



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA DE COPOLÍMEROS DE PORFIRINA
Y AMINOAROMÁTICOS**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

JOSÉ ARTURO ARIAS OREA



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2016

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: José Manuel Méndez Stivalet**

VOCAL: **Profesor: Martha Aguilar Martínez**

SECRETARIO: **Profesor: Norma Angélica Macías Ruvalcaba**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Octavio Fuentes Ramírez**

2° SUPLENTE: **Profesor: Marcos Turcio Cuevas**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

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

ASESOR DEL TEMA: _____

DRA. NORMA ANGÉLICA MACÍAS RUVALCABA

SUPERVISOR TÉCNICO: _____

M. en C. ELIZABETH KATINKA GALVÁN MIRANDA

SUSTENTANTE: _____

JOSÉ ARTURO ARIAS OREA

AGRADECIMIENTOS.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química por la formación brindada estos años.

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico DGAPA, por los recursos económicos proporcionados a través del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación Tecnológica PAPIIT, proyecto IN-213615 para la adquisición de materiales y reactivos necesarios para el desarrollo del proyecto de investigación.

A mi asesora, la Dra. Norma Angélica Macías Ruvalcaba, por permitirme trabajar en este proyecto, por su supervisión durante la realización de este, además de brindarme su confianza, paciencia y enseñanzas durante este tiempo.

A mi asesor técnico, M. en C. Elizabeth Katinka Galván, por su apoyo durante la realización de este proyecto, por sus consejos en los experimentos realizados.

A Hiram, por sus consejos y ayuda durante la síntesis y en general el apoyo brindado en este tiempo.

A la Dra. Martha Aguilar Martínez, y a mis compañeros del laboratorio 4-F anexo, por su grata compañía durante el desarrollo de este trabajo.

A los profesores, Martha Aguilar Martínez y José Manuel Méndez Stivalet miembros del jurado, que con su revisión me ayudaron a mejorar la redacción de esta tesis.

DEDICATORIAS.

ÍNDICE

ABREVIATURAS.....	i
RESUMEN	ii
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. ANTECEDENTES.....	4
2.1 Porfirinas.....	4
2.1.1 Síntesis y reactividad química de las porfirinas.	6
2.1.2 Espectroscopia UV-visible de las porfirinas.	7
2.1.3 Electroquímica de las porfirinas.	9
2.2 Polímeros orgánicos conductores.....	11
2.2.1 Polímeros de porfirina.....	12
2.2.2 Polímeros de compuestos amino aromáticos.	14
2.2.2.1 Anilina.....	14
2.2.2.2 <i>p</i> -Feniléndiamina.	17
2.2.2.3 Bencidina.....	19
3. HIPÓTESIS.....	22
4. OBJETIVOS.....	22
5. SECCIÓN EXPERIMENTAL	24
5.1 Reactivos y disolventes.....	24
5.2 Equipos y materiales.....	25
5.3 Metodología.	26
5.3.1 Síntesis química.....	26
5.3.1.1 Síntesis de 2,2'-dipirrometano.	26
5.3.1.2 Síntesis de 4-(octiloxi)-benzaldehído.	27

5.3.1.3 Síntesis de 5,15-bis-[4-(octiloxi)-fenil]-porfirina (H_2DFP).	27
5.3.1.4 Síntesis de {5,15-bis-[4-(octiloxi)-fenil] porfirinato} de zinc (II)	28
5.3.2 Estudio voltamperométrico de los monómeros.	28
5.3.3 Polimerización electroquímica.	29
5.3.4 Caracterización por espectroscopia de absorción UV-vis.....	30
6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	31
6.1 Síntesis química.....	31
6.1.1 Síntesis de 2,2'-dipirrometano.	31
6.1.2 Síntesis de 4-(octiloxi)-benzaldehído.	31
6.1.3 Síntesis de 5,15-bis-[4-(octiloxil)-fenil]-porfirina (H_2DFP).....	32
6.1.4 Síntesis de {5,15-bis-[4-(octiloxi)-fenil] porfirinato} de zinc (II) ($ZnDFP$). 33	
6.2 Estudio electroquímico.....	34
6.2.1 Estudio voltamperométrico de H_2DFP y $ZnDFP$ en DCM, BCN Y THF. 35	
6.2.2 Estudio electroquímico de anilina, bencidina y <i>p</i> -feniléndiamina en THF.	39
6.2.3 Polimerización electroquímica.	42
6.2.3.1 Polimerización de $ZnDFP$	42
6.2.3.2 Polimerización de anilina.	46
6.2.3.3 Intentos de polimerización de bencidina y <i>p</i> -feniléndiamina.	48
6.2.3.4 Preparación electroquímica de copolímeros.	49
7. CONCLUSIONES.....	54
8. PERSPECTIVAS.....	56
9. REFERENCIAS.....	57

ABREVIATURAS

ATF	Ácido trifluoroacético
BCN	Benzonitrilo
Bu ₄ NPF ₆	Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio
Bz	Bencidina
ccf	Cromatografía en capa fina
DCM	Diclorometano
DDQ	2,3-Dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona
DMF	N,N-Dimetilformamida
E	Potencial
H ₂ DFP	5,15-bis-[4-(octiloxil)-fenil] porfirina
i	Corriente
i _{pa}	Corriente de pico anódico
i _{pc}	Corriente de pico catódico
M	Molar
PFD	<i>para</i> -feniléndiamina
TA	Temperatura ambiente
TEA	Trietilamina
THF	Tetrahidrofurano
UV-vis	Ultravioleta-visible
V	Voltios
VC	Voltamperometría cíclica
V/s	Voltios por segundo
ZnDFP	{5,15-bis-[4-(octiloxil)-fenil] porfirinato} de zinc (II)

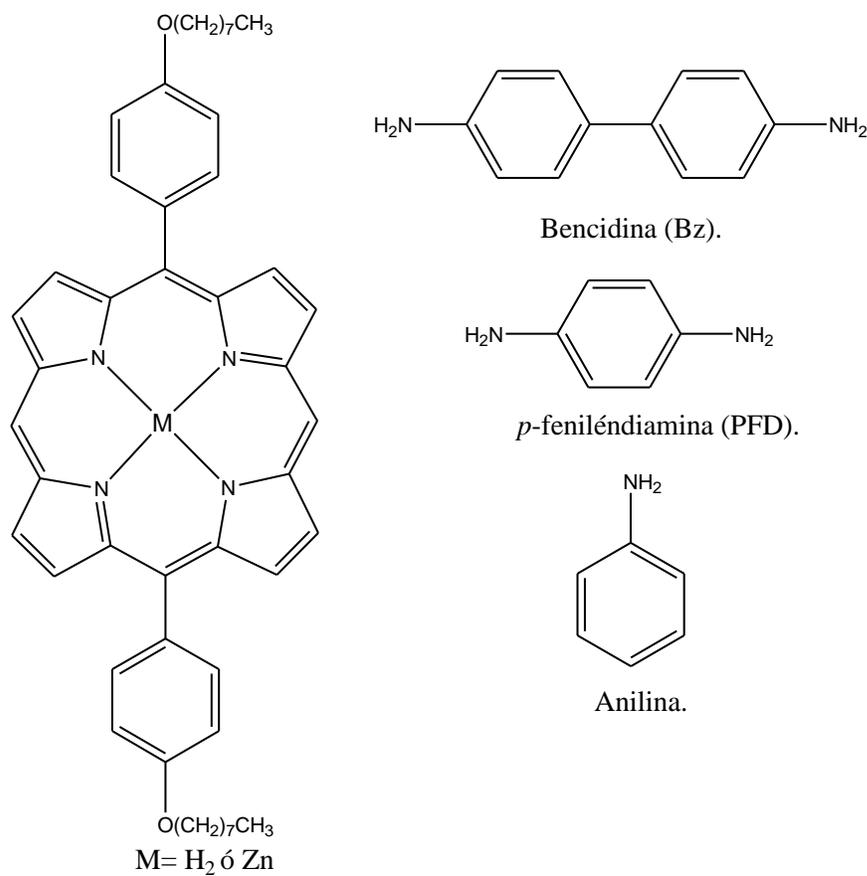
RESUMEN

En este trabajo se llevó a cabo la síntesis química de 5,15-bis-[4-(octiloxil)-fenil]porfirina (H_2DFP) y su correspondiente derivado metalado, {5,15-bis-[4-(octiloxil)-fenil]porfirinato} de zinc (II) ($ZnDFP$). La preparación de estas porfirinas involucró: 1) la preparación del 2,2'-dipirrometano a partir de pirrol y paraformaldehído utilizando catalizador de cloruro de indio (III), 2) la obtención del 4-octiloxibenzaldehído mediante la reacción de 4-hidroxibenzaldehído y 1-bromo octano, 3) el acoplamiento 2+2 MacDonalld entre el 2,2'-dipirrometano y el 4-octiloxibenzaldehído para obtener la porfirina base libre, H_2DFP y finalmente, 4) la reacción de metalación con acetato de zinc para obtener la $ZnDFP$.

Se realizó un estudio voltamperométrico de las dos porfirinas (H_2DFP , $ZnDFP$), así como de tres compuestos amino aromáticos (anilina, bencidina y *p*-feniléndiamina). Las porfirinas se estudiaron en tres diferentes disolventes: diclorometano (DCM), benzonitrilo (BCN) y tetrahidrofurano (THF), utilizando Bu_4NPF_6 como electrolito soporte. Ambas porfirinas presentaron dos procesos de oxidación, correspondientes a la formación de especies radical catión y dicatión durante la oxidación; y dos procesos de reducción, debidos a la formación de especies radical anión y dianión. La H_2DFP resultó ser muy insoluble en los tres medios, en tanto que la $ZnDFP$ registró una buena solubilidad en THF, por lo que este disolvente se seleccionó para los experimentos de electropolimerización. En el medio de THF la bencidina (Bz) y la *p*-feniléndiamina (PFD) presentaron dos oxidaciones reversibles correspondientes a la formación de especies radical catión y dicatión estables; en tanto que la anilina mostró un proceso de oxidación que es irreversible indicando la presencia de reacciones químicas acopladas a la formación del radical catión. Mediante estos estudios se puso en evidencia que la copolimerización de $ZnDFP$ con Bz ó PFD no era factible. La copolimerización de diferentes proporciones de $ZnDFP$ y anilina resultó en un oligómero conteniendo unidades de anilina y porfirina como se demostró por espectroscopia UV-vis.

1. INTRODUCCIÓN

Las porfirinas y sus complejos metálicos debido sus propiedades ópticas, eléctricas y rédox, así como por su similitud con las clorofilas de los sistemas fotosintéticos, son materiales muy prometedores para el desarrollo de nuevos sistemas donador-aceptor para aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos. Sin embargo, aun cuando las porfirinas presentan intensas bandas de absorción no absorben en toda la región del visible que es donde hay mayor incidencia de la luz solar. Una eficiente manera de incrementar las propiedades de absorción de las porfirinas es mediante su incorporación en un polímero conductor. Por este motivo, en el presente proyecto se propuso explorar el uso de la electroquímica para la obtención de copolímeros de porfirina conteniendo unidades de compuestos aminoaromáticos. La idea de utilizar a la electroquímica para la obtención de copolímeros de porfirina surge de trabajos previos de la literatura, los cuales han demostrado que los radicales catión de sistemas porfirina reaccionan fácilmente con nucleófilos; y considerando que los compuestos aminoaromáticos podrían funcionar como un componente nucleofílico, entonces su reacción con el radical catión de las porfirinas podría resultar en una interesante alternativa para la copolimerización. Para este propósito se sintetizó la 5,15-bis-(4-octiloxifenil)-porfirina (H_2DFP), así como su derivado metalado ($ZnDFP$) teniendo dos posiciones *meso*- libres para permitir la polimerización, y cadenas hidrocarbonadas que tienen la función de conferir mayor solubilidad tanto al monómero como al polímero. Como entidades aminoaromáticas se pensó en probar anilina, *p*-feniléndiamina (PFD) y bencidina (Bz).

5,15-bis-[4-(octiloxil)-fenil]porfirina (H₂DFP).

{5,15-bis-[4-(octiloxil)-fenil]porfirinato} de zinc (II) (ZnDFP).

La H₂DFP se sintetizó a partir de la condensación 2 + 2 de MacDonal entre el 2,2'-dipirrometano y el 4-(octiloxi)-benzaldehído; posteriormente, mediante tratamiento de la H₂DFP con acetato de zinc se obtuvo la ZnDFP.

Con el propósito de encontrar las condiciones experimentales para la copolimerización se llevó a cabo un estudio por voltamperometría cíclica de las dos porfirinas en tres diferentes disolventes (DCM, THF y BCN). Este estudio mostró que en los tres medios ambas porfirinas presentan dos procesos de oxidación y dos procesos de reducción. Se observó que el THF fue un mejor disolvente para ambas porfirinas, sin embargo, de ambas porfirinas la ZnDFP es soluble en cantidades mayores a 1.0 mM, por lo que para los experimentos de polimerización se descartó la porfirina base libre. Posteriormente, el estudio voltamperométrico de los tres compuestos amino aromáticos en THF reveló que el radical catión de anilina

es inestable, resultando en un proceso de oxidación irreversible, mientras que bencidina y *p*-feniléndiamina presentaron procesos de oxidaciones reversibles, que sugieren la formación de especies radical catión y dicatión estables. A partir de los potenciales correspondientes a los procesos de oxidación de los diferentes monómeros, fue evidente que la copolimerización entre ZnDFP y Bz ó PFD no era factible, ya que al potencial correspondiente a la formación del radical catión de porfirina, ambas, Bz y PFD, estarían completamente oxidadas, perdiendo así su carácter nucleofílico. Únicamente la anilina mostró potenciales de oxidación cercanos a la primera onda de oxidación de la porfirina, por lo que los intentos de copolimerización se centraron únicamente en ésta. La copolimerización de ZnDFP y anilina, aplicando un potencial de oxidación constante resultó en un compuesto soluble en THF, cuyo espectro de absorción muestra el patrón característico de trímeros u oligómeros de porfirina que incorporan en su estructura unidades de anilina. La electropolimerización de ZnDFP mediante la técnica de barridos de potencial permitió también la obtención de oligómeros de porfirina.

2. ANTECEDENTES

2.1 Porfirinas.

Las porfirinas y metaloporfirinas son macrociclos orgánicos que en los últimos años han recibido mucha atención ya que por sus propiedades fotofísicas, fotoquímicas y electroquímicas presentan gran diversidad de aplicaciones. Además estas moléculas son muy importantes ya que participan en diferentes procesos fundamentales en la naturaleza. Así, por ejemplo, en el reino animal la hemoglobina, una porfirina conteniendo hierro, participa en el transporte de moléculas de oxígeno en la sangre, en el transporte electrónico en la cadena respiratoria, y forma también parte de proteínas con actividad catalítica tales como peroxidasa y catalasa. La vitamina B12, una porfirina con centro de cobalto, juega un papel esencial en la digestión y absorción de nutrientes, así como en el funcionamiento del sistema nervioso. En las plantas, la clorofila, una porfirina conteniendo magnesio, está directamente involucrada en todos los pasos de conversión de energía solar, incluyendo captación de luz y reacciones de transferencia electrónica o de energía.

Las porfirinas son macrociclos conformados por cuatro subunidades de pirrol conectadas a través de puentes metino, es decir, que el macrociclo está compuesto por veinte átomos de carbono y cuatro átomos de nitrógeno. Debido a que inicialmente todas las porfirinas tenían un nombre trivial, lo que hacía difícil identificarlas con certeza, Hans Fisher propuso un sistema de nomenclatura en el cual identificó tres tipos de carbono en la molécula, los cuales nombró como α -, β - y *meso*- (**Figura 1**). Por otro lado, la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés) introdujo un sistema de numeración de todos los carbonos y nitrógenos presentes en la molécula, para así nombrar los sustituyentes de acuerdo a su posición numérica dentro del macrociclo. [1]

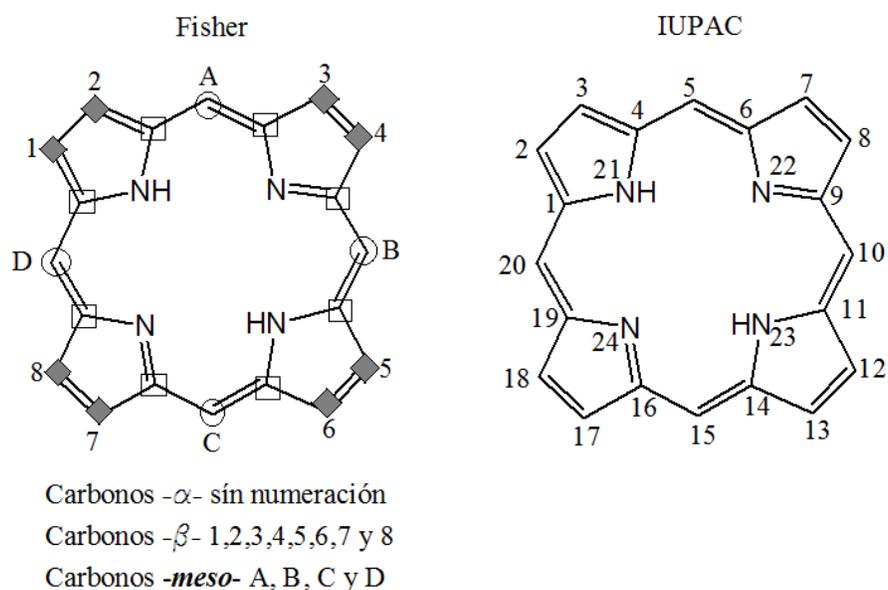
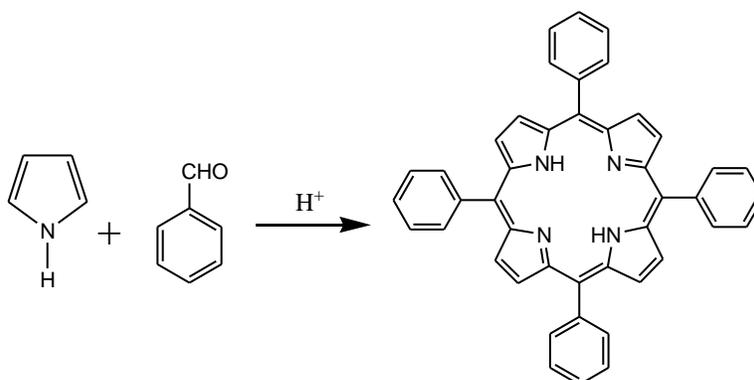


Figura 1. Núcleo de porfirina y sistemas de nomenclatura de Fisher e IUPAC.

Las porfirinas en donde uno ó más átomos de nitrógeno forman enlaces de coordinación con un ión metálico se les conoce como metaloporfirinas. El caso más común es donde los cuatro átomos de nitrógeno están enlazados al mismo metal P(M) de esta manera el ión metálico ocupa el centro de la cavidad de la porfirina. La formación de las metaloporfirinas involucra la pérdida de los dos protones pirrólicos, que convierte a la porfirina en un ligando quelante dinegativo tetradentado, que puede fácilmente combinarse con gran variedad de iones metálicos. El proceso de metalación es reversible, por lo que la desmetalación puede llevarse a cabo en medios ácidos. Por lo general, el estado de oxidación del ion metálico central en las metaloporfirinas no siempre corresponde con el estado de oxidación del metal en el momento de ser insertado, sino que adopta su estado más “estable”, el cual depende en gran manera del radio iónico que tenga en ese estado de oxidación. La geometría que adopta la porfirina depende del número de coordinación del ión metálico. Así por ejemplo, metales tales como Ni, Pd y Pt generalmente prefieren un número de coordinación de 4 y adquieren una geometría planar cuadrada, mientras que metales de interés biológico como Fe, Mg y Co poseen números de coordinación de 5 ó 6 por lo que dan lugar a geometrías más complejas.

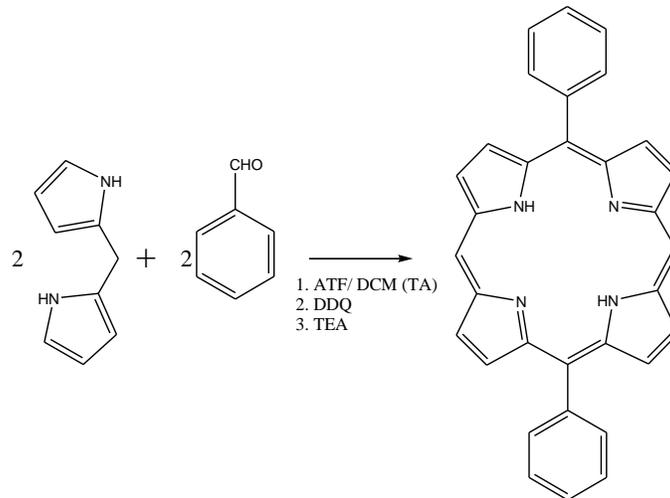
2.1.1 Síntesis y reactividad química de las porfirinas.

Actualmente existen una gran variedad de métodos para la síntesis de porfirinas, los cuales parten de diferentes materias primas, incluyendo: pirroles, aldehídos, dipirrometanos, tripirroles y tetrapirroles lineales. Dependiendo de la porfirina que se quiera sintetizar, es el método de síntesis que se selecciona. Por ejemplo, la ruta más famosa para obtener porfirinas *meso*-sustituidas conteniendo el mismo sustituyente en las cuatro posiciones, es la reacción entre pirrol y el aldehído con el sustituyente adecuado en medio ácido (**Esquema 1**).



Esquema 1. Reacción de síntesis de 5,10,15,20-tetrafenilporfirina.

Cuando se quiere obtener porfirinas simétricas o asimétricas, se prefiere utilizar intermediarios dipirrólicos. Los tres tipos de dipirroles más utilizados son: dipirrometanos, dipirrometenos y dipirrocetonas, los cuales se obtienen a partir de precursores monopirrólicos.[2] El problema principal de utilizar precursores dipirrólicos es que se requieren condiciones de reacción muy violentas para lograr la formación de los enlaces. En 1960, MacDonald publicó un nuevo método de síntesis de porfirinas que utiliza condiciones de reacción más suaves, el cual consiste en la condensación de dos unidades de dipirrometano y dos de aldehído (**Esquema 2**). La condensación se realiza en presencia de un catalizador ácido como el trifluoroacético, finalizando con un agente oxidante como la 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona (DDQ). Esta es probablemente la ruta más utilizada para sintetizar porfirinas asimétricas del tipo *trans*-A₂B₂ o simétricas y el método de síntesis se conoce como condensación 2+2 de MacDonald.[3]



Esquema 2. Reacción de condensación 2+2 MacDonald.

La reactividad química que tienen las porfirinas, se debe principalmente a que son moléculas aromáticas. Por lo cual pueden someterse a reacciones de sustitución electrofílica, como son: nitración, sulfonación, formilación, acilación, halogenación y deuteración.[1] Dichas reacciones se llevan a cabo en los carbonos *meso*- y β -, los cuales tienen diferentes reactividades. El carbono que se activa para la reacción depende principalmente del ión metálico que esté coordinado con los nitrógenos del macrociclo. Ya que si se introduce un ión metálico divalente, por ejemplo, el Cu(II), Zn(II) y el Mg(II), hacen que se activen las posiciones *meso*-. Por otro lado, si el ión metálico coordinado tiene estado de oxidación 4+, o no hay ningún ión metálico coordinado, se tienden a desactivar las posiciones *meso*- y activar las posiciones β - para el ataque nucleofílico.

2.1.2 Espectroscopia UV-visible de las porfirinas.

La espectroscopia UV-visible es una característica importante de estos macrociclos. Las porfirinas base libre presentan una banda de absorción entre 390-425 nm (que depende principalmente de la posición de los sustituyentes) con coeficientes de absortividad de $10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, conocida como banda Soret. A mayores longitudes de onda, entre 480 y 750 nm, se observan también cuatro bandas más débiles, con coeficientes de absortividad de $10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, conocidas como bandas Q. Estas

cuatro bandas se denominan en orden creciente de energía como I, II, III y IV, el patrón de intensidad de estas bandas depende del tipo y número de sustituyentes en la periferia del macrociclo. Cuando la intensidad relativa de las bandas sigue el orden $IV > III > II > I$ (**Figura 2**), el espectro recibe el nombre de tipo etio. En el caso de las metaloporfirinas, la presencia del ion metálico hace que la porfirina tenga mayor simetría que como base libre, por lo que sus bandas Q se ven modificadas; presentan dos en lugar de cuatro, pero la banda Soret prácticamente no se ve afectada. Estas dos bandas se denominan α y β (de menor a mayor energía), el patrón de intensidad de estas bandas depende del metal. Así por ejemplo, cuando $\alpha > \beta$ la forma más estable del macrociclo es planar cuadrada, esto ocurre con metales tales como: Ni (II), Pd(II) y Sn(IV). Por otro lado, cuando el metal central es fácilmente desplazado por protones, se tiene que $\beta > \alpha$, como se observa en las porfirinas de cadmio (II).[1]

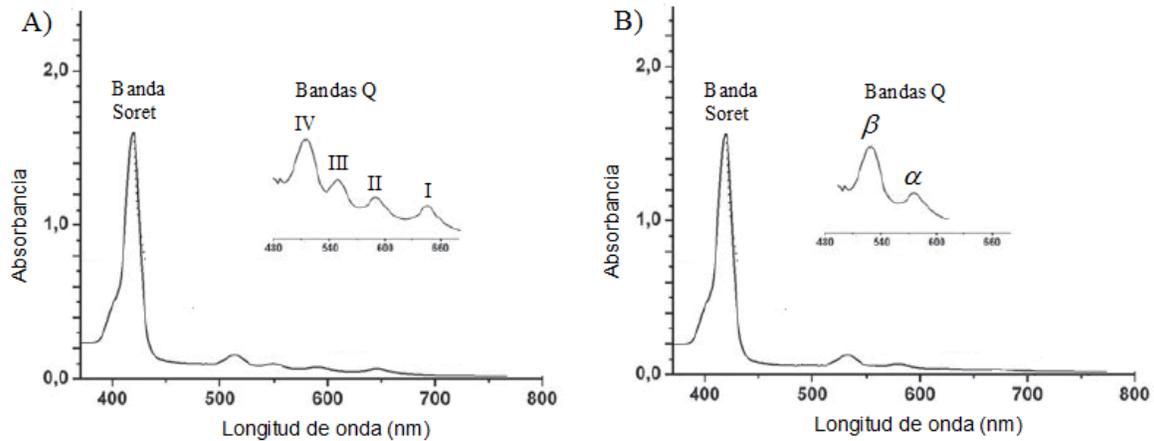


Figura 2. Representación esquemática del espectro UV-visible característico de: A) una porfirina base libre tipo etio y B) una metaloporfirina.

2.1.3 Electroquímica de las porfirinas.

Las propiedades electroquímicas de un gran número de metaloporfirinas y en menor cantidad porfirinas no metaladas se han investigado en disoluciones no acuosas. Estos compuestos son electroactivos y presentan múltiples procesos rédox. El número de procesos rédox depende de varios factores, incluyendo los sustituyentes del macrociclo, la coordinación con un ión metálico, la presencia de ligantes en posiciones axiales, así como del rango de potencial del medio electrolítico y del electrodo utilizado.

La selección del disolvente para el estudio electroquímico depende de los requisitos individuales de cada experimento. El más importante es que solubilice bien al compuesto a analizar. También se debe considerar su reactividad química, si estabiliza, por ejemplo, a radicales aniónicos o catiónicos, así como el rango de potencial en el cual se puede realizar el estudio electroquímico. Los disolventes más comúnmente utilizados para estudios electroquímicos de porfirinas y metaloporfirinas son dimetilformamida, dimetilsulfóxido, benzonitrilo, acetonitrilo y diclorometano.[4]

En medios no acuosos, tanto las porfirinas base libre, como las metaladas presentan dos oxidaciones y dos reducciones centradas en el anillo de porfirina; sin embargo, si el metal ó alguno de los sustituyentes en el anillo de la porfirina es electroquímicamente activo, se pueden observar procesos rédox adicionales. Un ejemplo representativo del comportamiento voltamperométrico de las porfirinas se presenta en la **Figura 3**. Donde por lo general la diferencia entre los potenciales del primer pico de oxidación y el primero de reducción ($\Delta | \text{Red}_1 - \text{Ox}_1 |$) es de más de 1.0 V; mientras que la separación entre la primer y segunda transferencia de electrón, ya sean de oxidación o de reducción ($\Delta | \text{Ox}_2 - \text{Ox}_1 |$ ó $\Delta | \text{Red}_2 - \text{Red}_1 |$), está en el intervalo de 200 a 500 mV. [5]

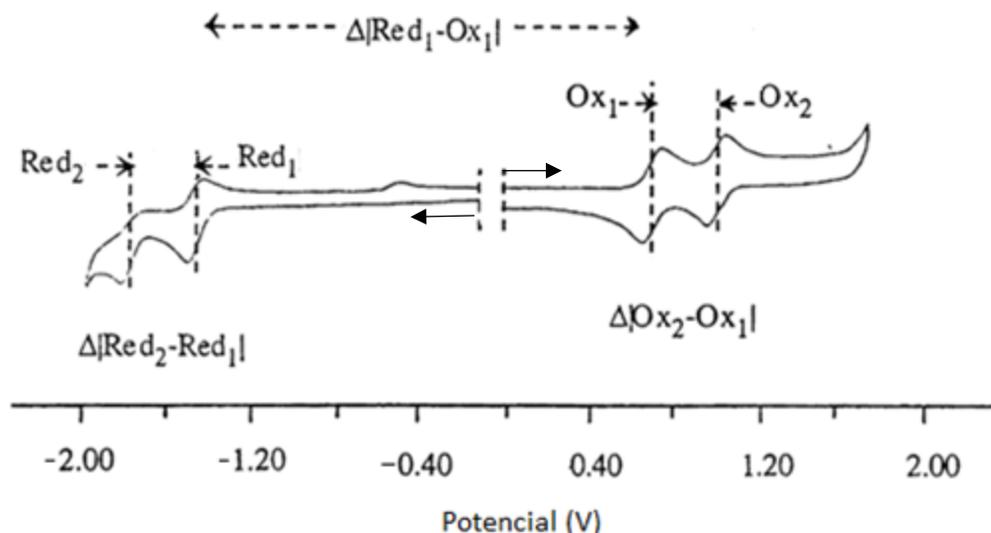
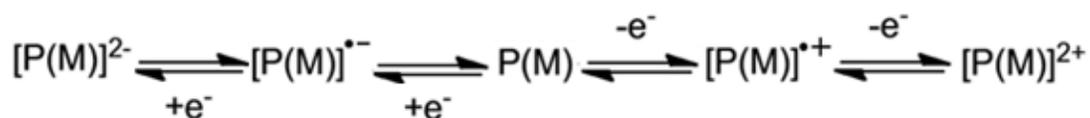


Figura 3. Voltamperograma típico de porfirinas en medio no acuoso.[5]

Los dos procesos anódicos se han atribuido a la transferencia reversible de un electrón generando las especies radical catión y dicatión; en tanto que los dos procesos catódicos se deben a la formación reversible de las especies radical anión y dianión (**Esquema 3**).



Esquema 3. Reacciones de transferencia electrónica del anillo de porfirina (P= porfirina y M=H₂ o cualquier metal).

La estabilidad de las especies electrogeneradas depende en gran medida de la presencia o ausencia de un centro metálico coordinado, de los sustituyentes en la periferia del macrociclo o en posiciones axiales, así como de las condiciones del medio, incluyendo: disolvente, electrolito, temperatura y material del electrodo. Se ha descrito, que el radical catión de las porfirinas metaladas es muy estable, e incluso se ha logrado caracterizar por espectroscopias de absorción y EPR. [6] Por otra parte, el radical catión de las porfirinas base libre es mucho menos estable y puede sufrir diferentes reacciones químicas acopladas. Así, dependiendo de la estabilidad de las especies electrogeneradas, los procesos pueden observarse

como reversibles o irreversibles en el voltamperograma cíclico. Aunque en la mayoría de las veces en la escala de tiempo de la voltamperometría cíclica, estas transferencias electrónicas son reversibles.

2.2 Polímeros orgánicos conductores.

Los polímeros orgánicos conductores, también llamados metales sintéticos, se conocen desde 1862 y desde entonces han sido de gran interés. Están formados por una cadena larga de carbonos que tienen una alternancia de simples y dobles enlaces, por lo que presentan una gran deslocalización de electrones en orbitales π . Su conductividad se basa fundamentalmente en la generación de carga (positiva o negativa) cuando el polímero es oxidado o reducido, así como a la presencia de iones que neutralizan la carga, en un proceso conocido como dopado. Por ejemplo, los polímeros conductores más conocidos son: poliacetilenos, polipirroles, polianilinas y politiofenos. En su estado dopado pueden presentar conductividades similares a las de los metales, razón por la cual se han denominado “metales sintéticos”.

Actualmente existen varios métodos químicos y electroquímicos para la síntesis de estos polímeros. En la síntesis por oxidación química, se prepara una disolución del monómero a la cual se le añade un oxidante, cuyo potencial corresponda al potencial de oxidación del monómero. Por ejemplo, se utilizan sales de Fe^{3+} en disolución de pirrol, para formar el polipirrol como un precipitado de color negro. La presencia de otras sales favorece la oxidación reversible, por lo que se mejoran las propiedades del polímero obtenido. Por otro lado, la polimerización por oxidación electroquímica consiste en preparar una disolución del monómero con un electrolito soporte. La oxidación del monómero se realiza aplicando un potencial necesario para generar el radical catión, y así iniciar la reacción de polimerización. La polimerización electroquímica se puede realizar de varias maneras, ya sea manteniendo el potencial ó la corriente constantes, o por barridos de potencial a diferentes velocidades de barrido. Con el método electroquímico se produce un

polímero más homogéneo y puro ya que se evita la formación de subproductos debido a que se puede controlar la cantidad exacta de energía para la oxidación, además que no requiere de agentes oxidantes químicos que generen otros subproductos.[7]

Los polímeros conductores presentan una amplia cantidad de posibles aplicaciones debido a que tienen propiedades electrodinámicas, es decir, sus propiedades eléctricas cambian dependiendo de su estado de óxido-reducción y esto depende de su estructura y del anión dopante, lo que hace posible controlar el comportamiento eléctrico del polímero. Por esta cualidad los polímeros orgánicos conductores se han utilizado en diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs), sensores, capacitores, dispositivos electrónicos y fotovoltaicos, entre otros. [8]

2.2.1 Polímeros de porfirina.

Un área actualmente activa es diseñar de tal modo a los polímeros para que presenten nuevas propiedades. Este sentido, las porfirinas y sus complejos metálicos tienen un rol esencial como sistemas fotoactivos, rédox y catalíticos.

Las porfirinas por su similitud estructural con los pigmentos de los sistemas fotosintéticos naturales (clorofilas), son particularmente interesantes para su incorporación en sistemas de fotosíntesis artificial por dos razones principales. Primero, por su extenso sistema π -conjugado rico en electrones, que les confiere la capacidad de participar en procesos de transferencia de carga fotoinducida; y segundo, debido a sus intensas bandas de absorción que las hace eficientes en la captación de luz solar.

La incorporación de unidades de porfirina en polímeros orgánicos ha atraído gran atención de la comunidad científica, puesto que de esta manera se pueden obtener nuevos materiales con mejores propiedades ópticas y electroquímicas.

Al comparar el espectro UV-visible (**Figura 4**) del monómero, dímero y trímero de una porfirina se observa que tanto el dímero como el trímero presentan la aparición de una nueva banda Soret a mayores longitudes de onda. Se puede notar también que entre mayor sea la cadena o la cantidad de porfirinas enlazadas a través de las posiciones *meso*-, las bandas Soret y las bandas Q se ensanchan y aumentan su absorptividad. Esto demuestra que la formación del polímero es una eficiente manera de incrementar la captación de luz solar del sistema porfirina en la región del visible.[9]

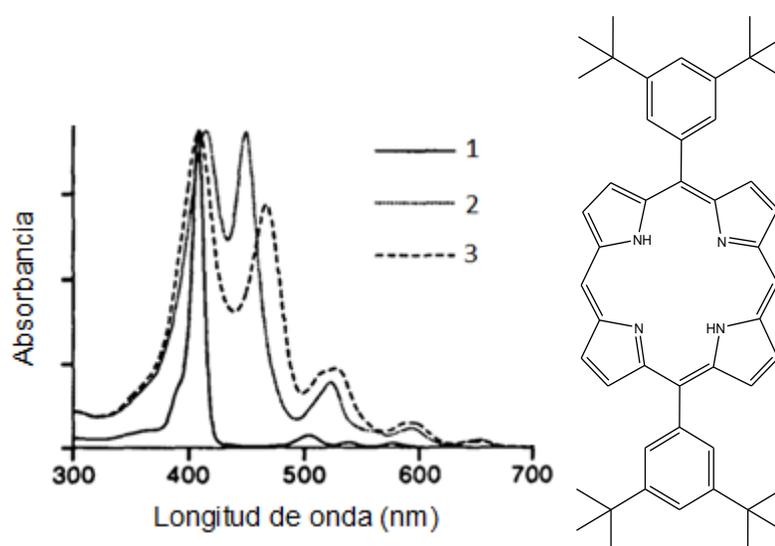


Figura 4. Espectro UV-visible de monómero 1, dímero 2 y trímero 3 de la 5,15-bis(3,5-di-terbutilfenil)porfirina.[9]

Existen diferentes estrategias para la formación de polímeros de porfirinas y metaloporfirinas que involucran enlaces de coordinación ó covalentes. El método más general para obtener polímeros de coordinación con metaloporfirinas involucra el uso de ligantes que actúan como puentes entre las porfirinas, el ligante contiene grupos funcionales que le permiten coordinarse al átomo metálico central de dos porfirinas y así éstas quedan enlazadas. Por ejemplo, para obtener este tipo de polímeros se han utilizado ligantes nitrogenados con porfirinas de zinc, rutenio, osmio o hierro. Los polímeros de porfirinas entrelazadas por enlaces covalentes se obtienen mediante múltiples pasos de síntesis orgánica, o también usando métodos

electroquímicos. Por ejemplo, la polimerización de porfirinas sustituidas con grupos aminofenil, anilina o furano se ha realizado mediante el uso de agentes oxidantes o por oxidación electroquímica, para así enlazar el grupo sustituyente con otra molécula de porfirina. Por último, se pueden también polimerizar porfirinas, formando acoplamiento entre las posiciones *meso*- de dos porfirinas, mediante oxidaciones químicas o electroquímicas.[10]

2.2.2 Polímeros de compuestos aminoaromáticos.

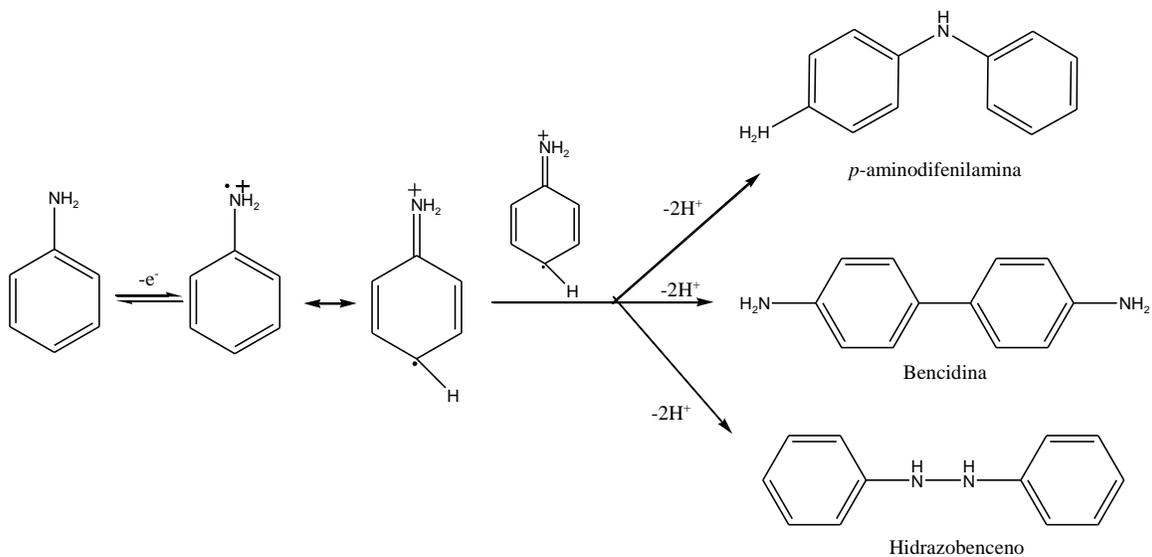
Entre los polímeros orgánicos conductores, los formados por compuestos aminoaromáticos, particularmente anilina, y otros heteroaromáticos que contienen nitrógeno, por ejemplo, pirrol y carbazol, han recibido especial atención debido a la facilidad de obtención, bajo costo, estabilidad química y alta conductividad.[11] Para la obtención de estos polímeros, la síntesis electroquímica es el método más utilizado debido a su simplicidad. Con las aminas aromáticas, la polimerización electroquímica involucra principalmente radicales catión. Las aminas alifáticas son difíciles de oxidar y tienen intermediarios inestables debido a la falta de deslocalización de la carga.[12]

2.2.2.1 Anilina.

La anilina, ó aminobenceno, es un compuesto orgánico de fórmula química $C_6H_5NH_2$. Es muy utilizada debido a que el polímero de la anilina es un material muy conductor y químicamente estable. La síntesis del polímero de anilina se realiza en disolución acuosa a pH bajo, generalmente se utilizan ácidos sulfúrico, perclórico ó clorhídrico. La síntesis del polímero se puede realizar por vía química o por vía electroquímica. Se han comparado ambos métodos con el fin de identificar cuál de ellos proporciona un material más homogéneo. En el caso de la síntesis orgánica se ha observado que el polímero obtenido contiene materiales solubles en agua, además de que se forman un gran número de oligómeros que son de bajo peso molecular. Por otro lado, con el método electroquímico se obtiene un material

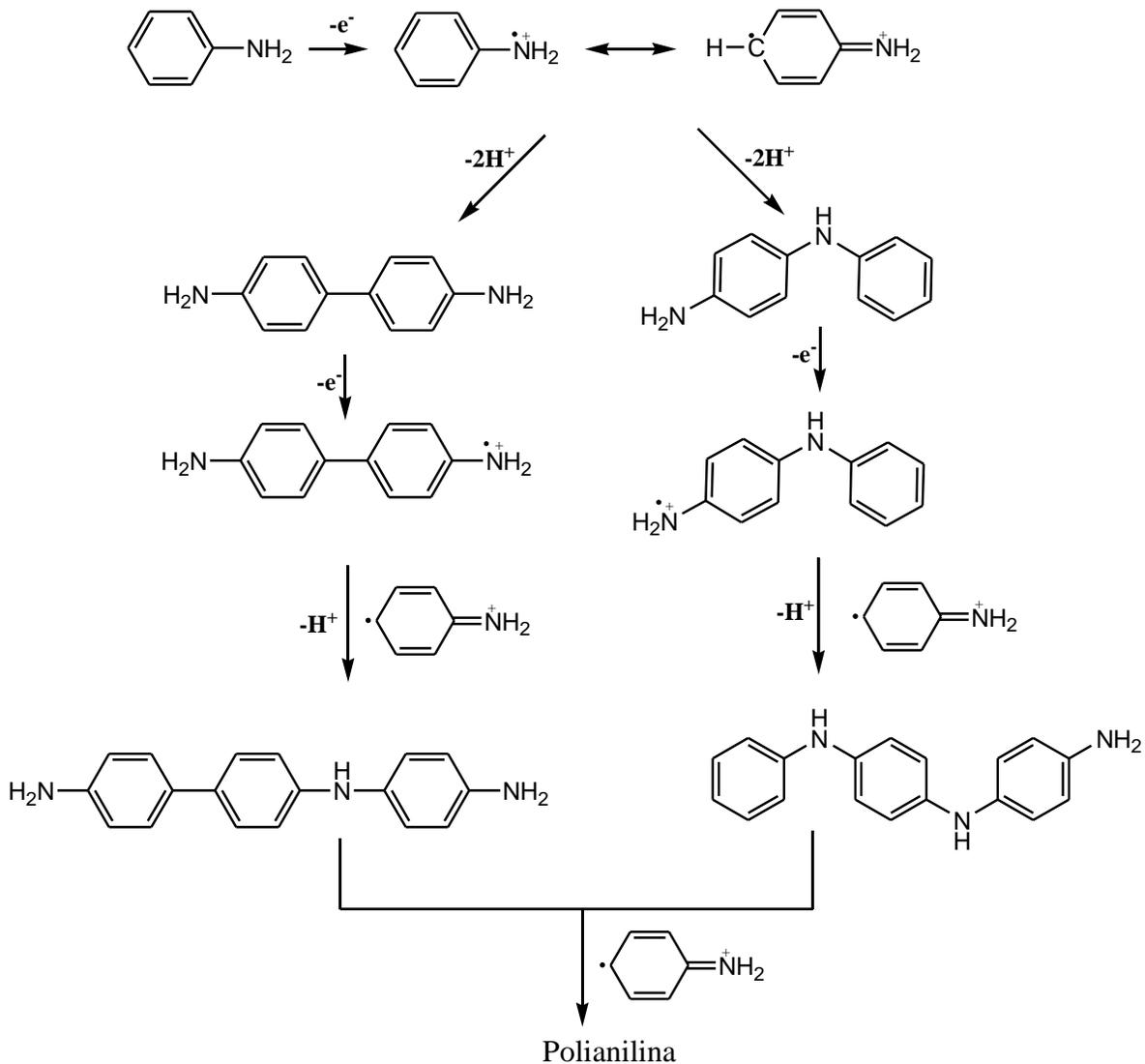
homogéneo. La polianilina es insoluble en medios acuosos y el polímero se obtiene como depósito sobre la superficie del electrodo. [13]

La polimerización electroquímica de la anilina se ha descrito como una reacción bimolecular que involucra un radical catión intermediario. Hay tres formas de acoplamiento bimolecular que pueden tener lugar entre los radicales catión de la anilina, cada uno de los cuales conduce a un producto diferente: a) cabeza-cola, que da lugar a la *p*-aminodifenilamina, b) cola-cola que genera un dímero de bencidina, y c) cabeza-cabeza que produce el hidrazobenceno (**Esquema 4**).



Esquema 4. Tipos de acoplamiento de los radicales catión de anilina.

Estos dímeros pierden fácilmente electrones por lo que se oxidan nuevamente, formando radicales catión que pueden reaccionar acoplándose con otras unidades de monómero o dímero, para dar lugar a trímeros, tetrámeros, oligómeros, entre otros. (**Esquema 5**). Este proceso se repite para obtener el polímero. Durante la polimerización se liberan protones, por lo que se espera que la acidez del medio de reacción aumente a medida que la anilina se convierte en polianilina. [14]



Esquema 5. Mecanismo de electropolimerización de anilina.

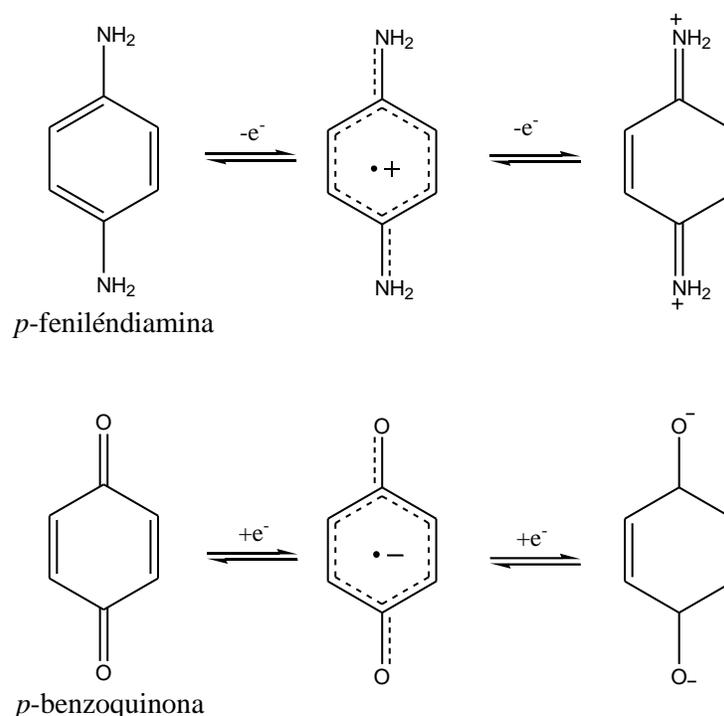
La polianilina obtenida puede existir en diferentes estados de oxidación: completamente reducida (leucoesmeraldina), parcialmente oxidada (esmeraldina) y completamente oxidada (pernigranilina). Estas estructuras tienen diferentes propiedades ópticas y eléctricas. También pueden encontrarse como base libre o protonada. Como base libre los polímeros son eléctricamente aislantes, mientras que en su forma protonada son altamente conductores. Así la polianilina puede pasar de forma aislante a conductora dependiendo de su estado de oxidación y nivel de protonación.

Además se han realizado copolimerizaciones de anilina con *p*-feniléndiamina y otros compuestos aromáticos para así mejorar sus características físicas y químicas.[15][16] Debido a su gran estabilidad y alta conductividad electrónica, la polianilina ha sido ampliamente utilizada por ejemplo en baterías recargables, películas inhibidoras de corrosión, membranas de intercambio iónico, entre otros dispositivos.

2.2.2.2 *p*-Feniléndiamina.

La *p*-feniléndiamina (PFD), ó 1,4-diaminobenceno, es una diamina aromática ampliamente utilizada como componente en polímeros, pigmentos, tintes para cabello y productos textiles.

En analogía con las quinonas, en medios acuosos a pH controlado la oxidación electroquímica de la *p*-feniléndiamina se realiza vía un proceso de $2e^-/2H^+$; en tanto que en disolventes apróticos ocurre vía dos procesos de oxidación correspondientes cada uno a la transferencia de $1e^-$, produciendo el radical catión y al dicatión relativamente estables. Los estados de oxidación de la *p*-feniléndiamina tienen cierto parecido con los de las quinonas (**Esquema 6**), ya que en ambos casos, la forma más oxidada consiste de una estructura “quinoidal”, mientras que la forma más reducida es aromática. A su vez, se diferencian en que la forma más estable en el caso de las quinonas, es la forma “quinoidal” completamente oxidada; mientras que en el caso de la *p*-feniléndiamina, la forma aromática completamente reducida es la más estable.[17]

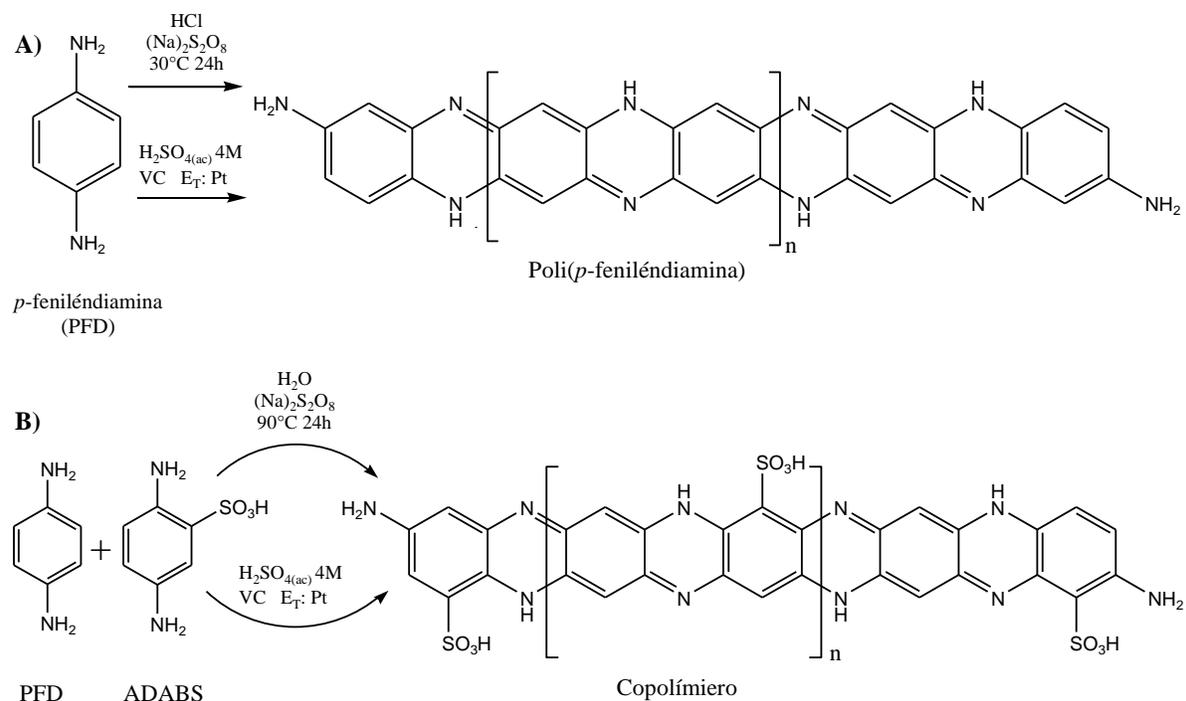


Esquema 6. Estados rédox de la *p*-feniléndiamina y su comparación con *p*-benzoquinona.

La primera vez que se polimerizó la *p*-feniléndiamina fue para utilizarse como un aditivo de la anilina con el fin de mejorar el rendimiento de la síntesis de la polianilina. La polimerización de la *p*-feniléndiamina se realiza por oxidación química en solución acuosa ácida a diferentes temperaturas, y persulfato de sodio como oxidante.[18] Electroquímicamente la *p*-feniléndiamina se ha polimerizado en solución acuosa ácida, realizando varios barridos de potencial utilizando la técnica de voltamperometría cíclica.[19] (**Esquema 7a**).

Las feniléndiaminas (*orto*-, *meta*- y *para*-) se han utilizado para preparar nuevos polímeros conjugados. El mecanismo de polimerización está estrechamente relacionado con la posición de los grupos amino. Los polímeros resultantes presentan propiedades interesantes tales como: buena estabilidad ambiental y térmica, excelente actividad óptica y magnética, buena electroactividad y rendimiento en aplicaciones eléctricas y electrónicas. Desafortunadamente son poco solubles en los disolventes orgánicos más comunes, lo que ha dificultado la determinación de sus estructuras.

Con el fin de mejorar su solubilidad, manteniendo su estructura molecular y características originales, se han introducido grupos sulfónicos laterales en la cadena polimérica, para lo cual, se ha realizado la copolimerización química[18] ó electroquímica[20] de la *p*-feniléndiamina y el ácido 2,5-diaminobencensulfónico (**Esquema 7**). Esto ha permitido no solamente mejorar su solubilidad, sino también optimizar sus propiedades ópticas, y estabilidad ambiental.

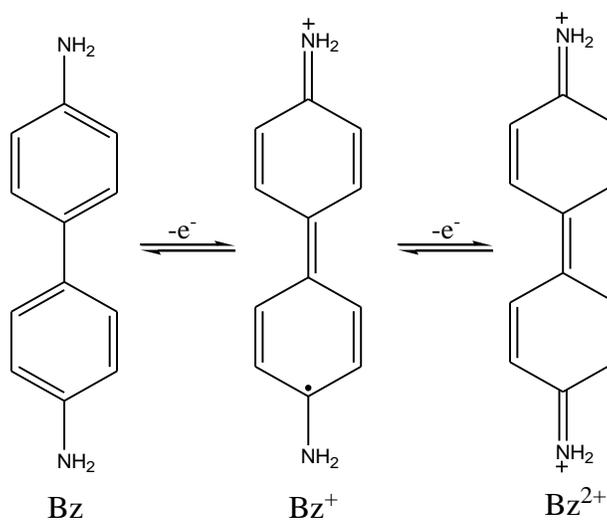


Esquema 7. Síntesis química y electroquímica de: A) polímero de PFD y B) copolímero de PFD con el ácido 2,5-diaminobencensulfónico (ADABS).

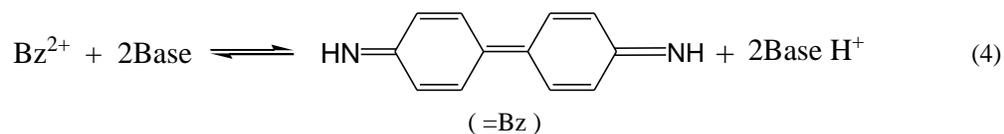
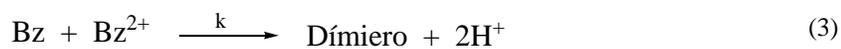
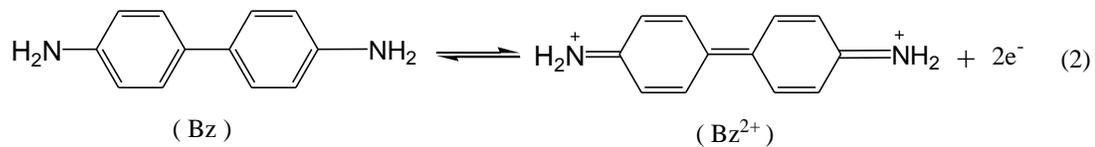
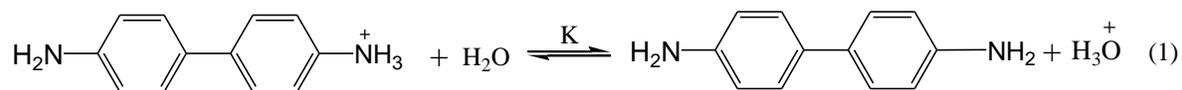
2.2.2.3 Bencidina.

La bencidina (Bz), ó 4,4'-diamino-1,1'-bifenilo, es una amina aromática que se fabrica industrialmente a partir nitrobenzeno, ya que no se encuentra en la naturaleza. Derivados de bencidina se utilizan en la producción de colorantes para telas, papel y cuero. Debido a sus propiedades rédox también se ha empezado a emplear con éxito, en máquinas moleculares conductoras de electrones ó protones. Por su sistema rédox simple se podrían encontrar aplicaciones como en OLEDs o polímeros orgánicos electroactivos.[21]

El comportamiento electroquímico de la bencidina es similar al de la *p*-feniléndiamina. En medios no acuosos, la oxidación procede en dos pasos reversibles de un electrón, correspondientes a la formación del radical catión y del dicatión (**Esquema 8**); mientras que en soluciones acuosas, la electrooxidación ocurre en un solo proceso correspondiente a la transferencia de dos electrones. La electrólisis a potencial controlado de una solución Bz en medio de HClO₄ 2.0 M produce bencidina dicatión (Bz²⁺), reacción (2), la cual es estable por varias horas. Sin embargo, cuando a esta solución se le adiciona Bz, ocurre el acoplamiento entre Bz²⁺ y Bz neutra que da lugar a la formación de un dímero, reacción (3), lo que inicia la reacción de polimerización, reacción (5). A pH > 2 la reacción de desprotonación de Bz²⁺, reacción (4), compite con la reacción de dimerización, por este motivo, para incrementar el rendimiento de la polimerización el pH debe ser menor a 2.[22]



Esquema 8. Estados rédox de bencidina.



Esquema 9. Mecanismo de polimerización de bencidina en medio ácido acuoso.

3. HIPÓTESIS

Las propiedades fisicoquímicas de las porfirinas y sus complejos metálicos pueden optimizarse mediante modificación estructural, ya sea a través de la introducción de diversos sustituyentes en la periferia del macrociclo o coordinados al centro metálico, o bien mediante la incorporación de unidades de porfirina como parte de un polímero o copolímero orgánico. Con la electrocopolimerización de porfirina y compuestos aminoaromáticos pretendemos extender el sistema π -conjugado de la porfirina, para obtener nuevos materiales con mejor capacidad para absorber luz en la región de máximo flujo solar, así como también buena conductividad para transportar la carga positiva y funcionar de forma eficiente como material donador en dispositivos fotovoltaicos.

4. OBJETIVOS

Objetivo General.

Realizar la síntesis electroquímica de polímeros orgánicos conductores de porfirina y copolímeros de porfirina con derivados aminoaromáticos.

Objetivos específicos:

- Sintetizar por vía química la 5,15-bis-[4-(octiloxil)-fenil]-porfirina y la {5,15-bis-[4-(octiloxil)-fenil] porfirinato} de zinc (II) (**Esquema 10**).
- Caracterizar el comportamiento voltamperométrico de la H₂DFP y la ZnDFP, en diferentes disolventes (DCM, BCN y THF), para determinar las condiciones óptimas para realizar su polimerización.
- Caracterizar el comportamiento electroquímico de los tres aminoaromáticos (anilina, bencidina y *p*-feniléndiamina) en el disolvente seleccionado para la molécula de porfirina (THF).
- Optimizar las condiciones experimentales para la preparación electroquímica de los polímeros de porfirina y copolímeros porfirina-unidades aminoaromáticas.
- Caracterizar por espectroscopia ultravioleta-visible y voltamperometría cíclica a los polímeros y copolímeros obtenidos.

5. SECCIÓN EXPERIMENTAL

5.1 Reactivos y disolventes.

En la Tabla 1 se enlistan los reactivos y disolventes empleados para la síntesis química de las porfirinas H₂DFP y ZnDFP, y para los experimentos electroquímicos.

Tabla 1. Reactivos y disolventes utilizados.

Reactivo o disolvente	Marca	Pureza
Diclorometano	J.T. Baker	99.8 %
Hexano	J.T. Baker	99.6 %
Acetato de etilo	Sigma - Aldrich	≥ 99.9 %
DMF	Sigma - Aldrich	99+ %
4-Hidroxibenzaldehído	Sigma - Aldrich	98.0 %
Pirrol	Sigma - Aldrich	> 99.0 %
K ₂ CO ₃	Sigma - Aldrich	≥ 99.0 %
Ácido trifluoroacético	Sigma - Aldrich	99.0 %
DDQ	Sigma - Aldrich	98.0 %
Trietilamina	Sigma - Aldrich	≥ 99.0
Zn(OAc) ₂ • 2H ₂ O	Sigma - Aldrich	99.0 %
Nitrógeno	Infra	99.997%
Anilina	Sigma - Aldrich	----
Bencidina	Sigma - Aldrich	98.0 %
<i>p</i> -Feniléndiamina	Sigma - Aldrich	97.0 %
NaOH	J.T. Baker	98.8 %
paraformaldehído	Sigma - Aldrich	Grado reactivo
Diclorometano anhidro	Sigma - Aldrich	99.8%, <0.001 % H ₂ O
Tetrahidrofurano	Sigma - Aldrich	≥99.5%
Benzonitilo anhidro	Sigma - Aldrich	≥99.0%
Bu ₄ NPF ₆	Fluka	≥99.0%

Los disolventes diclorometano, hexano y tolueno que se utilizaron en las columnas cromatográficas fueron de grado QP, previamente se realizó su purificación por destilación ó bidestilación. Antes de su uso el pirrol y la anilina se purificaron por destilación fraccionada a presión reducida. Todos los demás reactivos se utilizaron sin posterior purificación. El agua destilada se obtuvo en el Laboratorio de Ingeniería Química de la facultad.

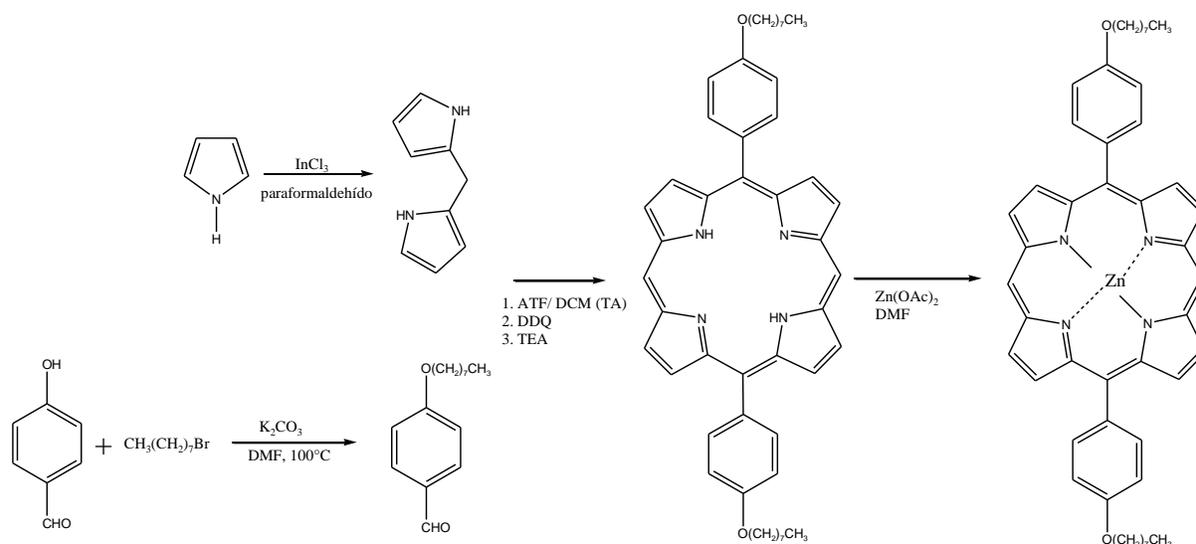
5.2 Equipos y materiales.

El estudio electroquímico de todos los compuestos se llevó a cabo en un potencióstato PGSTAT100 conectado a una computadora, donde todos los datos se registraron y analizaron mediante el software GPES. Se utilizó una celda cónica encaquetada no dividida, con un arreglo de 3 electrodos: electrodo de trabajo de C vítreo (0.07 cm^2), electrodo auxiliar de Pt y electrodo de referencia de Ag/AgNO₃. El electrodo de referencia consistió de un alambre de Ag inmerso en una solución 0.1 M Bu₄NPF₆ / 0.01 M AgNO₃ en acetonitrilo. Previo a la realización de los experimentos, las soluciones se burbujearon con N₂ de alta pureza, y para evitar la evaporación del disolvente, el N₂ se pasó a través de un tubo burbujeador conteniendo el mismo disolvente que en la celda electroquímica. Para la electrosíntesis de los polímeros se utilizó además del electrodo de trabajo de C vítreo, una placa de Pt de 1 cm^2 como electrodo de trabajo, y otra placa de Pt de 2 cm^2 como electrodo auxiliar. Los espectros de UV-vis se registraron en un espectrofotómetro Agilent 8453, empleando una celda de cuarzo con paso óptico de 1 cm.

5.3 Metodología.

5.3.1 Síntesis química.

La preparación de las porfirinas 5,15-bis-[4-(octiloxil)-fenil]-porfirina (H_2DFP) y su derivado metalado ($ZnDFP$) se realizó de acuerdo a la ruta sintética mostrada en la **Esquema 10**.



Esquema 10. Ruta para la síntesis de H_2DFP y $ZnDFP$.

5.3.1.1 Síntesis de 2,2'-dipirrometano. [23]

Se mezclaron pirrol recién destilado (117 mL, 1.69 mol) y paraformaldehído (2.028 g, 67.6 mmol) en un matraz bola de 2 bocas de 500 mL. La solución se burbujeó con nitrógeno por 10 minutos a temperatura ambiente, y posteriormente se calentó a 50°C obteniéndose una mezcla transparente. Después se agregó $InCl_3$ (0.373 g, 1.69 mmol), y se siguió agitando en atmósfera inerte a 50°C por 3 horas. El avance de la reacción se monitoreó por ccf usando hexano/acetato de etilo 8:2 como eluyente. La fuente de calor se removió y se agregaron 50 mL de una disolución 0.1 M de NaOH, esta solución se agitó durante 1 hr a temperatura ambiente. Después de eliminar el exceso de pirrol por destilación simple, se obtuvo un sólido café, el cual se disolvió utilizando 50 mL de acetato de etilo. Esta solución se lavó con agua y posteriormente la fase orgánica se secó con Na_2SO_4 anhidro, el disolvente se

eliminó por destilación al vacío en el rotavapor. El sólido obtenido se purificó por cromatografía en columna usando una mezcla de hexano /diclorometano 8:2 como eluyente. Se obtuvieron 1.289 g de dipirrometano como un sólido blanco cristalino con un rendimiento de 13.07%.

5.3.1.2 Síntesis de 4-(octiloxi)-benzaldehído. [24]

En un matraz bola de 2 bocas de 100 mL se mezclaron bicarbonato de potasio (5.53 g, 40 mmol), 4-hidroxibenzaldehído (1.22 g, 10 mmol) y 25 mL de DMF. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente por unos minutos y entonces se agregó el 1-bromo-octano (1.73 mL, 10 mmol), y se calentó a 100°C por 2 horas. El avance de la reacción se monitoreó por ccf usando hexano/acetato de etilo 8:2 como eluyente. Cuando los reactivos prácticamente se habían consumido se retiró el calentamiento, se dejó enfriar a temperatura ambiente, y se adicionaron 50 mL de agua destilada. Se realizaron 5 extracciones con cloroformo (15 mL), posteriormente la fase orgánica se lavó 3 veces con salmuera (15 mL). Se evaporó el cloroformo con ayuda del rotavapor. El crudo obtenido se purificó por cromatografía en columna usando una mezcla de hexano/diclorometano 4:6 como eluyente. Se obtuvieron 2.067 g de un líquido amarillo claro, correspondiente al 4-octiloxibenzaldehído, el cual solidificó a -20°C como un sólido color blanco, con un rendimiento del 88.33%.

5.3.1.3 Síntesis de 5,15-bis-[4-(octiloxi)-fenil]-porfirina (*H₂DFP*). [25]

En un matraz bola de dos bocas de 2 L se añadió dipirrometano (1.289 g, 8.8 mmol) y 4-(octiloxi)-benzaldehído (2.0674g, 8.8 mmol) los cuales se disolvieron en 1.18 L de diclorometano anhidro. La solución se burbujeó con N₂ por 10 minutos y después se adicionó ácido trifluoroacético (580 µL). La mezcla de reacción se agitó por hora y media a temperatura ambiente bajo atmosfera de N₂ y en la oscuridad. La reacción se monitoreó por ccf usando diclorometano como eluyente. Para terminar la reacción se agregó DDQ (2.8145 g, 12.3 mmol) y se dejó agitando 30 minutos más a temperatura ambiente. Después de ese tiempo se neutralizó con trietilamina (1.85 mL) y se filtró a través de sílica, el disolvente se evaporó a presión reducida con ayuda del rotavapor. El compuesto se purificó por medio de cromatografía en

columna con sílica gel usando tolueno como eluyente, se obtuvieron 0.6 g de H₂DFP como sólido morado oscuro con un rendimiento de 19.5%.

5.3.1.4 Síntesis de {5,15-bis-[4-(octiloxi)-fenil] porfirinato} de zinc (II) (ZnDFP). [25]

En un matraz bola de 2 bocas de 100 mL conectado a un condensador de reflujo se colocó una suspensión de 5,15-bis-(4-octiloxilfenil)-porfirina (100 mg, 0.139 mmol) y (CH₃COO)₂Zn•2H₂O (0.305 g, 1.39 mmol) en DMF (20 mL). Se calentó a reflujo durante 1 hora. Se monitoreó el avance de la reacción por ccf utilizando tolueno como eluyente. Se retiró el calentamiento, dejándose enfriar por 20 minutos, posteriormente se agregaron 20 mL de agua destilada para precipitar la porfirina metalada. El sólido se recuperó por filtración al vacío, se lavó con agua destilada y se secó al vacío. Se obtuvieron 85 mg de ZnDFP como un sólido rojizo, con un rendimiento de 77.76%.

5.3.2 Estudio voltamperométrico de los monómeros.

Comportamiento del medio electrolítico.

Se preparó una disolución 0.1 M del electrolito soporte (Bu₄NPF₆) en el disolvente a utilizar (diclorometano, benzonitrilo y tetrahidrofurano). Se tomó 5 mL del medio electrolítico el cual se burbujeó con N₂ de alta pureza durante 30 minutos. Utilizando un electrodo de trabajo de C vítreo, se realizaron barridos de potencial yendo de 0.5 en 0.5 V en ambos sentidos hasta encontrar los límites útiles del medio electrolítico (ventana del medio). Los barridos se realizaron iniciando tanto en sentido positivo, como negativo, a una velocidad de 0.1 V/s. El electrodo de trabajo se pulió con alúmina de 0.05 μm sobre un paño para pulir y se enjuagó con agua y acetona antes de cada determinación. Para los medios de DCM y THF se trabajó a bajas temperaturas, -10 y -5 °C, respectivamente con el propósito de evitar la evaporación de los disolventes. Los experimentos con benzonitrilo se realizaron a 25 °C.

Voltamperometría cíclica de H₂DFP y ZnDFP.

Se prepararon disoluciones 1 mM de porfirina en 2 mL de cada uno de los medios electrolíticos y se registraron sus voltamperogramas cíclicos dentro de los límites de potencial previamente determinados para cada medio. Los barridos se registraron en ambos sentidos, negativo y positivo, para así analizar los diferentes procesos de oxidación y reducción que experimentan los compuestos.

5.3.3 Polimerización electroquímica.

Una vez estudiado el comportamiento electroquímico de cada uno de los monómeros, se procedió a realizar la polimerización electroquímica, para lo cual se probaron dos diferentes métodos; barridos de potencial y potencial controlado.

Primero se intentó la polimerización por voltamperometría cíclica de cada uno de los monómeros realizando 15 barridos consecutivos en dirección positiva a una velocidad de 50 mV/s. Se probaron tres diferentes potenciales de inversión: a) al potencial en donde la altura del primer pico de oxidación es de aproximadamente el 80%; b) en el valor de potencial de corriente máxima (potencial de pico anódico) y c) aproximadamente 20 mV pasando el potencial de pico anódico.

Posteriormente, se intentó la polimerización a potencial controlado, imponiendo los tres diferentes valores de potencial arriba mencionados, manteniendo el potencial constante durante 1 min, después de lo cual se observó si se había o no formado una película polimérica sobre el electrodo.

Se utilizaron soluciones 10 mM de los aminoaromáticos en el medio electrolítico. Se trabajó con 2 mL de disolución de la porfirina ZnDFP, la H₂DFP no fue soluble en concentraciones mayores a 1 mM; en el caso de la anilina, bencidina y *p*-feniléndiamina se trabajó con 5 mL de la disolución. Todas las soluciones se mantuvieron bajo atmosfera de N₂ durante el experimento. En los casos en donde se observó la formación de un depósito, se realizó también la polimerización a potencial controlado para obtener una mayor cantidad de polímero para su posterior caracterización. El polímero obtenido se lavó con acetona y THF frío, después se

despegó de la placa raspándolo o disolviéndolo con THF, posteriormente el disolvente se evaporó con ayuda de vacío a temperatura ambiente. Finalmente para separar el monómero que había quedado sin polimerizar, se realizó una cromatografía en columna de 5 cm de alto y 1 cm de diámetro, usando tolueno como eluyente, el polímero se desadsorbió de la sílica disolviéndolo en THF, se filtró la sílica y se dejó evaporar el THF.

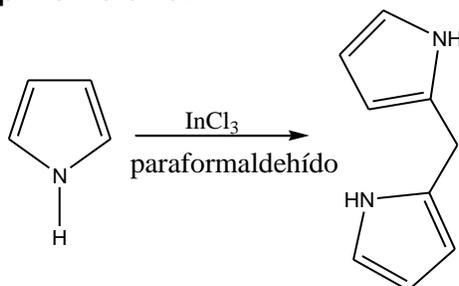
5.3.4 Caracterización por espectroscopia de absorción UV-vis.

Una vez obtenido el polímero, se prepararon disoluciones de 1 mg de polímero en 1 mL de THF. Los espectros se registraron en el intervalo de 200 a 1200 nm, utilizando una celda de cuarzo con un paso óptico de 1 cm. Los espectros de los polímeros se compararon con los de los correspondientes monómeros.

6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

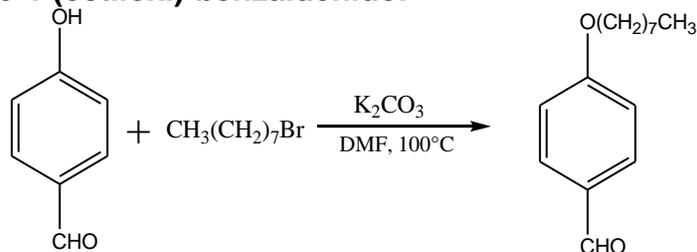
6.1 Síntesis química.

6.1.1 Síntesis de 2,2'-dipirrometano.



Se obtuvieron 1.289 g de dipirrometano, como un sólido blanco cristalino con punto de fusión de 70-71°C, que coincide con lo reportado en la literatura para este compuesto.[26] El rendimiento obtenido fue bajo, de 13.07 %, esto se pudo deber a la formación de subproductos, o bien a pérdidas en el proceso de purificación durante las extracciones y/o en la separación por columna cromatográfica. En esta reacción el pirrol se coloca en exceso respecto al paraformaldehído, ya que en este caso cumple dos funciones; como reactivo y como disolvente. La reacción se llevó a cabo en atmósfera inerte debido a que el pirrol se oxida con facilidad en presencia de oxígeno del aire.

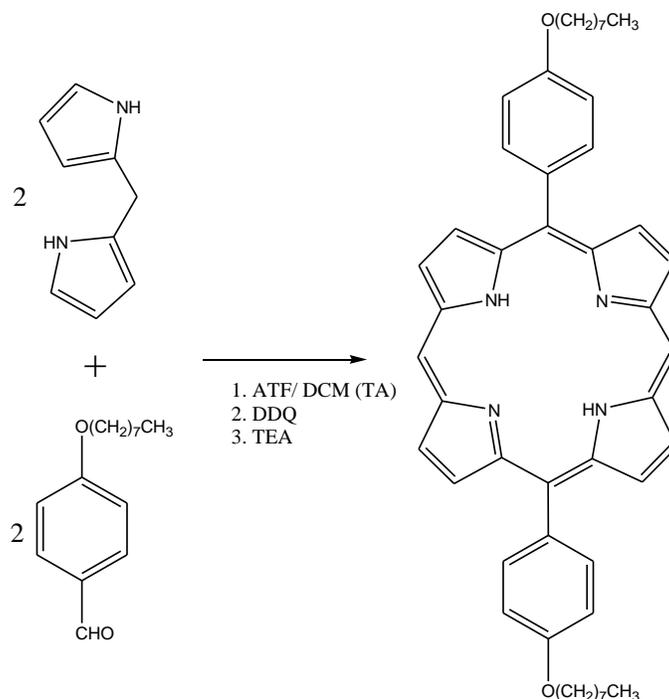
6.1.2 Síntesis de 4-(octiloxi)-benzaldehído.



Se obtuvieron 2.067 g de 4-(octiloxi)-benzaldehído, como un líquido de color amarillo claro que al enfriarse a -20°C forma cristales de color blanco, como se ha reportado para este compuesto.[26] En este caso el rendimiento de la reacción fue 88.33%. La identidad del producto se realizó por ccf comparando con un muestra

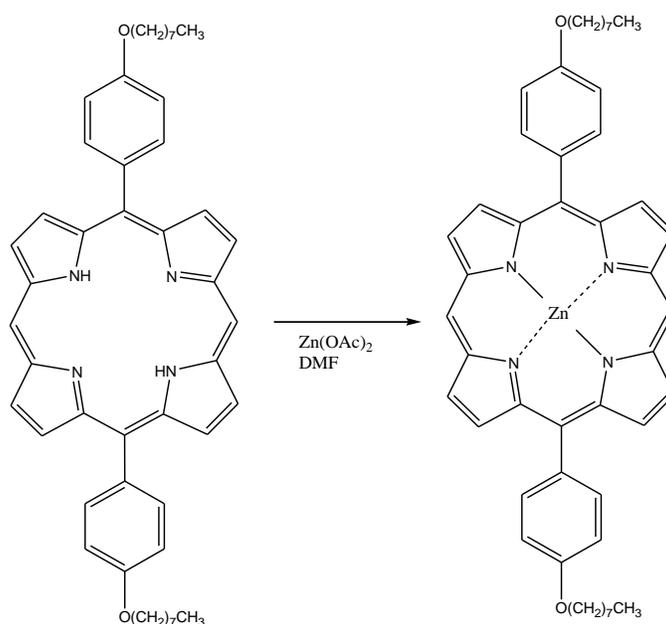
auténtica de 4-(octiloxi)-benzaldehído previamente sintetizado en nuestro laboratorio.

6.1.3 Síntesis de 5,15-bis-[4-(octiloxil)-fenil]-porfirina (H₂DFP).



Se obtuvieron 0.6 g de H₂DFP como un sólido morado oscuro con un rendimiento de 19.5%. La reacción se lleva a cabo en obscuridad, ya que se ha demostrado que en disolventes clorados las porfirinas se descomponen por acción de la luz. [27] El bajo rendimiento en esta reacción se ha atribuido a que en las condiciones ácidas del medio se forman una gran cantidad de isómeros de porfirina. Estos subproductos son difíciles de separar de la porfirina de interés por medio de cromatografía en columna. La H₂DFP se obtuvo mediante columna cromatográfica usando tolueno como eluyente, la pureza se verificó por ccf utilizando varios sistemas de elución, finalmente, la identidad de la porfirina se realizó por ccf comparando con una muestra auténtica preparada previamente en nuestro laboratorio.

6.1.4 Síntesis de {5,15-bis-[4-(octiloxi)-fenil] porfirinato} de zinc (II) (ZnDFP).



Se obtuvieron 85 mg de ZnDFP como un sólido rojizo oscuro con un rendimiento de 77.76%. En la reacción de formación del complejo de coordinación con zinc se obtienen rendimientos altos, debido a que no se generan subproductos de reacción. Es importante utilizar sales anhidras de Zn para no agregar agua en la disolución y evitar que precipite la porfirina, ya que si ésta precipita no podrá formarse el complejo.

Para comprobar que se llevó a cabo la reacción de metalación se registraron los espectros UV-visible de ambas porfirinas, base libre y producto de reacción. En la **Figura 5** se observa que ambas porfirinas, tienen su banda Soret en aproximadamente la misma longitud de onda, 409 nm para la H₂DFP y 414 nm para la ZnDFP. La H₂DFP presenta las cuatro bandas Q que son características de las porfirinas base libre, mientras que en la metalada estas cuatro bandas, se reducen a dos, una pequeña banda α en 580 nm y la banda β en 540 nm.

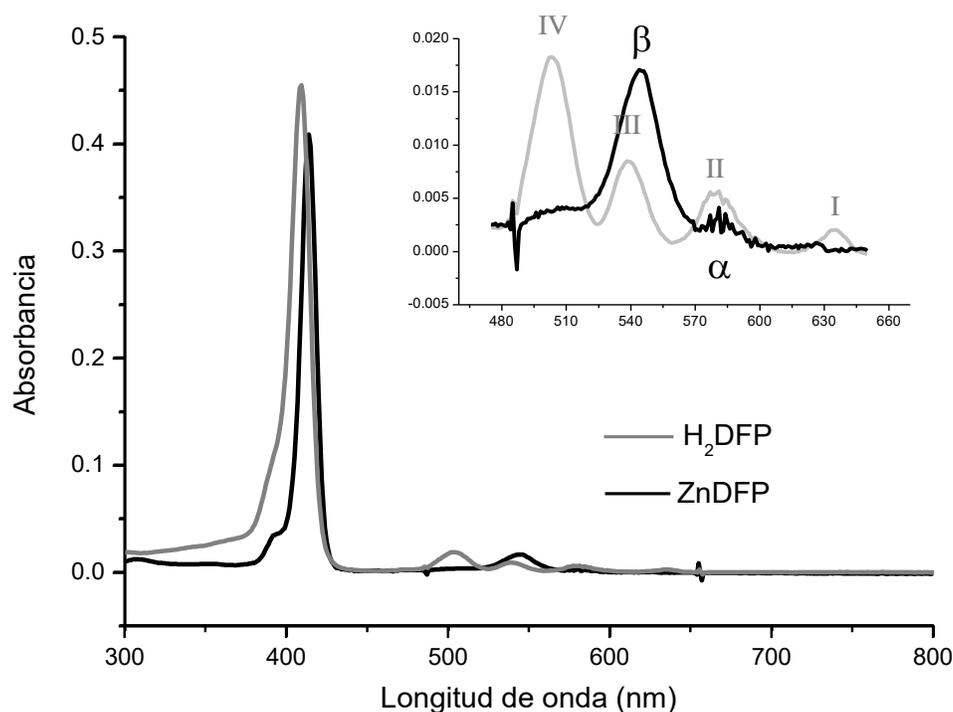


Figura 5. Espectro UV-visible de las porfirinas H₂DFP y ZnDFP en THF.

6.2 Estudio electroquímico.

El comportamiento electroquímico de las porfirinas H₂DFP y ZnDFP se estudió mediante voltamperometría cíclica en tres diferentes disolventes: DCM, BCN y THF, utilizando Bu₄NPF₆ 0.1 M como electrolito soporte. En BCN las porfirinas no fueron muy solubles. Aun cuando se trabajó a 25 °C y a concentraciones de 1.0 mM, durante el experimento las porfirinas comenzaban a precipitar, por lo que no fue posible obtener resultados reproducibles en este medio. Para los medios de DCM y THF fue necesario trabajar a baja temperatura para evitar la evaporación del disolvente durante el experimento. Así, los experimentos se realizaron a -10 °C para el diclorometano y -5°C para el THF. En estas condiciones se logró disolver bien la cantidad de porfirina correspondiente a una concentración 1.0 mM. En todos los experimentos de voltamperometría se trabajó con un electrodo de C vítreo como electrodo de trabajo, registrando los voltamperogramas a 0.1 V/s.

En la Tabla 2 se muestran los límites anódico y catódico obtenidos para cada uno de los medios.

Tabla 2. Límites y condiciones experimentales de los medios utilizados.

Medio y condiciones	Límite anódico	Límite catódico
Bu ₄ NPF ₆ 0.1 M/DCM, -10°C, 0.1 V/s	1.5 V	-2.4 V
Bu ₄ NPF ₆ 0.1 M/BCN, 25°C, 0.1 V/s	1.4 V	-2.3 V
Bu ₄ NPF ₆ 0.1 M/THF, -5 °C, 0.1 V/s	1.3 V	-2.7 V

6.2.1 Estudio voltamperométrico de H₂DFP y ZnDFP en DCM, BCN Y THF.

En la **Figura 6** se muestra que durante el primer barrido en dirección anódica, H₂DFP y ZnDFP mostraron dos ondas de oxidación, que serán denominadas **Ia** y **IIa**. Durante el barrido inverso en dirección negativa se puede notar que para la ZnDFP las ondas **Ia** y **IIa** tienen cada una un pico de reducción acoplado, indicado como ondas **Ic** y **IIc**. Estas ondas de reducción están prácticamente ausentes en el medio de THF, tanto en la porfirina metalada ZnDFP como en la porfirina base libre, H₂DFP. La presencia de dos procesos anódicos reversibles es característica de la oxidación de porfirinas, y se ha atribuido a la formación de especies radical catión en la primera onda, y a especies dicatión en la segunda.[4] La mayor reversibilidad observada en los procesos de oxidación de la porfirina metalada, ZnDFP, se ha explicado debido a que la metalación del anillo de porfirina confiere estabilidad a las especies electrogeneradas, ya que evita reacciones de protonación de los nitrógenos pirrólicos. De hecho, el radical catión de algunas porfirinas metaladas se ha logrado caracterizar por espectroscopias de absorción y EPR;[6] no así el radical catión de las porfirinas base libre, el cual es bastante inestable y se ha demostrado que sigue diferentes trayectorias dependiendo del disolvente.[28], [29]

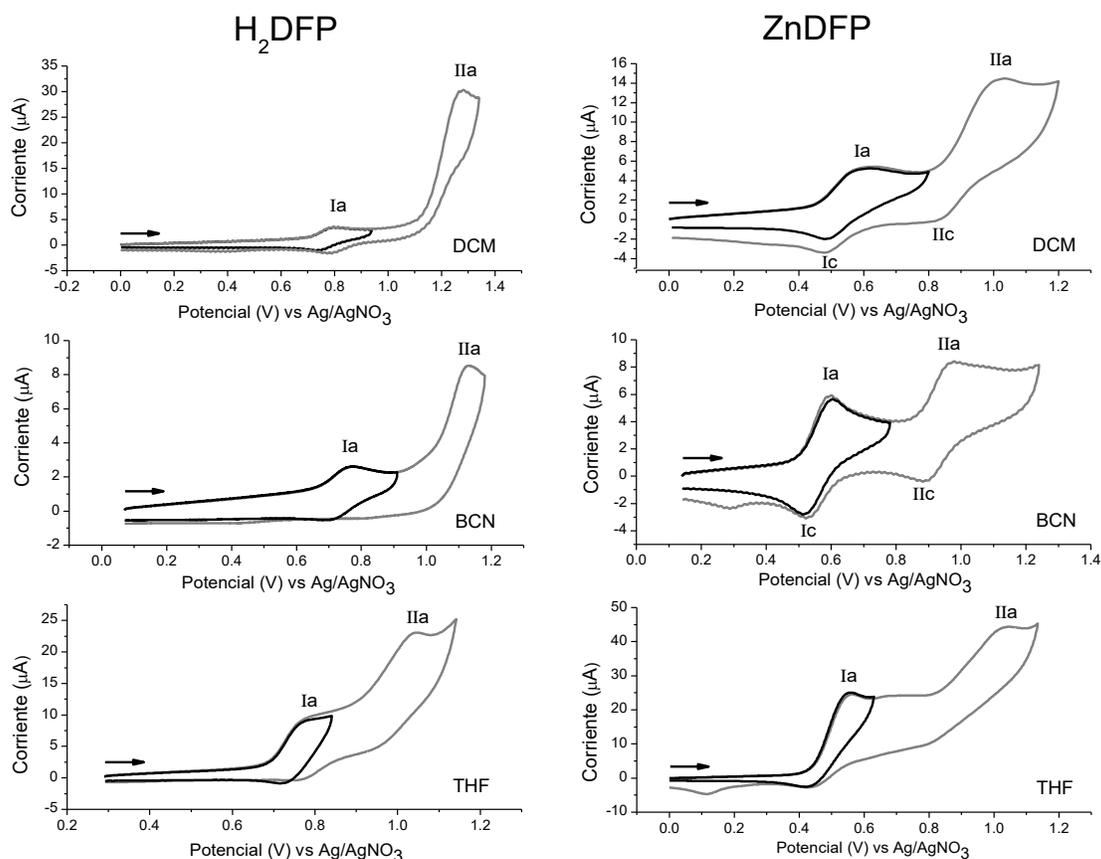


Figura 6. Voltamperogramas cíclicos en dirección anódica de H_2DFP y $ZnDFP$ 1.0 mM en Bu_4NPF_6 0.1 M utilizando como disolventes: DCM, BCN, y THF. Velocidad de barrido: 0.1 V/s. Electrodo de trabajo: C vítreo.

Es importante notar, que la segunda onda de oxidación de la $ZnDFP$ en diclorometano (**Figura 6**), presenta una corriente de oxidación mucho mayor que la observada para el pico **Ia**. Este comportamiento es en cierta forma anómalo, dado que si ambas ondas de oxidación corresponden a la transferencia de un sólo electrón, debería entonces esperarse que ambas presentaran intensidades de corrientes similares. Sin embargo, este incremento de corriente podría estar asociado a procesos de adsorción de las especies oxidadas, o bien a la formación de algún depósito conductor. Un comportamiento similar se observa también para la H_2DFP en diclorometano y benzonitrilo.

En la Tabla 3 se presentan los potenciales correspondientes a los diferentes procesos rédox observados en los voltamperogramas cíclicos de ZnDFP y H₂DFP. Los resultados muestran que las ondas de oxidación de la porfirina metalada se encuentran a potenciales aproximadamente 0.2 V menos positivos que las de la porfirina base libre. Este comportamiento se ha observado también en otras porfirinas en condiciones experimentales similares.[30]

Tabla 3. Potenciales de oxidación y reducción obtenidos a partir de los VC de H₂DFP y ZnDFP en los diferentes disolventes estudiados.^a

Porfirina	Disolvente	Constante dieléctrica	$E_{1/2}(I)^b$	$E_{ox}(II)$	$E_{1/2}(III)^b$	$E_{red}(IV)$
H ₂ DFP	DCM	8.93	0.80	1.28	-1.51	-2.00
	BCN	26.0	0.78	1.07	-1.52	1.90
	THF	19.9	0.79	1.04	-1.49	-1.91
ZnDFP	DCM	8.93	0.60	1.00	-1.73	-2.10
	BCN	26.0	0.58	0.92 ^b	-1.70	-2.05
	THF	19.9	0.56	1.04	-1.77	-2.17

^a Potenciales en V vs Ag/AgNO₃, en todos Bu₄NPF₆ fue el electrolito soporte. ^b Potenciales $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$

La **Figura 7** muestra que durante el primer barrido en dirección catódica, H₂DFP y ZnDFP presentan dos ondas de reducción, denominadas como **IIIc** y **IVc**, que están asociadas a la adición de un electrón para generar las especies anión radical y dianión.[31] Los voltamperogramas muestran que cuando el barrido de potencial se invierte pasando el primer proceso de reducción (curvas en negro), en la mayoría de los casos hay una onda de oxidación acoplada (onda **IIIa**), sin embargo, es evidente que la corriente de ésta es menor que la obtenida durante el proceso de reducción, este comportamiento indica que el radical anión lleva a cabo reacciones químicas subsecuentes a su formación. Los voltamperogramas de ZnDFP obtenidos en DCM, muestran que la onda **IIIa** es mucho más pequeña que en los

otros dos medios; esta onda está prácticamente ausente en el voltamperograma de H_2DFP , lo que indica que en DCM el radical anión es más reactivo. Por otra parte, en BCN y THF el sistema se ve más reversible, este comportamiento, indica que BCN y THF debido a su mayor constante dieléctrica pueden solvatar mejor a las especies cargadas, confiriéndoles mayor estabilidad en el medio. Los voltamperogramas de $ZnDFP$ muestran claramente que la reversibilidad del sistema rédox **IIIc/IIIa** disminuye en el orden BCN, THF, DCM; lo cual concuerda con el decremento en la constante dieléctrica del disolvente.

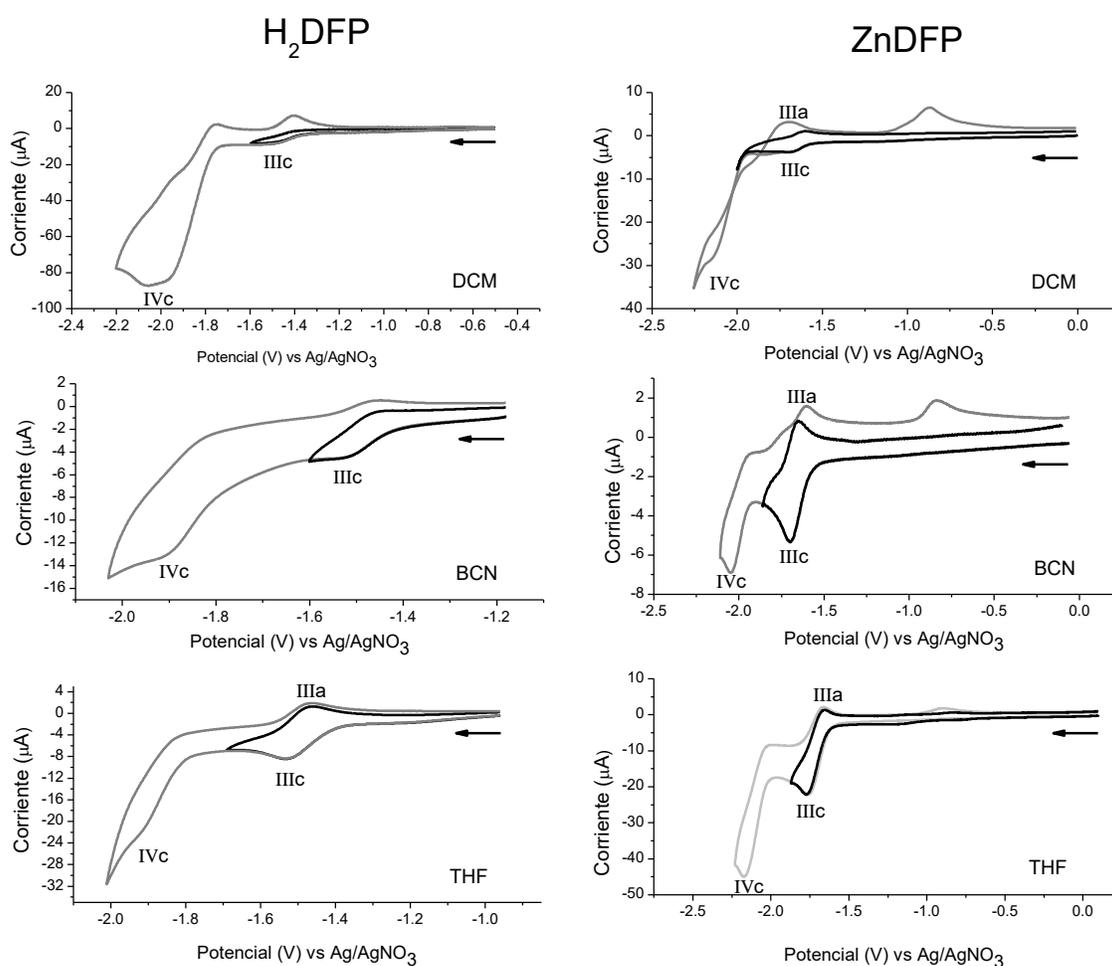


Figura 7. Voltamperogramas cíclicos en dirección catódica de DFP y $ZnDFP$ 1.0 mM en Bu_4NPF_6 0.1 M utilizando como disolventes: DCM, BCN, y THF. Velocidad de barrido: 0.1V/s. Electrodo de trabajo: C vítreo.

Los voltamperogramas muestran que la segunda onda de reducción de ambas porfirinas es prácticamente irreversible en los tres medios (**Figura 7**), considerando que el dianión es una especie muy básica, la irreversibilidad podría deberse a la reacción del dianión con cantidades traza de agua que se encuentran aún en los disolventes anhidros. Se observa también que la corriente del segundo proceso redox de la H₂DFP (**IVc**) es mucho mayor que la observada para el primer proceso de reducción (**IIIc**), semejante a lo que ocurre en los procesos de oxidación, por lo que este comportamiento se puede atribuir a procesos similares a los descritos para la oxidación; es decir, la adsorción de las especies reducidas, o algún otro tipo de reacción acoplada que genera productos electroactivos.

Considerando que para los experimentos de polimerización se requiere trabajar con más altas concentraciones de porfirina, por lo menos 10 mM, se probó solubilizar la mayor cantidad de ésta en los medios de DCM y THF. El THF resultó ser un buen disolvente para la ZnDFP, pero no para la H₂DFP. Por otra parte, en DCM no fue posible disolver concentraciones de porfirina mayores a 1 mM. Por esta razón, el estudio de los compuestos aminoaromáticos, así como los intentos para su polimerización y copolimerización, se enfocaron exclusivamente al medio de THF y a la porfirina metalada.

6.2.2 Estudio electroquímico de anilina, bencidina y *p*-feniléndiamina en THF.

En la **Figura 8A** se muestra el comportamiento voltamperométrico de anilina 1 mM. Durante el primer barrido en dirección positiva, se puede notar un pico de oxidación en aproximadamente 0.78 V (**Ia**), al invertir el sentido de potencial no aparece un pico de reducción asociado, lo que demuestra que se trata de un sistema irreversible. Sin embargo, a potenciales cercanos a cero se observa la presencia de una onda catódica (**IIc**). La presencia de esta onda se ha atribuido a procesos de reducción de dímeros u oligómeros provenientes del acoplamiento del radical catión de anilina que se forma en la onda **Ia**. Se ha descrito que el radical catión de la anilina es altamente reactivo, por lo que rápidamente se acopla, ya sea con otro radical catión o con una molécula neutra, para formar, después de la pérdida de dos

protones, el correspondiente dímero. Debido a que el radical catión puede encontrarse en diferentes posiciones; i.e. en el átomo de nitrógeno, o en las posiciones *orto*- y *para*- del anillo aromático, el acoplamiento puede resultar en diferentes dímeros isoméricos (**Esquema 4**). Un comportamiento similar al de la **Figura 8A**, se ha observado también para la oxidación de anilina en medio acuoso conteniendo ácidos inorgánicos como HCl, H₂SO₄ y HClO₄. [32]

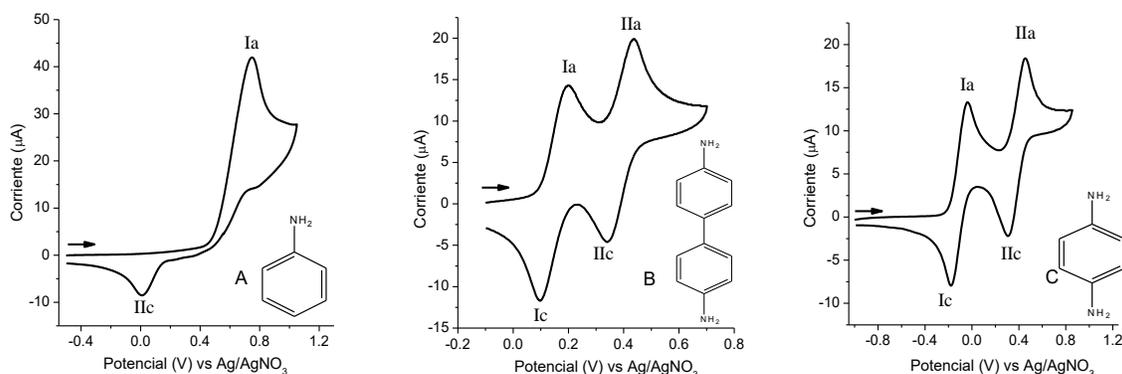


Figura 8. Voltamperogramas cíclicos de: A) anilina, B) bencidina y C) *p*-feniléndiamina 1 mM en Bu₄NPF₆ 0.1 M en THF. Velocidad de barrido: 0.1 V/s. Electrodo de trabajo: C vítreo.

En las **Figuras 8 B y C** se puede notar que bencidina y *p*-feniléndiamina presentan un comportamiento voltamperométrico diferente al de anilina, en este caso se observan dos procesos de oxidación reversibles, correspondientes a la transferencia de un electrón para generar el radical catión y dicatión, respectivamente.[33];[34] En la Tabla 4 se resumen parámetros electroquímicos tales como los potenciales de media onda, $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$, la relación i_{pa}/i_{pc} y los valores de $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ correspondientes a ambas ondas de oxidación, así como el $\Delta E_{1/2}$, que corresponde a la separación entre ambas ondas de oxidación, $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}(II) - E_{1/2}(I)$. Los valores de i_{pa}/i_{pc} cercanos a 1, son una clara indicación de procesos reversibles de un electrón. Es importante notar, que los valores de ΔE_p son mayores al valor teórico esperado de 60 mV para procesos reversibles de un electrón, esto se debe a que los voltamperogramas se determinaron sin compensación electrónica de la resistencia, y el medio de THF es muy resistivo. Experimentos realizados en nuestro grupo de investigación, permitieron demostrar

que bajo estas condiciones experimentales se tiene una caída óhmica de 3500 Ω . Así, la reversibilidad observada para ambos procesos de oxidación muestra que tanto el radical catión, como el dicatión son especies estables en el medio electrolítico y en la escala de tiempo del experimento. Esto es debido a que la presencia de los dos grupos amino en las estructuras de bencidina y *p*-feniléndiamina, confiere gran estabilidad a las especies oxidadas, debido a la formación de especies quinonadiimina (**Esquema 6 y 8**). Es interesante notar, que el potencial de oxidación para la formación del radical catión de anilina es mucho mayor que los potenciales observados para la primera oxidación de bencidina y *p*-feniléndiamina (Tabla 4). Este comportamiento se atribuye al efecto electrodonador del segundo grupo NH₂- presente en estas moléculas; en donde la deslocalización del par libre de electrones hacia el sistema aromático, conduce a un incremento en la densidad electrónica sobre el otro grupo NH₂, facilitando así la pérdida del electrón. Cabe destacar que la primera oxidación de *p*-feniléndiamina ocurre aproximadamente 0.25 V menos positivo que la oxidación de bencidina. El hecho que se requiera menos energía para oxidar a la *p*-feniléndiamina, es que en ésta, la densidad de carga de los grupos amino está menos deslocalizada que en la bencidina, en donde la carga se distribuye a lo largo de los dos anillos de fenilo.

Observando la separación de las ondas de oxidación, valores $\Delta E_{1/2}$, se puede notar que la diferencia entre ambas ondas de oxidación es mucho mayor en el caso de la *p*-feniléndiamina que en la bencidina. Este comportamiento indica que el radical catión de la *p*-feniléndiamina es más estable que el de la bencidina.

Tabla 4. Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de los voltamperogramas de anilina, *p*-feniléndiamina y bencidina.^a

Compuesto	$E_{1/2}$ (I)	$E_{1/2}$ (II)	ΔE_p (I)	ΔE_p (II)	$i_{pa(I)}/i_{pc(I)}$	$i_{pa(II)}/i_{pc(II)}$	$\Delta E_{1/2}$
anilina	0.78 ^b	-----	-----	-----	-----	-----	-----
<i>p</i> -feniléndiamina	-0.10	0.38	0.14	0.14	1.00	0.90	0.48
bencidina	0.15	0.39	0.10	0.10	1.00	0.90	0.24

^a Potenciales en V vs Ag/AgNO₃. ^b El proceso es irreversible, por tanto el potencial corresponde al pico de oxidación.

6.2.3 Polimerización electroquímica.

Una vez estudiado el comportamiento voltamperométrico de los diferentes monómeros, se procedió a realizar la polimerización de cada uno de ellos en medio de Bu₄NPF₆ 0.1 M en THF. Como se mencionó en la sección 6.2.1, la H₂DFP no se logró solubilizar en las concentraciones deseadas para la polimerización; por lo tanto, los resultados que a continuación se describen incluyen únicamente ZnDFP y los tres compuestos aminoaromáticos (anilina, bencidina y *p*-feniléndiamina).

6.2.3.1 Polimerización de ZnDFP.

Preliminarmente, se intentó la polimerización realizando barridos consecutivos entre un valor inicial de -0.5 V, e invirtiendo en el valor de potencial correspondiente al 80% de corriente del pico **Ia** de oxidación. Sin embargo, bajo estas condiciones no se logró la formación de un depósito conductor sobre la superficie del electrodo. Por lo tanto, se incrementó el potencial de inversión, llegando al valor del pico máximo de oxidación (pico **Iia**), pero tampoco se observó el crecimiento de una película conductora. En la **Figura 9** se observa que cuando el potencial del barrido se invirtió en 1.0 V, esto es aproximadamente 0.40 V más positivo que el valor de pico **Iia**, la corriente de ambos picos, ondas **Ia** y **Ic** incrementan con cada barrido. Aun cuando los voltamperogramas de la **Figura 9** no muestran el comportamiento característico de la depositación de un polímero conductor, es decir, la presencia de un nuevo sistema rédox a potenciales menos positivos, se observó que después de realizar

25 barridos a 50 mV/s, la formación de un depósito color púrpura oscuro sobre la superficie del electrodo. La micrografía electrónica de la película obtenida se muestra en la **Figura 10**, en donde se observa la formación de un depósito muy compacto.

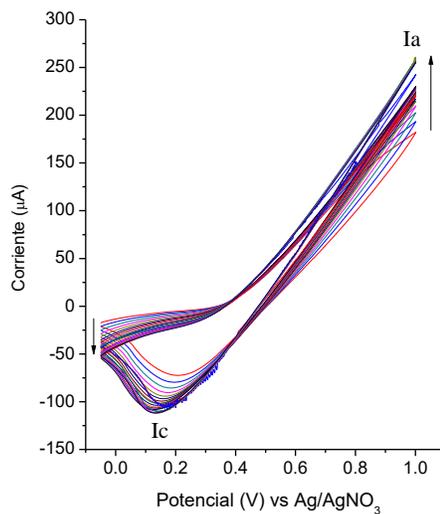


Figura 9. Voltamperogramas cíclicos típicos de la electropolimerización de ZnDFP 10.0 mM en Bu₄NPF₆ 0.1 M / THF a 25 barridos consecutivos. Velocidad de barrido: 50 mV/s. Electrodo de trabajo: C vítreo.

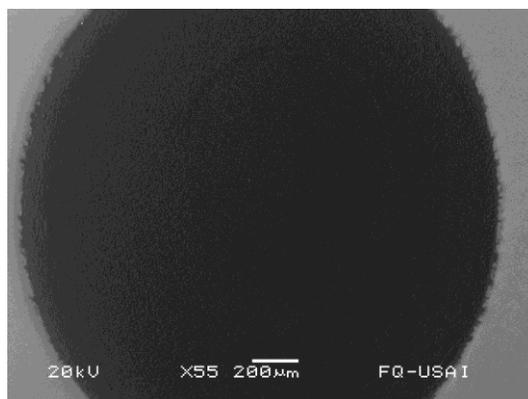


Figura 10. Microscopía electrónica de barrido (SEM) de la película de ZnDFP depositada sobre Pt en Bu₄NPF₆ 0.1 M / THF a -5 °C.

La película depositada sobre la superficie del electrodo se lavó con THF anhidro para eliminar las moléculas de monómero, y su comportamiento voltamperométrico se caracterizó en medio libre de monómero. Con el propósito de estudiar los límites de electroactividad de la película se realizaron barridos incrementando gradualmente el potencial anódico de inversión. Como se observa en la **Figura 11**, al llegar a valores > 0.9 V se define bien el proceso de oxidación, sin embargo, la película se empieza a descomponer, lo cual se manifiesta por la disminución en la corriente del pico de oxidación, y el cambio en la forma del proceso de reducción.

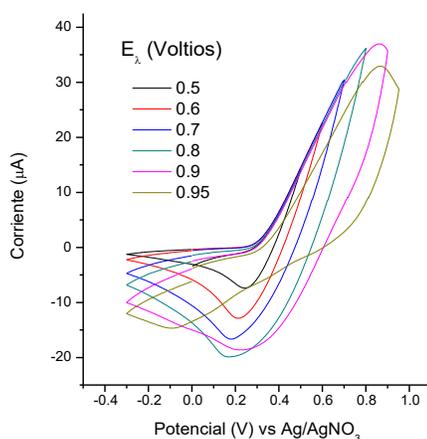
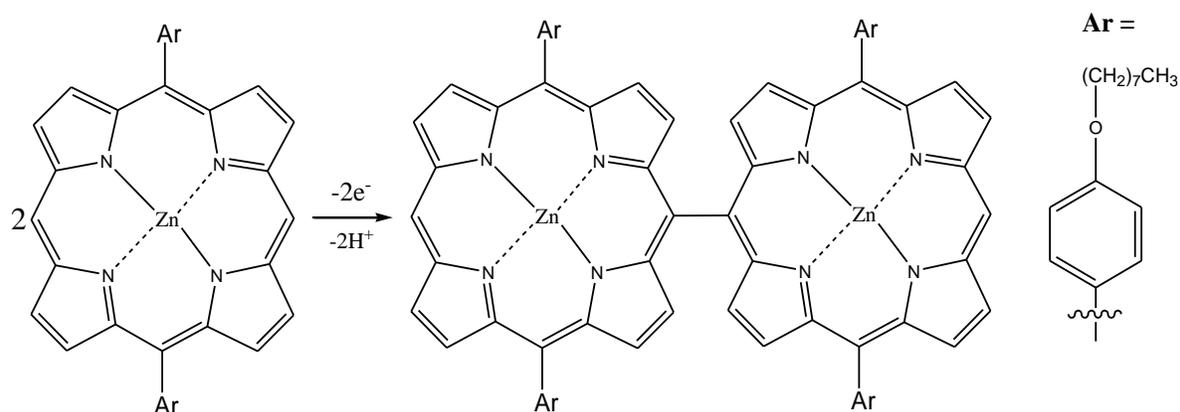


Figura 11. Caracterización voltamperométrica en medio de Bu_4NPF_6 0.1 M/THF de la película polimérica de ZnDFP depositada sobre un electrodo de C vítreo. Velocidad de barrido: 0.1 V/s.

Se ha reportado en la literatura, que la oxidación electroquímica de porfirinas metaladas con Zn y conteniendo posiciones *meso*- libres, conduce a la formación de dímeros u oligómeros de porfirinas unidos vía los átomos de carbono de las posiciones *meso*-. El mecanismo propuesto para la reacción de acoplamiento involucra la pérdida de un electrón de una molécula de porfirina para producir un radical catión, seguido del ataque nucleofílico de una segunda molécula de porfirina neutra. Debido a que los carbonos de la posición *meso*- poseen mayor carácter nucleofílico que los carbonos de las posiciones β -, el acoplamiento predominantemente del dímero es *meso-meso*, el dímero radical catión formado lleva a cabo un segundo proceso de oxidación formando un dímero dicatión, que

tras la pérdida de dos protones conduce la formación del dímero neutro (**Esquema 11**). Se considera que la formación del dímero es el principio del proceso de polimerización, en donde esta secuencia de reacciones continua, para permitir que la cadena siga creciendo, de la misma forma como ocurre con otros monómeros aromáticos.[35] Basados en estas observaciones, se puede asumir que el depósito obtenido podría corresponder a oligómeros ó polímeros de entidades de porfirina unidas a través de las posiciones *meso*-.



Esquema 11. Reacción de dimerización de porfirinas conteniendo posiciones *meso*- libres

Con el propósito de obtener al polímero en mayor cantidad, se realizó una electrólisis a potencial controlado, utilizando dos placas de platino de 1.0 y 2.0 cm² como electrodo de trabajo y electrodo auxiliar, respectivamente. El potencial aplicado fue de 1.0 V durante 15 min. El depósito obtenido se lavó con acetona y THF anhidro, y se despegó del electrodo raspándolo y disolviéndolo con THF; posteriormente, el disolvente se evaporó al vacío a temperatura ambiente. Finalmente, a este polímero se le realizó un espectro ultravioleta-visible (**Figura 12**), en donde se puede observar el notable ensanchamiento de la banda Soret en 416 nm, el incremento en la absorción, el desplazamiento batocrómico de las bandas Q, así como la aparición de una intensa banda de absorción en 506 nm. Como se puede observar el espectro del depósito obtenido tiene mucha similitud con el espectro de la 5,15-bis(3,5-di-terbutilfenil)porfirina (**Figura 4**), por lo que es posible pensar que la electrooxidación de la ZnDFP conduce a la formación de pequeños oligómeros, posiblemente dímeros ó trímeros.

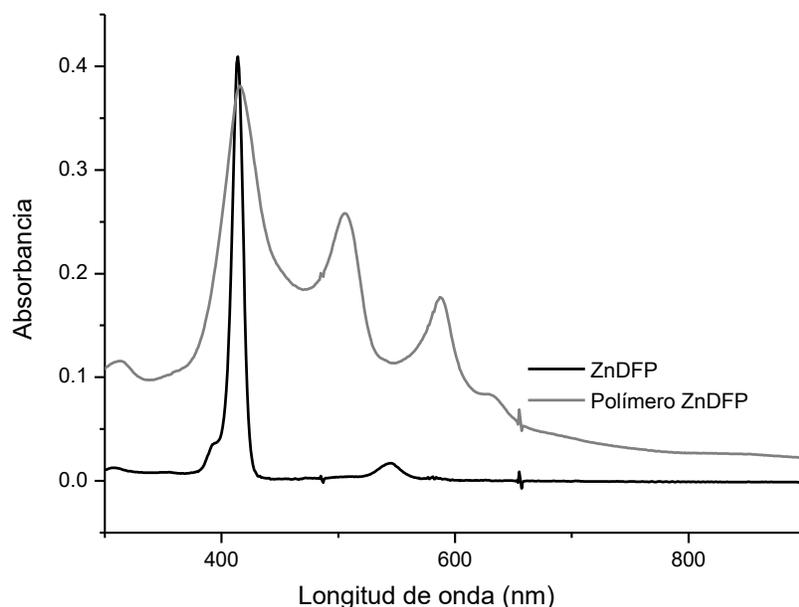


Figura 12. Espectro UV-visible de la ZnDFP y del polímero ZnDFP obtenido electroquímicamente.

6.2.3.2 Polimerización de anilina.

De la misma manera, la polimerización de anilina se intentó por barridos de potencial, probando tres diferentes potenciales de inversión. En la **Figura 13A** se presenta el comportamiento obtenido cuando el potencial se invirtió en 0.68 V, es decir, en donde la corriente del pico de oxidación es aproximadamente el 80% del pico máximo. En estos voltamperogramas se puede notar, que al invertir el sentido del potencial, en la región comprendida entre 0.3 y 0.5 V, hay un cruce de líneas que es característico del fenómeno de nucleación que tiene lugar al inicio del depósito de una película conductora sobre la superficie del electrodo, una amplificación del cruce se presenta en el inserto de la **Figura 13C**. Por otra parte,

a partir del segundo barrido se observa el crecimiento de dos pequeñas ondas de oxidación en aproximadamente 0.0 mV y 62 mV (ondas **IIa'** y **IIb'**) que parecen estar acopladas a la onda de reducción **IIc**. Este patrón es también característico del inicio de la polimerización; sin embargo, en barridos subsiguientes prácticamente no hay un incremento en la corriente de los picos **IIa'**, **IIb'** /**IIc**. Por lo tanto, se probó incrementar el valor del potencial inversión, utilizando el valor correspondiente al máximo de corriente del pico de oxidación, los resultados se presentan en la **Figura 13B**. Bajo estas condiciones, la aplicación de barridos consecutivos de potencial produjo un ligero incremento en el sistema rédox (**IIa'**, **IIb'** /**IIc**), que sugiere la formación de una película conductora (inserto de la **Figura 13B**). Sin embargo, no se formó un depósito sobre la superficie del electrodo. Con el propósito de investigar si al incrementar el potencial de inversión se lograba obtener el depósito, el potencial se invirtió aproximadamente 0.20 V pasando el pico de oxidación. Como se muestra en la **Figura 13C**, en este caso la corriente de los picos **IIa'**, **IIb'** /**IIc** prácticamente se mantiene constante. Es importante resaltar, que durante el experimento se observó la formación de especies solubles color verde que se difundían hacia el seno de la solución, lo que sugiere que en este medio el polímero de anilina podría estarse formando, pero dado que es soluble en el medio electrolítico, no se logra obtener el depósito. Aun cuando se pudo haber intentado obtener el depósito de anilina trabajando con otros disolventes en los cuales fuera menos soluble el polímero, la limitante fue que el disolvente utilizado para polimerizar anilina debía también ser adecuado para la solubilización y polimerización de la ZnDFP; ya que como se mencionó previamente el propósito es lograr la copolimerización de ZnDFP y derivados aminoaromáticos.

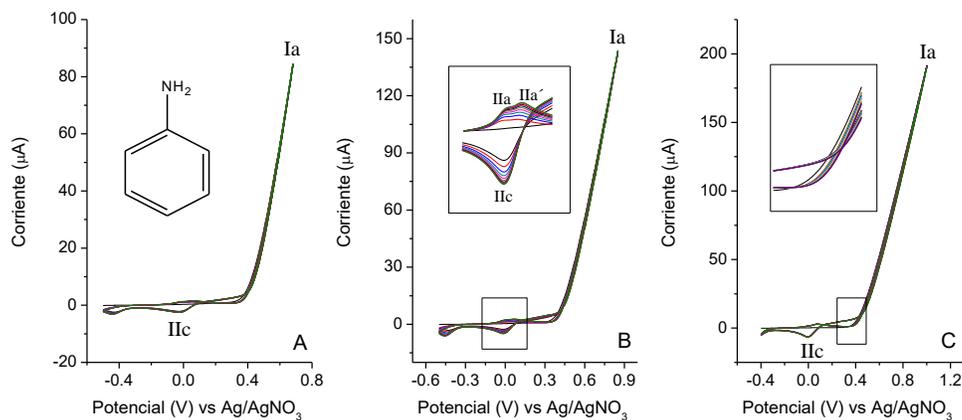


Figura 13. Voltamperogramas cíclicos típicos de la electropolimerización a 25 barridos consecutivos de anilina 10 mM en Bu_4NPF_6 0.1 M / THF, con potenciales de inversión anódica en: A) 0.68 V, B) 0.80 V y C) 1.0 V. Velocidad de barrido: 50 mV/s. Electrodo de trabajo: C vítreo.

6.2.3.3 Intentos de polimerización de bencidina y *p*-feniléndiamina.

Aun cuando los voltamperogramas cíclicos de bencidina y *p*-feniléndiamina mostraron características poco prometedoras para la formación de películas poliméricas, se investigaron diferentes condiciones experimentales para ver si se lograba la formación de un electrodeposición. Las **Figuras 14** y **15** muestran los diferentes experimentos realizados, en donde se intentó la polimerización utilizando el monómero en concentración 10 mM y realizando múltiples barridos de potencial a 50 mV/s y diferentes potenciales de inversión. Conociendo que la polimerización de compuestos aminoaromáticos se favorece en medio ácido, se intentó también la polimerización en presencia de ácido trifluoroacético (**Figura 15C**). Los voltamperogramas de las **Figuras 14** y **15** muestran claramente, que ninguno de estos compuestos presenta algún patrón que sugiera la formación de una película conductora. Este comportamiento no es realmente inesperado, ya que como se mostró en la sección 6.2.2, los voltamperogramas cíclicos muestran que los radicales catión de bencidina y *p*-feniléndiamina son especies bastante estables en el medio de THF.

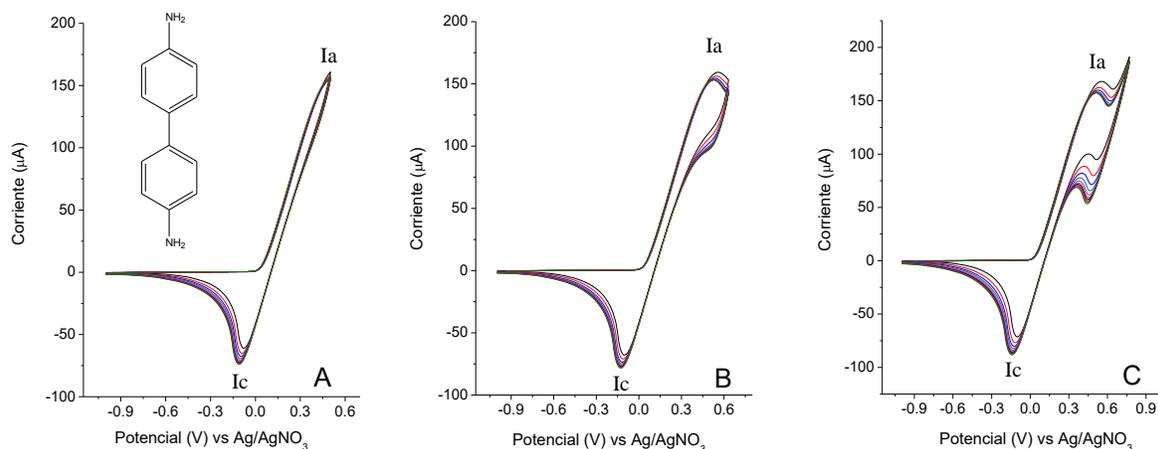


Figura 14. Voltamperogramas cíclicos de bencidina 10 mM en Bu_4NPF_6 0.1 M / THF. Potencial inicial -1.0 V y potenciales de inversión anódica en: A) 0.50 V, B) 0.63 V y C) 0.77 V. Se realizaron 25 barridos consecutivos a 50 mV/s. Electrodo de trabajo: C vítreo.

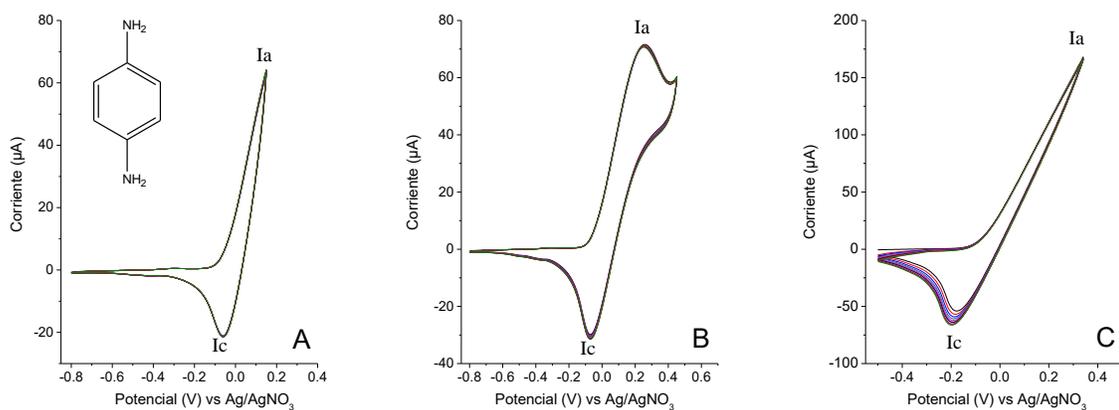


Figura 15 Voltamperogramas cíclicos de p-feniléndiamina 10 mM en Bu_4NPF_6 0.1 M / THF. Potencial inicial en A y B: -0.8 V, para C: -0.5 V y potenciales de inversión anódica en: A) 0.15 V, B) 0.45 V y C) 0.35 V en presencia de ácido trifluoroacético 10 mM. Se realizaron 25 barridos consecutivos a 50 mV/s. Electrodo de trabajo: C vítreo.

6.2.3.4 Preparación electroquímica de copolímeros.

Un requisito muy importante para la copolimerización electroquímica es que los potenciales de oxidación de ambos monómeros tengan aproximadamente el mismo potencial de oxidación. En la **Figura 16**, en donde se presenta una superposición

del voltamperograma cíclico de la ZnDFP con cada uno de los aminoaromáticos estudiados, es posible observar que únicamente la anilina se oxida en un potencial cercano a la primera onda de oxidación de la ZnDFP (**Figura 16C**).

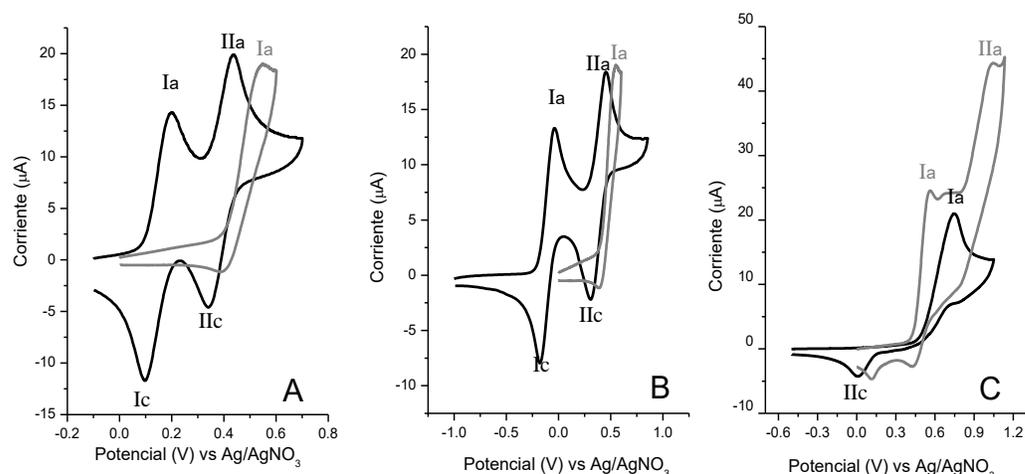


Figura 16. Voltamperogramas cíclicos de: A) bencidina y ZnDFP, B) *p*-feniléndiamina y ZnDFP y C) anilina y ZnDFP 1mM en Bu_4NPF_6 0.1 M en THF, velocidad de barrido: 0.1 V/s. Electrodo de trabajo: C vítreo. ZnDFP (línea gris), compuestos aminoaromáticos (línea negra).

De la **Figura 16** es evidente que la copolimerización de la ZnDFP con bencidina y *p*-feniléndiamina, no es factible, ya que los dos procesos de oxidación de estos monómeros se encuentran a potenciales menos anódicos que el potencial en donde ocurre la formación del radical catión de porfirina (onda **Ia**). Por lo que al aplicar un potencial suficientemente positivo para generar el radical catión de la porfirina no se obtendría el radical catión del compuesto diaminoaromático, sino la forma completamente oxidada, es decir la quinonaimina (**Esquemas 6 y 8**), esto haría imposible lograr el acoplamiento de estas dos unidades monoméricas. Por este motivo, los estudios de copolimerización se enfocaron únicamente a la copolimerización de ZnDFP con anilina.

La copolimerización de ZnDFP con anilina, se realizó por barridos de potencial. Se hicieron dos experimentos en los cuales se varió la concentración de anilina (10 y 2 mM), y se mantuvo constante la concentración de ZnDFP (10 mM). En ambos casos el barrido de potencial se invirtió en 1.2 V, realizando 25 barridos a 50 mV/s. La

Figura 17A muestra el comportamiento voltamperométrico para el experimento en donde se tenían cantidades equimoleculares de anilina y ZnDFP, ambas 10 mM. El aumento gradual en la corriente con cada barrido de potencial, así como la presencia de un nuevo sistema rédox formado por las ondas **IIa'**/ **IIc'** **II d'**, es característico del crecimiento de una película conductora sobre la superficie del electrodo. Es importante mencionar, que durante el experimento se observó la formación de especies solubles de color morado que se difundían del electrodo hacia el seno de la solución, lo que sugiere la formación de dímeros u oligómeros solubles. Cuando se retiró el electrodo se observó solamente una película muy delgada no uniforme, que fácilmente se desprendía del electrodo, debido a que el polímero obtenido es muy soluble en el medio electrolítico. Con el propósito de disminuir la solubilidad del copolímero y lograr depositarlo sobre la superficie del electrodo se realizaron experimentos disminuyendo la concentración de anilina a 2.0 mM. En la **Figura 17B** se observa que bajo estas condiciones, a partir del segundo ciclo se observa también el sistema rédox formado por los picos **IIa'**/ **IIc'**, **II d'**, sin embargo no hay un incremento importante en la corriente en ciclos sucesivos. En este caso no se observó la difusión de especies coloridas hacia el seno de la solución.

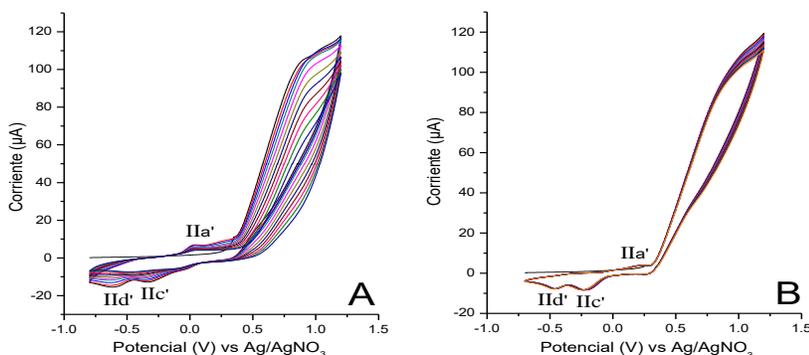


Figura 17. Voltamperogramas cíclicos correspondientes a la copolimerización de ZnDFP 10.0 mM y anilina: A) 10.0 mM y B) 2.0 mM en Bu_4NPF_6 0.1 M / THF. Potencial de inversión anódica en 1.2 V, se realizaron 25 barridos consecutivos a 50 mV/s. Electrodo de trabajo: C vítreo.

Basados en estos experimentos, se decidió obtener el copolímero mediante electrólisis a potencial controlado, utilizando ambos monómeros en una concentración 10 mM. Para el experimento se utilizaron dos placas de platino de 1.0 y 2.0 cm² como electrodo de trabajo y electrodo auxiliar, respectivamente. Se aplicó un potencial fijo de 1.2 V, durante 15 min. En este caso tampoco se depositó el copolímero sobre la placa, aunque si se observó la formación de las especies solubles de color morado oscuro. Con el propósito de transformar toda la materia prima, el experimento se realizó con agitación suave para favorecer la difusión de las especies a la superficie del electrodo. Al final del experimento se evaporó el disolvente, y el residuo obtenido se pasó por una pequeña columna de sílica para eliminar cualquier resto de monómero que hubiese quedado, ya sea anilina o ZnDFP. El copolímero obtenido se caracterizó por espectroscopia UV-visible. En la **Figura 18**, en donde se comparan los espectros correspondientes al polímero de ZnDFP y al copolímero de ZnDFP/anilina, se observa que la banda Soret del copolímero se encuentra más desplazada hacia el rojo que en el caso del polímero, sin embargo las bandas en 277, 434 y 504 nm se desplazaron hacia el azul. Una característica notable del espectro del copolímero es la presencia de la intensa banda de absorción en la región de 250 a 350 nm que confirma la presencia de unidades de anilina en la estructura del polímero.[36]

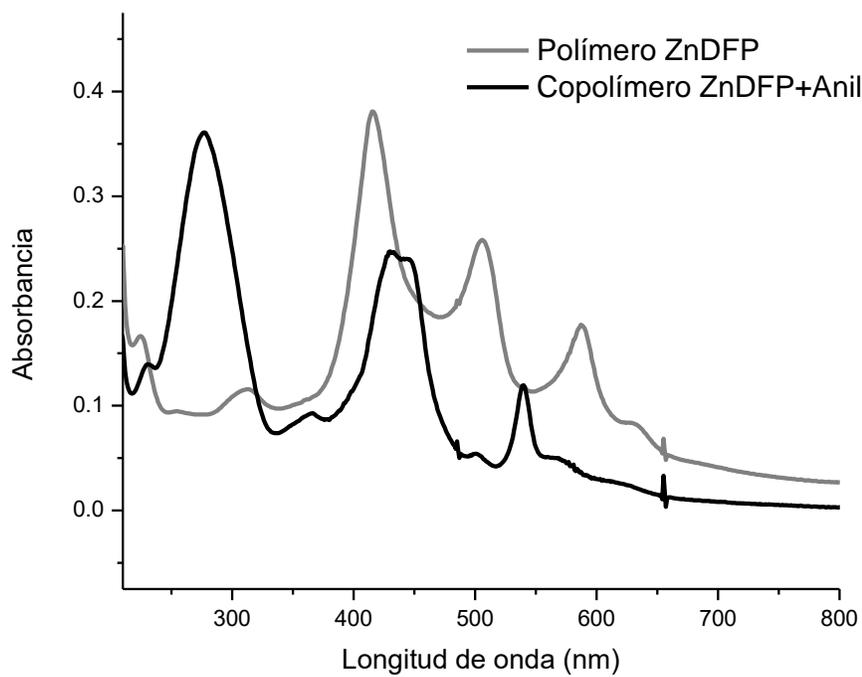


Figura 18. Espectros UV-visible del polímero de ZnDFP y del copolímero de ZnDFP+Anilina.

7. CONCLUSIONES

Se realizó exitosamente la síntesis química de la 5,15-bis-[4-(octiloxi)-fenil]-porfirina (H₂DFP) y su derivado metalado de zinc, la {5,15-bis-[4-(octiloxil)-fenil]porfirinato} de zinc (II) (ZnDFP).

Se caracterizó el comportamiento voltamperométrico de H₂DFP y ZnDFP en tres disolventes: DCM, THF y BCN. Ambas porfirinas mostraron cuatro procesos rédox; dos ondas de oxidación correspondientes a la formación de especies radical catión y dicatión; y dos procesos de reducción, debidos a la formación de especies radical anión y dianión.

El ión metálico de zinc confiere mayor estabilidad a las especies radical catión, además de que modifica de manera significativa la solubilidad de la porfirina. Mientras la H₂DFP presentó baja solubilidad en los tres medios, la ZnDFP presentó muy buena solubilidad, especialmente en THF.

En medio de Bu₄NPF₆ 0.1 M/ THF, bencidina y *p*-feniléndiamina dieron lugar a especies oxidadas relativamente estables, en ambos casos la oxidación ocurrió a potenciales mucho más bajos que la oxidación de la porfirina, por lo que no fue posible utilizarlos para la obtención de copolímeros con la ZnDFP.

Barridos consecutivos en dirección anódica para una solución de anilina 10 mM en Bu₄NPF₆ 0.1 M/ THF dieron evidencia de la formación de un polímero conductor, sin embargo, se observó sólo un crecimiento moderado de las corrientes debidas a la película debido a que en este medio el polímero es muy soluble. El potencial de oxidación correspondiente a la formación del radical catión de anilina es más cercano al potencial de la primera oxidación de la ZnDFP, por lo que es un buen candidato para la copolimerización.

Se logró la electropolimerización de la ZnDFP en el medio de Bu₄NPF₆ 0.1 M/ THF, la espectroscopia UV-vis del polímero obtenido sugiere pequeños oligoméros de porfirina, posiblemente trímeros.

La copolimerización de ZnDFP y anilina aplicando un potencial de oxidación constante resultó en un compuesto soluble en THF, cuyo espectro de absorción muestra el patrón característico de trímeros u oligómeros de porfirina que incorporan en su estructura unidades de anilina.

8. PERSPECTIVAS

Optimizar las condiciones del acoplamiento 2 + 2 de MacDonald entre el 4-(octiloxi)-benzaldehído y el 2,2'-dipirrometano con el propósito de incrementar el rendimiento de la 5,15-bis-[4-(octiloxi)-fenil]-porfirina (H₂DFP).

Optimizar las condiciones experimentales para la electrosíntesis del polímero (ZnDFP) y el copolímero (ZnDFP/anilina) y obtenerlos en mayor cantidad con el fin de caracterizarlos por otras técnicas; así como probarlos en la fabricación de sistemas supramoleculares, i.e materiales de nanocarbono, para la creación de sistemas con propiedades de transferencia de carga. También se propone investigar otros monómeros que puedan utilizarse para su copolimerización con la porfirina ZnDFP.

9. REFERENCIAS

- [1] L. R. Milgrom, "In Black and White The Colours of Life — An Introduction to the Chemistry of Porphyrins and Related Compounds," Oxford Univ. Press, **1997** pp. 1–85.
- [2] K. M. Kadish, K. M. Smith, and R. Guilard, "The Porphyrin Handbook: Synthesis and Organic Chemistry, Volumen 1," Academic press, **1999**, pp. 1–15.
- [3] D. M. Wallace, S. H. Leung, M. Senge, and K. M. Smith, "Rational Tetraarylporphyrin Syntheses: Tetraarylporphyrins from the MacDonald Route," *J. Org. Chem.*, **1993**, vol. 58, no. 25, pp. 7245–7257.
- [4] K. M. Kadish, K. M. Smith, and R. Guilard, "The Porphyrin Handbook: Electron Transfer, Volumen 8," Academic press, **2000**, pp. 8–25.
- [5] K. M. Kadish and E. Van Caemelbecke, "Electrochemistry of Porphyrins and Related Macrocycles," *J. Solid State Electrochem.*, **2003**, vol. 7, pp. 254–258.
- [6] G. L. W. Potter, R.N. Young, "Light-Induced Simultaneous Photooxidation and Photoreduction of Zinc Tetraphenylporphyrin Radical Cation," *J. Am. Chem. Soc. Commun.*, **1980**, vol. 102, no. 7, pp. 2471–2473.
- [7] T. F. Otero, "Polímeros Conductores: Síntesis, Propiedades y Aplicaciones Electroquímicas," *Rev. Iberoam. Polímeros*, **2003**, vol. 4, no. 4, pp. 1–32.
- [8] A. Baeza, "Polímeros Conductores Inteligentes.," Fac. Química, UNAM, **2000**, pp. 1–15.
- [9] K. Susumu, T. Shimidzu, K. Tanaka, and H. Segawa, "Synthesis of Novel Porphyrin Arrays Directly-Linked Through the *meso*- Carbons," *Tetrahedron Lett.*, **1996**, vol. 37, no. 46, pp. 8399–8402.
- [10] Z. Huo, J. P. Gisselbrecht, R. Farha, M. Goldmann, E. Saint-Aman, C.

- Bucher, and L. Ruhlmann, "Alternating Electro-Copolymerization of Zinc- β -Octaethylporphyrin with a Flexible Bipyridinium," *Electrochim. Acta*, **2014**, vol. 122, pp. 108–117.
- [11] B. H. . Moura, R. H. . Assis, P. I. B. . Franco, N. R. Antoniosi Filho, and D. Rabelo, "Synthesis and Characterization of Composites Based on Polyaniline and Styrene-Divinylbenzene Copolymer using Benzoyl Peroxide as Oxidant Agent," *React. Funct. Polym.*, **2013**, vol. 73, no. 9, pp. 1255–1261.
- [12] A. Adenier, M. M. Chehimi, I. Gallardo, and J. Pinson, "Electrochemical Oxidation of Aliphatic Amines and Their Attachment to Carbon and Metal Surfaces," *Langmuir*, **2004**, vol. 20, no. 19, pp. 8243–8253.
- [13] H. Restrepo, J. Cervera, and B. Hoyos, "Poly-Aniline Synthesis by Electrochemical Oxidation," *Dyna*, **2005**, vol. 72, pp. 57–63.
- [14] J. Stejskal, P. Kratochvil, and M. Spíriková, "Accelerating Effect of some Cation Radicals on the Polymerization of Aniline," *Polymer*, **1995**, vol. 36, no. 21, pp. 4135–4140.
- [15] C. H. Yang and T. C. Wen, "Electrochemical Copolymerization of Aniline and *p*-Phenylenediamine on IrO₂-Coated Titanium Electrode," *J. Appl. Electrochem.*, **1994**, vol. 24, no. 2, pp. 166–178.
- [16] M. Rani, R. Ramachandran, and S. Kabilan, "A Facile Synthesis and Characterization of Semiconducting *p*-Phenylenediamine-Aniline Copolymer," *Synth. Met.*, **2010**, vol. 160, no. 7–8, pp. 678–684.
- [17] L. A. Clare, L. E. Rojas-sligh, S. M. Maciejewski, K. Kangas, E. Jessica, L. J. Deiner, A. Cooksy, and D. K. Smith, "The Effect of H-bonding and Proton Transfer on the Voltammetry of 2,3,5,6-Tetramethyl-*p*-phenylenediamine in Acetonitrile. An Unexpectedly Complex Mechanism for a Simple Redox Couple," *J. Phys. Chem. C. Nanomater Interfaces.*, **2015**, vol. 114, no. 19, pp. 8938–8949.

- [18] I. Amer, T. Mokrani, L. Jewell, D. A. Young, and H. C. M. Vosloo, "Synthesis and Characterization of Sulfonated Poly(*p*-phenylenediamine) Prepared by Different Procedures," *Polymer.*, **2015**, vol. 66, pp. 230–239.
- [19] S. M. Sayyah, S. S. A. El-Rehim, M. M. El-Deeb, S. M. Kamal, and R. E. Azooz, "Electropolymerization of *p*-Phenylenediamine on Pt-Electrode from Aqueous Acidic Solution: Kinetics, Mechanism, Electrochemical Studies, and Characterization of the Polymer Obtained," *J. Appl. Polym. Sci.*, **2010**, vol. 117, no. 2, pp. 943–952.
- [20] C. Chang, W. Chen, T. Wen, and A. Gopalan, "Electrochemical and Spectroelectrochemical Studies on Copolymerization of Diphenylamine with 2, 5-Diaminobenzenesulfonic Acid," *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, pp. 298–305.
- [21] M. Hmadeh, H. Traboulsi, M. Elhabiri, P. Braunstein, A. Albrecht-gary, and O. Siri, "Synthesis , Characterization and Photophysical Properties of Benzidine-Based Compounds," *Tetrahedron*, **2008**, vol. 64, pp. 6522–6529.
- [22] F. D'Eramo, J. J. Silber, and L. Sereno, "Preparation and Electrochemical Behavior of Conducting Films Obtained by Electropolymerization of Benzidine in Aqueous Media," *J. Electroanal. Chem.*, **1995**, vol. 382, pp. 85–95.
- [23] J. K. Laha, S. Dhanalekshmi, M. Taniguchi, A. Ambroise, and J. S. Lindsey, "A Scalable Synthesis of *Meso*-Substituted Dipyrromethanes," *Org. Process Res. y Dev.*, **2003**, vol. 7, no. 6, pp. 799–812.
- [24] N. Xiang, Y. Liu, W. Zhou, H. Huang, and X. Guo, "Synthesis and Characterization of Porphyrin-Terthiophene and Oligothiophene π -Conjugated Copolymers for Polymer Solar Cells," *Eur. Polym. J.*, **2010**, vol. 46, pp. 1084–1092.
- [25] M. J. Plater and G. Bourhill, "A New Synthetic Route to Donor - Acceptor Porphyrins," *Tetrahedron*, **2002**, vol. 58, pp. 2405–2413.

-
- [26] H. Castro, "Tesis: Diseño y Síntesis de Porfirinas Trans-A2B2 con Conjugación Extendida Utilizando Unidades Etilil-Pireno y Etilil-Carbazol.," México: Facultad de Química, UNAM, **2015**.
- [27] E. Galván-Miranda, "Tesis: Caracterización Electroquímica y espectroscópica de sistemas dendriméricos porfirina-pireno," México: Facultad de Química, UNAM, **2012**.
- [28] E. Galván-Miranda, G. Zaragoza-Galán, E. Rivera, M. Aguilar-Martínez, and N. A. Macías-Ruvalcaba, "Electrochemical and Spectroelectrochemical Study of A4 and A2B2 Pyrene Dendronized Porphyrins," *Electrochim. Acta*, **2014**, vol. 148, pp. 266–275.
- [29] C. Inisan, J.-Y. Saillard, R. Guilard, A. Tabard, and Y. Le Mest, "Electrooxidation of Porphyrin Free Bases : Fate of the π -Cation Radical," *New J. Chem.*, **1998**, vol. 8, no. 22, pp. 823–830.
- [30] C. Paul-roth, "Selective Anodic Preparation of 1D or 2D Electroactive Deposits from 5 , 15-bis- (9H-fluoren-2-yl) -10 , 20-diphenyl porphyrins," *J. Electroanal. Chem.*, **2007**, vol. 606, pp. 103–116.
- [31] C. Lin, M. Fang, and S. Cheng, "Substituent and Axial Ligand Effects on the Electrochemistry of Zinc Porphyrins," *J. Electroanal. Chem.*, **2002**, vol. 531, pp. 155–162.
- [32] P. Juárez, "Tesis: Síntesis y Estudio Comparativo del Comportamiento Electroquímico de Películas de Polianilina y Polianilina-Nanotubos de Carbono," México: Facultad de Química, UNAM, **2012**.
- [33] A. Maleki and D. Nematollahi, "Mechanism Diversity in Anodic Oxidation of N , N -dimethyl- *p* -phenylene- diamine by Varying pH," *J. Electroanal. Chem.*, **2013**, vol. 704, pp. 75–79.
- [34] V. Kertesz, H. T. Deng, K. G. Asano, R. L. Hettich, and G. J. Van Berkel, "N-phenyl-1,4-phenylenediamine and Benzidine Oxidation Products Identified Using On-line Electrochemistry/Electrospray Fourier Transform Mass

- Spectrometry,” *Electroanalysis*, **2002**, vol. 14, no. 14, pp. 1027–1030.
- [35] S. Terje A. and R. John R., “Conjugated Polymers; Theory, Synthesis and Characterization,” in *Handbook of Conducting Polymers*, 2nd ed., CRC Press, **1998**, pp. 472–473.
- [36] G. B. V. S. Lakshmi, A. Dhillon, A. M. Siddiqui, M. Zulfequar, and D. K. Avasthi, “RF-Plasma Polymerization and Characterization of Polyaniline,” *Eur. Polym. J.*, **2009**, vol. 45, no. 10, pp. 2873–2877.