



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

EVIDENCIA ELECTROQUÍMICA DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE
TETRAFENILPORFIRINA DIÁCIDO EN LA REDUCCIÓN DE PROTONES EN
MEDIO DE BENZONITRILO.

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. HIRAM MANUEL CASTRO CRUZ

TUTORA: Dra. NORMA ANGÉLICA MACÍAS RUVALCABA
FACULTAD DE QUÍMICA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CIUDAD DE MÉXICO, JUNIO DE 2017.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**EVIDENCIA ELECTROQUÍMICA DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA
DE TETRAFENILPORFIRINA DIÁCIDO EN LA REDUCCIÓN DE
PROTONES EN MEDIO DE BENZONITRILO.**

**TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. HIRAM MANUEL CASTRO CRUZ



Ciudad de México, junio de 2017.

JURADO ASIGNADO.

Presidente	Dr. José de Jesús García Valdés	Facultad de Química, UNAM
Vocal	Dra. María Teresa Ramírez Silva	UAM-Iztapalapa
Vocal	Dr. Pedro Roquero Tejeda	Facultad de Química, UNAM
Vocal	Dr. Julio César Aguilar Cordero	Facultad de Química, UNAM
Secretario	Dra. Ana Sofía Varela Gasque	Instituto de Química, UNAM

El proyecto se realizó en el Laboratorio de Electroquímica Molecular, 4-F Anexo, Edificio A, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

Asesora

Dra. Norma Angélica Macías Ruvalcaba

Sustentante

Hiram Manuel Castro Cruz

AGRADECIMIENTOS.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, a la Facultad de Química y al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas por contribuir a mi formación profesional.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para mis estudios de Maestría (no. de becario 694437).

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

A la Dra. Norma Angélica Macías Ruvalcaba, por su conocimiento y paciencia durante el trabajo, y por su empatía y ayuda durante mi estancia en la maestría.

Al Dr. Norberto Farfán García y al Dr. Héctor García Ortega por haber proporcionado los compuestos analizados en este proyecto.

Al Dr. José de Jesús García Valdés, Dra. María Teresa Ramírez Silva, Dr. Pedro Roquero Tejeda, Dr. Julio César Aguilar Cordero y la Dra. Ana Sofía Varela Gasque, miembros del Jurado, por la revisión de la tesis y las aportaciones dadas para enriquecer su contenido.

A la Dra. Martha, a mis compañeros del 4F-anexo: Elizabeth, Leslie, Sidney y Julio, así como a los ex-integrantes Enrique y Frida; también a Ali y Anayeli, a Rosario, Oswaldo, Mary, Caro y Joel y a la familia de las Flores: Octavio, Ulrich, David, Abraham, Carlos, Janine y Eric por su amistad, comprensión y apoyo en los momentos difíciles.

A mi madre y hermanos, para que les dé confianza de cara al futuro.

A mi padre para que aprenda de sus errores y corrija el rumbo.

ÍNDICE

LISTA DE ABREVIATURAS.....	I
RESUMEN.	III
1. INTRODUCCIÓN.	1
2. ANTECEDENTES.	4
2.1 Características estructurales y propiedades fisicoquímicas de las porfirinas. 4	
2.1.1 Rayos X.	6
2.1.2 Resonancia Magnética Nuclear de protón ¹ H.	10
2.1.3 Espectroscopia UV-visible.	12
2.1.4 Reactividad.	14
2.1.5 Reducción electroquímica de porfirinas base libre y metaladas.	14
2.2 Protonación de porfirinas.	18
2.2.1 Rayos X de porfirinas diprotonadas.	19
2.2.2 Espectroscopia UV-visible de porfirinas diprotonadas.	20
2.2.3 Efecto de la protonación en la reducción electroquímica de porfirinas. .	21
3. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS.....	27
4. SECCIÓN EXPERIMENTAL.	29
4.1 Reactivos y disolventes.	29
4.2 Equipos y materiales.	30
4.3 Caracterización electroquímica.	30
4.3.1 Voltamperometría cíclica.	30
4.3.2 Coulombimetría a potencial controlado.	32
4.4 Caracterización espectrofotométrica.	34

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	35
5.1 Caracterización voltamperométrica de H ₂ TPP en medio aprótico de benzonitrilo.....	35
5.2 Caracterización de H ₄ TPP ²⁺ en medio de benzonitrilo.....	36
5.2.1 Espectroscopia UV-vis. Determinación de la constante de formación de H ₄ TPP ²⁺	37
5.2.2 Comportamiento voltamperométrico de H ₄ TPP ²⁺	39
5.2.3 Reversibilidad química de la reacción de protonación de H ₂ TPP.....	44
5.3 Caracterización electroquímica de H ₄ TPP ²⁺ en presencia de HClO ₄	46
5.3.1 Comportamiento voltamperométrico de H ₄ TPP ²⁺ con adición de HClO ₄	46
5.3.2 Coulombimetría a potencial controlado de H ₄ TPP ²⁺	53
5.3.2.1 Coulombimetría a potencial controlado de H ₄ TPP ²⁺ en benzonitrilo...53	
5.3.2.2 Coulombimetría a potencial controlado de H ₄ TPP ²⁺ con 1.0 equivalente de HClO ₄	60
5.3.2.3 Coulombimetría a potencial controlado de H ₄ TPP ²⁺ con 2.0 equivalentes de HClO ₄	66
6. CONCLUSIONES.....	69
7. PERSPECTIVAS.....	70
8. BIBLIOGRAFÍA.....	71
ANEXO A. Figuras adicionales.....	A

LISTA DE ABREVIATURAS.

ΔE_p	Diferencia de potencial de picos
A	Absorbancia
Å	Angstrom
Bu ₄ NCIO ₄	Perclorato de tetrabutilamonio
Bu ₄ NOH	Hidróxido de tetrabutilamonio
C _{fenilo}	Carbono del sustituyente fenilo unido a la posición <i>meso</i> - de la porfirina
C _{meso}	Carbono en la posición <i>meso</i> -
C _α	Carbono en la posición alfa-
C _β	Carbono en la posición beta-
DCM	Diclorometano
DH	Donador de protón
DMF	N,N-Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DN	Número de donador de Gutmann
e ⁻	Electrón
E _{1/2}	Potencial de media onda
E _{pa}	Potencial de pico anódico
E _{pc}	Potencial de pico catódico
E _λ	Potencial de inversión
F	Constante de Faraday
F _{C⁺⁰}	Par ferricinio / ferroceno
H ₂ TPP o TPP	<i>meso</i> -tetrafenilporfirina base libre
H ₂ TPP ^{•-}	<i>meso</i> -tetrafenilporfirina radical anión
H ₂ TPP ²⁻	<i>meso</i> -tetrafenilporfirina dianión
H ₃ TPFH	Florina desprotonada
H ₄ TPFH ⁺	Florina catión
H ₄ TPFH [•]	Florina radical neutro
H ₄ TPP	Isoflorina
H ₄ TPP ^{•-}	Isoflorina radical anión

LISTA DE ABREVIATURAS.

H ₄ TPP ^{•+}	<i>meso</i> -tetrafenilporfirina radical catión
H ₄ TPP ²⁺	<i>meso</i> -tetrafenilporfirina diácido
HClO ₄	Ácido perclórico
H _{<i>meso</i>}	Hidrógeno en la posición <i>meso</i> - de la porfirina
HOMO	Orbital Molecular más Alto Ocupado (Highest Occupied Molecular Orbital)
H _{<i>orto</i>}	Hidrógeno en la posición <i>orto</i> - del sustituyente fenilo en la porfirina
H _β	Hidrógeno en la posición beta de la porfirina
<i>l</i>	Longitud de paso óptico
LUMO	Orbital Molecular más Bajo no Ocupado (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
<i>n</i>	Número de electrones
N ₀	Cantidad de sustancia (mol)
PhCN	Benzonitrilo
pKa	Logaritmo negativo de la constante de disociación de un ácido
Q	Carga eléctrica
RMN- ¹ H	Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno.
SCE	Electrodo de Calomel Saturado (pos sus siglas en inglés)
SEA	Sustitución Electrofílica Aromática
TFA	Ácido trifluoroacético
V	Volt
β ₂	Constante de formación de la porfirina diácido
δ	Desplazamiento químico
λ	Longitud de onda

RESUMEN.

En este trabajo se estudió el comportamiento electroquímico de la tetrafenilporfirina diprotonada H_4TPP^{2+} en medio electrolítico de perclorato de tetrabutilamonio Bu_4NClO_4 0.1 M/ benzonitrilo. La H_4TPP^{2+} se obtuvo por adición de 2.0 equivalentes de $HClO_4$ a la *meso*-tetrafenilporfirina (H_2TPP). El estudio voltamperométrico evidenció que H_4TPP^{2+} se reduce en dos procesos reversibles de un electrón, con potenciales de media onda muy cercanos entre sí, y que corresponden a la formación de las especies porfirina catión radical $H_4TPP^{•+}$, e isoflorina H_4TPP . En presencia de equivalentes adicionales de $HClO_4$, la isoflorina H_4TPP se protona en una de las posiciones *meso*- produciendo la florina catión H_4TPFH^+ , que es también electroactiva y presenta procesos tanto de oxidación como de reducción. Se demostró que la adición de 0.5 a 2.0 equivalentes de H^+ a disoluciones de H_4TPP^{2+} , provoca un incremento en la corriente de los procesos de reducción de H_4TPP^{2+} , con la simultánea pérdida de reversibilidad del sistema redox. Este comportamiento se explicó debido a que el protón de la posición *meso*- de H_4TPFH^+ reacciona con los protones libres, produciendo H_2 y regenerando la porfirina dicatión H_4TPP^{2+} . Experimentos de coulombimetría al potencial del segundo proceso de H_4TPP^{2+} pusieron de manifiesto que en escalas de tiempo mayores a las de voltamperometría, la isoflorina H_4TPP no es estable, y se protona con la formación de florina catión H_4TPFH^+ . Se demostró que en medios que no contienen protones libres en exceso, la fuente de protones es la misma porfirina dicatión H_4TPP^{2+} . La formación de H_4TPFH^+ en la disolución electroreducida se hizo manifiesta tanto en voltamperometría cíclica, a través de sus procesos de oxidación y reducción, como en espectroscopia de absorción UV-visible, mediante la observación de sus bandas características en 460 nm y 773 nm. Experimentos de electrooxidación de disoluciones conteniendo florina catión H_4TPFH^+ permitieron demostrar la regeneración electroquímica de H_4TPP^{2+} , lo que puso en evidencia que la florina catión es la especie catalítica en el proceso de producción de H_2 .

1. INTRODUCCIÓN.

Debido a que en la naturaleza las porfirinas cumplen importantes funciones, incluyendo el transporte de moléculas de oxígeno en la sangre y procesos de conversión de energía que involucran, entre otros, captación de luz solar y reacciones de transferencia de energía y de carga; existe abundante literatura correspondiente al estudio de las propiedades fotofísicas y electroquímicas de estos compuestos. Por sus interesantes propiedades fisicoquímicas, una cantidad importante de la investigación en esta área se ha enfocado también a la investigación de las posibles aplicaciones de las porfirinas en áreas tales como: catálisis, fotocatalisis, celdas solares, sensores, entre otros [1–4]. Puesto que las porfirinas biológicamente activas corresponden a porfirinas metaladas, *e. g.* clorofila y hemoglobina, macrociclos porfirínicos conteniendo magnesio y hierro, respectivamente, las porfirinas metaladas son las que han recibido mayor atención de la comunidad científica.

Se ha descrito que la reducción electroquímica de porfirinas metaladas con Co(II) [5], Fe(III) [6] o Rh(III) [7] catalizan la evolución de H₂ a partir de la reducción electroquímica de protones, ya sea en medios acuosos o no acuosos, tales como DMF o DMSO. El mecanismo de electrocatálisis se ha atribuido a la reducción del centro metálico a estados de oxidación más bajos que el inicial, y que permitan la formación de hidruros metálicos M-H, los que en un subsiguiente paso reaccionan, ya sea con los protones en exceso, o con ellos mismos para producir H₂. Recientemente, dos grupos de investigación, Benniston [8] y Nocera [9–13] han sugerido que la florina, producida por la reducción de dos electrones del anillo porfirínico y protonación en la posición *meso*-, podría ser la especie catalítica para la producción de H₂ gracias a una combinación de estudios experimentales y cálculos teóricos de porfirinas metaladas con Cu(II), Pd(II) y Ni(II). No es claro el papel que juega el metal central en el anillo de porfirina, pero si la florina es la especie electrocatalítica, entonces es posible que las porfirinas no metaladas presenten también actividad catalítica para la reducción de protones. Con el propósito de demostrar esto, en el presente trabajo se efectuaron diferentes

1. INTRODUCCIÓN.

experimentos enfocados a determinar si la *meso*-tetrafenilporfirina base libre posee actividad electrocatalítica para la reducción de H^+ en medio de benzonitrilo.

Inicialmente, mediante espectroscopia UV-visible se puso de manifiesto que la adición de $HClO_4$ a disoluciones de H_2TPP en benzonitrilo conduce a la formación de porfirina diprotonada H_4TPP^{2+} . Posteriormente, a través de experimentos de voltamperometría cíclica se demostró que H_4TPP^{2+} se reduce en dos procesos consecutivos reversibles de un electrón, correspondientes a la formación de porfirina radical catión $H_4TPP^{\bullet+}$ e isoflorina H_4TPP . En la escala de tiempo de la voltamperometría, H_4TPP mostró ser estable; sin embargo, en experimentos de coulombimetría a potencial controlado, no se obtiene la isoflorina H_4TPP , sino florina catión H_4TPFH^+ , que corresponde a la forma protonada de H_4TPP . Es importante mencionar, que debido a que la protonación ocurre en la posición *meso*- del anillo porfirínico, la formación de florina catión H_4TPFH^+ rompe con la aromaticidad del anillo. La existencia de H_4TPFH^+ en la disolución electroreducida se demostró a través de experimentos de voltamperometría y espectroscopia UV-visible.

Experimentos voltamperométricos de H_4TPP^{2+} en presencia de cantidades crecientes de $HClO_4$ revelaron que cuando hay protones libres en la disolución, la protonación de H_4TPP ocurre en la escala de tiempo de la voltamperometría, que se puso de manifiesto a través de la aparición de los procesos de oxidación y reducción de florina catión H_4TPFH^+ . Adicionalmente, en este trabajo se demuestra que la adición de cantidades crecientes de ácido provoca un incremento en la corriente de los dos procesos de reducción de H_4TPP^{2+} que sugiere la presencia de un proceso catalítico en el que se regenera la porfirina diprotonada. Con base en lo propuesto por Benniston y Nocera, se planteó que el incremento se debe a que la reacción de florina catión H_4TPFH^+ con los protones libres produce hidrógeno con regeneración de la porfirina diprotonada, de acuerdo a la reacción: $H_4TPFH^+ + H^+ \rightarrow H_4TPP^{2+} + H_{2(g)}$; en donde la fuerza motriz es la re-aromatización del sistema conjugado de la porfirina. De esta manera, los resultados que se presentan en este trabajo apoyan la hipótesis de que las especies de florina son los intermediarios clave en la reacción de producción de hidrógeno.

Se cree que los resultados presentados en este trabajo son clave para el desarrollo de nuevos catalizadores que permitan la producción de H_2 en procesos de bajo

1. INTRODUCCIÓN.

costo energético, ya que el H₂ se está convirtiendo en el combustible del futuro. Sin embargo, en la actualidad la producción de hidrógeno tiene aún varios inconvenientes, como su producción a partir de combustibles fósiles (gas natural, petróleo), o procesos de electrólisis que involucran altos costos energéticos, mediante el uso de catalizadores poco abundantes y costosos como el platino.

2. ANTECEDENTES.

2.1 Características estructurales y propiedades fisicoquímicas de las porfirinas.

Las porfirinas son compuestos heterocíclicos altamente coloridos que se componen de cuatro unidades pirrólicas unidas a través de puentes de metino (Fig. 1). De acuerdo con la nomenclatura de Fischer [14, 15], se denominan α a los carbonos que están contiguos al nitrógeno pirrólico, β a los del siguiente carbono, y *meso*- a los carbonos del puente metino.

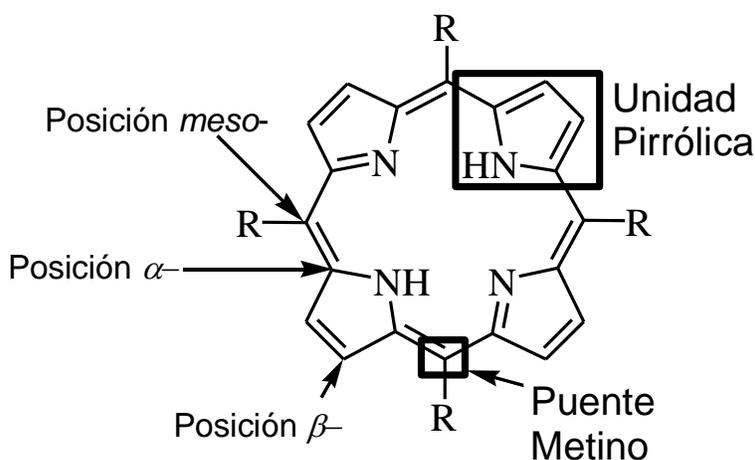


Fig. 1. Estructura de una porfirina *meso*-sustituida

Alternativamente, el esqueleto base de la porfirina puede describirse como un macrociclo compuesto por 20 átomos de carbono periféricos unidos entre sí con 4 átomos de nitrógeno en su interior (Fig. 2a). Todos los átomos de carbono del macrociclo poseen hibridación sp^2 , y en cuanto a los nitrógenos, existen dos clases [14]: dos tipo pirrolina (Fig. 2b; anillos A y C) con hibridación sp^2 que tienen su par electrónico libre dirigido al interior del anillo y en el plano de éste; y dos tipo pirrólico (Fig. 2b; anillos B y D), que tienen una hibridación mayoritariamente de carácter sp^2 y un par libre de electrones ubicado en un orbital con alto carácter p.

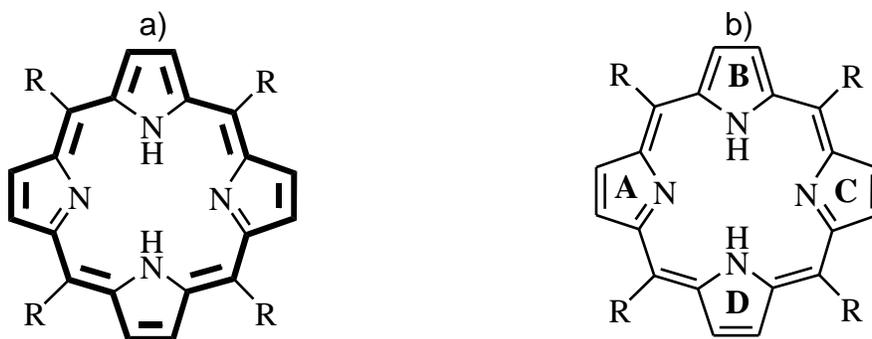


Fig. 2. a) Estructura de la porfirina resaltando el macrociclo de 20 átomos de carbono; y b) los diferentes tipos de anillo: pirrolina (A y C) y pirrólico (B y D).

La hibridación sp^2 de los carbonos y nitrógenos promueve que el anillo presente aromaticidad por conjugación de enlaces dobles y sencillos. En la Fig. 3 se observa que el anillo de porfirina contiene 11 dobles enlaces conjugados, correspondientes a 22 electrones π ; que cumplen con la regla de aromaticidad de Hückel de $4n+2$, para $n = 5$. Sin embargo, con base en el comportamiento de RMN- 1H , que presenta gran analogía con el del [18]-anuleno [16], se ha establecido que solamente 9 de los 11 dobles enlaces participan en el sistema conjugado. Adicionalmente, a través de estudios de rayos X, se ha determinado que los dos dobles enlaces C_{β} - C_{β} de los anillos de pirrolina, no participan en la conjugación; lo que da como resultado un sistema conjugado de 18 electrones π , similar al del [18]-anuleno (Fig. 3). Este modelo de conjugación permite entender porque las clorinas y bacterioclorinas, teniendo uno o dos anillos de pirrol reducidos, respectivamente (Fig. 4), conservan propiedades fisicoquímicas similares a la de la porfirina.

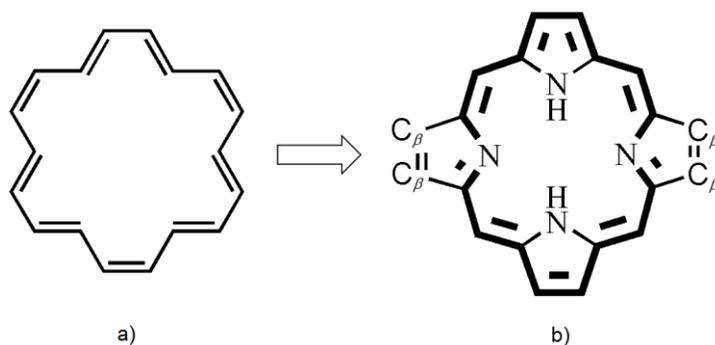


Fig. 3. Estructuras de: a) [18]-anuleno y b) porfirina, resaltando el sistema conjugado equivalente al [18]-anuleno [16].

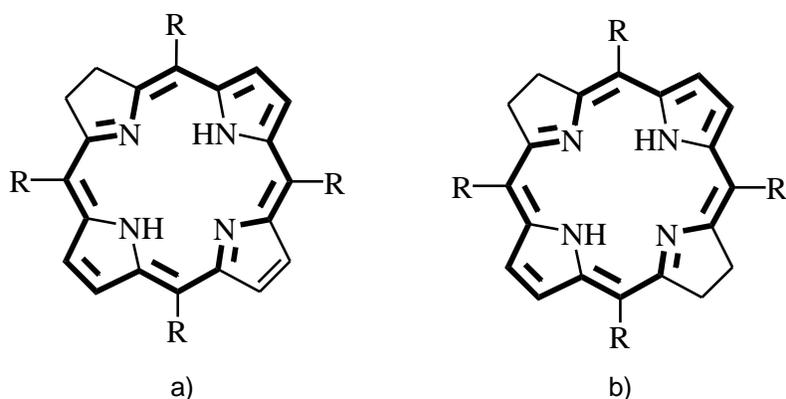
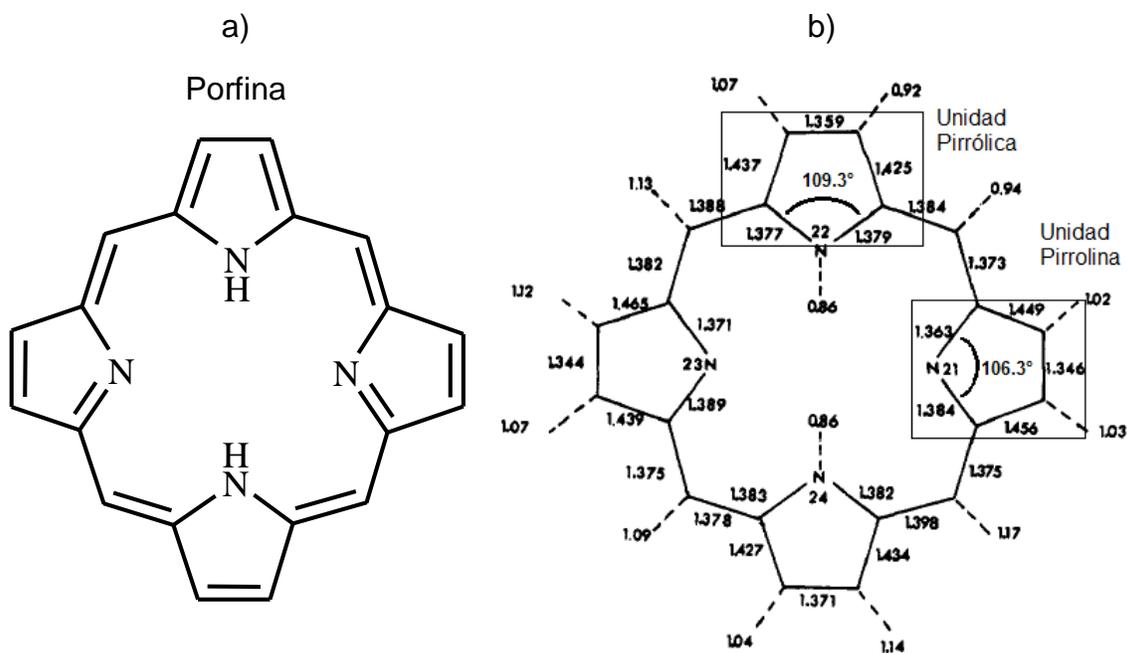


Fig. 4. Estructura química de: a) clorina y b) bacterioclorina. El contorno remarcado con líneas oscuras es equivalente al sistema π -conjugado del [18]-anuleno.

2.1.1 Rayos X.

El análisis de los elementos de simetría de la estructura de Lewis de la porfina (porfirina sin sustituyentes en las posiciones *meso*- y/o β -; Fig. 5a), es consistente con un grupo puntual D_{2h} . Sin embargo, la estructura de rayos X (Fig. 5b) muestra que, debido a diferencias en la geometría de las entidades pirrónicas, su grupo puntual de simetría es C_{2v} [17].

Las diferencias en la geometría de los dos distintos tipos de anillos: pirrónico y pirrolina; se han atribuido a la localización de los hidrógenos pirrónicos en nitrógenos opuestos. En donde para acomodar los hidrógenos en el interior de la porfirina, las longitudes de enlace de las unidades pirrónicas cambian respecto a las de las unidades de pirrolina. También, para lograr la planaridad de los hidrógenos pirrónicos con el resto del macrociclo porfirínico, el ángulo que forman los enlaces C_{α} -NH- C_{α} (109.3°) incrementa respecto a los enlaces de la unidad de pirrolina adyacente C_{α} -N- C_{α} (106.3°) (Fig. 5b). Otros trabajos previos, sin embargo, han encontrado que los hidrógenos se encuentran distribuidos en todos los nitrógenos, lo que sugiere que las cuatro unidades pirrónicas son equivalentes [18].



A diferencia del benceno, que es el sistema aromático por excelencia y posee todos sus enlaces de igual longitud (1.39 Å - orden de enlace de 1.5), en la porfina las distancias de enlace no son iguales. Pero todas ellas presentan valores intermedios entre los valores característicos para enlaces sencillos tipo σ (1.54 Å) y los enlaces dobles tipo π (1.34 Å); esto revela que existe una conjugación de electrones π en el macrociclo.

Por otra parte, la recristalización de la *meso*-tetrafenilporfirina (H₂TPP) ha resultado en dos diferentes tipos de empaquetamiento: tetragonal [19] y triclinico [20]. Ambas estructuras tienen el mismo ordenamiento de átomos, pero el empaquetamiento tetragonal muestra que el anillo porfirínico no es plano, sino que posee una pequeña distorsión de tipo *ruffled* (rizado), que se distingue por dejar las posiciones *meso*-arriba o debajo del plano alternadamente (Fig. 6a); esta estructura tampoco diferencia entre los dos tipos de pirrol, ya que los hidrógenos internos están repartidos en el centro del anillo, por lo que las longitudes de enlace de las unidades pirrónicas son equivalentes.

En cambio, el empaquetamiento triclinico presenta una estructura prácticamente plana (Fig. 6b), que sí distingue los dos tipos de unidades pirrónicas debido a la

2. ANTECEDENTES.

ubicación fija de los -H en dos N opuestos, que provoca pequeñas diferencias en las longitudes de enlace entre los anillos pirrólicos y pirrolina. Las razones de la diferenciación son similares a las que se explican para la estructura de la porfina.

La diferencia en la estructura obtenida entre estos dos tipos de empaquetamientos se apoya en la disimilitud del tipo de interacción entre las moléculas de porfirina presentes en la celda unitaria; que son causadas por la forma en que se encuentra el sustituyente fenilo de las posiciones *meso*- de una molécula sobre otra, y por la flexibilidad del anillo, que permite diferentes acomodos en el espacio de la celda [21].

La importancia de la obtención de la estructura de la H₂TPP radica en que los sustituyentes fenilo unidos a la posición *meso*- se encuentran rotados de 60° a 80° del plano del anillo porfirínico, dependiendo del empaquetamiento, 60° en el triclinico (Fig. 6b); y la longitud de enlace entre el C_{fenilo}-C_{meso} es casi idéntica a un enlace σ (150.4 pm), lo que implica que no hay conjugación entre los sistemas fenilo y porfirina [20]. Esto se explica por el impedimento estérico que se genera entre los H-*orto* del fenilo y los H- β de la porfirina, si el fenilo estuviera coplanar con el anillo.

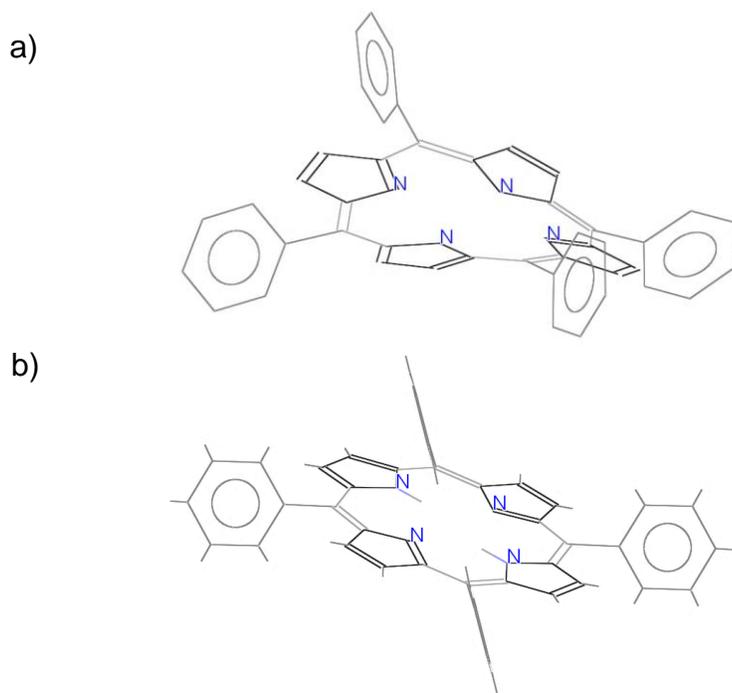


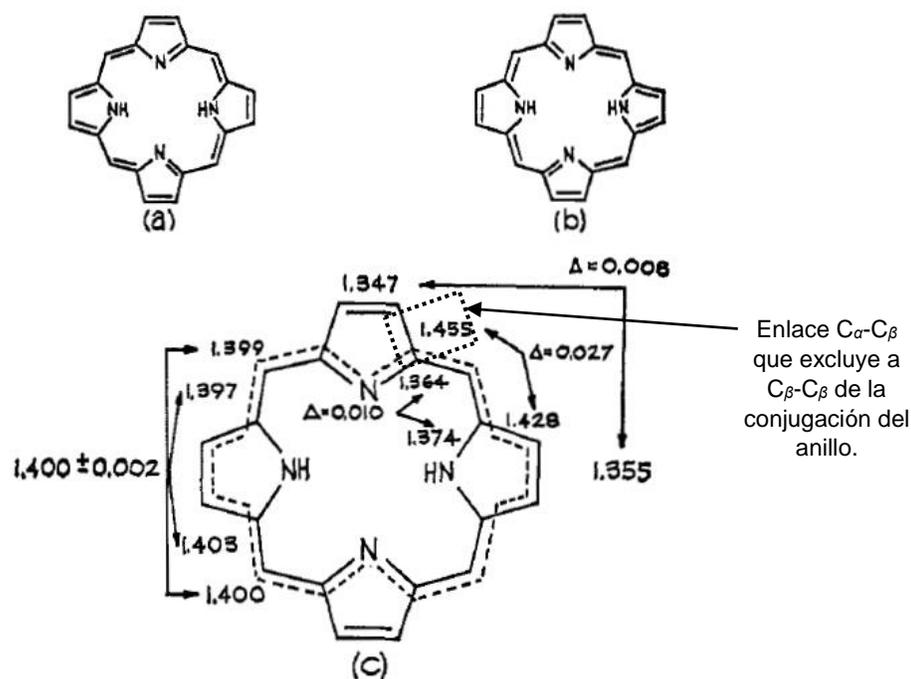
Fig. 6. Estructuras obtenidas a partir de rayos X de H₂TPP: a) *ruffled* [19], que tiene las posiciones *meso*- de frente arriba y abajo del plano y b) *planar* [20], donde los grupos fenilos se encuentran perpendiculares al plano del anillo porfirínico.

2. ANTECEDENTES.

El análisis de la estructura de rayos X de H₂TPP es consistente con los estudios de RMN-¹H [16] que indican que solamente 9 de los 11 enlaces π participan en el sistema resonante de la porfirina [20]. En la Tabla 1 se resaltan en *cursiva* las longitudes de enlace de los grupos de átomos que participan en el sistema conjugado; donde se puede notar que aquéllos que están involucrados en la vía conjugada tienen menor longitud que los que no participan. La exclusión de la conjugación de los dobles enlaces de los anillos de pirrolina, se hace manifiesta: primero, en que la longitud del enlace C _{α} -C _{β} es mayor para el anillo de pirrolina que para el anillo pirrólico; y segundo, en que la unión C _{β} -C _{β} del anillo pirrolina presenta distancias de unión que coinciden con las de los dobles enlaces aislados. Los resultados de este análisis se esquematizan en la Fig. 7, en donde la estructura de rayos X de H₂TPP corresponde a una combinación de las dos formas resonantes del anillo de porfirina.

Tabla 1. Longitudes de enlace obtenidas a partir de las estructuras cristalinas de H₂TPP: *ruffled* (tetragonal) y planar (triclínico) [21].

Config.	Unidad Pirrólica	N-C _{α}	C _{α} - C _{β}	C _{β} -C _{β}	C _{α} -C _{<i>meso</i>} -C _{α}	C _{α} -N-C _{α}	N•••N
<i>Ruffled</i> (tetragonal)	----	1.35	1.438	1.361	125.1	108.8	4.107
<i>Planar</i> (triclínica)	Pirrol	1.373	1.428	1.353	125.6	109.1	4.198
	Pirrolina	1.364	1.453	1.347	---	106.2	4.051



2.1.2 Resonancia Magnética Nuclear de protón ¹H.

Para entender mejor las propiedades magnéticas en RMN-¹H del anillo porfirínico resulta conveniente explicarlo a través de su comparación con otros sistemas aromáticos, tales como benceno y [18]-anuleno. La aromaticidad del benceno presenta un rol importante [14] en las propiedades magnéticas de su estructura, y por lo tanto, también diferencias notables en el espectro de RMN-¹H con respecto al de alquenos y dienos con enlaces conjugados que no son aromáticos. Cuando se aplica un campo magnético B sobre el benceno, los electrones π se movilizan y generan una corriente diamagnética en el ciclo, que a su vez origina un campo magnético local en el interior del ciclo con dirección opuesta a B, y otro campo local en el exterior que está a favor de B. Estos dos campos magnéticos forman un cono de protección en el interior del compuesto y desprotegen los hidrógenos exteriores, por lo que éstos aparecen a valores de campo bajo, con valores de desplazamiento químico (δ) de 7.26 ppm [22].

En compuestos orgánicos que presenten aromaticidad e hidrógenos en el interior del ciclo, como el [18]-anuleno, un polieno cíclico aromático, el campo magnético

2. ANTECEDENTES.

local opuesto a B protege a los protones internos; lo que provoca que éstos aparezcan en δ negativos. Así, en [18]-anuleno los hidrógenos exteriores presentan desplazamientos químicos δ de 9.28 ppm; mientras que los interiores aparecen en -2.99 ppm [23] (Fig. 8a).

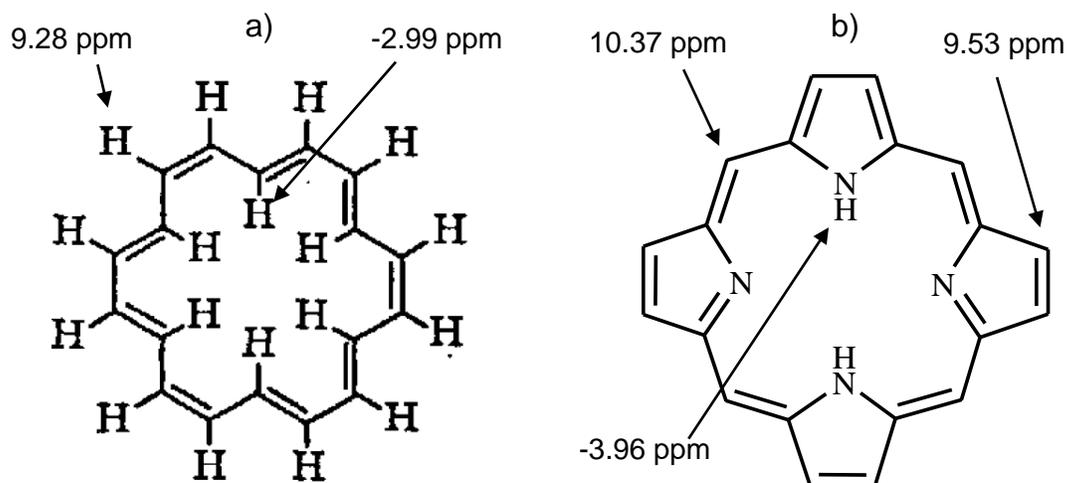


Fig. 8. Valores de δ para cada tipo de H en los sistemas: a) [18]-anuleno [23] y b) porfina [24].

El espectro de RMN- ^1H de las porfirinas presenta características similares a las del [18]-anuleno (Fig. 9). Los protones externos, β - y *meso*-, aparecen a campos bajos en el espectro, H_{meso} en 10.37 ppm y H_{β} en 9.53 ppm; mientras que los protones internos de los grupos NH tienen un δ de -3.96 ppm [24] (Fig. 8b). Una consecuencia de la similitud entre la porfirina y el [18]-anuleno es que se pueden extrapolar los resultados del modelo de la Teoría de los Polienos Cíclicos (TPC) para estudiar a la porfirina.

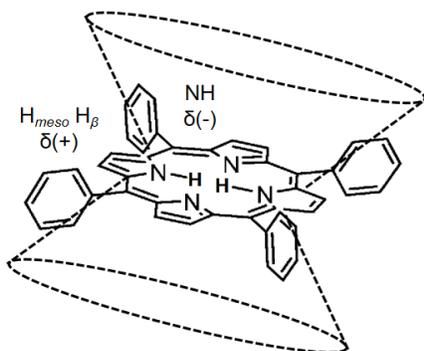


Fig. 9. Región de la porfirina mostrando el cono de protección generado a partir la aplicación de un campo magnético B.

2.1.3 Espectroscopia UV-visible.

El espectro UV-visible de las porfirinas consiste en dos transiciones en regiones características de energía (Fig. 10). La primera, que es denominada banda Soret o B, se encuentra en el rango de 350 a 450 nm y posee altos coeficientes de absorción, del orden de $10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; la segunda transición está representada por 4 bandas de menor intensidad, con coeficientes de absorción de $10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, que aparecen en la región del visible y que se denominan bandas Q [25].

El modelo de los cuatro orbitales es una de las teorías más utilizadas para explicar el patrón de absorción observado. Fue propuesto por Martin Gouterman en 1961 [26] y considera dos orbitales HOMO y dos orbitales LUMO. Este modelo tiene su origen en la combinación de los aciertos de tres diferentes teorías [14, 26]: a) la teoría de electrones libres, que propone dos tipos de orbitales degenerados cuyas transiciones cumplen con la región del espectro (por la energía de transición) y con la intensidad de las bandas (dadas por el coeficiente de absorción); b) la Teoría de los Polienos Cíclicos (TPC), que aporta la simetría de los orbitales y añade la correcta multiplicidad de las bandas Q debido a la degeneración de los orbitales HOMO; y c) el modelo de combinación lineal de orbitales atómicos de Hückel, que aporta la localización de los orbitales moleculares en la estructura de la porfirina (Fig. 11a).

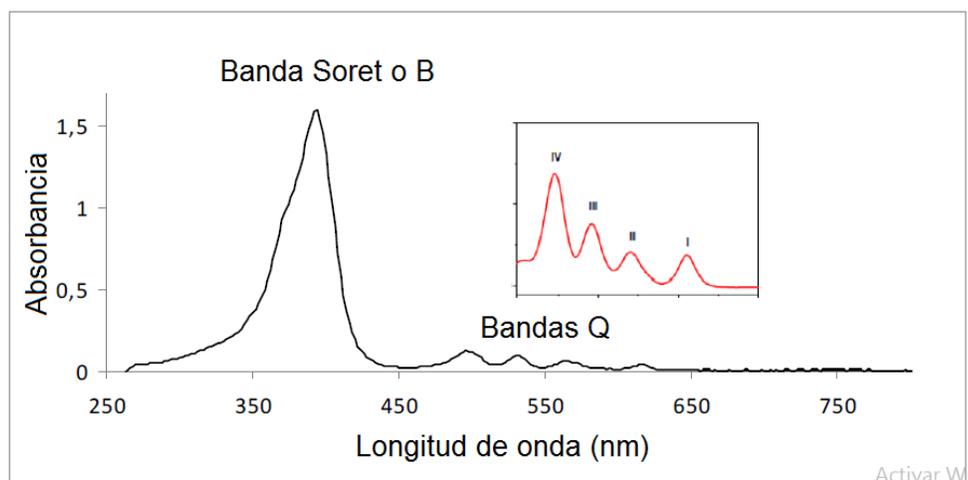


Fig. 10. Representación esquemática del espectro UV-Visible de una porfirina base libre [25].

2. ANTECEDENTES.

El modelo propone que las transiciones de la banda Soret corresponden al paso del estado S_0 al estado S_2 , a partir de la promoción de un electrón de alguno de los dos orbitales HOMO al LUMO e_{gy} ; mientras que las bandas Q son resultado de la transición del estado S_0 al estado S_1 por la transferencia de un electrón de los orbitales HOMO al orbital LUMO e_{gx} (Fig. 11b). Generalmente el modelo es propuesto con los orbitales LUMO degenerados, pero la presencia de los hidrógenos NH rompe la degeneración de estos orbitales, debido a la aparición de dos componentes diferentes X y Y, LUMO e_{gx} y e_{gy} . Esta ruptura de la degeneración explica dos de las cuatro bandas Q (transiciones Q_x y Q_y); mientras que las otras dos corresponden a estados vibracionales de diferente energía para cada banda Q_x y Q_y [27].

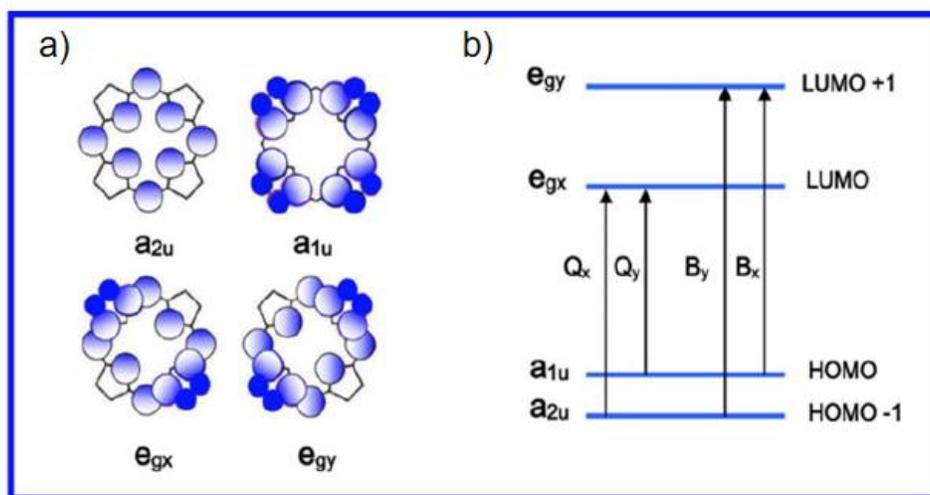


Fig. 11. a) Orbitales HOMO (a_{2u} y a_{1u}) y LUMO (e_{gx} y e_{gy}) y b) Transiciones que definen las dos transiciones en el espectro UV-visible de las porfirinas base libre con simetría C_{2v} .

El espectro UV-vis de las porfirinas es muy sensible a cambios estructurales en el anillo porfirínico, ya que éstos modifican la energía de los orbitales HOMO-LUMO, lo que se refleja en desplazamientos batocrómicos o hipsocrómicos de las bandas de absorción [14]. Adicionalmente, el alto coeficiente de absortividad de la banda Soret comparado con la de las bandas Q es reflejo de la alta aromaticidad del anillo [16]; por lo que cuando se interrumpe la vía de conjugación del anillo, la intensidad de la banda Soret disminuye drásticamente.

2.1.4 *Reactividad.*

Una característica común que presentan el benceno y la porfirina, es la facilidad de someterse a reacciones de sustitución electrofílica aromática (SEA) [14]. A diferencia del benceno, la porfirina tiene dos posiciones diferentes en donde puede efectuarse la sustitución; posiciones *meso*- y β -. Los cambios químicos en el centro de la porfirina, como la metalación o protonación, afectan de manera diferente la reactividad de la posición *meso*- respecto a la β -, esto debido a que el orbital HOMO a_{2u} tiene contribución de los orbitales atómicos localizada sobre los nitrógenos pirrólicos y las posiciones *meso*-, por lo que los cambios químicos que afectan la energía del orbital HOMO, tienen un efecto más directo sobre la reactividad en la posición *meso*- que sobre la β -.

Cuando se metala una porfirina con cationes de carga 2+ (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pd^{2+}), la SEA se favorece en la posición *meso*- [14, 28], debido a que la formación del enlace metal-nitrógeno ($N^{\delta-} \cdots M^{\delta 2+} \cdots N^{\delta-}$) induce la formación de cargas parciales negativas sobre los anillos pirrólicos, que afecta la densidad electrónica de las posiciones *meso*- por encima de las β -. Por otro lado, cationes metálicos con carga superior a 2+, como el Sn^{4+} favorece la SEA en la posición β -, por el efecto contrario que la carga negativa de la porfirina hacia el metal, haciendo más deficiente de densidad electrónica a la posición *meso*-, y, en consecuencia, menos propensa a la SEA.

2.1.5 *Reducción electroquímica de porfirinas base libre y metaladas.*

El estudio electroquímico de porfirinas tuvo un auge importante en la década de los 60. Principalmente, los estudios de reducción se han realizado en medios no acuosos, ya que la baja solubilidad de las porfirinas en agua provoca la agregación y precipitación.

Felton y Linschitz [28] junto con Clack y Hush [29] en trabajos independientes estudiaron la reducción electroquímica de varias metaloporfirinas y porfirinas base libre en DMF y DMSO. Durante el barrido negativo, todas las porfirinas presentan al menos dos ondas de igual intensidad, asociadas a la reducción reversible de un electrón. La observación de que independientemente del metal (Zn, Cd, Ni, Cu y

2. ANTECEDENTES.

Pb), todas las porfirinas presentaron dos ondas de reducción con características y potenciales de reducción muy similares (Tabla 2), permitió asignar las dos ondas de reducción a procesos centrados en el sistema π de la porfirina, y no en el ion metálico central. Así, estos procesos se han asignado a la formación de especies porfirina radical anión y dianión. Sin embargo, existen reportes que muestran que metaloporfirinas conteniendo iones metálicos de Co, Fe y Mn presentan procesos de reducción centrados en el metal [30].

Tabla 2. Resultados polarográficos de la *meso*-tetrafenilporfirina con diferentes cationes metálicos en perclorato de tetra(*n*-propil)amonio ($n\text{-Pr}_4\text{NClO}_4$) 0.1 M en DMSO [28].

Compuesto	$-E_{1/2}$ (1)	$-E_{1/2}$ (2)	$\Delta (E_2 - E_1)$
MgTPP	1.35	1.80	0.45
ZnTPP	1.31	1.72	0.41
CdTPP	1.25	1.70	0.45
CuTPP	1.20	1.68	0.48
NiTPP	1.18	1.75	0.57
PbTPP	1.10	1.52	0.42
H₂TPP	1.05	1.47	0.42

Adicionalmente, para la tetrafenilporfirina base libre (H₂TPP), al extender la ventana electroquímica, observaron dos procesos de reducción adicionales a los ya mencionados; los que por su intensidad de corriente, Clack y Hush [29] atribuyeron a procesos monoelectrónicos del anillo de porfirina, aunque no se profundizó más en el estudio de éstos.

Posteriormente, Heiling y Wilson [31], estudiando la reducción electroquímica de H₂TPP, que en su esquema mecanístico representan como TPP, observaron que en DMF, la porfirina se reduce en cuatro procesos de reducción bien definidos, con intensidades de corriente 1:1:2.3:2.3, los dos primeros de naturaleza reversible y los dos últimos irreversibles (Fig. 12).

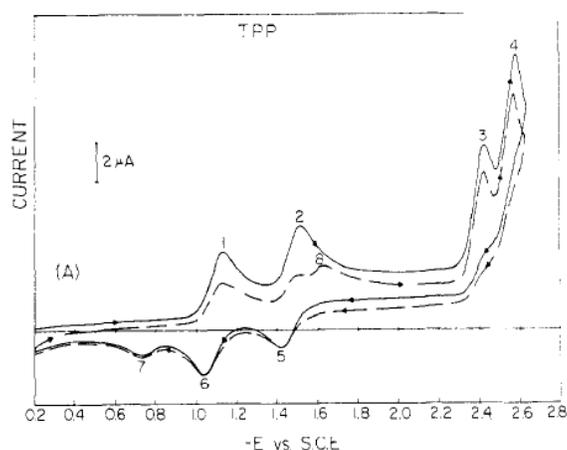


Fig. 12. Voltamperogramas cíclicos de H₂TPP en Et₄NClO₄ 0.1 M /DMF, primer ciclo (línea sólida) y décimo ciclo (línea discontinua) [31].

Los estudios de electroquímica fueron consistentes con la formación del radical anión TPP^{•-} en la primera onda, y del dianión TPP²⁻ en la segunda. En tanto que, experimentos de electrólisis a potencial controlado indicaron que el tercer proceso corresponde a la transferencia de dos electrones, donde la irreversibilidad se atribuyó a que la porfirina reducida se protona por la presencia de protones provenientes de trazas de agua en la DMF anhidra. Se desconoce el número de protones unidos a la porfirina reducida, pero dado que en este punto la porfirina ha aceptado 4 electrones, podría tener entre 1 y 4 protones, por lo que, en el esquema de reacción, la especie 4 e⁻ se representa como: TPPH_n⁽⁴⁻ⁿ⁾⁻ (Fig. 13). Se observó también, que la oxidación de TPPH_n⁽⁴⁻ⁿ⁾⁻ regenera la porfirina inicial pasando por la formación de florina anión TPPH⁻. La protonación de las especies reducidas de porfirina en la posición *meso*-, da lugar a la formación de florinas, que son compuestos que presentan ruptura en su sistema conjugado, ya que la protonación induce rehibridación del carbono *meso*- de sp² a sp³ (Fig. 14). A diferencia de su isómero, la clorina, estos compuestos no son muy estables [31, 32].

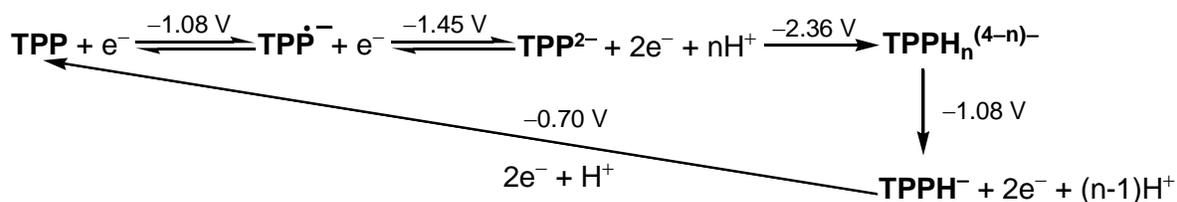


Fig. 13. Esquema de reacciones propuestas para la reducción electroquímica de *meso*-tetrafenilporfirina TPP en DMF [31].

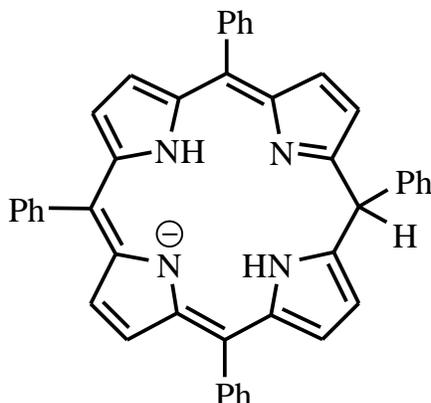


Fig. 14. Estructura química de la florina anión TPPH⁻, de TPP, en donde se muestra la ruptura del sistema π -conjugado del anillo porfirínico.

Por otra parte, para la TPP metalada con Zn [33], los estudios electroquímicos revelan que en DMF el segundo proceso de reducción no es reversible, particularmente a bajas velocidades de barrido; este comportamiento se ha explicado por la protonación del dianión de la metaloporfirina ZnTPP²⁻, que resulta en la formación de florina anión ZnTPPH⁻ (Fig. 15). La fuente de protones se ha atribuido también a presencia de cantidades traza de agua del disolvente. La florina anión ZnTPPH⁻ es también electroactiva y presenta, a potenciales posteriores a la formación del dianión, un proceso redox correspondiente a la transferencia de un electrón.

Es importante resaltar el hecho de que, mientras para la TPP base libre, la protonación de la posición *meso*- tiene lugar después de que el anillo porfirínico ha aceptado 4 e⁻, en la ZnTPP, la protonación ocurre sobre la porfirina dianión (2 e⁻ reducida). Este comportamiento pone en evidencia que la interacción del ion metálico con el sistema porfirínico (N^{δ-}•••M^{δ2+}•••N^{δ-}) modifica la densidad electrónica de la posición *meso*-, haciéndola más electronegativa, y por lo tanto, más reactiva hacia la reacción de protonación.

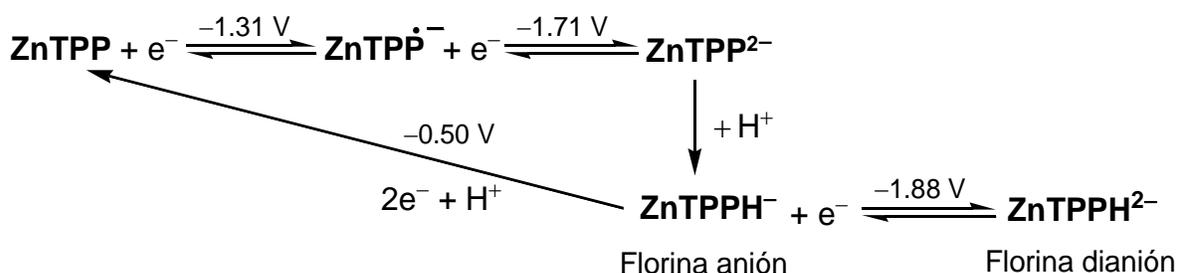


Fig. 15. Esquema de reacciones propuestas para la reducción electroquímica de ZnTPP en DMF [33].

2.2 Protonación de porfirinas.

La porfirina posee cuatro átomos de nitrógeno en el centro del anillo, de los que dos de tipo pirrolina, tienen pares libres de electrones, por lo que en medio ácido pueden actuar como bases de Brønsted para formar, dependiendo de los equivalentes de ácido adicionado, porfirinas monoprotonadas H_3P^+ y diprotonadas H_4P^{2+} . Aunque se conocen porfirinas que pueden generar especies monoprotonadas, generalmente, la adición de un equivalente de ácido produce directamente porfirina diprotonada sin pasar por la especie monoprotonada. La dificultad de observar las especies monoprotonadas se ha atribuido a que la entrada del primer protón, obliga a romper la planaridad del anillo, debido al impedimento estérico que existiría en el centro del macrociclo por la presencia de los tres hidrógenos. La distorsión provoca que los nitrógenos pirrólicos salgan del plano, por lo que el otro nitrógeno de tipo pirrolina queda más accesible para la protonación, y adquiere mayor basicidad que el par libre de una porfirina no protonada [34, 35]. Debido a que la porfirina diprotonada queda con carga 2+, se establecen interacciones iónicas con los aniones de la base conjugada del ácido, $\text{H}_4\text{P}^{2+}(\text{X}^-)_2$. Aniones con carga negativa localizada, como los halogenuros, forman pares iónicos más fuertes que aquellos con cargas más deslocalizadas, *i. e.* ClO_4^- o PF_6^- . La naturaleza de esta interacción afecta tanto la acidez, como la estructura de la porfirina. De manera que, como se describirá a continuación, la protonación modifica drásticamente las propiedades fotofísicas, rédox y químicas del anillo porfirínico.

2.2.1 Rayos X de porfirinas diprotonadas.

La estructura de rayos X de la *meso*-tetrafenilporfirina diprotonada, $H_4TPP(ClO_4)_2$, demuestra que: 1) el anillo de la porfirina se distorsiona adoptando la geometría de silla de montar (conformación *saddle*), en donde los anillos pirrólicos están inclinados alternativamente $\sim 30^\circ$ por arriba y por debajo del plano (Fig. 16); 2) los nitrógenos pirrólicos protonados opuestos forman un par iónico con el anión ClO_4^- del ácido; y 3) la distorsión del anillo permite que los sustituyentes fenilo de la posición *meso*- cambien el ángulo respecto al plano de la porfirina, de $60-80^\circ$ en la porfirina base libre a $\sim 27^\circ$ en la forma diprotonada [36].

Estos cambios estructurales conducen a modificaciones en la energía de los orbitales HOMO-LUMO [37, 38], lo que se traduce en cambios significativos en los espectros de absorción UV-visible y potenciales rédox del anillo porfirínico.

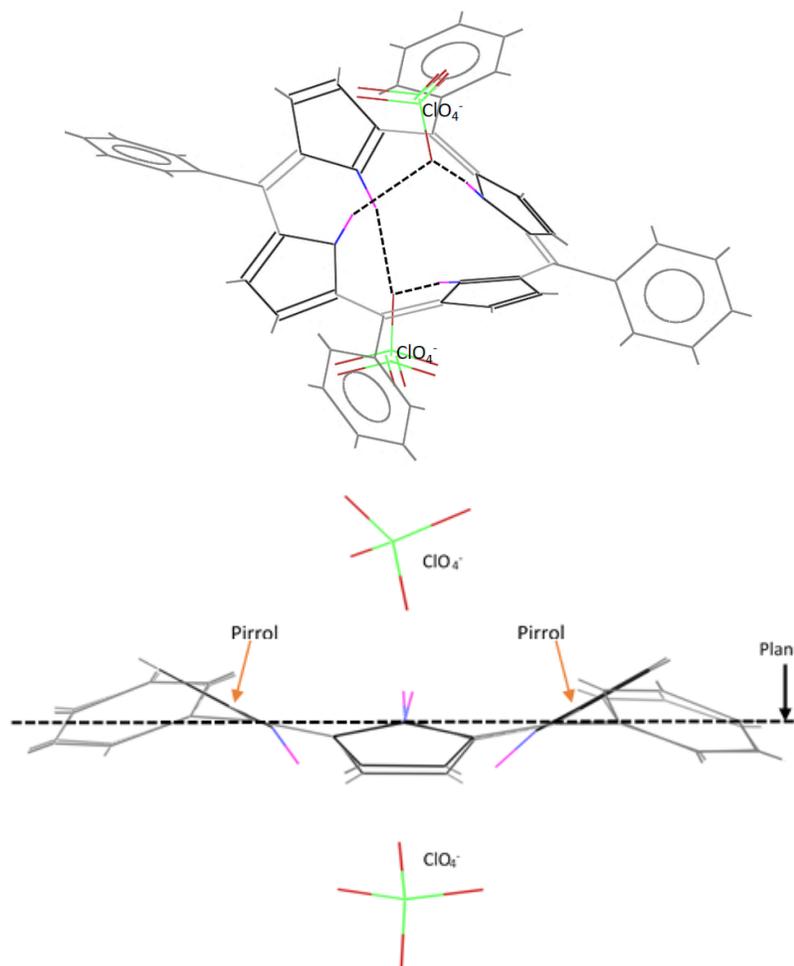


Fig. 16. Estructura experimental de la H_4TPP^{2+} ; aparece formando un par iónico con el ClO_4^- [36].

2.2.2 Espectroscopia UV-visible de porfirinas diprotonadas.

La adición de ácido a una disolución de H_2TPP origina desplazamiento batocrómico de la banda Soret, así como cambios en la intensidad y número de las bandas Q. Debido a que la protonación de los anillos de pirrolina aumenta la simetría del anillo porfirínico a D_{4h} , el número de transiciones Q, pasa de 4 en la base libre, a 2 en la forma diprotonada [25, 37]. En la Fig. 17 se muestra que la adición de ácido trifluoroacético a soluciones de H_2TPP provoca cambios graduales en los espectros UV-visible: la banda Soret en 417 nm disminuye, con la simultánea aparición de una nueva banda Soret en 438 nm; además, la banda Q en 515 nm disminuye, mientras que, la de 652 nm aumenta.

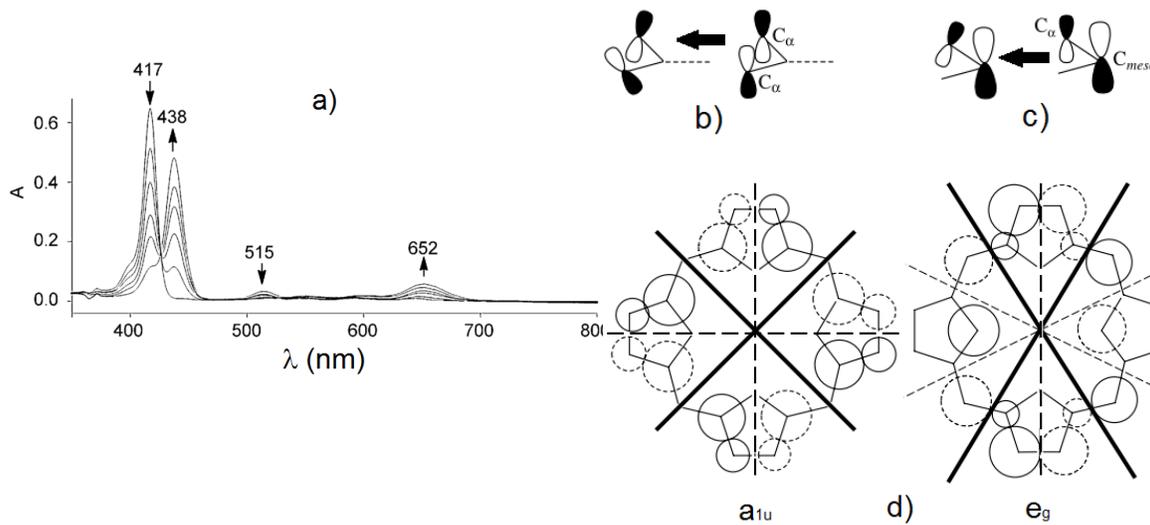


Fig. 17. Evolución espectral observada durante la transformación de H_2TPP a H_4TPP^{2+} con la adición de CF_3CO_2H en DCM [39] (izquierda). Disminución de la interacción de antienlace de los orbitales HOMO a_{1u} (b) y LUMO e_g (c) con la distorsión del anillo de porfirina en el plano nodal relevante (líneas sobresaltadas) (d) [37].

De acuerdo con Zakavi y Gharab [37], la inclinación de los anillos pirrólicos disminuye la interacción de antienlace en los orbitales LUMO e_g y HOMO a_{1u} ; ya que como se muestra en la Fig. 17 b y c, la inclinación del orbital en C_α , provoca que los orbitales atómicos de las posiciones $C_\alpha-C_{meso}$ tengan menor interacción entre sí. El orbital LUMO e_g se estabiliza en mayor grado que el orbital HOMO a_{1u} debido a que en el LUMO el plano nodal se encuentra directamente en la unión $C_\alpha-C_{meso}$; mientras que, en el HOMO, el plano nodal está más distante, ya que se

localiza entre los carbonos C_{α} - C_{α} de pirroles adyacentes, quedando separado por el C_{meso} . De esta manera, el desplazamiento batocrómico de la banda Soret en las porfirinas diprotonadas, se explica por la mayor estabilización del orbital LUMO, que disminuye la energía de la transición S_0 a S_1 . El tamaño del anión X^- modifica también el grado de distorsión del anillo porfirínico, a mayor tamaño, mayor distorsión; lo que se refleja también en un mayor desplazamiento batocrómico de la banda Soret.

La interacción iónica $H_4P^{2+}(X^-)_2$ (Fig. 16) estabiliza energéticamente el orbital HOMO a_{2u} , debido a que el anión retira densidad electrónica de los átomos de nitrógeno, y dado que la contribución de los orbitales atómicos de los nitrógenos pirrólicos se da mayormente en el orbital HOMO a_{2u} , la interacción iónica baja la energía de este orbital [37]. Aunque, el desplazamiento batocrómico de las bandas de absorción observado en las porfirinas diprotonadas se atribuye básicamente a la estabilización de los orbitales LUMO e_g . Por otra parte, el aumento gradual hacia la coplanaridad de los sustituyentes fenilo respecto al plano del anillo porfirínico, permite mayor interacción de las nubes π de ambas unidades aromáticas, lo que contribuye también al desplazamiento batocrómico de las bandas de absorción.

2.2.3 Efecto de la protonación en la reducción electroquímica de porfirinas.

Como consecuencia de la estabilización de los orbitales LUMO por la protonación del anillo porfirínico [38], el nivel de energía de los procesos de reducción también se modifica, y los potenciales de reducción de las porfirinas diprotonadas se desplazan a valores menos negativos que los de porfirinas base libre. Debido a que la interacción $H_4P^{2+}(X^-)_2$ induce cambios conformacionales que influyen también en la energía de los orbitales LUMO; los potenciales de reducción de porfirinas diprotonadas dependen también del tamaño del anión coordinado a la porfirina diácido. A mayor tamaño menor potencial de reducción.

Zakavi y Rafiee [38] estudiaron la reducción de H_2TPP diprotonada con ácidos de similar tamaño, pero diferente fuerza (CF_3CO_2H , Cl_2CHCO_2H y CH_3CO_2H), y mostraron que a mayor fuerza ácida, el potencial de reducción se hace más negativo. Sin embargo, esta tendencia no se mantiene, cuando el tamaño del anión

X^- no es similar (Tabla 3), ya que, en este caso, se combinan dos factores; la fuerza ácida y el tamaño del anión.

Tabla 3. Potenciales del primer proceso de reducción de H_2TPP en presencia de ácidos de diferente fuerza en Bu_4NClO_4 0.1 M/ DCM [38].

Ácido	pKa ^a	$E_{red} (1) / V$	Ácido	pKa ^a	$E_{red} (1) / V$
$CH_3CH_2CO_2H$	4.87	-0.688	Cl_2CHCO_2H	2.86	-0.678
CH_3CO_2H	4.76	-0.647	$H_2C_2O_4$	1.25, 4.27	-0.674
HCO_2H	3.75	-0.708	CF_3CO_2H	---	-0.745

El $E_{red} (1)$ de la porfirina base libre H_2TPP es de -1.367 V. ^aValores de pKa en medio acuoso.

Posteriormente, Kadish y col. [39, 40] investigaron el efecto de la adición de CF_3CO_2H sobre el mecanismo de reducción de *meso*-tetraarilporfirinas base libre, planares y no planares, en medio de DCM y electrolitos basados en sales de tetrabutilamonio con diferentes aniones (Cl^- , I^- , Br^- , y ClO_4^-). Para H_2TPP , se observó que el comportamiento voltamperométrico de la porfirina diprotonada H_4TPP^{2+} depende del anión del electrolito soporte. En presencia de Cl^- y Br^- , la reducción de la porfirina diprotonada procede a través de dos procesos consecutivos reversibles de un electrón, con potenciales de reducción muy cercanos entre sí; mientras, que con aniones I^- , la reversibilidad de los dos procesos de reducción disminuyó. Por otra parte, con aniones ClO_4^- , se observó un solo proceso de reducción irreversible correspondiente a la transferencia de dos electrones. En todos los casos, el potencial de reducción de la porfirina diprotonada fue aproximadamente 1.3 V menos negativo, respecto al de la porfirina base libre. La reducción de H_4TPP^{2+} vía dos electrones se atribuyó a la formación de isoflorina H_4TPP , que en el medio ácido se protona, con la formación de florina catión H_4TPFH^+ (protonada en la posición *meso*). La florina catión H_4TPFH^+ puede reducirse reversiblemente vía la transferencia de un electrón, en aproximadamente -0.8 V, o puede también oxidarse irreversiblemente a 0.4 V vs SCE. El esquema de reacciones para la reducción de la porfirina diprotonada H_4TPP^{2+} se esquematiza en la Fig. 18.

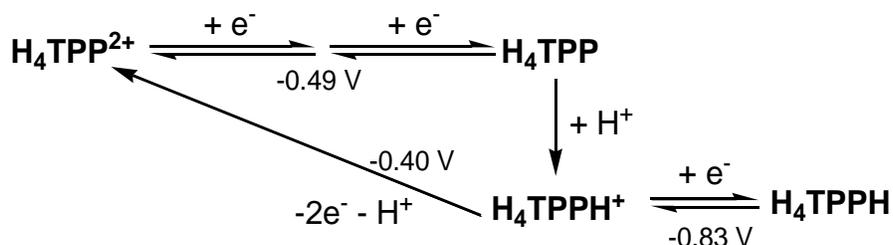


Fig.18. Esquema de reacciones propuesto para la reducción de la $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ [40].

Como se describió previamente, la reducción electroquímica de porfirinas metaladas con iones metálicos no electroactivos presenta dos procesos rédox centrados sobre el anillo, correspondientes a la porfirinas radical anión $\text{MP}^{\cdot-}$ y dianión MP^{2-} . En un estudio reciente, Sirbu y Benniston [8] trabajando con *meso*-tetraferrocenil porfirinas metaladas con Cu(II) y Pd(II) (Fig. 19a), observaron que en presencia de ácido, la porfirina dianión MP^{2-} , que es una especie básica, se protona con formación de especies de florina MPH^- (Fig. 19b), en un mecanismo análogo al observado para las porfirinas base libre. Sin embargo, de manera interesante, sus estudios revelaron que en exceso de ácido trifluoroacético, la corriente del segundo proceso de reducción ($\text{MP}^{\cdot-}/\text{MP}^{2-}$) presentó un incremento proporcional a la cantidad de ácido adicionado. Este comportamiento se atribuyó a una reacción de liberación de H_2 con regeneración de la porfirina inicial (Fig. 19 b). Se planteó que, en exceso de ácido, y dependiendo de los valores de pK_a del ácido utilizado, la especie florina MPH^- podría tener una segunda protonación, que da lugar a MPH_2 , que es la especie activa para la liberación de H_2 . Se considera que la fuerza motriz de esta reacción es la recuperación de la aromaticidad que perdió el anillo porfirínico por la formación de florina anión MPH^- . De esto, es evidente, que la estabilidad de la florina juega un papel importante en este proceso; entre más estable sea, más lenta deberá ser la producción de H_2 .

El análisis teórico de la porfirina de paladio, **PdTFcP** (Fig. 19a), mostró que los grupos ferrocenilo, provocan cambios estructurales que favorecen la rehibridación que debe ocurrir en el C_{meso} (de sp^2 a sp^3) para la formación de la florina MPH^- . Por lo tanto, en este último compuesto se ha encontrado que la distorsión de la porfirina puede favorecer la reacción de evolución de hidrógeno.

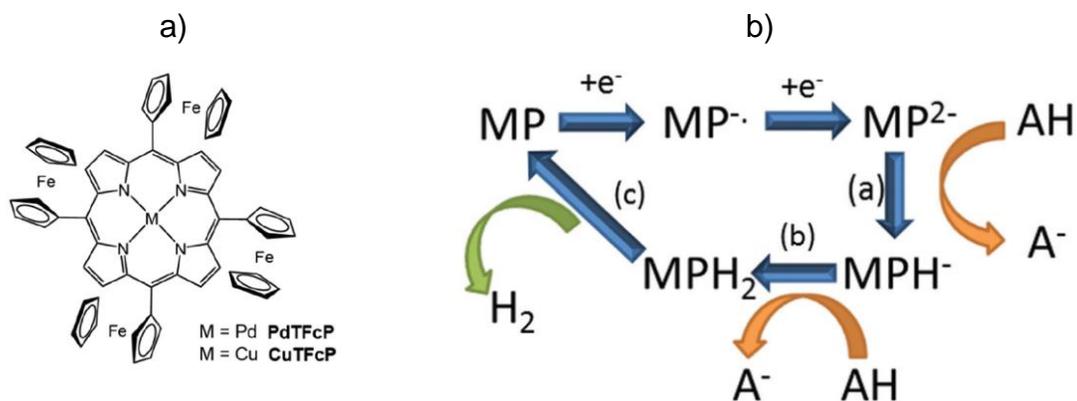


Fig. 19. a) Estructura de las meso-tetraferrocenil porfirinas metaladas con Cu(II) y Pd(II), PdTFcP y CuTFcP, y b) mecanismo catalítico propuesto la evolución de hidrógeno [8].

De manera casi simultánea, Nocera y *col.* [9–11] observaron un mecanismo catalítico similar para porfirinas Hangman (Fig. 20) metaladas con Co(II) y Ni(II). Las porfirinas Hangman contienen como sustituyente en una de las posiciones meso un grupo xanteno, que contiene un ácido carboxílico que se posiciona por arriba del catión metálico. Estudios voltamperométricos muestran que, en presencia de ácidos débiles, como el ácido benzoico, ambas porfirinas, de Ni y Co, presentan un incremento en la corriente del segundo proceso de reducción. Mientras que ácidos fuertes, como el ácido toluensulfónico, inducen el incremento de la corriente en la primera onda para la porfirina de Ni(II) [11], y en la segunda para la porfirina de Co(II) [10].

Aunque en sus trabajos iniciales habían propuesto que las dos ondas de reducción correspondían a procesos centrados sobre el centro metálico [11], en trabajos más recientes, han planteado que la segunda reducción de la porfirina de Ni(II) corresponde a un proceso centrado sobre el anillo porfirínico [34]. Esta afirmación estuvo sustentada a partir de cálculos teóricos realizados en colaboración con Hammes-Schifer [12, 13]. También a partir de estudios teóricos, demostraron que a diferencia de lo que comúnmente se ha propuesto para mecanismos catalíticos de evolución de hidrógeno, donde la protonación de la especie reducida tiene lugar sobre el centro metálico con la formación de un hidruro metálico, sus estudios indican que la especie de menor energía en la protonación de la porfirina dianión es la porfirina anión MPH^- , y no el hidruro metálico; no así para la porfirina de Co(II), para la que se propuso la formación del hidruro metálico [12].

2. ANTECEDENTES.

Con base en esto, proponen que para las porfirinas de Ni(II), la especie electroactiva en la generación de H₂ no es el hidruro metálico, sino la florina anión MPH⁻, y plantean dos mecanismos electrocatalíticos; uno para ácidos débiles (ácido benzoico) y otro para ácidos fuertes (ácido toluensulfónico).

Para los ácidos débiles (Fig. 20, línea azul), se propone que la porfirina se reduce con la transferencia de dos electrones, formando la porfirina dianión (pasos **1** y **2**), la que en un proceso intramolecular transfiere el H⁺ del grupo carboxílico al carbono *meso*- donde se encuentra el xanteno para formar la florina dianión (paso **3**). En el medio ácido, el carboxilato del xanteno se protona nuevamente (paso **4**), y en el potencial de la segunda señal ocurre un tercer proceso de transferencia electrónica (paso **5**), que conduce a la liberación de H₂ (paso **6**). Cabe destacar que, en su mecanismo plantean que el H⁺ del grupo carboxílico y el hidrógeno de la posición *meso*- de la florina son los que participan en la liberación de H₂. El ciclo concluye con la protón del carboxilato para regenerar la porfirina radical anión que reinicia el ciclo electrocatalítico (paso **7**) [13].

Con ácidos fuertes (Fig. 20 línea roja), la protonación de la posición *meso*- la realiza el ácido toluensulfónico, que tiene la fuerza ácida necesaria para protonar a la porfirina radical anión (pasos **1** y **8**). La florina formada se reduce en el mismo potencial de la primera onda (paso **9**) y en exceso de ácido toluensulfónico ocurre la evolución de H₂ (**10**) [13].

En el caso de la porfirina de Co(II), se planteó el mecanismo catalítico convencional a través de la formación de hidruros metálicos, que se describió previamente para porfirinas metaladas con iones metálicos de Co(II) [5], Fe(III) [6] y Rh(III) [7].

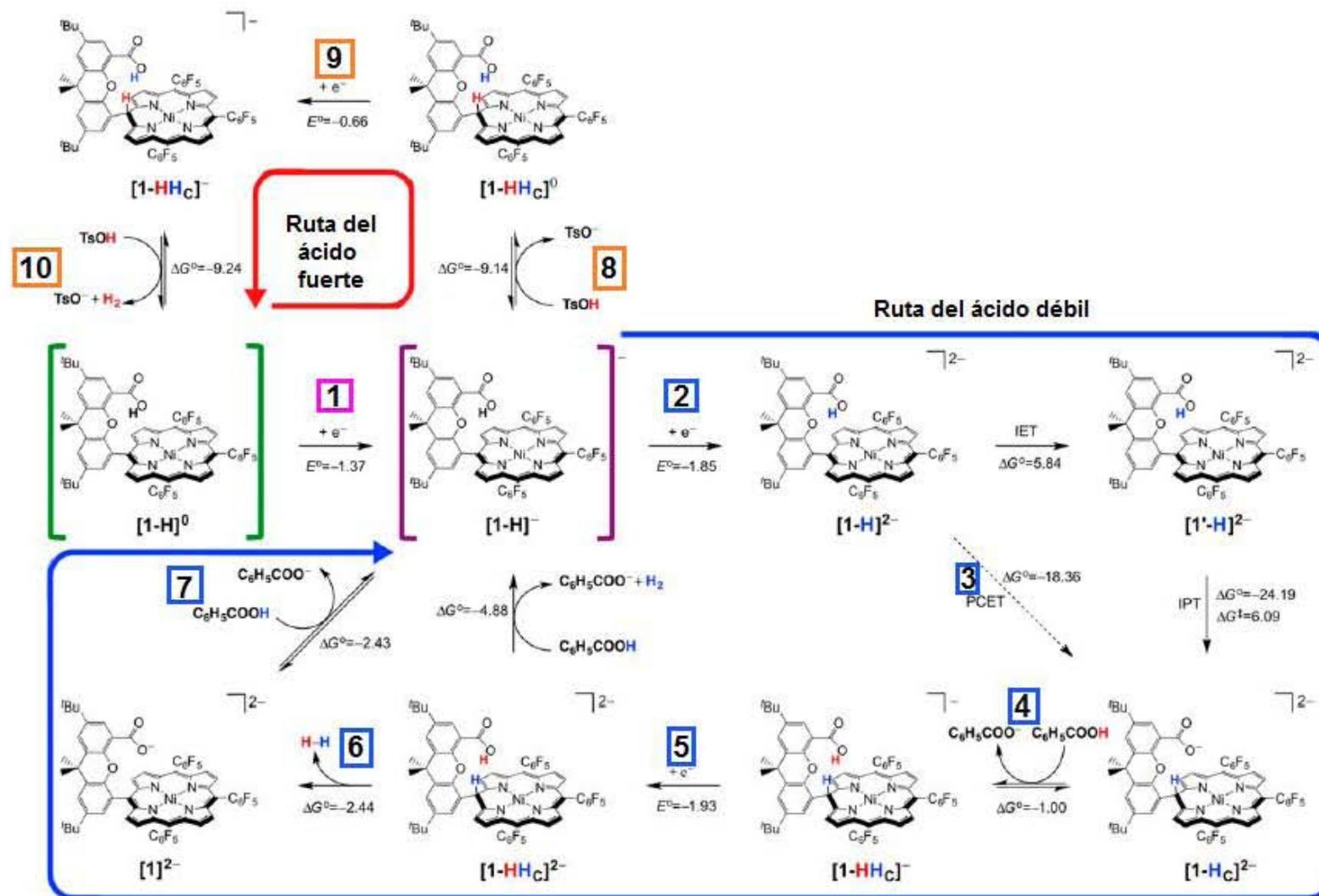


Fig. 20. Mecanismo teórico para la ruta electrocatalítica de producción de H₂ a partir de las porfirinas de Hangman de Ni(II) [13] y Co(II) [12].

3. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS.

Recientemente, se ha reportado que porfirinas *meso*-sustituidas, conteniendo grupos ferrocenilo o pentafluorfenilo y metaladas con iones Cu(II), Pd(II) o Ni(II), tienen actividad electrocatalítica para la evolución de hidrógeno [8–13]. Sin embargo, se ha sugerido que la reducción de los protones no está centrada en los procesos redox del metal, sino en los procesos de reducción del anillo de porfirina. Se ha propuesto que, durante la reducción electroquímica de la metaloporfirina, el dianión MP^{2-} electrogenerado, se protona en la posición *meso*- formando florina anión MPH^- , el que en presencia de un segundo protón conduce a la evolución de H_2 , con la regeneración del catalizador (metaloporfirina). Se cree que la electronegatividad de los iones M^{2+} ayuda a estabilizar la carga negativa de la florina anión, confiriendo también un cierto carácter tipo hidruro al hidrógeno de la posición *meso*- de la florina. Sin embargo, no hay estudios que demuestren si el ion metálico central es indispensable para el proceso de evolución de H_2 .

Con base en esto, se planteó la hipótesis de que, si las especies de florina son realmente responsables del efecto catalítico, entonces porfirinas no metaladas deberían también presentar propiedades electrocatalíticas para la reducción de protones.

De esta manera, el objetivo de este trabajo fue estudiar la electroreducción de *meso*-tetrafenilporfirina base libre (H_2TPP) con la adición de cantidades crecientes de $HClO_4$ en medio de benzonitrilo (PhCN), para determinar si la presencia del metal es fundamental para observar el efecto electrocatalítico. Se utilizó este disolvente debido a que disuelve tanto a la H_2TPP como al Bu_4NClO_4 , tiene un punto de ebullición alto (188 °C), posee una ventana electroquímica que permite observar los procesos de reducción de porfirinas [41] y tiene un número de donador de Gutmann bajo ($DN = 11.9$) [42] comparado con otros disolventes orgánicos utilizados en estudios electroquímicos.

Para cumplir con el objetivo principal, se plantearon los siguientes objetivos particulares:

1. Examinar el comportamiento voltamperométrico de H_2TPP en el medio electrolítico de Bu_4NClO_4 0.1 M/ PhCN.

3. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS.

2. Caracterizar la especie diprotonada H_4TPP^{2+} mediante espectroscopia de absorción UV-visible, y técnicas electroquímicas tales como: voltamperometría cíclica y coulombimetría a potencial controlado. Identificar las especies generadas al término de la electroreducción, mediante la asignación de los procesos rédox y los potenciales a los que éstos ocurren.
3. Analizar el comportamiento electroquímico de H_4TPP^{2+} en presencia de 0.5 a 2.0 equivalentes de $HClO_4$, buscando identificar las señales características de la formación de especies de florina y corroborar también su formación a través de espectros UV-visible.
4. Finalmente, haciendo uso de las técnicas electroquímicas arriba mencionadas, se pondrá en evidencia que, en presencia de protones libres en la disolución, las especies de florina conducen a la reducción de protones con regeneración de la porfirina inicial.

4. SECCIÓN EXPERIMENTAL.

4.1 Reactivos y disolventes.

La *meso*-tetrafenilporfirina (H_2TPP) ocupada para todo el trabajo experimental fue donada por los doctores Norberto Farfán García y Héctor García Ortega. El ácido perclórico ($HClO_4$, 69.0 – 72.0% en agua, Sigma Aldrich) se estandarizó con carbonato de sodio ($Na_2CO_3 \geq 99.5\%$, Sigma Aldrich); obteniendo una concentración de 11.5 M o 69.4% de pureza. El hidróxido de tetrabutilamonio (Bu_4NOH 40% en agua, Sigma Aldrich) fue también estandarizado con ftalato ácido de potasio (KHP 99.8%, Merck), dando una concentración de 1.9 M o 49.6%. Los patrones de estandarización, KHP y Na_2CO_3 , se secaron previamente a 120 °C por 4 horas.

Las disoluciones para el trabajo electroquímico se prepararon con benzonitrilo ($PhCN$ anhidro $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich) que se destiló a presión reducida (39 mbar, 79 °C) y almacenó en un recipiente con malla molecular (4 Å, Sigma Aldrich). El electrolito soporte utilizado fue perclorato de tetrabutilamonio ($Bu_4NClO_4 > 99\%$, Fluka). Para pulir la superficie del electrodo de trabajo se usó γ -alúmina Micropolish 0.05 μm marca Buehler. Al final de cada experimento se registró el voltamperograma de Ferroceno (Fc 98%, Sigma Aldrich), que se utilizó como referencia y todos los potenciales se reportan vs el par ferricinio/ ferroceno, $Fc^{+/0}$. Para construir el electrodo de referencia se utilizaron nitrato de plata ($AgNO_3$, Sigma Aldrich), Bu_4NClO_4 y acetonitrilo ($MeCN$ 99.8%, Sigma Aldrich).

Se empleó nitrógeno de ultra alta pureza (99.999% mínimo, Infra) para desplazar el oxígeno de la disolución de trabajo. Para obtener una atmósfera inerte de trabajo dentro de la bolsa de guantes se utilizó nitrógeno de alta pureza (99.997%, Infra).

4.2 Equipos y materiales.

Todos los experimentos de voltamperometría cíclica y la mayor parte de los experimentos de coulombimetría a potencial controlado se realizaron en un potenciostato BAS 100b Electrochemical Analyzer, con el software BAS 100W Versión 2.0. Algunos experimentos de coulombimetría se realizaron en un potenciostato Autolab PGSTAT302 controlado por un software GPES 4.9.007, debido a que, en ocasiones, se necesitaron mayores tiempos para los experimentos y que el Autolab puede ofrecer.

Todos los experimentos de voltamperometría cíclica se realizaron a temperatura controlada, para lo que se utilizó una celda cónica enchaquetada, conectada a un recirculador Thermo Scientific modelo NESLAB RTE 7.

Para los experimentos de coulombimetría a potencial controlado realizados en atmósfera inerte de nitrógeno se ocupó una bolsa de guantes modelo X-37-37 marca I2R.

En todos los experimentos, la celda electroquímica se cubrió con papel aluminio para evitar la entrada de luz en la disolución, ya que se conoce que la luz puede afectar la reactividad de las porfirinas H_2TPP , H_4TPP^{2+} o sus formas reducidas, ya que se pueden producir estados excitados [43].

El equipo utilizado para registrar los espectros de absorción UV-visible fue un espectrofotómetro Agilent modelo 8453 en conjunto con el software UV-Visible ChemStation Rev. A.10.01[81].

Las adiciones de $HClO_4$ y Bu_4NOH se realizaron con micropipetas Eppendorf Research con capacidad de 10 – 100 μL y Labopette® de capacidad de 2–20 μL (coeficiente de variación de 0.5 %).

4.3 Caracterización electroquímica.

4.3.1 *Voltamperometría cíclica.*

Se usó una celda enchaquetada como la de la Fig. 21, colocada en soporte de celda marca BASi modelo C-3, utilizando una tapa de teflón que permite fijar la posición de los electrodos. El arreglo de tres electrodos consistió en un electrodo de disco

4. SECCIÓN EXPERIMENTAL.

de carbón vítreo, BASi de área nominal de 0.071 cm^2 , como electrodo de trabajo (E_T); un alambre de platino con geometría helicoidal como electrodo auxiliar (E_{Aux}); y un electrodo de referencia (E_{Ref}) constituido de un alambre de plata con un pin de contacto, sumergido en AgNO_3 0.01 M - Bu_4NClO_4 0.1 M en MeCN en un tubo de vidrio que está sellado por un vidrio poroso Vycor (BASi). A su vez, este electrodo está separado de la disolución de la celda por medio de un compartimento con disolución Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN sin analito que igualmente está separado de la disolución de H_2TPP por medio de una punta Vycor.

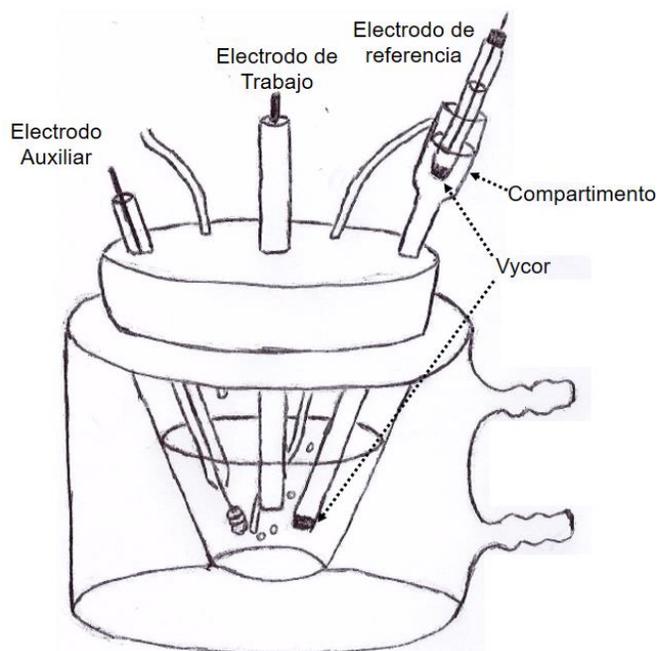


Fig. 21. Esquema del arreglo de la celda de tres electrodos ocupado para los experimentos de voltamperometría cíclica.

Antes de obtener las curvas voltamperométricas se realizó la remoción del oxígeno contenido en la disolución por medio del burbujeo con nitrógeno por 15 minutos a través de una manguera de teflón. Previamente este nitrógeno se saturó a través de PhCN colocado en un burbujeador para conservar el volumen de solvente. Durante el trabajo se mantuvo la presión de nitrógeno sobre la solución y cada vez que se abría la celda, e. g. después de pulir el electrodo, la solución se burbujeara por un minuto adicional.

La mayoría de los barridos voltamperométricos se obtuvieron a 0.1 V/s dentro de la ventana de trabajo del medio ubicada entre -2.4 V y 1.0 V vs $\text{Fc}^{+/0}$. Todas las

4. SECCIÓN EXPERIMENTAL.

disoluciones de H₂TPP tuvieron concentración alrededor de 0.25 mM en el medio de Bu₄NClO₄ 0.1 M en PhCN. La temperatura de trabajo se fijó por el recirculador a 25 °C. Todos los voltamperogramas cíclicos se obtuvieron sin compensación óhmica.

Para la adición de HClO₄ y Bu₄NOH se prepararon soluciones stock diluyendo una cantidad del orden de decenas de µL de las disoluciones estandarizadas de ácido perclórico o hidróxido de tetrabutilamonio en PhCN; y mediante el uso de micropipetas volumétricas se realizaron adiciones a la disolución conteniendo la porfirina.

4.3.2 *Coulombimetría a potencial controlado.*

La coulombimetría a potencial controlado se realizó en una celda electroquímica en la que se separó el electrodo auxiliar de platino, de mayor área que el electrodo de trabajo, en un compartimiento diferente conteniendo una disolución de Bu₄NClO₄ 0.1 M en PhCN sin porfirina, y comunicado con la disolución de porfirina a través de un vidrio poroso (Fig. 22). El electrodo de trabajo fue una tela de carbón poroso de amplia superficie (aprox. 7 cm²) y como referencia el electrodo de Ag/AgNO₃ utilizado en voltamperometría cíclica. Para monitorear el comportamiento voltamperométrico de las disoluciones electroreducidas, se adaptó también un electrodo de disco de carbón vítreo.

Mediante estos experimentos se investigó la reducción electroquímica de disoluciones de porfirina diprotonada H₄TPP²⁺ en presencia diferentes concentraciones de HClO₄. En todos los casos se trabajó con concentraciones de H₄TPP²⁺ aproximadamente 0.25 mM, que se prepararon a partir de disoluciones de H₂TPP y 2 equivalentes de HClO₄, en el medio electrolítico: Bu₄NClO₄ 0.1 M en PhCN. Para probar los diferentes mecanismos propuestos, se realizaron experimentos adicionando uno y dos equivalentes más de HClO₄. Previo al experimento de coulombimetría se realizaron barridos voltamperométricos de revisión en ambas direcciones a 0.1 V/s para asegurar que disoluciones de porfirina mostraran el comportamiento esperado; y fijar también el potencial de coulombimetría adecuado. Todas las soluciones se burbujearon con N₂ durante aproximadamente 20 min antes de cada experimento.

4. SECCIÓN EXPERIMENTAL.

Para agilizar la llegada de materia al electrodo por convección, durante todo el experimento se mantuvo la agitación magnética y el burbujeo de N_2 . Inicialmente, los experimentos se realizaron sin mayor protección que la del burbujeo de nitrógeno en la solución; pero, posteriormente se realizaron teniendo la celda electroquímica en una bolsa de guantes bajo atmósfera inerte. Debido a la mayor complejidad de este arreglo, estos experimentos se trabajaron a temperatura ambiente, que varió entre 19 y 22 °C durante los días de trabajo. Durante el experimento se monitoreó la carga Q en función del tiempo, el experimento se detuvo cuando se observó que la carga ya no cambiaba con el tiempo.

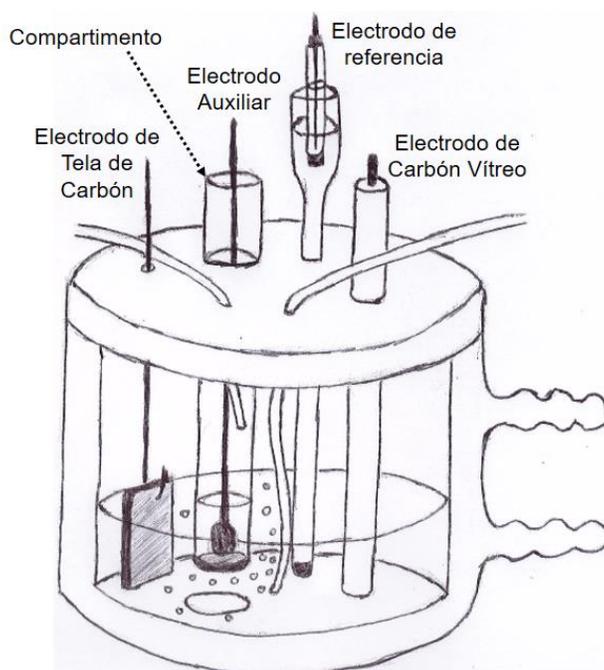


Fig. 22. Esquema de la celda electroquímica utilizada para los experimentos de coulombimetría a potencial controlado, con el electrodo auxiliar en un compartimento separado.

Para identificar los productos electrogenerados, las soluciones resultantes de los diferentes experimentos de coulombimetría se analizaron por voltamperometría cíclica, utilizando el electrodo de disco de carbón vítreo. Se realizaron diferentes barridos de potencial, tanto en dirección negativa, como positiva, para identificar adecuadamente los diferentes procesos, se estudiaron diferentes potenciales de inversión.

4. SECCIÓN EXPERIMENTAL.

El número de electrones transferido se calculó a partir de la Ley de Faraday, $Q = nFN_0$ [44], donde la carga obtenida experimentalmente (Q) se relacionó con la cantidad de materia electroreducida (N_0) y la constante de Faraday (F), para obtener el valor de n , que corresponde al número de electrones transferidos.

4.4 Caracterización espectrofotométrica.

Los experimentos de UV-Visible se realizaron a temperatura ambiente utilizando una celda de cuarzo con paso óptico (l) de 1 mm, en la que se colocaron disoluciones de porfirina o muestras de la disolución electroreducida con concentración de 0.25 mM total, respecto a H₂TPP antes de la coulombimetría.

Para realizar la valoración ácido-base de la porfirina base libre se prepararon soluciones stock de H₂TPP 2.5 mM y HClO₄ en PhCN en ausencia de electrolito soporte; posteriormente, se tomaron los volúmenes correspondientes de estas disoluciones para obtener disoluciones 0.25 mM de porfirina, con diferentes equivalentes de ácido: 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 y 2.5. Las soluciones así obtenidas se colocaron en la celda de cuarzo y se determinó su espectro de absorción. El tratamiento de los datos para obtener la constante de protonación de H₂TPP se presenta en la sección de Resultados y Discusión (sección 5.2.1).

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

5.1 Caracterización voltamperométrica de H₂TPP en medio aprótico de benzonitrilo.

Para la caracterización del comportamiento voltamperométrico de la tetrafenilporfirina (H₂TPP) se seleccionó benzonitrilo (PhCN) como disolvente y Bu₄NClO₄ 0.1 M como electrolito soporte, todos los voltamperogramas se registraron a 25 °C bajo atmósfera inerte de nitrógeno. Durante el barrido en dirección negativa, H₂TPP presenta dos señales de reducción con potenciales de pico catódico, E_{pc}, en -1.683 V (**Ic**) y -2.063 V (**Iic**) (Fig. 23). Como se ha reportado en la literatura [28, 29], estas señales corresponden a la formación de tetrafenilporfirina radical anión (H₂TPP^{•-}) y la subsecuente formación del dianión (H₂TPP²⁻). Al invertir la dirección del barrido en potenciales ligeramente más negativos que cada E_{pc}, se observan las señales de oxidación **Ia** (-1.611 V) y **Iia** (-1.991 V), que están acopladas a los procesos de reducción **Ic** y **Iic**, respectivamente. Estos procesos de reducción se pueden representar mediante las reacciones 1 y 2, para las que los potenciales E_{1/2} = (E_{pc} + E_{pa})/2 y ΔE_p = E_{pc} - E_{pa} se presentan en la Tabla 4. La reversibilidad de estos procesos muestra que las especies reducidas H₂TPP^{•-} y H₂TPP²⁻ son estables en el medio de trabajo y en la escala de tiempo de la voltamperometría cíclica, con velocidades de barrido entre 0.1 y 3.0 V/s.

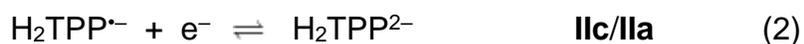
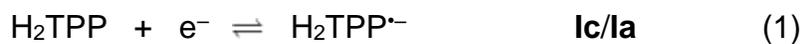


Tabla 4. Potenciales E_{1/2} y ΔE_p para los dos procesos de reducción de H₂TPP 0.25 mM en Bu₄NClO₄ 0.1 M/PhCN a 25 °C.

Par rédox	señales	E _{1/2} (V)	ΔE _p (V)
H ₂ TPP ^{•-} / H ₂ TPP	Ic/Ia	-1.647	0.072
H ₂ TPP ²⁻ / H ₂ TPP ^{•-}	Iic/Iia	-2.027	0.072

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Se ha descrito que en medios electrolíticos con ventanas electroquímicas amplias se pueden observar procesos de reducción adicionales, por ejemplo en DMF, H₂TPP presenta 4 señales de reducción: dos transferencias consecutivas de 1e⁻, correspondientes a la formación del radical anión y dianión (reacciones 1 y 2), seguidas de dos procesos irreversibles correspondientes a transferencias de 2e⁻ cada uno [31]. Sin embargo, la ventana catódica del PhCN anhidro con carbón vítreo como electrodo de trabajo solo permitió estudiar los dos primeros procesos de reducción de H₂TPP.

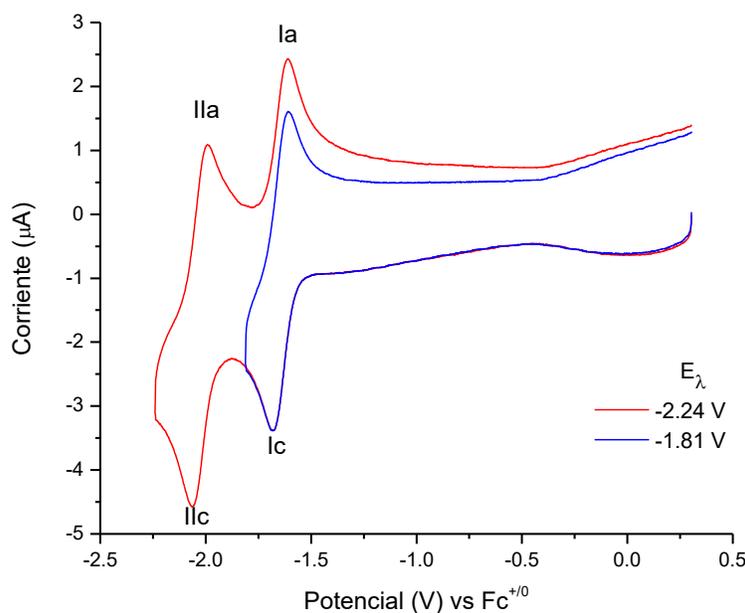


Fig. 23. Curvas voltamperométricas de H₂TPP 0.25 mM en Bu₄NClO₄ 0.1 M / PhCN a 25 °C. Velocidad de barrido: 0.1 V/s.

5.2 Caracterización de H₄TPP²⁺ en medio de benzonitrilo.

La conversión de H₂TPP a H₄TPP²⁺ en benzonitrilo se monitoreó mediante voltamperometría cíclica y espectroscopia UV-vis, a través de la adición de cantidades crecientes de HClO₄ a la disolución de H₂TPP. La adición de dos equivalentes de HClO₄ por mol de H₂TPP produjo un cambio de color en la disolución, de rojo púrpúreo al verde intenso característico de especies protonadas de porfirina [45]. La reversibilidad química de la reacción de protonación se evaluó mediante la adición de base a soluciones de porfirina diprotonada, H₄TPP²⁺. Es importante mencionar que, dado que se utilizó HClO₄ al 70% en agua, inevitablemente, con cada adición de ácido se añade también H₂O.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

5.2.1 Espectroscopia UV-vis. Determinación de la constante de formación de H_4TPP^{2+} .

Es bien sabido que al adicionar protones a la porfirina H_2TPP , ésta pasa directamente a la forma diprotonada H_4TPP^{2+} , sin pasar por la especie monoprotonada H_3TPP^+ (reacción 3) [34, 46–48]. La constante de formación (β_2) de H_4TPP^{2+} se ha determinado en diferentes disolventes apróticos con ácido trifluoroacético (TFA) [40, 46]. Por otra parte, se ha reportado que la formación de pares iónicos entre la base conjugada del ácido y la porfirina cargada positivamente modifica en gran medida las constantes de acidez de H_4TPP^{2+} [49]; por esta razón, se consideró conveniente, para propósitos comparativos, determinar de forma no rigurosa el valor de β_2 bajo las condiciones experimentales de este proyecto: $HClO_4$ en PhCN.



$$\beta_2 = \frac{[H_4TPP^{2+}]}{[H^+]^2[H_2TPP]}$$

Para la determinación de la constante β_2 , se realizó la valoración de H_2TPP con cantidades crecientes de H^+ monitoreando la formación de porfirina diprotonada por espectroscopia UV-visible. Los espectros se analizaron mediante el tratamiento de Hill (ecuación I) [40, 50], en el que se grafica $\log(\theta/1-\theta)$ vs $\log[H^+]$ (Fig. A1, Anexo A); donde la pendiente corresponde a n , que es el número de H^+ unidos a H_2TPP , y la ordenada al origen al logaritmo de la constante de formación β_2 .

$\theta = (A_{obs} - A_0) / (A_\infty - A_0)$, con A_{obs} = absorbancia a una concentración dada de H^+ , A_0 = absorbancia inicial para $[H^+] = 0$, y A_∞ = absorbancia final para cuando toda la porfirina se encuentra en la forma diprotonada.

$$\log \frac{\theta}{1-\theta} = n \log[H^+] + \log \beta_2 \quad (I)$$

En la Fig. 24 se muestra que la adición de cantidades crecientes de $HClO_4$ a una disolución 0.25 mM de H_2TPP en PhCN provoca la disminución en la intensidad de la banda Q en 516 nm, correspondiente a H_2TPP ; con el simultáneo incremento en

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

la intensidad de la banda de H_4TPP^{2+} en 657 nm. Se puede notar también que después de la adición de 2 equivalentes de H^+ no se observan más cambios en la intensidad de ninguna de las bandas. Esta evolución se ha observado para la formación de especies diprotonadas de H_2TPP [34]. Puesto que se trabajó a la misma concentración de H_2TPP (0.25 mM) que en los experimentos electroquímicos, las bandas Soret de ambas, H_2TPP y H_4TPP^{2+} , mostraban sobresaturación. Por otra parte, la banda Q en 516 nm no mostraba sobresaturación y ningún traslape con bandas de la especie diprotonada, por lo que se seleccionó para el análisis de Hill. A partir del gráfico de Hill (Fig. A1, Anexo A) se obtuvo una pendiente de $n = 1.95 (\approx 2)$, que confirma la formación de H_4TPP^{2+} (reacción 3); y para el intercepto, $\log\beta_2 = 7.52$. Este valor es mayor al reportado por Kadish y col. ($\log\beta_2 = 5.86$) para la reacción de H_4TPP^{2+} con TFA en PhCN [40]. Estos resultados están de acuerdo con que el anión ClO_4^- , al tener la carga negativa muy deslocalizada, forma pares iónicos débiles con la porfirina dicatión H_4TPP^{2+} , incrementando su acidez [49]. Por otra parte, puesto que la acidez del $HClO_4$ es mayor que la del TFA, el equilibrio de la reacción 3 se desplaza más hacia la forma diprotonada. El pKa del TFA en CH_3CN es de 12.65; en tanto que el $HClO_4$ se encuentra completamente disociado en disolventes orgánicos tales como CH_3CN , DMF, DMSO [51]. No se encontraron valores reportados de pKa en PhCN, sin embargo, deberán seguir la misma tendencia que en los disolventes arriba mencionados.

Se ha descrito que en disolventes apróticos dipolares, como el CH_3CN y el PhCN, el $HClO_4$ se encuentra completamente disociado, y dado que el $HClO_4$ es una disolución acuosa al 70%, es posible pensar que, bajo estas condiciones, la especie ácida debe ser H_3O^+ , basado en el número donador del PhCN (DN = 11.9) que es más bajo que el agua (DN = 18) [42].

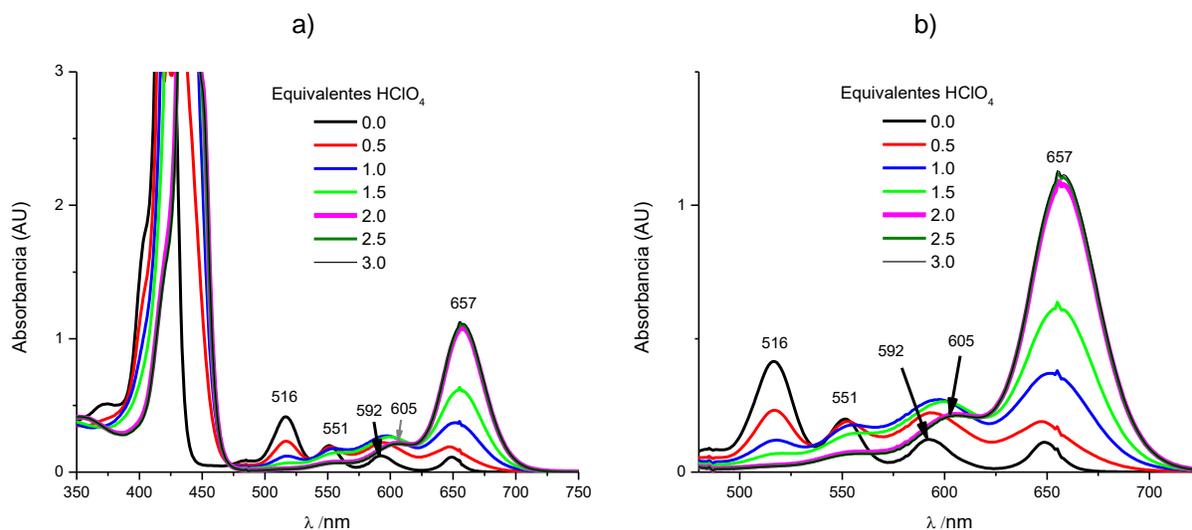


Fig. 24. Espectros de absorción UV-Vis de H_2TPP 0.25 mM en PhCN para la valoración con $HClO_4$ en una celda de cuarzo con paso óptico $l = 1$ mm. a) intervalo completo y b) ampliación en la región de las bandas Q.

5.2.2 Comportamiento voltamperométrico de H_4TPP^{2+} .

La Fig. 25 muestra que la adición de 0.5 equivalentes de $HClO_4$ a la disolución de H_2TPP provoca la aparición de dos nuevos procesos de reducción, **Ic'** y **Ilc'**, con valores E_{pc} de -0.750 V y -0.839 V. Cabe resaltar que para distinguir las señales de los procesos rédox de la porfirina base libre, de los de las especies protonadas, para estas últimas se utiliza el símbolo prima ('). Puesto que existen evidencias que demuestran que no hay formación de la especie monoprotonada H_3TPP^+ [49], los dos nuevos procesos de reducción se pueden asignar a reducciones monoelectrónicas de la porfirina diprotonada H_4TPP^{2+} formando las especies radical catión $H_4TPP^{•+}$ y consecutivamente a la isoflorina H_4TPP , reacciones 4 y 5, Fig. 26. De acuerdo con Woodward [34], la isoflorina es una porfirina reducida con $2e^-$ y $2H^+$, en donde los dos protones adicionales se encuentran localizados sobre los nitrógenos pirrólicos (Fig. 26)



5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

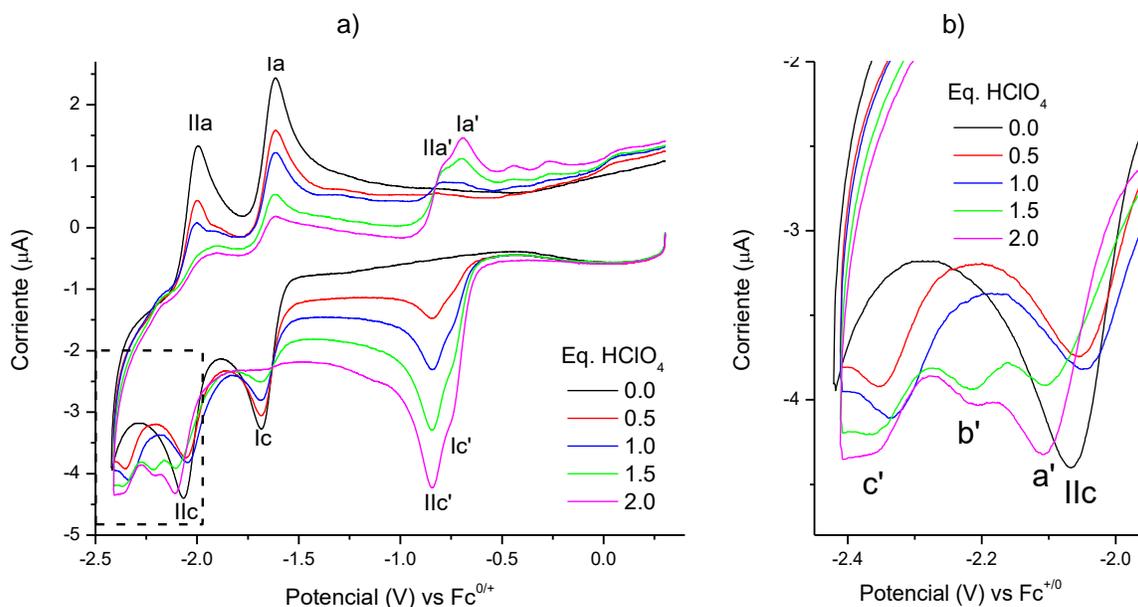


Fig. 25. a) Curvas voltamperométricas de H_2TPP 0.25 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN a 25 °C en presencia de cantidades crecientes de HClO_4 . Velocidad de barrido: 0.1 V/s. b) ampliación de los procesos de reducción que aparecen en la región de -2.0 a -2.5 V.

De la Fig. 25a es también evidente que a medida que la corriente de las ondas **Ic'** y **IIc'** se incrementa con la adición de HClO_4 , las señales **Ic** y **IIc**, debidas a la reducción de H_2TPP , disminuyen. Se observa que cuando se llega a los 2 equivalentes de ácido, los dos procesos de reducción de la porfirina base no se observan; la ausencia del proceso **IIc** es menos notoria, ya que en la región donde ésta aparece se presentan otros nuevos procesos de reducción (ondas **a'**, **b'** y **c'**, ver ampliación en la Fig. 25b).

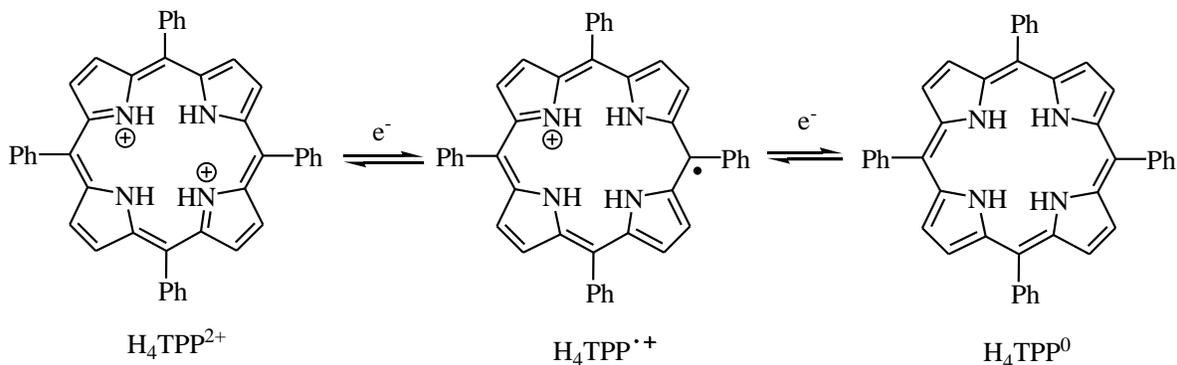


Fig. 26. Esquema de las estructuras de Lewis de la porfirina diácido $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$, la porfirina radical cación $\text{H}_4\text{TPP}^{\bullet+}$ (en una de sus formas resonantes) y la isoflorina H_4TPP^0 .

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Las nuevas ondas **a'**, **b'** y **c'** en la región de -2.1 a -2.4 V deben estar relacionadas con procesos de reducción de H_4TPP^{2+} , ya que como se mencionó anteriormente, las porfirinas pueden presentar más de dos transferencias electrónicas [28, 29]. Dado que las dos primeras transferencias electrónicas de H_4TPP^{2+} (**Ic'** y **IIc'**) aparecen a potenciales mucho menos negativos que los de la porfirina base libre, es posible que, los procesos de reducción posteriores también se desplacen a valores menos negativos. Aunque la asignación de estos procesos queda fuera del objetivo principal de este trabajo, es posible que la señal **a'** en -2.106 V corresponda a la reducción monoelectrónica de la isoflorina H_4TPP , reacción 6. Es importante resaltar que la diferencia entre los potenciales de la primera y tercera reducción de H_4TPP^{2+} (**Ic'** y **a'**) es de 1.264 V; valor muy similar a la diferencia reportada entre el primer y tercer proceso de reducción de H_2TPP en DMF (1.280 V) [31].



$H_4TPP^{\cdot-}$ es una especie básica, y está por tanto sujeta a reacciones de protonación. En el esquema de la Fig. 27 se muestra que en una de las formas resonantes de $H_4TPP^{\cdot-}$, la carga negativa está localizada sobre una las posiciones *meso*- de la porfirina, por lo que la protonación en esta posición resulta en la formación de florina radical neutro H_4TPFH^{\cdot} (reacción 7). Este tipo de reacción se ha sugerido para otras porfirinas y metaloporfirinas en disolventes anhidros, en donde la protonación ocurre debido a cantidades traza de agua [31]. En el medio de reacción existen cantidades de agua que se adicionan junto con el ácido perclórico, aunque es posible que también otras especies protonadas de porfirina sean la fuente de protones para la especie $H_4TPP^{\cdot-}$, incluyendo a H_4TPP^{2+} que difunde del seno de la disolución hacia la superficie del electrodo. Por esta razón, en la reacción 7 y el esquema de la Fig. 27 se utiliza el término DH para indicar una reacción de protonación debida a cualquier especie donadora de protones.



5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

La florina radical neutro H_4TPFH^\bullet es inestable, por lo que debe experimentar una posterior reducción y, seguramente, una protonación para generar especies neutras, proceso que podría tener lugar ya sea en la onda **b'** o **c'**. Adicionalmente, se probó que el agua es una especie no electroactiva en el medio de trabajo (Fig. A2, Anexo). Sin embargo, no se profundizó mucho más en tratar de asignar estas señales, ya que el interés principal de la investigación se centró en los procesos de reducción que tienen lugar en las ondas **lc'** y **llc'**.

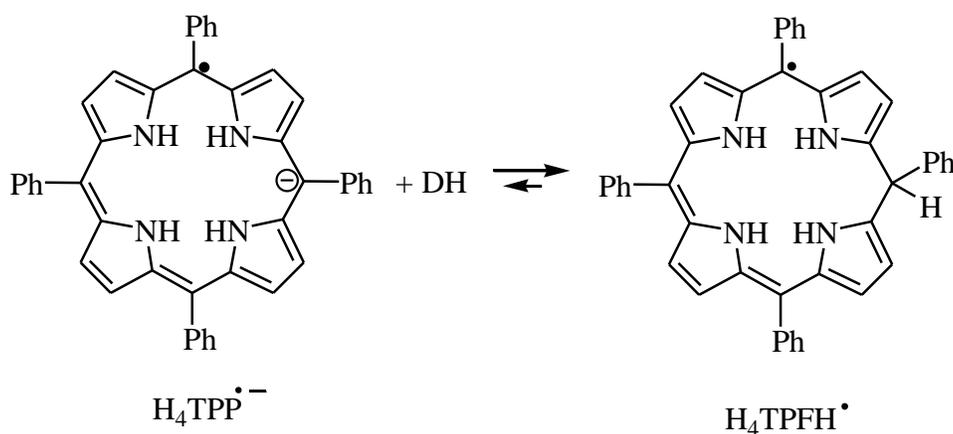


Fig. 27. Esquema de la estructura de Lewis de una de las formas resonantes de $H_4TPP^{\bullet-}$ mostrando la localización de la carga negativa en la posición *meso*-, y su correspondiente protonación. DH representa cualquier especie que pueda donar un protón.

En la Fig. 28 se muestra que cuando el barrido de potencial se invierte pasando la onda **llc'**, hay dos señales de oxidación en -0.684 (**la'**) y -0.770 V (**lla'**) acopladas a los procesos de reducción **lc'** y **llc'**, respectivamente. Los potenciales $E_{1/2}$ y valores de ΔE_p se presentan en la Tabla 5.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

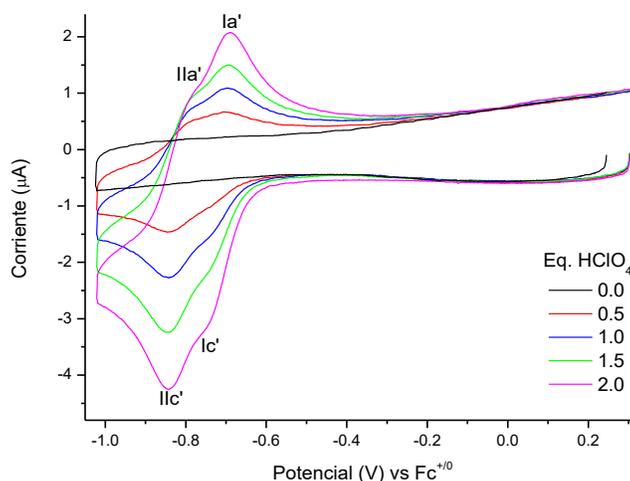


Fig. 28. Curvas voltamperométricas de H_2TPP 0.25 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN a 25 °C en presencia de cantidades crecientes de HClO_4 con $E_\lambda = -1.02$ V vs $\text{Fc}^{+/0}$. Velocidad de barrido 0.1 V/s.

Tabla 5. Potenciales $E_{1/2}$ y ΔE_p para las reacciones de reducción de $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ 0.25 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M/PhCN.

Par rédox	señales	$E_{1/2}$ (V)	ΔE_p (V)
$\text{H}_4\text{TPP}^{+/+} / \text{H}_4\text{TPP}^{2+}$	Ic'/Ia'	-0.717	0.066
$\text{H}_4\text{TPP} / \text{H}_4\text{TPP}^{+/+}$	IIc'/IIa'	-0.805	0.069
${}^a\text{H}_4\text{TPFH}' / \text{H}_4\text{TPFH}^+$	IIIc'/IIIa'	-1.106	0.067

^aEste sistema aparece cuando $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ se reduce a H_4TPP en exceso de HClO_4 , ver sección 5.3.1.

En la Fig. 29a, donde se presentan voltamperogramas normalizados con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido se puede notar que, a bajas velocidades de barrido como 0.05 V/s, hay una disminución en la intensidad de corriente de los procesos de oxidación (**Ia'** y **IIa'**), que sugiere la presencia de reacciones químicas acopladas, que se discutirán más adelante. De los voltamperogramas mostrados en esta figura se puede también notar que la función corriente de las señales **Ic'-IIc'** es idéntica para todas las velocidades; además, el gráfico i vs $v^{1/2}$ (Fig. 29b) muestra una relación lineal con intercepto muy cercano a cero, que indica que la $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ llega al electrodo por difusión.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

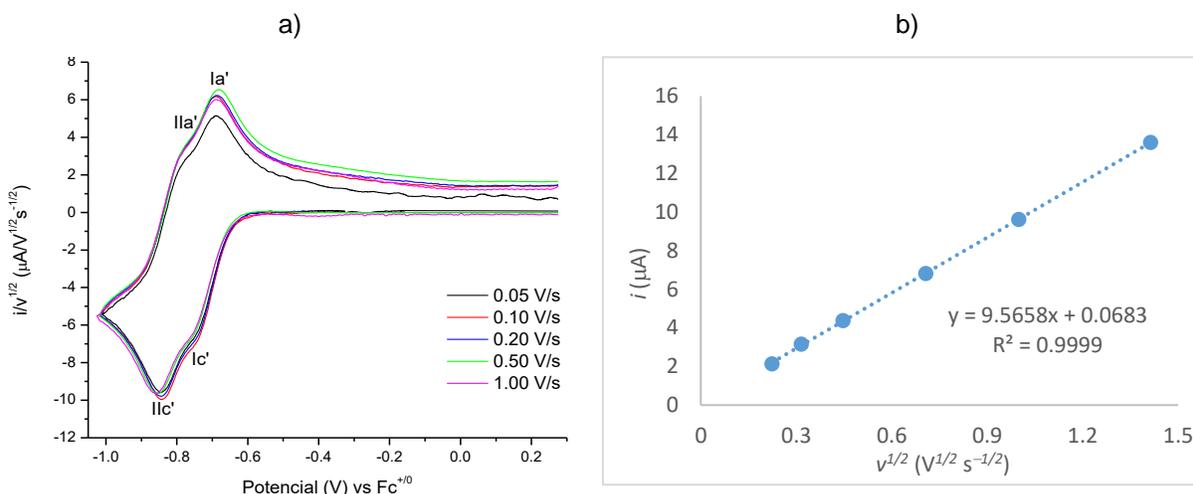


Fig. 29. a) Curvas voltamperométricas H_4TPP^{2+} 0.25 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN obtenidas a diferentes velocidades de barrido; normalizadas $i_p/v^{1/2}$. b) Gráfica de i vs $v^{1/2}$ que muestra que la especie H_4TPP^{2+} llega por difusión a la superficie del electrodo.

5.2.3 Reversibilidad química de la reacción de protonación de H_2TPP .

La reversibilidad química de la protonación de H_2TPP (reacción 3) se probó al adicionar 2.0 equivalentes de Bu_4NOH al medio que contiene H_4TPP^{2+} en PhCN. Los voltamperogramas cíclicos de la Fig. 30 muestran que con la adición de ^-OH desaparecen completamente las señales debidas a H_4TPP^{2+} (Ic' y Ilc'), y reaparecen las señales de reducción de H_2TPP (Ic y Ilc). La onda Ic , tiene la misma intensidad de corriente antes y después de las adiciones de H^+ y ^-OH , demostrando que la reacción 3 es reversible y que la porfirina no se descompone por la adición del $HClO_4$. Sin embargo, la señal Ilc se desplazó aproximadamente 0.04 V a valores menos negativos, y disminuyó ligeramente su corriente; además, aparecen otras pequeñas ondas de reducción; **a** ($E_{pc} = -2.210$ V) y **b** ($E_{pc} = -2.348$ V).

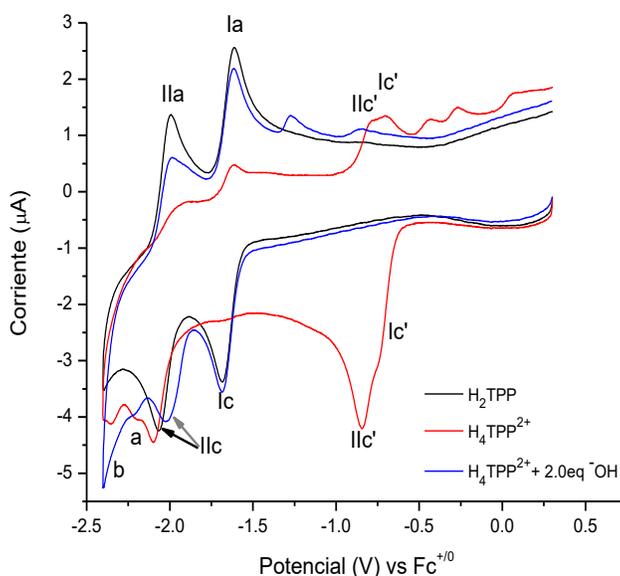


Fig. 30. Curvas voltamperométricas que muestran la adición de 2 eq. de OH^- a una disolución de $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ 0.25 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN. Velocidad de barrido: 0.1 V/s. Para propósitos comparativos se presentan también las curvas correspondientes a $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ y H_2TPP .

Con el propósito de comprobar si los cambios observados en el voltamperograma cíclico de H_2TPP después de la adición de OH^- , se deben a la presencia del H_2O que se adiciona junto con el HClO_4 70% y el Bu_4NOH 40% en agua, se estudió también la reducción de H_2TPP en presencia de concentraciones crecientes de agua. La Fig. 31 muestra que, efectivamente, con la adición de agua, la corriente del segundo proceso de reducción de H_2TPP disminuye y se desplaza ligeramente a valores menos negativos. También aparecen dos procesos catódicos irreversibles, uno apenas perceptible en -2.210 V, onda **a**, y otro de mayor intensidad en -2.348 V, onda **b**; este último se ha asignado a la reducción de florinas formadas por la protonación de la porfirina dianión $\text{H}_2\text{TPP}^{2-}$ [31]. Este experimento permite confirmar que se forma la porfirina diprotonada $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ en un proceso químico reversible, sin otras reacciones químicas no deseadas.

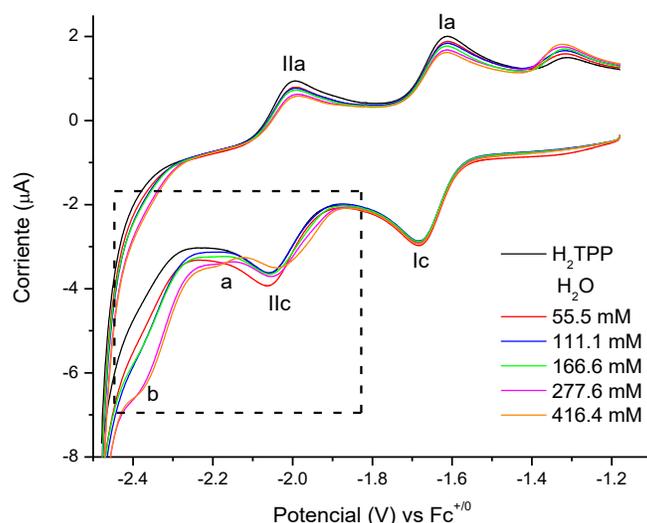
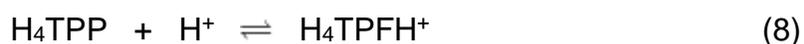


Fig. 31. Curvas voltamperométricas de H_2TPP 0.25 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN con la adición de diferentes cantidades de H_2O . Velocidad de barrido: 0.1 V/s.

5.3 Caracterización electroquímica de $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ en presencia de HClO_4 .

5.3.1 Comportamiento voltamperométrico de $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ con adición de HClO_4 .

Las disoluciones de $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ utilizadas en este estudio se prepararon a partir de H_2TPP en PhCN con 2.0 equivalentes de HClO_4 ; y se evaluó su comportamiento voltamperométrico adicionando 0.5, 1.0 y 2.0 equivalentes de HClO_4 . En la Fig. 32 se puede notar que la adición de protones en exceso provoca incremento en la intensidad de corriente de los procesos Ic'/Ia' y IIc'/IIa' , sin modificar los potenciales $E_{1/2}$. El hecho de que no haya cambio en $E_{1/2}$ demuestra que bajo estas condiciones el anillo porfirínico no se protona más. La adición de H^+ provoca además la aparición de una nueva señal de reducción en -1.142 V, denominada IIIc' . Se ha reportado que, en presencia de protones, la isoflorina H_4TPP que proviene de la reducción de la porfirina diácido $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ (reacciones 4 y 5), se protona en una de sus posiciones *meso*-, formando florina catión H_4TPFH^+ (reacción 8), que es la especie que se reduce reversiblemente con la transferencia de un electrón [40].



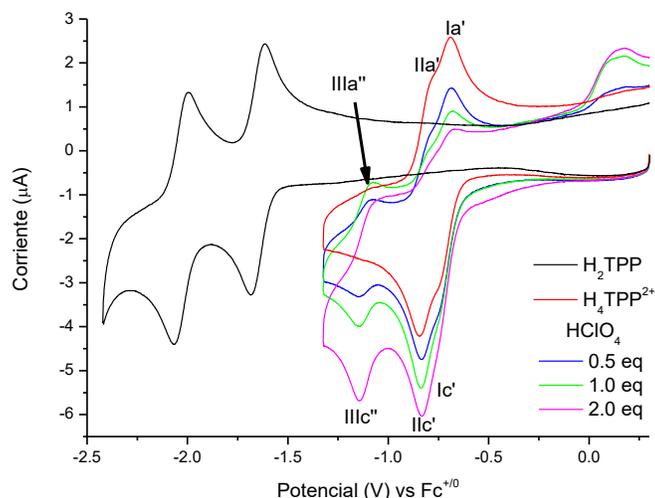


Fig. 32. Curvas voltamperométricas de $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ 0.25 mM (H_2TPP + 2 equivalentes de HClO_4) en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN a 25 °C en presencia de 0.5, 1.0 y 2.0 equivalentes adicionales de HClO_4 con $E_\lambda = -2.41$ V vs $\text{Fc}^{+/0}$. Velocidad de barrido 0.1 V/s.

En la Fig. 32 se demuestra que la reducción de florina H_4TPFH^+ es un proceso reversible (el cual es más evidente en la Fig. 33b), ya que cuando el barrido de potencial se invierte unos cuantos mV después de la onda **IIIc'**, hay una señal de oxidación **IIIa'** acoplada a la onda **IIIc'**; los valores de $E_{1/2}$ y ΔE_p de este proceso, se informan también en la Tabla 5.

Dada la estequiometría de la reacción de protonación de H_2TPP (reacción 3), y en concordancia con lo observado en los espectros de absorción de la Fig. 24, donde la adición de más de 2 equivalentes de H^+ no modifica la intensidad de la banda en 657 nm debida a $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$, debería esperarse que la adición de más de dos equivalentes de ácido tampoco modifique la intensidad de corriente de los procesos debidos a $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ (ondas **Ic'** y **IIc'**). Sin embargo, los voltamperogramas de las Figs. 32 y 33, muestran que la corriente de los picos **Ic'** y **IIc'** continúa incrementando con la adición de ácido; evidentemente esto no puede deberse a la formación de más $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ a partir de H_2TPP , ya que la ausencia de las ondas **Ic** y **IIc** en el voltamperograma de $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ es una clara evidencia de que no existe más H_2TPP en la disolución.

Es importante notar en las Figs. 32 y 33, que conforme aumenta la concentración de H^+ , además del incremento en la corriente de los procesos **Ic'** y **IIc'**, hay un incremento en la corriente cerca del inicio de la onda **Ic'**. Experimentos teniendo

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

únicamente el ácido en el medio electrolítico demuestran que esta corriente es debida a la presencia del ácido (Fig. A3, Anexo A). Para eliminar esta contribución, y determinar si este incremento afecta la intensidad de corriente de los picos **Ic'** y **IIc'**, los voltamperogramas de H_4TPP^{2+} en presencia de concentraciones crecientes de $HClO_4$ se corrigieron restando el voltamperograma del medio con $HClO_4$ en la concentración correspondiente, las curvas corregidas se presentan en la Fig. 33 para dos diferentes potenciales de inversión: $E_{\lambda 1} = -1.02$ V y $E_{\lambda 2} = -1.30$ V.

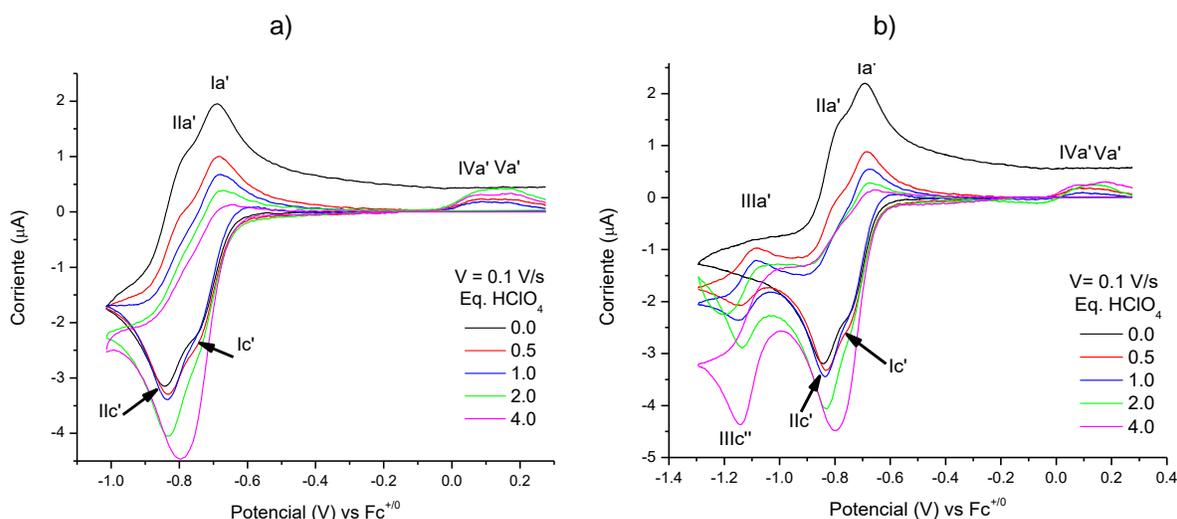


Fig. 33. Curvas voltamperométricas de H_4TPP^{2+} 0.25 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN con diferentes adiciones de $HClO_4$; a) $E_{\lambda 1} = -1.02$ V y b) $E_{\lambda 2} = -1.30$ V. Velocidad de barrido: 0.1 V/s.

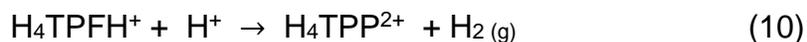
La Fig. 33a muestra que la adición de hasta 1.0 equivalente de $HClO_4$ tiene apenas un ligero efecto en la corriente de las señales **Ic'**-**IIc'**; no obstante, a partir de los 2.0 equivalentes de $HClO_4$, el incremento es mucho más notable. Simultáneamente, las señales de oxidación, **Ia'** y **IIa'**, manifiestan una disminución progresiva en la corriente con la adición creciente de ácido. Este comportamiento sugiere la regeneración de la especie redox [53, 54], en este caso H_4TPP^{2+} .

Con el aumento de acidez, durante el barrido inverso en dirección a potenciales positivos, se manifiestan también otros procesos de oxidación de pequeña intensidad de corriente, muy cercanos en potencial, denominados **IVa'** y **Va'** (Figs. 33 y 34), que se han asignado a la oxidación irreversible de especies florina catión H_4TPFH^+ . Evidencias de este proceso de oxidación se presentan en la sección 5.3.2.1. Por lo pronto, la presencia de estas señales es un indicio más de que en la

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

escala de tiempo del experimento, la isoflorina H_4TPP , producida en la onda **IIc'**, se protona generando la florina catión H_4TPFH^+ (reacción 8).

Esta observación implica que para explicar el incremento de la corriente en los procesos **Ic'** y **IIc'**, es necesario plantear un mecanismo de reacción que involucre la regeneración de la porfirina diprotonada H_4TPP^{2+} . Recientemente Benniston [8] y Nocera [9–11] reportaron que la unión C-H de la posición *meso*- de florinas metaladas, podría actuar de manera similar a las uniones metal-H [5–7], en el sentido que, en presencia de ácido, el hidrógeno de la posición *meso*- tiene carácter de hidruro, dando lugar a la producción H_2 (antecedentes, sección 2.2.3). Con base en esto, es posible proponer que la florina catión reacciona con el ácido en exceso, produciendo hidrógeno y regenerando la porfirina diprotonada, reacción 10, resultando en el proceso catalítico que se muestra en el esquema de la Fig. 34; y que corresponde a la secuencia de reacciones: 4, 5, 8 y 10.



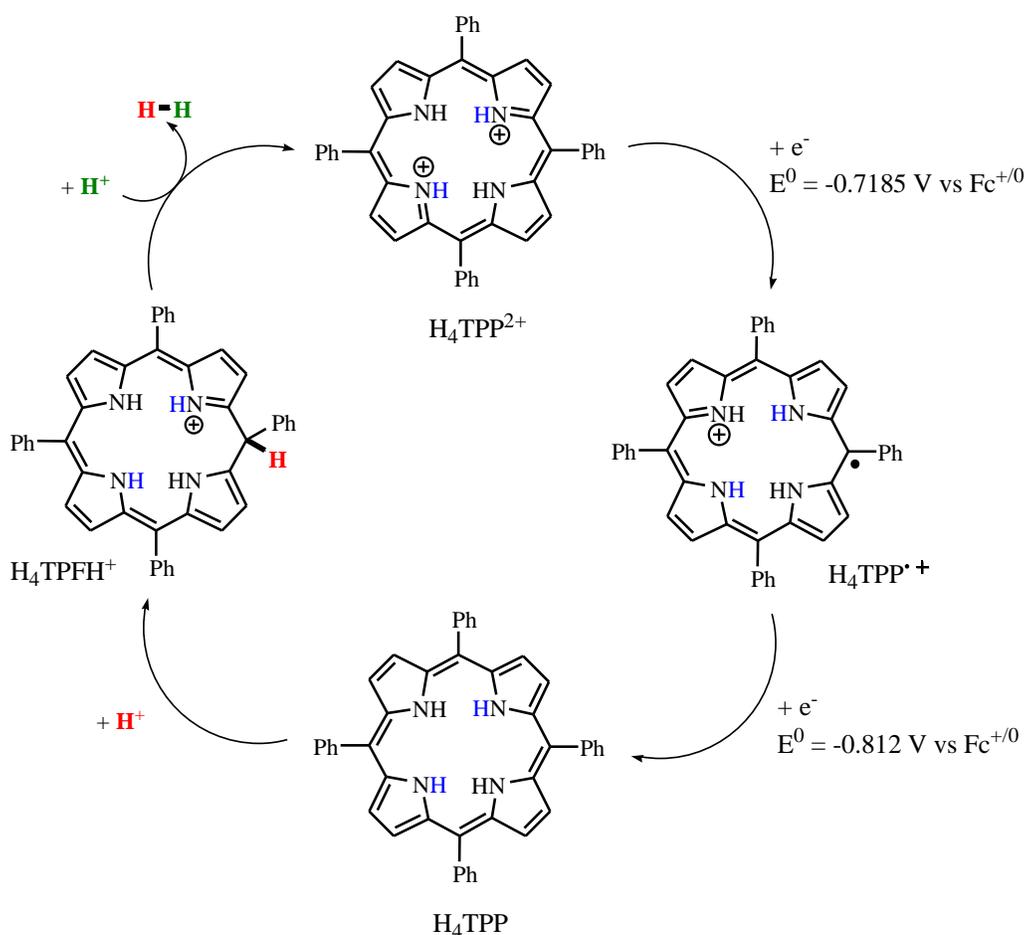


Fig. 34. Ciclo electrocatalítico propuesto para la generación de H₂ a partir de la reducción de H₄TPP²⁺ 0.25 mM en Bu₄NClO₄ 0.1 M / PhCN en exceso de HClO₄.

Al estudiar la influencia de la velocidad de barrido en el comportamiento de H₄TPP²⁺ en experimentos donde se invierte el potencial en -1.0 V, se puede apreciar que la magnitud del efecto catalítico tiene una fuerte dependencia con la velocidad de barrido. En la Fig. 35, donde se comparan voltamperogramas obtenidos a diferentes velocidades de barrido, se puede notar que, para una misma concentración de ácido, el incremento de la corriente de los procesos **Ic'** y **Ilc'** respecto a los observados para H₄TPP²⁺ es más importante para las bajas velocidades de barrido. Comparar por ejemplo 0.05 y 2.0 V/s (Figs. 36a y 36d), en donde es evidente que a 2.0 V/s prácticamente no hay cambio en las corrientes de reducción, en tanto que a 0.05 V/s, el aumento de corriente es muy notorio, desde la adición del primer equivalente de H⁺. Para velocidades intermedias, 0.2 y 0.5 V/s, este efecto se hace más evidente a partir de los 2 equivalentes de ácido.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

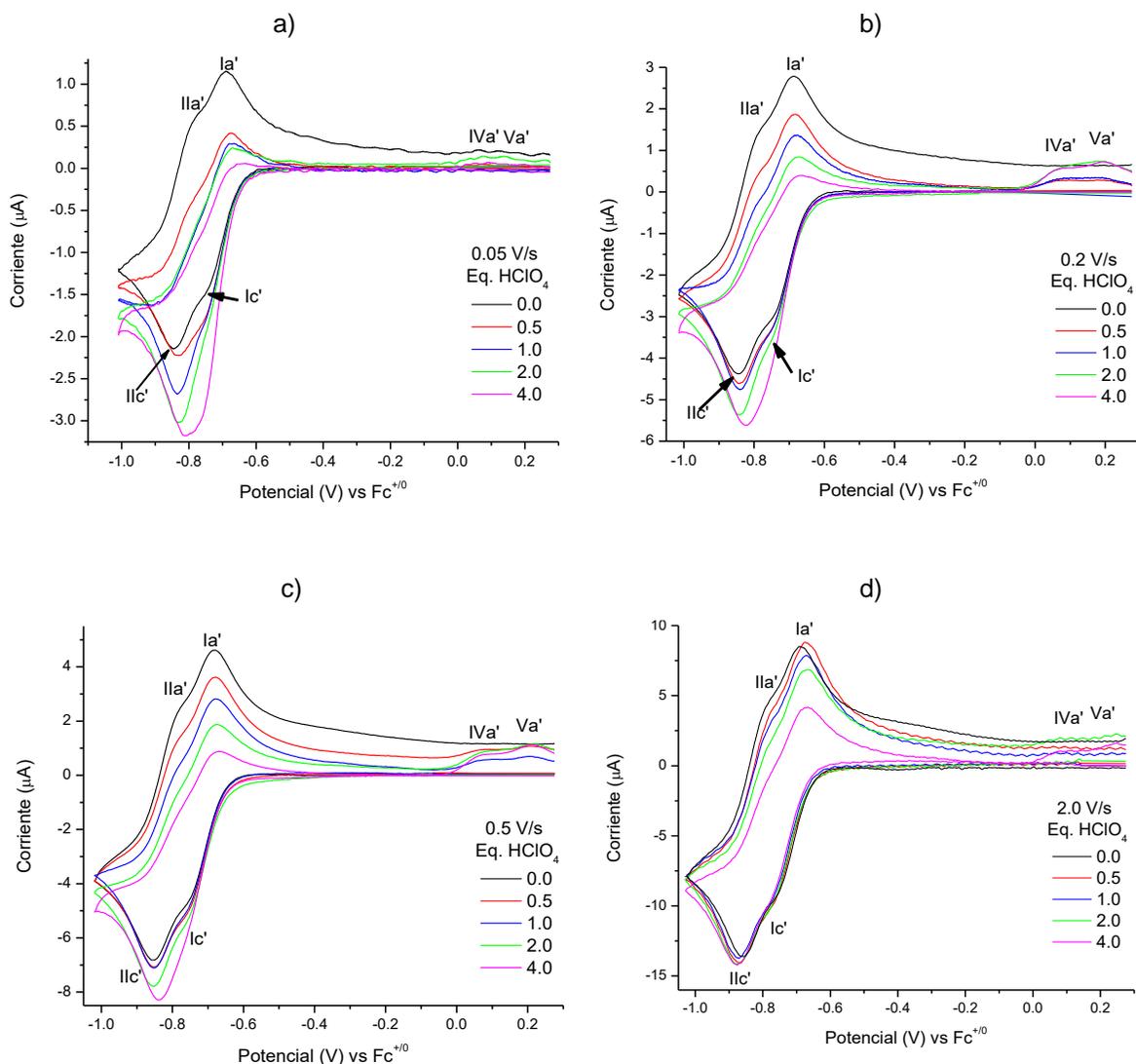


Fig. 35. Curvas voltamperométricas de H_4TPP^{2+} 0.25 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN con diferentes adiciones de $HClO_4$. Velocidades de barrido: a) 0.05, b) 0.2, c) 0.5 y d) 2.0 V/s.

Otra manera de analizar la influencia de la velocidad de barrido sobre el proceso catalítico es comparando las curvas voltamperométricas para una misma concentración de ácido, en voltamperogramas cíclicos normalizados con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, $i/v^{1/2}$. Los voltamperogramas de la Fig. 36 muestran la influencia de la velocidad de barrido en la reducción de H_4TPP^{2+} en presencia de 2.0 equivalentes de $HClO_4$ para dos diferentes potenciales de inversión. Estos gráficos confirman la tendencia previamente descrita; esto es que, a menor velocidad de barrido, hay mayor incremento de la corriente de pico. Adicionalmente, los gráficos de la Fig. 36b ponen en evidencia que la reacción de protonación de isoflorina H_4TPP , reacción 8, no es tan rápida ya que se observa que

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

a 2.0 V/s las señales **IIc'**/**IIa'** están prácticamente ausentes, lo que indica que a esta velocidad de barrido no se forma suficiente cantidad de H_4TPFH^+ . Estos resultados sugieren que, en la escala de tiempo de la voltamperometría cíclica, el mecanismo catalítico que regenera la especie H_4TPP^{2+} podría estar controlado por cualquiera de los dos procesos: la protonación de isoflorina H_4TPP , reacción 8, o la producción de H_2 , reacción 10.

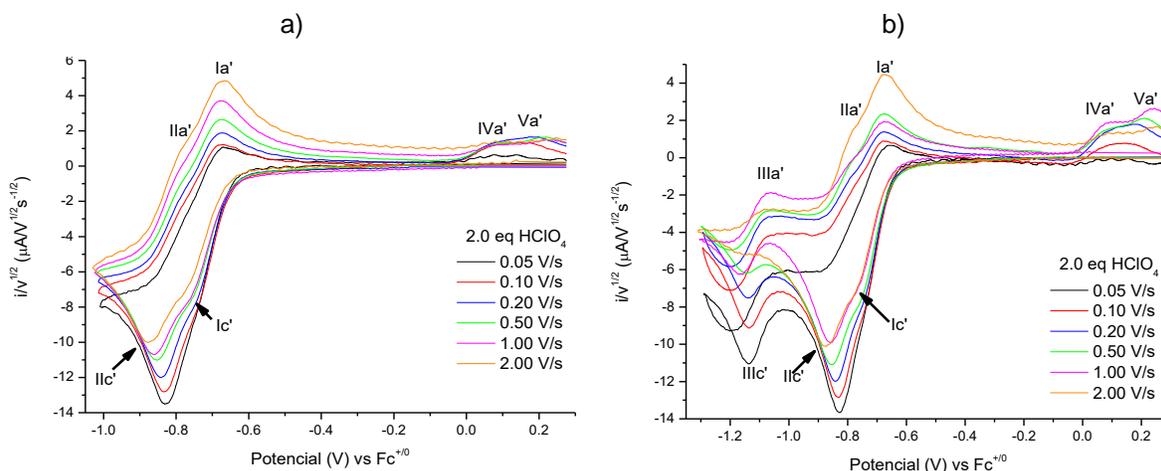


Fig. 36. Curvas voltamperométricas H_4TPP^{2+} 0.25 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN en presencia de 2 equivalentes de $HClO_4$. a) $E_\lambda = -1.02$ V y b) $E_\lambda = -1.30$ V. Velocidades de barrido entre 0.05 y 2.0 V/s. La corriente está normalizada con $v^{1/2}$.

Cuando solamente se ha adicionado 1 equivalente o menos de ácido a la disolución de H_4TPP^{2+} , el protón en exceso deberá consumirse en la protonación de H_4TPP para formar H_4TPFH^+ (reacción 8), por lo que la regeneración de H_4TPP^{2+} a través de la reacción 10 no sería factible. No obstante, los gráficos de la Fig. 35 muestran que con la adición de 0.5 y 1 equivalentes de H^+ hay un notorio incremento en la corriente, que es particularmente evidente en los voltamperogramas registrados a 0.05 V/s (Fig. 35a). Una posible explicación al efecto catalítico en condiciones con baja disponibilidad de protones libres, es considerar que la florina catión H_4TPFH^+ puede asumir dos papeles: uno en donde una molécula actúa como donador de H^+ , liberando alguno de los protones en los nitrógenos pirrólicos, y el otro proveyendo el hidruro (hidrógeno en la posición *meso*- de la florina) requerido para la producción de H_2 , reacción 11 y esquema de la Fig. 37. El incremento observado en la corriente

de los procesos **Ic'** y **Ilc'** con cantidades < 1 eq H^+ , sugiere que la reacción 11 también ocurre.

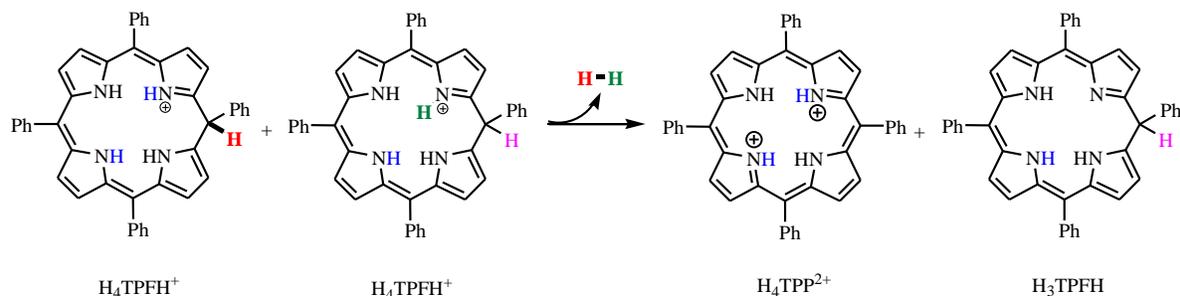


Fig. 37. Esquema de producción de H_2 a través de dos moléculas de H_4TPFH^+ .

5.3.2 Coulombimetría a potencial controlado de H_4TPP^{2+} .

Con el propósito de tener un entendimiento más profundo de los procesos de reducción de H_4TPP^{2+} previamente descritos, se realizaron experimentos de reducción a potencial controlado variando la cantidad de ácido perclórico adicionado. Como se detalla en la sección experimental, los experimentos de coulombimetría se realizaron a temperatura ambiente con burbujeo constante de nitrógeno durante el experimento; en algunos casos, la celda electroquímica se mantuvo dentro de una bolsa de guantes llena de N_2 . La concentración de H_4TPP^{2+} fue aproximadamente 0.25 mM en todos los experimentos, estas disoluciones se prepararon a partir de H_2TPP y 2 equivalentes de $HClO_4$ en benzonitrilo. Algunas de las especies electrogeneradas se caracterizaron también por espectroscopia UV-vis.

5.3.2.1 Coulombimetría a potencial controlado de H_4TPP^{2+} en benzonitrilo.

Inicialmente se realizó la reducción electroquímica de una disolución de H_4TPP^{2+} en benzonitrilo fijando el potencial del electrodo de trabajo poco después del E_{pc} de la onda **Ilc'**, en -0.891 V. Durante el experimento se registró la carga (Q) en función

del tiempo (Fig. 38), y utilizando la ley de Faraday, la carga experimental se correlacionó con el número de electrones intercambiados.

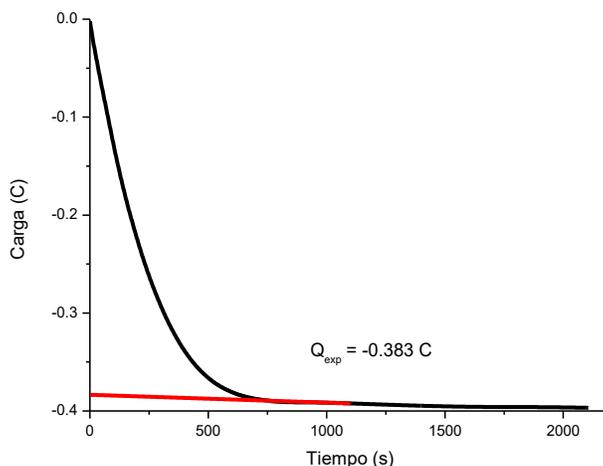


Fig. 38. Gráfico carga (Q) vs tiempo para la electroreducción de $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ 0.254 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN con $E = -0.89 \text{ V}$. La línea roja muestra la extrapolación realizada para la determinación de la Q experimental.

Como se describió en la sección 5.2.2, la porfirina diprotonada $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ se reduce mediante dos procesos consecutivos de $1e^-$, reacciones 4 y 5, generando isoflorina H_4TPP en un proceso global de $2e^-$, representado por la reacción 12.



Con base en esto, se espera que la coulombimetría de una disolución que contiene únicamente $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ en el medio electrolítico, consuma la cantidad de carga equivalente a $2e^-$. Sorprendentemente, los resultados experimentales mostraron la transferencia de $1.4 \pm 0.15 e^-$ por molécula de $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$, valor obtenido del promedio de tres repeticiones.

Para probar si el oxígeno que pudiera entrar a la celda afectaba los resultados, los experimentos se realizaron con la celda electroquímica dentro de una bolsa de guantes, que se llenó con nitrógeno. El experimento se repitió siete veces, obteniendo $1.32 \pm 0.07 e^-$ por molécula de $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

La disolución electroreducida se analizó por voltamperometría cíclica, realizando barridos tanto en dirección a potenciales negativos como positivos usando como potencial inicial el valor de potencial impuesto de -0.89 V (Fig. 39). De acuerdo a lo esperado, durante el barrido negativo no aparecen las señales **Ic'** y **Ilc'**, que corresponden a la reducción de H_4TPP^{2+} , demostrando que la porfirina diprotonada se agotó por completo en el seno de la disolución; no obstante, el barrido en dirección positiva no muestra las señales **Ila'** y **Ia'** que deberían estar presentes si H_4TPP fuera el producto final de la coulombimetría (reacción 12). Sin embargo, es importante resaltar, que en el barrido negativo de la disolución electroreducida se encuentra la señal **IIIc'** en -1.140 V; mientras que en el barrido positivo está la señal **IVa'** en 0.056 V; que se han atribuido a la reducción monoeléctrica reversible (reacción 9) y oxidación irreversible de florina catión H_4TPFH^+ (reacción 13) [40], respectivamente.

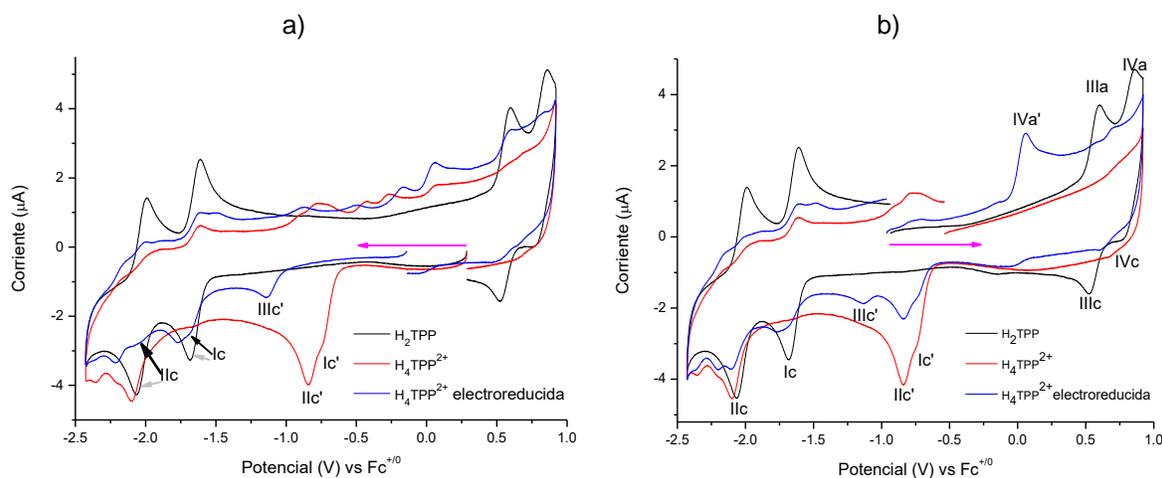
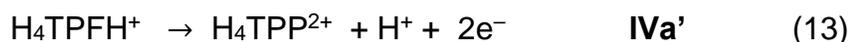
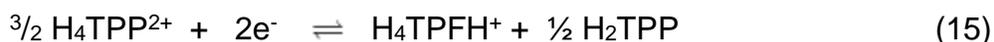
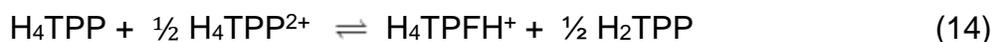


Fig. 39. Curvas voltamperométricas de H_2TPP , H_4TPP^{2+} y disolución electroreducida (-0.89 V) de H_4TPP^{2+} 0.25 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN. a) barrido en dirección negativa y b) barrido en dirección positiva. Velocidad de barrido: 0.1 V/s.

Estos resultados ponen en evidencia, primero, aunque en la escala de tiempo de la voltamperometría la isoflorina H_4TPP es estable, en escalas de tiempos mayores no lo es; y segundo, que florina catión H_4TPFH^+ es sin duda uno de los productos de electroreducción. Una explicación a este comportamiento es que la porfirina

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

diprotonada actúe como donador de protones para la formación de florina catión H_4TPFH^+ (reacción 14), en lo que se conoce como mecanismos de autoprototonación [55]. De esta manera, la reacción global 15 involucra la transferencia de $1.33 e^-$ por cada molécula de H_4TPP^{2+} , lo que concuerda bien con los resultados de la coulombimetría a potencial controlado.



De la reacción 15 es evidente, que además de florina H_4TPFH^+ , la solución electroreducida debería contener H_2TPP . Analizando el barrido negativo de la disolución electroreducida es posible identificar las ondas **Ic** y **IIc** de H_2TPP , las que se encuentran parcialmente traslapadas con otros procesos de reducción de H_4TPFH^+ (Fig. 39a). La porfirina base libre es también electroactiva hacia dirección positiva (curva negra, Fig. 39b); se oxida vía dos procesos monoelectrónicos reversibles (**IIIa/IIIc** y **IVa/IVc**) formando radical catión H_2TPP^{*+} y dicatión H_2TPP^{2+} , reacciones 16 y 17, respectivamente. El barrido positivo de la solución resultante de la coulombimetría muestra la presencia de dos pequeñas ondas de oxidación cercanas a los potenciales de formación de H_2TPP^{*+} y H_2TPP^{2+} (curva negra, Fig. 39b). El desplazamiento de los potenciales de estas señales, podría deberse a que previo a la oxidación de H_2TPP ocurre la oxidación de la florina catión H_4TPFH^+ (onda **IVa'**), lo que modifica las condiciones de acidez en la interfase del electrodo, ya que en la oxidación de florina catión se liberan protones (reacción 13).



Evidencias adicionales de la presencia de las especies H_4TPFH^+ y H_2TPP en la disolución electroreducida se obtuvieron por espectroscopia de absorción UV-visible. En la Fig. 40 se comparan espectros UV-vis de la mezcla resultante con espectros de H_2TPP y H_4TPP^{2+} 0.25 mM. Comparando las bandas de H_2TPP y

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

H_4TPP^{2+} con las de la disolución electroreducida se puede notar la existencia de nuevas bandas de absorción en 460, 698 y 773 nm, las que coinciden con las características espectrales reportadas para especies de florina; esto es, una banda Q sobrepasando los 700 nm, y una banda Soret pequeña desplazada batocrómicamente respecto a la banda Soret de la porfirina base libre [31, 56]. Por otra parte, la existencia de H_2TPP es evidente por la presencia de las bandas Q, particularmente la banda en 516 nm, que es característica de la porfirina base libre y que no se encuentra en ninguna de las otras especies.

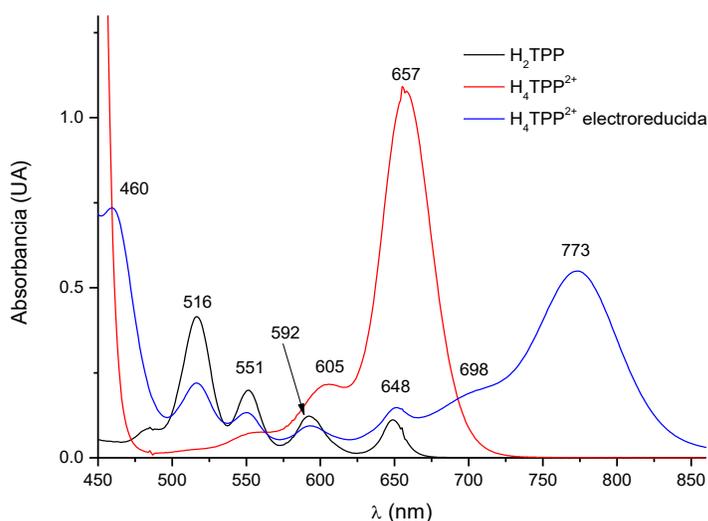


Fig. 40. Espectros UV-Visible de H_2TPP , H_4TPP^{2+} y disolución electroreducida de H_4TPP^{2+} ($E_{imp} = -0.89$ V) Condiciones: 0.25 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN. Celda de cuarzo con $l = 1$ mm.

La disolución electroreducida conteniendo H_4TPFH^+ nos sirvió también para sustentar la afirmación previa de que la onda **IVa'** corresponde a la oxidación de H_4TPFH^+ con regeneración de H_4TPP^{2+} (reacción 13). La primera evidencia de esta reacción se presenta en la Fig. 41, donde se puede notar que cuando se realiza un barrido en dirección positiva invirtiendo el potencial pasando la señal **IVa'** (curva negra); reaparecen las señales de reducción **Ic'** y **Iic'** de H_4TPP^{2+} , las que como se muestra en un barrido inicial en dirección negativa estaban ausentes (curva roja). Estos experimentos permiten también explicar la presencia de las señales **Ic'** y **Iic'** en el voltamperograma anódico de la disolución electroreducida que se mostró en la Fig. 39b (curva azul).

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

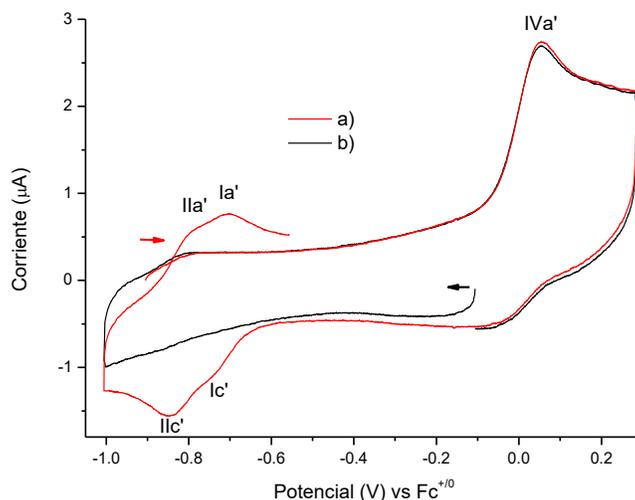


Fig. 41. Curvas voltamperométricas de la disolución de $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ 0.25 mM electroreducida a $E_{\text{imp}} = -0.89$ V en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN. a) barrido en dirección positiva y b) barrido en dirección negativa. Velocidad de barrido: 0.1 V/s.

La segunda evidencia de que la señal **IVa'** corresponde a la oxidación de la florina catión H_4TPFH^+ con regeneración de $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ (reacción 13) se obtuvo cuando la disolución electroreducida conteniendo florina H_4TPFH^+ y H_2TPP (reacción 15), se reoxidó al potencial correspondiente a la señal **IVa'**. En la Fig. 42 se comparan las curvas Q vs t para ambos procesos: reducción de $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ en **IIc'** ($E = -0.89$ V, $Q_{\text{exp}} = -0.3218$ C) y oxidación de H_4TPFH^+ en **IVa'** ($E = 0.115$ V, $Q_{\text{exp}} = 0.3024$ C); en donde se puede observar que la carga obtenida en la oxidación es ligeramente menor a la obtenida en la reducción de $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$. El porcentaje de carga recuperada es de 94.0%, lo que sugiere cierta inestabilidad de la especie H_4TPFH^+ en la disolución, aun cuando el experimento se realizó en bolsa de guantes bajo atmósfera de N_2 .

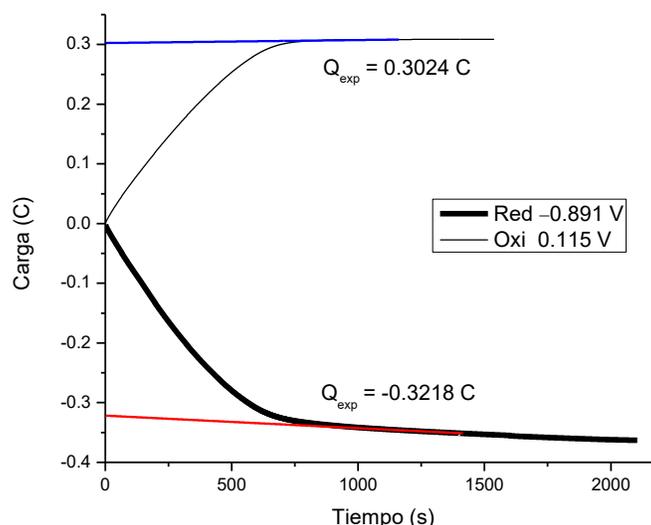


Fig. 42. Curvas Q vs t para la electroreducción de H₄TPP²⁺ con E = -0.891 V (curva sólida negra) y electrooxidación de H₄TPFH⁺ con E = 0.115 V TPP²⁺ (curva delgada negra). Experimento realizado con celda electroquímica dentro de bolsa de guantes bajo atmósfera de nitrógeno.

En la Fig. 43 se comparan los voltamperogramas cíclicos de las dos soluciones resultantes de la coulombimetría a los dos potenciales impuestos. De los voltamperogramas de la disolución electrooxidada es evidente que, en el barrido positivo la señal **IVa'** ya no aparece, lo que confirma que H₄TPFH⁺ se consumió por completo; mientras que las señales **Ic'** y **Ilc'**, observadas en el barrido negativo, confirman que el producto de la reacción de oxidación es H₄TPP²⁺. Es importante notar, que la intensidad de corriente de los procesos **Ic'** y **Ilc'** es aproximadamente 83 % de la corriente que tenían en la disolución antes de la coulombimetría. Sin embargo, es evidente que parte de la porfirina inicial se encuentra no protonada, como se confirma por la presencia de pequeña onda en -1.682 V, correspondiente al proceso **Ic** de H₂TPP. Utilizando la corriente del pico **Ic**, se estima que hay aproximadamente un 16% de porfirina base libre en la disolución electrooxidada, que corresponde bien con porcentaje faltante de H₄TPP²⁺.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

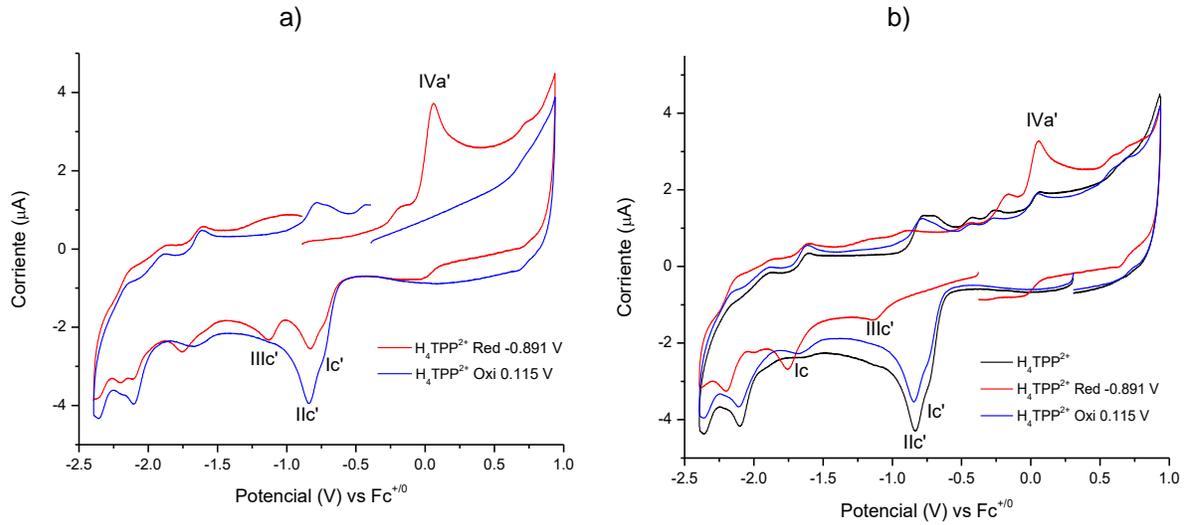
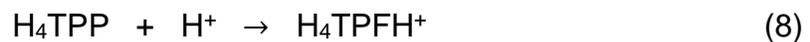


Fig. 43. Curvas voltamperométricas de disoluciones de H_4TPP^{2+} 0.25 mM resultantes de coulombimetría a -0.891 V y 0.115 V en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN, velocidad de barrido: 0.1 V/s. a) dirección positiva y b) dirección negativa. Para propósitos comparativos se incluye también el voltamperograma de H_4TPP^{2+} antes de la coulombimetría.

5.3.2.2 Coulombimetría a potencial controlado de H_4TPP^{2+} con 1.0 equivalente de $HClO_4$.

Como se demostró en la sección anterior, la electroreducción de la disolución de H_4TPP^{2+} procedió con la transferencia de $1.32 e^-$ /molécula de H_4TPP^{2+} , lo que se atribuyó a que una fracción de la H_4TPP^{2+} se consumió en la protonación de isoflorina H_4TPP , reacción 14. Con el propósito de suprimir la reacción de autoprotonación, se realizó la coulombimetría de H_4TPP^{2+} en presencia de 1 equivalente de $HClO_4$. Bajo estas condiciones, se espera que la electroreducción proceda a través de las reacciones: 4, 5 y 8, en un proceso global de $2e^-$ /molécula de H_4TPP^{2+} , y sin formación de H_2TPP (reacción 18).



Los resultados experimentales, mostraron la transferencia de $2.1 e^-$ /molécula de H_4TPP^{2+} , valor obtenido del promedio de dos experimentos; y las curvas

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

voltamperométricas de la disolución electroreducida son también consistentes con el proceso global de la reacción 18. En el barrido negativo de la disolución electroreducida se observa la señal **IIIc'** debida a la reducción de florina catión H_4TPFH^+ (reacción 9); así como la ausencia de señales **Ic** y **IIc**, que es consistente con la ausencia de H_2TPP (Fig. 44a).



En el barrido positivo la señal principal corresponde a la onda **IVa'**, correspondiente a la oxidación de H_4TPFH^+ (reacción 13); se puede notar también, la presencia de otros dos procesos de oxidación minoritarios, denominados **Va'** y **VIa'**, los que como se muestra a continuación están asimismo relacionados con la oxidación de florina.

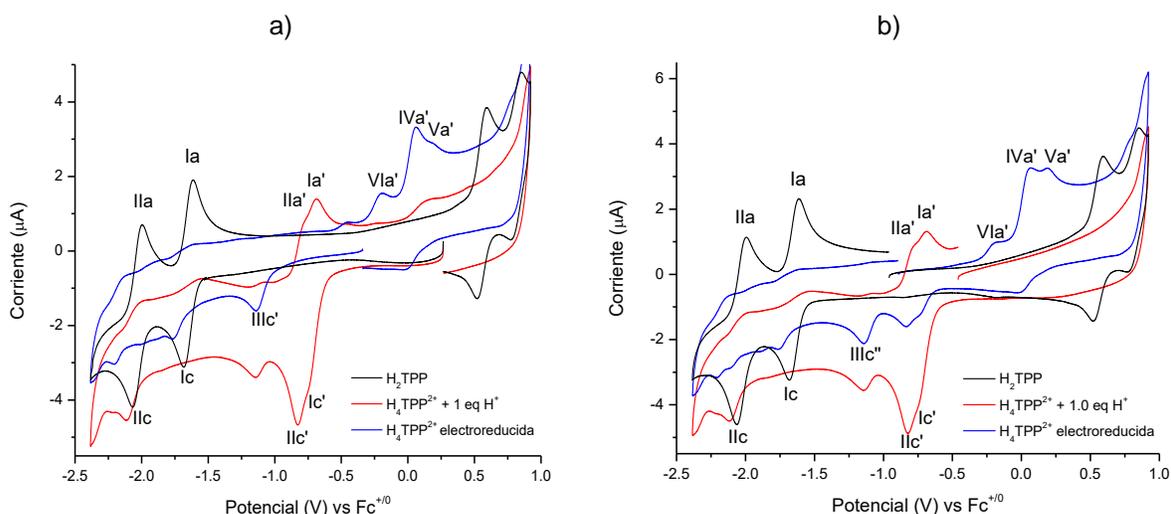
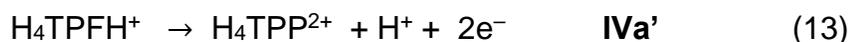


Fig. 44. Curvas voltamperométricas de H_4TPP^{2+} 0.25 mM + 1.0 equivalente de $HClO_4$ antes y después de la coulombimetría al potencial de **IIc'** ($E_{imp} = -0.891$ V) en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN. a) dirección negativa y b) dirección positiva. Para propósitos comparativos se presenta también el voltamperograma de H_2TPP . Velocidad de barrido: 0.1 V/s.

Para demostrar que las ondas **Va'** y **VIa'** están relacionadas a procesos de oxidación de especies de florina, se hicieron adiciones de hidróxido de tetrabutilamonio (Bu_4NOH) a una disolución conteniendo H_4TPFH^+ (obtenida mediante coulombimetría a potencial controlado de H_4TPP^{2+} en el medio

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

electrolítico), el comportamiento se monitoreó por voltamperometría cíclica y espectroscopia de absorción. La Fig. 45 muestra que con la adición de 0.25 equivalentes de OH^- , la intensidad de corriente de la señal **Vla'** incrementa a expensas de la **Iva'**. Este comportamiento sugiere que la onda **Vla'** corresponde a la oxidación de la florina H_3TPFH (reacción 20), una especie formada a partir de H_4TPFH por la pérdida de un H^+ (reacción 19). La presencia simultánea de las señales **Iva'** y **Vla'** en la disolución electroreducida sugiere que bajo estas condiciones ambas especies de florina, H_4TPFH^+ y H_3TPFH , están presentes en el medio (reacción 21); donde la fuerza motriz de la reacción podría ser las pequeñas cantidades de H_2O adicionada, el disolvente mismo, o cualquier otra especie básica en la disolución.

Evidencia adicional de que la onda **Vla'** corresponde a la oxidación de H_3TPFH con regeneración de $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ (reacción 20), se obtuvo cuando la disolución electroreducida conteniendo H_3TPFH (onda **Vla'**) y H_4TPFH^+ (onda **Iva'**), se reoxidó al potencial de la onda **Vla'**, obteniendo la reaparición de las señales de oxidación de $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ (Fig. A4, Anexo A).

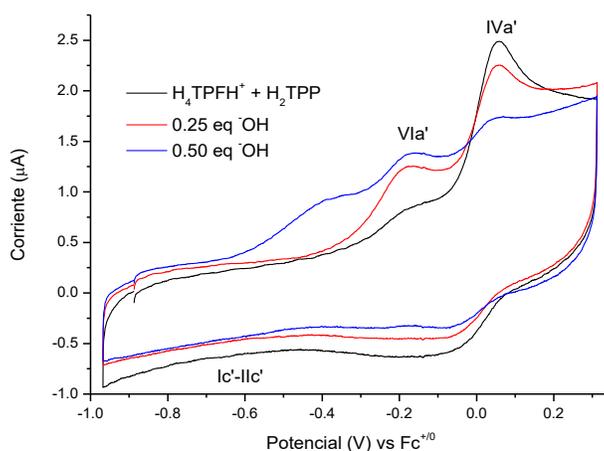
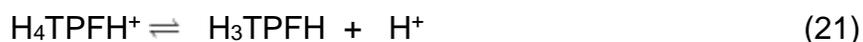


Fig. 45. Curvas voltamperométricas en dirección a potenciales positivos de una disolución conteniendo H_4TPFH^+ y H_2TPP (obtenida a partir de la coulombimetría a potencial controlado de $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ 0.25 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN). Se muestra la variación de la corriente en las señales **Vla'** y **Iva'** con la adición de Bu_4NOH . Velocidad de barrido: 0.1 V/s.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Los espectros de absorción de la Fig. 46 están también de acuerdo con los resultados arriba descritos, en donde se observa que la adición de OH^- provoca un incremento en la banda de florina H_3TPFH en 698 nm; con la consecuente desaparición de las bandas en 460 nm y 773 nm, correspondientes a florina catión H_4TPFH^+ .

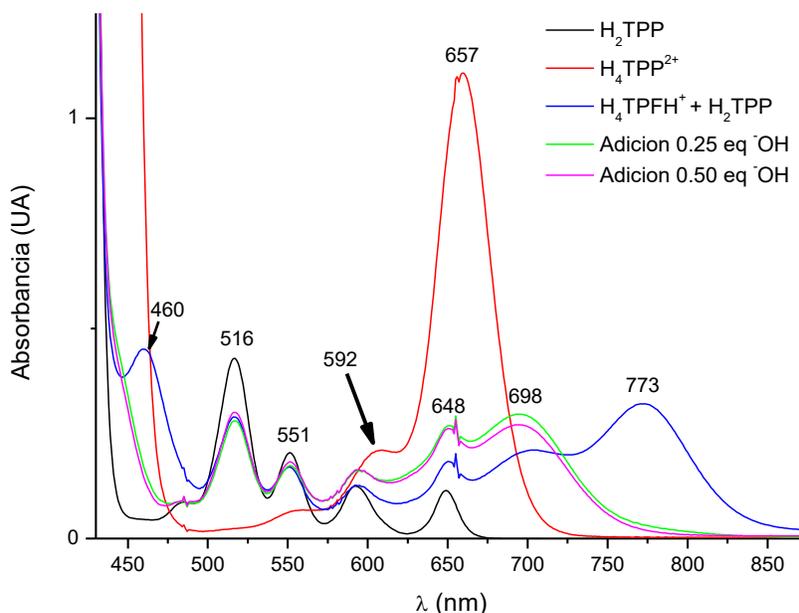


Fig. 46. Espectros UV-Visible de H_2TPP y H_4TPFH^+ donde se monitorea la adición de Bu_4NOH a la disolución electroreducida de $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ ($E = -0.89 \text{ V}$). Condiciones: 0.25 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN. Celda de cuarzo con $l = 1 \text{ mm}$.

En un intento por dar también una explicación al proceso de oxidación de la onda **Va'**, se examinó el efecto de la adición de H_2O y HClO_4 a disoluciones conteniendo H_4TPFH^+ . En la Fig. 47 se muestra que la adición de agua prácticamente no modifica la intensidad de corriente de los procesos de oxidación **IVa'** y **VIa'**; sin embargo, es notable que con concentraciones de agua $\geq 215 \mu\text{M}$, en el barrido inverso, desaparecen las señales de reducción de $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ (**Ic'** y **Iic'**). Este comportamiento sugiere que el agua podría estar actuando como una base de Lewis sustrayendo H^+ , lo que es congruente con el número donador de Gutmann del agua ($\text{DN} = 18$), que indica que H_2O es una base de Lewis más fuerte que PhCN ($\text{DN} = 11.9$) [42].

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

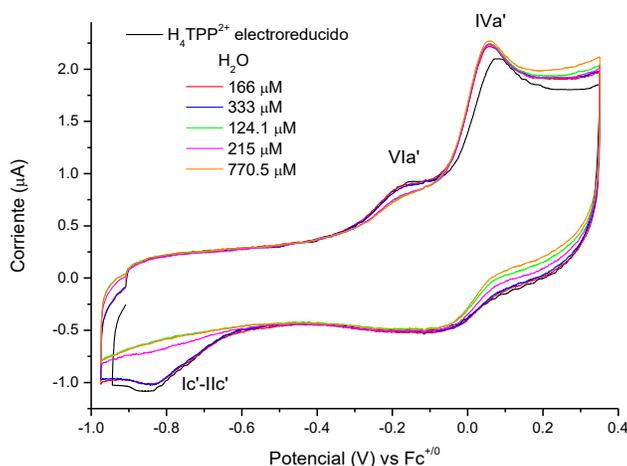


Fig. 47. Curvas voltamperométricas en dirección a potenciales positivos de una disolución conteniendo H_4TPFH^+ y H_2TPP (obtenida a partir de coulombimetría a potencial controlado de H_4TPP^{2+} 0.25 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN. Adición concentraciones crecientes de H_2O . Velocidad de barrido: 0.1 V/s.

Acorde con el experimento de la Fig. 45, la adición de $HClO_4$ deberá aumentar la corriente de la señal **IVa'** a expensas de **Vla'**. En el barrido a potenciales positivos de la Fig. 48a se puede observar que efectivamente, con la adición de cantidades < 1 eq de $HClO_4$ (medido respecto a la cantidad de H_2TPP antes de la coulombimetría), la señal **Vla'** desaparece por completo, a la vez que la onda **IVa'** incrementa ligeramente. Con la adición de más de 1 equivalente de ácido, la onda **IVa'** comienza a desplazarse a potenciales más positivos y la onda **Va'** se hace evidente; aunado a esto, durante el barrido inverso se observa un marcado incremento en la corriente de reducción de los procesos de H_4TPP^{2+} (**Ic'** y **IIC'**). En contraste, cuando el barrido se inicia en dirección negativa (Fig. 48b), la intensidad de las señales **Ic'** y **IIC'** incrementa de manera gradual con la concentración de $HClO_4$. Este comportamiento sugiere que el exceso de protones podría provocar un cambio en el mecanismo de regeneración de H_4TPP^{2+} a partir de florina H_4TPFH^+ (reacción 13).

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

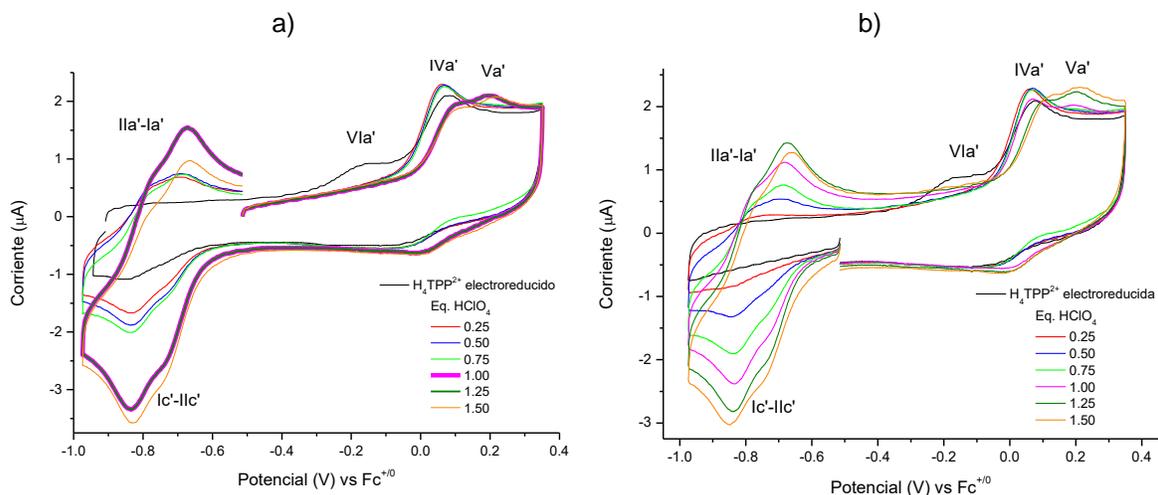


Fig. 48. Curvas voltamperométricas de una disolución conteniendo H₄TPFH⁺ y H₂TPP (obtenida a partir de coulombimetría a potencial controlado de H₄TPP²⁺ 0.25 mM en Bu₄NClO₄ 0.1 M / PhCN) con adición de HClO₄. a) Barrido en dirección positiva y b) barrido en dirección negativa. Velocidad de barrido: 0.1 V/s.

Se ha descrito que la oxidación electroquímica de H₄TPFH⁺ es un proceso que ocurre con la pérdida de 2e⁻ y un H⁺ para generar H₄TPP²⁺ (reacción 13) [40]; tres mecanismos son posibles para este proceso: CEE, ECE, EEC. Aunque no se conoce con certeza cuál sea el mecanismo de oxidación de H₄TPFH⁺, la presencia de dos procesos de oxidación con potenciales muy cercanos (ondas **IVa'** y **Va'**), así como el cambio en el patrón de crecimiento de las señales de reducción de H₄TPP²⁺ es consistente con un cambio en el mecanismo de oxidación de H₄TPFH⁺. Es posible que, en medios más acidificados, las dos transferencias de e⁻ tengan lugar previo a la liberación del protón (mecanismo EEC), ya que la oxidación incrementaría la acidez de la florina, facilitando la pérdida del H⁺, la que de por sí es desfavorecida por las condiciones ácidas del medio. De manera que, si la reacción sigue un mecanismo EEC, es posible que la transferencia de los 2e⁻ ocurra en dos procesos consecutivos de 1e⁻ con potenciales muy cercanos, E_{pc(IVa')} = 0.103 V y E_{pc(Va')} = 0.199 V.

Los estudios de adición de HClO₄ a soluciones conteniendo H₄TPFH⁺ y H₂TPP (obtenidas por coulombimetría a potencial controlado de H₄TPP²⁺) se complementaron también con espectroscopia UV-vis. Con la adición de ácido, la banda de H₄TPFH⁺ en 773 nm incrementa con la simultánea desaparición de la banda de H₃TPFH⁺ en 698 nm (Fig. 49), mostrando que, acorde a lo esperado, con

la adición de ácido, el equilibrio de la reacción 21 se desplaza hacia la formación de H_4TPFH^+ . Por otra parte, los espectros muestran también las características esperadas para la protonación de la H_2TPP que estaba presente en la disolución electroreducida; esto es, la disminución en la intensidad de la banda Q de H_2TPP en 516 nm con el concomitante incremento de la banda de H_4TPP^{2+} en 658 nm.

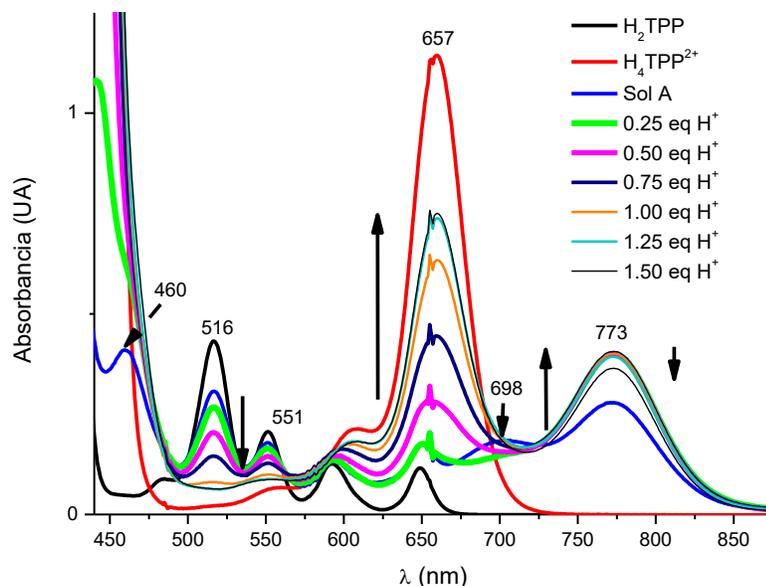
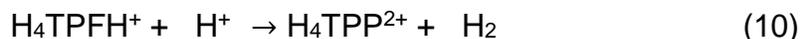


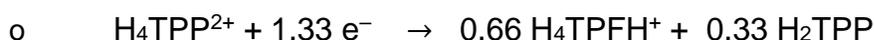
Fig. 49. Espectros UV-Visible de H_2TPP y H_4TPFH^+ donde se monitorea la adición de $HClO_4$ a la disolución electroreducida de H_4TPP^{2+} ($E_{imp} = -0.89$ V). Condiciones: 0.25 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN. Celda de cuarzo con $l = 1$ mm.

5.2.2.3 Coulombimetría a potencial controlado de H_4TPP^{2+} con 2.0 equivalentes de $HClO_4$.

Finalmente, con el propósito de poner de manifiesto las reacciones 8 y 10 antes descritas, se realizó la coulombimetría de la porfirina diprotonada H_4TPP^{2+} en presencia de 2 equivalentes de $HClO_4$. Como se describió en la sección 5.2.1, la reducción electroquímica de H_4TPP^{2+} en medio ácido conduce a la formación de florina catión H_4TPFH^+ , la que en presencia de protones libres puede producir H_2 , regenerando la porfirina diprotonada. De manera que en presencia de 2 equivalentes de H^+ se esperaría que la electroreducción de H_4TPP^{2+} , al potencial de la onda **IIc'**, proceda a través del mecanismo representado por las reacciones 4, 5, 8 y 10; dando como resultado la regeneración de H_4TPP^{2+} con producción de H_2 .



De la reacción 22 es evidente que la generación de H_2 consume los 2 equivalentes de H^+ que se habían adicionado, por lo que podría esperarse que, si el potencial fijado para la coulombimetría se mantiene en el valor correspondiente a la onda IIc', la $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ regenerado se comporte de acuerdo a lo observado en la coulombimetría de $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ en benzonitrilo; es decir, en un proceso en el que parte de la porfirina diprotonada actúa como donador de protones para producir florina catión, reacciones 13 y 14.



La reducción de $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ en presencia de 2 equivalentes de H^+ debe corresponder a la suma de procesos globales indicados en las reacciones 22 y 15; dando como resultado la transferencia de $3.33 e^-$ /molécula de $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$, con la producción de florina catión H_4TPFH^+ y porfirina base libre H_2TPP (reacción 23).



Experimentalmente, la coulombimetría a potencial controlado arrojó un valor de $3.1 e^-$ /molécula de $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$, que está cercano al valor teórico esperado de la reacción 23. El barrido en dirección positiva de la disolución electroreducida muestra claramente la presencia de los procesos característicos de especies de florina,

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

señales **IVa'**, **Va'** y **VIa'** (Fig. 50b). No obstante, el barrido negativo no presenta evidencia de la presencia de H₂TPP (señales **Ic** y **IIc**) (Fig. 50a).

La ausencia de H₂TPP en la disolución electroreducida sugiere que la reacción 10 es lenta, de forma que cuando se reduce la H₄TPP²⁺ que produjo esta reacción, hay aún H⁺ disponibles para más H₄TPFH⁺ a partir de H₄TPP producida. Este proceso se puede representar a través de la reacción global 24, en el que H₂TPP no es un producto de la coulombimetría. Por lo que se puede decir, que los resultados de este experimento apoyan la presencia del mecanismo catalítico representado por las reacciones 4, 5, 8 y 10, sugiriendo que la reacción de formación de H₂ es una etapa lenta.

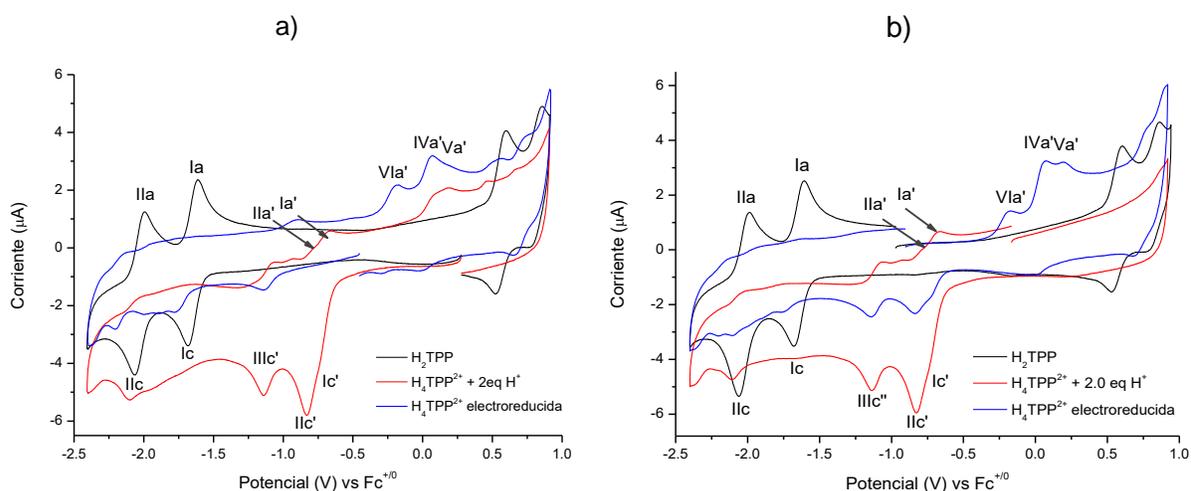
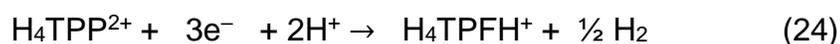


Fig. 50. Curvas voltamperométricas de H₂TPP y H₄TPP²⁺ 0.25 mM + 2.0 eq. de HClO₄ antes y después de la coulombimetría en **IIc'** ($E_{\text{imp}} = -0.891$ V) en Bu₄NClO₄ 0.1 M / PhCN. a) Dirección negativa y b) dirección positiva. Velocidad de barrido: 0.1 V/s.

6. CONCLUSIONES.

La caracterización electroquímica de la H_4TPP^{2+} en presencia de $HClO_4$ en benzonitrilo aportó evidencias experimentales de que las florinas son intermediarios clave en el proceso electrocatalítico de reducción de protones, y que la presencia del ion metálico central no es indispensable para el efecto electrocatalítico de la porfirina.

Se demostró que la reducción electroquímica de la porfirina diprotonada H_4TPP^{2+} produce florina catión H_4TPFH^+ , que es un intermediario relativamente estable, que presenta procesos tanto de oxidación, como de reducción característicos. En presencia de protones libres, la isoflorina catión H_4TPFH^+ , cataliza la evolución de hidrógeno, con regeneración de la porfirina diprotonada inicial. Las evidencias experimentales indican que esta reacción ocurre también en ausencia de protones libres, lo que se explicó por las propiedades ácidas de la isoflorina H_4TPFH^+ , que le permiten actuar como donador de protones.

Los potenciales a los que se observó el efecto electrocatalítico de la H_4TPP^{2+} son relativamente más altos que los reportados para diferentes metaloporfirinas con actividad electrocatalítica (Tabla 6). Esto se atribuye a la protonación de los nitrógenos tipo pirrolina que induce la distorsión del anillo, y baja la energía del orbital LUMO con la consecuente disminución de los potenciales de reducción. Esto demuestra que las porfirinas diprotonadas son buenas alternativas en la investigación de procesos electrocatalíticos para la evolución de hidrógeno, que involucren un menor costo energético.

Tabla 6. Comparación del potencial de catálisis para la formación de hidrógeno de diferentes porfirinas.

Porfirina	$E_{\text{catálisis}} / V \text{ vs } Fc^{+/0}$
PdP [8]	-2.0
CuP [8]	-2.2
NiP [13]	-1.2
CoP [9]	-1.45
H_4TPP^{2+}	-0.805

7. PERSPECTIVAS.

Obtener más evidencias que demuestren que la florina catión H_4TPFH^+ puede actuar también como donador de protón en el mecanismo catalítico de producción de H_2 .



Mediante un programa de simulación de curvas voltamperométricas experimentales (DigiElch) se estudiarán los mecanismos de electroreducción de las porfirinas diprotonadas.

8. BIBLIOGRAFÍA.

1. Birel Ö, Nadeem S, Duman H (2017) Porphyrin-Based Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs): a Review. *J Fluoresc* 27:1075–1085. doi: 10.1007/s10895-017-2041-2
2. Abrahamse H, Hamblin MR (2016) New photosensitizers for photodynamic therapy. *Biochem J* 473:347–364. doi: 10.1042/BJ20150942
3. Zhang W, Lai W, Cao R (2017) Energy-Related Small Molecule Activation Reactions: Oxygen Reduction and Hydrogen and Oxygen Evolution Reactions Catalyzed by Porphyrin- and Corrole-Based Systems. *Chem Rev* 117:3717–3797. doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00299
4. Bhupathiraju NVSDK, Rizvi W, Batteas JD, Drain CM (2016) Fluorinated porphyrinoids as efficient platforms for new photonic materials, sensors, and therapeutics. *Org Biomol Chem* 14:389–408. doi: 10.1039/C5OB01839K
5. Kellett RM, Spiro TG (1985) Cobalt (I) Porphyrin Catalysis of Hydrogen Production from Water. *Inorg Chem* 24:2373–2377. doi: 10.1021/ic00209a011
6. Bhugun I, Lexa D, Savéant J-M (1996) Homogeneous Catalysis of Electrochemical Hydrogen Evolution by Iron (0) Porphyrins. *J Am Chem Soc* 118:3982–3983. doi: 10.1021/ja954326x
7. Grass V, Lexa D, Savéant J-M (1997) Electrochemical Generation of Rhodium Porphyrin Hydrides . Catalysis of Hydrogen Evolution. *J Am Chem Soc* 119:7526–7532. doi: 10.1021/ja964100+
8. Sirbu D, Turta C, Gibson EA, Benniston AC (2015) The ferrocene effect: enhanced electrocatalytic hydrogen production using meso-tetraferrocenyl porphyrin palladium(II) and copper(II) complexes. *Dalt Trans* 44:14646–14655. doi: 10.1039/c5dt02191j
9. Lee CH, Dogutan DK, Nocera DG (2011) Hydrogen Generation by Hangman Metalloporphyrins. *J Am Chem Soc* 133:8775–8777. doi: 10.1021/ja202136y

10. Roubelakis MM, Bediako DK, Dogutan DK, Nocera DG (2012) Proton-coupled electron transfer kinetics for the hydrogen evolution reaction of hangman porphyrins †‡. *Energy Environ Sci* 5:7737–7740. doi: 10.1039/c2ee21123h
11. Bediako DK, Solis BH, Dogutan DK, et al (2014) Role of pendant proton relays and proton-coupled electron transfer on the hydrogen evolution reaction by nickel hangman porphyrins. *Proc Natl Acad Sci* 111:15001–15006. doi: 10.1073/pnas.1414908111
12. Solis BH, Maher AG, Honda T, et al (2014) Theoretical Analysis of Cobalt Hangman Porphyrins: Ligand Dearomatization and Mechanistic Implications for Hydrogen Evolution. *ACS Catal* 4:4516–4526. doi: 10.1021/cs501454y
13. Solis BH, Maher AG, Dogutan DK, et al (2016) Nickel phlorin intermediate formed by proton-coupled electron transfer in hydrogen evolution mechanism. *Proc Natl Acad Sci U S A* 113:485–492. doi: 10.1073/pnas.1521834112
14. Milgrom LR (1997) The colours of life — an introduction to the chemistry of porphyrins and related compounds. doi: 10.1016/S0968-0004(97)82531-5
15. Moss, G. P. Nomenclature of Tetrapyrroles. Recommendations 1986 IUPAC-IUB Joint Commission on Biochemical Nomenclature (JCBN). *European journal of biochemistry / FEBS*. 1988: 178 (2): 277-328. doi: 10.1111/j.1432-1033.1988.tb14453.x
16. Stepién M, Latos-Grazynski L (2009) Aromaticity and Tautomerism in Porphyrins and Porphyrinoids. In: Krygowski TM, Cyranski MK (eds) *Aromat. Heterocycl. Compd.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Heidelberg, pp 83–153
17. Chen BML, Tulinsky A (1972) Redetermination of the Structure of Porphine. *J Am Chem Soc* 94:4144–4151. doi: 10.1021/ja00767a015
18. Webb LE, Fleischer EB (1965) Crystal Structure of Porphine. *J Chem Phys* 43:3100. doi: 10.1063/1.1697283
19. Hamor MJ, Hamor TA, Hoard JL (1964) The Structure of Crystalline Tetraphenylporphine. The Stereochemical Nature of the Porphine Skeleton. *J*

- Am Chem Soc 86:1938–1942. doi: 10.1021/ja01064a008
20. Silvers SJ, Tulinsky A (1967) The Crystal and Molecular Structure of Triclinic Tetraphenylporphyrin. *J Am Chem Soc* 89:3331–3337. doi: 10.1021/ja00989a036
 21. Scheidt WR (1999) 16 Systematics of the Stereochemistry of Porphyrins and Metalloporphyrins.PDF. In: Kadish KM, Smith KM, Guillard R (eds) *Porphy. Handbook. Vol. 3. Inorganic, Organomet. Coord. Chem.* Academic Press, San Diego, pp 95–98
 22. Morrison RT, Boyd RN (1998) *Química Orgánica Quinta Edición.* Pearson Educación
 23. Haddon RC, Haddon VR, Jackman LM (1971) Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Annulenes. In: *Fortschritte der Chem. Forsch.* Springer, Berlin, Heidelberg, pp 103–220
 24. Neya S, Quan J, Hoshino T, et al (2004) Convenient synthesis of porphine from β -tetra(tert-butyl)porphyrin. *Tetrahedron Lett* 45:8629–8630. doi: 10.1016/j.tetlet.2004.09.154
 25. Giovannetti R (2012) The Use of Spectrophotometry UV-Vis for the Study of Porphyrins. *Macro To Nano Spectrosc* 87–109. doi: 10.5772/38797
 26. Bajema L, Gouterman M, Meyer B (1961) Spectra of porphyrins. *J Mol Spectrosc* 6:138–163. doi: 10.1016/0022-2852(68)90032-5
 27. Spellane PJ, Gouterman M, Antipas A, et al (1980) Porphyrins. 40. Electronic Spectra and Four-Orbital Energies of Free-Base, Zinc, Copper, and Palladium Tetrakis(perfluorophenyl)porphyrins. *Inorg Chem* 19:386–391. doi: 10.1021/ic50204a021
 28. Felton RH, Linschitz H (1966) Polarographic Reduction of Porphyrins and Electron Spin Resonance of Porphyrin Anions. *J Am Chem Soc* 88:1113–1116. doi: 10.1021/ja00958a004
 29. Clack DW, Hush NS (1965) Successive One-Electron Reduction Potentials of Porphins and Metal Porphins in Dimethylformamide. *J Am Chem Soc*

- 87:4238–4242. doi: 10.1007/s10008-002-0306-3
30. Kadish KM, Caemelbecke E Van (2003) Electrochemistry of porphyrins and related macrocycles. *J Solid State Electrochem* 7:254–258. doi: 10.1007/s10008-002-0306-3
 31. Peychal-Heiling G, Wilson GS (1971) Electrochemical Studies of Tetraphenylporphin , Tetraphenylchlorin , and Tetraphenylbacteriochlorin. *Anal Chem* 43:550–556. doi: 10.1021/ac60299a002
 32. Woodward RB (1961) THE TOTAL SYNTHESIS OF CHLOROPHYLL. *Pure Appl Chem* 2:383–404. doi: 10.1351/pac196102030383
 33. Lanase JG, Wilson GS (1972) Electrochemical Studies of Zinc Tetraphenylporphin. *J Electrochem Soc* 119:1039–1043. doi: 10.1149/1.2404391
 34. De Luca G, Romeo A, Scolaro LM, et al (2007) Evidence for tetraphenylporphyrin monoacids. *Inorg Chem* 46:5979–5988. doi: 10.1021/ic0703373
 35. Fleischer B, Stone L (1967) The Molecular Structure of the Diacid Species of $\alpha\beta\gamma\delta$ -Tetra-4-pyridylporphine and $\alpha\beta\gamma\delta$ -Tetraphenylporphine. *Chem Commun* 332–333. doi: 10.1039/C19670000332
 36. Cheng B, Munro OQ, Marques HM, Scheidt WR (1997) An Analysis of Porphyrin Molecular Flexibility - Use of Porphyrin Diacids. *J Am Chem Soc* 119:10732–10742. doi: 10.1021/ja9716214
 37. Zakavi S, Gharab NG (2007) Interaction of para-substituted meso-tetraphenylporphyrins and meso-tetra(n-propyl)porphyrin with weak and strong carboxylic acids: A UV–Vis spectroscopic study. *Polyhedron* 26:2425–2432. doi: 10.1016/j.poly.2006.12.030
 38. Zakavi S, Najafi Ragheb M, Rafiee M (2012) Electrochemical study of the dication of porphyrins with carboxylic acids: Shift of the absorption bands compared to that of the redox potentials. *Inorg Chem Commun* 22:48–53. doi: 10.1016/j.inoche.2012.05.021

39. Fang Y, Bhyrappa P, Ou Z, Kadish KM (2014) Planar and Nonplanar Free-Base Tetraarylporphyrins: β -Pyrrole Substituents and Geometric Effects on Electrochemistry, Spectroelectrochemistry, and Protonation/Deprotonation Reactions in Nonaqueous Media. *Chem - A Eur J* 20:524–532. doi: 10.1002/chem.201303141
40. Cui Y, Zeng L, Fang Y, et al (2016) Tuning the Electrochemistry of Free-Base Porphyrins in Acidic Nonaqueous Media: Influence of Solvent, Supporting Electrolyte, and Ring Substituents. *ChemElectroChem* 3:228–241. doi: 10.1002/celec.201500496
41. Kadish KM, Anderson JE (1987) Purification of solvents for electroanalysis: benzonitrile; dichloromethane; 1,1-dichloroethane and 1,2-dichloroethane. *Pure Appl Chem* 59:703–714. doi: 10.1351/pac198759050703
42. Cataldo F (2015) a Revision of the Gutmann Donor Numbers of a Series of Phosphoramides Including TEPA. *Eur Chem Bull* 4:92–97. doi: 10.17628/ECB.2015.4.92
43. Hopf FR, Whitten DG (1978) Chemical Transformations Involving Photoexcited Porphyrins and Metalloporphyrins. In: Dolphin D (ed) *Porphyrins, Vol . II Struct. Synth. Part B*. Academic Press, pp 161–193
44. Bard AJ, Faulkner LR (2001) *ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications*. Electrochem I Faulkner, Larry R. doi: 10.1016/B978-0-12-381373-2.00056-9
45. Galván-Miranda EK, Zaragoza-Galán G, Rivera E, et al (2014) Electrochemical and spectroelectrochemical study of A4 and A2B2 pyrene dendronized porphyrins. *Electrochim Acta* 148:266–275. doi: 10.1016/j.electacta.2014.10.038
46. Fang Y, Bhyrappa P, Ou Z, Kadish KM (2014) Planar and nonplanar free-base tetraarylporphyrins: β -pyrrole substituents and geometric effects on electrochemistry, spectroelectrochemistry, and protonation/deprotonation reactions in nonaqueous media. *Chemistry* 20:524–32. doi: 10.1002/chem.201303141

47. Zhang Y, Li MX, Lü MY, et al (2005) Anion chelation-induced porphyrin protonation and its application for chloride anion sensing. *J Phys Chem A* 109:7442–8. doi: 10.1021/jp050516a
48. Almarsson Ö, Blaskó A, Bruice TC (1993) Studies on a Hydrocarbon Capped Free Base Tetrphenylporphyrin and its Conjugate Acids - First Observation of a Monoprotonated Tetraphenylporphyrin {CapTPP(H³⁺)CF₃CO₂-}. *Tetrahedron* 49:10239–10252. doi: 10.1016/S0040-4020(01)80553-6
49. Karaman R, Bruice TC (1992) Unusual Behavior of 5,10,15,20-Tetraphenylporphine Diacid Toward Oxygen Bronsted Bases. *Inorg Chem* 31:2455–2459. doi: 10.1021/ic00038a028
50. Ellis PE, Linard JE, Szymanski T, et al (1980) Axial Ligation Constants of Iron(II) and Cobalt(II) “Capped” Porphyrins. *J Am Chem Soc* 102:1889–1896. doi: 10.1021/ja00526a022
51. Izutsu K (1990) Acid-Base Dissociation Constants in Dipolar Aprotic Solvents. Chemical Data Series No. 35. Blackwell Scientific Publications, Great Britain
52. Maclean Davis M (1968) Acid-Base Behavior in Aprotic Organic Solvents, 1st ed. NATIONAL BUREAU OF STANDARDS, Washington
53. Andrieux CP, Blocman C, Dumas-Bouchiat JM, et al (1980) Homogeneous redox catalysis of electrochemical reactions. Part V. Cyclic voltammetry. *J Electroanal Chem* 113:19–40. doi: 10.1016/S0022-0728(80)80508-0
54. Simonet J, Pilar JF (2001) Electrogenerated Reagents. In: Hammerich O, Lund H (eds) *Org. Electrochem.*, 4th ed. Marcel Dekker, New York, pp 1163–1225
55. Amatore C, Capobianco G, Farnia G, et al (1985) Kinetics and mechanism of self-protonation reactions in organic electrochemical processes. *J Am Chem Soc* 107:1815–1824. doi: 10.1021/ja00293a003
56. Closs GL, Closs LE (1963) NEGATIVE IONS OF PORPHIN METAL COMPLEXES. *J Am Chem Soc* 85:818–819. doi: 10.1021/ja00889a038

ANEXO A. Figuras adicionales.

La Fig A1, muestra el gráfico de Hill construido a partir de la ecuación (I), a partir de los datos de la titulación de H₂TPP con ácido perclórico Fig. 2 (sección 5.2.1); utilizando la banda Q en 516 nm para monitorear el equilibrio de la reacción 3.

Cabe destacar que la obtención del valor de Log β_2 no es estrictamente rigurosa debido a que solo se presentan tres puntos y el propósito de su obtención es meramente comparativo.

$$\log \frac{\theta}{1-\theta} = n \log[H^+] + \log \beta_2 \quad (I)$$

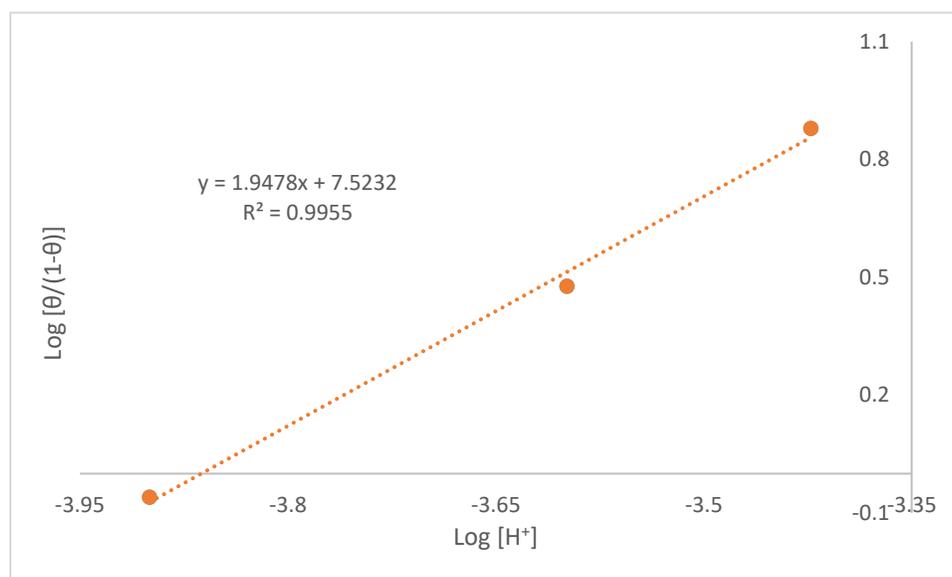


Fig. A1. Gráfico de Hill para la obtención de los parámetros n (número de H^+ unidos a H_2TPP) y $\log \beta$ correspondiente a la constante de formación de la especie H_4TPP^{2+} en PhCN (reacción 3).

La Fig. A2 indica que la adición de agua al medio de Bu_4NClO_4 0.1 M/ PhCN no presenta señal alguna, por lo que es indicio de que el agua no es una especie electroactiva en este medio.

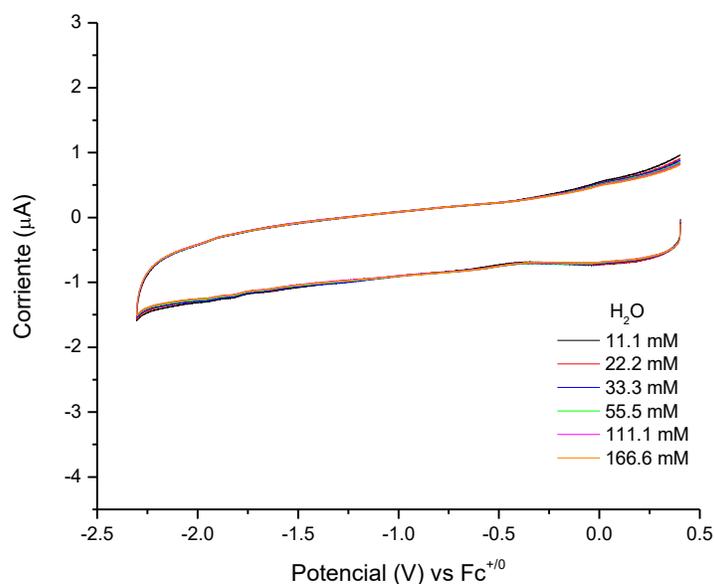


Fig. A2. Curvas voltamperométricas en dirección negativa de la adición de H_2O a una disolución de Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN. Velocidad de barrido: 0.1 V/s.

La Fig. A3 muestra que la adición de HClO_4 sobre el medio Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN y en ausencia de H_2TPP , provoca un pequeño aumento en la corriente residual del medio.

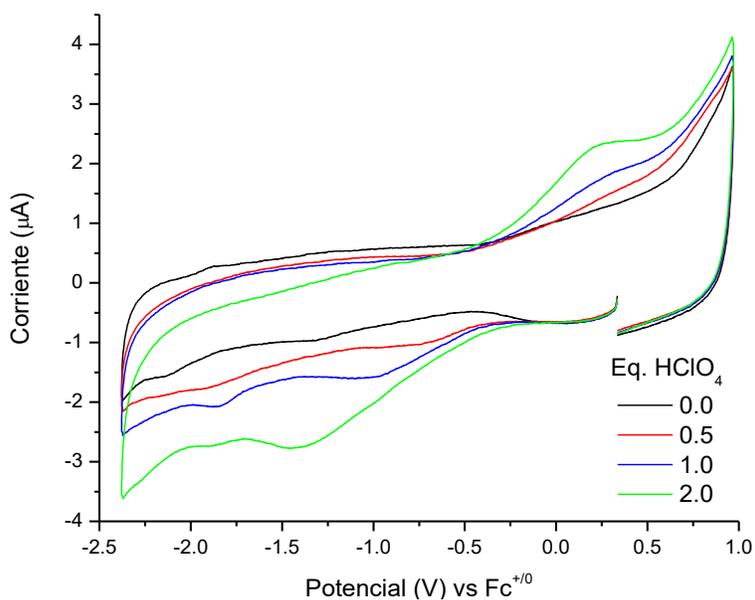


Fig. A3. Curvas voltamperométricas en dirección negativa de la adición de HClO_4 a una disolución de Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN. Velocidad de barrido: 0.1 V/s.

En la Fig A4 se puede observar que el barrido en dirección positiva de la solución electroreducida (curva 1b) contiene las señales de oxidación **Vla'** y **Iva'** que, se han asignado a la oxidación de las especies H_3TPFH y H_4TPFH^+ ; y el barrido negativo no muestra señales de reducción de H_4TPP^{2+} (**Ic'** y **Ilc'**). Cuando la solución se reoxida al potencial de la onda **Vla'**, es evidente que, durante el barrido negativo, las señales **Ic'** y **Ilc'** reaparecen (curva 2a); confirmando así que la onda **Vla'** corresponde a la oxidación de H_3TPFH , reacción 20.

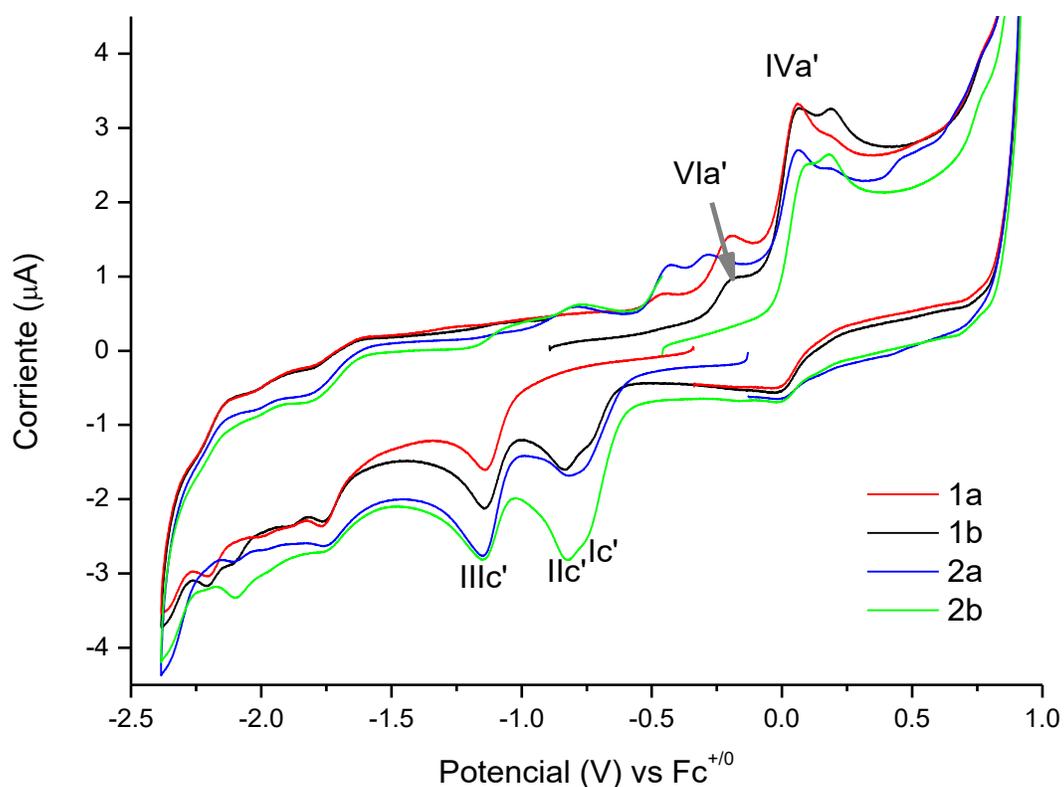


Fig. A4. Curvas voltamperométricas de una disolución de H_3TPFH y H_4TPFH^+ en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN antes (1) y después (2) de la coulombimetría sobre la señal **Vla'** en -0.131 V. a) Dirección a potenciales negativos y b) dirección a potenciales positivos. Velocidad de barrido de 0.1 V/s.