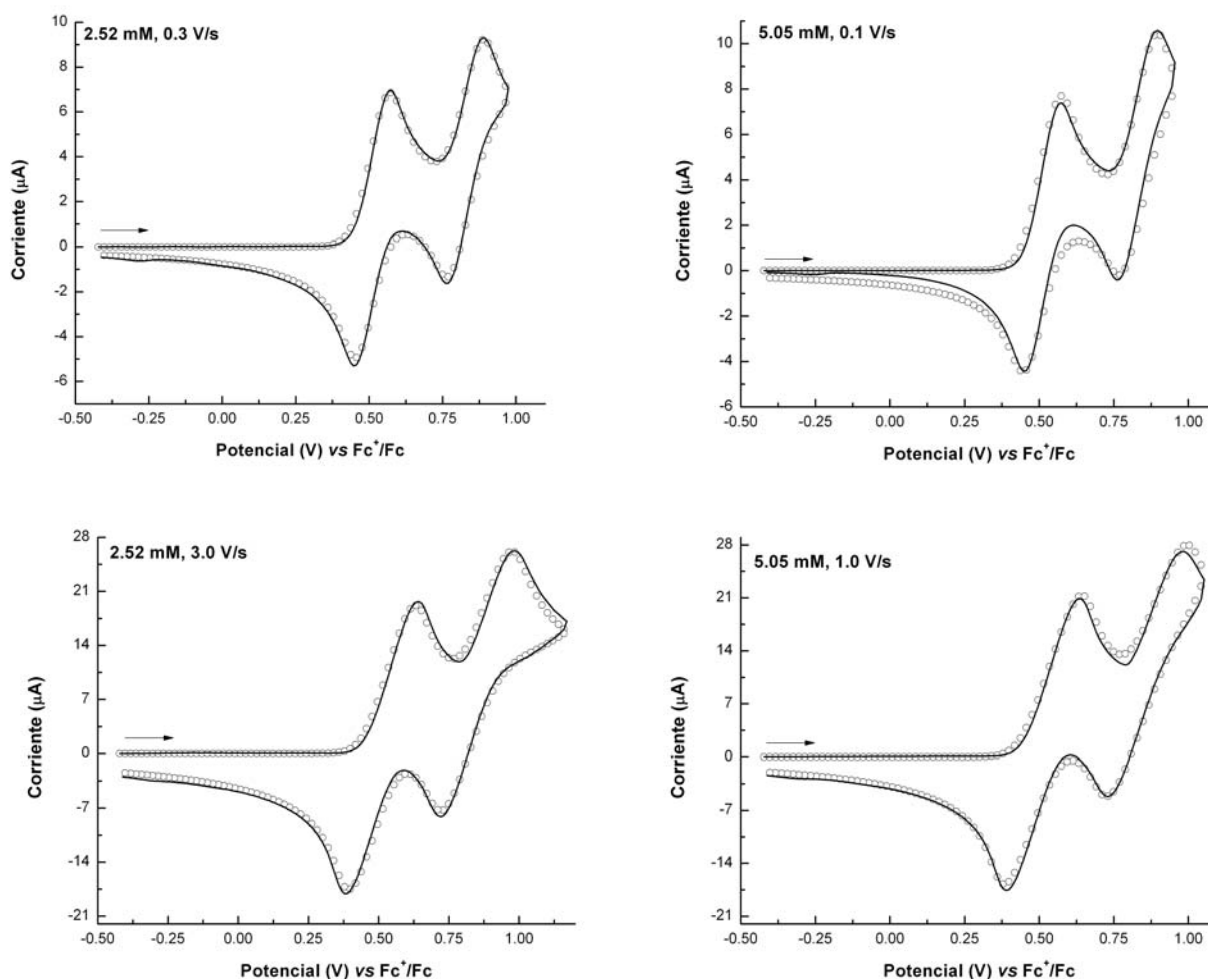
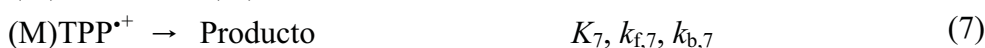


Figura 29. Voltamperogramas cíclicos experimentales (línea continua) de H₂TPP en Bu₄NPF₆ 0.1 M/CH₂Cl₂ a -10 °C. Concentración de H₂TPP y velocidad de barrido indicada en cada voltamperograma. Electrodo de trabajo: C vítreo. Simulación basada en las reacciones (1), (2), (7) y (8) (círculos).

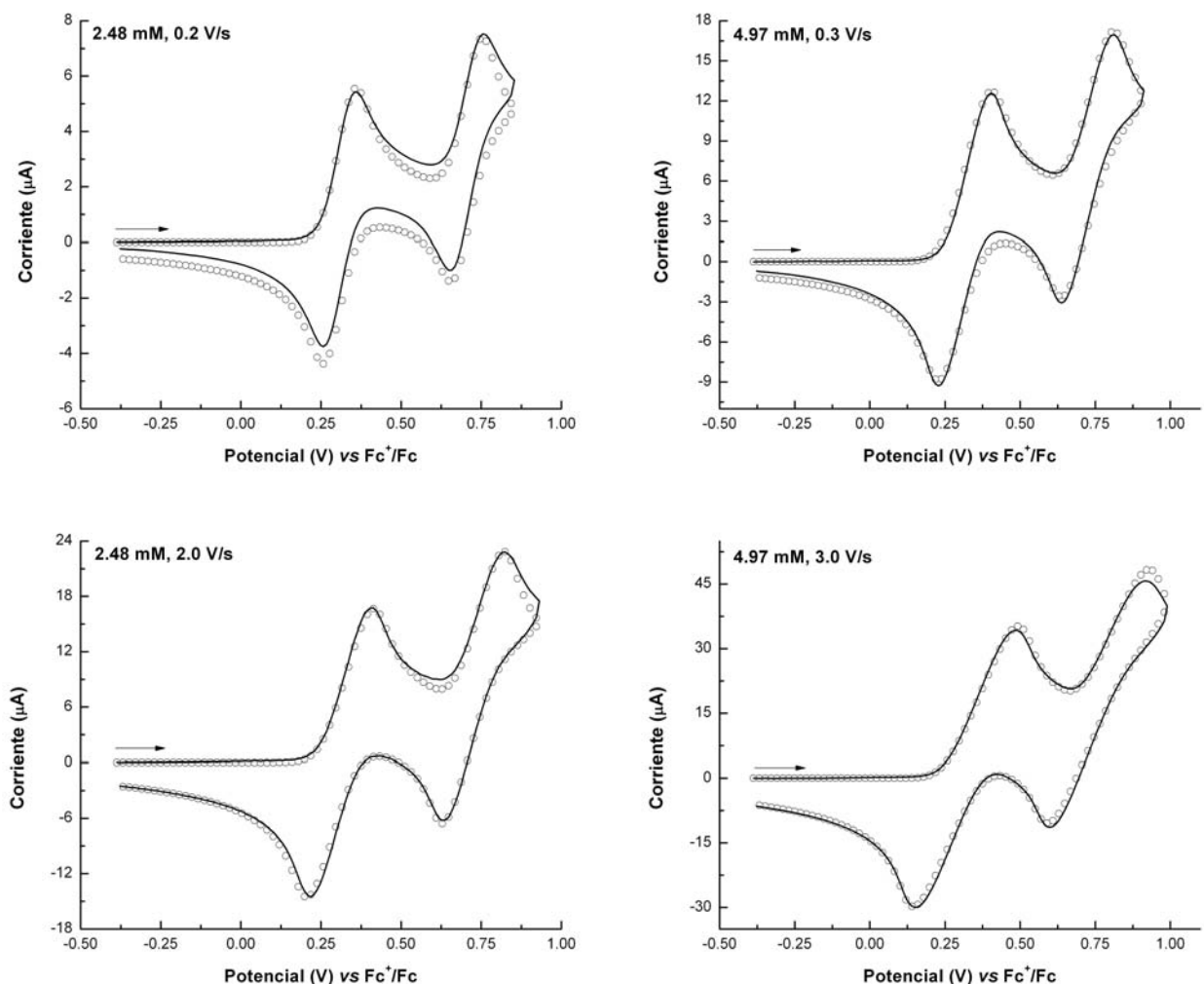


Figura 30. Voltamperogramas cíclicos experimentales (línea continua) de ZnTPP en Bu_4NPF_6 0.1 M/ CH_2Cl_2 a -10°C . Concentración de ZnTPP y velocidad de barrido indicada en cada voltamperograma. Electrodo de trabajo: C vítreo. Simulación basada en las reacciones (1), (2), (7) y (8) (círculos).

5.1.2 Electrólisis a potencial controlado

5.1.2.1 Electrólisis de H_2TPP

Se llevaron a cabo experimentos de coulombimetría para H_2TPP en Bu_4NPF_6 0.1 M/ CH_2Cl_2 a 10°C ; el potencial se fijó 150 mV después del pico anódico (**1a**) y se midió la carga en función del tiempo. La curva Q vs tiempo obtenida durante la electrooxidación de H_2TPP (Figura 31A, línea rosa) muestra que el proceso se completa después de aproximadamente 40 minutos, en donde se observa que la carga no cambia con el tiempo. La carga experimental total (Q) está relacionada con el número de electrones transferidos (n) a través de la ley de Faraday, $Q = nFN_0$. En donde N_0

corresponde al número de moles de especie electroactiva y F es la constante de Faraday ($96,485 \text{ C mol}^{-1}$). A partir de tres experimentos de electrooxidación, se encontró que la carga total obtenida después de 40 minutos corresponde a la transferencia de un electrón (Tabla 4), lo cual está de acuerdo con la formación del radical catión $\text{H}_2\text{TPP}^{\bullet+}$ en la onda **Ia**. Durante la oxidación, la solución cambió de violeta a verde. Al comparar los voltamperogramas cíclicos antes y después de la electrólisis oxidativa se puede observar la completa desaparición de los picos correspondientes a los procesos de oxidación de H_2TPP , y la aparición de dos nuevas señales de reducción en -0.26 V y -1.41 V (Figura 31B).

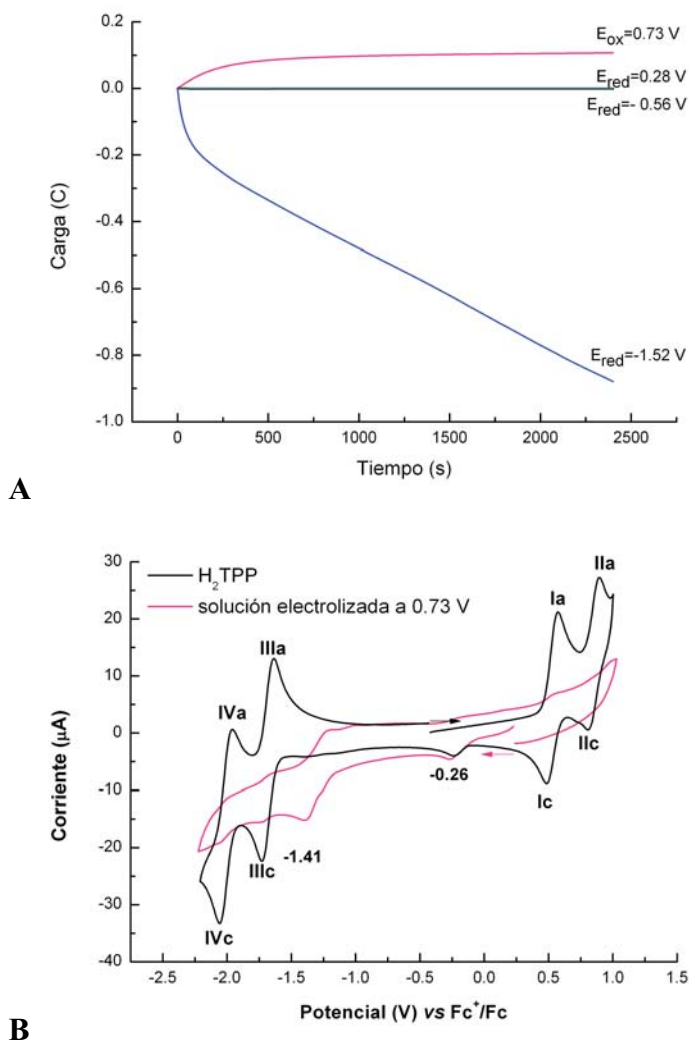


Figura 31. A) Curvas carga vs tiempo de las electrólisis oxidativa (línea rosa) y reductivas (líneas verde, azul y negra) de H_2TPP en Bu_4NPF_6 $0.1 \text{ M}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$; valores de E vs Fc/Fc^+ . B) Voltamperogramas cíclicos en Bu_4NPF_6 $0.1 \text{ M}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ de H_2TPP 0.5 mM y de la solución electrolizada, registrados a 0.1 V/s en un electrodo de trabajo de C vítreo.

Con el propósito de determinar la estabilidad de la especie electrogenerada y estudiar la reversibilidad de los procesos redox observados en -0.26 y -1.41 V, la solución electrolizada se sometió a un segundo proceso de electrólisis, aplicando diferentes potenciales de inversión en los tres experimentos (Tabla 4). Con el objetivo de investigar si algo de la especie H_2TPP^{*+} que pudiera estar presente en la solución se podía regenerar a H_2TPP , la primera electroreducción se realizó aplicando un potencial de 0.28 V. Como se muestra en la Tabla 4, experimento 1, el porcentaje de carga recuperada durante este proceso es menor al 1%. Esto está de acuerdo con el voltamperograma de la solución electrolizada, el cual no muestra evidencia de la presencia de la especie H_2TPP^{*+} . En un segundo experimento, se aplicó un potencial de -0.56 V, el cual tuvo el propósito de investigar la reversibilidad del proceso redox en -0.26 V. Al igual que el experimento 1, la carga total recuperada fue menor al 1% y el color de la solución se mantuvo verde (Figura 31A, curvas verde y negra). La electrólisis exhaustiva a un potencial ligeramente más negativo que el potencial de la onda en -1.41 V (experimento 3), provocó que la solución cambiara de verde a café y la carga aumentó de manera indefinida (Figura 31A, curva azul). Estos experimentos ponen de manifiesto la inestabilidad de H_2TPP^{*+} en la escala de tiempo de electrólisis, aproximadamente 40 min, así como la irreversibilidad de los procesos de reducción en -0.26 y -1.41 V.

Tabla 4. Resultados de la coulombimetría de H_2TPP en CH_2Cl_2 a 10 °C.

Experimento	E_{ox}/V^a	n	E_{red}/V^a	% Q recuperada
1	0.73	1.12	0.28	< 1%
2	0.75	1.19	-0.56	< 1%
3	0.73	1.12	-1.52	— ^b

^a E_{ox} y E_{red} corresponden a los potenciales (vs Fc/Fc^+) aplicados durante la electrólisis para la oxidación y subsiguiente reducción, respectivamente. ^bLa carga incrementa indefinidamente con el tiempo de electrólisis. n corresponde al número de electrones por molécula. % Q recuperada es la carga obtenida durante la electrólisis reductiva en relación con la carga pasada durante la oxidación al potencial E_{ox} .

La solución electrooxidada se caracterizó también por espectroscopia de absorción UV-vis. El espectro de absorción de la solución electrooxidada (Figura 32) presenta un desplazamiento de 21 nm hacia el rojo de la banda Soret respecto al de la H_2TPP , además

del incremento en intensidad de la banda Q-I y la aparición de dos nuevas bandas anchas alrededor de 788 y 881 nm.

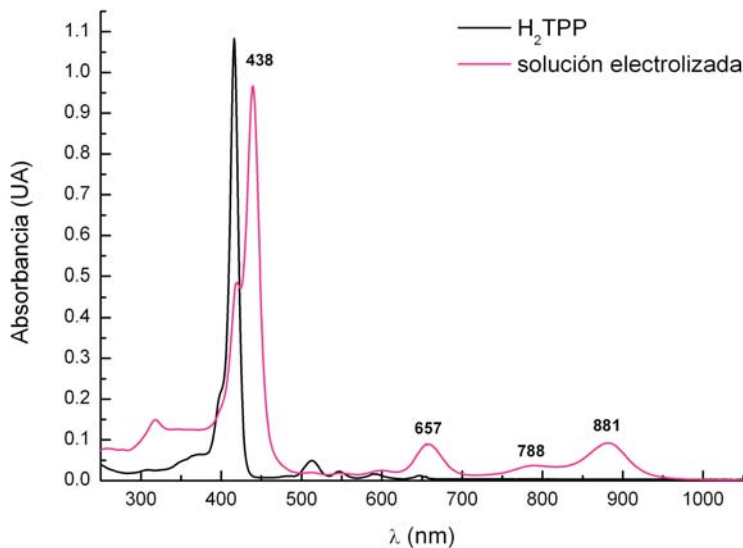


Figura 32. Espectros de absorción UV-vis en CH₂Cl₂ de H₂TPP y H₂TPP electrooxidada.

Las porfirinas base libre, debido a la presencia de los dos pares libres de electrones de los dos átomos de nitrógeno pirrólicos, son susceptibles de formar especies protonadas. Se ha demostrado que, en algunos casos, los radicales catión de este tipo de compuestos pueden reaccionar con el disolvente y, mediante una transferencia de protón-electrón, producen H₃TPP⁺ y H₄TPP²⁺. Estas especies presentan características espectrales similares a las observadas en la solución de H₂TPP electrooxidada, es decir, hay un desplazamiento hacia el rojo de la banda Soret y disminución y aumento en la intensidad de las bandas Q-IV y Q-I respectivamente.^[93]

Con el propósito de investigar si la formación de especies protonadas tiene lugar durante la electrooxidación de H₂TPP en CH₂Cl₂, se realizaron estudios de voltamperometría cíclica y espectroscopia UV-vis de soluciones de H₂TPP en diclorometano en presencia de 1, 2 y 4 equivalentes de HClO₄. La adición de ácido a la solución de H₂TPP en diclorometano provocó también un cambio de coloración de violeta a verde, sin embargo, el tono de la solución es apreciablemente distinto al que se obtiene durante la electrooxidación de H₂TPP (Figura 33), lo que a primera vista sugiere que el producto de la electrooxidación no corresponde a especies protonadas de H₂TPP.

A **B**



Figura 33. Disolución de H_2TPP en medio de Bu_4NPF_6 0.1 M/ CH_2Cl_2 de: A) después de la electrooxidación y B) en presencia de 2 equivalentes de $HClO_4$.

En la Figura 34 se presentan voltamperogramas cíclicos de la solución de H_2TPP en presencia de 1, 2 y 4 equivalentes de $HClO_4$, en donde se observa que la adición de un equivalente de ácido, provoca una disminución en la intensidad de corriente de los procesos redox **IIIc/IIIa** y **IVc/IVa**, dicha disminución está acompañada de la aparición de dos nuevos procesos de reducción reversibles en -0.94 y -0.66 V, que de acuerdo a lo reportado por Inisan *et al* ^[93] se asignan a la reducción de las especies mono- y diprotonada, H_3TPP^+ y H_4TPP^{2+} , respectivamente. Es interesante notar que a medida que la concentración de ácido incrementa los procesos correspondientes a la reducción de la porfirina no protonada disminuyen más; desapareciendo por completo en presencia de 4 equivalentes de ácido, lo que se explica debido a que en estas condiciones toda la H_2TPP deberá estar en forma protonada. La presencia de nuevos picos en -1.17 V y -2.15 V en el voltamperograma obtenido en presencia de 4 equivalentes de $HClO_4$ sugiere la formación de subproductos de naturaleza desconocida.

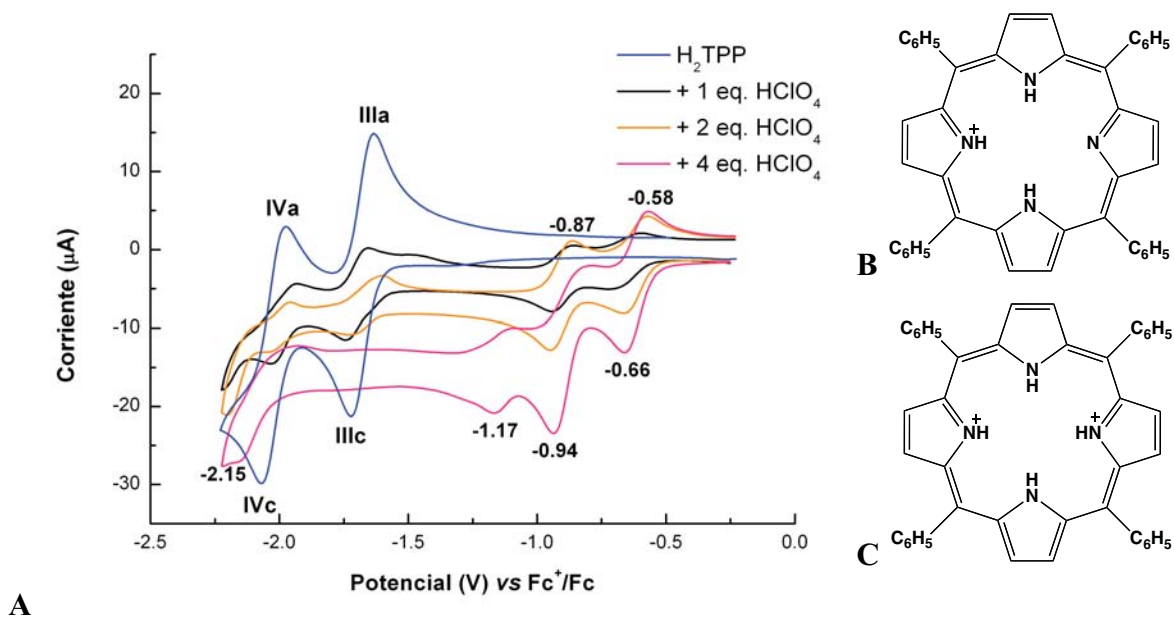
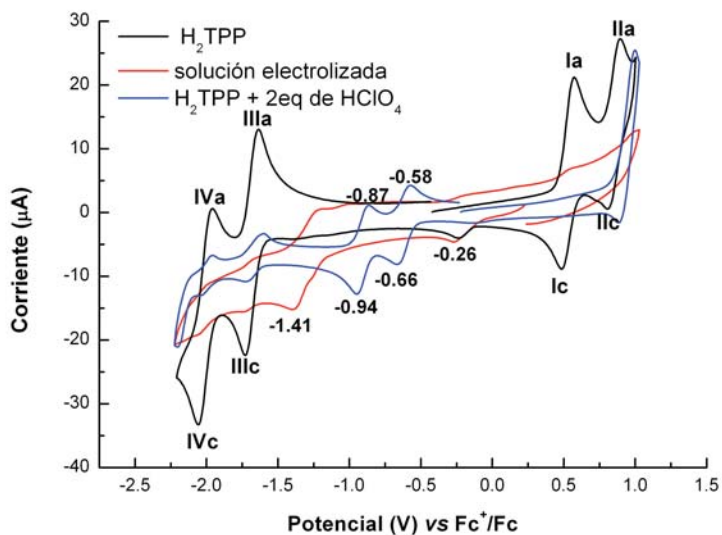
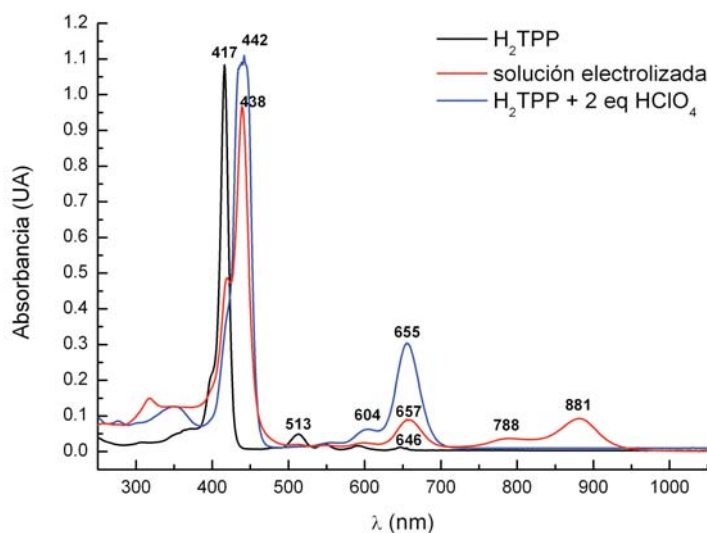


Figura 34. A) Voltamperogramas cíclicos de H_2TPP en presencia de 1, 2 y 4 equivalentes de HClO_4 registrados a 0.1 V/s con C vítreo como electrodo de trabajo en Bu_4NPF_6 0.1 M/ CH_2Cl_2 . Especies B) mono- y C) diprotonada de TPP.

Comparando el voltamperograma cíclico de H_2TPP en presencia de 2 equivalentes de HClO_4 con el del producto de electrólisis de H_2TPP (Figura 35A), es evidente que los picos observados en el voltamperograma de la solución electrooxidada, no corresponden a los de las especies protonadas. En la Figura 35B, en donde se comparan los espectros de absorción UV-vis de H_2TPP en presencia de HClO_4 , con los de la solución electrolizada, es posible observar que los espectros comparten ciertas similitudes, como el desplazamiento hacia el rojo de la banda Soret, el aumento en la intensidad de la banda Q-I (513 nm) y la disminución en la intensidad de la banda Q-IV (~650 nm). Sin embargo, la presencia de las bandas en 788 y 881 nm en el espectro de la solución electrolizada, junto con la evidencia voltamperométrica permiten también descartar la formación de especies protonadas durante la electrooxidación de H_2TPP .



A



B

Figura 35. A) Voltamperogramas cíclicos registrados a 0.1 V/s con C vítreo como electrodo de trabajo en Bu_4NPF_6 0.1 M/ CH_2Cl_2 y B) espectros de absorción UV-vis en CH_2Cl_2 para H_2TPP , H_2TPP electrooxidada y $\text{H}_2\text{TPP} + 2$ equivalentes de HClO_4 .

Se ha descrito en la literatura^[92] que la presencia de bandas de absorción similares a las observadas en 788 y 881 nm está asociada a la formación de dímeros π tipo $[(\text{M})\text{TPP}^*]_2^{2+}$, éstas bandas difieren notablemente de las debidas a la formación de dímeros tipo $[(\text{M})\text{TPP}^{*/2}]_2^+$, las cuales aparecen en la región del IR cercano. Con el propósito de estudiar la posible formación del dímero $[(\text{M})\text{TPP}^*]_2^{2+}$, se registró el espectro de resonancia paramagnética electrónica (EPR) de la solución electrolizada. En él se observa una señal ($g = 2.002$; $\Delta B_{p-p} = 6.76$ G) que indica la existencia de un radical (Figura 36).

Es importante mencionar que la especie responsable de la señal en el EPR debe ser muy estable, ya que el espectro se tomó varios minutos después de haber electrolizado la solución.

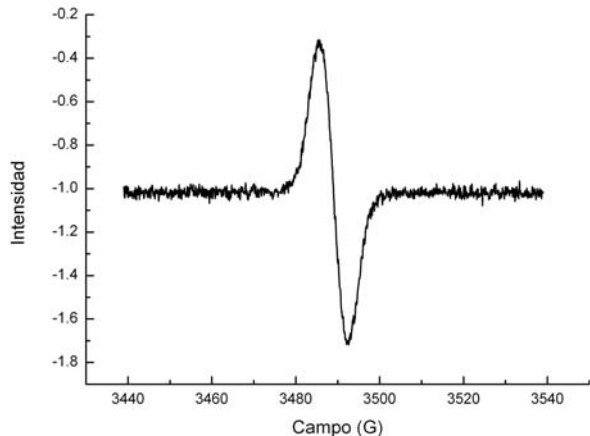


Figura 36. Espectro de EPR de la solución de H₂TPP electrolizada a 0.73 V en Bu₄NPF₆ 0.1 M/CH₂Cl₂. Banda X, $\nu = 9.778891$ GHz.

Como ya se mencionó previamente, la ausencia del sistema rédox **Ia/Ic** en el voltamperograma de la solución electrolizada (Figura 31B) indica que este radical no corresponde a H₂TPP^{•+}. Con base en esto y la observación experimental de que durante la electrólisis se consume un electrón por molécula, se puede sugerir que la electrooxidación de H₂TPP en CH₂Cl₂ conduce a la formación de un dímero paramagnético estable cofacial con interacciones π - π , [(M)TPP^{•+}]₂²⁺, reacción (6), (Figura 37), el cual no se forma en la escala de tiempo de la voltamperometría cíclica, como se comprobó mediante simulación digital de los voltamperogramas experimentales.

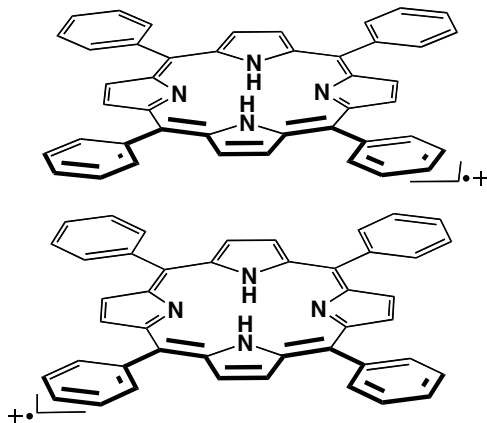


Figura 37. Estructura propuesta para el dímero cofacial π - π [(M)TPP^{•+}]₂²⁺.

5.1.2.1 Electrólisis de ZnTPP.

La reactividad y estabilidad de la especie $\text{ZnTPP}^{\bullet+}$ se estudió también mediante experimentos de coulombimetría, para lo cual se aplicó un potencial controlado de 0.34 V, que corresponde al potencial donde se forma la especie $\text{ZnTPP}^{\bullet+}$. La curva Q vs tiempo (Figura 38) muestra que en el intervalo de 30 a 40 minutos la Q se mantiene constante en función del tiempo, lo que manifiesta que toda la ZnTPP en solución ha sido oxidada. Utilizando la ley de Faraday se obtiene que la carga total experimental corresponde a la transferencia de un electrón por molécula. Durante la oxidación, la solución cambia de violeta a café, y finalmente a verde oscuro.

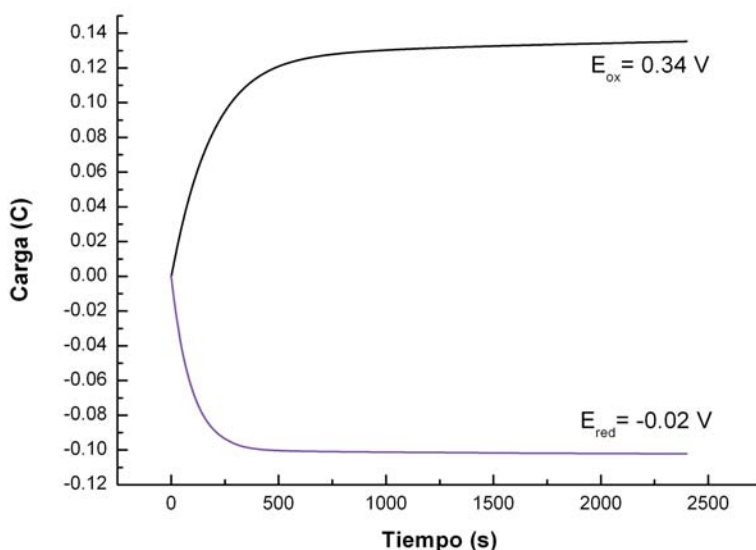


Figura 38. Curvas carga vs tiempo para la electrólisis a potencial controlado en 0.34 V y -0.02 V vs Fc^+/Fc para ZnTPP 0.5 mM en Bu_4NPF_6 0.1 M/ CH_2Cl_2 .

El voltamperograma cíclico de la solución electrolizada resultante muestra claramente la reducción de $\text{ZnTPP}^{\bullet+}$, observándose que el voltamperograma correspondiente al proceso redox **Ia/Ic** de la solución electrolizada es exactamente el inverso del obtenido para la oxidación ZnTPP (Figura 39A). Por otra parte, es importante notar que no se observa ningún otro pico de oxidación o reducción adicional a los encontrados antes de la electrólisis, lo que demuestra que a este potencial la electrooxidación lleva exclusivamente a la formación de la especie $\text{ZnTPP}^{\bullet+}$ (Figura 39B).

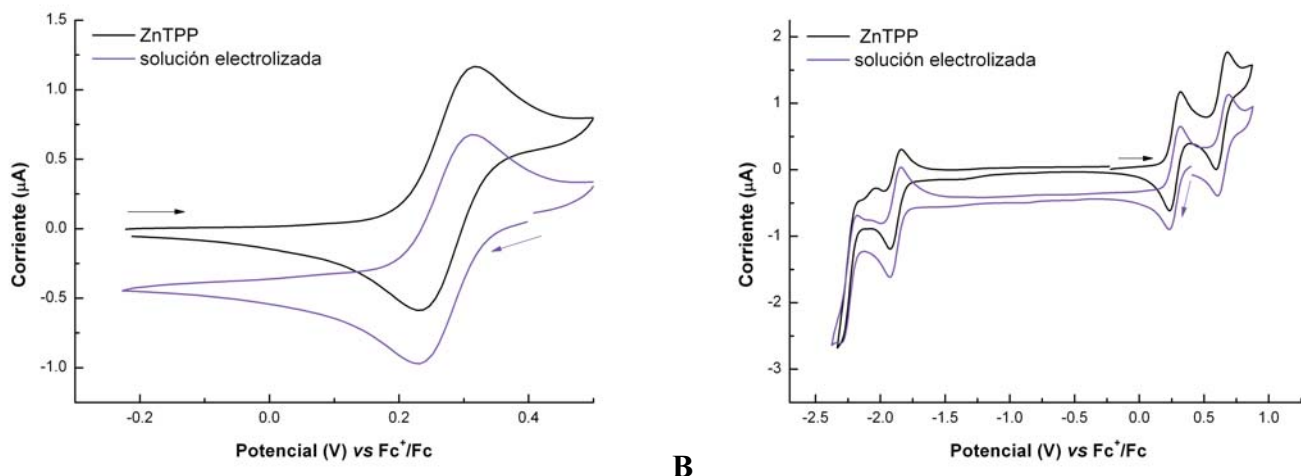


Figura 39. Voltamperogramas cíclicos de ZnTPP 0.5 mM en Bu_4NPF_6 0.1 M/ CH_2Cl_2 antes y después de la electrólisis a 0.34 V. A) sistema Ia/Ic. B) sistema completo. Velocidad de barrido: 0.1 V/s. Electrodo de trabajo: C vítreo.

Con el propósito de estudiar la estabilidad del radical catión formado, la solución de $\text{ZnTPP}^{*\cdot+}$ se sometió a un segundo experimento de electrólisis a -0.02 V para reducir todo el radical catión de regreso a su forma neutra. Durante este proceso se observó que la solución vuelve a su coloración original. De la curva Q vs tiempo (Figura 38) es posible notar que la carga total experimental requerida para el proceso de reducción, corresponde a aproximadamente el 80% de la carga obtenida durante la oxidación. Este comportamiento sugiere la presencia de una reacción lenta de descomposición del radical catión de ZnTPP, lo que está de acuerdo con los resultados de la simulación digital, en donde se encuentra que $\text{ZnTPP}^{*\cdot+}$ se descompone vía una reacción unimolecular irreversible con una constante de velocidad $k_{f,7} = 0.15 \text{ s}^{-1}$ a -10 °C.

La solución de $\text{ZnTPP}^{*\cdot+}$ obtenida por electrólisis a 0.34 V se analizó también por EPR y espectroscopia UV-Vis. En el espectro de EPR se esperan nueve señales debido al acoplamiento hiperfino entre el electrón desapareado y los átomos que lo rodean, sin embargo, en la Figura 40 se observa que las señales están ensanchadas y la estructura hiperfina se pierde casi por completo, esto se puede explicar por las interacciones entre el radical de la porfirina y el oxígeno del ambiente.^[94]

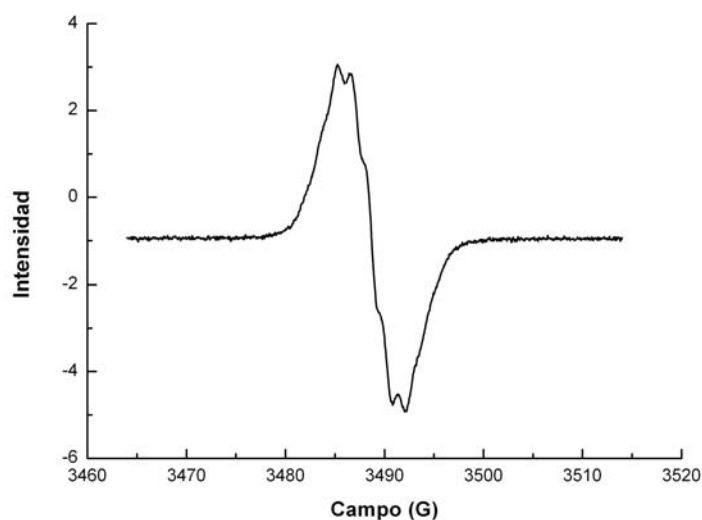


Figura 40. Espectro de EPR de la solución de ZnTPP electroquizada a 0.34 V en Bu_4NPF_6 0.1 M/ CH_2Cl_2 .
Banda X, $\nu = 9.777236$ GHz.

Comparando el espectro de absorción de la solución electrooxidada con el de ZnTPP (Figura 41), se observa un ensanchamiento de la banda Soret, además de un ligero desplazamiento hacia el azul (2 nm) en las bandas Soret y Q, y la aparición de una banda ancha alrededor de 850 nm. Estos cambios espectrales son característicos de la formación de la especie $\text{ZnTPP}^{\bullet+}$. [95, 96]

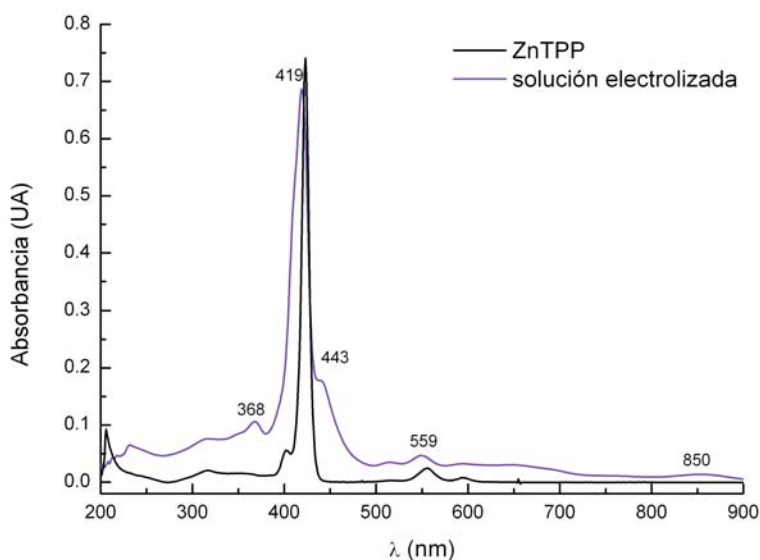


Figura 41. Espectros de absorción UV-vis de ZnTPP y ZnTPP electrooxidada en CH_2Cl_2 .

5.1.3 Caracterización voltamperométrica de los sistemas dendriméricos

Como se muestra en la Figura 42, los sistemas dendriméricos (M)PG1Py₄ y (M)PG1Py₈ están formados por un núcleo de tetrafenilporfirina, base libre (M = H₂) y metalada (M = Zn), y cuatro (Py₄) u ocho (Py₈) moléculas de pireno en la periferia unidas a los grupos fenilo a través de unidades de alquiléter. En la nomenclatura utilizada para estos sistemas, P representa el núcleo de porfirina y G1 indica que se trata de un dendrímero de primera generación.

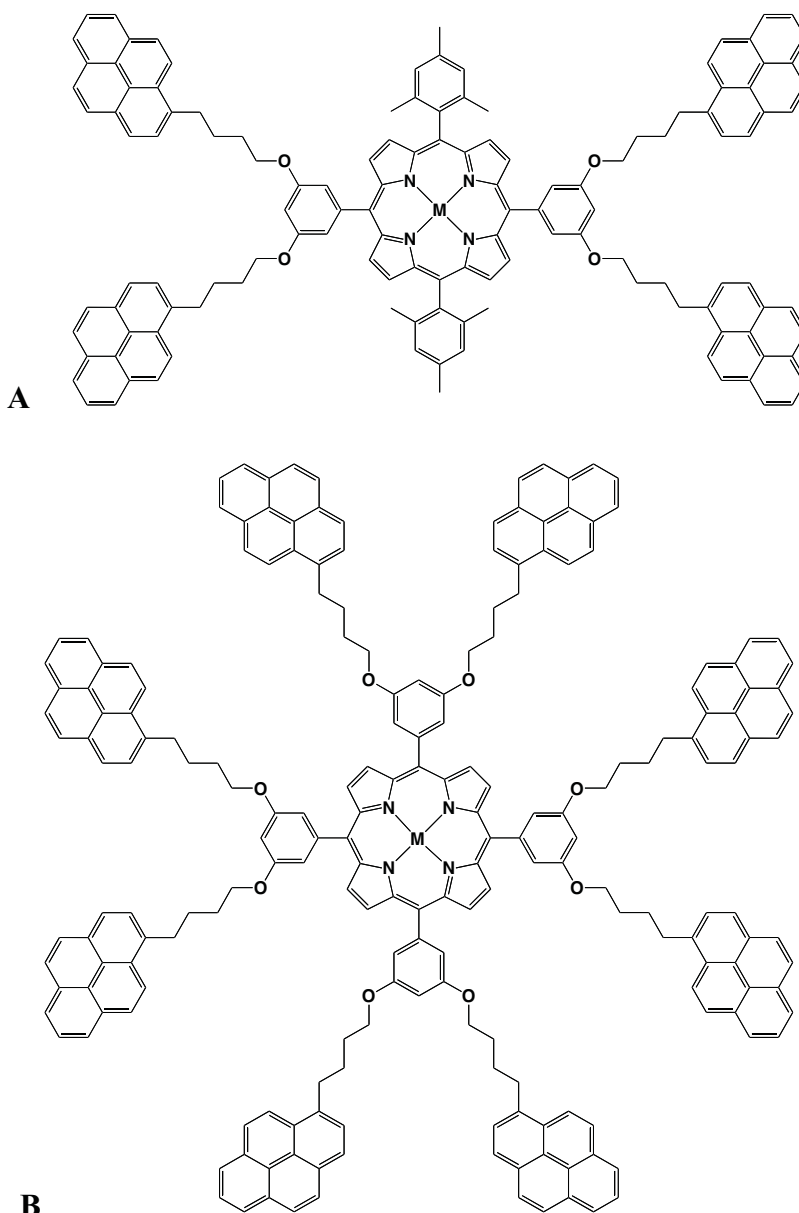


Figura 42. Estructura de: A) (M)PG1Py₄ y B) (M)PG1Py₈. M= H₂ o Zn.

El comportamiento electroquímico de los cuatro sistemas dendriméricos, (M)PG1Py₄ y (M)PG1Py₈, base libre y metalados, se evaluó por voltamperometría cíclica en medio electrolítico de Bu₄NPF₆ 0.1 M/CH₂Cl₂. Para el dendrímero (H₂)PG1Py₄, al realizar el barrido en el sentido anódico se observa la onda de oxidación correspondiente a la formación del radical catión de la porfirina (**Ia**), así como también cuatro procesos de oxidación, ondas **Va**, **VIa**, **VIIa** y **VIIIa**, de los cuales **VIIIa** es apenas perceptible como un pequeño hombro antes del pico **VIa** (Figura 43A). La señal correspondiente al dicatión del anillo porfirínico (**IIa**) no se observa ya que el potencial al que ocurre la formación de esta especie coincide con el proceso **Va**. El dendrímero (H₂)PG1Py₈, muestra un comportamiento electroquímico muy similar al del sistema de cuatro pirenos, solamente que parte de la onda anódica **Ia** se traslapa con la onda **Va** (Figura 43B).

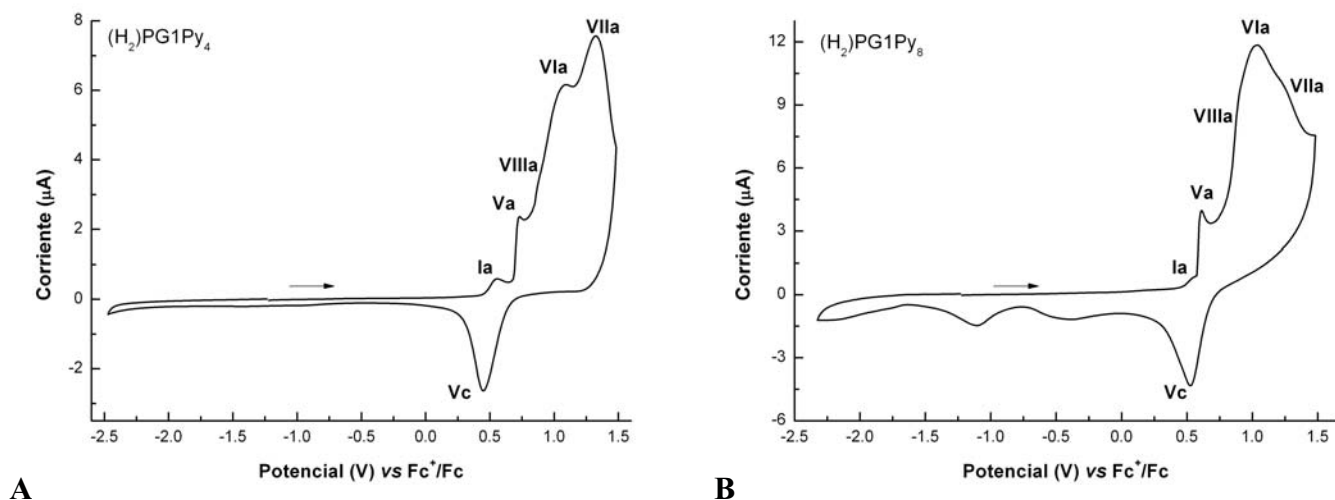


Figura 43. Voltamperogramas cíclicos para A) (H₂)PG1Py₄ y B) (H₂)PPy₈ 0.5 mM en Bu₄NPF₆ 0.1 M/CH₂Cl₂ a 10 °C. Barrido en dirección anódica. . Velocidad de barrido: 0.1V/s. Electrodo de trabajo: C vítreo.

Es importante notar que cuando el barrido se inicia en dirección anódica, las ondas debidas a la reducción del sistema porfirina no se observan, sin embargo, si el barrido se inicia en dirección negativa, en ambos compuestos se observan las señales debidas a la formación del radical anión y dianión del sistema de la porfirina, procesos **IIIc/IIIa** y **IVc/IVa**, respectivamente (Figura 44A y B).

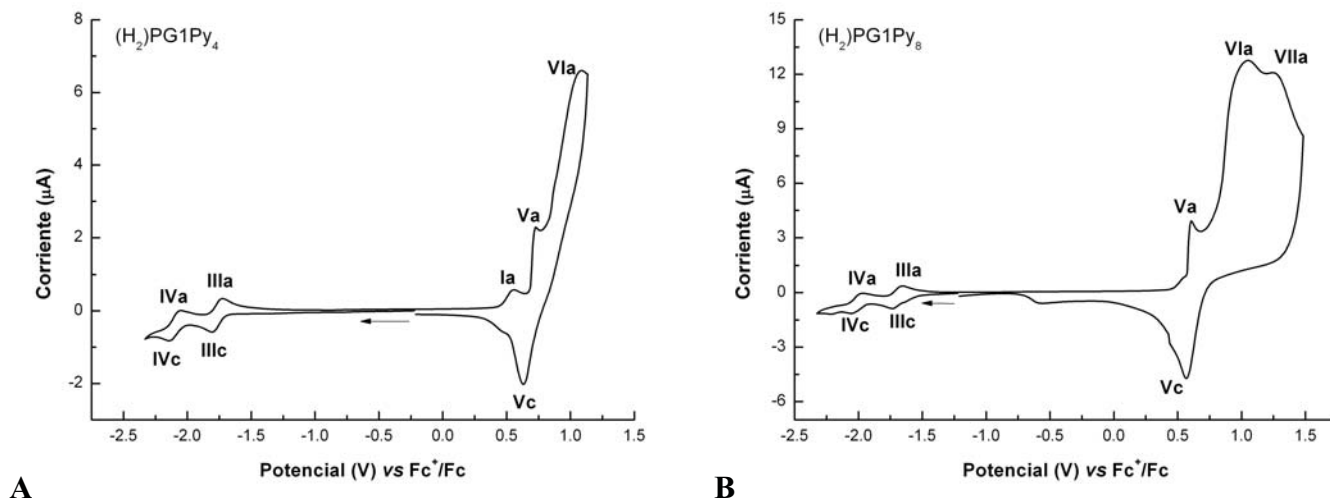


Figura 44. Voltamperogramas cíclicos para A) (H₂)PG1Py₄ y B) (H₂)PPy₈ 0.5 mM en Bu₄NPF₆ 0.1 M/CH₂Cl₂ a 10 °C. Barrido en dirección catódica. Velocidad de barrido: 0.1V/s. Electrodo de trabajo: C vítreo.

Para los dendrímeros (Zn)PG1Py₄ y (Zn)PG1Py₈ al realizar el barrido en el sentido anódico se observa también la onda de oxidación correspondiente a la formación del radical catión de la porfirina (**Ia**) y tres procesos de oxidación, **Va**, **VIa** y **VIIa** (Figura 45). Al igual que en los dendrímeros base libre, las señales de reducción de la porfirina se observan solamente cuando el barrido se realiza en sentido catódico. En el caso de (H₂)PG1Py₄ y (H₂)PG1Py₈, las ondas **III** y **IV** son casi idénticas a las del compuesto de referencia H₂TPP; para los dendrímeros con zinc el comportamiento de la onda **IV** es igual al de ZnTPP, sin embargo el proceso redox **III** muestra una notable pérdida en la reversibilidad.

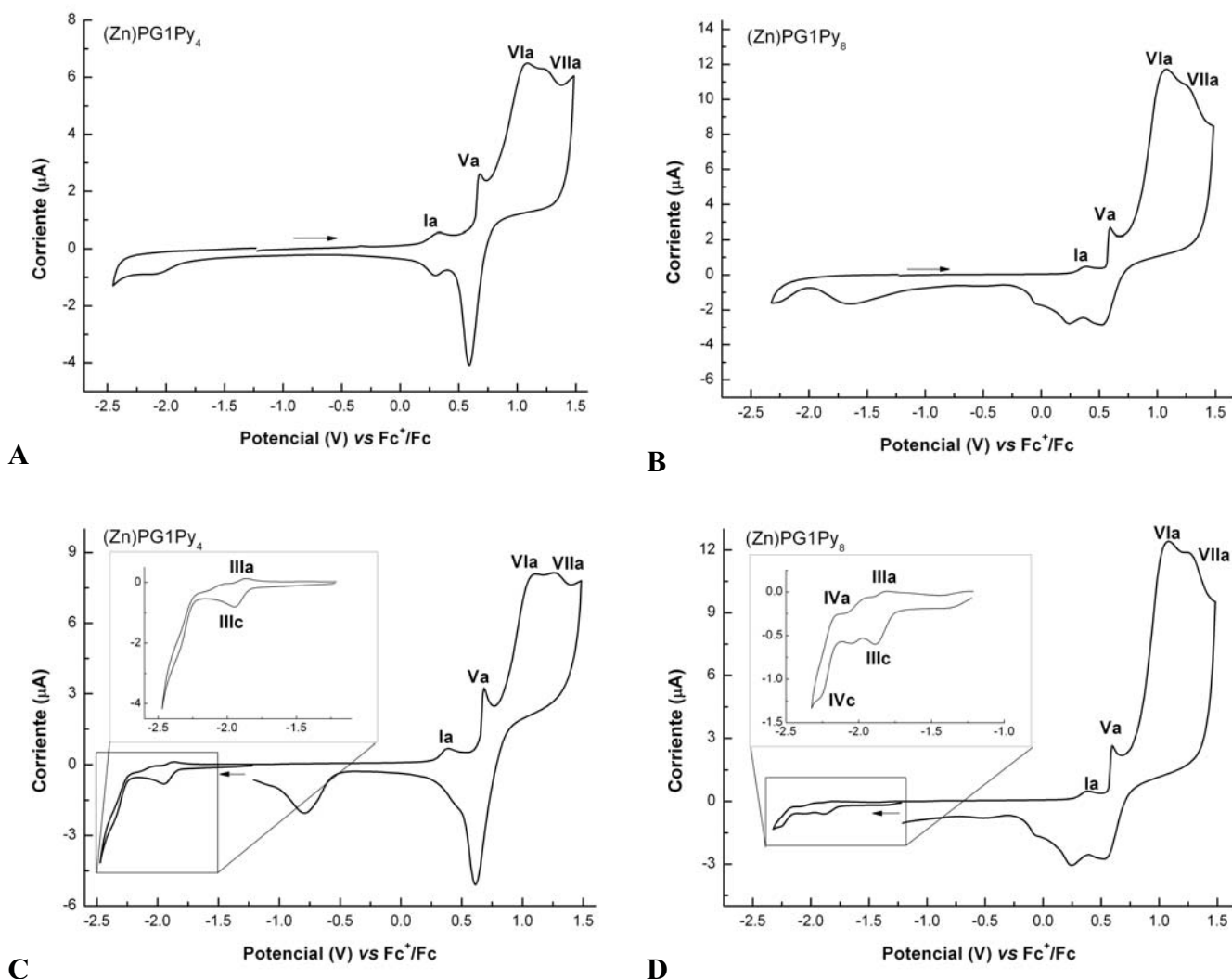


Figura 45. Voltamperogramas cíclicos para (Zn)PG1Py₄ y (Zn)PG1Py₈ 0.5 mM en Bu₄NPF₆ 0.1 M/CH₂Cl₂ a 10 °C. Barrido en dirección: A) y B) anódica y C) y D) catódica. Velocidad de barrido: 0.1 V/s. Electrodo de trabajo: C vítreo.

Con el propósito de identificar los procesos correspondientes a las ondas **Va**, **VIa**, **VIIa** y **VIIIa**, se llevó a cabo la caracterización voltamperométrica de tres moléculas de referencia (Figura 25): el dendrón (3,5-bis(4-(piren-1-il)butoxi)fenil)metanol, el 1-pirenbutanol y el (3,5-bis(dodeciloxi)fenil) metanol en Bu₄NPF₆ 0.1 M/CH₂Cl₂.

El PyBuOH presenta un pico de oxidación en 0.80 V y un segundo pico ancho en 1.04 V vs Fc⁺/Fc, ambos irreversibles; el bis(DF)metanol, también presenta dos procesos de oxidación irreversibles en 1.05 y 1.40 V vs Fc⁺/Fc; mientras que el dendrón presenta tres ondas de oxidación, de las cuales, las primeras dos tienen valores de E_{pa} muy cercanos (0.69 y 0.79 V) y la tercer onda es muy ancha apareciendo en 1.28 V (Figura 46). Estos

voltamperogramas sugieren que la onda ancha en 1.28 V observada en el dendrón engloba los procesos correspondientes a la segunda oxidación del sistema pireno y los dos procesos de oxidación del bis(DF)metanol; mientras que la presencia de las dos ondas en 0.69 y 0.79 V podría estar relacionada con la presencia de una fuerte interacción π - π entre las dos unidades de pireno covalentemente unidas al hidroxiariléter. Se conoce que este tipo de interacción entre dos unidades electroactivas idénticas causa la duplicación de las señales rédox, lo cual se debe a la comunicación electrónica que existe entre ambos sistemas.^[97] Comparando los potenciales del PyBuOH, bis(DF)metanol y el dendrón con los obtenidos para los cuatro sistemas dendriméricos (Tabla 5), se puede deducir que la señal de oxidación **VIa** entre 1.03 y 1.08 V engloba los procesos debidos a la segunda oxidación del pireno (1.04 V) y la primera oxidación de la unidad del ariléter del bis(DF)metanol (1.05 V) (Figura 46), en tanto que la onda **VIIIa**, 0.85 V, está asociada con la primera oxidación del pirenbutanol (0.80 V) y, de acuerdo con lo descrito previamente, la onda **Va** (entre 0.59 y 0.72 V) sugiere la presencia de comunicación electrónica entre dos unidades de pireno conectadas a través de interacciones π - π .

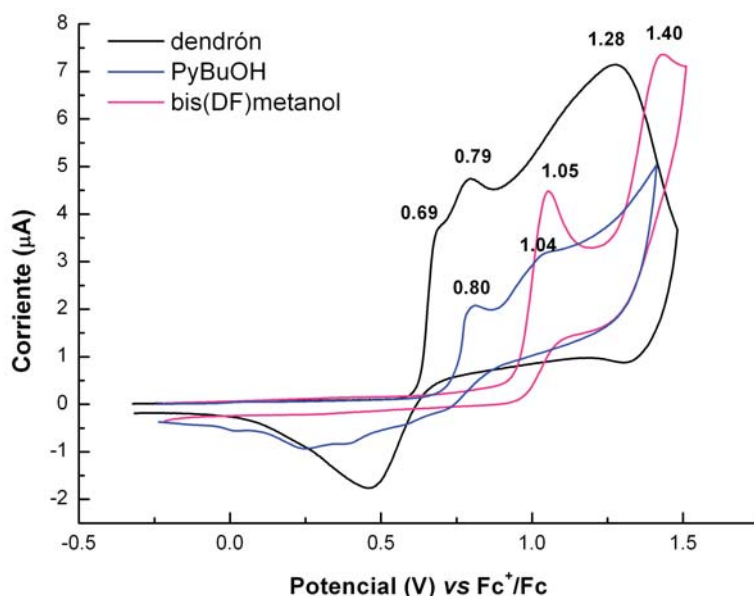


Figura 46. Voltamperogramas cíclicos para: A) el dendrón, B) pirenbutanol y C) 3,5-bis(dodeciloxi)fenil)metanol 1.0 mM en Bu_4NPF_6 0.1 M/ CH_2Cl_2 a 10°C Velocidad de barrido: 0.1 V/s. Electrodo de trabajo: C vítreo.

En la Tabla 5 se muestran los potenciales de media onda de los compuestos de referencia y de los sistemas dendriméricos. En los dendrímeros, los potenciales de media onda

correspondientes a las transferencias de carga del anillo porfirínico (**I**, **II**, **III** y **IV**) prácticamente no se modifican con respecto a los potenciales obtenidos para los compuestos de referencia (M)TPP a pesar del efecto inductivo electroattractor del alquiléter sobre los grupos fenilo de la tetrafenilporfirina. Lo anterior debería provocar que en los dendrímeros con ocho cadenas oxialquílicas la reducción del sistema porfirina fuera más fácil, mostrando un desplazamiento hacia potenciales menos negativos de las ondas **III** y **IV**.

Tabla 5. Valores de $E_{1/2}$ y E_{pa} vs Fc/Fc^+ para los diferentes compuestos estudiados en CH_2Cl_2 a 10 °C.

Compuesto	$E_{1/2}$ (I)	$E_{1/2}$ (II)	$E_{1/2}$ (III)	$E_{1/2}$ (IV)	E_{pa} (Va)	E_{pa} (VIa)	E_{pa} (VIIa)	E_{pa} (VIIIa)
H ₂ TPP	0.52	0.85	-1.69	-2.01	–	–	–	–
ZnTPP	0.35	0.65	-1.83	-2.26 ^b	–	–	–	–
dendrón	–	–	–	–	0.69	–	1.28	0.79
bis(DF)metanol	–	–	–	–	–	1.05	1.40	–
PyBuOH	–	–	–	–	–	1.04	–	0.80
(H ₂)PG1Py ₄	0.51	–	-1.76	-2.09	0.72	1.08	1.27	0.85
(H ₂)PG1Py ₈	0.56 ^a	–	-1.70	-2.01	0.61	1.03	1.32	0.85
(Zn)PG1Py ₄	0.34	–	-1.92	-2.26 ^b	0.68	1.08	1.26	–
(Zn)PG1Py ₈	0.34	–	-1.86	-2.26 ^b	0.59	1.07	1.27	–

^a La señal **Ia** se traslapa con **Va**, se presenta valor de E_{pa} . ^b El proceso es irreversible y por lo tanto se presenta el valor de E_{pc} . Los procesos de oxidación **Va**, **VIa**, **VIIa** y **VIIIa** son irreversibles, se presenta valor de E_{pa} .

5.2 Caracterización espectroelectroquímica

La caracterización del radical catión del anillo porfirínico en los sistemas dendriméricos, se llevó a cabo mediante experimentos de electrólisis acoplada a espectroscopia UV-vis. Con el propósito de tener parámetros de comparación para la adecuada interpretación de los sistemas dendriméricos, se estudió también la espectroelectroquímica UV-vis de compuestos de referencia H₂TPP y ZnTPP. Consideramos que la caracterización de las especies oxidadas de porfirina, particularmente del radical catión, es fundamental para estudios posteriores sobre de procesos de transferencia de carga.

Se ha descrito que al fotoexcitar porfirinas en presencia de compuestos clorados (clorocarbonos), estos pueden actuar como aceptores de electrones dando lugar a la formación del radical catión, que es generalmente una especie inestable.^[98] Con el objetivo de investigar si este fenómeno tiene lugar en las condiciones experimentales utilizadas, se estudió la fotoexcitación de H₂TPP en Bu₄NPF₆ 0.1 M/CH₂Cl₂.

En un primer experimento se colocó una solución de H₂TPP en una celda de cuarzo con un paso óptico de 1 mm y se registraron espectros de absorción cada dos segundos. Como se puede apreciar en la Figura 47, la radiación que recibe la porfirina durante el experimento conduce a cambios graduales en su espectro de absorción; la banda Soret (418 nm) disminuye en intensidad, con la aparición simultánea de una banda tipo Soret en 442 nm. Adicionalmente, se observa que también la banda Q-IV disminuye mientras que la banda Q-I aumenta y se desplaza 9 nm hacia el rojo. Estos cambios espectrales ponen en evidencia que la fotoexcitación de la porfirina induce reacciones químicas.

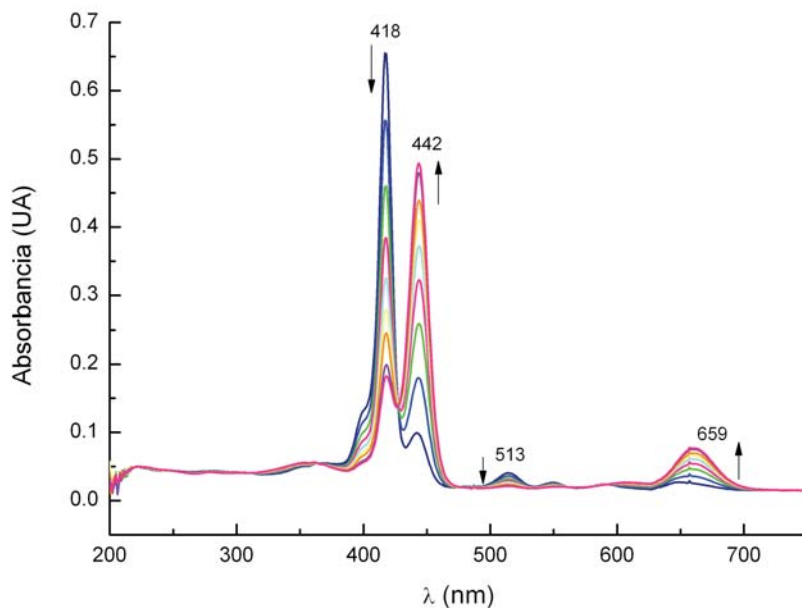
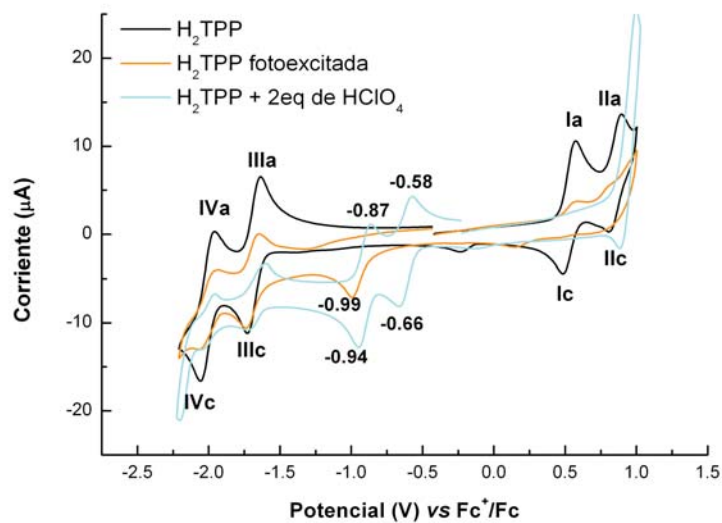


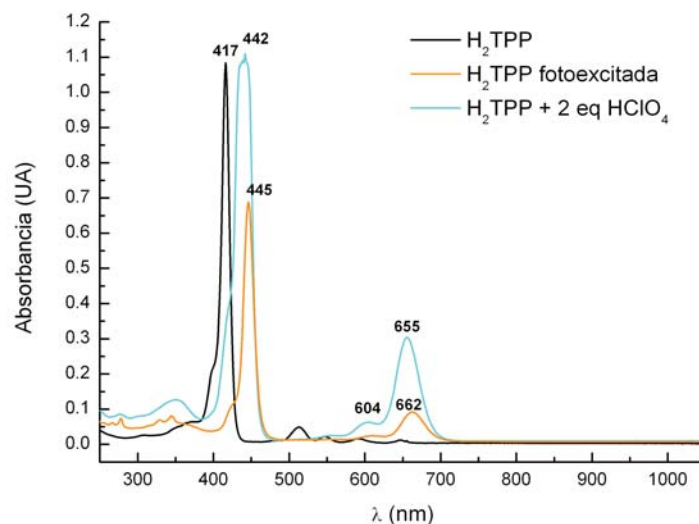
Figura 47. Espectros de absorción UV-vis de H₂TPP 0.015 mM en CH₂Cl₂ registrados cada 2 segundos durante 40 segundos. No se observan bandas a longitudes de onda entre 750 y 1000 nm.

Con la finalidad de identificar las especies formadas durante la fotooxidación, se llevó a cabo un experimento irradiando una disolución de H₂TPP 0.5 mM en Bu₄NPF₆ 0.1 M/CH₂Cl₂ durante 40 minutos en el intervalo de 300 a 500 nm. Después de este tiempo, la disolución cambió de color violeta a verde, presentando una tonalidad similar a la de la solución de H₂TPP en presencia de ácido. La solución de H₂TPP fotoexcitada se caracterizó mediante voltamperometría cíclica, espectroscopia de absorción y resonancia paramagnética electrónica.

El voltamperograma de la solución fotoexcitada muestra que los procesos rédox **Ia/Ic** y **IIa/IIc** prácticamente han desaparecido y aparece un nuevo pico de reducción en -0.99 V vs Fc⁺/Fc. Comparando el voltamperograma de la solución fotoexcitada con el de H₂TPP protonada, es posible notar que el pico en -0.99 V se encuentra en el mismo intervalo de potencial que la reducción de la especie H₃TPP⁺ (Figura 48A), sin embargo, a diferencia del pico observado en el voltamperograma de H₂TPP con HClO₄, este es un proceso irreversible. Por otra parte, el espectro de absorción de H₂TPP fotoexcitada muestra características espectrales similares a las del espectro de H₂TPP en presencia de ácido perclórico (Figura 48B). El espectro de EPR de la solución irradiada no presenta ninguna señal que indique la formación de alguna especie paramagnética. Los resultados de espectroscopia sugieren que el producto la fotooxidación de H₂TPP en CH₂Cl₂ puede ser alguna especie protonada, como se ha reportado por Muñoz *et al* ^[98] en donde, en presencia de luz, algunos compuestos clorados pueden actuar simultáneamente como aceptor de electrones y donador de protones. Contrario a esto, el comportamiento voltamperométrico es distinto en cada caso por lo que no se puede concluir de manera contundente que el producto de fotoexcitación sea el mismo que el de la reacción de adición de ácido.



A



B

Figura 48. A) Voltamperogramas cíclicos en Bu_4NPF_6 0.1 M/ CH_2Cl_2 registrados a 0.1 V/s con C vítreo como electrodo de trabajo y B) espectros de absorción UV-vis en CH_2Cl_2 de: H_2TPP , H_2TPP fotoexcitada y $\text{H}_2\text{TPP} + 2$ equivalentes de HClO_4 .

Puesto que experimentalmente se demostró que la fotoexcitación de H_2TPP en CH_2Cl_2 induce reacciones químicas que involucran cambios en el espectro de absorción, para la caracterización electroquímica fue necesario cambiar las condiciones experimentales. Inicialmente se consideró la posibilidad de trabajar en acetonitrilo, sin embargo los compuestos bajo estudio resultaron ser insolubles. Así, se decidió utilizar THF. Previo a la realización de la caracterización electroquímica de los sistemas, se realizaron experimentos similares a los realizados en CH_2Cl_2 , los cuales permitieron

corroborar la ausencia de cambios químicos y espectrales debidos a la fotoexcitación de H_2TPP en solución de Bu_4NClO_4 0.1 M/THF.

Una vez seleccionado el sistema electrolito disolvente, se obtuvieron los valores de potencial correspondientes a la formación del radical catión. Los potenciales se determinaron a partir de soluciones $15 \mu M$ del compuesto bajo estudio, utilizando la celda electroquímica con sus correspondientes electrodos de trabajo, auxiliar y referencia; esto es, una celda de cuarzo con paso óptico de 1 mm, una malla de platino de 0.6×0.6 cm como electrodo de trabajo, un alambre de Pt como contraelectrodo y el sistema $Ag/AgNO_3$ como referencia. En la Figura 49 (línea azul) se muestra un ejemplo representativo del comportamiento voltamperométrico obtenido para ZnTPP en Bu_4NClO_4 0.1 M/THF. En el voltamperograma se puede apreciar la dificultad para identificar los procesos de oxidación del sistema porfirina a tan baja concentración de analito. Con base en esto, se decidió utilizar voltamperometría de pulso diferencial, la cual, como se muestra en la Figura 49 (línea rosa), permite obtener una mejor definición de los procesos redox bajo estas condiciones experimentales. Una vez obtenidos los potenciales correspondientes a la formación del radical catión, se llevó a cabo la coulombimetría aplicando un pulso cuadrado en el valor de potencial adecuado, registrando espectros de absorción UV-vis en función del tiempo

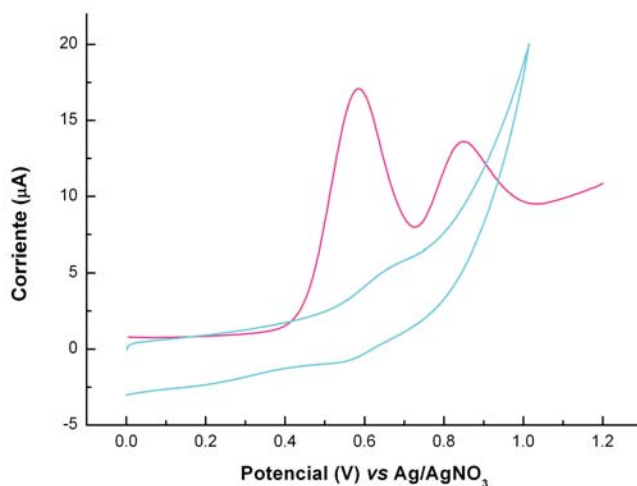


Figura 49. Voltamperograma cíclico (línea rosa) a 0.05 V/s y voltamperograma de pulso diferencial; ancho de pulso 50 ms, amplitud del pulso 50 mV, paso de potencial 5 mV, periodo del pulso 200 ms (línea azul) de ZnTPP $15 \mu M$ en Bu_4NClO_4 0.1 M/THF a $10^\circ C$. Electrodo de trabajo: malla de Pt de 0.6×0.6 cm.

5.2.1 Caracterización de H₂TPP

El espectro de absorción UV-vis de H₂TPP en este medio presenta las bandas características de las porfirinas base libre (Figura 5); una banda intensa en 416 nm (Soret) y cuatro bandas entre 500 y 650 nm, Q IV-I en orden creciente de longitud de onda (Figura 50).

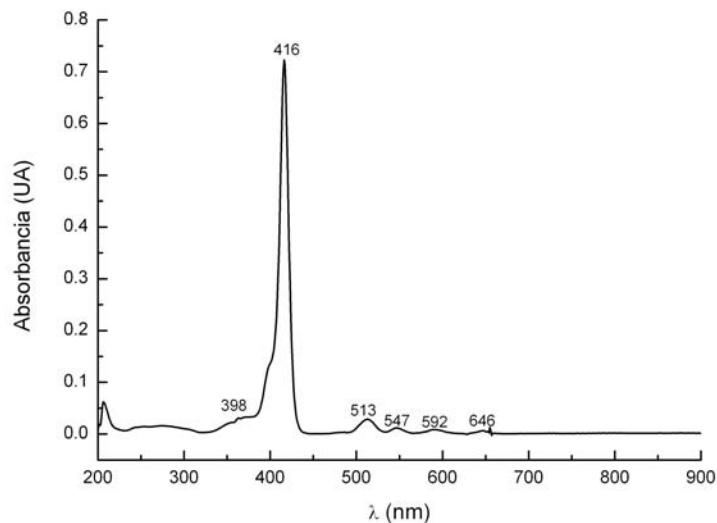


Figura 50. Espectro de absorción UV-vis de H₂TPP 0.015 mM en THF ($\epsilon_{423\text{nm}} = 481\ 867\ \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

En la Figura 51 se muestran los espectros obtenidos durante la electrooxidación al potencial correspondiente a la formación de H₂TPP^{•+}, en ellos se observan cuatro puntos isosbéticos en 560, 470, 426 (Soret) y 350 nm, en tanto que la solución cambia de rosa claro a verde. Hay una disminución gradual de la banda Soret (416 nm) y la aparición de una nueva banda en 440 nm, además la banda Q-IV (513 nm) desaparece progresivamente y la Q-I (646 nm) aumenta; ambas presentan un desplazamiento hacia el rojo de 1 y 9 nm respectivamente.

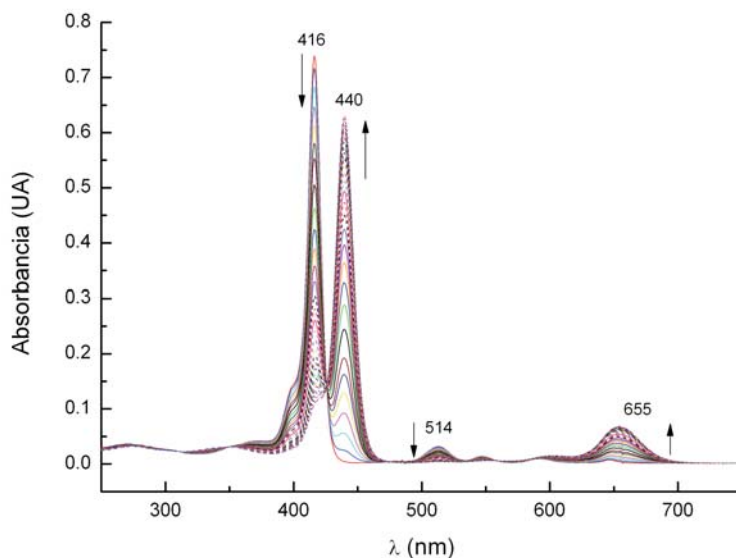
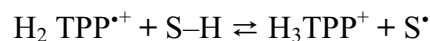


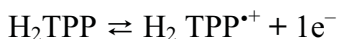
Figura 51. Espectros de absorción registrados cada 2 segundos durante la coulombimetría en capa delgada para la oxidación de H₂TPP (0.90 V vs Ag/AgNO₃) en Bu₄NClO₄ 0.1 M/THF. No se observan bandas entre 750 y 1000 nm.

Es importante mencionar que los cambios espectrales observados durante la electrooxidación de H₂TPP (Figura 51), presentan una gran similitud con los obtenidos por Kadish *et al* a partir de la titulación de H₂TPP con ácido trifluoroacético,^[100] lo que sugiere que la electrooxidación de H₂TPP en THF conduce a la formación de especies protonadas. Se han propuesto dos diferentes trayectorias que explican la formación de especies protonadas, una para porfirinas planas (mecanismo A) y la otra para porfirinas impedidas geoméricamente (mecanismo B), en donde S-H representa la molécula de disolvente.^[93] Ambos mecanismos involucran la formación electroquímica del radical catión en un primer paso y, en un segundo paso, el disolvente S-H actúa como especie donadora de electrón y protón, posiblemente vía un mecanismo concertado a través de la donación de átomos de hidrógeno. Cuando la forma monoprotionada no es estable, puede ocurrir una disproporcionación.

Mecanismo A. Para porfirinas planas:



Mecanismo B. Para porfirinas impedidas:



Con el propósito de tener más evidencias de la formación de especies protonadas, se caracterizó el comportamiento voltamperométrico de una disolución de H_2TPP en THF añadiendo 2 equivalentes de HClO_4 y se comparó con el comportamiento de una solución de H_2TPP electrooxidada en el potencial correspondiente a la primera onda de oxidación (Figura 52). La presencia de la señal de óxido-reducción en aproximadamente $-0.85\text{ V vs Fc/Fc}^+$ en ambos voltamperogramas confirma que los cambios espectrales observados durante la electrooxidación de H_2TPP efectivamente corresponden a la formación de especies protonadas en este disolvente. Además, en un experimento independiente, se determinó que al electrooxidar H_2TPP en el potencial correspondiente a la primera onda de oxidación (0.66 V vs Fc/Fc^+), la carga total obtenida corresponde a la transferencia de dos electrones por molécula y el espectro de EPR de la solución electrooxidada no mostró ninguna señal, lo cual permite descartar la formación de especies paramagnéticas estables. De acuerdo a estos resultados, se propuso que en THF la oxidación de H_2TPP sigue el mecanismo B.^[93]

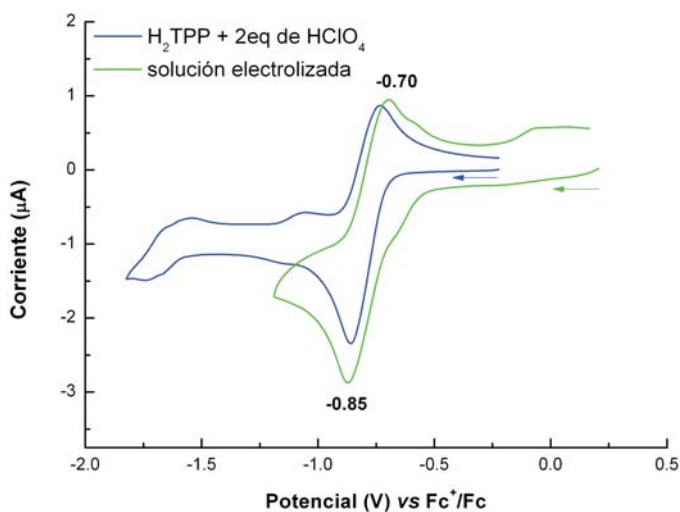


Figura 52. Voltamperogramas cíclicos de $\text{H}_2\text{TPP} + 2\text{ eq de HClO}_4$ y H_2TPP electrooxidada a 0.66 V vs Fc/Fc^+ en el medio $\text{Bu}_4\text{NClO}_4\ 0.1\text{ M/THF}$. Velocidad de barrido: 0.1 V/s . Electrodo de trabajo: C vítreo.

5.2.2 Caracterización de ZnTPP

Para el estudio electroquímico de ZnTPP (Figura 53), se llevó a cabo el mismo procedimiento que para H₂TPP. Inicialmente se obtuvo el espectro de absorción del compuesto en THF; éste presenta las características de las porfirinas metaladas, es decir, una banda intensa en 423 nm (Soret) y dos bandas Q, β y α , en 556 y 595 nm.

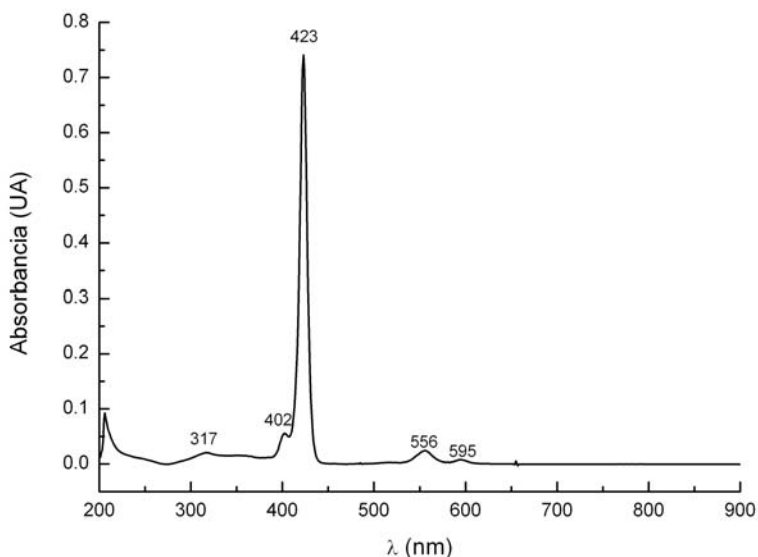


Figura 53. Espectro de absorción UV-vis de ZnTPP 0.015 mM en THF ($\epsilon_{423\text{nm}} = 494\,067\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

La electrólisis oxidativa en el potencial correspondiente a la formación de ZnTPP^{•+} (0.75 V vs Ag/AgNO₃), presenta cambios espectrales muy diferentes a los de la porfirina base libre. En la Figura 54 se puede notar que en este caso no se observan puntos isobéuticos, ni tampoco la aparición y crecimiento de una nueva banda tipo Soret; pero si hay una disminución en la intensidad de las bandas Soret y Q- β , simultáneamente se observa también el crecimiento de una banda ancha alrededor de 440 nm, parcialmente traslapada con la banda Soret, y la aparición de otra banda en 853 nm, que se puede asignar a ZnTPP^{•+}.^[95] La disminución en la intensidad de la banda Soret es característica de la oxidación del sistema π -conjugado del macrociclo de porfirina.^[100]

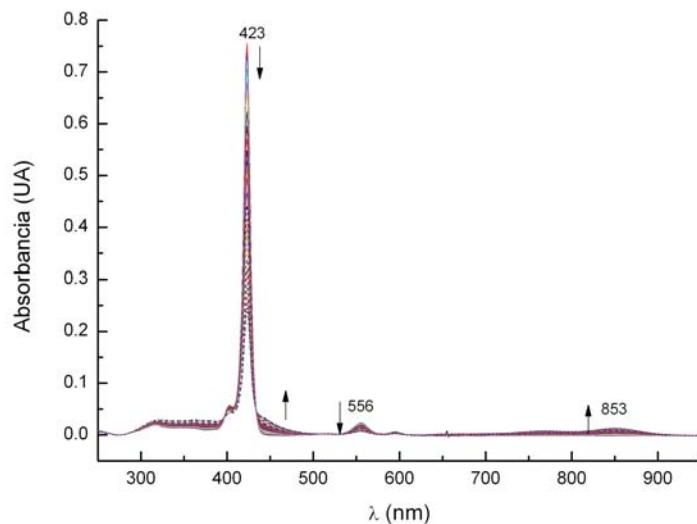


Figura 54. Espectros de absorción registrados cada 2 segundos durante la coulombimetría en capa delgada para la primer oxidación de ZnTPP (0.75 V vs Ag/AgNO₃) en Bu₄NClO₄ 0.1 M/THF.

La formación del radical catión, ZnTPP^{•+}, se corroboró también en un experimento separado en el cual se realizó la electrólisis a potencial controlado en este disolvente obteniéndose una cantidad de carga total equivalente a un electrón por molécula. Tanto el voltamperograma cíclico, como el espectro de EPR, en el que se observa una sola señal con $g = 2.001$ y $\Delta B_{p-p} = 6.84$ G (Figura 55), de la solución electrolizada mostraron evidencias contundentes de la formación de la especie radical catión de ZnTPP.

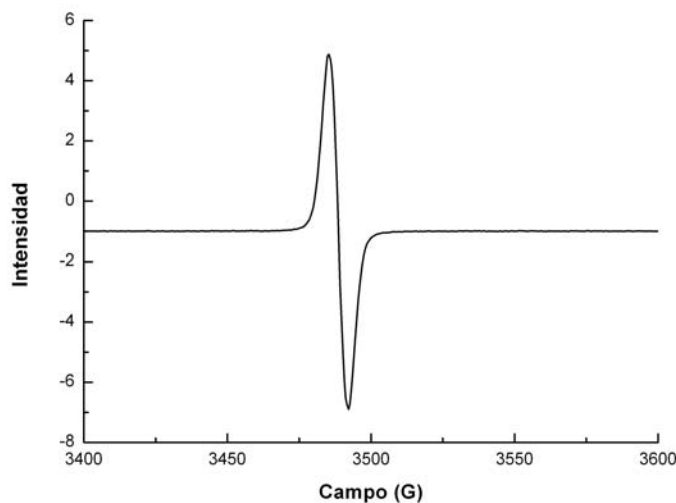


Figura 55. Espectro de EPR del producto de electrólisis de ZnTPP en Bu₄NClO₄ 0.1 M/THF. Banda X, $\nu = 9.777236$ GHz.

5.2.3 Caracterización de los sistemas dendriméricos

En la Figura 56 se presentan el espectro de absorción del dendrón, (3,5-bis(4-(piren-1-il)butoxi)fenil)metanol, en THF; este presenta las señales características del sistema pireno que son tres series de bandas con λ_{\max} en 244, 277 y 344 nm.

Para los dendrímeros, tanto base libre como metalados, se registraron también los espectros de absorción en THF. En todos los casos, se observa la presencia de la banda Soret del sistema porfirina que está desplazada hacia el rojo 3 nm respecto a los sistemas de referencia H_2TPP y $ZnTPP$; este desplazamiento batocrómico puede ser debido a la formación de agregados de porfirinas o a un aumento en la planaridad del anillo porfirínico debido a torsiones de los grupos fenilo.^[101] $(H_2)PG1Py_4$ y $(H_2)PG1Py_8$ presentan también las cuatro bandas Q en la región entre 514 y 647 nm; en tanto que $(Zn)PG1Py_4$ y $(Zn)PG1Py_8$ presentan las bandas α y β en la región entre 557 y 598 nm. Además se observan las bandas correspondientes al pireno en la región de 244 a 344 nm (Figura 57).

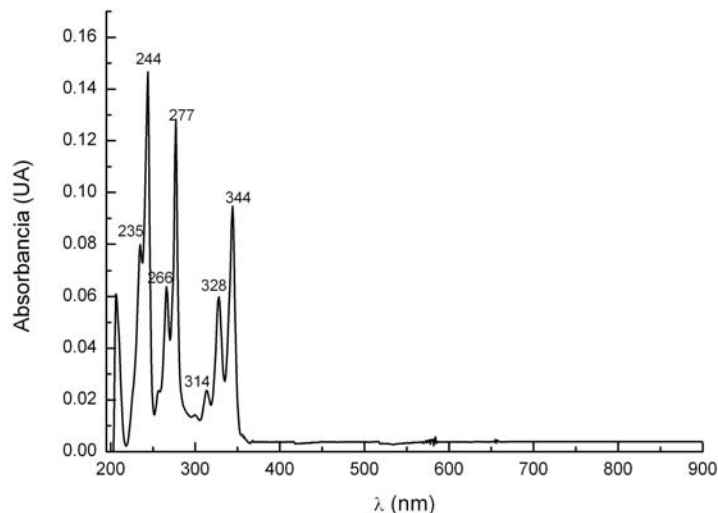


Figura 56. Espectro de absorción del dendrón 0.015 mM en THF ($\epsilon_{344nm} = 63\ 133\ M^{-1}cm^{-1}$).

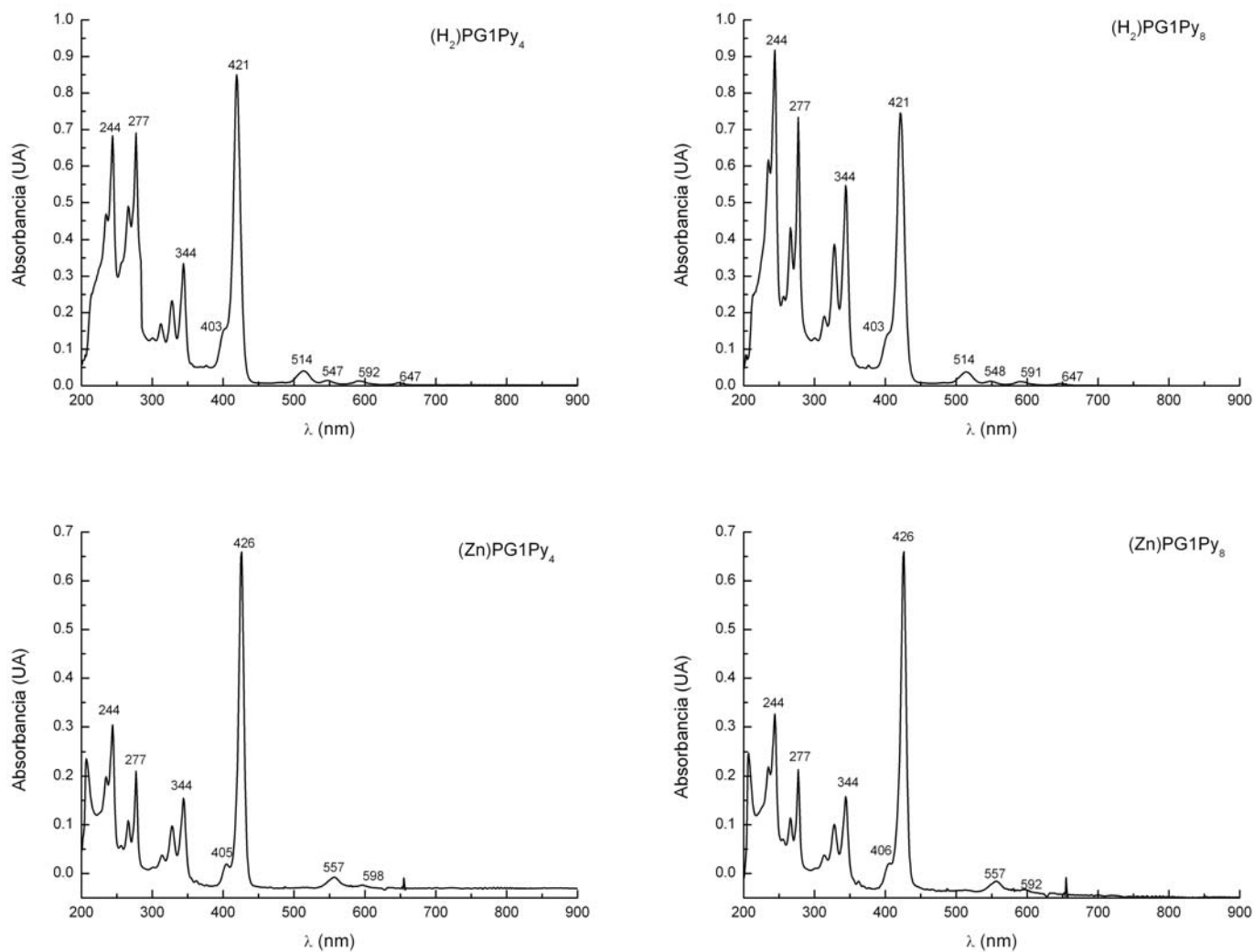


Figura 57. Espectros de absorción de los sistemas dendriméricos (M)G1Py₄ 0.015 mM en THF.

La espectroelectroquímica de los cuatro dendrímeros se estudió a dos diferentes pulsos de oxidación, el primero, al potencial correspondiente a la formación del radical catión del sistema porfirina y el segundo, al potencial correspondiente a la primera oxidación de pireno. Para los sistemas dendriméricos base libre se observa un comportamiento muy similar al obtenido para H₂TPP, es decir, la disminución de la banda Soret y la aparición de una banda tipo Soret a mayor longitud de onda, junto con la disminución y el aumento en intensidad de las bandas Q-IV y Q-I, respectivamente. Este mismo comportamiento se observa en ambos pulsos de oxidación, con la diferencia de que los cambios en la intensidad de las bandas son más rápidos cuando se aplica un potencial de oxidación mayor. Ejemplos representativos de este comportamiento se presentan en la Figura 56. La

similitud de los cambios espectrales observados en los sistemas $(H_2)PG1Py_4$ y $(H_2)PG1Py_8$ (Figura 58) con los de H_2TPP (Figura 51) sugiere que en los sistemas dendriméricos la electrooxidación conduce también a la formación de especies de porfirina protonadas.

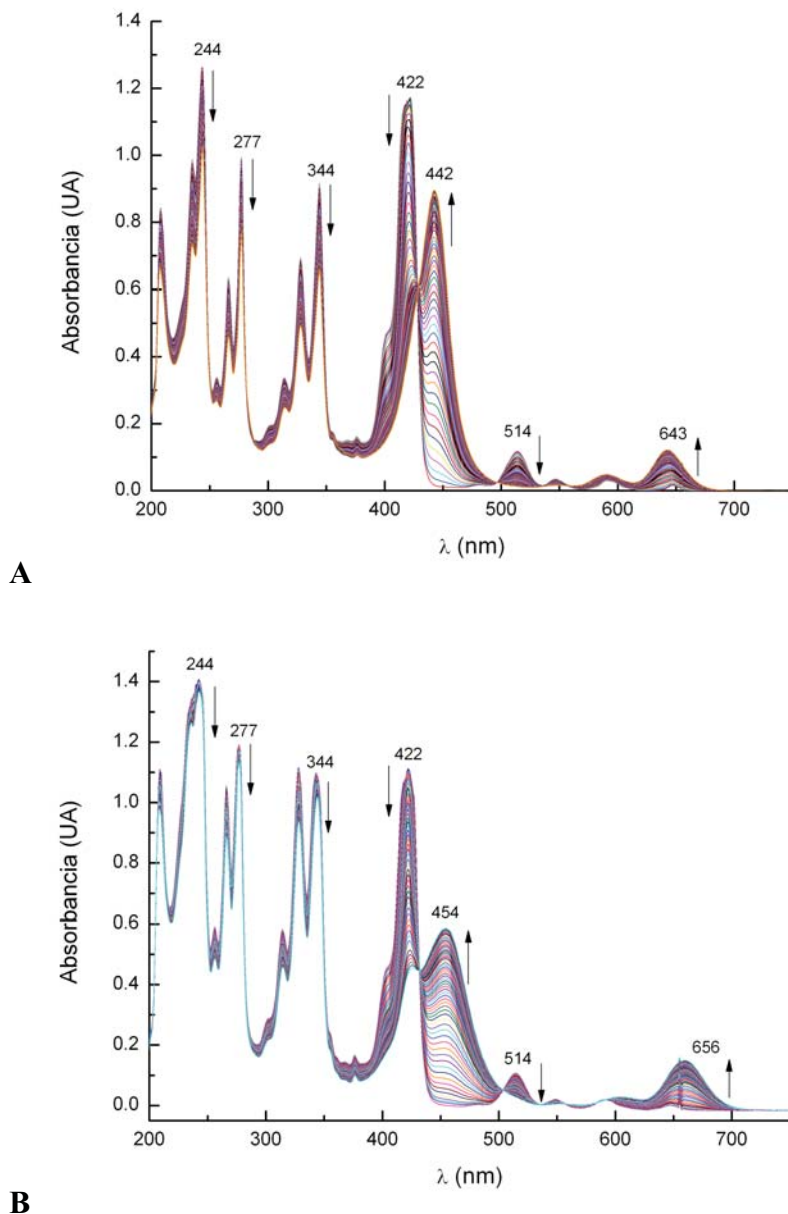


Figura 58. Espectros de absorción registrados cada 2 segundos durante la coulombimetría en capa delgada para los dendrímeros: A) $(H_2)PG1Py_4$ (1.24 V vs Ag/AgNO₃) y B) $(H_2)PG1Py_8$ (1.19 V vs Ag/AgNO₃) en Bu₄NClO₄ 0.1 M/THF. No se observa ninguna banda entre 750 y 1000 nm.

Los espectros de la Figura 58 muestran también una ligera disminución en la intensidad de las bandas de absorción en la región de 200 a 350 nm a medida que transcurre el

tiempo de electrólisis, esta disminución está relacionada con la oxidación del sistema π -conjugado de las unidades de pireno. Para verificar si de alguna manera la oxidación de porfirina afecta los cambios espectrales debidos a la oxidación del sistema de pireno, se estudió también la electroquímica del dendrón, aplicando un pulso cuadrado al potencial correspondiente a la primera oxidación del pireno y registrando los espectros de absorción cada dos segundos durante dos minutos (Figura 59). En general, se puede observar que al igual que en los sistemas dendriméricos, los tres grupos de bandas del pireno presentan una disminución en la intensidad de absorción. En el intervalo de 350 a 500 nm se observa un incremento en la absorbancia; esto podría deberse a la formación de dímeros u oligómeros de pireno pero en los dendrímeros no se puede distinguir este proceso ya que en esa misma zona aparecen las bandas de absorción del anillo de porfirina que tienen un mayor coeficiente de absorción.

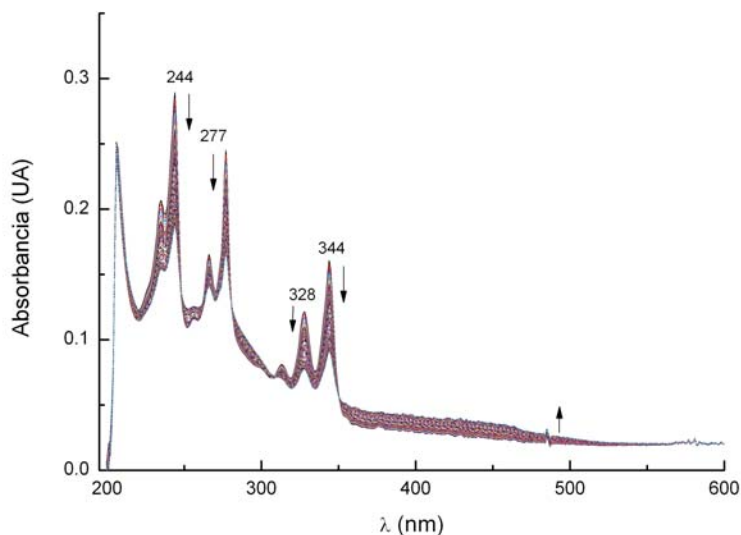


Figura 59. Espectros de absorción UV-vis registrados 2 segundos durante la electrooxidación del dendrón (1.50 V vs Ag/AgNO₃), en Bu₄NClO₄ 0.1 M/THF. No se observa ninguna banda entre 600 y 1000 nm.

Al igual que con los dendrímeros base libre, los dendrímeros de Zn presentan el mismo comportamiento que los compuestos de referencia (ZnTPP y dendrón); esto es una disminución en la intensidad de las bandas Soret y Q- β , con la aparición simultánea de una banda ancha alrededor de 440 nm, así como la aparición de la banda ancha en 858 nm (Figura 60). Al realizar la electrólisis en el potencial correspondiente a la primera oxidación del anillo porfirínico los cambios son menos notorios que cuando se aplica el

potencial correspondiente a la oxidación del sistema pireno. Es importante, mencionar que los cambios observados en las bandas comprendidas en la región entre 200 y 350 nm solamente ocurren cuando se aplica el potencial correspondiente a la oxidación del sistema pireno, sin embargo, dado que a este potencial también la porfirina se oxida, es posible observar los cambios espectrales debidos a la oxidación de a ambos sistemas. Estos resultados confirman que la oxidación de (Zn)PG1Py₄ y (Zn)PG1Py₈, conduce a la formación del radical catión del anillo porfirínico.

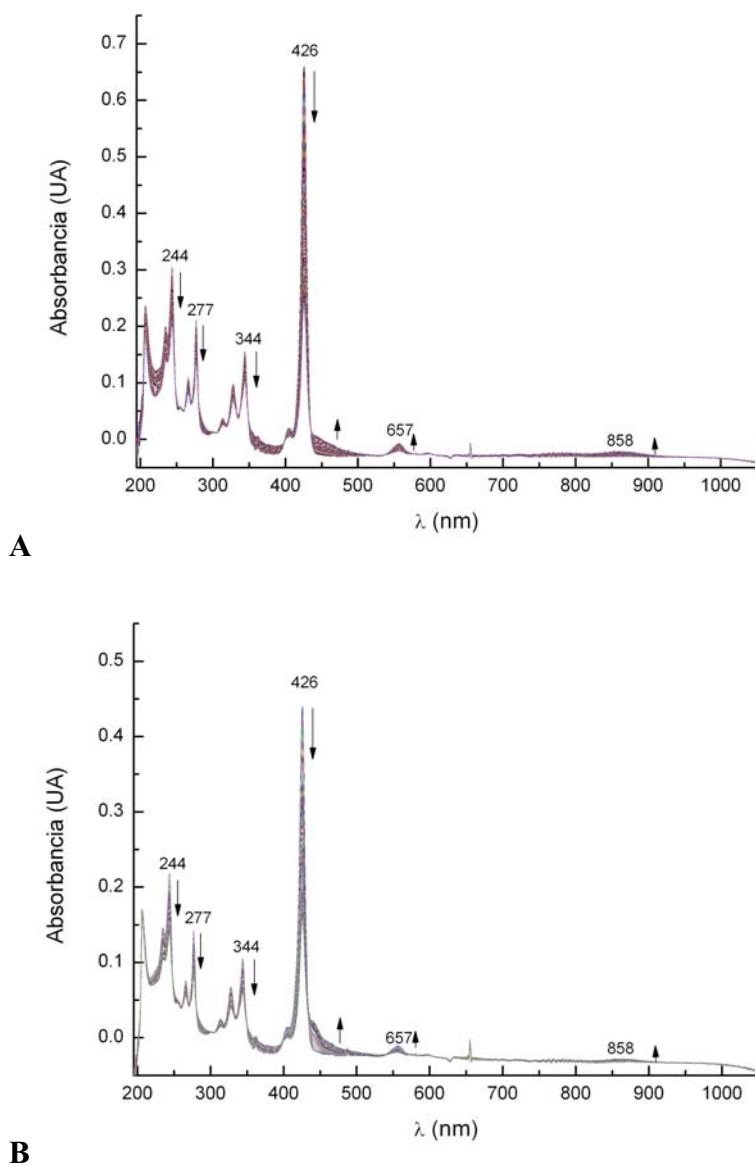


Figura 60. Espectros de absorción registrados cada 2 segundos durante la coulombimetría en capa delgada para los dendrímeros metalados: A) (Zn)PG1Py₄ (1.23 V vs Ag/AgNO₃) y B) (Zn)PG1Py₈ (1.40 V vs Ag/AgNO₃) en Bu₄NClO₄ 0.1 M/THF.

5.3 Espectroscopia de fluorescencia

En el trabajo realizado por Zaragoza Galán ^[1] se demostró que existe un apagamiento cuantitativo de la fluorescencia del pireno en los sistemas dendriméricos estudiados, lo cual se explica por un fenómeno de transferencia de energía del pireno hacia la porfirina. En este trabajo, fue de interés investigar si hay apagamiento de la fluorescencia en sistemas porfirina y pireno no unidos covalentemente, para lo cual, se registraron los espectros de emisión de fluorescencia de una solución de H₂TPP 0.375 μM en presencia de concentraciones crecientes de dendrón, excitando tanto a la porfirina (418 nm), como al pireno (344 nm). Como se puede observar en la Figura 61A, la emisión de la porfirina (650 y 715 nm) no se ve afectada por la presencia del dendrón, por lo que se descarta la transferencia de carga en estas condiciones. De igual manera, la porfirina no tiene ningún efecto sobre la fluorescencia del pireno, ya que en el espectro podemos apreciar la emisión del monómero (377 nm) y del excímero (475 nm); al comparar el espectro de emisión de H₂TPP con 0.5 equivalentes de dendrón con el de una disolución de dendrón en la misma concentración no se observa un cambio importante en la intensidad de emisión (Figura 61B). De acuerdo a estos resultados, cuando la porfirina y el pireno no están unidos covalentemente, no existe interacción alguna que permita transferencia de carga o de energía.

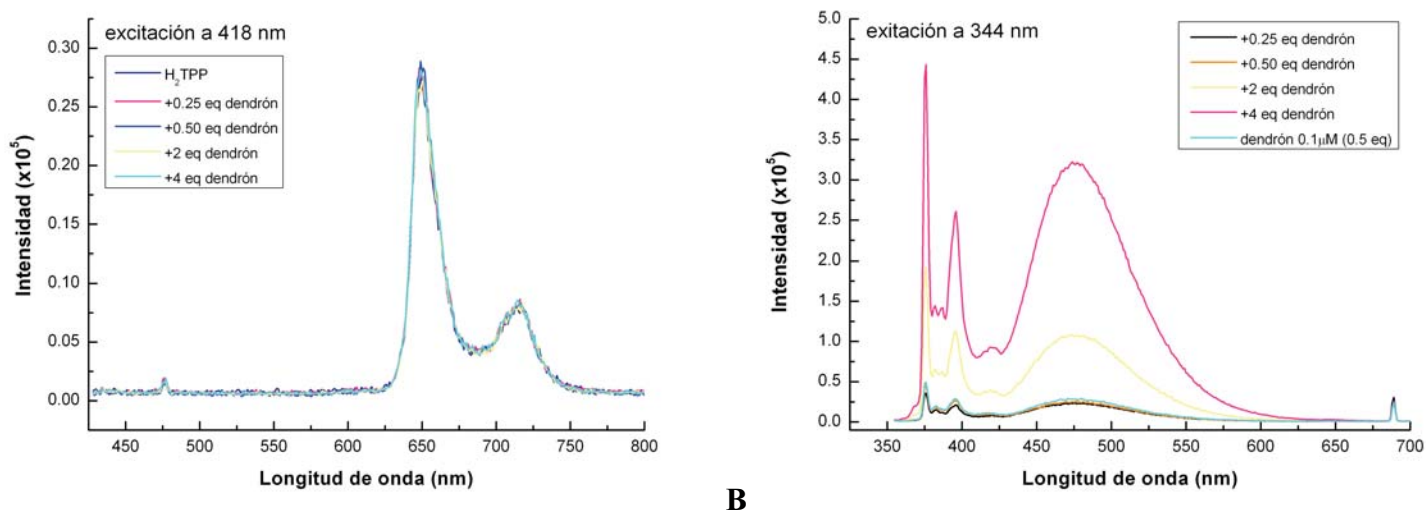


Figura 61. Espectros de emisión de fluorescencia de H₂TPP en presencia de concentraciones crecientes de dendrón excitando a: A) la porfirina (418 nm) y B) el pireno (344 nm) en THF. Espectros registrados con una apertura de 1 mm para el monocromador.

En los dendrímeros, las unidades de pireno y porfirina se encuentran unidas covalentemente, lo cual facilita que exista algún tipo de interacción entre ellos. Como ya se mencionó anteriormente, se ha demostrado que la fluorescencia del pireno se apaga casi al 100%. En este trabajo se realizó un estudio para verificar si el pireno es capaz de apagar la fluorescencia de la porfirina, para tal propósito, se comparó la intensidad de emisión de la porfirina libre con la de los sistemas $(H_2)PG1Py_4$ y $(H_2)PG1Py_8$, trabajando en dos diferentes disolventes, THF y DMSO.

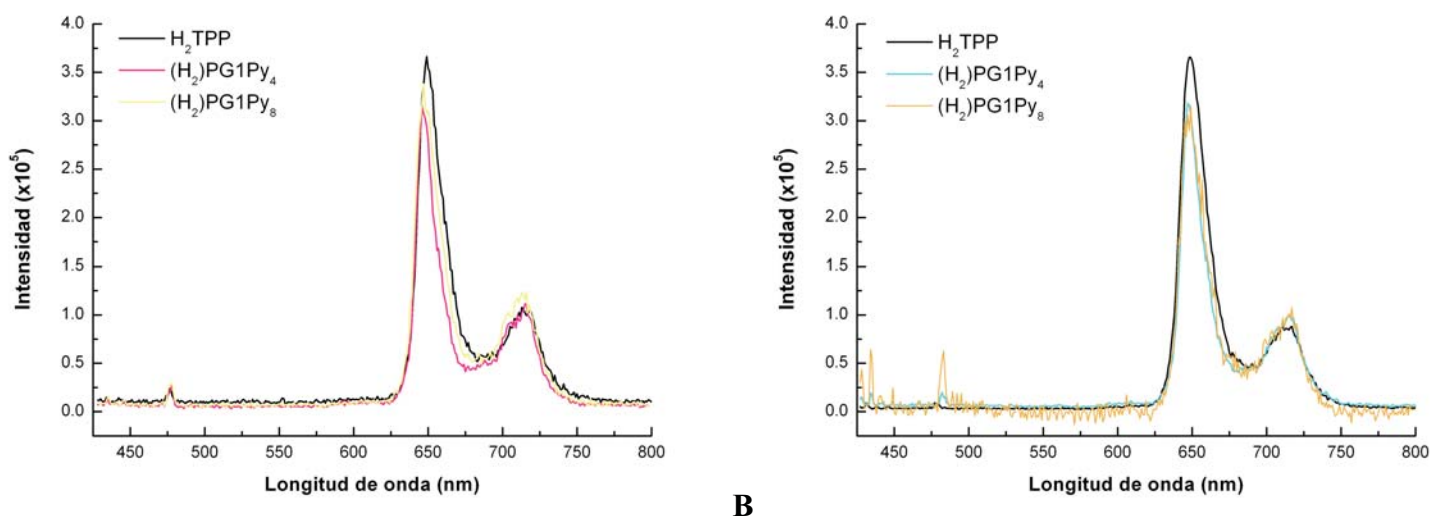


Figura 62. Espectros de emisión de fluorescencia de H_2TPP (exc. 418 nm), $(H_2)PG1Py_4$ y $(H_2)PG1Py_8$ (exc. 420 nm) en: A) THF y B) DMSO. Espectros registrados con una apertura de 1 mm para el monocromador y normalizados respecto a la intensidad de absorbancia de la banda Soret.

En la Figura 62 se presentan los espectros de emisión correspondientes a la excitación en la banda Soret de la H_2TPP y de los dendrímeros base libre en disoluciones aproximadamente 1 μM en THF; al considerar el área bajo la curva de cada uno de los espectros se obtiene una disminución en la emisión del 20.4 % para $(H_2)PG1Py_4$ y del 13.3 % para $(H_2)PG1Py_8$; en tanto que en DMSO, la emisión disminuye 20.1 y 5.8 % respectivamente. En el apagamiento de la fluorescencia de la porfirina se descarta la posibilidad de que éste sea debido a la transferencia de energía, ya que al no traslaparse el espectro de emisión de la porfirina con el de absorción de pireno la porfirina en estado excitado no le puede transferir energía al pireno; entonces la disminución en la intensidad de fluorescencia podría ser debida a un proceso de transferencia de carga, aunque se esperaría que para el DMSO, que es un disolvente más polar, el decremento fuera mayor

que en THF.^[102] El hecho de que en los dendrímeros con cuatro unidades de pireno el apagamiento sea mayor se puede explicar por alguna interacción en la que la molécula de pireno se acerca al núcleo porfirínico y, el hecho de que esto no ocurra cuando hay ocho pirenos probablemente se deba a impedimentos estéricos.

CONCLUSIONES

Se realizó un estudio del comportamiento electroquímico y espectroelectroquímico de cuatro sistemas dendriméricos (M)PG1Py₄ y (M)PG1Py₈ (M= H₂ o Zn), y H₂TPP, ZnTPP y dendrón, como compuestos representativos de las unidades que componen a los dendrímeros. En base a los resultados obtenidos se establecieron las siguientes conclusiones:

- En la caracterización por voltamperometría cíclica, la oxidación de (M)TPP procede vía dos procesos reversibles correspondientes a la formación del radical catión y al dicatión. La reversibilidad de estos sistemas sugiere que (M)TPP^{•+} y (M)TPP²⁺ son especies relativamente estables en la escala de tiempo de este experimento. Los resultados de simulación digital de los voltamperogramas cíclicos muestran que ambas especies, (M)TPP^{•+} y (M)TPP²⁺, sufren una lenta descomposición unimolecular irreversible. La reducción de los compuestos también muestra el comportamiento reportado de dos procesos monoelectrónicos para formar al radical anión y al dianión, siendo éste último irreversible para el caso de los sistemas Zn metalados.
- El estudio por electrólisis a potencial controlado y la caracterización espectroscópica de las soluciones electrolizadas (EPR, UV-vis, VC) mostraron que el radical catión de H₂TPP puede sufrir diferentes reacciones dependiendo del disolvente. En THF el producto final de la oxidación corresponde a especies protonadas de la porfirina, las cuales se forman vía un mecanismo que involucra un paso químico de reducción y protonación de H₂TPP^{•+}, en donde el disolvente THF actúa simultáneamente como agente reductor y donador de protones. En CH₂Cl₂ las especies no se identificaron claramente.
- A diferencia de la porfirina base libre, ZnTPP forma radicales catión estables en la escala de tiempo de la electrólisis tanto en CH₂Cl₂ como en THF.
- El comportamiento voltamperométrico de los sistemas dendriméricos (H₂)PG1Py₄, (H₂)PG1Py₈, (Zn)PG1Py₄ y (Zn)PG1Py₈ muestra los procesos de transferencia electrónica correspondientes a las unidades que los forman; es decir,

se observan los procesos debidos al sistema de la porfirina (a excepción de **IIa**, la cual se traslapa con oxidación del pireno) y las ondas correspondientes a las oxidaciones del pireno y del arileter. Los espectros de absorción obtenidos durante la oxidación en el potencial correspondiente a la formación del radical catión del anillo porfirínico de H₂TPP, (H₂)PG1Py₄ y (H₂)PG1Py₈, muestran características que se pueden asignar a la formación de especies protonadas.

Para la ZnTPP y los dendrímeros metalados (Zn)PG1Py₄ y (Zn)PG1Py₈, los cambios en los espectros de absorción son distintos a los de los compuestos base libre; estos se deben a que el radical catión es más estable cuando el anillo porfirínico está metalado.

- Cuando la electrooxidación de los sistemas dendriméricos se realiza en el potencial correspondiente a la formación del radical catión del pireno, se observa la disminución en la intensidad de las bandas de absorción correspondientes a éste.

Finalmente, se llevaron a cabo experimentos de espectroscopia de fluorescencia para estudiar fenómenos de transferencia de energía o carga. A partir de los resultados obtenidos, se determinó que:

- La porfirina base libre, H₂TPP, y el dendrón en disolución de THF no tienen ningún tipo de interacción que favorezca la transferencia de energía o carga del pireno en estado excitado hacia la porfirina ni la transferencia de carga de la porfirina al pireno.
- En los sistemas dendriméricos, donde la porfirina y el pireno están unidos covalentemente, existe un ligero apagamiento de la fluorescencia de la porfirina que se puede deber a un proceso de transferencia de carga.

PERSPECTIVAS

En cuanto a los compuestos porfirínicos de referencia, se pretende aislar tanto el producto de la electrólisis de H_2TPP en el medio Bu_4NPF_6 0.1 M/ CH_2Cl_2 y como el de la reacción de fotooxidación para caracterizarlos por espectroscopía de masas (electrospray), resonancia magnética nuclear (RMN) y espectroscopia de infrarrojo (IR) para poder identificar con mayor precisión los compuestos formados.

Para profundizar en el análisis de los dendrímeros como sistemas donador-aceptor, es necesario realizar un estudio teórico-computacional en el que se analicen las geometrías conformacionales de mínima energía de los compuestos y así conocer si se favorece algún estado en el que las unidades de pireno se acerquen al núcleo porfirínico permitiendo que la transferencia de carga o energía sea eficiente.

Un estudio de espectroscopia en tiempo real de los sistemas dendriméricos en diferentes disolventes, podría ser de mucha utilidad en la caracterización completa de los procesos de transferencia de carga o energía en estos sistemas.

Como se menciona en los antecedentes de este trabajo, la preparación de sistemas supermoleculares en los que ocurra transferencia fotoinducida de carga o energía es un área de investigación muy importante. En este contexto, los dendrímeros porfirina-pireno aquí caracterizados se utilizarán para la preparación de híbridos donador-aceptor nanoestructurados con nanotubos de carbono o con grafeno que muestran propiedades interesantes para el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos.

REFERENCIAS

- [1] G. Zaragoza-Galán, M. Fowler, R. Rein, N. Solladié, J. Duhamel, E. Rivera, Aceptado en *Langmuir* para su publicación, **2012**.
- [2] K. M. Smith, J. E. Falk, *Porphyryns and Metalloporphyryns: A New Edition Based on the Original Volume by J. E. Falk*, 1^a ed., Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, **1975**.
- [3] M. Biesaga, K. Pyrzyńska, M. Trojanowicz, *Talanta*, **2000**, *51*, 209.
- [4] T. Wijesekera, D. Dolphin, in *Porphyryns*, McGraw-Hil, Access Science Encyclopedia, **2008**.
- [5] K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, *The Porphyryns Handbook, Vol. 1: Synthesis and Organic Chemistry*, Academic Press, **1999**.
- [6] D. Dolphin, in *The Porphyryns, Vol. 2: Structure and Synthesis Part B*, Academic Press, New York, **1978**.
- [7] D. Dolphin, in *The Porphyryns, Vol. 1: Structure and Synthesis Part A*, Academic Press, New York, **1978**.
- [8] P. Rothemund, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 625.
- [9] L. R. Milgrom, *The Colours of Life: An Introduction to the Chemistry of Porphyryns and Related Compounds*, 1^a ed., Oxford University Press, New York, **1997**.
- [10] V. N. Nemykin, R. G. Hadt, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 12062.
- [11] A. Harriman, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1980**, *76*, 1978.
- [12] H. N. Fonda, J. V. Gilbert, R. A. Cormier, J. R. Sprague, K. Kamioka, J. S. Connolly, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 7024.
- [13] M. Uttamlal, A. Sheila Holmes-Smith, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *454*, 223.
- [14] K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, *The Porphyryns Handbook, Vol. 8: Electron Transfer*, Academic Press, **1999**.
- [15] K. Kadish, E. Van Caemelbecke, *J. Solid State Electrochem.* **2003**, *7*, 254.
- [16] F. D'Souza, *J. Porphyryns Phtalocyanins* **2002**, *6*, 285.
- [17] E. D. Sternberg, D. Dolphin, C. Brückner, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4151.
- [18] R. R. Allison, G. H. Downie, R. Cuenca, X.-H. Hu, C. J. H. Childs, C. H. Sibata, *Photodiagn Photodyn* **2004**, *1*, 27.
- [19] A. K. Burrell, D. L. Officer, P. G. Plieger, D. C. W. Reid, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2751.
- [20] M. Jurow, A. E. Schuckman, J. D. Batteas, C. M. Drain, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2297.
- [21] M. G. Walter, A. B. Rudine, C. C. Wamser, *J. Porphyryns Phtalocyanins* **2010**, *14*, 759.
- [22] J. Y. Lee, H. J. Song, S. M. Lee, J. H. Lee, D. K. Moon, *Eur. Polym. J.* **2011**, *47*, 1686.
- [23] W. M. Campbell, A. K. Burrell, D. L. Officer, K. W. Jolley, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1363.
- [24] E. Brulé, Y. R. de Miguel, K. K. Hii, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 5913.
- [25] F. Bedioui, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *144*, 39.
- [26] A. Rezaeifard, M. Jafarpour, A. Naeimi, *Catal. Commun.* **2011**, *16*, 240.

- [27] Pyrene Fact Sheet, Dept. of Toxicology, Agency for Toxic Substances and Disease, Atlanta. FDA
- [28] D. A. Van Dyke, B. A. Pryor, P. G. Smith, M. R. Topp, *J. Chem. Educ.* **1998**, *75*, 615.
- [29] M. Aguilar-Martínez, J. Antonio Bautista-Martínez, E. Rivera, *Des. Monomers Polym.* **2008**, *11*, 173.
- [30] J. B. Birks, D. J. Dyson, I. H. Munro, *Proc. R. Soc. Lon. Ser. A* **1963**, *275*, 575.
- [31] B. Valeur, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [32] M. Mazur, G. J. Blanchard, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 1038.
- [33] G. Lu, G. Shi, *J. Electroanal. Chem.* **2006**, *586*, 154.
- [34] W. Yang, J. Zhao, Y. Kong, T. Kong, C. Cui, *Int. J. Electrochem. Sc.* **2012**, *7*, 2764.
- [35] S.-N. Ding, S. Cosnier, M. Holzinger, X. Wang, *Electrochem. Commun.* **2008**, *10*, 1423.
- [36] X. Zhu, L. Xu, M. Wang, Z. Wang, R. Liu, J. Zhao, *Int. J. Electrochem. Sc.* **2011**, *6*, 1730.
- [37] K. Kalyanasundaram, J. K. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2039.
- [38] T. M. Figueira-Duarte, S. C. Simon, M. Wagner, S. I. Druzhinin, K. A. Zachariasse, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 10175.
- [39] T. M. Figueira-Duarte, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 7260.
- [40] B. J. Basu, K. S. Rajam, *Sensor Actuat. B-Chem* **2004**, *99*, 459.
- [41] Y. Fujiwara, Y. Amao, *Sensor Actuat. B-Chem* **2003**, *89*, 187.
- [42] E. Manandhar, K. J. Wallace, *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *381*, 15.
- [43] X. Wang, H. Zeng, L. Zhao, J.-M. Lin, *Anal. Chim. Acta* **2006**, *556*, 313.
- [44] K. Matsumoto, Y. Shinohara, S. S. Bag, Y. Takeuchi, T. Morii, Y. Saito, I. Saito, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2009**, *19*, 6392.
- [45] P. Conlon, C. J. Yang, Y. Wu, Y. Chen, K. Martinez, Y. Kim, N. Stevens, A. A. Marti, S. Jockusch, N. J. Turro, W. Tan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *130*, 336.
- [46] A. B. Patel, P. Khumsupan, V. Narayanaswami, *Biophys. J.* **2010**, *98*, 23a.
- [47] D. Sahoo, V. Narayanaswami, C. M. Kay, R. O. Ryan, *J. Biol. Chem.* **1998**, *273*, 1403.
- [48] S. Mazères, B. Lagane, M. Welby, V. Trégou, A. Lopez, *Spectrochim. Acta A* **2001**, *57*, 2297.
- [49] M. İçli-Özkut, Z. Öztaş, F. Algi, A. Cihaner, *Org. Electron.* **2011**, *12*, 1505.
- [50] A. Coleman, M. T. Pryce, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10980.
- [51] A. S. D. Sandanayaka, Y. Araki, O. Ito, G. R. Deviprasad, P. M. Smith, L. M. Rogers, M. E. Zandler, F. D'Souza, *Chem. Phys.* **2006**, *325*, 452.
- [52] R. B. Martin, K. Fu, Y.-P. Sun, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *375*, 619.
- [53] H. S. S. Ramakrishna Matte, K. S. Subrahmanyam, K. Venkata Rao, S. J. George, C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *506*, 260.
- [54] H. Li, M. E. Kose, L. Qu, Y. Lin, R. B. Martin, B. Zhou, B. A. Harruff, L. F. Allard, Y.-P. Sun, *J. Photochem. Photobiol., A* **2007**, *185*, 94.
- [55] C. Ehli, G. M. A. Rahman, N. Jux, D. Balbinot, D. M. Guldi, F. Paolucci, M. Marcaccio, D. Paolucci, M. Melle-Franco, F. Zerbetto, S. Campidelli, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11222.

- [56] F. D'Souza, A. S. D. Sandanayaka, O. Ito, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2586.
- [57] G. Bottari, O. Trukhina, M. Ince, T. Torres, *Coord. Chem. Rev.* **2012**.
- [58] İ. Özçeşmeci, A. Gelir, A. Gül, *Dyes and Pigments* **2012**, *92*, 954.
- [59] U. Boas, P. M. H. Heegaard, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 43.
- [60] B. Klajnert, M. Bryszewska, *Acta Biochim. Pol.* **2001**, *48*, 199.
- [61] C. C. Lee, J. A. MacKay, J. M. J. Fréchet, F. C. Szoka, *Nat. Biotechnol.* **2005**, *23*, 1517.
- [62] A.-M. Caminade, R. Laurent, J.-P. Majoral, *Adv. Drug Deliver. Rev.* **2005**, *57*, 2130.
- [63] S. Nlate, J. Ruiz, V. Sartor, R. Navarro, J.-C. Blais, D. Astruc, *Chem - Eur. J.* **2000**, *6*, 2544.
- [64] C. M. Cardona, A. E. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4023.
- [65] K. W. Pollak, J. W. Leon, J. M. J. Fréchet, M. Maskus, H. D. Abruña, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 30.
- [66] P. Ceroni, V. Vicinelli, M. Maestri, V. Balzani, W. M. Muller, U. Muller, U. Hahn, F. Osswald, F. Vogtle, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 989.
- [67] I. Cuadrado, M. Morán, C. M. Casado, B. Alonso, F. Lobete, B. García, M. Ibisate, J. Losada, *Organometallics* **1996**, *15*, 5278.
- [68] I. Tabakovic, L. L. Miller, R. G. Duan, D. C. Tully, D. A. Tomalia, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 736.
- [69] N. Joshi, M. Grinstaff, *Curr. Top. Med. Chem.* **2008**, *8*, 1225.
- [70] A. R. Menjoge, R. M. Kannan, D. A. Tomalia, *Drug Disc. Today* **2010**, *15*, 171.
- [71] B. W. Koo, C. K. Song, C. Kim, *Sensor Actuat. B-Chem* **2001**, *77*, 432.
- [72] I. Grabchev, P. Bosch, M. McKenna, D. Staneva, *J. Photochem. Photobiol., A* **2009**, *201*, 75.
- [73] P. Singh, T. Onodera, Y. Mizuta, K. Matsumoto, N. Miura, K. Toko, *Sensor Actuat. B-Chem* **2009**, *137*, 403.
- [74] W. Lian, J. Huang, J. Yu, X. Zhang, Q. Lin, X. He, X. Xing, S. Liu, *Food Control* **2012**, *26*, 620.
- [75] P.-G. Su, C.-C. Shiu, *Sensor Actuat. B-Chem* **2012**, *165*, 151.
- [76] K. Yao, Y. Zhu, X. Yang, C. Li, *Mat. Sc. Eng. C* **2008**, *28*, 1236.
- [77] H. Yin, Y. Zhou, S. Ai, Q. Chen, X. Zhu, X. Liu, L. Zhu, *J. Hazard. Mater.* **2010**, *174*, 236.
- [78] T. Pietsch, D. Appelhans, N. Gindy, B. Voit, A. Fahmi, *Colloids Surf., A* **2009**, *341*, 93.
- [79] R.-H. Jin, T. Aida, S. Inoue, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1260.
- [80] P. J. Dandliker, F. Diederich, M. Gross, C. B. Knobler, A. Louati, E. M. Sanford, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 1739.
- [81] W.-S. Li, T. Aida, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6047.
- [82] L. Brauge, G. Vériot, G. Franc, R. Deloncle, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 11891.
- [83] S. Bernhardt, M. Kastler, V. Enkelmann, M. Baumgarten, K. Müllen, *Chem - Eur. J.* **2006**, *12*, 6117.
- [84] T. Qin, W. Wiedemair, S. Nau, R. Trattnig, S. Sax, S. Winkler, A. Vollmer, N. Koch, M. Baumgarten, E. J. W. List, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1301.

- [85] E. G. Morales-Espinoza, I. V. Lijanova, O. G. Morales-Saavedra, V. Torres-Zuñiga, S. Hernandez-Ortega, M. Martínez-García, *Molecules* **2011**, *16*, 6950.
- [86] A. M. Bond, K. B. Oldham, G. A. Snook, *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 3492.
- [87] A. J. Bard, L. R. Faulner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2a ed., John Wiley & Sons, **2000**.
- [88] K. M. Kadish, J. Q. Ding, T. Malinski, *Anal. Chem.* **1984**, *56*, 1741.
- [89] N. A. Macías-Ruvalcaba, D. H. Evans, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14642.
- [90] Y. Le Mest, M. L'Her, N. H. Hendricks, K. Kim, J. P. Collman, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 835.
- [91] K. E. Brancato-Buentello, S.-J. Kang, W. R. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2839.
- [92] A. Takai, C. P. Gros, J.-M. Barbe, R. Guilard, S. Fukuzumi, *Chem - Eur. J.* **2009**, *15*, 3110.
- [93] C. Inisan, J.-Y. Saillard, R. Guilard, A. Tabard, Y. Le Mest, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 823.
- [94] J. Fajer, D. C. Borg, A. Forman, D. Dolphin, R. H. Felton, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3451.
- [95] E. A. Alemán, J. Manríquez Rocha, W. Wongwitwichote, L. A. Godínez Mora-Tovar, D. A. Modarelli, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 6456.
- [96] H. Sun, J. C. Biffinger, S. G. DiMugno, *Dalton Transactions* **2005**, 3148.
- [97] A. Chaudhary, S. P. Rath, *Chem - Eur. J.* **2011**, *17*, 11478.
- [98] Z. Munoz, A. S. Cohen, L. M. Nguyen, T. A. McIntosh, P. E. Hoggard, *Photoch. Photobio. Sc.* **2008**, *7*, 337.
- [99] G. S. S. Saini, O. K. Medhi, A. L. Verma, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *322*, 293.
- [100] K. M. Kadish, P. Chen, Y. Y. Enakieva, S. E. Nefedov, Y. G. Gorbunova, A. Y. Tsivadze, A. Bessmertnykh-Lemeune, C. Stern, R. Guilard, *J. Electroanal. Chem.* **2011**, *656*, 61.
- [101] M. M. Kashani-Motlagh, R. Rahimi, M. J. Kachousangi, *Molecules* **2009**, *15*, 280.
- [102] M. Maroncelli, J. Macinnis, G. R. Fleming, *Science* **1989**, *243*, 1674.
- [103] D. H. Evans, K. M. O'Connell, R. A. Petersen, M. J. Kelly, *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 290.
- [104] J. T. Maloy, *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 285.
- [105] P. T. Kissinger, W. R. Heineman, *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 702.
- [106] C. G. Zoski, *Handbook of Electrochemistry*, 1 ed., Elsevier, Oxford, **2007**.
- [107] BASi, *BAS 100B/W Version 2, MF90-94 Electrochemical Workstation Instruction Manual*.

ANEXO I: Técnicas electroquímicas utilizadas

Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica es una técnica electroanalítica versátil que permite estudiar especies electroactivas. Este análisis es generalmente el primer paso al realizar un estudio electroquímico de compuestos orgánicos o inorgánicos.^[103] La técnica consiste en la variación del potencial en un electrodo de trabajo estacionario desde un potencial en el que no ocurren reacciones electroquímicas, hacia un potencial en el que la especie en estudio se oxida o se reduce, y medir la corriente resultante.

El experimento se realiza en una celda de tres electrodos, electrodo de trabajo, de referencia y auxiliar (Figura 63), con una disolución que contiene al analito y una sal inerte (electrolito soporte). La concentración del electrolito soporte es siempre mucho mayor que la del analito, lo cual impide el movimiento de especies por migración y, dado que el experimento se realiza en una solución no agitada, el único modo de transporte del analito hacia la superficie del electrodo es la difusión.

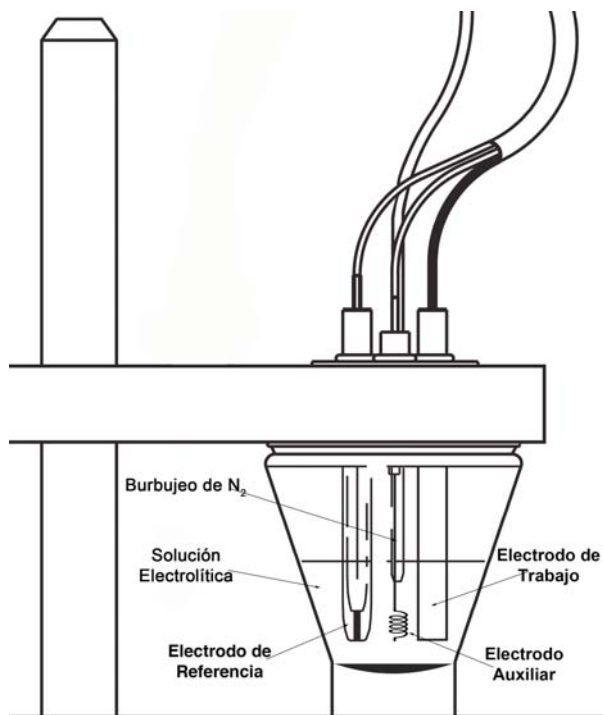


Figura 63. Esquema de una celda electroquímica con un arreglo de tres electrodos.

El potencial aplicado al electrodo de trabajo, respecto al electrodo de referencia, se varía linealmente con el tiempo desde un valor inicial E_i , hasta un valor predeterminado E_λ , en el que se invierte la dirección del barrido para regresar al potencial inicial (Figura 64); comúnmente, un ciclo puede durar desde 1 ms hasta 100 s, dependiendo de la velocidad de barrido y del intervalo de potencial en el que se trabaje.

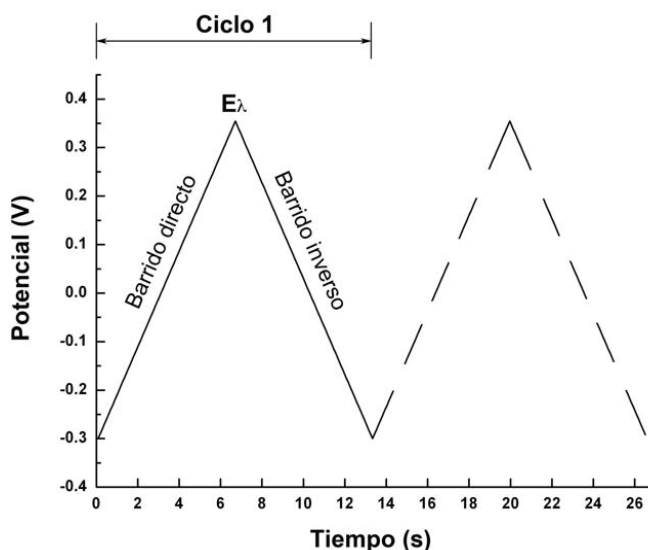


Figura 64. Pulso triangular aplicado en cada ciclo.

Como respuesta al potencial aplicado en el electrodo de trabajo, se genera una corriente y se obtiene una gráfica de corriente en función del potencial, la cual se conoce como voltamperograma (Figura 65). Esta curva proporciona información cualitativa y cuantitativa para un análisis químico, además es útil en la determinación parámetros termodinámicos y cinéticos de un sistema electroquímico.^[104]

Los parámetros más importantes de un voltamperograma son el potencial de pico anódico (E_{pa}) y de pico catódico (E_{pc}), y la corriente de pico anódico y catódico (i_{pa} e i_{pc} respectivamente). Los valores de E_{pa} y E_{pc} indican la cantidad de energía requerida para oxidar y reducir al analito. La relación de la corriente de pico anódico y de pico catódico, i_{pa}/i_{pc} , y la separación entre los potenciales de pico anódico y catódico, $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$, proporcionan una medida del grado de reversibilidad del sistema. Para sistemas reversibles, la relación $i_{pa}/i_{pc} = 1$ y $\Delta E = 59 \text{ mV}/n$, donde n corresponde al número de electrones transferidos.^[87] La corriente de pico es directamente proporcional a la

concentración de la especie electroactiva en la superficie del electrodo y al número de electrones transferidos.

En la Figura 65 se muestra un voltamperograma cíclico típico de una reacción reversible (sistema ferroceno/ferricinio). El barrido inicia en sentido positivo (barrido directo). Cuando el potencial es suficientemente positivo para oxidar a la especie Fe^{2+} se genera una corriente anódica correspondiente al proceso:



La corriente crece rápidamente, llega a un máximo y cae debido a que la concentración de Fe^{2+} en la superficie del electrodo disminuye hasta llegar a cero. Después se invierte el potencial hacia valores negativos para hacer el barrido inverso; el potencial sigue siendo lo bastante positivo para oxidar al Fe^{2+} por lo que continúa habiendo corriente anódica. Cuando el electrodo se convierte en un reductor suficientemente fuerte, el Fe^{3+} formado sobre la superficie del electrodo es reducido nuevamente:



Este proceso de reducción se caracteriza por la presencia de una corriente catódica; la forma de este pico se explica de la misma manera que la del pico anódico.

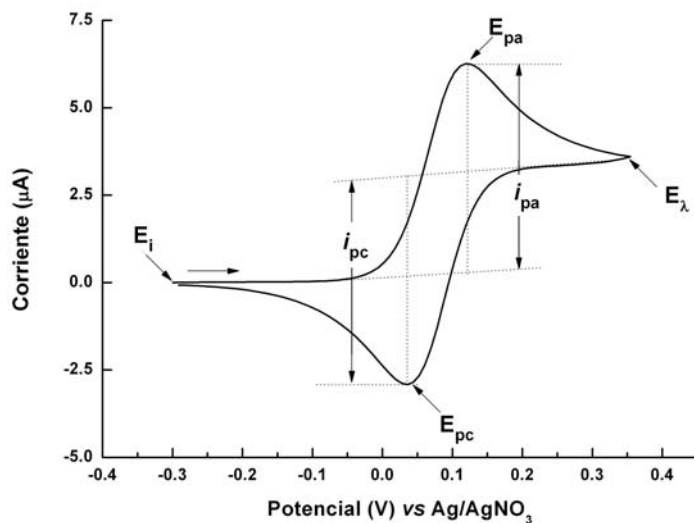


Figura 65. Voltamperograma cíclico del sistema ferroceno/ferricinio en Et_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN . Velocidad de barrido 0.1 V/s (E_{ref} Ag/AgNO₃).

La zona cercana a la superficie del electrodo se conoce como la capa de difusión de Nernst. En ésta, el perfil de concentraciones de la especie oxidada, Fe^{3+} , y la reducida, Fe^{2+} , va cambiando conforme se modifica el potencial; la concentración de las especies se mantiene uniforme en el seno de la solución. Además, como se mencionó anteriormente, la difusión es el único modo de transporte de masa. De acuerdo a estas consideraciones, la corriente i se puede determinar con la ecuación:

$$i(t) = nFAD \left(\frac{dC}{dx} \right)_{x=0}$$

donde n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday, A es el área del electrodo, D es el coeficiente de difusión y C es la concentración de la especie electroactiva.^[105]

Uno de los aspectos más importantes de esta técnica es que en el barrido directo se llevan a cabo una o más reacciones electroquímicas, y los intermediarios o productos formados se pueden detectar en el barrido inverso o en barridos subsecuentes.

Voltamperometría de pulso diferencial

Con el objetivo de mejorar los límites de detección en las técnicas electroanalíticas, se desarrollaron métodos en los que la perturbación del sistema es una combinación de pulsos cuadrados (pasos) y barridos. Entre estos se encuentra la voltamperometría de pulso diferencial (DPV por sus siglas en inglés).

En este tipo de técnicas, se registra el valor de corriente después de que el potencial permanece constante durante un tiempo determinado, en este punto la corriente capacitiva es prácticamente cero y sólo se observa la corriente faradéica; en la DPV además, se muestrea la corriente justo antes de aplicar el paso de potencial y este valor se resta al obtenido al final del pulso por lo que mejora la sensibilidad.^[106]

Para las voltamperométrías de pulso, los parámetros más importantes son la amplitud y el ancho o duración del pulso y el periodo de muestreo. En específico para la DPV los parámetros a definir se ilustran en la Figura 66.^[107]

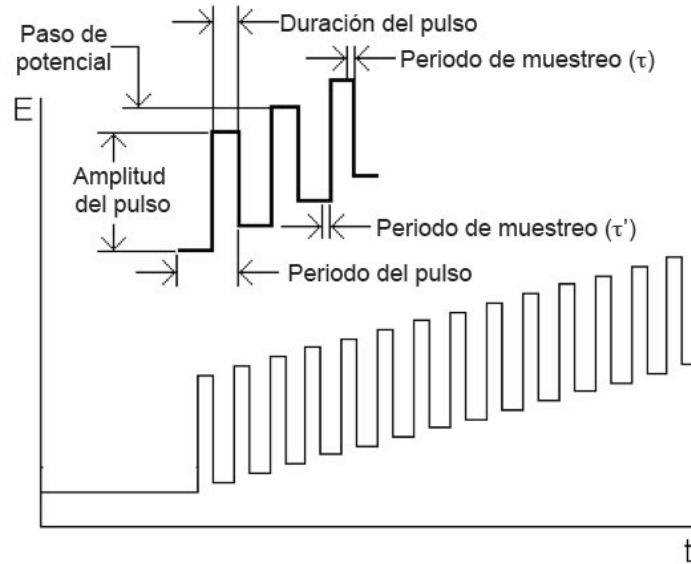


Figura 66. Forma de la onda de potencial para la voltamperometría de pulso diferencial.

Al igual que en las demás técnicas voltamperométricas, los resultados grafican como corriente en función del potencial (Figura 67); el valor de corriente en cada punto de la gráfica corresponde a la diferencia entre la corriente obtenida al final del pulso y la obtenida antes de aplicar el pulso, $i(\tau) - i(\tau')$. Las señales se obtienen en forma de picos ya que tanto al inicio del experimento, donde el potencial aplicado está lejos del valor del potencial donde se reduce u oxida la especie electroactiva, como al final del experimento, donde la corriente está limitada por la difusión, $i(\tau) - i(\tau')$ es prácticamente cero. La corriente faradáica sólo es apreciable en los valores de potencial cercanos al valor de E^0 del analito.^[87]

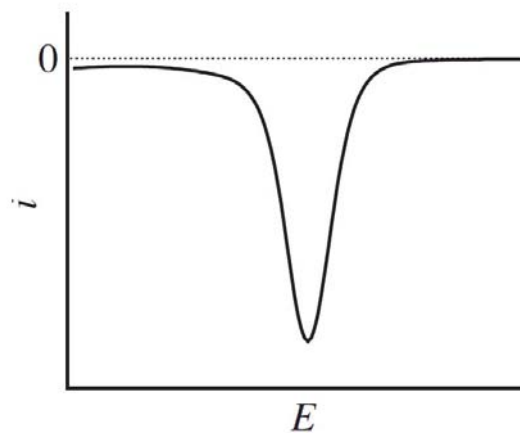


Figura 67. Forma típica de las señales obtenidas por voltamperometría de pulso diferencial.

Electrólisis a potencial controlado

La electrólisis, a diferencia de otras técnicas electroanalíticas, modifica significativamente la concentración en la solución y por ello puede ser utilizada con fines sintéticos (electrosíntesis) o analíticos (coulombimetría).

Este experimento se lleva a cabo en condiciones potencioestáticas y requiere electrodos de gran área superficial y un transporte de masa eficiente. Usualmente, se utiliza un arreglo de celda de tres electrodos en la que el electrodo de trabajo y el auxiliar se encuentran separados; se aplica un pulso cuadrado de potencial (Figura 68A) pasando de un valor de potencial donde no hay corriente faradámica a un valor en el que la especie presente se oxida o se reduce; éste puede ser determinado mediante voltamperometría cíclica (Figura 68B); para que el proceso esté controlado por el transporte de masa, se aplica un valor aproximadamente 200 mV más positivo (o negativo) que el valor del potencial de pico anódico (o catódico).^[106, 107]

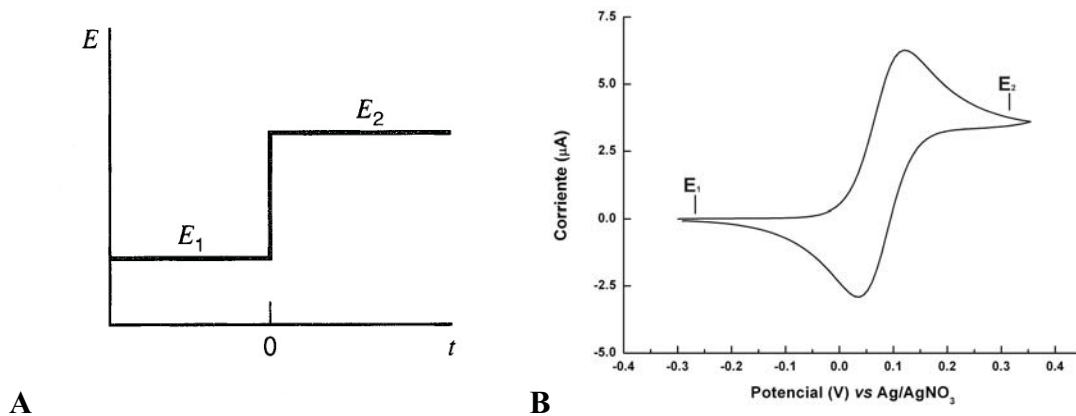


Figura 68. A) Pulso cuadrado de potencial aplicado durante una electrólisis. B) Voltamperograma representativo para determinar el potencial al que se lleva a cabo el pulso.

La respuesta resultante es la variación de la corriente en función del tiempo de acuerdo a la ecuación:

$$i(t) = nF(dN_0/dt)$$

donde n corresponde al número de electrones transferidos por molécula, F es la constante de Faraday (96485 C mol^{-1}) y N_0 indica el número de moles de la especie inicial.

La carga total que pasa durante el experimento se puede obtener integrando la corriente (Figura 69) y está relacionada con n y N_0 mediante la ley de Faraday:

$$Q = nFN_0$$

Así, el valor de carga neta puede ser utilizado para calcular el número de electrones transferidos o la cantidad de materia transformada.

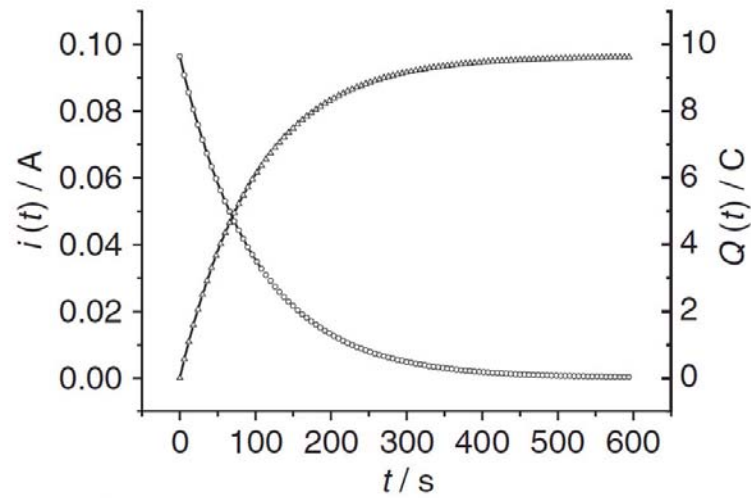


Figura 69. Gráfica de la corriente en función del tiempo (triángulos) y de la carga en función del tiempo obtenida al integrar la corriente (círculos).

ANEXO II: Presentaciones en Congresos

Parte de los resultados obtenidos en este trabajo fueron presentados de forma oral durante el *XXVII Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y el 5th Meeting of the Mexican Section of the ECS* el 14 de junio de 2012 en Toluca, Estado de México, México.



La Sociedad Mexicana de Electroquímica, A.C.
y The Electrochemical Society



otorgan la presente



Constancia

A

*E.K. Galván Miranda, E. Rivera García, M. Aguilar Martínez,
G. Zaragoza Galán, N.A. Macías Ruvalcaba*

Por la presentación del trabajo
Estudio electroquímico de sistemas dendiméricos porfirina-pireno

en el *XXVII Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica*
y el *5th Meeting of the Mexican Section of the ECS*
celebrado del 11 al 15 de junio de 2012, en la ciudad de Toluca, México.



Dr. Norberto Casillas Santana
Presidente de la SMIEQ



Dr. Bernardo A. Frontana Uribe
Co-Presidente del Congreso



Dr. Carlos E. Barrera Díaz
Co-Presidente del Congreso



M. en A.P. Guadalupe Santamaría González
Directora de la Facultad de Química y Electroquímica
DIRECCIÓN