



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE OCTAETILPORFIRINA
NEUTRA Y PROTONADA EN BENZONITRILO**

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. LESLIE ROCÍO ARIAS ARANDA

Dra. NORMA ANGÉLICA MACÍAS RUVALCABA
FACULTAD DE QUÍMICA

CIUDAD DE MÉXICO, MARZO 2020



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.

AGRADECIMIENTOS

-Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por darme la oportunidad de realizar mis estudios de maestría.

-A CONACyT por la beca CVU: 08804.

-Al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas de la UNAM.

-A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico DGAPA por los recursos económicos proporcionados para la adquisición de reactivos y los materiales para el desarrollo del Apoyo a Proyectos de Investigación Tecnológica PAPIIT, proyecto IN-212518.

-A la Dra. Norma Angélica Macías Ruvalcaba por su paciente tutoría en este proyecto y por sus consejos tan acertados que me han ayudado a crecer como mujer y persona.

Al los Dres. José de Jesús García Valdés, Felipe de Jesús González Bravo, Julio César Aguilar Cordero, Héctor García Ortega y Ana Sofía Varela Gasque, miembros del jurado, por sus revisiones y aportaciones, que enriquecieron este trabajo.

A la Dra. Martha Aguilar Martínez, por las acertadas enseñanzas que continuarán influyendo en mi desarrollo profesional.

A mis compañeros de laboratorio.

Al Mtro. José del Refugio Monroy Gómez, por sus valiosos consejos y apoyo incondicional para desarrollar este proyecto.

Agradezco especialmente a Guadalupe Aranda Pérez, Francisco Arias Pérez, Dayanna y Hugo Arias Aranda, mi familia.

ÍNDICE

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| RESUMEN..... | 5 |
| 1. MARCO TEÓRICO..... | 6 |
| 2. HIPÓTESIS..... | 9 |
| 3. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS..... | 10 |
| 4. SECCIÓN EXPERIMENTAL..... | 11 |
| 4.1 Reactivos..... | 11 |
| 4.2 Material y equipo..... | 11 |
| 5. METODOLOGÍA..... | 11 |
| 5.1 Caracterización por voltamperometría cíclica y espectroscopia UV-vis..... | 11 |
| 5.2 Caracterización por coulombimetría a potencial controlado..... | 11 |
| 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 12 |
| 6.1 Caracterización de los procesos de oxidación de la octaetilporfirina (H ₂ OEP). | 12 |
| 6.2 Caracterización de los procesos de reducción de la H ₂ OEP en presencia de HClO ₄ | 18 |
| 7. CONCLUSIÓN..... | 24 |
| 8. REFERENCIAS..... | 25 |

| Abreviaturas | Significado | Abreviaturas | Significado |
|---------------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------------------|
| A | Absorbancia | H₂TPP | Tetrafenil porfirina |
| Å | Amstrong (10 ⁻¹⁰ m) | H₂P | Porfirina base libre |
| Bu₄NCIO₄ | Perclorato de tetrabutilamonio | H₄P²⁺ | Porfirina diprotonada |
| C | Coulomb | H₃P⁺ | Porfirina monoprotónada |
| DBU | 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno | H₄PH⁺ | Florina catión |
| DDiMEP | deuterodimetilester porfirina | DCM | Diclorometano |
| e⁻ | Electrón | HClO₄ | Ácido perclórico |
| E | Potencial | I | Corriente |
| E_{1/2} | Potencial de media onda | I_{pa} | Corriente de pico anódico |
| E_i | Potencial inicial | I_{pc} | Corriente de pico catódico |
| E_λ | Potencial de inversión | ℓ | Longitud de paso óptico |
| E_{pa} | Potencial de pico anódico | LUMO | Orbital molecular desocupado de más baja energía |
| E_{pc} | Potencial de pico catódico | M | Concentración molar |
| ER | Electrodo de referencia | mM | Concentración milimolar |
| ET | Electrodo de trabajo | MeCN | Acetonitrilo |
| EA | Electrodo auxiliar | N | Número de electrones |
| F | Constante de Faraday | N₀ | Cantidad de sustancia (mol) |
| Fc | Ferroceno | PhCN | Benzonitrilo |
| Fc⁺ | Ferricinio | Q | Carga |
| HOMO | Orbital molecular ocupado de más alta energía | UV-vis | Ultravioleta-visible |
| H₂OEP | Octaetil porfirina base libre | v | Velocidad de barrido |
| H₂OEP⁻ | Octaetilporfirina radical anión | V | Volts |
| H₂OEP²⁻ | Octaetilporfirina dianión | VC | Voltamperometría cíclica |
| H₂OEP⁺ | Octaetilporfirina radical catión | ε | Coefficiente de absorción molar |
| H₂OEP²⁺ | Octaetilporfirina dicatión | λ_{max} | Longitud de absorción de mayor intensidad |
| H₂C₂DiE | Dietilesterporfirina | Ω | Ohms |

RESUMEN

Se realizó el estudio del comportamiento electroquímico y espectroelectroquímico de la oxidación de octaetilporfirina (H_2OEP). Por medio de voltamperometría cíclica (VC) en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN se observaron tres procesos de oxidación. El primer proceso, de naturaleza reversible, corresponde a la formación del radical catión ($H_2OEP^{+\bullet}$); el segundo es cuasi-reversible, y está relacionado a la formación de la especie dicatión (H_2OEP^{2+}). La falta de reversibilidad que manifiesta el segundo proceso de oxidación está relacionada con la presencia de reacciones químicas acopladas que conducen a la formación de porfirina monoprotonada (H_3OEP^+).

Por medio de experimentos de coulombimetría se puso en evidencia que $H_2OEP^{+\bullet}$ no es del todo estable, pudiendo generar H_3OEP^+ ; mientras que H_2OEP^{2+} , conduce a la formación de H_4OEP^{2+} . Experimentos de electrooxidación de H_2OEP (primera onda), en presencia de base, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, DBU, mostraron que la base adicionada compite con H_2OEP por los protones de la $H_2OEP^{+\bullet}$, lo que permitió afirmar que la formación de la especie H_3OEP^+ ocurre vía una reacción ácido-base, y no por reacciones de transferencia de átomo de hidrógeno como se ha reportado en otros trabajos.^{1,2} La formación de especies diprotonadas de porfirina a partir de la especie H_2OEP^{2+} , también se explicó mediante una reacción ácido-base bimolecular.

La formación de especies protonadas de porfirina como productos de oxidación de la H_2OEP derivó en el estudio del comportamiento de electroreducción de las especies H_3OEP^+ y H_4OEP^{2+} bajo las mismas condiciones de trabajo que para el comportamiento oxidativo. Es importante mencionar, que este estudio resultó de gran interés para nosotros, ya que debido a la dificultad que existe para obtener porfirinas monoprotonadas estables, no existen estudios previos concernientes a los mecanismos de reducción de estas especies. La habilidad de la H_2OEP para estabilizar a la forma monoprotonada permitió realizar un amplio estudio mecanístico del proceso de reducción de la especie H_3OEP^+ . El análisis de los resultados mediante VC a 0.1 V/s al adicionar cantidades paulatinas de 0 a 1 equivalente de $HClO_4$ mostró que la especie monoprotonada se reduce en un solo proceso. Por otra parte, en presencia de 1.2 a 2 equivalentes de ácido, se observaron tres procesos de reducción, que se atribuyeron a la presencia de especie diprotonada. Mediante experimentos de voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido, potenciales de inversión y concentraciones de H_3OEP^+ y H_4OEP^{2+} se logró demostrar que en ambos casos la reducción conduce a la formación de especies de florina catión H_4OEFH^+ . Para la especie diprotonada H_4OEP^{2+} , la reducción se lleva a cabo vía dos transferencias mono-electrónicas consecutivas formando isoflorina H_4OEP , que en presencia de la H_4OEP^{2+} de partida se protona formando H_4OEFH^+ .

En el caso de la especie monoprotonada H_3OEP^+ , se identificó la existencia de una reacción de protonación acoplada a la primer transferencia electrónica, que dependiendo del sitio de protonación, ya sea sobre el nitrógeno de pirrolina, o en una de las posiciones *meso*, da lugar a la formación de dos diferentes intermediarios, que tras un segundo proceso de reducción al mismo potencial de H_3OEP^+ , generan las especies florina neutra H_3OEFH e isoflorina H_4OEP , respectivamente. Los barridos registrados a diferentes velocidades permitieron poner en evidencia que tanto la H_3OEFH , como la H_4OEP , son intermediarios de tiempos de vida cortos, y que se protonan para formar la H_4OEFH^+ . A través de la determinación del número de electrones intercambiados mediante coulombimetría se pone en evidencia que las reacciones de protonación de los diferentes intermediarios son reacciones de autoprotónación con la correspondiente especie protonada de partida.

1. MARCO TEÓRICO

Las porfirinas son compuestos macrocíclicos orgánicos, cuya estructura principal consiste en dos anillos pirrólicos (nitrógenos unidos a protones) y dos anillos tipo pirrolina (nitrógenos con par de electrones libres) unidos de forma alternada a través de puentes metino. Los nitrógenos de pirrolina se comportan como bases de Brønsted aceptando un protón, por lo que dependiendo de las condiciones de trabajo y de los sustituyentes periféricos del macrociclo,^{3,4} las porfirinas pueden protonarse formando una especie monoprotonada, seguida de una diprotonada, o bien directamente en un solo paso, formando especie diprotonada (Figura 1).^{5,6}

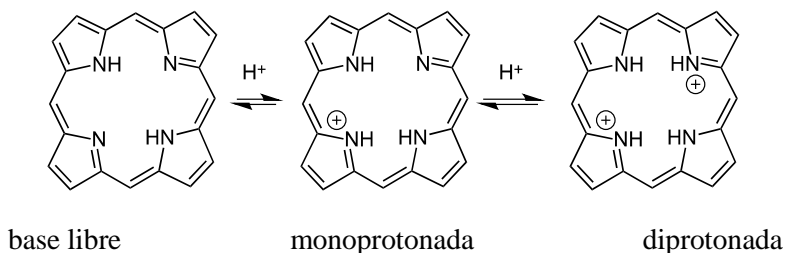


Figura 1. Equilibrios de protonación del macrociclo porfirínico.

Para la mayor parte de las porfirinas *meso*-sustituidas, como la tetrafenilporfirina (H_2TPP), se ha reportado que la protonación forma directamente la especie diprotonada;⁷ en cambio, para las porfirinas β -sustituidas se han observado las dos especies, mono- y di- protonada.^{1,8} Un ejemplo de esto último es la protonación de la octaetilporfirina H_2OEP ; de acuerdo con estudios de rayos X, el empaquetamiento cristalino de la porfirina base libre es triclinico y la simetría global del macrociclo es C_i , es decir, es un macrociclo casi planar.⁹⁻¹⁷ Sin embargo, la adición de un protón en un anillo de pirrolina para formar la octaetilporfirina monoprotonada H_3OEP^+ , provoca una interacción estérica con los protones de los anillos pirrólicos, obligando a romper la planaridad del macrociclo. En esta especie tres de los cuatro anillos pirrólicos son aproximadamente coplanares y el cuarto está fuera del plano de los otros tres, por lo que el par libre de electrones restante de pirrolina no queda totalmente expuesto, pudiendo así observar el estado monoprotonado. Al adicionar un segundo protón para formar la porfirina diprotonada H_4OEP^{2+} se incrementa la distorsión del anillo hasta que se obtiene una simetría D_{2d} , es decir *saddle* o *silla de montar*, favoreciendo este último estado de protonación.⁷

Las modificaciones estructurales de las porfirinas, causadas por la protonación, conducen a variaciones energéticas de sus orbitales HOMO-LUMO, provocando cambios en sus propiedades fotofísicas y electroquímicas.^{3,4} Por ejemplo, el espectro UV-vis comúnmente observado para las porfirinas no protonadas se caracteriza por contar, en la región del visible (500-750 nm), con cuatro bandas de baja intensidad ($\epsilon = 10^4 M^{-1}cm^{-1}$), denominadas bandas Q; así como una banda de gran intensidad ($\epsilon = 10^5 M^{-1}cm^{-1}$) en la región del UV cercano (350-450 nm), denominada banda Soret o B. De acuerdo con el modelo de “cuatro orbitales de Martin-Gouterman”¹⁰, las cuatro bandas Q se consideran transiciones electrónicas desde dos orbitales HOMO a_{1u} y a_{2u} (π), a dos orbitales LUMO eg (π^*); con transición del estado fundamental S_0 al primer estado excitado S_1 . Mientras que la transición del estado S_0 al segundo estado excitado S_2 , produce la banda Soret. Tomando en cuenta que las transiciones electrónicas se basan en cambios estructurales en la molécula, el número e intensidad de las bandas observadas en un espectro de absorción dependerá de la presencia o ausencia de un ion metálico en la cavidad de la porfirina, así como de la protonación de los nitrógenos pirrólicos, o bien, del tipo de sustituyentes periféricos del macrociclo.^{11,12,13}

Al generar la especie diprotonada, la simetría de la porfirina se incrementa, por lo que, en porfirinas *meso*-sustituidas, generalmente se observa la disminución del número de bandas Q, de cuatro a dos, acompañado de un desplazamiento batocrómico de la banda Soret.^{14,15,16} Esto último se explica debido a que los anillos pirrólicos sufren una inclinación sobre el plano (distorsión *saddle*), provocando una menor interacción entre los orbitales $C\alpha-C\alpha$ (HOMO, a_{1u}) y los orbitales $C\alpha-C_{meso}$ (LUMO, eg), que ocasiona una disminución del nivel energético entre a_{1u} y eg .^{7,15} No obstante, en el caso de la H_4OEP^{2+} , también presenta un desplazamiento batocrómico de la banda Soret, pero se

observan más de dos bandas Q. Esto ocurre puesto que la H_4OEP^{2+} no posee una simetría tan marcada como las porfirinas *meso*-sustituidas.¹

Adicionalmente, por medio de espectroscopia UV-vis es posible identificar las transiciones de porfirina de base libre a monoprotonada y de mono- a diprotonada. Para el caso de las porfirinas β -sustituidas, el monitoreo espectral al hacer adiciones de ácido paulatinamente permite apreciar los dos pasos de protonación. Con la adición de hasta un equivalente de ácido, ocurre la formación paulatina de las especies monoprotonadas, mientras que para cantidades mayores a un equivalente de ácido, es posible observar la formación de las porfirinas diprotonadas.^{1,8} La existencia de pasos discretos de protonación se caracteriza por la presencia de puntos isobésticos, que se han asociado a la transición directa entre dos especies.^{1,8,17}

Por otra parte, el estudio del comportamiento electroactivo de porfirinas ha sido de gran interés, ya que presentan múltiples procesos de transferencia de electrones, debido a su extenso sistema π -conjugado. Se ha reportado que el proceso de oxidación de porfirinas base libre, involucra la formación de las especies radical catión y dicatión, reacciones (1) y (2). Mientras que el proceso de reducción consiste en la formación de las especies radical anión y dianión, reacciones (3) y (4).¹⁸ Los potenciales de media onda ($E_{1/2}$) del primer proceso de oxidación y primer proceso de reducción, que se refieren a la energía requerida para extraer o agregar un electrón al macrociclo, se han correlacionado con los niveles de energía HOMO y LUMO, donde el $\Delta E[\text{Red}_1 - \text{Ox}_1]$, es la diferencia entre los orbitales HOMO-LUMO.¹⁸

Reacciones óxido-reducción de porfirina base libre:



La presencia de sustituyentes en el macrociclo de porfirina, así como la protonación o la presencia de iones metálicos en el centro del macrociclo pueden modificar tanto el número de procesos de oxidación o reducción que tienen lugar, como también la estabilidad de las especies electrogeneradas, y los mecanismos de reacción. Pueden ocurrir diferentes tipos de reacciones químicas acopladas a los procesos de transferencia de carga; entre los más comunes se pueden citar: la adición de especies nucleofílicas a la posición *meso* de especies oxidadas de porfirina para generar isoporfirinas, la sustitución electrofílica de hidrógeno a la posición *meso*- o β - de los anillos pirrólicos de especies reducidas de porfirina formando florinas y clorinas, respectivamente, la apertura oxidativa del anillo porfirínico, o incluso, la formación de dímeros u oligómeros de porfirina unidos de forma covalente.^{19,20}

Un estudio realizado por Le Mest, Y. y *col.*¹ donde se estudió la electrooxidación de porfirinas base libre *meso*- y β - sustituidas (H_2TPP , H_2OEP y dietilesterporfirina (H_2C_2DiE)), propone que la porfirina radical catión es una especie inestable, capaz de llevar a cabo reacciones de abstracción de átomos de hidrógeno formando especies protonadas de porfirina. Debido a que en las porfirinas *meso*-sustituidas (H_2TPP) la especie monoprotonada no es estable, la abstracción de átomos de hidrógeno por el radical catión forma inicialmente porfirina monoprotonada, que instantáneamente dismuta para dar la especie diprotonada H_4TPP^{2+} (reacciones 5 y 6). Sin embargo, en las porfirinas β -sustituidas (H_2OEP y H_2C_2DE), la abstracción de átomo de hidrógeno da origen a la especie monoprotonada estable (reacciones 7 y 8). Se propone que los átomos de hidrógeno provienen de moléculas de disolvente, representado como S-H, que en este caso es el benzonitrilo (PhCN).

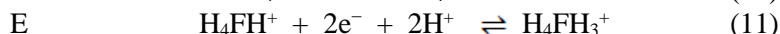
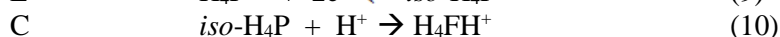
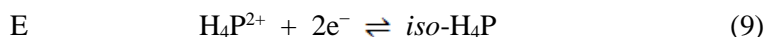


En contraste, el proceso de reducción de porfirinas base libre genera radicales anión y dianión que también pueden llevar a cabo reacciones químicas acopladas. Por ejemplo, en diversos estudios de reducción de la H_2TPP y deuterodimetilester porfirina DDiMEP reportados por Wilson^{21,22} se

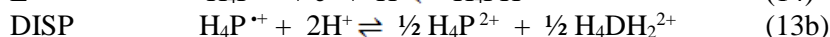
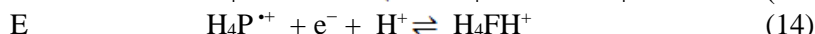
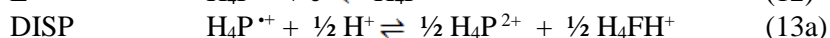
proponen reacciones de protonación de las especies electroreducidas para formar especies florina anión.

Dependiendo de la fuerza básica de las especies formadas electroquímicamente, las florinas pueden formarse a partir del dianión o del radical anión. Por ejemplo, en el caso de la porfirina β -sustituida con grupos de dimetiléster (DiME), la formación de florina anión ocurre a partir de la especie $\text{DDiMEP}^{\cdot-}$;²³ por otro lado, para la H_2TTP y su forma metalada con Zn, ZnTPP , la florina se forma a partir de la especie dianión.^{24,25}

Por otra parte, Wilson y *col.*²⁶ muestran que la reducción en medio acuoso de porfirinas previamente protonadas, como la *meso*-tetra(4-N-metilpiridil) porfirina diprotonada (H_4P^{2+}), presenta diferentes comportamientos, dependiendo del pH del medio. A pH por debajo de 2 se describe la presencia de dos procesos de reducción, que corresponden cada uno a la transferencia de 2 electrones. Con base en experimentos a diferentes velocidades de barrido, proponen inicialmente un mecanismo ECE, donde la porfirina diprotonada, H_4P^{2+} se reduce vía dos electrones, generando isoflorina *iso*- H_4P (reacción 9), que se protona en la posición *meso*, formando un enlace C-H, dando lugar a la formación florina catión H_4FH^+ (reacción 10), que es la especie que se reduce y protona en el segundo proceso (reacción 11).



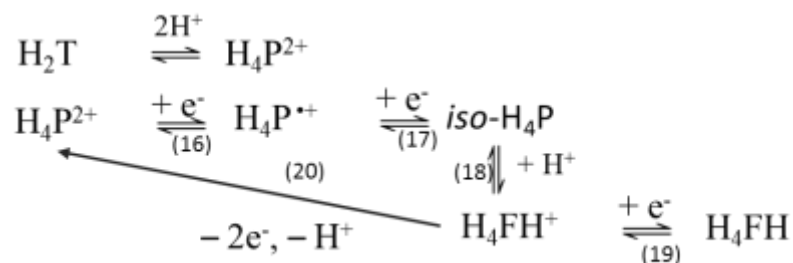
En un estudio posterior, de los mismos autores,²⁷ proponen que el producto de la primer transferencia electrónica disproporciona en presencia de protones formando florina catión H_4FH^+ y la porfirina diprotonada de partida H_4P^{2+} (reacciones 12 y 13a), el radical catión que no reacciona, lleva a cabo una posterior reducción y protonación que genera más de la especie florina catión (reacción 14). Más adelante, mediante estudios de simulación digital,²⁸ demostraron que el mecanismo, representado por las reacciones 9, 10 y 11, no provee buen ajuste al comportamiento voltamperométrico experimental, sin embargo, el mecanismo de disproporción (reacciones 12-14) permitió explicar muy bien las características observadas en los voltamperogramas a diferentes velocidades de barrido. Sin embargo, a través de experimentos de espectroelectroquímica, demostraron que la disproporción del radical catión en presencia de gran cantidad de ácido conduce a la formación inicial de un porfodimetano $\text{H}_4\text{DH}_2^{2+}$ (reacción 13b), que al ser una especie muy inestable, se descompone, liberando un protón, para formar la florina catión H_4FH^+ , que es más estable (reacción 15).



En otro trabajo, Kadish y *col.*^{6,29} estudiaron el efecto de diferentes aniones (Cl^- , I^- , Br^- , y ClO_4^-) en el comportamiento voltamperométrico de las porfirinas protonadas con estructura base de H_2TPP , teniendo además diversos sustituyentes en posición β , que permiten alterar la planaridad del macrociclo. Como resultado se encontró que las porfirinas más planas, en general presentan mayor potencial de reducción que las porfirinas no planas. Por otra parte, también se estudió el proceso de reducción las mismas porfirinas protonadas. En el caso de porfirinas con mayor planaridad debido a la estabilidad que genera la interacción entre la porfirina dicatión y los iones Cl^- y Br^- , la reducción procede a través de dos procesos consecutivos reversibles de un electrón, con potenciales de reducción muy cercanos entre sí. Por otra parte, con aniones que no interaccionan tan fuertemente con la especie diprotonada, como el anión yoduro, I^- , la reversibilidad de los procesos de reducción disminuye; y por

ejemplo, con iones ClO_4^- , que son débilmente coordinantes, la reducción procede en un solo proceso irreversible correspondiente a la transferencia de dos electrones.

En este caso, plantean que en medios no acuosos ácidos, la reducción de las porfirinas diprotonadas H_4P^{2+} ocurre vía transferencia de dos electrones conduciendo a la formación de especies de isoflorina, *iso*- H_4P (reacciones 16 y 17), que en el medio ácido se protonan para dar la florina catión H_4FH^+ (reacción 18). Adicionalmente, en este trabajo se muestra que la especie florina catión H_4FH^+ es electroactiva, y presenta un proceso de reducción reversible, correspondiente a la transferencia de un electrón para generar florina radical neutra $\text{H}_4\text{FH}^\bullet$ (reacción 19), así como también un proceso de oxidación de dos electrones y pérdida de protón, regenerando la especie H_4P^{2+} de partida (reacción 20).



Por otra parte, las propiedades fotofísicas y electroquímicas de las porfirinas resultan interesantes ya que pueden ser moduladas de una manera relativamente simple a través de la adecuada selección de los sustituyentes periféricos en posiciones *meso*-, β - o a través de la coordinación con iones metálicos, para convertirlas en materiales más prometedores para diversas aplicaciones. Por ejemplo, una interesante y potencial aplicación de las porfirinas es en terapia fotodinámica para el tratamiento de células cancerígenas, que se basa en impedir el crecimiento de estas células al subministrar un fotosensibilizador, el cual podría ser un sistema porfirínico que se une de manera específica a las células cancerígenas.^{30,31} Otra aplicación se encuentra en generar diodos emisores de luz: las porfirinas, al contar con alta conjugación y emisión de fluorescencia, permiten generar fuentes luminosas verde, rojo o azul que son altamente requeridas para desarrollar dispositivos electrónicos.³² También, se ha propuesto generar materiales conductores como polímeros³⁵, sensores,³⁶ celdas fotovoltaicas, entre otros.^{37,38} Finalmente, otra importante aplicación de porfirinas se da en el área de catálisis, por ejemplo, la reducción catalítica de protones.^{33,34}

2. HIPÓTESIS

Se ha descrito que la oxidación electroquímica de octaetilporfirina base libre (H_2OEP) produce especies radical catión inestables que llevan a cabo reacciones de abstracción de átomos de hidrógeno de moléculas de disolvente, formando especies protonadas de porfirina.¹ Sin embargo, partiendo de la base de que las especies oxidadas, radical catión y dicatión, tienen propiedades ácidas, se cree que un mecanismo alternativo que podría explicar la formación de especies protonadas sería la reacción ácido base entre las especies oxidadas (ácidas) y la H_2OEP de partida (básica).

3. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

Las propiedades fotofísicas y electroquímicas de las porfirinas están determinadas por su estructura, que incluye los sustituyentes periféricos en las posiciones *meso*- y/o β -, así como también, la presencia o ausencia de un catión metálico central; además del medio de trabajo. Comparado con las porfirinas metaladas, las porfirinas base libre han sido mucho menos estudiadas, y aún existe menos investigación para las porfirinas β -sustituidas. Dado que las porfirinas β -sustituidas son las que se encuentran comúnmente en la naturaleza, se considera que éstas podrían tener propiedades prometedoras para aplicaciones, tales como: sensores, catálisis, celdas solares, entre otras. Tomando en cuenta que generalmente estas aplicaciones involucran procesos de intercambio de protones y electrones, resulta de suma importancia profundizar en el entendimiento de dichos procesos. Por esta razón, el objetivo de este trabajo consiste en caracterizar el comportamiento electroquímico de una porfirina base libre β -sustituida, la octaetilporfirina (H_2OEP) (Figura 2), estudiando la reactividad de las especies electrogeneradas en diferentes escalas de tiempo, para proponer los mecanismos de reacción que expliquen los diferentes productos observados.

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

1. Caracterizar el comportamiento de protonación de la H_2OEP mediante titulación con ácido perclórico por espectroscopia UV-vis.
2. Caracterizar el comportamiento electroquímico de H_2OEP mediante voltamperometría cíclica hacia potenciales de anódicos, así como de su formas protonadas, H_3OEP^+ y H_4OEP^{2+} , en dirección catódica en el medio electrolítico de Bu_4NClO_4 0.1M/PhCN a 25 °C.
3. Determinar la estabilidad de la especie radical catión a través de análisis por simulación digital de los experimentos voltamperométricos.
4. Estudiar la reactividad de las especies electrogeneradas en experimentos de coulombimetría a potencial controlado, caracterizando las disoluciones electrolizadas mediante técnicas de voltamperometría cíclica y espectroscopia UV-vis.
5. Identificar los productos de las reacciones químicas acopladas mediante el uso de espectroscopia UV-vis acoplada a técnicas de coulombimetría y voltamperometría
6. Proponer mecanismos de reacción que expliquen las reacciones acopladas a los procesos de oxidación de H_2OEP y reducción de H_3OEP^+ y H_4OEP^{2+} .

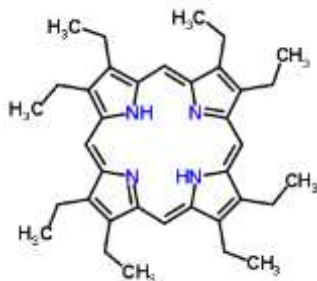


Figura 2. Estructura química de la octaetilporfirina (H_2OEP).

4. SECCIÓN EXPERIMENTAL

4.1 Reactivos

En este trabajo se utilizó 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaetil-21*H*,23*H*-porfirina u octaetilporfirina (H₂OEP, Sigma Aldrich, 97 %) sin previa purificación. Se utilizó como disolvente benzonitrilo (PhCN, Merck y Acros, 99.9 %) purificado y secado por medio de destilaciones con P₂O₅ a 85 °C y 45 mbar. Como electrolito soporte se empleó perclorato de tetrabutilamonio (Bu₄NClO₄, Sigma Aldrich > 99 % grado electroquímico) secado a 70 °C en estufa a vacío. Para el estudio del comportamiento de la H₂OEP en medio ácido se empleó HClO₄ (Sigma Aldrich, 70 %). En algunos experimentos fue utilizado como base 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU, Sigma Aldrich, 98 %). Para el electrodo de referencia se utilizó nitrato de plata (AgNO₃, Sigma Aldrich, 98%). Ferroceno fue empleado como referencia interna (Fc, Sigma Aldrich, 98 %), y todos los potenciales se reportan vs el potencial de par redox Fc⁺/Fc ($E_{1/2} = 0.18 \pm 0.03$ V). Previo a cada voltamperograma, la superficie del electrodo de trabajo se pulió con alúmina Gamma Micropolish con tamaño de partícula de 0.005 μm (Buehler). Todas las disoluciones se burbujearon intensamente con N₂ de ultra alta pureza (Infra, 99.999 %) con el objetivo de mantener una atmósfera inerte, libre de oxígeno.

4.2 Material y equipo

Para los estudios por voltamperometría cíclica y coulombimetría se utilizó un potenciostato Autolab PGTAT302 conectado a un procesador de datos con software GPES 4.9.007. Los experimentos se realizaron en una celda cerrada y enchaquetada. En ambos casos se trabajó con un arreglo de tres electrodos: carbón vítreo (A= 0.071 cm², BASi) como electrodo de trabajo para VC y tela de carbón para coulombimetría, alambre de Pt como electrodo auxiliar y como electrodo de referencia Ag/AgNO₃, que consta de un alambre de Ag sumergido en una disolución de AgNO₃ 0.01 M en el medio de Bu₄NClO₄ 0.1 M/PhCN). En los experimentos de coulombimetría el contraelectrodo de gran área superficial se encuentra en un compartimento separado del electrodo de trabajo. La temperatura del sistema se mantuvo constante a 25 °C con un recirculador Thermo Scientific, modelo Neslab RT57. Los análisis de absorción UV-vis se realizaron en un espectrofotómetro UV-vis Agilent, modelo 8453, usando celdas de cuarzo con paso óptico de 0.1 y 0.01 cm. Para la simulación de los voltamperogramas cíclicos se utilizó el software de experimentos electroquímicos de DigiElch 8. La resistencia aplicada en todos los experimentos de voltamperometría cíclica correspondió en aproximadamente el 80% de la resistencia total y el resto se incluyó en la simulación. (R_T=1280 Ω).

5. METODOLOGÍA

5.1 Caracterización por voltamperometría cíclica y espectroscopia UV-vis

El valor de la resistencia del sistema electroquímico de trabajo se determinó mediante simulación digital (DigiElch) a través de un estudio por VC de ferroceno a concentraciones 1.13 y 2.16 mM, con velocidades de barrido entre 0.05 y 5.00 V/s. El Fc se selecciona como referencia debido a que presenta un sistema rédox reversible aún en medios con alta resistencia al paso de la corriente eléctrica, además de que sus parámetros electroquímicos como el coeficiente de difusión *D* y la constante *k*^o han sido reportados en diferentes disolventes. El comportamiento electroactivo de H₂OEP se analizó mediante voltamperometría cíclica en medio electrolítico de Bu₄NClO₄ 0.1 M/PhCN a 25 °C aplicando una compensación de 890 Ω, aproximadamente el 80 % de la resistencia total. El estudio se realizó registrando voltamperogramas a 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00 y 5.00 V/s y a concentraciones aproximadas de 2.0, 0.8 y 0.5 mM. Las curvas voltamperométricas utilizadas en simulación se corrigieron restando el barrido del medio electrolítico, esto para eliminar la contribución de la corriente capacitiva.

Para el estudio por espectroscopia UV-vis del proceso de protonación de la H₂OEP se empleó una disolución 0.15 mM, utilizando con celdas de paso óptico de 0.01 cm y 1.0 cm, para las bandas Soret y Q, respectivamente.

5.2 Caracterización por coulombimetría a potencial controlado

Los experimentos de coulombimetría se realizaron dentro de una caja de guantes. Durante todo el tiempo se mantuvo una atmósfera inerte con burbujeo intenso de N₂ y agitación constante. Además, previo y al final de cada coulombimetría, se registraron voltamperogramas cíclicos utilizando un electrodo de trabajo de carbón vítreo de 0.071 cm²; además, se caracterizaron las disoluciones por

espectroscopia UV/vis usando celdas de cuarzo con paso óptico de 0.01 cm y 1.0 cm, dependiendo de la banda que se desea observar.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El estudio electroquímico realizado en este trabajo se divide en dos secciones: oxidación de H₂OEP y reducción de las especies mono y diprotonada (H₃OEP⁺ y H₄OEP²⁺).

6.1 Caracterización de los procesos de oxidación de la octaetilporfirina (H₂OEP).

El comportamiento anódico de la H₂OEP (Figura 3) muestra un proceso de oxidación reversible, con $E_{1/2} = 0.42$ V (Ia/Ic) y $\Delta E_p = 0.08$ V, correspondiente a la formación de la octaetilporfirina radical cation (H₂OEP^{•+}) (reacción 21).¹ Al extender el barrido de potencial hay un segundo proceso de oxidación en 0.92 V (IIa), que tiene un pequeño pico de reducción acoplado (IIc) con $\Delta E_p = 0.09$ V (IIa/IIc), y que se ha asignado a la formación de octaetilporfirina dication (H₂OEP²⁺) (reacción 22).¹ Nótese que cuando el barrido de potencial se invierte pasando el pico IIa, en el barrido catódico hay también un proceso de reducción (Ic[']) en -1.04 V (curva rosa). Finalmente, un tercer barrido con $E_\lambda = 1.35$ V muestra la presencia de un tercer proceso de oxidación irreversible en 1.28 V (IIIa), que en el barrido inverso da lugar a la formación de tres nuevos procesos de reducción, identificados en el voltamperograma como Ic^{''}, IIc^{''} y IIIc^{''}. El proceso IIIa no ha sido previamente observado a una ventana de potencial tan positiva, por lo que se desconoce su identidad.

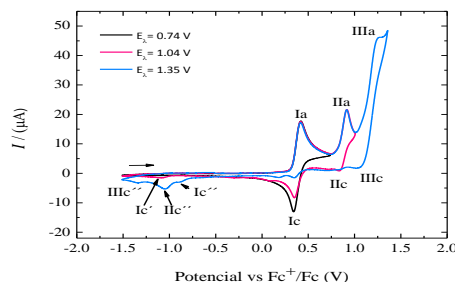
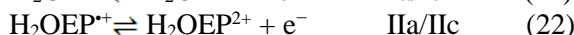
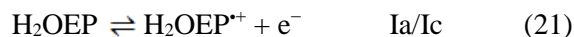


Figura 3. Voltamperogramas cíclicos de H₂OEP 2.01 mM en Bu₄NClO₄ 0.1 M/PhCN a 0.1 V/s.

De acuerdo con los voltamperogramas de corriente normalizada en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido que se muestran en la Figura 4, se puede notar que el primer proceso de oxidación (Ia/Ic) es reversible a todas las velocidades estudiadas, lo que indica que la especie H₂OEP^{•+} es estable en la escala de tiempo de la voltamperometría cíclica. Además, la tendencia lineal observada en el gráfico de I_{pa} en función de $v^{1/2}$ (inserto, Figura 4) indica que el proceso de oxidación de la H₂OEP está controlado por difusión.

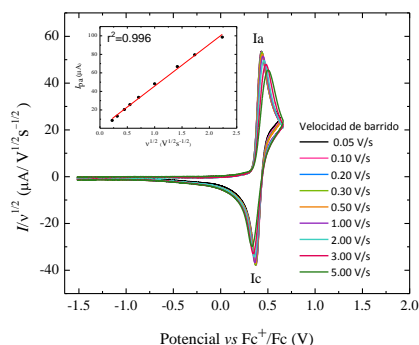


Figura 4. Voltamperogramas cíclicos normalizados ($I/v^{1/2}$) de H₂OEP 2.0 mM en Bu₄NClO₄ 0.1 M/PhCN a diferentes velocidades de barrido. Inserto: gráfico de corriente de pico anódico (I_{pa}) en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido.

Para reforzar la propuesta de reactividad de la especie $\text{H}_2\text{OEP}^{*+}$ se realizaron estudios por simulación digital de curvas voltamperométricas de H_2OEP determinadas a concentraciones de 1.11 y 2.01 mM; y velocidades de barrido entre 0.05 y 5.00 V/s. Los voltamogramas se simularon utilizando la reacción 21, teniendo como parámetros ajustables el potencial estándar (E°), la constante heterogénea de transferencia de electrones (k_s), y del coeficiente de difusión (D), que se consideró igual para ambas especies, $\text{H}_2\text{OEP}^{*+}$ y H_2OEP . El coeficiente de transferencia electrónica (α) se fijó en 0.5. Ejemplos representativos del ajuste logrado se presentan en la Figura 5, donde se puede notar que tanto en altas, como a bajas velocidades de barrido, así como para ambas concentraciones de porfirina, se obtiene un buen ajuste al comportamiento experimental, lo que corrobora la estabilidad de la especie $\text{H}_2\text{OEP}^{*+}$ en esta escala de tiempo.

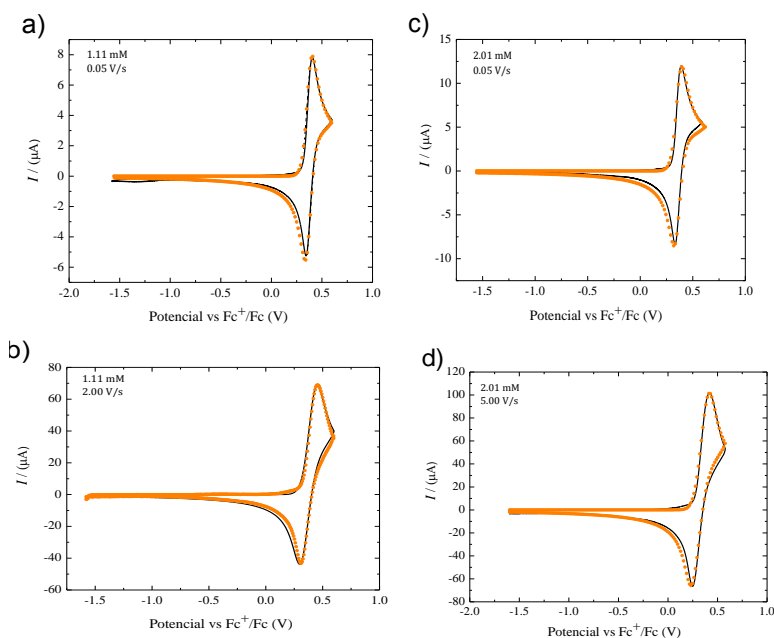


Figura 5. Voltamperogramas cíclicos de H_2OEP en medio Bu_4NClO_4 0.1 M/PhCN a 25 °C. Experimental (curva continua). Simulación con valores de $E^\circ = 0.417$ V, $k_s = 0.09$ cm/s = 0.5, y $D = 2.15 \times 10^{-6}$ cm²/s (curva punteada).

Por otra parte, se propuso también estudiar la estabilidad del $\text{H}_2\text{OEP}^{*+}$ a tiempos más largos, para lo cual se realizaron experimentos de coulombimetría para una disolución de H_2OEP 0.5 mM (5 mL), aplicando el potencial correspondiente al pico Ia (0.57 V). El experimento se mantuvo cerca 1 h, hasta observar la carga constante en función del tiempo. Al término del experimento la carga total obtenida fue de 0.19 C, que, de acuerdo con la ley de Faraday $Q = nFN_0$, corresponde a la transferencia de aproximadamente un electrón por molécula de H_2OEP ,

La disolución resultante se analizó por VC (Figura 6a). En el barrido anódico (línea rosa) se aprecia la ausencia de los picos Ia y IIa, que indica que la H_2OEP en disolución se consumió por completo durante la electrooxidación. Cabe destacar que aun cuando los picos Ia y IIa están ausentes, el pico IIIa no desaparece, este resultado sugiere que IIIa no está relacionado a una tercer transferencia electrónica formando una especie tricatión radical como se ha propuesto para la H_2TPP .³⁹ Al realizar el barrido en dirección catódica (línea azul), tampoco se observa el pico Ic que indique la presencia de la especie $\text{H}_2\text{OEP}^{*+}$; sin embargo, al continuar el barrido en dirección negativa, se destaca la existencia de un pico de reducción alrededor de -1.04 V (I_c'), que coincide con el observado en el VC de H_2OEP cuando se invierte el potencial después del segundo proceso de oxidación (Figura 3, $E_\lambda = 1.04$ V).

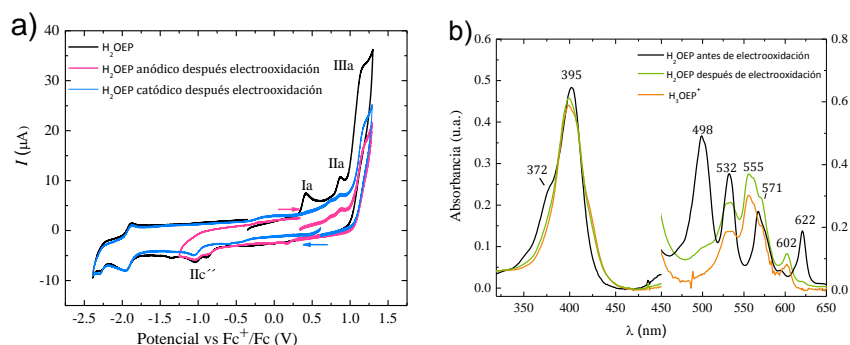


Figura 6. a) Voltamperogramas cíclicos de H₂OEP 0.5 mM en Bu₄NClO₄ 0.1 M/PhCN, y b) espectros UV-vis registrados antes y después de la coulombimetría al potencial de Ia (E = 0.57 V). Para comparación se incluye el espectro UV-vis de una disolución de H₃OEP⁺.

Al analizar los espectros de absorción de las disoluciones antes y después de la coulombimetría (Figura 6b); se observa que la H₂OEP presenta el patrón característico de las porfirinas, con una banda Soret en 402 nm y cuatro bandas Q en 498, 532, 571 y 622 nm. En tanto que después de la electrooxidación se aprecia un ligero desplazamiento hipsocrómico de la banda Soret, así como la desaparición del hombro en 372 nm. Por otra parte, en la región de las bandas Q, las bandas de absorción en 498 y 622 nm desaparecen, la banda en 532 nm disminuye en intensidad, y dos nuevas bandas aparecen en 555 y 602 nm.

De acuerdo con Le Mest y *col.*,¹ la oxidación electroquímica de la H₂OEP genera especies protonadas, reacciones 7 y 8. Para confirmar si bajo nuestras condiciones experimentales, la coulombimetría produce también especies protonadas de porfirina, se estudió el comportamiento voltamperométrico y espectroscópico de una disolución de H₂OEP en presencia de 1 y 2 equivalentes de HClO₄. El VC de la Figura 7 muestra que con la adición de un equivalente de ácido, en el barrido catódico aparece un nuevo pico de reducción alrededor de -1.04 V vs Fc⁺/Fc, que coincide con el potencial del pico Ic', previamente visto en el voltamperograma de la disolución electrooxidada (Figura 6a). También, el espectro UV-vis de la disolución de H₂OEP más un equivalente de HClO₄ presenta las mismas bandas de absorción que el obtenido después de la coulombimetría (Figura 6b). Estos resultados corroboran que el producto de la electrooxidación de H₂OEP es efectivamente la especie monoprotonada H₃OEP⁺.

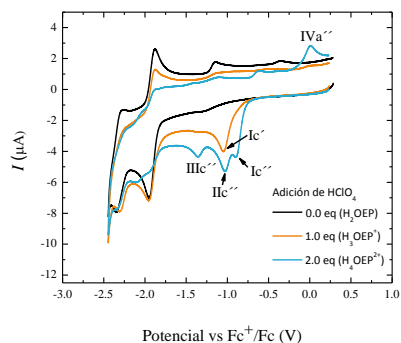


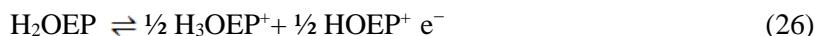
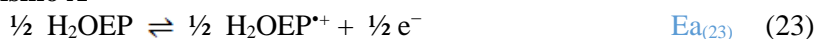
Figura 7. Voltamperogramas cíclicos de H₂OEP 0.5 mM en medio Bu₄NClO₄ 0.1 M/PhCN, en ausencia y presencia de 1 y 2 equivalentes de HClO₄.

Además de la transferencia de átomos de hidrógeno propuesta por Le Mest y *col.* (reacción 8)¹, habría otros mecanismos que también podrían explicar la formación de especies protonadas. Se ha descrito que especies radical catión de compuestos orgánicos altamente conjugados presentan propiedades ácidas, por lo que fácilmente podrían donar un protón a especies básicas formando el correspondiente radical neutro y el ácido conjugado de la base.⁴⁰ Tomando en cuenta que la H₂OEP tiene propiedades básicas, se puede proponer que la especie H₂OEP⁺, participa en una reacción bimolecular ácido-base con H₂OEP, formando H₃OEP⁺ y H₂OEP[•] (reacción 24). Puesto que H₂OEP[•] es

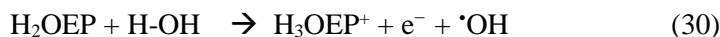
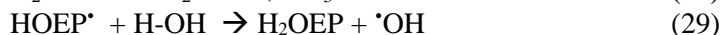
más fácil de oxidar que la H₂OEP de partida, al potencial del pico Ia, la oxidación de H₂OEP* puede también ocurrir, ya sea sobre la superficie del electrodo (reacción 25), o bien vía homogénea (reacción 25b); resultando en un proceso global correspondiente a la transferencia de 1 e⁻/H₂OEP (reacción 26) (mecanismo A). Es importante recalcar que en el caso de la reacción en fase homogénea, la reacción 23 tendría que multiplicarse por 2, es decir 1 eq de H₂OEP inicial con la transferencia de 1 e⁻.

Por otra parte, existen reportes donde se propone que los radicales neutros de compuestos aromáticos que tienen átomos de nitrógeno pueden actuar como aceptores de átomos de hidrógeno.^{41,42} Aunque Le Mest y *col.* en su propuesta mecanística (reacciones 7 y 8), mencionan que el disolvente (PhCN) es la fuente donadora de átomos de hidrógeno, no hay otros trabajos que apoyen esta hipótesis. Sin embargo, sí se ha reportado que el agua podría actuar como donador de átomos de hidrógeno.^{43,44,45} Debido a que durante el proceso de secado de los disolventes, es imposible eliminar por completo al agua, siempre está presente en pequeñas cantidades, lo que sugiere que ésta podría ser la fuente de átomos de hidrógeno. Alternativamente, al mecanismo de Le Mest, sabiendo que son los radicales neutros de amino aromáticos los que generalmente abstraen los átomos de hidrógeno, es posible plantear que la transferencia ocurre entre un átomo de hidrógeno del agua y radical neutro HOEP* formado en la reacción ácido-base (reacciones 28 y 29, mecanismo B), en donde el proceso global se indica en la reacción 30. Debido a que las tres propuestas mecanísticas (mecanismos A y B, y mecanismo de Le Mest, reacciones 7 y 8), involucran la transferencia global de 1e⁻ por cada molécula de H₂OEP, los resultados de la coulombimetría no nos permiten distinguir entre uno u otro mecanismo. Aunque el mecanismo B parecería formar H₃OEP⁺ como único producto, es posible que el radical *OH (reacción 29), que es altamente reactivo, ataque a alguna de las especies de porfirina dando lugar a otros subproductos de reacción, que posiblemente dan origen al pico IIIa, observado después de la electrooxidación.

Mecanismo A



Mecanismo B

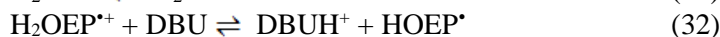


La HOEP⁺, formada en el mecanismo A, en fase heterogénea, es una especie dos electrones oxidada por lo que debería esperarse que mostrara señales de reducción; sin embargo, el hecho de que no se observen, no necesariamente descarta el mecanismo A, ya que es posible que dado que es una especie muy reactiva podría llevar otras reacciones químicas acopladas formando algún producto electroinactivo en el intervalo de potencial estudiado. Se ha descrito que especies doblemente oxidadas de porfirinas *meso*-sustituidas, como la H₂TPP, tienen propiedades ácidas y electrofílicas, por lo que pueden llevar a cabo ya sea, formación de especies protonadas de porfirina, en donde la porfirina base libre de partida actúa como la especie básica,^{21,39} o bien, reacciones de sustitución nucleofílica en la posición *meso*- del anillo pirrólico, formando isoporfirinas. En ausencia de algún nucleófilo intencionalmente añadido, la presencia de trazas de H₂O en el disolvente da lugar a la formación de hidroxí-isoporfirinas.^{39,25} En el caso particular de la H₂OEP no se tienen evidencias, ni por VC, ni por espectroscopia UV-vis, que las especies oxidadas de H₂OEP formen isoporfirinas, que se caracterizan por la presencia de bandas de absorción alrededor de 800-900 nm.^{46,39} No obstante, es

posible que se lleven a cabo reacciones nucleofílicas en las posiciones β de los anillos pirrólicos para generar β -hidroxiporfirinas, que podrían oxidarse al potencial del pico IIIa, o bien reacciones químicas nucleofílicas en las posiciones *meso*- , formando especies conocidas como bilienos.⁴⁷

Con el propósito de tratar de discernir si la formación de especies protonadas de porfirina proviene de una reacción ácido-base (reacción 24, mecanismo A), se planteó que si se realiza la electrooxidación de H₂OEP en presencia de una base, tal como DBU, entonces ésta competiría con la H₂OEP (reacción 32), resultando en un proceso global de 2 e⁻, como se muestra en el mecanismo C, reacción global 34.

Mecanismo C



En la Figura 8a se muestra la comparación de las curvas de carga en función del tiempo obtenidas de los experimentos de coulombimetría al potencial del pico Ia, para la disolución de H₂OEP (línea rosa) y H₂OEP en presencia de 1 equivalente de DBU (línea azul). Los resultados muestran que la carga total obtenida en el experimento con BDU es aproximadamente el doble que en ausencia. Al término del experimento de coulombimetría, en el barrido catódico no se observa el pico Ic', atribuido a la reducción a H₃OEP⁺ (Figura 8b, línea verde). De tal forma que existe concordancia con la propuesta del mecanismo C, donde no debería esperarse la formación de especies protonadas. Estos resultados sugieren que la formación de especies H₃OEP⁺ proviene de una reacción ácido-base entre H₂OEP y H₂OEP²⁺, y no por transferencia de átomos de hidrógeno, como lo proponen Le Mest y col.¹

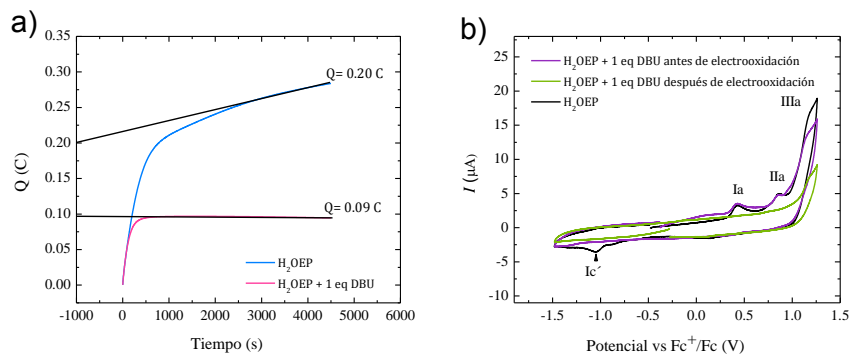


Figura 8. a) Gráficos de carga en función del tiempo obtenidas durante la electrooxidación al pico Ia para una disolución de H₂OEP (línea rosa) y H₂OEP 0.5 mM + 1eq de BDU (línea azul) en Bu₄NClO₄ 0.1M/PhCN. b) Voltamperogramas cíclicos al término de la coulombimetría de H₂OEP + 1 eq de BDU.

Por otra parte, para estudiar el comportamiento del segundo proceso de oxidación a diferentes velocidades, se registraron voltamperogramas bajo las mismas condiciones de trabajo utilizadas para el primer proceso de oxidación, pero invirtiendo el barrido en $E_\lambda \approx 1.04$ V. Como se observa en la Figura 9, con el aumento en la velocidad de barrido, la reversibilidad del proceso IIa/IIc notablemente incrementa, a la vez que el pico Ic', disminuye gradualmente, hasta desaparecer por completo a velocidades mayores a 0.5 V/s. Lo anterior indica que a mayores velocidades de barrido, se logra desacoplar la reacción química en la que la especie H₂OEP²⁺ da origen al producto que se reduce en el pico Ic'. Analizando el efecto de la concentración de H₂OEP (Figura 9b) se puede notar que para una misma velocidad de barrido, el pico Ic' es claramente evidente para la concentración de 1.4 mM, y ausente para 0.4 mM. La dependencia de la concentración en el comportamiento del pico Ic' sugiere que la reacción que da origen al producto que se reduce en Ic' es de naturaleza bimolecular. Con base en esto, y sabiendo que el pico Ic' corresponde a la reducción de la especie monoprotonada H₃OEP⁺ (Figura 7), se puede plantear la reacción 35.

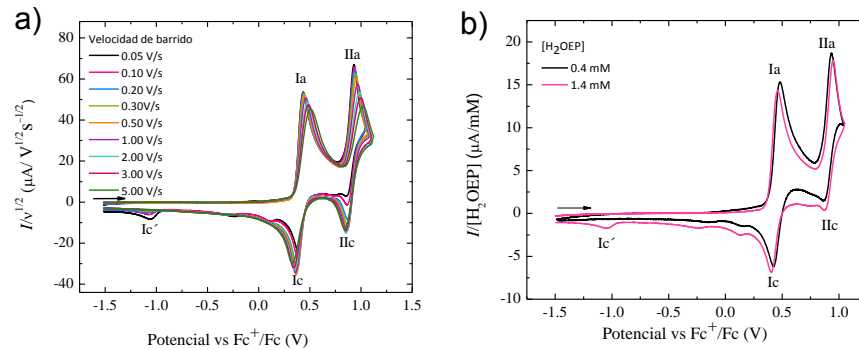
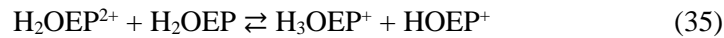


Figura 9. Voltamperogramas cíclicos de H_2OEP en medio Bu_4NClO_4 0.1 M/PhCN ($E_\lambda \approx 1.04$ V). a) normalizados con la velocidad de barrido para H_2OEP 2.0 mM y b) normalizados con la concentración, a velocidad de 0.1 V/s.

Con el propósito de estudiar la reactividad de la especie $\text{H}_2\text{OEP}^{2+}$ a tiempos largos de reacción, se realizaron experimentos por coulombimetría a potencial controlado, aplicando 1.0 V (potencial pasando ligeramente el potencial del pico IIa) durante aproximadamente 1 h. La carga total obtenida al finalizar el experimento, de acuerdo con la ley de Faraday, corresponde a la transferencia aproximada de 1.4 e^- por molécula de H_2OEP . El comportamiento electroactivo de las especies formadas se muestra en los voltamperogramas exploratorios de la Figura 10a. En el barrido en dirección anódica (línea rosa) es clara la ausencia de los picos Ia y IIa, en tanto que el pico IIIc continúa presente. El barrido catódico (línea azul), que se inició desde el potencial aplicado, pone en evidencia la ausencia de las señales IIc y Ic, que indican que la especie dicatión no está presente. Sin embargo, al continuar con el barrido, se encuentran dos ondas de reducción, Ic'' y IIc'' ; que coinciden con las observadas en el VC de H_2OEP con 2 equivalentes de ácido, ver Figura 10a, en donde se sobrepone el VC de $\text{H}_2\text{OEP} + 2 \text{ eq HClO}_4$ (línea morada) con el de la disolución electrooxidada (curvas rosa y azul). Las disoluciones antes y después de la coulombimetría se analizaron también por espectroscopia UV-vis (Figura 10b). En este caso, los cambios espectrales observados corresponden a la aparición de una nueva banda Soret en 407 nm, desplazada batocrómicamente 5 nm de la banda Soret original. En la región de las bandas Q, es notable la desaparición de las bandas en 498, 532 y 622 nm, así como la presencia de nuevas bandas de absorción en 555 y 602 nm. Este patrón espectral coincide con el observado para la disolución de $\text{H}_2\text{OEP} + 2 \text{ eq de HClO}_4$ (línea morada), lo que confirma que la electrooxidación de H_2OEP conduce a la formación de porfirina diprotonada $\text{H}_4\text{OEP}^{2+}$.

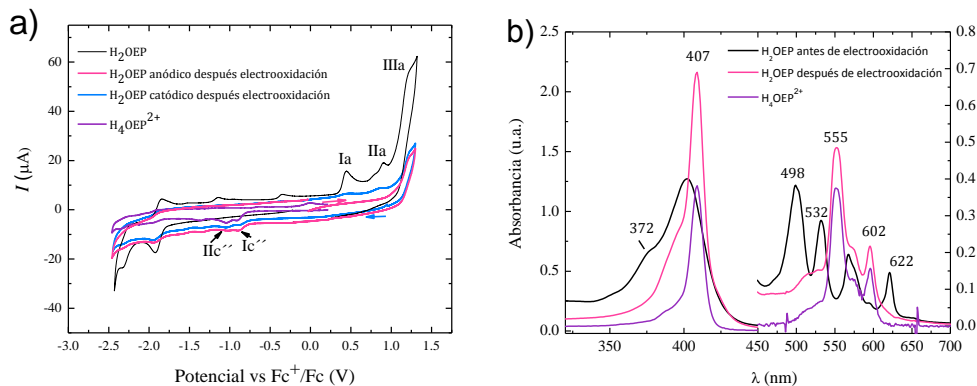
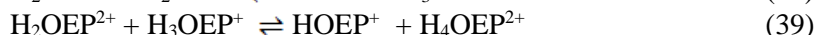
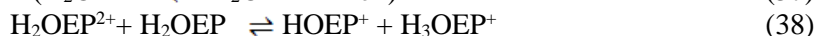
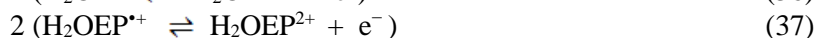
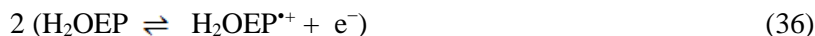


Figura 10. A) Voltamperogramas cíclicos anódico (rosa) y catódico (azul) registrados al término de electrooxidación de H_2OEP 0.5 mM en Bu_4NClO_4 0.1M/PhCN, y b) espectros UV-vis registrados antes y después de coulombimetría a potencial controlado con $E = 1.0$ V (pico IIa). Para comparación se incluyen voltamperograma y espectro UV-vis de una disolución de $\text{H}_4\text{OEP}^{2+}$.

Tomando en cuenta los experimentos antes descritos y el mecanismo propuesto para el proceso Ia, en tiempos de coulombimetría; para el segundo proceso se puede plantear un mecanismo similar, en donde la especie dicatión, lleva a cabo la protonación de la H₂OEP de partida (reacciones 38 y 39, mecanismo D). El hecho que en este caso el producto final sea la especie diprotonada y no la monoprotonada, indica que la especie dicatión, H₂OEP²⁺, tiene la fuerza ácida suficiente para protonar también a la especie monoprotonada, H₃OEP⁺. La reacción global (reacción 40, mecanismo D) muestra que por cada molécula de H₂OEP existe la transferencia de 4/3 de electrón, es decir 1.33 e⁻ que es muy cercano al valor experimental obtenido.

Mecanismo D



6.2 Caracterización de los procesos de reducción de la H₂OEP en presencia de HClO₄

El comportamiento electroactivo de H₂OEP en dirección anódica consiste en dos procesos consecutivos de un electrón, denominados IVc/IVa y Vc/Va (Figura 11a, curva negra). El primer proceso es reversible con $E_{1/2} = -1.9$ V y $\Delta E_p = 0.06$ V, y el segundo es cuasi-reversible con $E_{1/2} = -2.3$ V y $\Delta E_p = 0.08$ V. Estos procesos se han asociado con la formación de las especies radical anión H₂OEP⁻ y dianión H₂OEP²⁻.¹ El análisis por VC al adicionar paulatinamente cantidades de HClO₄ a una disolución de H₂OEP 0.5 mM (Figura 11) presenta dos tendencias. A concentraciones de ácido menores a 1 equivalente se observa la aparición e incremento de corriente de un proceso de reducción en -1.04 V, pico Ic'. Para cantidades entre 1.2 y 2.0 equivalentes, tres procesos de reducción, denominados Ic'', Ilc'' y IIIc'', surgen y crecen con la cantidad de ácido.

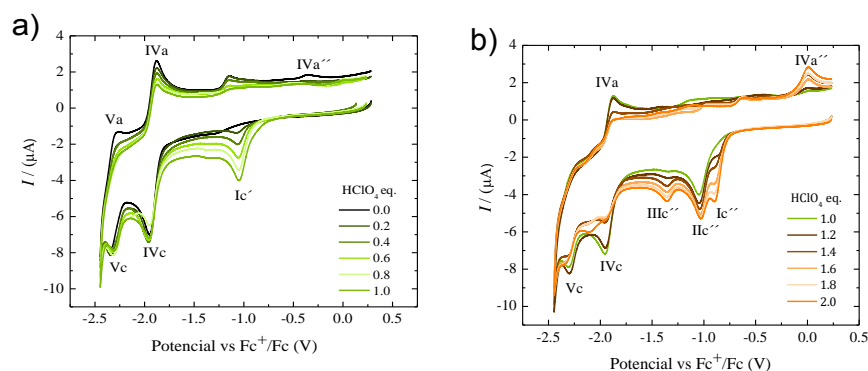


Figura 11. Voltamperogramas cíclicos de H₂OEP 0.5 mM en Bu₄NClO₄ 0.1 M/PhCN a 25 °C con cantidades de HClO₄ correspondientes a: a) 0.0 a 1.0 equivalente y b) 1.0 a 2.0 equivalentes.

Para comprender mejor el comportamiento voltamperométrico de la Figura 11 se realizó la titulación de una disolución de H₂OEP con HClO₄, siguiendo los cambios mediante espectroscopia UV-vis. Al igual que en la titulación voltamperométrica, se observan cambios espectrales en dos etapas bien definidas, que se asocian con la formación de las especies mono y diprotonada, H₃OEP⁺ y H₄OEP²⁺.¹ La curva negra de la Fig. 12 correspondiente al espectro de la H₂OEP base libre muestra el patrón característico de las porfirinas; con las adiciones paulatinas de 0.2 – 1.0 equivalentes de HClO₄, se aprecia un ligero desplazamiento hipsocrómico de 7 nm de la banda Soret, a la vez que el hombro en 372 nm desaparece (Figura 12a), la banda Q-IV en 498 nm gradualmente disminuye y desaparece,

en tanto que la banda Q-II se desplaza hipsocrómicamente 18 nm y crece en intensidad a mayor concentración de ácido. Por otra parte, la banda Q-I en 622 nm disminuye, mientras que una nueva banda, desplazada hipsocrómicamente 20 nm, aparece e incrementa en intensidad. La banda Q-III en 532 nm manifiesta muy pocos cambios durante el primer paso de protonación. Es importante notar que el cambio de porfirina base libre a porfirina monoprotonada se caracteriza por la presencia de dos puntos isobésticos en 515 y 610 nm, que es un patrón característico para la monoprotonación de porfirinas.^{5,8,17,48} Con cantidades de HClO₄ entre 1.2 y 2.0 equivalentes (Figura 12b), se observa el crecimiento de una nueva banda Soret en 407 nm, al mismo tiempo que la banda Q-III en 532 nm disminuye y casi desaparece cuando se alcanzan los dos equivalentes de ácido; también, la banda en 571 nm disminuye a la vez otra en 555 nm incrementa y se desplaza ligeramente hacia longitudes de onda de mayor energía. Finalmente, la banda Q-I presenta una transición similar a la observada en la formación de H₃OEP⁺, en donde la banda en 602 nm disminuye a expensas del incremento de una nueva banda en 568 nm. En este caso, las curvas espectrales intermedias entre las especies monoprotonada y diprotonada revelan la presencia de tres puntos isobésticos en 400, 541 y 584 nm.^{17,49}

De acuerdo con el patrón espectral de la Figura 12, se puede afirmar que la protonación de la H₂OEP ocurre en dos pasos consecutivos de protonación, formando las especies H₃OEP⁺ y H₄OEP²⁺ (reacciones 41 y 42).

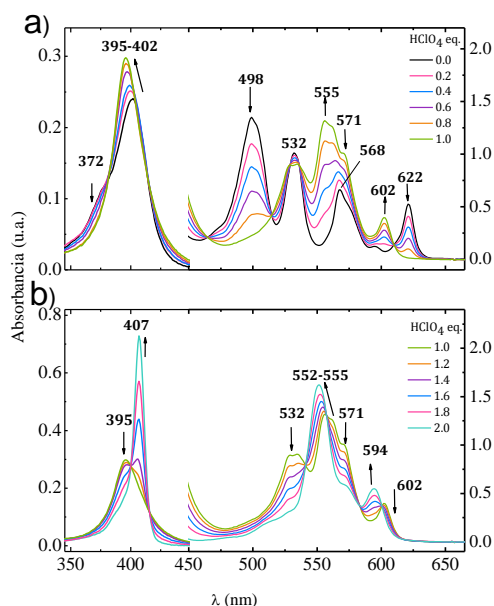
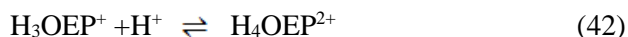
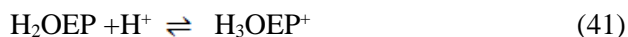


Figura 12. Cambios en el espectro de absorción de la H₂OEP 0.15 mM en Bu₄NClO₄ 0.1 M/PhCN al realizar adiciones crecientes de HClO₄. Conversión de: a) H₂OEP a H₃OEP⁺ y b) H₃OEP⁺ a H₄OEP²⁺. Paso óptico 0.1 mm (banda Soret) y 10.0 mm (bands Q).

A partir de los espectros de la Figura 12, que muestran que a concentraciones de ácido menores a un equivalente, solamente la especie monoprotonada H₃OEP⁺ está presente, se puede afirmar que el proceso Ic', observado en los VC de la Fig. 11a corresponde a la reducción de la especie H₃OEP⁺. Para dar una explicación al proceso que tiene lugar en Ic' se realizó la coulombimetría de una disolución de H₃OEP⁺ (H₂OEP conteniendo 1.0 equivalente de HClO₄), aplicando el potencial de -1.10 V, correspondiente al pico Ic'. El experimento se completó en aproximadamente 1 h, al término se obtuvo una carga equivalente a 0.7 e⁻ por molécula de H₃OEP⁺. Los voltamperogramas de la disolución después de la coulombimetría manifiestan, en el barrido

catódico (Figura 13a, línea azul), la presencia del pico de reducción IIIc'' en -1.36 V, así como también un proceso de oxidación IVa'' en 0.02 V. Se ha reportado que estos procesos están relacionados, respectivamente, con procesos de reducción y oxidación de especies florina catión.²⁴ Asimismo, la existencia de florina catión en la disolución, se confirmó también mediante espectroscopia UV-vis al observar una banda característica en 745 nm (Figura 13b, línea azul).²⁶ Adicionalmente, las bandas en 498 y 622 nm manifiestan la presencia de porfirina base libre, lo que sugiere que la electroreducción de H_3OEP^+ ocurre vía la reacción 43, teniendo como productos de la reducción H_4OEFH^+ y H_2OEP , y la transferencia de $\frac{2}{3} e^-$, dato que concuerda con la cantidad de carga obtenida experimentalmente.

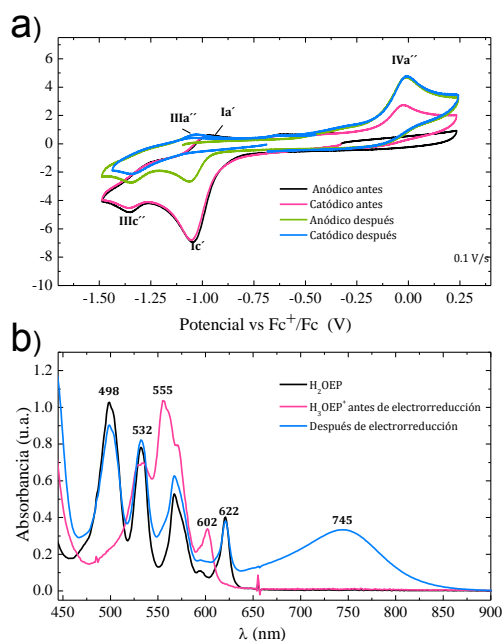
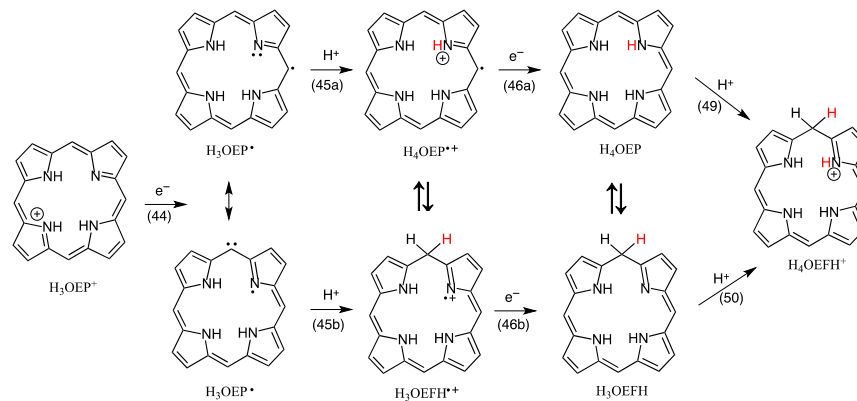
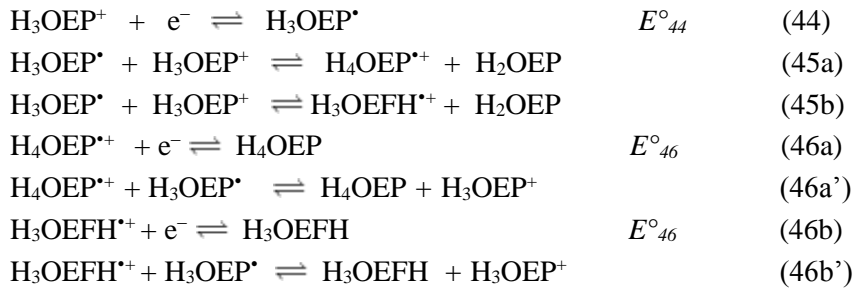


Figura 13 a) Voltamperogramas cíclicos de H_2OEP 0.8 mM + 1.0 eq $HClO_4$ in Bu_4NClO_4 0.1 M / $PhCN$ y b) espectros de absorción UV-vis antes y después de electroreducción a $E = -1.10$ V. Datos de H_2OEP base libre se incluyen para comparación.

Posteriormente, con el fin de comprender el mecanismo de reacción para la formación de H_4OEFH^+ , se estudió el comportamiento voltamperométrico de disoluciones de H_3OEP^+ a diferentes concentraciones, velocidades de barrido, y potenciales de inversión. Los voltamperogramas normalizados con la velocidad a dos concentraciones de H_3OEP^+ de la Figura 14, muestran que el proceso de reducción Ic' se desplaza a potenciales más negativos a medida que aumenta la velocidad, sugiriendo la presencia de reacciones químicas acopladas. A concentración de H_3OEP^+ 0.61 mM es evidente que además del desplazamiento catódico, la corriente pico Ic' disminuye al aumentar la velocidad; y a velocidades de 5 y 10 V/s se distinguen dos procesos de reducción muy cercanos en potencial. Sin embargo, del voltamograma de la Figura 14b se puede notar que para la concentración 1.85 mM, la corriente del pico Ic' prácticamente no se modifica. Estas tendencias sugieren la existencia de una reacción acoplada de tipo biomolecular que da lugar a alguna especie capaz de reducirse al mismo potencial que H_3OEP^+ .

En moléculas orgánicas con protones ácidos en su estructura se han observado comportamientos similares, que se han explicado debido a que el producto de la primer transferencia electrónica es básico, por lo que puede tomar un protón de la molécula de partida, en una típica

reacción de autoprotonación,⁵⁰ o también conocida como reacción padre-hijo.^{51,52} Con base en esto, se puede proponer que la reducción de H_3OEP^+ procede inicialmente vía transferencia de un electrón, formando $\text{H}_3\text{OEP}^\bullet$ (reacción 44), que en presencia de una especie ácida como H_3OEP^+ se protona. Habría dos sitios factibles para la protonación de $\text{H}_3\text{OEP}^\bullet$; en el par libre de electrones del nitrógeno pirrólico, formando $\text{H}_4\text{OEP}^{*+}$ (reacción 45a), o en una de las posiciones *meso*- del macrociclo, dando lugar a $\text{H}_3\text{OEFH}^{*+}$ (reacción 45b y Esquema 1). Independientemente del sitio de protonación, la afinidad electrónica de la especie protonada es mayor que la de H_3OEP^+ de partida, por lo que su reducción deberá ocurrir al mismo potencial $E^\circ_{44} < E^\circ_{46}$ (reacciones 46a y 46b), o bien en fase homogénea, a partir de la especie $\text{H}_3\text{OEP}^\bullet$ (reacciones 46a' y 46b').



Esquema 1. Mecanismo simplificado para explicar el proceso de electroreducción de la H_3OEP^+ . Por claridad se omiten los grupos etilo sobre los anillos pirrólicos y se considera que cada uno de los pasos de protonación lo lleva a cabo la misma H_3OEP^+ (reacciones de autoprotonación). Entre paréntesis se señala el número de reacción correspondiente.

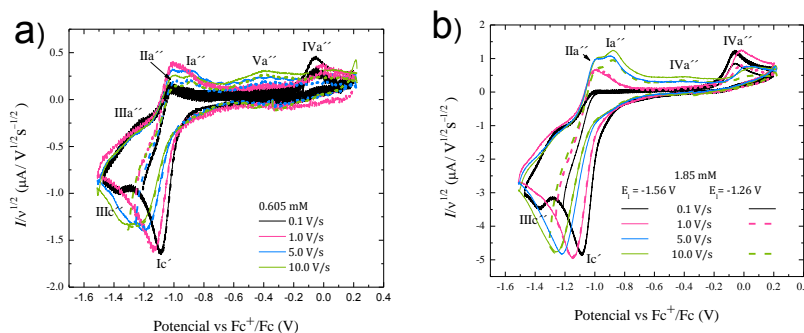


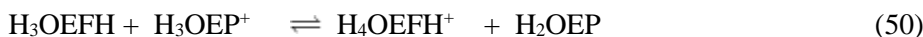
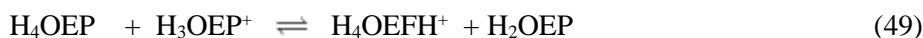
Figura 14. Voltamperogramas cíclicos normalizados en función de la velocidad de barrido para disoluciones de H_3OEP^+ a) 0.605 mM y b) 1.85 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M/PhCN a 25 °C.

Por otra parte, las curvas voltamperométricas de H_3OEP^+ 0.605 mM a 5 y 10 V/s (Figura 14a) muestran un pequeño hombro cercano al pico Ic' , así como disminución en la corriente del mismo pico, que ponen de manifiesto que bajo estas condiciones es posible desacoplar parcialmente la

reacción de protonación de la especie H_3OEP^* , observando la reducción de la fracción de H_3OEP^* que no alcanzó a reaccionar con H_3OEP^+ (reacción 47). Es importante resaltar, que los procesos Ia'', IIa'' y IVa'', presentes en el barrido inverso de los VC de la Figura 14, coinciden con los procesos de oxidación asignados a la especie de isoflorina H_4OEP (*vide infra*), lo que sugiere que la especie H_3OEP^- rápidamente se protona, formando H_4OEP (reacción 48). Nótese, que en los voltamogramas de H_3OEP^+ a 1.85 mM (Figura 14b), en los que aparentemente la reacción 47 no ocurre, los picos Ia'', IIa'' y IVa'' también están presentes. Este comportamiento es indicativo de que existe otra vía para la formación de la especie H_4OEP , la cual consiste en la protonación de H_3OEP^* en el nitrógeno pirrólico, y posterior reducción de la especie $\text{H}_4\text{OEP}^{*+}$ (Esquema 1, secuencia de reacciones 45a y 46a (46a')).



Otro aspecto importante a resaltar en la Figura 14, es que a medida que la velocidad de barrido incrementa, la corriente del proceso IVa'' disminuye, con el simultáneo incremento de la corriente de un nuevo proceso, denominado Va''. Este efecto es mucho más notorio en los voltamperogramas de 0.65 mM. Basados en estudios previos de electroreducción de $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$,²⁴ podría asumirse que el pico Va'' corresponde a la oxidación de una especie de florina menos protonada, la H_3OEFH ; lo anterior se confirmó mediante experimentos de adición de DBU a la disolución de H_3OEP^+ electroreducida. La observación de florina neutra como intermediario en el mecanismo de formación de H_4OEFH^+ , pone en evidencia que la protonación de H_3OEP^* ocurre no solamente en el nitrógeno pirrólico, sino también en la posición *meso*, formando H_3OEFH^+ , cuya reducción da lugar a la florina neutra H_3OEFH (Esquema 1). Resumiendo, los resultados experimentales indican que ambas trayectorias son factibles, nótese que la protonación de ambos intermediarios, H_4OEP y H_3OEFH , produce H_4OEFH^+ (reacciones 49 y 50, Esquema 1), dado que H_3OEP^+ es la fuente de protones, entonces H_2OEP es también un producto de reacción.



Posteriormente se analizó el comportamiento de los voltamperogramas de la disolución de $\text{H}_4\text{OEP}^{2+}$ a diferentes velocidades de barrido. Los VC registrados a velocidad de 5.0 V/s, muestran que los picos de reducción Ic'' y IIc'' tienen su correspondiente proceso de oxidación acoplado, picos Ia'' y IIa'' (Figura 15, curva verde). En analogía con el comportamiento observado para la reducción de la forma diprotonada de H_2TPP ,²⁴ los procesos Ic''/Ia'' y IIc''/IIa'' se pueden atribuir a procesos mono-electrónicos consecutivos formando las especies radical catión e isoflorina (reacciones 51 y 52). Los VC de la Figura 15 muestran también que a bajas velocidades de barrido, tal como 0.1 V/s (curva rosa), la reversibilidad de los procesos Ic''/Ia'' y IIc''/IIa'' disminuye, lo que es consistente con la existencia de una reacción química acoplada. En trabajos previos realizados en nuestro grupo de investigación, se ha reportado que la isoflorina de la *meso*-tetrafenilporfirina se protona dando lugar a especies de florina catión.²⁴ Con base en esto, y la observación del pico IVa'', atribuido a la oxidación de especies de florina, se puede plantear la reacción 53, en donde la isoflorina H_4OEP se protona con la especie diprotonada de partida, formando florina catión y H_2OEP . La curva verde muestra que aunque a 5.0 V/s, la reversibilidad de los picos Ic''/Ia'' y IIc''/IIa'' notablemente incrementa, el pico de oxidación de H_4OEFH^+ (IVa'') está presente. Este comportamiento pone en evidencia que aun a 5.0 V/s no se logra desacoplar por completo la formación de H_4OEFH^+ , lo que indica que la reacción 53 es muy rápida.



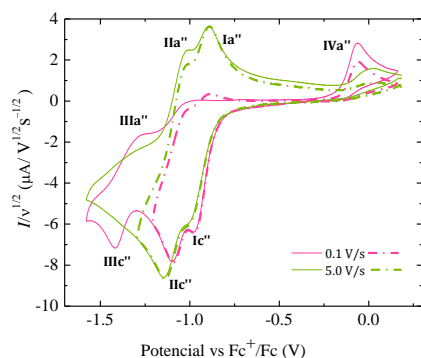


Figure 15. Voltamperogramas cíclicos normalizados con la velocidad de barrido para disoluciones de $\text{H}_4\text{OEP}^{2+}$ 0.8 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M/PhCN a 25 °C. $E_\lambda = -1.25$ V (línea punteada) y $E_\lambda = -1.6$ V (línea continua).

La coulombimetría de una disolución de $\text{H}_4\text{OEP}^{2+}$ al potencial de IIc'' ($E = -1.12$ V) generó una carga equivalente a la transferencia de $1.35 e^-$ por molécula de $\text{H}_4\text{OEP}^{2+}$. Voltamperogramas de la disolución electrooxidada también exhiben la presencia de señales de reducción (IIIc'') y oxidación (IVa'') de H_4OEFH^+ (Figura 16a), muy similar al comportamiento observado en la coulombimetría de la H_3OEP^+ . Asimismo, el espectro de absorción de la disolución electroreducida presenta la banda en 745 nm, característica de la H_4OEFH^+ , así como las bandas de absorción en 498 y 622 nm debidas a H_2OEP (Figura 16b, curva naranja). Estos resultados son consistentes con la reacción global 54, que corresponde a la suma de las reacciones 51-53. Es importante resaltar que a diferencia de la reacción global 43, correspondiente a la reducción de H_3OEP^+ , en donde la relación de los productos $\text{H}_4\text{OEFH}^+ : \text{H}_2\text{OEP}$ es 1:2, en la reducción de la $\text{H}_4\text{OEP}^{2+}$ (reacción 54), la relación $\text{H}_4\text{OEFH}^+ : \text{H}_2\text{OEP}$ es 2:1. Al comparar la intensidad de las bandas de absorción entre la H_4OEFH^+ en 745 nm y H_2OEP en 498 nm de los espectros de las disoluciones electroreducidas de $\text{H}_4\text{OEP}^{2+}$ y H_3OEP^+ (Figura 13b y 16b), se puede notar que efectivamente, en la reducción de la $\text{H}_4\text{OEP}^{2+}$ la intensidad de la banda de la H_4OEFH^+ domina sobre la de H_2OEP , lo opuesto ocurre en la (Figura 13b).

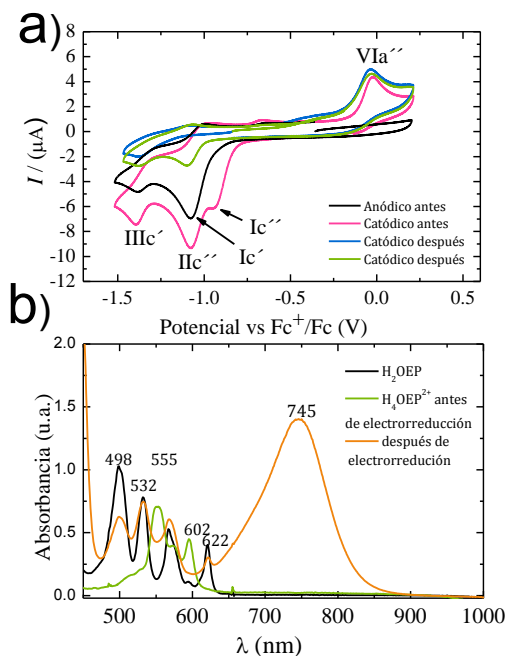


Figura 16. Voltamperogramas cíclicos de $\text{H}_4\text{OEP}^{2+}$ 0.8 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN y b) espectros de absorción UV-vis de H_2OEP , $\text{H}_4\text{OEP}^{2+}$ antes y después de electroreducción a $E = -1.12$ V. Datos de H_2OEP base libre se incluyen para comparación.

7. CONCLUSIÓN

La caracterización de los procesos de oxidación de H₂OEP permitió poner en evidencia que la especie H₂OEP^{•+} es estable en escalas de tiempo de VC; no obstante, en experimentos de electrooxidación que requieren más tiempo, como la coulombimetría, la H₂OEP^{•+} efectúa reacciones químicas acopladas que conducen a la formación de especies monoprotonadas H₃OEP⁺. Se logró identificar que el mecanismo de formación de H₃OEP⁺ corresponde a una reacción ácido-base entre las especies H₂OEP^{•+} y la H₂OEP de partida; y no a una transferencia de átomo de hidrógeno a la especie H₂OEP^{•+}, como lo proponen Le Mest y *col.*¹

Se demostró que la especie dicación H₂OEP²⁺ tiene también propiedades ácidas por lo que protona a la H₂OEP. Experimentos de voltamperometría ponen en evidencia que la especie dicación es más reactiva que el correspondiente radical anión, por lo que aun en estas escalas de tiempo se detecta la formación de especies de porfirina monoprotonada H₃OEP⁺. Experimentos de espectroscopia UV-vis y voltamperometría cíclica de la disolución electrooxidada ponen en evidencia que la especie H₂OEP²⁺ tiene la fuerza ácida suficiente para protonar también a la especie monoprotonada H₃OEP⁺, con la formación de especies diprotonadas H₄OEP²⁺ como producto final. Además, el número de electrones determinado se obtuvo mediante experimentos de coulombimetría, los cuales concuerdan con las reacciones propuestas.

Espectros UV-vis registrados durante la titulación de H₂OEP con HClO₄ muestran que en el medio de Bu₄NClO₄ 0.1 M / PhCN, las especies mono- y di-protonadas, H₃OEP⁺ y H₂OEP²⁺, son estables, lo que permitió estudiar por primera vez el mecanismo de reacción de una porfirina monoprotonada.

A través de evidencias experimentales se muestra que la reducción electroquímica de H₃OEP⁺ ocurre a través de una secuencia de reacciones en paralelo formando intermediarios de tiempo de vida corta, tales como isoflorina H₄OEP y florina neutra H₃OEFH, que tras la protonación dan origen a la especie H₄OEFH⁺. Mediante la determinación del número de electrones por coulombimetría se demostró que las reacciones de protonación que tienen lugar durante el proceso de reducción corresponden a reacciones de autoprotónación con la especie H₃OEP⁺ de partida.

La H₂OEP²⁺ se reduce en dos procesos consecutivos de un electrón formando isoflorina H₄OEP, una especie altamente reactiva, que rápidamente se protona en una de las posiciones *meso*, formando H₄OEFH⁺. Este comportamiento contrasta con estudios previos realizados en nuestro grupo, en donde la isoflorina de la *meso*-tetrafenilporfirina es bastante menos reactiva,²⁴ lo que sugiere que la presencia de sustituyentes, diferentes a hidrógeno, confiere estabilidad a la isoflorina.

8. REFERENCIAS

- (1) Inisan, C.; Saillard, J. Y.; Guillard, R.; Tabard, A.; Le Mest, Y. *New J. Chem.* **1998**, 22 (8), 823–830.
- (2) Kadish, K. M.; Chen, P.; Enakieva, Y. Y.; Nefedov, S. E.; Gorbunova, Y. G.; Tsivadze, A. Y.; Bessmerthykh-Lemeune, A.; Stern, C.; Guillard, R. *J. Electroanal. Chem.* **2011**, 656 (1–2), 61–71.
- (3) Aydin, M.; Akins, D. L. In *Applications of Molecular Spectroscopy to Current Research in the Chemical and Biological Sciences*; Stauffer, M. T., Ed.; Croatia, 2016; pp 208–232.
- (4) Zhu, W.; Cai, X.; Ou, Z.; Lu, G.; Fang, Y.; Zhang, X.; Kadish, K. M.; Zhu, M. *J. Porphyr. Phthalocyanines* **2013**, 17 (10), 941–953.
- (5) De Luca, G.; Romeo, A.; Scolaro, L. M.; Ricciardi, G.; Rosa, A. *Inorg. Chem.* **2007**, 46 (15), 5979–5988.
- (6) Fang, Y.; Bhyrappa, P.; Ou, Z.; Kadish, K. M. *Chem. - A Eur. J.* **2014**, 20, 524–532.
- (7) Chirvony, V. S.; van Hoek, A.; Galievsky, V. A.; Sazanovich, I. V.; Schaafsma, T. J.; Holten, D. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104 (42), 9909–9917.
- (8) Hynninen, P. H. *J. Porphyr. Phthalocyanines* **2014**, 18 (5), 385–395.
- (9) Schlucker, S.; Koster, J.; Nissum, M.; Popp, J.; Kiefer, W. *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105 (41), 9482–9488.
- (10) Milgrom, L. R. *The colours of life. An introduction to the chemistry of porphyrins and related compounds.*, second ed.; New York, 1997.
- (11) Lauher, J. W.; Ibers, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95 (16), 5148–5152.
- (12) Rudine, A. B.; Delfatti, B. D.; Wamser, C. C. *J. Org. Chem.* **2013**, 78 (12), 6040–6049.
- (13) Dolphin, D. *The porphyrins. Physical chemistry, part A*, 1st ed.; Dolphin, D., Ed.; New York, USA, 1978; Vol. 3.
- (14) Milgrom, L. R. *The colours of life*, U. K.; Oxford University Press, 1997.
- (15) Zakavi, S.; Gharab, N. G. *Polyhedron* **2007**, 26 (12), 2425–2432.
- (16) Giovannetti, R. In *Macro to nano spectroscopy*; Uddin, J., Ed.; 2012: Croatia, 2012; pp 87–102.
- (17) Aronoff, S. *J. Phys. Chem.* **1958**, 62 (4), 428–431.
- (18) Kadish, K. M.; Van Caemelbecke, E. *J. Solid State Electrochem.* **2003**, 7 (5), 254–258.
- (19) Fuhrhop, J. H.; Wasser, P.; Riesner, D.; Mauzerall, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94 (23), 7996–8001.
- (20) Arnold, D. P.; Lynch, D. E.; Smith, G.; Kennard, C. H. L.; Kennard, C. H. L. *Aust. J. Chem.* **1993**, 46 (8), 1313–1319.
- (21) Peychal-Heiling, G.; Wilson, G. S. *Anal. Chem.* **1971**, 43 (4), 545–550.
- (22) Wilson, G. S.; Bruce, P. *Ann. N.Y. Acad. Sci* **1973**, 206 (206), 568–578.
- (23) Peychal-Heiling, G.; Wilson, G. S. *Anal. Chem.* **1971**, 43 (4), 550–556.
- (24) Castro-Cruz, H. M. Evidencia electroquímica de la actividad catalítica de tetrafenilporfirina diácido en la reducción de protones en medio de benzonitrilo., Universidad Nacional Autónoma de México, 2017.
- (25) Lanese, J. G.; Wilson, G. S. *J. Electrochem. Soc.* **1972**, 119 (8), 1039–1043.
- (26) Neri, B. P.; Wilson, G. S. *Anal. Chem.* **1972**, 44 (6), 1002–1009.
- (27) Neri, B. P.; Wilson, G. S. *Anal. Chem.* **1973**, 45 (3), 9–12.
- (28) Langhus, D. L.; Wilson, G. S. *Anal. Chem.* **1979**, 51 (8), 1139–1144.
- (29) Cui, Y.; Zeng, L.; Fang, Y.; Zhu, J.; Devillers, C. H.; Lucas, D.; Desbois, N.; Gros, C. P.; Kadish, K. M. *ChemElectroChem* **2016**, 3 (2), 228–241.
- (30) Imran, M.; Ramzan, M.; Qureshi, A. K.; Azhar Khan, M.; Tariq, M. *Biosensors* **2018**, 8 (4), 1–17.
- (31) Zhang, J.; Jiang, C.; Figueiró Longo, J. P.; Azevedo, R. B.; Zhang, H.; Muehlmann, L. A. *Acta Pharm. Sin. B* **2018**, 8 (2), 137–146.
- (32) Janghour, M.; Adineh, M. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2017**, 341, 31–38.
- (33) Wu, Y.; Rodríguez-López, N.; Villagrán, D. *Chem. Sci.* **2018**, 9 (20), 4689–4695.
- (34) Beyene, B. B.; Mane, S. B.; Hung, C. H. *J. Electrochem. Soc.* **2018**, 165 (9), H481–H487.
- (35) Li, G.; Bhosale, S.; Tao, S.; Guo, R.; Bhosale, S.; Li, F.; Zhang, Y.; Wang, T.; Fuhrhop, J. H. *Polymer (Guildf)*. **2005**, 46 (14), 5299–5307.
- (36) Ishihara, S.; Labuta, J.; Van Rossom, W.; Ishikawa, D.; Minami, K.; Hill, J. P.; Ariga, K. *Phys.*

- Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (21), 9713–9746.
- (37) Socoteanu, R.; Boscencu, R.; Hirtopeanu, A.; Manda, G.; Sousa, A.; Ilie, M.; Vieira Ferreir, L. F. In *Biomedical Engineering - From Theory to Applications*; Fazel, R., Ed.; 2011; pp 355–390.
- (38) Kuijpers, P. F.; Otte, M.; Dürr, M.; Ivanović-Burmazović, I.; Reek, J. N. H.; De Bruin, B. *ACS Catal.* **2016**, *6* (5), 3106–3112.
- (39) Ruiz, G. Caracterización electroquímica y espectroelectroquímica de los procesos de oxidación de la meso-tetrafenilporfirina, Universidad Nacional Autónoma de México, 2018.
- (40) Parker, V. D.; Chao, Y. T.; Zheng, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (47), 11390–11394.
- (41) Handoo, K. L.; Cheng, J.-P.; Parker, V. D. *Acta Chemica Scandinavica*. 1993, pp 626–628.
- (42) Handoo, K. L.; Cheng, J. P.; Parker, V. D. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2001**, No. 9, 1476–1480.
- (43) Trojáněk, A.; Langmaier, J.; Su, B.; Girault, H. H.; Samec, Z. *Electrochem. commun.* **2009**, *11* (10), 1940–1943.
- (44) Labet, V.; Grand, A.; Cadet, J.; Eriksson, L. A. *ChemPhysChem* **2008**, *9* (8), 1195–1203.
- (45) Cataldo, F. *Eur. Chem. Bull.* **2015**, *4* (2), 92–97.
- (46) Dolphin, D.; Felton, R. H.; Borg, D. C.; Fajer, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92* (3), 743–745.
- (47) Qu, C.; Te, A.; Qu, R.; Cort, F.; Montoya, G. R. **2017**, 1–6.
- (48) Corwin, A. H.; Chivvis, A. B.; Poor, R. W.; Whitten, D. G.; Baker, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90* (24), 6577–6583.
- (49) Hibbert, F.; Hunte, K. P. P. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2* **1977**, *8* (12), 1624–1628.
- (50) Macías-Ruvalcaba, N. A.; Evans, D. H. *J. Electroanal. Chem.* **2005**, *585* (1), 150–155.
- (51) Christian, A.; Giulio, C.; Elio, V. *J Am Chem Soc* **1985**, *107* (7), 1815–1824.
- (52) Aguilar-Martínez, M.; Macías-Ruvalcaba, N. A.; Bautista-Martínez, J. A.; Gómez, M.; González, F. ; González, I. *Curr. Org. Chem.* **2004**, *8*, 1721–1738.

ANEXO I: PRESENTACIÓN DE RESULTADOS.

Parte de los resultados obtenidos en este trabajo de investigación fueron presentados de forma oral durante el 24th *Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry*, el 9 de abril del 2019 en la ciudad de Mérida, Yucatán, México.



24th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry

7-10 April 2019
Merida, Mexico

CERTIFICATE OF ATTENDANCE

This is to certify that **Leslie Rocio Arias Aranda** participated with the Oral presentation
entitled

Electrochemical oxidation behavior of octaethylporphyrin (H₂OEP) in benzonitrile

(Authors: *Leslie Rocio Arias Aranda, Norma Angelica Macias Ruvalcaba*)

in the 24th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry held in Merida,
Mexico from 7 to 10 April 2019.

Professor Carlos Frontana
Co-Chair, Organizing Committee
24th Topical Meeting in Merida, Mexico