



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Elucidación de los mecanismos de electroreducción de porfirinas diprotonadas en medio no acuoso y HClO_4 como donador de protones.

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. HIRAM MANUEL CASTRO CRUZ

TUTOR

Dra. NORMA ANGÉLICA MACÍAS RUVALCABA
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.

Cd. Universitaria, Cd. Mx., Mayo de 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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

Elucidación de los mecanismos de electroreducción de porfirinas diprotonadas en medio no acuoso y HClO_4 como donador de protones.

**TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. HIRAM MANUEL CASTRO CRUZ

**TUTOR
Dra. NORMA ANGÉLICA MACÍAS RUVALCABA
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.**



Ciudad de México, Mayo de 2022.

PRODUCTOS DE LA INVESTIGACIÓN.

Parte de los resultados de esta investigación se publicaron en:

H. M. Castro-Cruz, L. R. Arias-Aranda, N. Farfán, E. Xochitiotzi-Flores, and N. A. Macías-Ruvalcaba, “Elucidating the Electroreduction Mechanism of the Monoprotonated Octaethylporphyrin. A Comparative Study with the Diprotonated Octaethyl- and meso-Tetraphenyl-porphyrins,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 167, no. 15, 2020, doi: 10.1149/1945-7111/abaae4.

H. M. Castro-Cruz and N. A. Macías-Ruvalcaba, “Porphyrin-catalyzed electrochemical hydrogen evolution reaction. Metal-centered and ligand-centered mechanisms,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 458, p. 214430, 2022, doi: 10.1016/j.ccr.2022.214430.

Parte de los resultados de esta investigación se presentaron en el siguiente congreso:

- “Electrochemical Evidence of the Catalytic Activity of Meso-Tetraphenylporphyrin Diacid in the Proton Reduction in Benzonitrile”, ECS and SMEQ Joint International Meeting “America's International Meeting On Electrochemistry And Solid State Science” AIMES 2018, Cancún, Qro. octubre 2018. Modalidad: Cartel.

AGRADECIMIENTOS.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química, a través de su participación en el Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, por promover la investigación en ciencias, en especial química, y otorgar las condiciones adecuadas para realizarlo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para mis estudios de Doctorado (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, proyectos IN-212518 y IN-206021 y del otorgamiento de una beca para la conclusión de mis estudios.

Al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, en especial todo el personal que integra la parte directiva, administrativa y becas, por su arduo trabajo para coordinar y resolver todas las cuestiones personales relacionadas con la entrega de informes, renovación de beca y trámites para obtener el grado de doctor.

A la Dra. Norma Angélica Macías Ruvalcaba, por su noble esfuerzo y dedicación en ofrecerme una formación completa a lo largo de mi estancia en el laboratorio, tanto por su asesoría y acompañamiento en el trabajo de investigación, como su apoyo y empatía en los diferentes episodios de mi estancia doctoral, tanto en el ámbito académico como en la vida personal.

A la Dra. Martha Aguilar Martínez, por su cariño brindado, sus consejos sabios para cada situación que se me presentó, su interés en mi trabajo y en mi formación académica y personal.

Al Dr. Julio César Aguilar Cordero y a la Dra. Ana Sofía Varela Gasque, miembros del Comité Tutor, por la aportación de sus puntos de vista en la discusión variada y completa de los resultados obtenidos durante el trabajo de investigación durante cada reunión semestral.

A los miembros del jurado, el Dr. Héctor García Ortega, el Dr. Ernesto Rivera García, El Dr. Julio César Aguilar Cordero, el Dr. Felipe de Jesús González Bravo y la Dra. Martha Aguilar Martínez, por sus comentarios y observaciones detalladas para la mejora y enriquecimiento de la tesis doctoral.

A mis compañeros de laboratorio: la Dra. Elizabeth Galván, la M. en C. Leslie Arias, el M. en C. Gabriel Ruiz, la Dra. Sidney Hernández, por los momentos agradables que pasamos en el laboratorio.

Al Dr. Octavio Reyes y el M. en C. Ulrich Briones (futuro Dr.) por su apoyo, confianza, cariño y paciencia con mi compañía, en los buenos y malos momentos.

ÍNDICE

<i>i. Abreviaturas y símbolos.</i>	i
<i>ii. Estructuras y abreviaturas para las diferentes especies de porfirina.</i>	iii
<i>iii. Abreviaturas y nombres químicos de las diferentes especies de meso-tetrafenilporfirina y octaetilporfirina.</i>	v
RESUMEN.	vi
ABSTRACT.	ix
1. INTRODUCCIÓN.	1
2. ANTECEDENTES.	3
2.1 Estructura de las porfirinas y sus propiedades.	3
2.1.1 <i>Propiedades magnéticas.</i>	5
2.1.2 <i>Reacciones de sustitución electrofílica aromática (S_{EA}).</i>	5
2.1.3 <i>Espectroscopia de absorción UV-visible.</i>	6
2.1.4 <i>Protonación de porfirinas.</i>	8
2.2 Especies reducidas de porfirina.	11
2.2.1 <i>Macrociclos porfirínicos reducidos en la unidad pirrólica.</i>	11
2.2.1.1 <i>Propiedades fisicoquímicas y modelo de los cuatro orbitales.</i>	12
2.2.2 <i>Macrociclos porfirínicos reducidos en la vía de conjugación.</i>	16
2.3 Reducción de las porfirinas.	19
2.3.1 <i>Reducción electroquímica de porfirinas.</i>	19
2.3.1.1 <i>Estudio electroquímico en medio no acuoso.</i>	19
2.3.1.2 <i>Estudio electroquímico en medio acuoso.</i>	24
2.3.2 <i>Reducción química de la porfirina.</i>	25
2.3.3 <i>Reducción fotoquímica de porfirinas.</i>	26
2.3.4 <i>Reducción de porfirinas inducida por radiación.</i>	29
2.3.5 <i>Condiciones para obtener florina vs clorina y mecanismo propuesto.</i>	30

2.4 Aplicaciones de porfirinas y macrociclos tetrapirrólicos.	34
2.4.1 <i>Terapia fotodinámica.</i>	34
2.4.2 <i>Colorantes sensibilizados para celdas solares.</i>	36
2.4.3 <i>Foto y electrocatálisis de la reducción del protón y agua.</i>	38
2.4.3.1 <i>Catálisis fotoinducida de reducción del agua.</i>	39
2.4.3.2 <i>Catálisis de reducción electroquímica del protón.</i>	40
3. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS.	42
4. SECCIÓN EXPERIMENTAL.	44
4.1 Reactivos y disolventes.	44
4.2 Metodología para purificación del benzonitrilo, PhCN.	44
4.3 Equipo	45
4.4 Metodología.	45
4.4.1 Voltamperometría cíclica.	45
4.4.2 Simulación digital.	46
4.4.3 Coulombimetría a potencial controlado.	47
4.4.4 Espectroelectroquímica acoplada a espectroscopia de absorción UV-visible.	48
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	50
5.1 Estudio mecanístico de la electroreducción de H_4TPP^{2+}.	50
5.1.1 <i>Caracterización voltamperométrica de H_4TPP^{2+} en ausencia y presencia de $HClO_4$.</i>	50
5.1.2 <i>Electrorreducción de H_4TPP^{2+} en ausencia y presencia de 1 equivalente de $HClO_4$. Obtención de H_4TPFH^+.</i>	54
5.1.3 <i>Caracterización voltamperométrica de H_4TPFH^+.</i>	56
5.1.4 <i>Regeneración de H_4TPP^{2+} por electrooxidación de H_4TPFH^+.</i>	57
5.1.5 <i>Adición de $HClO_4$ a H_4TPFH^+. Obtención de $H_4TPPDH_2^{2+}$.</i>	58
5.1.6 <i>Electrorreducción de $H_4TPPDH_2^{2+}$. Obtención de H_4TPCFH^+ y su caracterización voltamperométrica.</i>	63
5.1.7 <i>Electrooxidación de H_4TPCFH^+. Obtención de H_4TPC^{2+}.</i>	66
5.1.8 <i>Adición de $HClO_4$ a H_4TPCFH^+. Obtención de $H_4TPCPDH_2^{2+}$.</i>	67
5.1.9 <i>Electrorreducción de $H_4TPCPDH_2^{2+}$. Obtención de $H_4TPBCFH^+$.</i>	70

5.1.10 Obtención de H_4TPBC^{2+} por electrooxidación de $H_4TPBCFH^+$.	74
5.1.11 Obtención de H_4TPC^{2+} por electrooxidación de H_4TPBC^{2+} .	75
5.1.12 Reducción electroquímica de H_4TPP^{2+} con 6 equivalentes de $HClO_4$.	76
5.2 Estudio mecanístico de la electroreducción H_4OEP^{2+}.	79
5.2.1 Caracterización voltamperométrica de H_4OEP^{2+} en ausencia y presencia de $HClO_4$.	79
5.2.2. Electroreducción de H_4OEP^{2+} en presencia de 1 equivalente de $HClO_4$. Obtención de H_4OEFH^+ y su caracterización electroquímica.	81
5.2.3 Adición de $HClO_4$ a H_4OEFH^+ . Obtención de $H_4OEPDH_2^{2+}$.	83
5.2.4 Electroreducción de $H_4OEPDH_2^{2+}$. Obtención de $H_4OECPDH_2^{2+}$ y su caracterización voltamperométrica.	85
5.2.5 Obtención de H_4OEC^{2+} por electrooxidación de H_4OECFH^+ .	87
5.2.6 Electroreducción de $H_4OECPDH_2^{2+}$. Obtención de H_2OEiBC .	90
6. CONCLUSIONES.	95
BIBLIOGRAFÍA.	98
ANEXO: Resultados adicionales.	111
<i>A.1 Caracterización espectroscópica de absorción UV-vis y electroquímica de H_2TPP y su protonación con $HClO_4$.</i>	111
<i>A.2 Caracterización espectroscópica de absorción UV-vis y electroquímica de H_2OEP y su protonación con $HClO_4$.</i>	112
<i>A.3 Monitoreo de formación de isoflorina H_4TPP por electroelectroquímica.</i>	114
<i>A.4 Reversibilidad de la reacción de protonación de H_4TPFH^+.</i>	115
<i>A.5 Adiciones crecientes de $HClO_4$ al medio electrolítico.</i>	116
<i>A.6 Publicación de los resultados.</i>	117
<i>Elucidating the Electroreduction Mechanism of the Monoprotonated Octaethylporphyrin. A Comparative Study with the Diprotonated Octaethyl- and meso-Tetraphenyl-porphyrins</i>	
<i>Porphyrin-catalyzed electrochemical hydrogen evolution reaction. Metal-centered and ligand-centered mechanisms</i>	

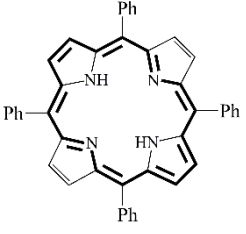
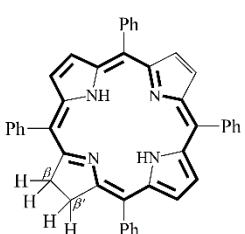
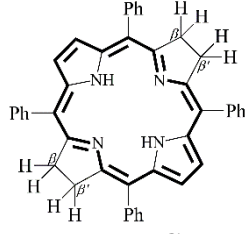
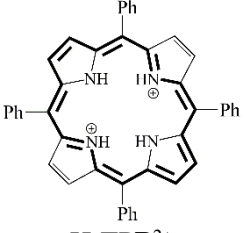
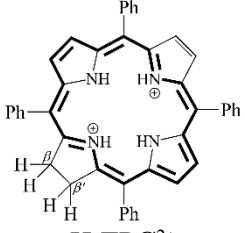
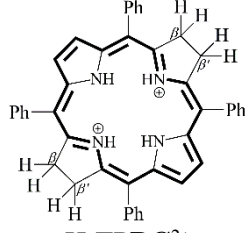
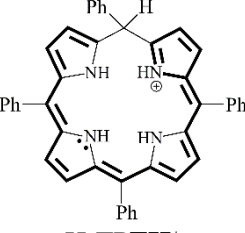
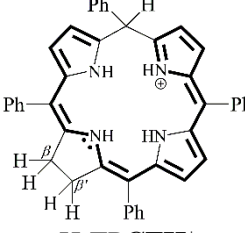
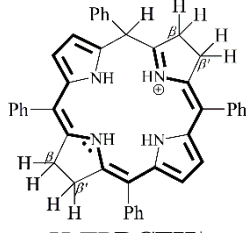
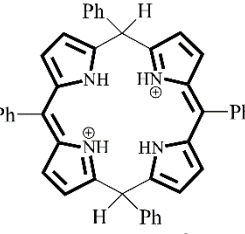
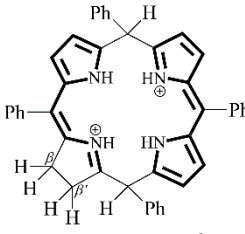
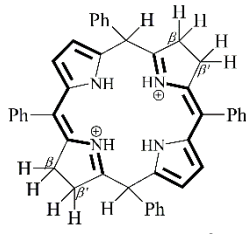
i. Abreviaturas y símbolos.

A	Absorbancia.
Å	Angstrom.
Bu ₄ NCIO ₄	Perclorato de tetrabutilamonio.
Bu ₄ NOH	Hidróxido de tetrabutilamonio.
C _{meso}	Carbono en la posición <i>meso</i> -.
D	Coefficiente de difusión.
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno
DCM	Diclorometano.
DMF	N,N-Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
E _T	Electrodo de trabajo.
E _{aux}	Electrodo auxiliar.
E _{ref}	Electrodo de referencia.
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.
E ^o	Potencial estándar.
Fc ⁺ /Fc ⁰	Par ferrocenio / ferroceno
H ⁺	Protón
HOMO	Orbital Molecular más Alto Ocupado (Highest Occupied Molecular Orbital).
k _s	Constante heterogénea de transferencia electrónica.
LUMO	Orbital Molecular más Bajo no Ocupado (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).
MeCN	Acetonitrilo.

PhCN	Benzonitrilo.
RMN- ¹ H	Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno.
SCE	Electrodo de Calomel Saturado (por sus siglas en inglés).
S _E A	Sustitución Electrofílica Aromática.
TFA	Ácido trifluoroacético.
V	Volt.
δ	Desplazamiento químico.
λ	Longitud de onda.
α	Coefficiente de transferencia electrónica.
Ω	Ohm.

ii. Estructuras y abreviaturas para las diferentes especies de porfirina.

Tabla i. Estructura química y claves para las diferentes especies de la *meso*-tetrafenilporfirina, clasificadas de acuerdo a su estado de oxidación.

Neutras	2e ⁻ reducida	4e ⁻ reducida	6e ⁻ reducida
REDUCCIÓN EN EL ENLACE β, β' DEL MACROCIclo			
 H₂TPP	 H₂TPC	 H₂TPBC	
 H₄TPP²⁺	 H₄TPC²⁺	 H₄TPBC²⁺	
REDUCCIÓN EN EL SISTEMA CONJUGADO DEL MACROCIclo			
	 H₄TPFH⁺	 H₄TPCFH⁺	 H₄TPBCFH⁺
	 H₄TPPDH₂²⁺	 H₄TPCPDH₂²⁺	 H₄TPBCPDH₂²⁺

^a Las letras en negrita representan el tipo de macrociclo: P = porfirina, C = clorina, BC = bacterioclorina, FH = florina, CFH = clorina-florina, BCFH = bacterioclorina-florina, PDH = porfodimetheno, CPDH = clorina-porfodimetheno, BCPDH = bacterioclorina-porfodimetheno. Los H que se escriben del lado izquierdo representan el número de protones sobre nitrógenos pirrólicos, y los del lado derecho son protones en posiciones *meso*-del macrociclo.

Tabla ii. Estructura química y claves para las diferentes especies de la *meso*-octaetilporfirina, clasificadas de acuerdo a su estado de oxidación.

Neutras	2e ⁻ reducida	4e ⁻ reducida	6e ⁻ reducida
REDUCCIÓN EN EL ENLACE β, β' DEL MACROCIclo			
H₂OEP	H₂OEC	H₂OEiBC	
H₄OEP²⁺	H₄OEC²⁺	H₄OEiBC²⁺	
REDUCCIÓN EN EL SISTEMA CONJUGADO DELMACROCIclo			
H₄OEFH⁺	H₄TPCFH⁺	H₄OEiBCFH⁺	
H₄OEPDH₂²⁺	H₄OECPDH₂²⁺	H₄OEiBCPDH₂²⁺	

^a Las letras en negrita representan el tipo de macrociclo: P = porfirina, C = clorina, iBC = iso-bacterioclorina, FH = florina, CFH = clorina-florina, iBCFH = iso-bacterioclorina-florina, PDH = porfodimeteno, CPDH = clorina-porfodimeteno, iBCPDH = iso-bacterioclorina-porfodimeteno. Los H que se escriben del lado izquierdo representan el número de protones sobre nitrógenos pirrólicos, y los del lado derecho son protones en posiciones *meso*- del macrociclo.

iii. Abreviaturas y nombres químicos de las diferentes especies de meso-tetrafenilporfirina y octaetilporfirina.

Tabla iii. Claves y nombre químico para las diferentes especies de porfirinas.

Clave	Nombre químico.
H ₂ TPP	<i>meso</i> -tetrafenil porfirina base libre
H ₄ TPP ²⁺	<i>meso</i> -tetrafenil porfirina diprotonada
H ₂ TPC	<i>meso</i> -tetrafenil clorina base libre
H ₄ TPC ²⁺	<i>meso</i> -tetrafenil clorina diprotonada
H ₄ TPFH ⁺	<i>meso</i> -tetrafenil florina catión
H ₄ TPPDH ₂ ²⁺	<i>meso</i> -tetrafenil porfodimeteno dicatión
H ₂ TPBC	<i>meso</i> -tetrafenil bacterioclorina base libre
H ₄ TPBC ²⁺	<i>meso</i> -tetrafenil bacterioclorina diprotonada
H ₄ TPCFH ⁺	<i>meso</i> -tetrafenil clorinaflorina catión
H ₄ TPCPDH ₂ ²⁺	<i>meso</i> -tetrafenil clorinaporfodimeteno dicatión
H ₄ TPBCFH ⁺	<i>meso</i> -tetrafenil bacterioclorinaflorina catión
H ₄ TPBCPDH ₂ ²⁺	<i>meso</i> -tetrafenil bacterioclorinaporfodimeteno dicatión
H ₂ OEP	<i>meso</i> -octaetil porfirina base libre
H ₄ OEP ²⁺	<i>meso</i> -octaetil porfirina diprotonada
H ₂ OEC	<i>meso</i> -octaetil clorina base libre
H ₄ OEC ²⁺	<i>meso</i> -octaetil clorina diprotonada
H ₄ OEFH ⁺	<i>meso</i> -octaetil florina catión
H ₄ OEPDH ₂ ²⁺	<i>meso</i> -octaetil porfodimeteno dicatión
H ₂ OEtBC	<i>meso</i> -octaetil iso-bacterioclorina base libre
H ₄ OEtBC ²⁺	<i>meso</i> -octaetil iso-bacterioclorina diprotonada
H ₄ OECFH ⁺	<i>meso</i> -octaetil clorinaflorina catión
H ₄ OECPDH ₂ ²⁺	<i>meso</i> -octaetil clorinaporfodimeteno dicatión
H ₄ OEtBCFH ⁺	<i>meso</i> -octaetil iso-bacterioclorinaflorina catión
H ₄ OEtBCPDH ₂ ²⁺	<i>meso</i> -octaetil iso-bacterioclorinaporfodimeteno dicatión

RESUMEN.

En este trabajo se realizó un minucioso estudio mecanístico del proceso de electroreducción de la *meso*-tetrafenilporfirina diprotonada H_4TPP^{2+} y la β -octaetilporfirina diprotonada H_4OEP^{2+} en benzonitrilo/perclorato de tetrabutilamonio con cantidades crecientes de $HClO_4$. Los voltamperogramas cíclicos de H_4TPP^{2+} y H_4OEP^{2+} a diferentes velocidades de barrido y el análisis por simulación digital de H_4TPP^{2+} demostraron que en ambas porfirinas ocurren dos procesos de reducción monoelectrónicos consecutivos y reversibles, para formar las especies radical catión e isoflorina. En presencia de protones libres en el medio, la isoflorina se protona, y forma compuestos de florina catión, que es una especie $2e^-$ reducida y protonada en posición *meso*-. El proceso global se representa en las reacciones A-C del Esquema 1.

Los experimentos de coulombimetría a potencial controlado mostraron que, en presencia de 2 equivalentes de $HClO_4$, la florina catión se reduce vía $2e^-$ formando clorina-florina catión, que es un compuesto $4e^-$ reducido que posee, además de una posición *meso*- protonada, un enlace β, β' hidrogenado en una de las entidades pirrónicas, reacción D (Esquema 1). Los espectros de absorción UV-vis y voltamperogramas cíclicos de la clorina-florina presentan características análogas a las de la florina catión. El monitoreo por voltamperometría cíclica y espectroscopia de absorción UV-vis de la adición controlada de $HClO_4$ a disoluciones de florina catión evidenció que, previo a la reducción, la florina se protona y forma un intermediario denominado porfodimeteno dicatión, que es una especie protonada en dos posiciones *meso*- geoméricamente opuestas entre sí. Esta especie no se muestra en el esquema 1.

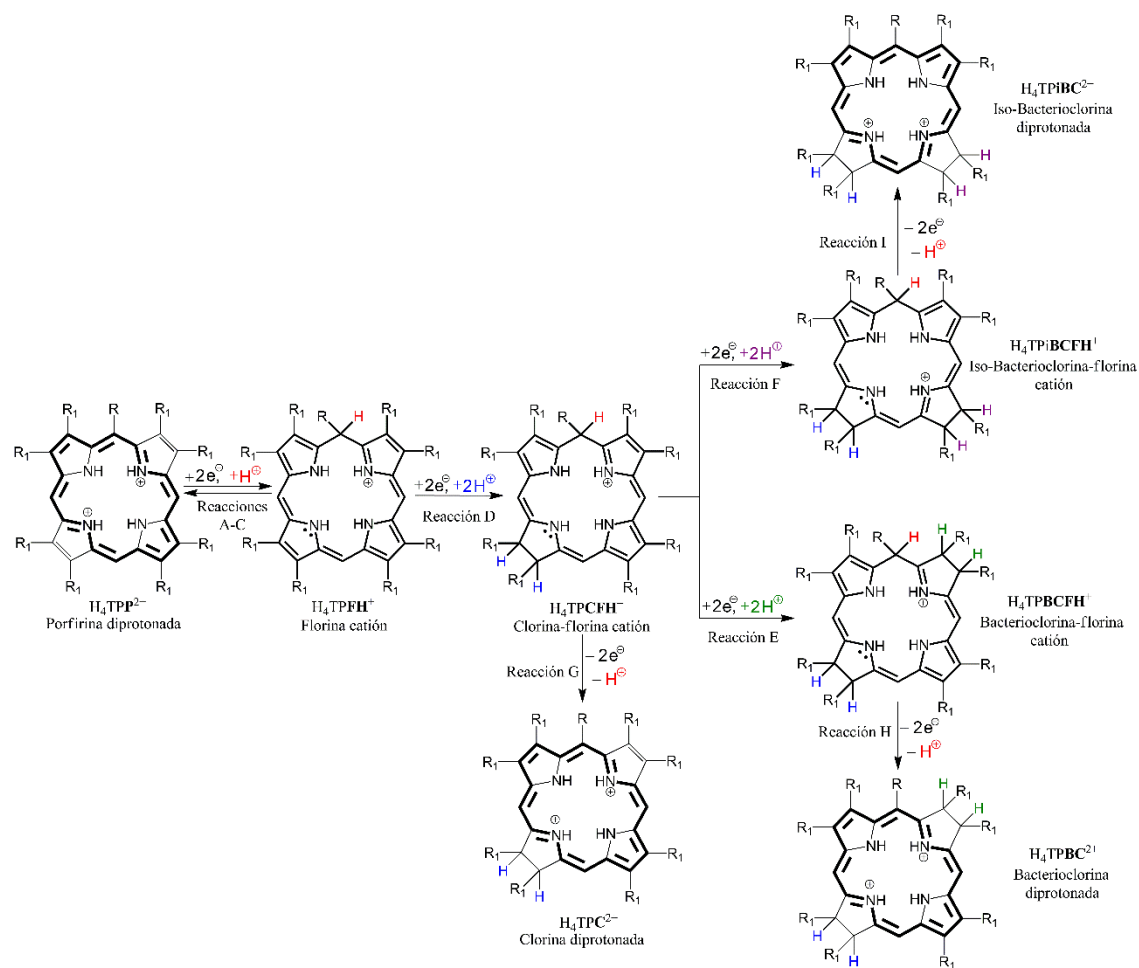
La electroreducción exhaustiva de la clorina-florina catión de la *meso*-tetrafenilporfirina, en presencia de 2 equivalentes de ácido, produjo una especie reducida $6e^-/5H^+$, denominada bacterioclorina-florina, reacción E (Esquema 1). En ella, dos enlaces β, β' de unidades pirrónicas opuestas entre sí se encuentran hidrogenadas, junto con un carbono sp^3 saturado en la posición *meso*-. Por otra parte, la reducción electroquímica de clorina-florina catión de la β -octaetilporfirina generó la *iso*-bacterioclorina-florina, reacción F (Esquema 1), que es un isómero de la bacterioclorina-florina con dos enlaces β, β' reducidos en unidades pirrónicas adyacentes. Al igual que la florina catión, la clorina-florina catión también se protona para formar un intermediario fácilmente reducible, denominado clorina-porfodimeteno dicatión,

que es similar al porfodimeteno generado previamente excepto por el enlace β, β' hidrogenado (especie no mostrada en el Esquema 1).

La caracterización voltamperométrica del porfodimeteno y la clorina-porfodimeteno evidenció que estas especies experimentan procesos de reducción en valores de potencial muy cercanos al de la correspondiente porfirina diprotonada de partida. Por tanto, en los experimentos de coulombimetría todos los procesos de reducción tienen lugar en el potencial impuesto, lo que indica que la única forma de controlar el grado de reducción del macrociclo es mediante el control de la cantidad de equivalentes de ácido en la disolución.

Adicionalmente, se demostró que la oxidación electroquímica de las especies florina catión, (inverso del proceso A-C, Esquema 1); clorina-florina catión (reacción G, Esquema 1); bacterioclorina-florina catión (reacción H, Esquema 1); e *iso*-bacterioclorina-florina catión (reacción I, Esquema 1); procede vía un proceso de $2e^-$ que resulta en la pérdida del protón de la posición *meso*- y la regeneración del sistema aromático de la porfirina para formar las especies clorina, bacterioclorina e *iso*-bacterioclorina, respectivamente. Estas reacciones permitieron confirmar de manera indirecta la identidad de las correspondientes florinas reducidas de partida, cuyas características espectrofotométricas han sido poco estudiadas.

Estos resultados demuestran que el método electroquímico, electrorreducción seguido de electrooxidación, puede utilizarse como una alternativa a la síntesis química tradicional y a los procesos fotoquímicos, para obtener selectivamente ya sea el producto $2e^-$ (clorina) o $4e^-$ reducido (bacterioclorina, H_2TPP , o *iso*-bacterioclorina, H_2OEP). Cabe destacar que, generalmente, los procedimientos químicos generan mezclas de los diferentes compuestos reducidos, que muchas veces resultan difíciles de separar o involucran procedimientos complicados y costosos.



Esquema 1. Secuencia de pasos de reducción de las porfirinas diprotonadas, H_4TPP^{2+} y H_4OEP^{2+} (flechas horizontales) y procesos de oxidación de las especies reducidas (flechas verticales). Los pasos A – C se englobaron en un solo proceso, que es de naturaleza reversible. Para H_4TPP^{2+} : $R = Ph$ y $R_1 = H$. Para H_4OEP^{2+} : $R = H$ y $R_1 = Et$. Los sustituyentes R de las posiciones *meso*- que se han omitido para mayor claridad, no participan en las reacciones descritas en este esquema.

ABSTRACT.

This work comprises a detailed mechanistic study of the electroreduction process of diprotonated *meso*-tetraphenylporphyrin H_4TPP^{2+} and diprotonated β -octaethylporphyrin H_4OEP^{2+} , which was carried out in benzonitrile/tetrabutylammonium perchlorate with increasing amounts of $HClO_4$.

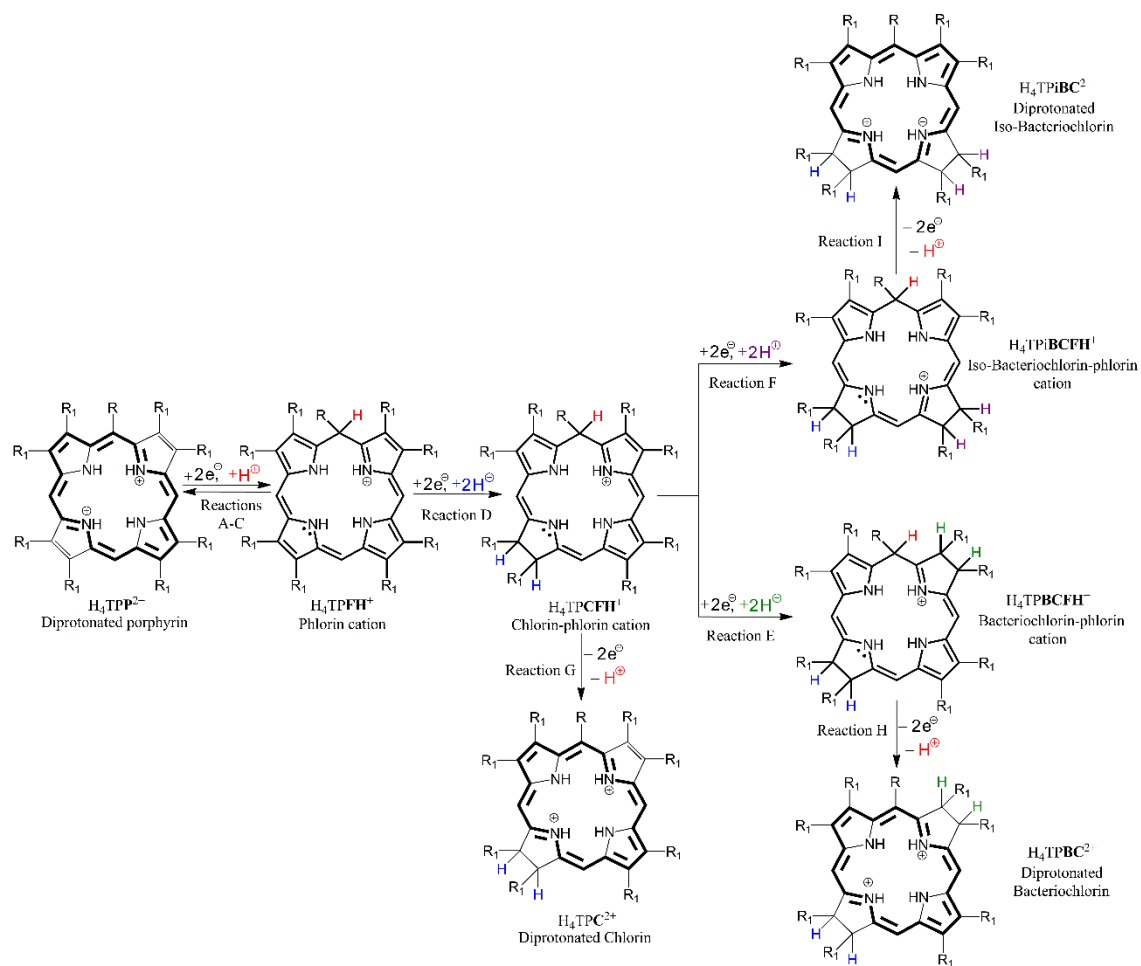
Cyclic voltammograms of H_4TPP^{2+} and H_4OEP^{2+} at different sweep rates, and the digital simulation analysis of H_4TPP^{2+} , showed that both porphyrins undergo two consecutive and reversible single-electron reduction processes, to yield the radical cation and isophlorin species. In the presence of free protons in the medium, isophlorin is protonated to form a phlorin cation compound, a $2e^-$ reduced species protonated in the *meso*-position. The overall process is depicted in reactions A-C, Scheme 1.

Controlled potential coulometric experiments showed that, in the presence of 2 equivalents of $HClO_4$, the phlorin cation is reduced via $2e^-$ to yield a chlorin-phlorin cation, which is a $4e^-$ reduced compound that has a protonated *meso*-position and a hydrogenated β, β' bond of one of the pyrrolic entities, reaction D (Scheme 1). UV-vis absorption spectra and cyclic voltammograms of chlorin-phlorin characteristics are analogous to those of the phlorin cation. Before reduction, monitoring by cyclic voltammetric and UV-vis absorption spectroscopy of the controlled addition of $HClO_4$ to phlorin cation solutions showed that phlorin undergoes a protonation step to yield an intermediate, porphodimethene cation, which is protonated in two *meso*-positions opposite to each other (not shown in Scheme 1). Exhaustive electroreduction of the chlorin-phlorin cation of *meso*-tetraphenylporphyrin, in presence of 2 equivalents of acid, produces a reduced $6e^-/5H^+$ species, bacteriochlorin-phlorin, reaction E (Scheme 1). In it, two β, β' bonds of opposite pyrrole units are hydrogenated, together with a saturated sp^3 carbon in the *meso*-position. Likewise, the electrochemical reduction of chlorin-phlorin cation of β -octaethylporphyrin generated *iso*-bacteriochlorin-phlorin, reaction F (Scheme 1), which is an isomer of bacteriochlorin-phlorin, with two β, β' reduced bonds in adjacent pyrrole units. Like the phlorin cation, the chlorin-phlorin cation also undergoes a protonation step to form an easily reducible intermediate, chlorin-porphodimethene cation, which is similar to the previously generated

porphodimethene, except that it contains the β, β' bond hydrogenated (not shown in Scheme 1).

Voltammetric characterization of porphodimethene and chlorin-porphodimethene showed that both species undergo reduction processes at potentials values very similar to that of the corresponding starting diprotonated porphyrin. Therefore, during the coulometry experiments, all reduction processes occur. This indicates that the only way to control the reduction degree of the macrocycle is by controlling the amount of acid equivalents in the solution.

Moreover, it was shown that the electrochemical oxidation of phlorin cation (reverse of the A-C process, Scheme 1); chlorin-phlorin cation (reaction G); bacteriochlorin-phlorin cation (reaction H); and iso-bacteriochlorin-phlorin cation (reaction I), proceeds via a $2e^-$ process. This results in the loss of the proton from the *meso*-position and regeneration of the porphyrin aromatic system to yield the chlorin, bacteriochlorin and *iso*-bacteriochlorin species, respectively (Scheme 1). These reactions allowed to indirectly confirm the identity of the corresponding starting reduced phlorins, whose spectral patterns are not well-characterized. These results demonstrate that the electrochemical method, i.e., electroreduction followed by electrooxidation, can be an alternative to the traditional chemical synthesis and the photochemical process to selectively obtain either the $2e^-$ (chlorin) or $4e^-$ reduced product (bacteriochlorin, H₂TPP, or iso-bacteriochlorin, H₂OEP). It should be noted that chemical procedures generally yield complex mixtures of the different reduced compounds, which are often difficult to separate or involve complicated and expensive procedures.



Scheme 1. The sequence of reduction steps of the diprotonated porphyrins, $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ and $\text{H}_4\text{OEP}^{2+}$ (horizontal arrows), and oxidation processes of the reduced species (vertical arrows). Steps A-C were encompassed in a single process, which is reversible. For $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$: $\text{R} = \text{Ph}$ and $\text{R}_1 = \text{H}$. For $\text{H}_4\text{OEP}^{2+}$: $\text{R} = \text{H}$ and $\text{R}_1 = \text{Et}$. The R substituents at the *meso*-positions, which have been omitted for clarity, do not participate in the reactions described in this scheme.

1. INTRODUCCIÓN.

Las porfirinas son compuestos tetrapirrólicos altamente coloridos que se encuentran disponibles naturalmente o por síntesis química y, debido a su alto grado de conjugación aromática, poseen propiedades fisicoquímicas que permiten aprovecharlos en múltiples aplicaciones, incluyendo: captadores de fotones en celdas solares[1], foto-[2] y electrocatalizadores[3], en dispositivos optoelectrónicos[4], en medicina por medio de la terapia fotodinámica[5] y sensores[6].

En el área de electrocatálisis, las porfirinas han demostrado ser compuestos eficientes para catalizar la producción electroquímica de hidrógeno, que es considerado como un combustible alternativo para disminuir el uso de combustibles más dañinos al medio ambiente. En la literatura se ha informado que la reducción electroquímica de porfirinas con un centro metálico electroactivo, como Co^{II} [7], Fe^{III} [8] o Rh^{III} [9], en presencia de un donador de protones, se lleva a cabo a través de un mecanismo electrocatalítico de reducción de protones con liberación de H_2 . El mecanismo propuesto indica que las transferencias electrónicas están centradas en el metal que, tras su reducción, se protona para formar un hidruro metálico, el cual reacciona con otro hidruro metálico, a través de una ruta homolítica, o con el exceso de ácido, por una ruta heterolítica, para liberar H_2 [10, 11]. Otros estudios reportan que las metaloporfirinas con Ni^{II} [12], Cu^{II} y Pd^{II} [13], así como porfirinas base libre como la *meso*-tetrapentafluorofenilporfirina[14], también efectúan el proceso electrocatalítico de producción de H_2 , pero a través de un mecanismo diferente, en el que las transferencias electrónicas están centradas en el macrociclo, por lo que se propone que el macrociclo reducido es la especie catalítica clave a partir de la cual se libera H_2 .

El estudio preliminar de los procesos de reducción de la *meso*-tetrafenilporfirina diprotonada $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ [15] y la β -octaetilporfirina diprotonada $\text{H}_4\text{OEP}^{2+}$ en presencia de cantidades crecientes de HClO_4 , efectuado en nuestro grupo de investigación, mostró evidencia de un incremento de corriente en sus picos de reducción y pérdida de reversibilidad, que sugerían la existencia de un mecanismo catalítico de liberación de H_2 . Para explicar este comportamiento, se propuso como hipótesis un mecanismo similar al de las porfirinas que catalizan la liberación de H_2 vía un macrociclo reducido, conocido como florina [12, 13], que

en medio ácido se oxida químicamente para liberar H₂ con regeneración de la porfirina de partida.

Por tanto, este trabajo se centró en investigar si la hipótesis del mecanismo catalítico de liberación de hidrógeno era correcta. La caracterización electroquímica de los procesos de reducción de H₄TPP²⁺ y H₄OEP²⁺ por medio de voltamperometría cíclica demostró que ambas porfirinas se reducen vía dos procesos consecutivos de un electrón para formar las especies porfirina radical catión e isoflorina. En presencia de un donador de protones, la isoflorina se protona para formar la florina catión. Sin embargo, se demostró que, en medio ácido, ésta no se oxida químicamente para liberar H₂; en su lugar se obtuvo una especie más protonada, denominada porfodimeteno, que presenta procesos de reducción en potenciales similares al de la correspondiente porfirina diprotonada de partida. La reducción exhaustiva del porfodimeteno condujo a la formación de clorina-florina catión, que es una especie 4e⁻ reducida, que en el medio ácido se protona para formar clorina-porfodimeteno. La caracterización voltamperométrica mostró que la clorina-porfodimeteno se reduce a potenciales similares al porfodimeteno para generar una especie 6 e⁻ reducida, que en el caso de la H₄TPP²⁺, corresponde a la bacterioclorina-florina; y para la H₄OEP²⁺, a la iso-bacterioclorina-florina.

Los resultados de esta investigación mostraron que el incremento de corriente en el pico de reducción de las porfirinas diprotonadas no corresponde a un mecanismo electrocatalítico de producción de H₂, sino a la formación de especies reducidas identificadas como florina, clorina-florina y bacterioclorina-florina/iso-bacterioclorina-florina, que en las condiciones de acidez del medio se protonan para formar los correspondientes porfodimeteno, clorina-porfodimeteno y bacterioclorina-porfodimeteno/ iso-bacterioclorina-porfodimeteno, que tienen potenciales de reducción muy similares al de la porfirina diprotonada de partida.

2. ANTECEDENTES.

2.1 Estructura de las porfirinas y sus propiedades.

Las porfirinas son una clase de compuestos heterocíclicos intensamente coloridos y de alto grado de aromaticidad, con propiedades fisicoquímicas únicas, que son aprovechados en la naturaleza para efectuar procesos físicoquímicos de vital importancia, tales como la fotosíntesis en plantas y cianobacterias, o el transporte de oxígeno y de electrones en una enorme variedad de seres vivos. El nombre porfirina proviene del griego *πορφύρα*, que significa púrpura [16], y describe perfectamente el color característico de estos compuestos. El macrociclo porfirínico está compuesto por 20 átomos de carbono, 4 átomos de nitrógeno y 14 átomos de hidrógeno, que se arreglan en un conjunto de cuatro anillos pirrólicos unidos entre sí por puentes de metileno (Fig. 1a). La estructura básica descrita para las porfirinas se denomina trivialmente porfina [17].

La investigación en el campo de las porfirinas data de mediados del siglo XIX. Los primeros compuestos porfirínicos fueron extraídos de sangre de animales vertebrados y de las hojas de plantas, y se estudiaron sus propiedades de absorción en la región ultravioleta del espectro y de fluorescencia [18]. Hans Fischer logró la síntesis del grupo hemo y elaboró un sistema de nomenclatura para cada macrociclo natural identificado en su época, basado en nombrar y numerar una posición del macrociclo de la siguiente manera: el carbono del puente metino recibió el nombre *meso* (Fig. 1a), con las letras griegas α , β , γ y δ para asignar la prioridad (Fig. 1b). El carbono que es adyacente tanto al nitrógeno pirrólico y a la posición *meso*-, recibió el nombre alfa α - (no debe confundirse con la asignación jerárquica de la posición *meso*-); por último, el carbono periférico del macrociclo se denominó beta β (Fig. 1a), y recibió los números 1-8 para asignar la ubicación de los sustituyentes particulares (Fig. 1b).

No obstante, debido a la gran cantidad de isómeros estructurales y a especies con diferente grado de oxidación que tienen como base la estructura porfirínica, la nomenclatura de estos compuestos tuvo que adaptarse a las reglas de la IUPAC [19]. En este sistema se numeran todos los carbonos del macrociclo, en orden jerárquico del 1 al 20, empezando por el carbono en posición α - de la entidad pirrólica que tiene el átomo de nitrógeno enlazado con un átomo

de hidrógeno de la estructura resonante de la Fig. 1c, en dirección de las manecillas del reloj. Debido a que los nitrógenos pueden tener diferentes sustituyentes, también se enumeran, empezando con el número 21, en el nitrógeno adyacente a C-1, y siguiendo las manecillas del reloj hasta N-24.

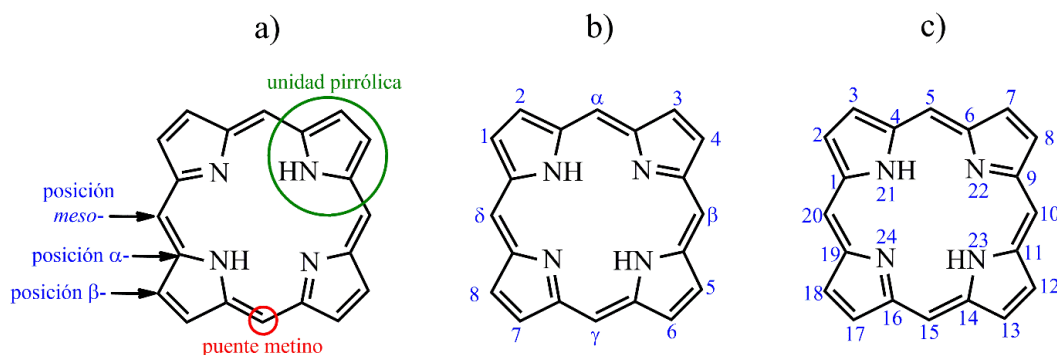


Fig. 1. a) Estructura química y nomenclatura básica del macrociclo de porfirina. b) Numeración de Fischer. c) Nomenclatura de la IUPAC [19].

La estructura de las porfirinas se ha determinado por estudios de cristalografía de rayos X [20 – 22]. Los resultados mostraron que el conjunto de átomos del anillo porfirínico se ubican prácticamente en el mismo plano del espacio (Fig. 2a), y que la longitud de los enlaces del macrociclo posee valores muy próximos al del doble enlace de carbono con hibridación sp^2 . La estructura posee una vía de conjugación de 18 electrones π , distribuidos en 9 enlaces tipo π que están alternados con enlaces σ (Fig. 2b), con una configuración similar al compuesto aromático [18]-anuleno [23] (Fig. 2c), que le otorga un alto grado de conjugación al macrociclo. Cabe destacar que el número de 18 electrones π del macrociclo cumple con la regla de Hückel ($4n + 2$) para $n = 4$, por lo que las porfirinas son compuestos con propiedades de aromaticidad similares a las del anuleno, y estas características les confieren propiedades únicas que las identifican como compuestos clave para varios procesos de interés para la comunidad científica. Nótese que dos de las uniones $C_\beta - C_\beta$ de pirroles opuestos no participan en el sistema de conjugación del macrociclo.

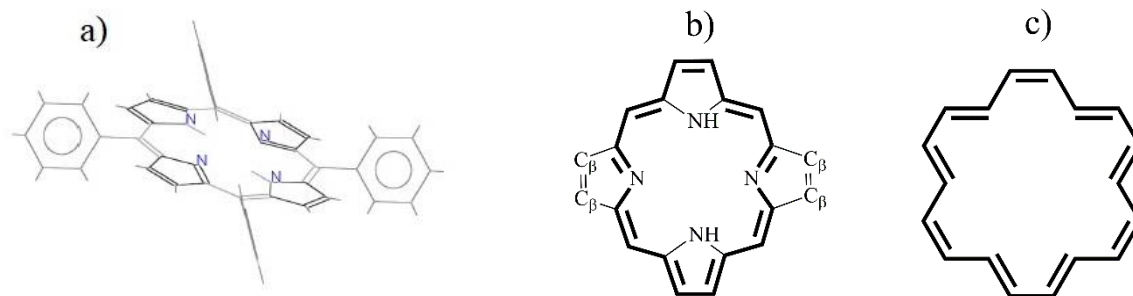


Fig. 2 a) Estructura de cristalografía de rayos X de la *meso*-tetrafenilporfirina, en donde se aprecia el macrociclo porfirínico plano [20]. b) Vía de conjugación de 18 electrones π del macrociclo porfirínico, determinado por la longitud de enlaces π y σ alternados, resaltada en negro. c) Estructura del [18]-anuleno.

2.1.1 Propiedades magnéticas.

La aromaticidad del macrociclo permite formar una nube electrónica π que, en presencia de un campo magnético externo, provoca que los electrones generen una corriente diamagnética que es perpendicular al campo magnético aplicado. A su vez, la corriente forma un cono de protección en el interior del anillo [24]. Por tanto, los protones que se encuentran por fuera del cono, ubicados en las posiciones *meso*- y β -, son susceptibles al campo magnético aplicado, es decir, se encuentran en una región desprotegida de la influencia de los electrones del macrociclo, por lo que el valor de desplazamiento químico (δ) en RMN- ^1H se encuentra entre 9 – 10 ppm. De igual forma, el cono de protección provoca que los protones del interior del macrociclo se encuentren en valores de δ negativos, de alrededor de -4 ppm [25].

2.1.2 Reacciones de sustitución electrofílica aromática (S_{EA}).

Debido a la alta densidad electrónica que posee el macrociclo, la porfirina es susceptible a reaccionar con electrófilos, tanto en la posición *meso*- como en la posición β - [26, 27]. La reactividad de cada posición varía de acuerdo a si el macrociclo ya tiene sustituyentes en la periferia, y también es dependiente del tipo de sustituyente [28]. Además, la reactividad de cada posición es modificada por el tipo de catión metálico que se encuentre en el interior del macrociclo. De manera general, la posición *meso*- está más favorecida a ser sustituida si la porfirina tiene un catión metálico de carga +2, mientras que la posición β - es favorecida si la carga del catión metálico es más alta [16].

2.1.3 Espectroscopia de absorción UV-visible.

El alto grado de conjugación de las porfirinas les confiere la propiedad de poseer orbitales moleculares de frontera que tienen diferentes grados de energía que se encuentran en la región del espectro del ultravioleta y la luz visible. El espectro UV-visible de las porfirinas base libre consta de una banda de absorción de alta intensidad en la región de 350 a 450 nm, que se denomina banda Soret, en honor a su descubridor [29]. También aparecen cuatro bandas de menor absorción en la región de 500 a 650 nm, que se denominan bandas Q (Fig. 3), y que se numeran del I al IV, con la banda Q-I siendo asignada a la de mayor longitud de onda. La ubicación de las bandas Q en el espectro, y la intensidad relativa entre ellas depende del tipo y la posición de los sustituyentes en la periferia del macrociclo. Se han descubierto cuatro patrones diferentes para estas señales espectroscópicas, y el nombre que se asignó para cada uno de ellos proviene del prefijo que tiene el nombre trivial de la porfirina que posee el patrón característico: etio-, phyllo-, rhodo- y oxorhodo- (Fig. 3b) [16, 18, 19, 30]. Asimismo, la introducción de un catión metálico al centro porfirínico también modifica la cantidad de bandas Q al disminuir de cuatro a dos bandas, debido a que el grado de simetría del macrociclo incrementa (C_{2v} a D_{4h}) [31, 32], y también es notorio que la intensidad de absorción de las dos bandas incrementa.

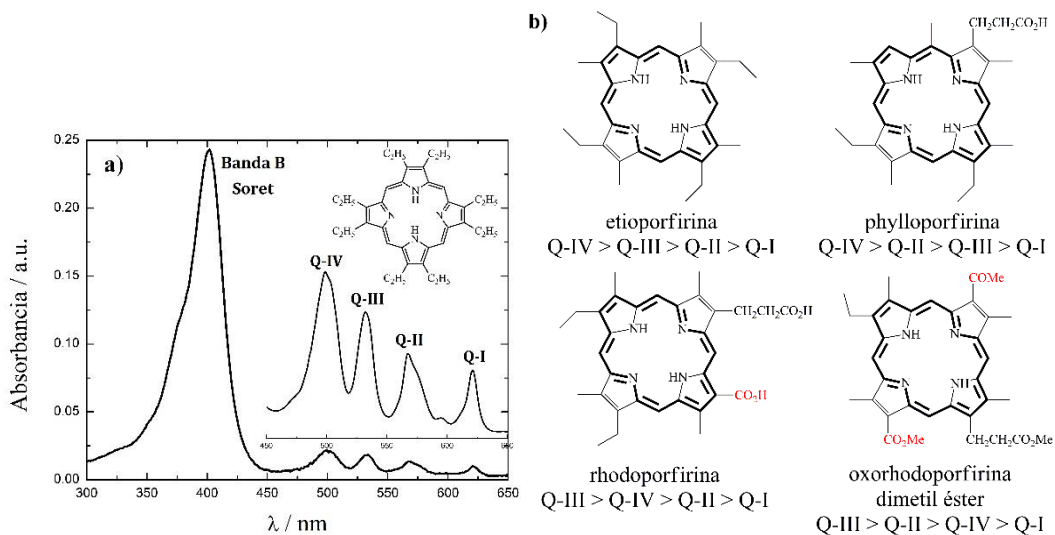


Fig. 3. a) Esquema del espectro de absorción UV-visible típico de la β -octaetilporfirina base libre en benzonitrilo, en la que se muestra la banda Soret y las cuatro bandas Q. b) Estructuras de las porfirinas con prefijos etio-, phyllo-, rhodo- y oxorhodo-, que tienen diferente intensidad relativa entre las cuatro bandas Q, debido a la variación en el tipo de sustituyente (en rojo) y su posición en el macrociclo tetrapirrólico [30, 33].

Para explicar el origen de las bandas de las porfirinas, Martin Gouterman propuso un modelo teórico, denominado “modelo de los cuatro orbitales” [31, 34 – 36]. Al unir los resultados de la teoría de polienos cíclicos y el modelo de electrones libres, se encontró que el macrociclo porfirínico posee dos orbitales moleculares de mayor energía (HOMO), denominados a_{1u} y a_{2u} , y dos orbitales moleculares de baja energía (LUMO), e_{gx} y e_{gy} , que son degenerados en energía (Fig. 4a). El cálculo de las transiciones electrónicas que se efectúan entre estos cuatro orbitales permite obtener dos configuraciones de estados excitados, de igual simetría 1E_u , pero de diferente energía y fuerza de oscilación (Fig. 4b). La transición del estado basal 1S_0 al primer estado excitado 1E_u da origen a las bandas Q, mientras que la transición del estado basal al segundo estado excitado 1E_u explica la banda Soret (Fig. 4c) [37]. Generalmente, el coeficiente de absorción ϵ de la banda Soret es del orden de $10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, mientras que el valor de ϵ de las bandas Q es de $10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Esta diferencia está relacionada con la fuerza de oscilador de cada transición, es decir, la probabilidad de absorción de radiación electromagnética en transiciones entre niveles de energía de un átomo o molécula. El modelo de los cuatro orbitales predice que la banda Soret está altamente permitida, mientras que las bandas Q están prohibidas por simetría; no obstante, estas bandas se observan en el patrón

espectral debido a que el macrociclo posee diferentes grados de vibración, que disminuyen la simetría del macrociclo, lo que permite la transición 1S_0 al primer estado excitado 1E_u .

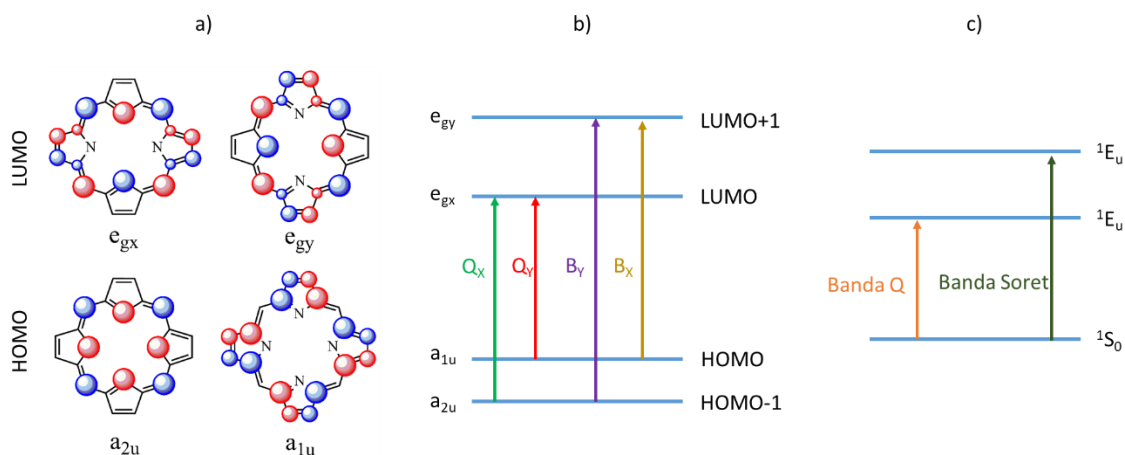


Fig. 4. a) Esquema de orbitales HOMO y LUMO determinados por el modelo de los cuatro orbitales de Gouterman. b) Transiciones electrónicas entre los orbitales frontera de la porfirina. c) Energía relativa que define cada banda observada en el espectro de absorción de la porfirina [31].

2.1.4 Protonación de porfirinas.

El centro del macrociclo porfirínico está compuesto por cuatro nitrógenos, dos de ellos se ubican en unidades pirrónicas y poseen un hidrógeno unido, N–H, mientras que los otros dos átomos de nitrógeno se ubican en unidades tipo 1-pirrolina, –N=, por lo que poseen un par electrónico libre. Ambos nitrógenos de pirrolina son susceptibles a reacciones de protonación con ácidos de diferente fuerza. La protonación provoca modificaciones importantes en la conformación estructural y en las propiedades fisicoquímicas de la porfirina. El primer cambio notable se observa en el color del compuesto, que generalmente es púrpura en su estado base libre no protonado, y verde intenso en su estado protonado.

Este cambio se refleja en el espectro de absorción UV-visible de la Fig. 5a, que utiliza como ejemplo a la *meso*-tetrafenilporfirina base libre en PhCN [38], que exhibe la desaparición de su banda Soret con la adición de ácido perclórico, junto con la aparición de otra banda de alta intensidad, desplazada batocrómicamente, que se atribuye a la porfirina diprotonada. Además, se observa la disminución de cuatro a dos bandas Q atribuidas al producto diprotonado. Esta disminución es debida a que el centro del macrociclo adquiere un mayor grado de simetría (4 NH, Fig. 5b), por lo que desaparece la distinción de ejes X y Y del

macrociclo. Asimismo, la banda Q de mayor λ (Q-I) de la porfirina diprotonada está desplazada batocrómicamente con respecto a su análoga de la porfirina base libre, y experimenta un notable incremento en su intensidad, debido a que la fuerza de oscilador de la transición electrónica correspondiente a la banda Q también incrementa.

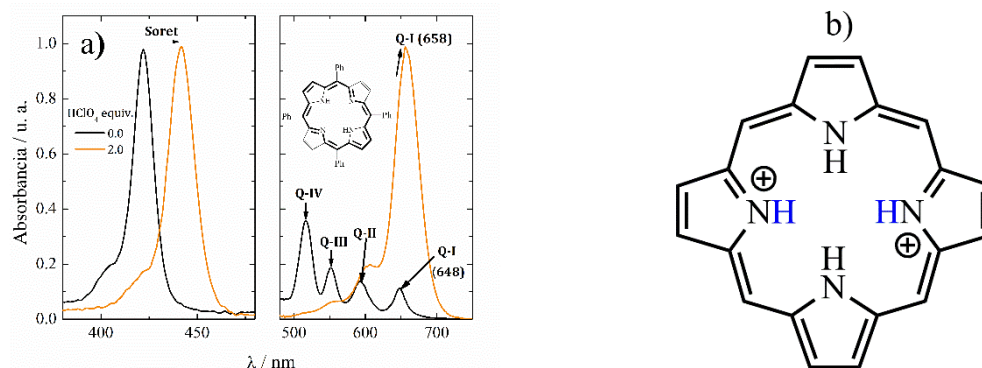


Fig. 5. a) Cambios espectrales observados durante la titulación de la *meso*-tetrafenilporfirina, en PhCN, con ácido perclórico [38]. b) Estructura de una porfirina diprotonada, en el que los protones añadidos a los nitrógenos de la unidad de 1-pirrolina se resaltan con azul.

La protonación modifica la estructura del macrociclo debido a que la incorporación de los protones en la cavidad central genera un gran impedimento estérico, lo que obliga a la pérdida de planaridad del macrociclo. La cristalografía de rayos X de la *meso*-tetrafenilporfirina diprotonada demuestra este fenómeno [39, 40], en donde se puede observar que, para liberar la tensión estérica, las entidades pirrólicas se alternan hacia arriba y hacia abajo, lo que genera una estructura parecida a una silla de montar, que se denomina *saddle* [40] (Fig. 6a). La pérdida de planaridad del macrociclo provoca que los orbitales frontera tengan un desplazamiento en energía, que se refleja en el espectro de absorción [41]. El desplazamiento batocrómico que experimentan las bandas de absorción de la porfirina diprotonada es debido a que la distorsión del macrociclo provoca que la interacción entre orbitales atómicos de antienlace disminuya (Fig. 6b), otorgando una mayor estabilización al nivel LUMO con respecto al HOMO, por lo que disminuye la energía del fotón para efectuar la transición electrónica HOMO-LUMO [41]. Asimismo, la estabilización del LUMO provoca que la adición de electrones, es decir, la reducción del macrociclo [42], requiera una menor energía, lo cual se comprueba experimentalmente por el desplazamiento del potencial de reducción

electroquímico de la porfirina diprotonada a valores menos negativos [43] que los de la correspondiente porfirina base libre.

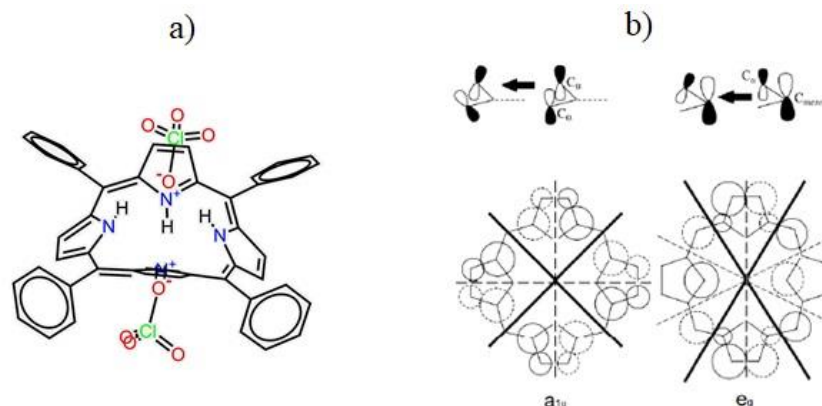


Fig. 6. a) Estructura de cristalografía de rayos X de la *meso*-tetrafenilporfirina diprotonada, en la que se aprecia la distorsión del macrociclo porfirínico. b) Efecto de la distorsión del macrociclo sobre el LUMO de la porfirina, en la que se observa la disminución de interacción entre orbitales de diferente signo sobre el plano nodal, mostrado con línea negra resaltada [41].

Existe una variación importante en el mecanismo de protonación de las porfirinas, que depende de la ubicación de los sustituyentes en la periferia del macrociclo. Las porfirinas β -sustituidas, llevan a cabo reacciones de protonación consecutiva, para formar las especies monoprotonada y diprotonada (Fig. 7). Esto debido a que el primer proceso de protonación prácticamente no modifica la planaridad de la porfirina [44, 45], por lo que la segunda unidad de 1-pirrolina se mantiene en el centro del macrociclo sin exponer el par electrónico al ataque de un segundo protón. En cambio, las porfirinas *meso*-sustituidas forman directamente la especie diprotonada. En este caso, los sustituyentes de la posición *meso*- inciden directamente en incrementar la distorsión del macrociclo, lo que expone el par electrónico del segundo nitrógeno de pirrolina, por lo que adquiere mayor basicidad con respecto al estado anterior a la primera protonación, por lo que fácilmente se protona para formar la especie diprotonada [39, 40].

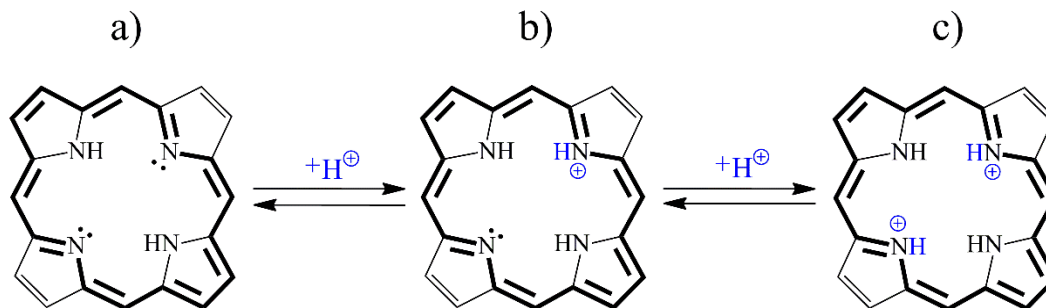


Fig. 7. Esquema de protonación de la porfirina base libre a) sobre el nitrógeno de la unidad de 1-pirrolina, para generar porfirina monoprotonada b), y porfirina diprotonada c).

2.2 Especies reducidas de porfirina.

Las porfirinas son compuestos muy versátiles para generar otro tipo de compuestos con diferente grado de reducción en el macrociclo tetrapirrólico, lo cual permite modificar las propiedades fisicoquímicas típicas de las porfirinas, y que la variación sea más apropiada para ciertas aplicaciones médicas, en tecnología de materiales, como en celdas solares, y en foto y electrocatálisis. El sitio de reducción del macrociclo puede variar también, permitiendo la generación de compuestos estables en un ambiente oxidativo, debido a que la vía de conjugación no se modifica o, por el contrario, generando especies que únicamente son estables en atmósfera inerte por poseer el sitio reducido dentro de la vía de conjugación.

2.2.1 Macrociclos porfirínicos reducidos en la unidad pirrólica.

En la categoría de los compuestos macrocíclicos que se derivan de la reducción de regiones distintas a la vía de conjugación principal, se encuentran la clorina, la bacterioclorina y la iso-bacterioclorina. La diferencia entre estos compuestos y la porfirina es el grado de reducción que presentan las unidades pirrólicas que no participan en la vía de conjugación tipo anuleno. La clorina tiene un anillo pirrólico reducido 2 electrones y 2 H en el enlace $C_{\beta} - C_{\beta}$ (Fig. 8a). La bacterioclorina es un macrociclo porfirínico reducido en dos unidades pirrólicas que están opuestas entre sí (Fig. 8b). Por otra parte, la iso-bacterioclorina es un isómero estructural de la bacterioclorina, que se diferencia por tener las dos unidades pirrólicas reducidas adyacentes (Fig. 8c).

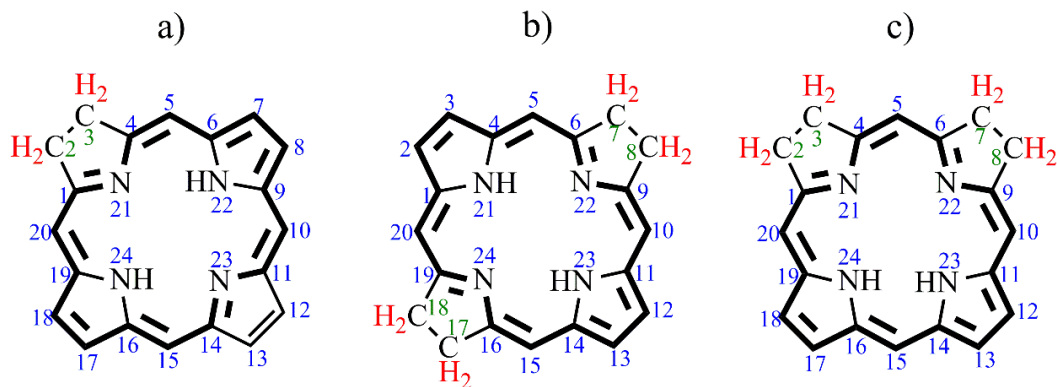


Fig. 8. Esquema de la estructura y numeración de la IUPAC propuesto para cada macrociclo porfirínico reducido: a) clorina, b) bacterioclorina y c) iso-bacterioclorina, en el que se resalta en color verde los números de las posiciones β -reducidas, y la vía de conjugación se encuentra en color negro intenso.

La nomenclatura de las porfirinas reducidas fue definida por la IUPAC [19] de la siguiente manera: para la clorina, la posición de los carbonos β -reducidos toman la numeración 2, 3-, y la numeración continúa en dirección de las manecillas del reloj (Fig. 8a). Hay otros documentos que ubican la posición reducida de la clorina en los carbonos con la numeración 17,18- debido a que, históricamente, la unidad pirrólica reducida de las clorofilas se ubica en la posición de abajo a la izquierda [46]. En el caso de la bacterioclorina, se asignan los números 7, 8- para dos de los carbonos reducidos en la posición β -, mientras que las otras dos posiciones reciben la numeración 17, 18- (Fig. 8b). La iso-bacterioclorina posee las posiciones β reducidas en 2, 3- y 7, 8- (Fig. 8c).

2.2.1.1 Propiedades fisicoquímicas y modelo de los cuatro orbitales.

Una de las propiedades de los compuestos tetrapirrólicos que es de gran interés por sus aplicaciones en fotoquímica y medicina es la forma del patrón espectral en la región del UV-visible [1, 47]. Al igual que las porfirinas, estas especies poseen una banda Soret de gran intensidad en la región entre 350 y 450 nm, y bandas de menor intensidad en la región de visible, que se denominan Q. En el caso de la clorina base libre, el número de bandas Q es cuatro (Fig. 9a), mientras que en el caso de la bacterioclorina es dos (Fig. 9b). Además, la iso-bacterioclorina posee un espectro similar al de la clorina con respecto a la longitud de onda λ de las bandas Soret y Q (Fig. 9c).

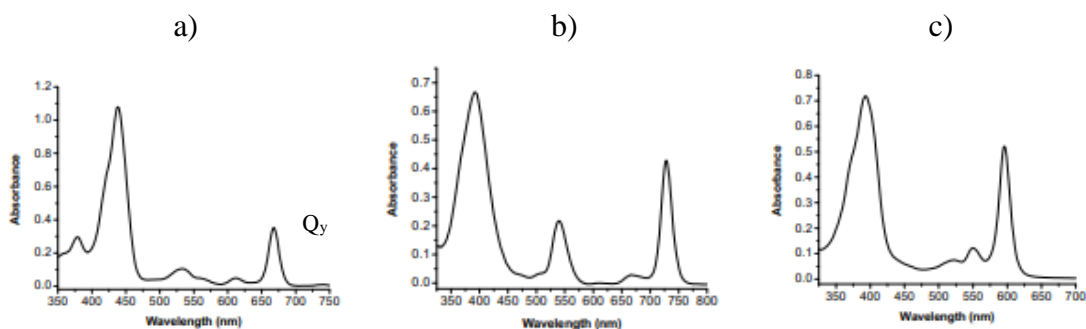


Fig. 9. Representación de los espectros de absorción UV-visible para: a) clorina, b) bacterioclorina y c) iso-bacterioclorina [47].

Puesto que los tres macrociclos reducidos conservan el mismo arreglo espacial de los átomos que conforman la estructura del macrociclo, así como la vía de conjugación aromática principal (Fig. 8), las propiedades fisicoquímicas de estos compuestos son análogas a las de la porfirina. Debido a lo anterior, se utiliza el modelo de los cuatro orbitales de Gouterman para explicar algunas de las diferencias que presentan estos compuestos entre sí [34, 35, 48, 49], y que son principalmente causadas por la unidad pirrólica reducida en los enlaces β , β' , que provoca un cambio en la energía de los orbitales frontera HOMO-LUMO para cada compuesto.

Cómo se observa en la Fig. 10a, el orbital molecular a_{1u} , que es uno de los dos orbitales que pertenece al nivel HOMO del macrociclo, tiene contribución de orbitales atómicos de los C_{β} reducidos, hibridación sp^3 (óvalo discontinuo verde), y según los cálculos teóricos [50, 51], este orbital experimenta un incremento de energía con respecto al orbital a_{2u} , que no contiene contribución de los C_{β} reducidos. Igualmente, uno de los orbitales e_g del nivel LUMO, que contiene contribución de los C_{β} con hibridación sp^3 , también experimenta un incremento de energía, lo que lo convierte en el orbital LUMO+1, dejando al segundo orbital e_g sin modificar su nivel energético, y convirtiéndose en el orbital LUMO.

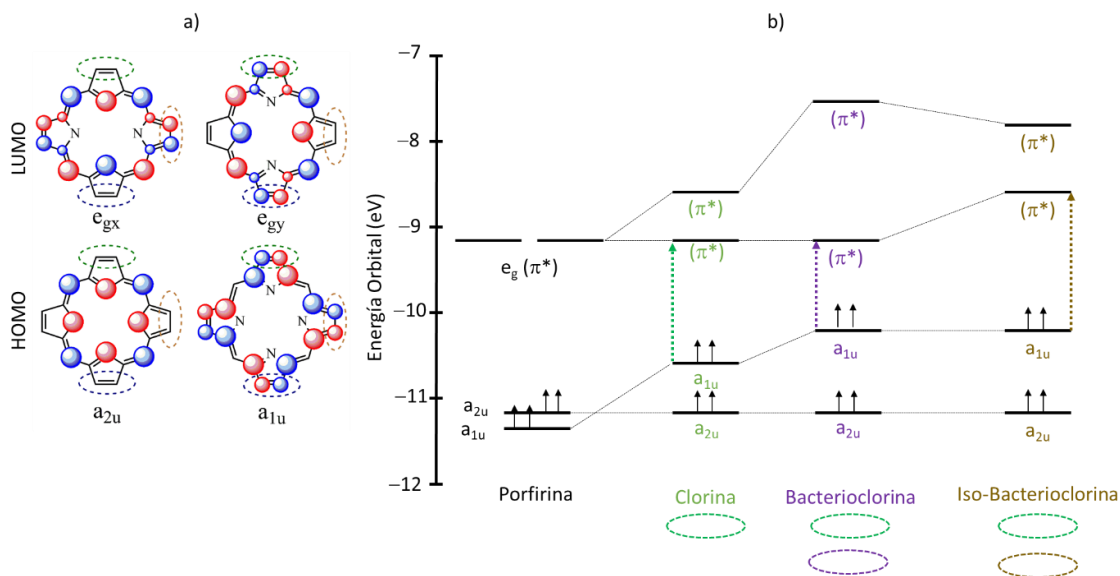


Fig. 10. a) Esquema de orbitales HOMO y LUMO del macrociclo tetrapirrólico [37]. Los óvalos discontinuos indican los orbitales afectados por la reducción de la unidad pirrólica correspondiente a la clorina (verde), bacterioclorina (verde y morado) e iso-bacterioclorina (verde y dorado). b) Esquema de energía de los orbitales frontera para cada macrociclo porfirínico reducido [50, 52].

Como se muestra en la imagen de la Fig. 10b, la reducción de los enlaces C_{β} , C_{β}' de una unidad pirrólica en la clorina provoca que la energía del nivel HOMO se incremente con respecto al de la porfirina; mientras que el nivel LUMO se mantiene con la misma energía, por lo que hay una disminución en la energía necesaria para efectuar una transición electrónica inducida por fotones (flecha verde punteada). Esto se refleja en el espectro de absorción UV-visible, en el que la banda Q_y , que es la banda Q de mayor λ de la clorina (Fig. 9a), se encuentre desplazada batocrómicamente con respecto a la banda Q-I de la porfirina (Fig. 3a). De igual forma, el valor de ϵ de la banda Q_y de la clorina es mayor a la banda Q-I de la porfirina, debido a que se pierde la simetría del macrociclo por la unidad pirrólica reducida, lo que incrementa la probabilidad de la transición electrónica del estado basal al primer estado excitado. Previo al surgimiento de la RMN- ^1H , esta banda permitió diferenciar a la clorina de la porfirina, mientras que la relación de intensidad entre las bandas Soret y Q_y (I_s/I_Q) fue un cociente cuyo valor también tuvo la utilidad de caracterizar el grado de pureza de la clorina obtenida [46].

Asimismo, la reducción de los enlaces C_{β} , C_{β}' en las dos unidades pirrólicas opuestas entre sí, en la bacterioclorina, incrementa la energía del nivel HOMO en mayor medida con

respecto a la clorina [53], mientras que el orbital LUMO conserva la misma energía (Fig. 10b), lo que se refleja en el mayor desplazamiento batocrómico de la banda Q_y en el espectro UV-visible de la bacterioclorina (transición por flecha morada punteada en Fig. 10b), con respecto al de la porfirina y clorina.

En el caso de la iso-bacterioclorina, debido a que posee dos unidades pirrómicas reducidas en posiciones adyacentes entre sí, ambos orbitales moleculares e_{gx} y e_{gy} del nivel LUMO se ven afectados en su nivel energético, por lo que en este caso el orbital LUMO sí presenta un incremento notable en su energía con respecto al de la porfirina [50]. Además, el cálculo de energía en el orbital a_{1u} del nivel HOMO es similar al de la bacterioclorina, dado que este orbital tiene contribución de todos los C_β , y ambos compuestos poseen cuatro C_β reducidos. Debido a estas modificaciones, la diferencia energética en los orbitales frontera de la iso-bacterioclorina es similar al de la clorina (Fig. 10b, transición por flecha dorada punteada), lo que se refleja en que la banda Q_y del espectro de absorción UV-visible se encuentra a una λ similar para ambos compuestos (Fig. 9a y 9c).

Los cambios en el nivel energético de los orbitales frontera, estudiados por el modelo de los cuatro orbitales, también explican las modificaciones que se observan en las propiedades electroquímicas para cada macrociclo reducido. El proceso de reducción de un compuesto implica que hay una adición de electrones en el nivel LUMO [42]; debido a que este nivel conserva la misma energía para la porfirina, clorina y bacterioclorina, experimentalmente se encuentra que el potencial de reducción de estos compuestos es prácticamente el mismo [54]. En cambio, dado que el nivel LUMO de la iso-bacterioclorina muestra un incremento de energía con respecto al de los otros macrociclos reducidos, el potencial de reducción también es más negativo [55]. Por otra parte, el proceso de oxidación implica la abstracción de un electrón del nivel HOMO. De acuerdo con esto, dado que el nivel HOMO para cada compuesto manifiesta un incremento de energía conforme el macrociclo se reduce en una unidad pirrómica, el potencial de oxidación se desplaza a valores menos positivos. Así, el potencial de oxidación de la porfirina es el más positivo, seguido de la clorina y posteriormente el de la bacterioclorina, que es similar al de la iso-bacterioclorina [56].

Otra característica similar que poseen los compuestos reducidos de porfirina es el patrón espectral de RMN- 1H . El efecto que tiene la unidad pirrómica reducida sobre la vía de conjugación es incrementar el cono de protección que genera la corriente diamagnética sobre

todo el macrociclo porfirínico, lo que provoca que el valor de δ de los protones en la posición β - que están en la vía de conjugación del macrociclo reducido se desplace a campo más alto. Además, debido a la generación de carbonos sp^3 , los protones que se encuentran en la posición reducida tienen un valor de δ entre 3 y 4 ppm. De igual manera, los valores de δ de los β -protones en unidades pirrónicas no reducidas de la iso-bacterioclorina se encuentran más desplazados a campo alto que los de la bacterioclorina, lo que sugiere que la iso-bacterioclorina posee un grado más bajo de aromaticidad que la bacterioclorina, debido a que no posee una estructura tipo anuleno (Fig. 8c, vía de conjugación resaltada en negrita) [57].

2.2.2 Macrociclos porfirínicos reducidos en la vía de conjugación.

Además de los compuestos porfirínicos reducidos en las entidades pirrónicas, existen otras especies que poseen el macrociclo reducido en la vía de conjugación. Esta clase de compuestos se denominan florinas, porfodimetenos, porfometenos y porfirinógenos (Fig. 11). Las florinas son compuestos reducidos 2 electrones en la vía de conjugación, y poseen un carbono con hibridación sp^3 en una de las posiciones *meso*-, es decir, se adiciona un electrófilo en dicha posición debido a la carga extra que posee el macrociclo (Fig. 11a). Los porfodimetenos son también compuestos porfirínicos reducidos 2 electrones, que poseen dos átomos de carbono sp^3 en posiciones *meso*-, generalmente opuestas entre sí (Fig. 11b). Esta clase de compuestos no es estable en una atmósfera que contenga oxígeno, debido a que se oxidan a porfirina; sin embargo, se ha logrado sintetizar estas dos especies con cierto grado de estabilidad en atmósfera inerte.

Por otra parte, los porfometenos y porfirinógenos son especies tetrapirrónicas reducidas 4 y 6 electrones, respectivamente. El porfometeno posee tres posiciones *meso*- con carbono sp^3 (Fig. 11c), mientras que el porfirinógeno posee todas sus posiciones *meso*- con carbonos sp^3 (Fig. 11d), y son especies que son intermediarios en la síntesis de porfirinas [58].

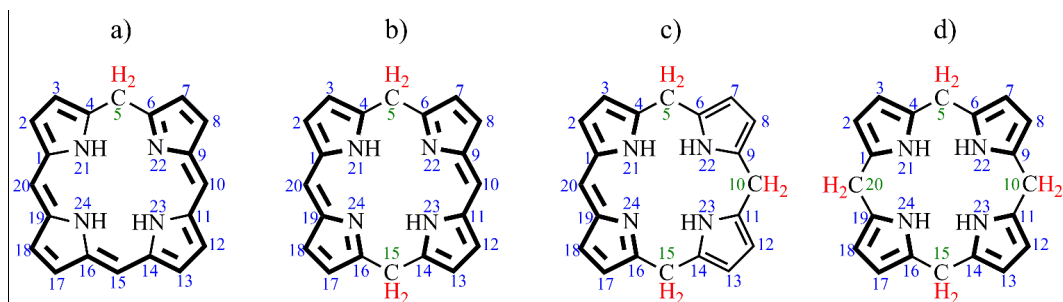


Fig. 11. Estructuras de compuestos porfirínicos reducidos en la vía de conjugación del macrociclo: a) florina, b) porfodimeteno, c) porfometeno y d) porfirinógeno. La numeración sobre las estructuras corresponde a la nomenclatura de la IUPAC.

El patrón espectral de absorción UV-visible de estos compuestos es diferente al de los macrociclos reducidos en la entidad pirrólica, debido a que la vía de conjugación principal tiene una interrupción en el sistema conjugado, por el cambio en la hibridación del carbono de la posición *meso*-. Además, el patrón espectral es diferente para cada compuesto, y depende de la cantidad de carbonos sp^3 que contenga su estructura. En el caso de la florina, el patrón espectral muestra la presencia de dos bandas de absorción, localizadas en la región visible (400 – 500 nm) y muy cercano al infrarrojo (700 – 850 nm) (Fig. 12a). Por otra parte, el espectro del porfodimeteno (Fig. 12b, línea sólida) y del porfometeno (Fig. 13a) posee una sola banda entre 500 y 550 nm. Muy similar al espectro de un sistema conjugado tipo dipirrometeno, que es una estructura de dos pirroles unidos por un puente de metileno [59, 60]. Esta estructura forma parte del macrociclo porfirínico (resaltada en Fig. 11b y 11c), debido a la interrupción de los carbonos sp^3 en la posición *meso*-, lo que explica la similitud del patrón de absorción. La diferencia entre los espectros de los dos compuestos reducidos es que la intensidad de la banda del porfodimeteno es del doble con respecto a la del porfometeno, debido a que en el primero, la estructura del dipirrometeno se encuentra por duplicado en el macrociclo, separada por los carbonos *meso* 5- y 15- (Fig. 11b). Por último, el patrón espectral del porfirinógeno no posee alguna banda característica en toda la región del ultravioleta y el visible (Fig. 13b, línea punteada-discontinua), y la apariencia de estos compuestos es similar a sales blancas que son estables en atmósfera inerte.

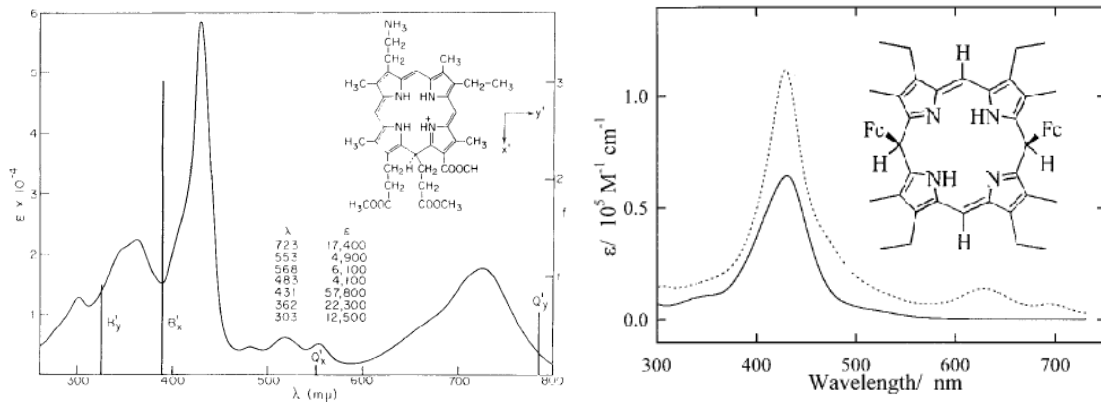


Fig. 12. Espectro de absorción UV-visible de: a) una florina catión [34] y b) un porfodimeteno (línea sólida) [60], en la que se exhiben las bandas de absorción en el visible y en la región cercana al infrarrojo.

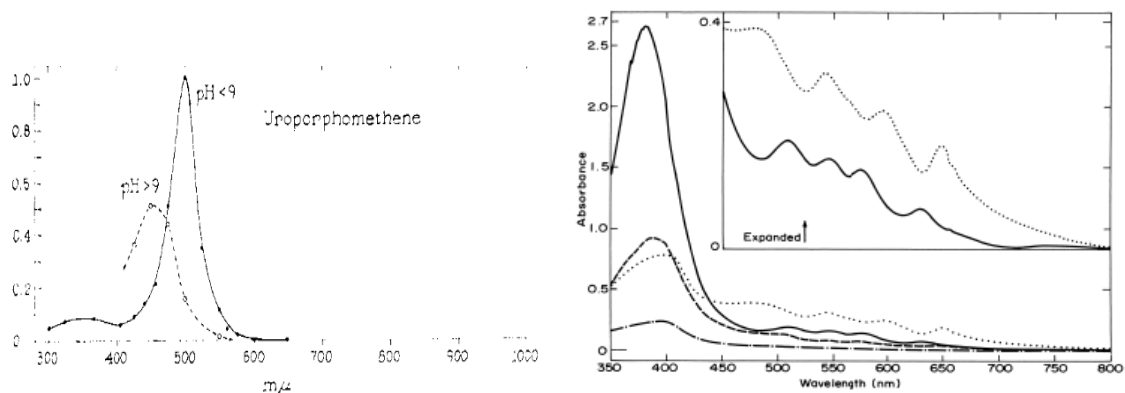


Fig. 13. Espectro de absorción UV-visible de a) un porfometeno (línea sólida) [59] y b) porfirinógeno (línea -•-•-) [61], en la que se exhibe las bandas de absorción en el visible y en la región cercana al infrarrojo [34].

2.3 Reducción de las porfirinas.

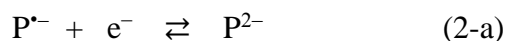
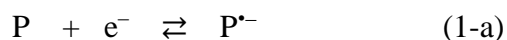
La reducción de la porfirina a los diferentes compuestos tetrapirrólicos descritos en la sección 2.2 es relevante para la comunidad científica, debido a que los cambios a los que se somete el macrociclo por la reducción de los enlaces β , β' o la interrupción de la vía de conjugación crean modificaciones en las propiedades redox y de absorción del macrociclo porfirínico, que resultan útiles para ciertas aplicaciones.

Por ello, se han desarrollado diferentes métodos para lograr su síntesis, que abarcan el uso de reactivos químicos, así como técnicas electroquímicas, fotoquímicas y radiólisis, que obtienen los compuestos de interés con diferentes rendimientos, según el método utilizado.

2.3.1 Reducción electroquímica de porfirinas.

2.3.1.1 Estudio electroquímico en medio no acuoso.

Los primeros trabajos sobre la reducción electroquímica de porfirinas en DMF y DMSO [63, 64] demostraron que las porfirinas base libre y metaladas con cationes no electroactivos en la ventana electroquímica de trabajo, tales como Zn^{2+} , Cd^{2+} y Pb^{2+} , presentan dos señales de reducción que corresponden a transferencias electrónicas centradas en el macrociclo, que generan las especies π -radical anión, $P^{\bullet-}$, y dianión, P^{2-} , reacciones 1-a y 2-a. La diferencia de potencial de media onda ($E_{1/2}$) se mantiene constante entre cada señal, sin importar el tipo de metal central. El efecto que tiene el catión sobre la reducción de la porfirina es desplazar los potenciales de reducción a valores más negativos.



El primer estudio mecanístico referente a porfirinas base libre se llevó a cabo por Peychal-Heiling y Wilson [55, 65], quienes estudiaron dos porfirinas β -sustituidas, la deuteroporfirina y la *meso*-porfirina IX dimetil éster, y una porfirina *meso*-sustituida, la tetrafenilporfirina, H_2TPP , en DMF.

El barrido voltamperométrico exhibió la existencia de dos ondas de reducción reversibles para las porfirinas β -sustituidas. El estudio de coulombimetría a potencial controlado acoplado a espectroscopia de absorción UV-visible (espectroelectroquímica), demostró que

la primera onda genera la porfirina radical anión $P^{\bullet-}$, reacción 14a, y el segundo pico genera la porfirina dianión P^{2-} , reacción 14b. Sin embargo, ninguna de las dos especies reducidas se mantiene estable en tiempos largos de experimento. El radical anión sufre una disproporción en presencia de trazas de donador de protón, posiblemente agua, reacción 14c, (Fig. 14), y la especie dianión también se protona, reacción 14d, para generar una especie reducida 2 electrones y protonada en la posición *meso*- denominada florina anión (FH^-). Esta especie tiene una señal de oxidación en aproximadamente -0.7 V, atribuida a la pérdida de dos electrones y un protón para regenerar la porfirina de partida, reacción 14e. Asimismo, FH^- puede reducirse 2 electrones, junto con la protonación del macrociclo, para generar un compuesto 4 electrones reducido, que se denomina porfometeno $PMH_{m+1}^{[4-(m+1)]-}$, reacción 14f (Fig. 11c, Sección 2.2.2). Adicionalmente, al extender la ventana electroquímica de barrido catódico más allá del segundo pico de reducción, aparece una tercera señal de reducción irreversible en -2.53 V, separada aproximadamente 1 V del segundo pico, que se atribuyó a la transferencia de $2e^-$ al dianión P^{2-} , que en presencia de protones genera un compuesto denominado $PH_n^{(4-n)-}$, reacción 14g, que no tiene bandas destacables en el espectro UV-visible, el cual no se aisló para su caracterización.

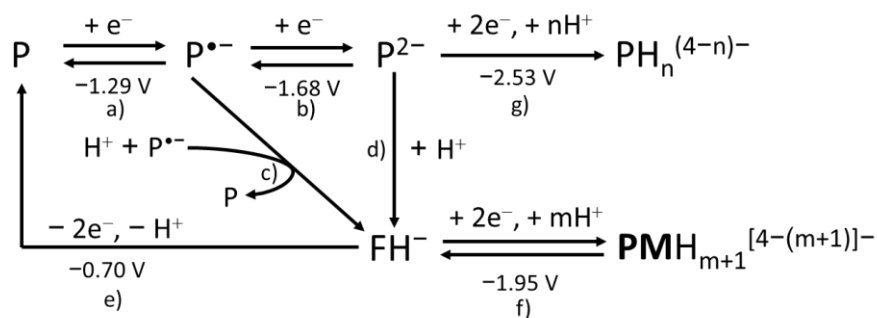


Fig. 14. Esquema de reacciones propuesta para la reducción electroquímica de porfirinas β -sustituidas, P, en DMF.

En el caso de la H_2TPP , el barrido voltamperométrico también mostró dos ondas de reducción reversibles, para generar el radical anión $H_2TPP^{\bullet-}$, y el dianión H_2TPP^{2-} , reacciones 15a y b (Fig. 15). Ambas especies electrogeneradas se mantienen estables en el tiempo del experimento de espectroelectroquímica. Al extender la ventana electroquímica, se observan dos señales de reducción adicionales, que son de naturaleza irreversible; igualmente, la tercera señal está separada aproximadamente 1 V de la segunda onda de reducción. El estudio

espectroelectroquímico de la tercera señal de reducción, sugirió una transferencia de $2e^-$ a H_2TPP^{2-} para generar una especie reducida $4e^-$, que se denominó $H_2TPPH_n^{(4-n)-}$, reacción 15c, aunque no se caracterizó el compuesto obtenido. Además, al invertir la dirección del barrido justo después de la tercera señal de reducción, se demostró que la especie desconocida $H_2TPPH_n^{(4-n)-}$ tiene una señal de oxidación que se encontró estar asociada a la formación de florina anión H_2TPFH^- , reacción 15d. Es notable que la florina anión H_2TPFH^- no se generó directamente a partir especies radical anión $H_2TPP^{\bullet-}$ o dianión H_2TPP^{2-} , como ocurrió con las porfirinas β -sustituidas (Fig. 14). Esta especie también tiene una onda de oxidación en -0.7 V que regenera la porfirina de partida, reacción 15e.

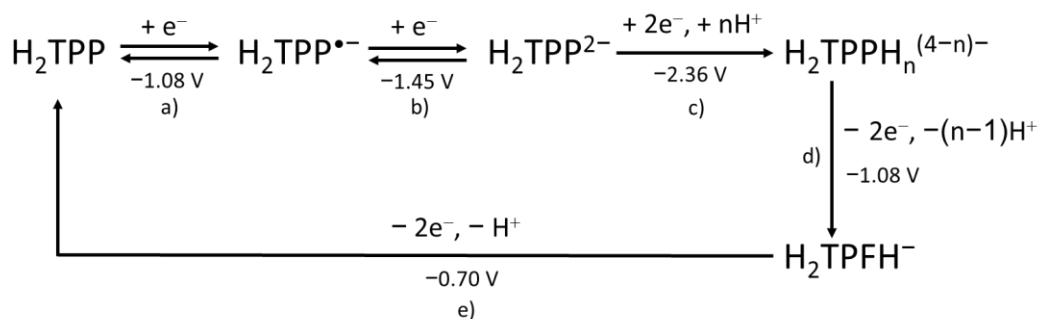


Fig. 15. Esquema de reacciones propuesto para la reducción electroquímica de *meso*-tetrafenilporfirina, H_2TPP en DMF.

La espectroelectroquímica demostró que las especies reducidas $P^{\bullet-}$ y P^{2-} de porfirinas β -sustituidas son más reactivas que las análogas a la *meso*-sustituidas. En las β -sustituidas, debido a que la posición *meso*- tiene únicamente hidrógeno como sustituyente, las especies $1e^-$ y $2e^-$ reducidas son susceptibles de protonación en dicha posición, para generar la florina. En el caso de la H_2TPP , es necesario llevar a cabo un proceso de reducción vía $4e^-$ para lograr protonar el macrociclo, y la florina se forma solamente después de oxidar $2e^-$ al producto reducido previamente. Esto muestra que el sustituyente fenilo dificulta la protonación de la posición *meso*-.

Para entender el efecto que tiene el catión metálico en el mecanismo de reducción del sistema π de las porfirina, Lanase y Wilson estudiaron el *meso*-tetrafenilporfinato de zinc, $ZnTPP$, en DMF [65]. Al igual que la H_2TPP , esta porfirina presenta dos ondas de reducción que generan el radical anión $ZnTPP^{\bullet-}$ y el dianión $ZnTPP^{2-}$, reacciones 16a y b. Sin embargo, la segunda

señal no es reversible a baja velocidad, lo que sugiere que ZnTPP^{2-} es muy reactivo. De nueva cuenta, la fuente de protones se atribuye a cantidades traza de agua presente en el medio. Los estudios de espectroelectroquímica mostraron que la reducción exhaustiva de ZnTPP en el segundo pico genera la florina anión ZnTPFH^- , reacción 16c. Esto demuestra que el efecto del catión metálico sobre el macrociclo es incrementar la densidad electrónica sobre la posición *meso*-, haciendo más factible el ataque electrofílico sobre esta posición.

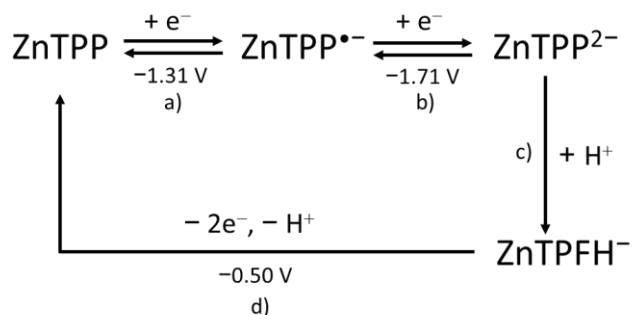


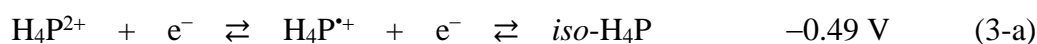
Fig. 16. Esquema de reacciones propuesto para la reducción electroquímica del *meso*-tetrafenilporfinato de zinc, ZnTPP , en DMF.

Por otra parte, Kadish y col. estudiaron el efecto que tiene la adición de un donador de protones más fuerte que el agua sobre el mecanismo de reducción de porfirinas β - y *meso*-sustituídas base libre [67, 68], así como también metaladas con diferentes cationes no electroattractivos [69 – 71]. Los estudios se llevaron a cabo en medio de perclorato ClO_4^- y CH_2Cl_2 como disolvente. En el caso de las porfirinas base libre [67, 68], la adición de ácido trifluoroacético genera la porfirina diprotonada H_4P^{2+} , y el monitoreo por voltamperometría muestra que, en dirección catódica, las dos ondas de reducción de H_2P desaparecieron, mientras que H_4P^{2+} exhibe dos picos de reducción, a potenciales más positivos que las señales de reducción de la porfirina base libre.

El número de electrones del primer pico de reducción de H_4P^{2+} corresponde a la transferencia de $2e^-$, para generar un intermediario altamente reactivo H_4P , reacción 3-a, denominado isoflorina, que es análoga a la porfirina dianión H_2P^{2-} , pero está completamente protonada en los nitrógenos pirrólicos. El número de electrones se determinó a partir de la adición de cantidades crecientes de ácido a la disolución de la porfirina base libre H_2P , en el que, con la adición de 4 equivalentes de ácido, la relación de corriente de la primera señal redox de H_4P^{2+} ,

con respecto a la corriente del proceso de $1e^- \text{H}_2\text{P} / \text{H}_2\text{P}^{\bullet-}$, se mantuvo en un valor constante de aproximadamente 2.

Por otra parte, la segunda señal de reducción se atribuyó a un proceso monoelectrónico reversible de reducción de la florina catión H_4FH^+ , reacción 5-a, que se genera en la superficie del electrodo por una rápida protonación en la posición *meso*- de la isoflorina H_4P , reacción 4-a. La formación de la florina H_4FH^+ se corroboró por medio de experimentos de coulombimetría acoplada a espectroscopia UV-visible, en donde el espectro UV-visible manifestó características atribuibles a H_4FH^+ .

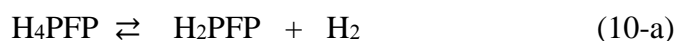


El mecanismo propuesto por Kadish y col. para la formación de H_4FH^+ sigue la ruta EEC, aunque no se llevó a cabo el estudio mecanístico para descartar el mecanismo ECE ó la disproporción de la especie reducida $1e^-$ [66].

Villagrán y col. realizaron el estudio de la *meso*-pentafluorofenilporfirina H_2PFP en medio de THF [71], con adiciones crecientes de ácido tósico (TsOH, pKa de 11.8). Debido a que H_2PFP posee sustituyentes pentafluorofenilo que son fuertemente electroattractores de densidad de carga, los nitrógenos de tipo 1-pirrolina de esta porfirina no se protonan con la adición de cantidades crecientes de TsOH. En ausencia de ácido, la H_2PFP posee dos procesos de reducción monoelectrónicos consecutivos para formar $\text{H}_2\text{PFP}^{\bullet-}$ y $\text{H}_2\text{PFP}^{2-}$. De igual manera, al monitorear el comportamiento electroquímico de H_2PFP en presencia de TsOH, se observó que la primera señal de reducción no sufre modificación alguna, pero la segunda señal de reducción experimenta un incremento de corriente, junto con la pérdida de reversibilidad. Este comportamiento se atribuyó a un mecanismo de liberación de hidrógeno H_2 . La obtención de H_2 se confirmó por coulombimetría al potencial del segundo pico de reducción, monitoreado por cromatografía de gases.

Los estudios por espectroelectroquímica y cálculos teóricos por DFT (método del funcional de intercambio de tres parámetros híbridos, acoplado a B3LYP) aportaron evidencia del mecanismo, en el que se propone que H_2PFP se reduce $1e^-$ para generar el radical anión

$\text{H}_2\text{PFP}^{\bullet-}$, reacción 6-a, que se protona en uno de los nitrógenos tipo 1-pirrolina para generar el radical neutro $\text{H}_3\text{PFP}^{\bullet}$, reacción 7-a. Esta especie se reduce una segunda vez para generar la isoflorina anión H_3PFP^- , reacción 8-a, que se protona en el segundo nitrógeno para obtener la isoflorina H_4PFP , reacción 9-a, que es el intermediario que libera H_2 , reacción 10-a, a través de la formación del enlace H-H en el centro del macrociclo.

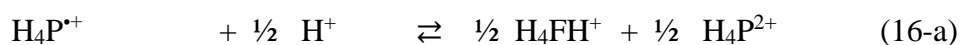


2.3.1.2 Estudio electroquímico en medio acuoso.

En el campo de las porfirinas solubles en medio acuoso, una de las primeras porfirinas que se estudiaron fue la *meso*-tetra-(4-N-metil) piridilporfirina base libre [72]. En condiciones de medio acuoso, el pH juega un rol importante en el comportamiento electroquímico de las porfirinas, debido a que favorece el proceso de protonación en los nitrógenos tipo 1-pirrolina del macrociclo. A valores de pH muy ácido (HCl 1 M), el barrido de potencial mostró que la piridilporfirina posee dos señales de reducción irreversibles, y que cada una de ellas corresponde a la transferencia de 2 electrones. La espectroelectroquímica demostró que en la primera señal se genera la florina catión, mientras que la segunda señal corresponde a su posterior reducción. El mecanismo de reducción que se propuso fue la reducción directa de 2 electrones de la porfirina para generar la isoflorina H_4P , reacción 11-a, y esta especie reacciona con los protones del medio para formar la florina catión H_4FH^+ , reacción 12-a. Posteriormente esta especie se reduce vía $2 e^-$ y se protona con 2 equivalentes de H^+ para generar el porfometeno H_4PMH_3^+ (Fig. 11c, sección 2.2.2), reacción 13-a.



Posteriormente, el estudio de la reducción de *meso*-porfirinas con sustituyentes *orto*- y *meta*-piridilo [74, 75], demostró la formación de dos especies reducidas monoelectrónicamente, la porfirina radical catión y la florina, reacciones 14-a y 15-a, lo que sugiere que el tipo de sustituyente piridilo influye en la estabilidad de la especie radical catión. A tiempos más largos de experimento, el radical catión H_4P^{*+} se somete a una reacción de disproporción, favorecida por el pH ácido del medio, para generar la florina catión y la porfirina diprotonada de partida, reacción 16-a. La porfirina *orto*-piridil sustituida es más estable frente a la reacción de disproporción que las *meta*- y *para*-piridil.



2.3.2 Reducción química de la porfirina.

El primer método de reducción del macrociclo porfirínico fue efectuado por Fischer, en el que el compuesto porfirínico, disuelto en alcohol isoamílico, se trató con amalgama de sodio como agente reductor [46]. La reducción de porfirinas β -sustituidas generó clorinas, con diferentes porcentajes de rendimiento. Sin embargo, la reducción no es selectiva, y se obtienen diferentes enantiómeros, que son difíciles de purificar. Otro procedimiento propuesto para la reducción de las porfirinas a clorinas fue utilizar hidrógeno H_2 en 1,4-dioxano, utilizando Pd o $BaSO_4$ como catalizador, con rendimientos pobres [75].

El principal método para obtener clorina fue propuesto por Whitlock [76], en el que el agente reductor, la diimida $HN=NH$, se genera *in situ* a partir de *p*-toluenosulfonilhidrazida en presencia de K_2CO_3 y piridina caliente, para generar clorina y bacterioclorina (Fig. 18). La purificación de estos compuestos es complicada, debido a que también quedan remanentes de porfirina. Whitlock aprovechó que la reducción de las entidades pirrónicas disminuye la basicidad de los nitrógenos tipo 1-pirrolina, para separar a la porfirina diprotonada que no reaccionó de la clorina y bacterioclorina. Finalmente, la bacterioclorina puede oxidarse a clorina con *o*-cloranilo, para obtener un producto puro. El rendimiento para obtener clorinas a partir de porfirinas *meso*-sustituidas es alto, pero depende del sustituyente de la posición

meso-. Además, en el caso de porfirinas β -sustituidas, una de las ventajas de este procedimiento es que genera exclusivamente clorinas con los sustituyentes en posición *cis*-.

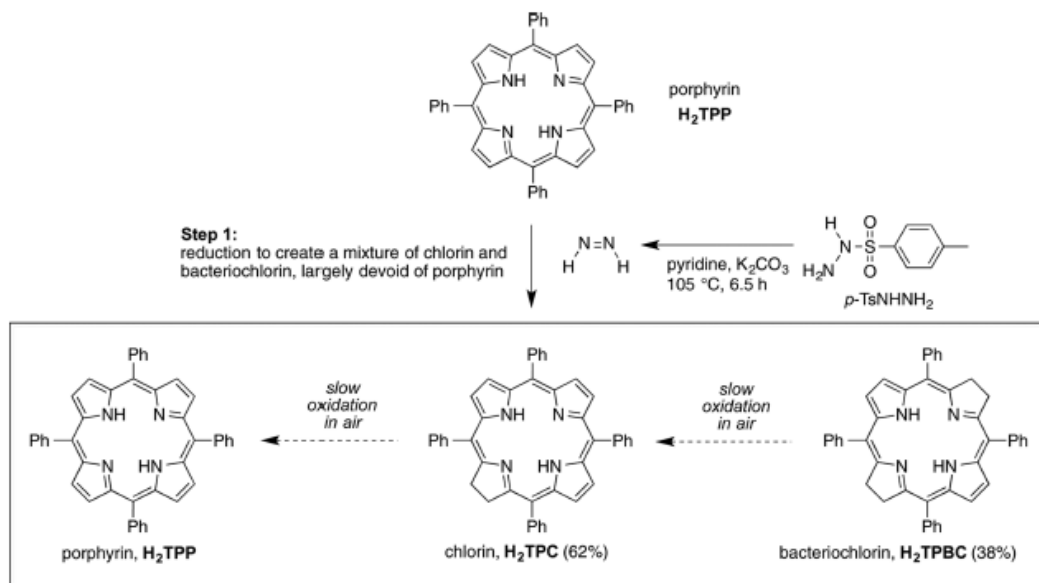


Fig. 17. Esquema de reacciones de la reducción química de porfirinas por el método de Whitlock, utilizando como agente reductor la *p*-toluensulfonilhidrazida.

Otro método de reducción química de la porfirina es utilizar nucleófilos reductores, como los alquilos de litio en THF, a bajas temperaturas. Sin embargo, este método forma mezclas racémicas de clorinas, con bajos rendimientos. Además, el alquilo también ataca la posición *meso*-, generando florinas o porfodimetenos, por lo que es un método popular para obtener estos compuestos. Otro procedimiento para generar florinas es reducir la porfirina químicamente con el uso del anión antraceno en THF, y exponer el dianión generado a una fuente de protones, como el metanol.

2.3.3 Reducción fotoquímica de porfirinas.

Debido a su alto grado de conjugación, las porfirinas son capaces de absorber fotones y alcanzar estados excitados, que son sensibles a reaccionar con agentes oxidantes o reductores. El proceso fotoquímico comienza con la irradiación de fotones de cierta energía $h\nu$ a la molécula fotosensible que, al absorberlos, promueve la transición de un electrón del nivel HOMO a LUMO (la especie excitada se expresa como P^*); en presencia de una especie aceptora de electrones (o agente oxidante), el electrón del nivel LUMO es sustraído de la

porfirina, lo que genera el radical catión. Por otra parte, si la molécula excitada está en presencia de una especie donadora de electrones (o agente reductor), es factible la adición de un electrón al hueco generado en el nivel HOMO, lo que genera una especie porfirina radical anión [77].

El estudio de la fotorreducción del macrociclo porfirínico dio comienzo a partir de 1928 por Herle y Fischer, al irradiar con luz y O_2 a la Etioporfirina I, y obtuvieron un bilirrubinoide como producto estable. A partir de los años 50 del siglo XX, se empezó a estudiar la reducción de varias porfirinas β -sustituidas de origen natural (hematoporfirina, clorofila, bacterioclorofila), utilizando ácido ascórbico como reductor en medio prótico y se obtuvieron clorina y bacterioclorina como productos. También se estudió la reducción de ZnTPP por irradiación, con benzoína en benceno [78], obteniendo los mismos productos reducidos.

Mauzerall llevó a cabo el primer estudio mecanístico de la fotorreducción de porfirinas, al irradiar con luz monocromática a las porfirinas base libre y β -sustituidas, uroporfirina y hematoporfirina, usando EDTA como agente reductor, en medio acuoso y a diferentes valores de pH [60, 80]. El monitoreo del proceso se llevó a cabo por medio de espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica, EPR. Con esta técnica se detectó un radical libre de porfirina, cuyo valor de ΔH obtenido es diferente al de una especie radical anión, que sugirió que el radical tenía un grado de protonación diferente. El estudio cinético de la señal de EPR mostró un decaimiento para un proceso de segundo orden. Por tanto, se propuso el mecanismo de la Fig. 18, en la que la porfirina se excita con un fotón de energía adecuada, reacción 18a; la especie excitada se reduce al abstraer un átomo de hidrógeno del reductor para generar un radical libre, reacción 18b, que dismuta para generar el macrociclo reducido y la porfirina de partida, reacción 18c. A diferencia de los métodos químicos, se obtuvieron porfirinas, que también se reducen hasta porfometenos y porfirinógenos si se permite más tiempo de reacción. Cabe destacar que experimentalmente las porfirinas metaladas son poco reactivas a la irradiación de luz, mientras que las porfirinas base libre son más reactivas a pH más bajos, lo que indica que la protonación mejora su capacidad de reducción [77].

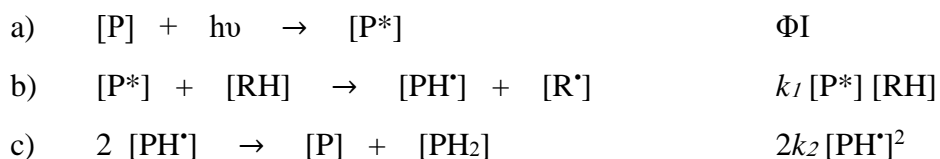


Fig. 18. Esquema de reacciones de la reducción fotoquímica de porfirinas base libre y β -sustituidas en medio acuoso.

En un trabajo independiente, Harel y Manassen llevaron a cabo la irradiación de luz ($\lambda_{\text{excitación}} > 500 \text{ nm}$) sobre la H_2TPP base libre en benceno, utilizando aminas terciarias como agentes reductores [81 – 83]. El monitoreo espectroscópico de absorción UV-visible mostró que el producto obtenido fue la clorina. El comportamiento del radical libre de la H_2TPP se monitoreó por EPR, a través del encendido y apagado de la luz, con periodos crecientes de tiempo en el que se mantiene la fuente de luz apagada (Fig. 19e). Se encontró que el comportamiento cinético del radical es similar al propuesto por Mauzerall, pero encontraron reacciones complementarias al mecanismo propuesto anteriormente. Bajo estas condiciones, se propone que la porfirina se fotoexcita, reacción 19a, y forma un complejo de transferencia de carga con el agente reductor, R-H, reacción 19b. Después de la transferencia de carga, en el mismo complejo se transfiere el protón, y descarta que se extraiga el átomo de hidrógeno. La disociación del complejo forma al radical libre PH_3^* , reacción 19c, que es el análogo del descrito por Mauzerall en la reacción 18b. También se encontró evidencia por EPR y experimentos de fotólisis flash que dos especies radical libre de PH_3^* forman un dímero π - π , que posteriormente se disocia en los radicales libre de partida, o en la clorina y la porfirina original, reacción 19d.

- a) $\text{PH}_2 \rightarrow \text{PH}_2^*$
 b) $\text{PH}_2^* + \text{R-H} \rightarrow [\text{PH}_2^- - \text{R-H}^+]$
 c) $[\text{PH}_2^- - \text{R-H}^+] \rightarrow \text{PH}_3^\bullet + \text{R}^\bullet$
 d) $2 \text{PH}_3^\bullet \rightleftharpoons [\text{PH}_3-\text{PH}_3] \rightarrow \text{PH}_4 + \text{PH}_2$

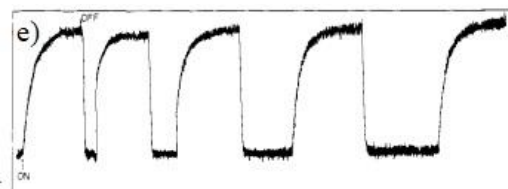
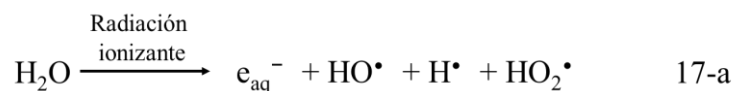


Fig. 19. a) - d) Esquema de reacciones de la reducción fotoquímica de *meso*-tetrafenilporfirina en benceno, utilizando aminas terciarias (R-H) como agente reductor [82]. e) Experimento de monitoreo de la señal de EPR, con la variación de tiempo entre el encendido y apagado de la lámpara que fotoexcita a la porfirina [80].

2.3.4 Reducción de porfirinas inducida por radiación.

Otra forma de provocar la reducción del macrociclo porfirínico es a través de la reacción con especies radicalarias que se generan en el medio por irradiación de rayos gamma [83]. Primero, los rayos gamma provocan la disociación de la molécula de agua en varias especies, tales como H^\bullet , OH^\bullet , HO_2^\bullet , además del electrón solvatado e_{aq}^- , reacción 17-a que, al interaccionar con la porfirina, genera la especie radical anión $\text{MP}^{\bullet-}$, reacción 18-a.



La rapidez de la reacción 18-a tiene el orden de $10^9 - 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Para disminuir este valor, se añade iso-propanol, que reacciona más rápido que la porfirina con los radicales reactivos, lo que genera radicales α -hidroxialquílicos, que es la especie que reacciona con la porfirina, reacción 19-a, con una rapidez del orden de $10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [84].



Las primeras reducciones llevadas a cabo por esta técnica se hicieron sobre el ferricitocromo c en la década de los 70's, obteniendo la reducción del catión hierro Fe^{3+} . Harel y Meyerstein realizaron el primer estudio mecanístico de reducción sobre porfirinas base libre con esta

técnica, utilizando hematoporfirina base libre y metalada con zinc en medio acuoso y alcalino, en presencia de iso-propanol [85]. Para la porfirina base libre PH₂, la irradiación de la disolución con rayos γ provoca la reducción de la porfirina al radical anión PH₃[•], reacción 20a. Esta especie se monitoreó por espectrofotometría UV-visible, y se encontró que el espectro del radical decae con una cinética de segundo orden; sin embargo, en la etapa inicial del decaimiento, el espectro obtenido no corresponde a los compuestos finales de la reacción, por lo que se propuso la formación de un dímero π-π (PH₃)₂, reacción 20b, en lugar de la dismutación directa. La evolución del espectro mostró que se forma otra especie previo a los productos finales, por lo que se propuso una reacción de rearrreglo del dímero en otra estructura (PH₃)₂' , reacción 20c. Finalmente, el espectro cambia al del patrón característico de los productos estables florina PH₄ y porfirina de partida PH₂, reacción 20d. En el caso de la porfirina metalada, el comportamiento espectroscópico del radical anión es similar al de la porfirina base libre, pero los productos finales son la clorina y porfirina.

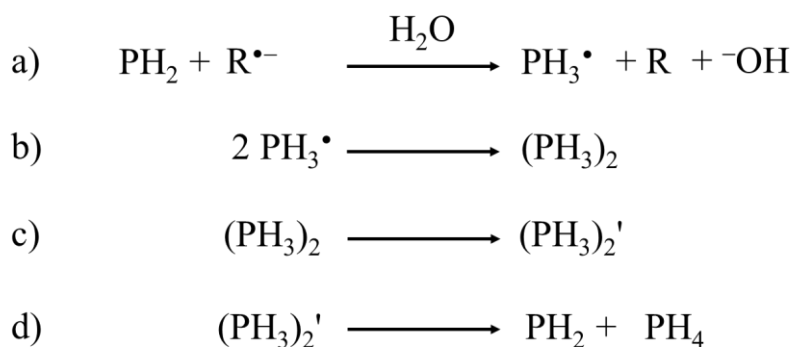


Fig. 20. Esquema de reacciones de la reducción inducida por radiación γ de la hematoporfirina base libre en medio acuoso [85].

2.3.5 Condiciones para obtener florina vs clorina y mecanismo propuesto.

Desde un enfoque histórico, la reducción vía 2 electrones de la porfirina con las técnicas mencionadas (química, electroquímica, fotoquímica y radiólisis) ha rendido dos productos finales: las florinas y las clorinas. Por mucho tiempo no hubo reportes que esclarecieran las condiciones que favorecían la formación de un compuesto sobre el otro, por lo que se llevaron a cabo estudios de reducción de diferentes porfirinas base libre y metaloporfirinas, β- y meso-sustituidas, en medio prótico y aprótico.

Los estudios electroquímicos se realizaron principalmente en medio aprótico, utilizando *meso*-porfirinas, y también se estudiaron algunas β -porfirinas de origen natural que son solubles en medio acuoso. Prácticamente en todos los trabajos se reporta la obtención de la florina como producto principal [67, 68, 70, 71].

En trabajos independientes, tanto Kalyanasundaram, –que estudió la fotorreducción de dos metaloporfirinas de 4-N-metilpiridilporfirinas (Zn^{2+} y Pd^{2+}) en medio acuoso a diferentes valores de pH y en presencia de EDTA [86]– como Hambright y Neta, –que estudiaron la reducción por pulso radiolítico de metaloporfirinas *meso*-sustituidas con fenilos que contienen grupos catiónicos ($-N^+Me_3$) o aniónicos ($-SO_3^-$), que favorecen su solubilidad en medio acuoso [85, 88 – 90]– identificaron factores estructurales y condiciones de acidez que favorecen la formación de un producto sobre el otro.

Ambos estudios mostraron que existe una correlación entre el pH del medio y la obtención de clorina o florina. A pH más alcalino se obtiene mayoritariamente florina, mientras que a pH ácido se obtiene clorina. Con base en estas observaciones, Kalyanasundaram propuso que la fotorreducción de la porfirina tiene dos reacciones paralelas, dependientes de la concentración de H^+ del medio (Fig. 21a). A pH alto, las especies reducidas radical anión y dianión, son relativamente estables en un período corto de tiempo, y a mayores tiempos de reacción, la especie dianión, que es la más básica, es la que se protona en la posición *meso* para formar la florina anión MFH^- . Por otra parte, a pH bajo, con una mayor disponibilidad de H^+ , el radical anión también se protona, generando el radical libre de porfirina, MPH^{\cdot} , que posteriormente dismuta para dar lugar a la clorina MPH_2 y porfirina MP (Fig. 21a). Este esquema de reacción también es similar al propuesto por Hambright y Neta, con el uso de radiación γ (Fig. 21b), con la diferencia de que se propone que la formación de florina o clorina ocurre a través de la generación de dímeros π - π $(P_2)^{2-}$ y $(HP_2)^-$, respectivamente.

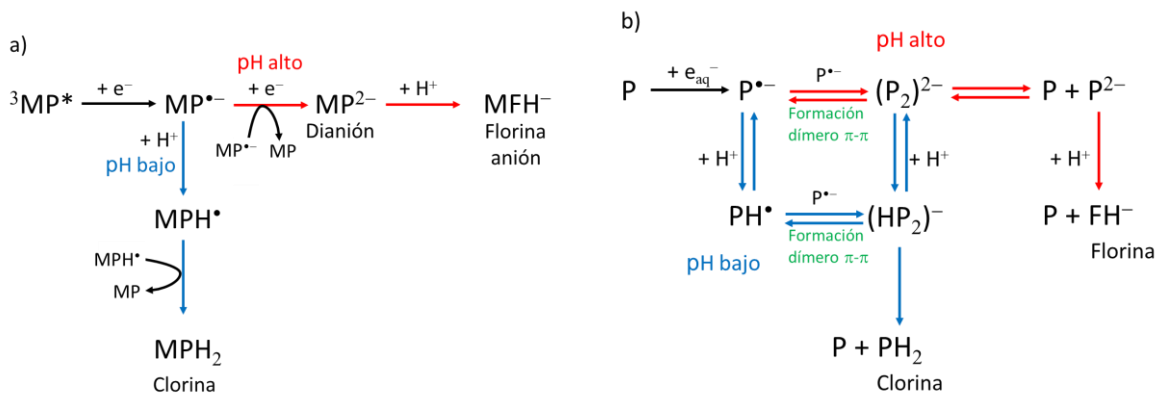


Fig. 21. a) Esquema de reacciones de la reducción fotoinducida las 4-N-metilpiridil porfirinas de zinc y paladio en medio acuoso, utilizando EDTA como agente reductor [86]. b) Esquema de reacciones propuesto por Hambright y Neta, obtenido con el uso de radiólisis γ , en el que se destaca la formación de los dímeros π - π $(\text{P}_2)^{2-}$ y $(\text{HP}_2)^-$.

El sustituyente en la posición *meso*- juega un rol importante en la obtención de clorinas sobre florinas: Los sustituyentes *p*-sulfonilfenilo (TPPS) y *p*-anilinio (TPEA) favorecen la obtención de clorinas, mientras que el sustituyente *p*-(N-metil)-piridilo favorece la obtención de florina. Esto es debido a que la porfirina sustituida con (N-metil)-piridilo estabiliza a las especies reducidas radical anión y dianión, incluso a pH bajo, lo que otorga más tiempo al radical anión para que se convierta completamente al dianión, que posteriormente se protona en la posición *meso*-. Los otros sustituyentes estabilizan en menor grado al radical anión, por lo que se favorece la formación de clorinas.

De igual forma, Kalyanasundaram [86] reportó la formación exclusiva de clorina a partir de la fotorreducción de metaloporfirinas de N-metilpiridilo en pH alcalino y atmósfera de oxígeno. Es notable que se genere este compuesto debido a que, al mismo pH alcalino y en atmósfera inerte, el único compuesto obtenido es la florina, que se oxida a la metaloporfirina de partida si se permite la entrada de oxígeno. Con base en estas observaciones, se propone que, en atmósfera de oxígeno, la florina que se forma inicialmente a pH alcalino debe experimentar un segundo proceso de reducción para formar un macrociclo porfirínico reducido 4 electrones, que no se identificó [86], y que posteriormente se oxida por la presencia de oxígeno, para formar la clorina.

De igual forma, Whitlock y Oester [90] demostraron que la interconversión tautomérica de clorina a florina ocurre al calentar a 103 °C una disolución de clorina con terbutóxido de

potasio en alcohol terbutílico deuterado. Tras monitorear por RMN- ^1H la sustitución de los hidrógenos de la posición β - por deuterios, se propuso que el terbutóxido desprotona una de las posiciones β -, generando una carga negativa en la entidad pirrólica, que se deslocaliza en el macrociclo. En una de las formas resonantes, la carga se queda en la posición *meso*-, que se protona con el H del otro sitio β -, para formar la florina (Fig. 22).

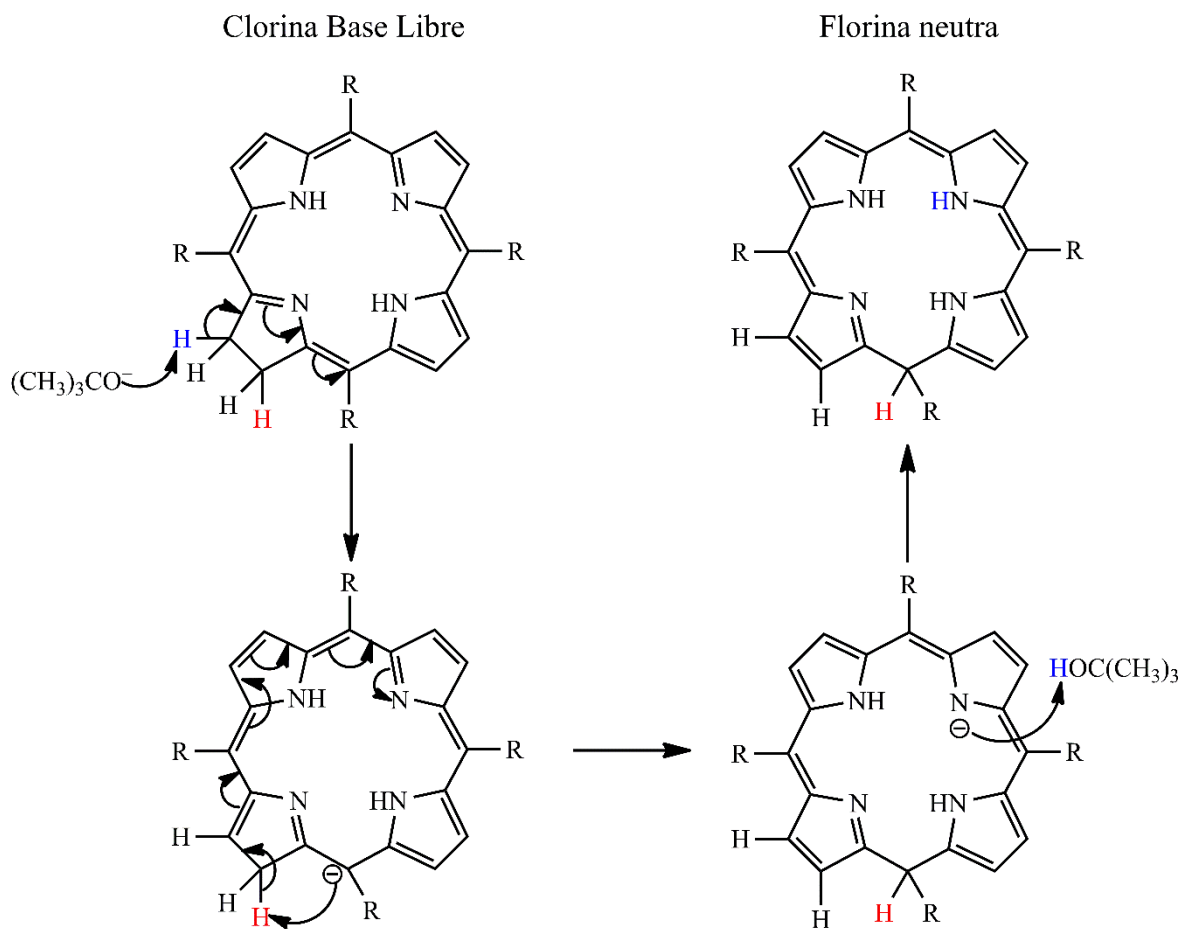


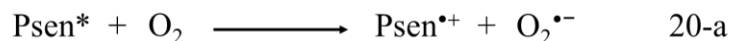
Fig. 22. Esquema de conversión de clorina base libre a florina neutra, catalizado por una base fuerte como el terbutóxido $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$, en la que se observa el tautomerismo protoprótico [46].

2.4 Aplicaciones de porfirinas y macrociclos tetrapirrólicos.

Las porfirinas y macrociclos tetrapirrólicos relacionados son compuestos que han sido ampliamente estudiados con la finalidad de entender su participación en diversos procesos fisicoquímicos que ocurren en la naturaleza. Debido a sus interesantes propiedades redox y capacidad de absorber luz de diferentes longitudes de onda, las porfirinas han demostrado ser útiles en diversas aplicaciones de interés científico y tecnológico que ayudarán a remediar problemas que nos afectan actualmente. A continuación, se describen cuatro de las principales áreas de desarrollo en donde las porfirinas o sus compuestos reducidos juegan un papel primordial.

2.4.1 Terapia fotodinámica.

La terapia fotodinámica es una forma de tratamiento médico no invasivo para el tratamiento de enfermedades cutáneas y cáncer, en la que se generan radicales de oxígeno reactivos a partir de un compuesto fotosensible (Tabla 1) [5, 92]. El tratamiento consiste en irradiar con luz visible o cercana al infrarrojo a un compuesto fotosensible, que se ha suministrado en el área donde se localiza la lesión, con el fin formar el primer estado excitado. A partir de aquí, el estado excitado puede reducir al oxígeno presente en el tejido dañado, lo que genera al anión superóxido, reacción 20-a, que es muy reactivo. Esto destruye a las células cancerígenas, bacterias e incluso virus. El compuesto fotosensible oxidado se puede recuperar con un sustrato reductor. Este mecanismo se denomina tipo I, y el anión $O_2^{\bullet-}$ también puede generar a las especies HO^{\bullet} y H_2O_2 que son muy citotóxicas.



Existe un segundo mecanismo, el tipo II, en el que el compuesto fotosensible excitado transfiere la energía de excitación al O_2 , que se encuentra en el estado basal triplete $^3\Sigma_g$ y que no es dañino, produciendo O_2 en un estado singulete $^1\Delta_g$ muy citotóxico, reacción 21-a (Fig. 23). Se ha encontrado que la formación del oxígeno singulete es la vía principal de reacción, debido a que la interacción de los estados triplete del fotosensibilizador y el oxígeno está permitida por espín, y también mantiene estable al fotosensibilizador, es decir, no es necesario tener un sustrato que lo regenere.

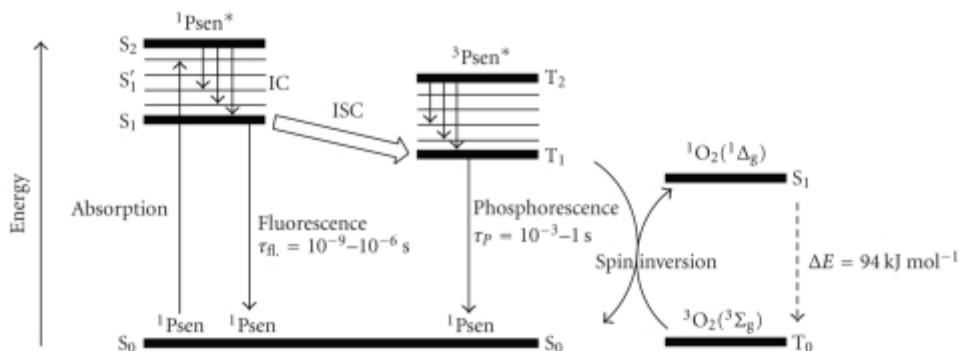
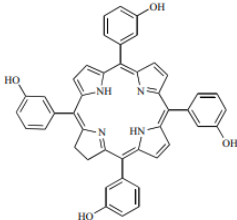
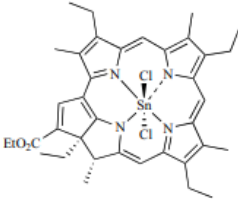
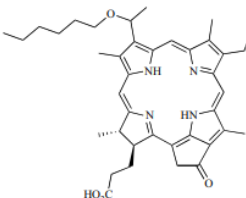
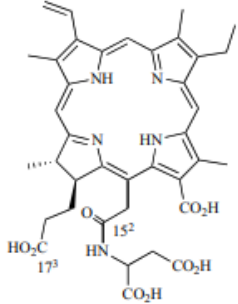


Fig. 23. Diagrama de Jablonski para la transferencia de energía del estado excitado del compuesto fotosensible al O_2 triplete, para la conversión de espín, y generación del O_2 singlete citotóxico [91].

Los compuestos tetrapirrólicos son muy importantes en esta área de investigación, debido a que tienen una banda de absorción en regiones de luz que no son dañinas para la piel o tejido sano, como el visible o incluso el infrarrojo cercano. Además, el tiempo de vida media del estado triplete es largo, con alto rendimiento cuántico (los fotones absorbidos son emitidos eficientemente) y con la suficiente energía para favorecer la formación del oxígeno singlete. Otras ventajas que poseen estos compuestos están relacionadas con su baja toxicidad, rápida eliminación del cuerpo, y que son estables en diferentes condiciones fisiológicas.

Actualmente, existen medicamentos para tratamiento del acné, algunos tumores particulares, y el cuidado de los ojos [47]. La base de estos medicamentos es el macrociclo de clorina, debido a las características de λ y ϵ de la banda de absorción Q_y . En la Tabla 1 se enumeran algunos de ellos.

Tabla 1. Medicamentos comerciales que utilizan clorina como base para uso en terapia fotodinámica [47].

Medicamento	Estructura	λ (nm) / ϵ_{\max} ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	Tratamiento
(clorina) Foscan[®] <i>meta-tetra(hidroxifenil)clorina</i>		652 / 35000	Cáncer de próstata, seno, páncreas.
Purlytin[®] <i>Etil-etiopurpurinato de estaño</i>		664 / 30000	Pruebas Fase I/II para carcinoma de células basales.
Litx[®] o Apoptosin[®] <i>N-aspartil-clorina e6</i>		664 / 40000	Cáncer endobronquial en etapa temprana.
Photochlor <i>2-(1-hexil-oxietil)-2-devinil pirofeoforbide</i>		665 / 47000	Pruebas Fase II para cáncer pulmonar. Pruebas Fase I/II para cáncer en esófago.

2.4.2 Colorantes sensibilizados para celdas solares.

Otro de los posibles usos de los compuestos porfirínicos está relacionado con la transformación de la energía luminosa del sol en energía eléctrica, a partir de una celda solar [93, 94]. Existen varios tipos de construcción de celdas, como las de unión P-N, puntos cuánticos y la de colorantes sensibilizados [94].

Las celdas solares con colorantes sensibilizados consisten en un arreglo de un fotoelectrodo de vidrio ópticamente transparente, recubierto con una capa de material semiconductor como TiO_2 , ZnO y SnO y una capa del colorante fotosensible. El contraelectrodo es una placa de platino o carbón, que están unidos al fotoelectrodo por un circuito externo, y se cierra con un electrolito que no es corrosivo con los electrodos, y tiene la función de ser un mediador rédox, es decir, el electrolito es una mezcla de especies oxidadas y reducidas, como el $\text{I}^- / \text{I}_3^-$ [95] (Fig. 24).

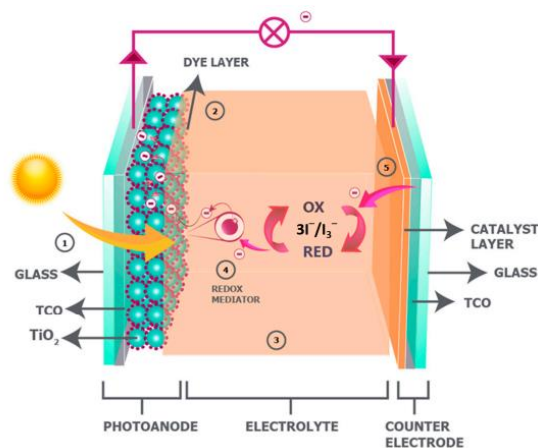


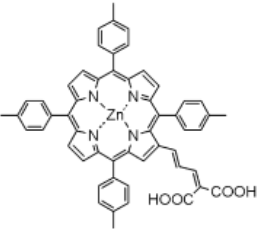
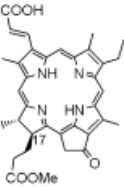
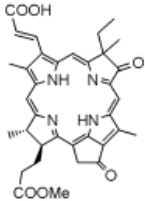
Fig. 24. Esquema que representa la construcción de una celda solar que es activada por un colorante fotosensible [96].

El funcionamiento de la celda consiste en que la luz solar excita un electrón del compuesto fotosensible (Tabla 2), que posee la energía para transferirse a la capa de TiO_2 , y oxida al compuesto fotosensible. El electrón se transporta del material semiconductor al vidrio conductor, y después viaja por el circuito hasta llegar al contraelectrodo, generando trabajo eléctrico en su recorrido. Posteriormente, el contraelectrodo transfiere el electrón al electrolito por medio de la reducción del I_3^- a I^- , que viaja hasta la capa del compuesto fotosensible para regenerarlo.

La primera celda desarrollada con este concepto fue realizada por Grätzel y O'Regan en 1991 [95]. El colorante utilizado fue un complejo de rutenio-polipiridilo, que se optimizó para obtener una eficiencia de conversión de 12 %. Una de las desventajas que tuvieron las primeras celdas de este tipo, es que el colorante absorbía en la región de onda del ultravioleta, por lo que se propusieron colorantes que captaran fotones en la región de la luz visible o cercana al infrarrojo, como los compuestos porfirínicos. Actualmente, la máxima eficiencia

de conversión de luz en energía eléctrica (η) que se obtuvo para celdas solares que utilizan diferentes compuestos porfirínicos se resume en la Tabla 2 [1, 98]. No obstante, la múltiple variedad de sustituyentes que pueden añadirse sobre la periferia del macrociclo permite incrementar la eficiencia. Recientemente, se sintetizaron porfirinas unidas a sustituyentes de fenotiazina, por medio de un puente de enlace π , que sirve para extender la vía de conjugación de la porfirina, con lo que la eficiencia de conversión incrementa a 11.7 %. En presencia de otros colorantes que se complementan para la absorción de luz, se ha alcanzado la eficiencia máxima de 14.2 %.

Tabla 2. Diferentes tipos de macrociclos porfirínicos fotosensibles utilizados en celdas solares, y sus datos de eficiencia de conversión (η) [5].

Porfirina	Clorina	Bacterioclorina
		
$\eta = 7.1 \%$	$\eta = 8.0 \%$	$\eta = 6.2 \%$

2.4.3 Foto y electrocatálisis de la reducción del protón y agua.

Los macrociclos porfirínicos poseen la capacidad de catalizar varias reacciones químicas de interés para la comunidad científica, como la reducción de CO_2 , la oxidación de agua, la arilación de heteroareno y la epoxidación de ciclohexeno. No obstante, una de las reacciones que se consideran de mayor importancia es la reducción de la molécula de agua, o protones, para generar hidrógeno H_2 [98]. Este gas se considera el combustible del futuro por su eficiencia calorífica y su capacidad de no generar desechos contaminantes que contribuyan al calentamiento global. Sin embargo, la reducción del agua tiene un alto costo energético, debido a que se trata de un proceso que no es espontáneo. Entre los catalizadores más importantes para efectuar esta reacción a bajo costo energético se encuentran las porfirinas. A continuación, se detallan dos estrategias de producción de hidrógeno, en las que la porfirina juega un rol importante.

2.4.3.1 Catálisis fotoinducida de reducción del agua.

La forma de aprovechar la energía lumínica del sol es convertirla en energía química, a partir de la absorción de los fotones en el macrociclo porfirínico, y transfiriéndolo al H^+ o agua, para generar H_2 . En 1980, McLendon propuso un sistema de reducción de agua, que consta de un compuesto fotosensible (S), un donador de electrones de sacrificio (D), un catalizador de la reducción del protón (Cat), y en ocasiones un intermediario de transferencia de carga al catalizador. El esquema de la Fig. 25 muestra el funcionamiento de este sistema. Primero se activa la molécula fotosensible por efecto de la irradiación de luz, y se genera el estado excitado S^* . Esta especie transfiere su carga al catalizador, que es capaz de reducir el protón a H_2 . El proceso de transferencia de carga del compuesto excitado S^* al catalizador se favorece con la acción de un mediador rédox (M), que puede oxidar al compuesto fotosensible, y posteriormente transferir la carga al catalizador. Finalmente, el compuesto fotosensible se regenera con la transferencia de carga de un donador de electrones de sacrificio.

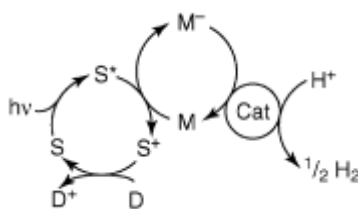


Fig. 25. Esquema propuesto para la fotorreducción de protones, activado por un compuesto fotosensible (S) [98].

Las porfirinas metaladas con zinc han demostrado ser muy eficientes para favorecer este sistema [100, 101], y generalmente utilizan al metilviológeno como intermediario para favorecer la transferencia de carga. También se hicieron estudios de este sistema con porfirinas metaladas con rutenio y estaño [101], con buenos rendimientos. Asimismo, el macrociclo porfirínico base libre ha sido probado en forma de películas delgadas que cubren directamente al catalizador de platino, maximizando el rendimiento de producción de H_2 [103, 104].

2.4.3.2 Catálisis de reducción electroquímica del protón.

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 las porfirinas radical anión $MP^{\bullet-}$, reacción i y dianión MP^{2-} , reacción ii (Fig. 26c). Recientemente, Sirbu y Benniston estudiaron la reducción de la *meso*-tetraferrocenil porfirinas metaladas con Cu(II) y Pd(II) [104] (Fig. 26a) en presencia de ácido, y observaron la formación de florina anión MFH^- (Fig. 26c, reacción iii), en un mecanismo análogo al descrito para la ZnTPP en la Fig. 16. Sin embargo, sus estudios revelaron que, en exceso de ácido trifluoroacético, la corriente del segundo proceso de reducción ($MP^{\bullet-}/MP^{2-}$) 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. Se planteó que, en exceso de ácido, la especie florina MFH^- podría tener una segunda protonación, reacción iv (Fig. 26c), que da lugar a MFH_2 , que es la especie activa para la liberación de H_2 , reacción v (Fig. 26c). 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 MFH^- .

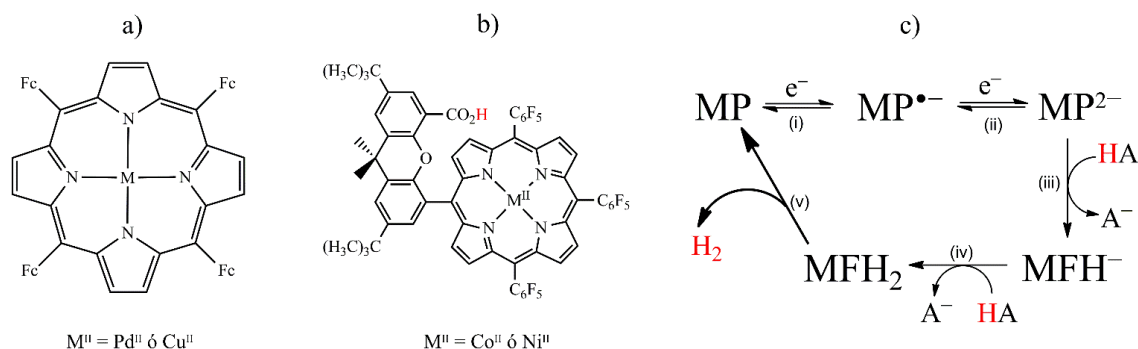


Fig. 26. a) *meso*-tetraferrocenilporfirina. b) Porfirina Hangman. c) Esquema de reacciones propuesto para la generación de hidrógeno, por medio de la protonación de la porfirina dianión MP^{2-} en dos pasos consecutivos para generar la florina anión MFH^- (iii) y MFH_2 (iv), que es la especie que libera H_2 y regenera la porfirina de partida (v) [104].

De manera simultánea, Nocera y *col.* realizaron un estudio voltamperométrico similar, en el que demostraron que la adición de ácido provoca un incremento en la corriente de reducción de porfirinas metaladas con Ni y Co [106, 107]. Las porfirinas utilizadas tienen una estructura

denominada Hangman, que contienen como sustituyente en una de las posiciones *meso*- un grupo xanteno, con un ácido carboxílico que se posiciona estratégicamente para facilitar la protonación del sitio catalítico del macrociclo reducido (Fig. 26b). En el caso de la porfirina de Co, el centro metálico es el sitio reducido, por lo que el grupo carboxílico favorece la formación del hidruro metálico [107]. Por otra parte, en la porfirina de Ni la reducción está centrada en el ligante, y genera la porfirina anión por protonación en la posición *meso*-. El grupo carboxílico se localiza por arriba de este sitio, y su función es acelerar la llegada de protones al sitio *meso*-, para inducir la formación de hidrógeno, debido a la fuerza motriz del macrociclo por recuperar la aromaticidad y regenerar a la porfirina de partida [12]. Una amplia variedad de ejemplos de porfirinas que catalizan la reducción de protones se pueden consultar en los reviews de Cao y col. [108], Hung y col. [3] y Macías y col. [109].

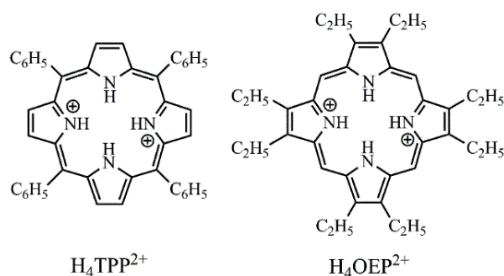
3. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS.

La reducción electroquímica del protón es un proceso muy importante hoy en día, debido a que el hidrógeno es un combustible que no contamina al medio ambiente, por lo que se utiliza con éxito en celdas electroquímicas de combustión. Debido a su extenso sistema π -conjugado y su demostrada habilidad para llevar a cabo múltiples procesos de transferencia de electrones y protones, las porfirinas han sido estudiadas como posibles electrocatalizadores para la reducción de protones. Generalmente se trata de porfirinas coordinadas a metales de transición, tales como Co, Rh y Fe, en las que la reducción y protonación del metal, genera un hidruro metálico, que posteriormente se oxida en fase homogénea liberando hidrógeno.

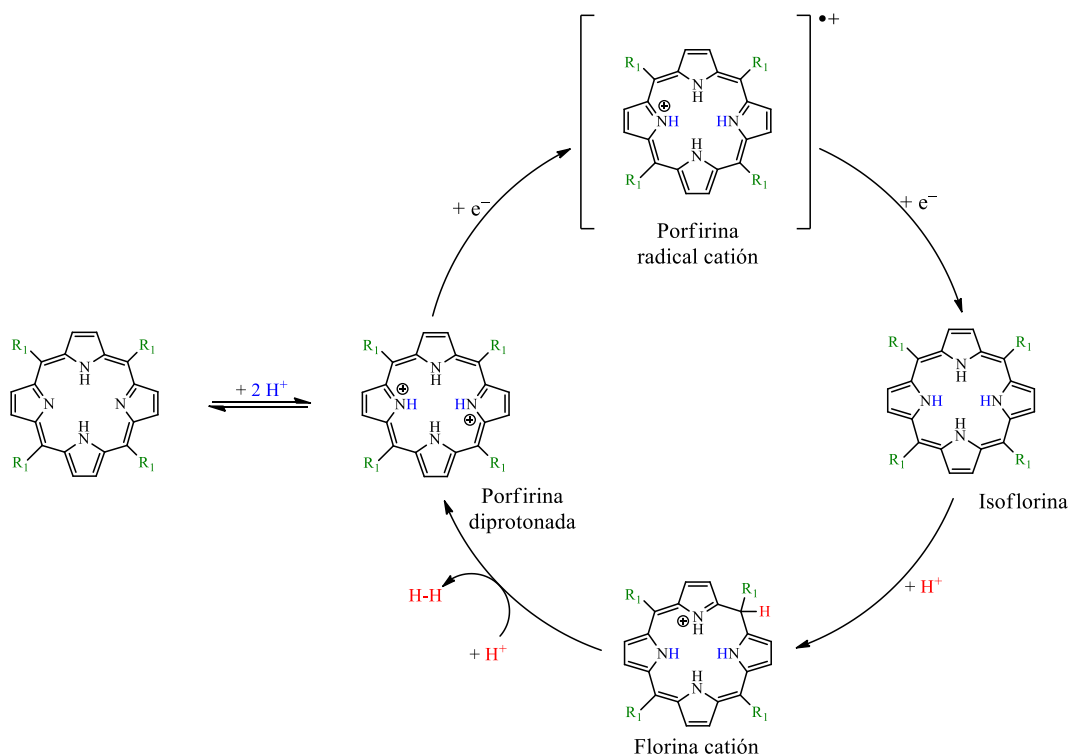
Sin embargo, existen también estudios con porfirinas metaladas con Pd y Ni que proponen que la reducción del centro metálico es seguida por una transferencia interna de electrones hacia el ligante (porfirina), lo que conduce a la protonación del carbono *meso*-, dando lugar a un intermediario denominado florina anión. Basados en cálculos teóricos que sugieren que la protonación del macrociclo es termodinámicamente más favorecida que la del metal, se ha planteado que el enlace $C_{\text{meso}}\text{-H}$ de la florina anión reacciona con los protones libres del medio, de manera similar a los hidruros metálicos, en una reacción que produce H_2 y regenera a la porfirina. En otro estudio reciente por el grupo de Villagrán y *col.* afirman que la electrólisis a potencial controlado de una disolución de *meso*-pentafluorofenilporfirina no metalada en presencia de ácido tósico (TsOH) en THF, conduce a la liberación de hidrógeno gas [71]. En este caso se plantea que la isoflorina (porfirina $2e^-$ reducida) es la especie que libera el hidrógeno, al reaccionar con los protones libres.

Experimentos preliminares del comportamiento voltamperométrico de *meso*-tetrafenilporfirina diprotonada $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ y β -octaetilporfirina diprotonada $\text{H}_4\text{OEP}^{2+}$ (Esquema 2) en presencia de HClO_4 , presentaron rasgos voltamperométricos muy similares a los reportados en la literatura para las porfirinas que catalizan la liberación de hidrógeno. Basados en esto se planteó la hipótesis que este comportamiento podría estar relacionado con un mecanismo catalítico de liberación de H_2 , para el que se propuso un mecanismo análogo al descrito para porfirinas metaladas con metales electroinactivos, en donde la especie florina catión, formada por reducción y protonación de la porfirina diprotonada, es el intermediario

clave a partir del cual se libera el hidrógeno, regenerando la porfirina diprotonada de partida para cerrar el ciclo catalítico (Esquema 3). Así, el objetivo del trabajo se enfocó en tratar de obtener evidencias experimentales que apoyen la formación de las diferentes especies propuestas en el mecanismo de catalítico; y en caso de comprobar otro tipo de especies, proponer un mecanismo de reacción que explique su formación y el comportamiento voltamperométrico.



Esquema 2. Estructura química de la *meso*-tetrafenilporfirina diprotonada H_4TPP^{2+} y la β -octaetilporfirina diprotonada H_4OEP^{2+} .



Esquema 3. Hipótesis mecanística para la electroreducción de H_4TPP^{2+} ($R_1 = -C_6H_5$) y H_4OEP^{2+} ($R_1 = -H$) en medio aprótico y presencia de una fuente de protones. Por claridad y para hacer el esquema más general se omiten los sustituyentes de las posiciones β .

4. SECCIÓN EXPERIMENTAL.

4.1 Reactivos y disolventes.

La *meso*-tetrafenilporfirina (H₂TPP, 99 %, Sigma Aldrich), la β -octaetilporfirina (H₂OEP, 97 %, Sigma Aldrich) y el ferroceno (Fc 98 %, Sigma Aldrich) se utilizaron sin previa purificación. El ácido perclórico (HClO₄, 69.0 – 72.0 % en agua, Sigma Aldrich) se estandarizó con carbonato de sodio (Na₂CO₃ \geq 99.5 %, Sigma Aldrich); obteniendo una concentración de 11.5 M, equivalente a 69.4 % de pureza.

El disolvente utilizado para el trabajo electroquímico fue benzonitrilo (PhCN, 99.9 %, Merck y Acros). Los reactivos que se utilizaron para purificarlo fueron HCl concentrado (37 %, Sigma Aldrich), carbonato de potasio (K₂CO₃, 99 %, Sigma Aldrich), cloruro de calcio (CaCl₂, 99 % Sigma Aldrich) y pentóxido de fósforo (P₂O₅, 99 % Sigma Aldrich).

El electrolito soporte utilizado fue perclorato de tetrabutilamonio (Bu₄NClO₄ > 99 %, grado electroquímico, Sigma Aldrich) secado a 70 °C en estufa a vacío por toda la noche. Para pulir la superficie del electrodo de trabajo se usó γ -alúmina Micropolish 0.05 μ m marca Buehler.

Para construir el electrodo de referencia se utilizaron nitrato de plata (AgNO₃, 99 % Sigma Aldrich), Bu₄NClO₄, y acetonitrilo anhidro (MeCN 99.8 %, Sigma Aldrich). Se empleó Ar de ultra alta pureza (99.999 % mínimo, Praxair) 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 Metodología para purificación del benzonitrilo, PhCN.

Debido a que el benzonitrilo comercial contiene una impureza electroactiva que interfería en la ventana electroquímica de trabajo, previamente se lavó por agitación con una disolución acuosa de HCl al 15 %, por un periodo de 6 horas. La fase acuosa ácida se separó utilizando un embudo de separación. Para eliminar cualquier residuo ácido del benzonitrilo, se adicionó Na₂CO₃ manteniendo en agitación por una hora. Posteriormente el sólido de Na₂CO₃ se separó por decantación, y el disolvente se dejó en agitación con CaCl₂ anhidro durante la noche. Al día siguiente se eliminó el CaCl₂ por filtración rápida, y se destiló a presión

reducida (39 mbar, 79 °C), con P₂O₅ como desecante. El destilado se almacenó en un recipiente con malla molecular (4 Å, Sigma Aldrich) y atmósfera de argón (Ar).

4.3 Equipo

Los experimentos de voltamperometría cíclica se realizaron con un potenciostato Autolab PGSTAT302N, mientras que los experimentos de coulombimetría a potencial controlado se realizaron con un potenciostato Autolab PGSTAT100. Ambos equipos fueron controlados por el software GPES versión 4.9. Los experimentos de espectroelectroquímica con monitoreo por espectroscopia UV-visible *in situ* se llevaron a cabo con el potenciostato BASi Epsilon, que se acopló al espectrofotómetro UV-visible Agilent 8453. Asimismo, se utilizó este espectrofotómetro para monitorear el patrón espectral UV-visible de las especies presentes en las disoluciones provenientes de la coulombimetría.

4.4 Metodología.

4.4.1 Voltamperometría cíclica.

Las curvas voltamperométricas se obtuvieron en una celda enchaquetada con arreglo de tres electrodos (Fig. 24). Como electrodo de trabajo (E_T), en la mayor parte de los experimentos, se utilizó un disco de carbón vítreo BASi de área nominal de 0.071 cm² (diámetro de 3 mm); y eventualmente también un disco de carbón de 0.008 cm² (diámetro de 1 mm). Como electrodo auxiliar (E_{aux}) se trabajó con un alambre de platino (Pt) y como electrodo de referencia (E_{ref}) un electrodo de Ag/AgNO₃, constituido por un alambre de plata, sumergido en una disolución de AgNO₃ 0.01 M - Bu₄NClO₄ 0.1 M en MeCN, la cual se encuentra dentro de 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, que igualmente está sellado por una punta Vycor, en el cual se coloca la disolución del electrolito soporte. Se eliminó el oxígeno contenido en la disolución por medio del burbujeo con Ar por 15 minutos. La temperatura de trabajo se fijó mediante un recirculador Termo Scientific modelo Nestlab RTE 7 a 25 °C. Al final de cada experimento se registró el voltamperograma de ferroceno, que se utilizó como referencia y todos los potenciales en este trabajo se reportan respecto al potencial del par ferricinio/ ferroceno, Fc⁺/Fc.

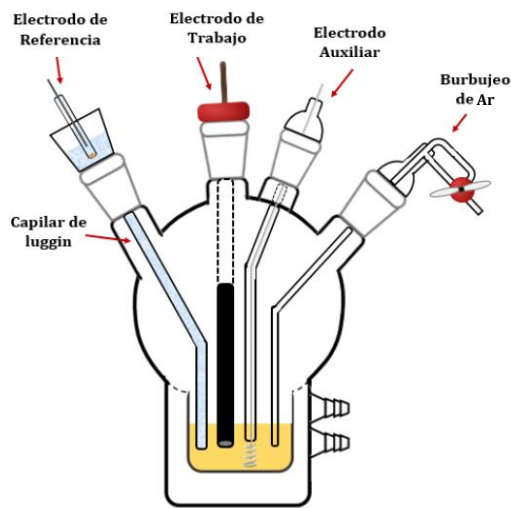


Fig. 27. Esquema de la celda electroquímica con el arreglo de tres electrodos usado en los experimentos de voltamperometría cíclica [110].

4.4.2 Simulación digital.

Para la obtención de parámetros termodinámicos y cinéticos de las reacciones de reducción de la porfirina diprotonada por medio de simulación digital, se obtuvieron curvas voltamperométricas en dirección negativa, abarcando los dos procesos electroquímicos del compuesto, a diferentes velocidades de barrido y en tres concentraciones diferentes. Se eliminó la corriente capacitiva de todas las curvas voltamperométricas a analizar, por medio de la sustracción con el voltamperograma del medio electrolítico, obtenido a las mismas condiciones que el voltamperograma del analito. Los voltamperogramas se obtuvieron con compensación del 60 % de la resistencia total del medio electrolítico. El remanente se aplicó durante la simulación. Se realizó el ajuste de parámetros electroquímicos, como el potencial estándar (E°), la constante heterogénea de transferencia electrónica (k_s) y el coeficiente de transferencia electrónica (α) en las curvas teóricas por medio del programa de simulación DigiElch 4.0.

El área efectiva del electrodo con área nominal de 0.071 cm^2 se obtuvo mediante simulación digital de voltamperogramas cíclicos experimentales de ferroceno (Fc), a velocidades entre 0.1 Vs^{-1} y 10 Vs^{-1} en medio electrolítico de Bu_4NClO_4 0.1 M en MeCN, utilizando el método

de Macías y Evans [111]. Se utilizó MeCN debido a que los parámetros electroquímicos del Fc (E° , k_s , coeficiente de difusión D) han sido determinados principalmente en este disolvente. El área efectiva obtenida fue de 0.0718 cm^2 . Asimismo, la resistencia óhmica de la celda electroquímica, con el medio electrolítico de Bu_4NClO_4 0.1 M en PhCN, se encontró por medio de la simulación digital de curvas voltamperométricas de Fc a diferentes concentraciones y velocidades de barrido. Se encontró un valor de 850Ω .

4.4.3 Coulombimetría a potencial controlado.

La coulombimetría a potencial controlado se realizó en una celda electroquímica sin encaquetar (Fig. 25), en donde el E_T fue una tela de carbón poroso de amplia superficie (aprox. 2 cm^2) y se utilizó el mismo E_{ref} descrito para la voltamperometría cíclica. El E_{aux} de Pt, de mayor área que el electrodo de trabajo, se colocó en un compartimiento diferente conteniendo una disolución de Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN sin porfirina, y comunicado con la disolución de porfirina a través de un vidrio poroso. Para monitorear el comportamiento voltamperométrico de la disolución, previa y posteriormente al experimento, se adaptó también un electrodo de disco de carbón vítreo BASi de área nominal de 0.071 cm^2 (diámetro de 3 mm). Todas las disoluciones se monitorearon también mediante espectroscopia de absorción UV-visible a temperatura ambiente en una celda de cuarzo con paso óptico de 1 mm . La temperatura de trabajo fue la del ambiente (18 a $25 \text{ }^\circ\text{C}$).

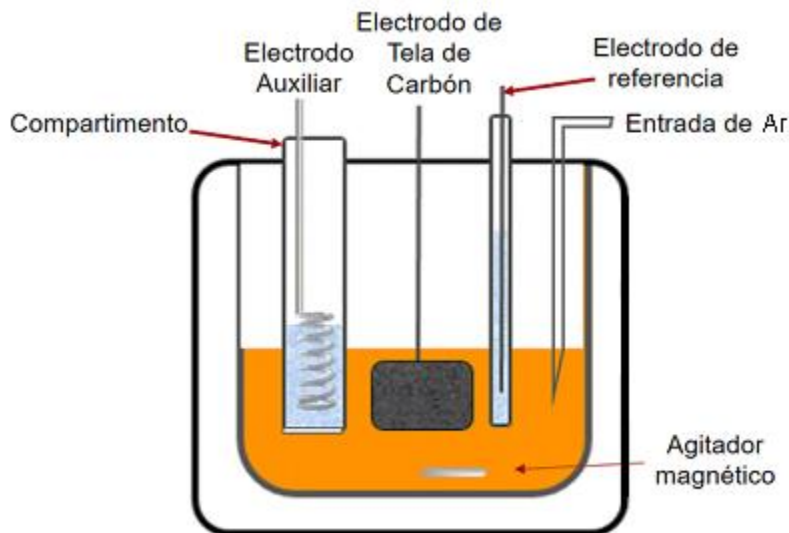


Fig. 28. Esquema de la celda electroquímica utilizada para los experimentos de coulombimetría a potencial controlado, con el electrodo auxiliar en un compartimento separado [110].

4.4.4 Espectroelectroquímica acoplada a espectroscopia de absorción UV-visible.

Para la caracterización espectroelectroquímica se empleó una celda espectroelectroquímica de cuarzo con arreglo de tres electrodos y paso óptico de 0.5 mm (Fig. 26), marca BASi; una malla de oro (0.5×0.7 cm) ópticamente transparente como electrodo de trabajo, un alambre de Pt como contraelectrodo y el electrodo de referencia consistió en el sistema Ag/AgNO₃ descrito anteriormente para la voltamperometría cíclica.

Los experimentos de espectroelectroquímica se realizaron a temperatura ambiente (18 a 25 °C) en el medio electrolítico Bu₄NClO₄ 0.1 M/PhCN. Primero se revisó el comportamiento voltamperométrico de la porfirina utilizando el arreglo de la celda espectroelectroquímica. Se realizaron dos tipos de experimentos, barrido voltamperométrico y coulombimetría a potencial controlado, ambos con determinación simultánea de espectros de absorción UV-vis. Para los experimentos voltamperométricos se trabajó a una velocidad de barrido de 0.02 V s⁻¹. El potencial de trabajo para los experimentos de coulombimetría se seleccionó a partir del voltamperograma obtenido en la celda espectroelectroquímica. El potencial se mantuvo durante 600 segundos y, de manera simultánea, se registraron espectros de absorción en el intervalo de 300 a 1000 nm cada 0.5 segundos.

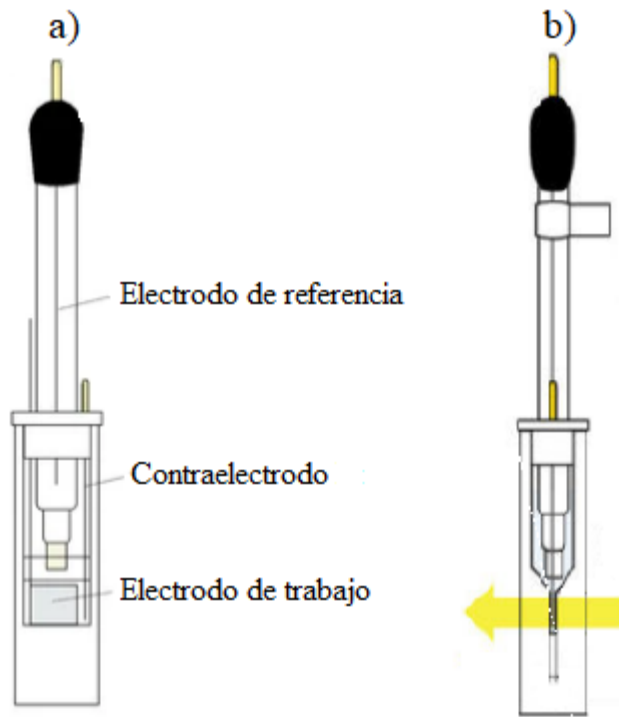


Fig. 29. Esquema de la celda para experimentos de espectroelectroquímica con la malla de oro como electrodo de trabajo, alambre de Pt como contraelectrodo, y electrodo de referencia de Ag/ AgNO₃. a) vista frontal y b) vista lateral que muestra el arreglo donde se ubica la malla de oro, así como el haz de fotones (flecha amarilla) que lo atraviesa [112].

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

El estudio realizado en este trabajo se centró en los dos compuestos más representativos de las porfirinas: la *meso*-tetrafenilporfirina diprotonada H_4TPP^{2+} y la β -octaetilporfirina diprotonada H_4OEP^{2+} . Ambos compuestos fueron obtenidos a partir de la protonación cuantitativa de sus respectivas porfirinas base libre H_2TPP y H_2OEP , con la adición de 2.0 equivalentes de $HClO_4$. Debido a que los compuestos principales de estudio son H_4TPP^{2+} y H_4OEP^{2+} , el monitoreo espectroscópico y voltamperométrico de la adición de ácido a cada porfirina H_2TPP y H_2OEP se describe brevemente en los Anexos A.1 y A.2.

La descripción de los resultados del trabajo comienza con la H_4TPP^{2+} , debido a que es la que se estudió a mayor profundidad y se cuenta con mayor número de evidencias experimentales que apoyan los mecanismos propuestos.

5.1 Estudio mecanístico de la electroreducción de H_4TPP^{2+} .

5.1.1 Caracterización voltamperométrica de H_4TPP^{2+} en ausencia y presencia de $HClO_4$.

El barrido voltamperométrico en dirección negativa de H_4TPP^{2+} muestra dos señales de reducción I_c y II_c , que se encuentran parcialmente traslapadas (Fig. 30a, línea sólida). Al invertir el barrido justo después de II_c , se observaron dos picos de oxidación acoplados, I_a y II_a , lo cual indica que las especies reducidas son estables en la escala de tiempo de voltamperometría. Por tanto, se propuso que la H_4TPP^{2+} se reduce electroquímicamente por medio de dos transferencias monoelectrónicas consecutivas reversibles, para generar la porfirina radical catión $H_4TPP^{\bullet+}$ y la isoflorina H_4TPP , reacciones 1 y 2; la isoflorina es un compuesto reducido $2 e^-$ que posee la vía de conjugación en la periferia del macrociclo tetrapirrólico (Esquema 4a).



Utilizando las reacciones 1 y 2 se realizó el estudio de simulación digital para curvas de reducción de H_4TPP^{2+} obtenidas a velocidades de barrido entre $0.1 - 5.0 \text{ V s}^{-1}$. Ejemplos

representativos del ajuste obtenido, así como los valores que mejor se adecuaron para todos los voltamperogramas experimentales se indican en la Fig. 30 (círculos). Nótese que en el barrido inverso a 0.1 V s^{-1} , la corriente del voltamperograma experimental es ligeramente menor que la obtenida en la simulación, lo que sugiere que H_4TPP se somete a reacciones químicas acopladas.

También se llevó a cabo la caracterización del patrón espectral por espectroelectroquímica, en este caso voltamperometría acoplada a espectroscopia UV-visible *in situ*. Se encontró que, al llevar a cabo un barrido catódico a 0.02 V s^{-1} (Fig. 30b), apareció una banda en 859 nm , que se atribuyó a la presencia de isoflorina H_4TPP (Fig. 30c), que es estable únicamente en la escala de tiempo de la voltamperometría, como se confirmó por medio de la coulombimetría a potencial del pico IIc (Fig. S3, Anexo A.3). Por otra parte, debido a la pequeña diferencia de 100 mV entre los picos Ic y IIc, no se logró detectar el patrón espectral del radical catión $\text{H}_4\text{TPP}^{\bullet+}$.

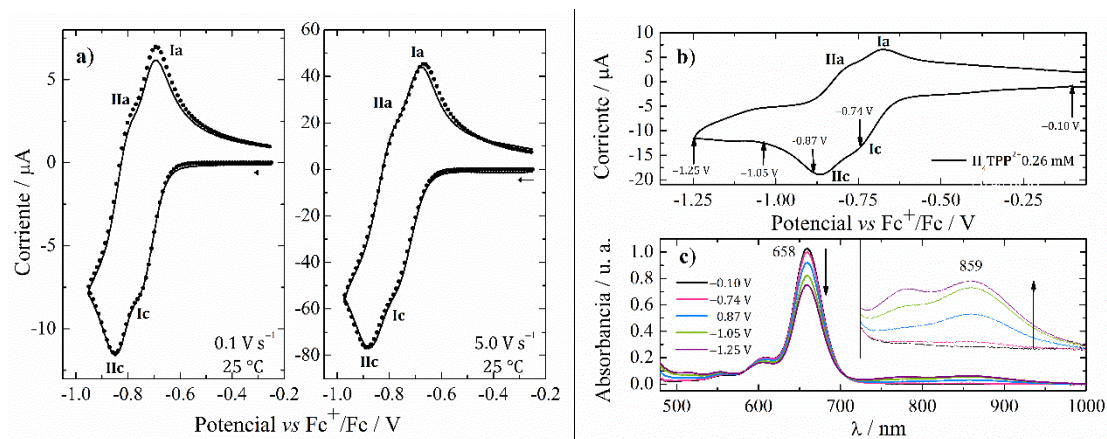
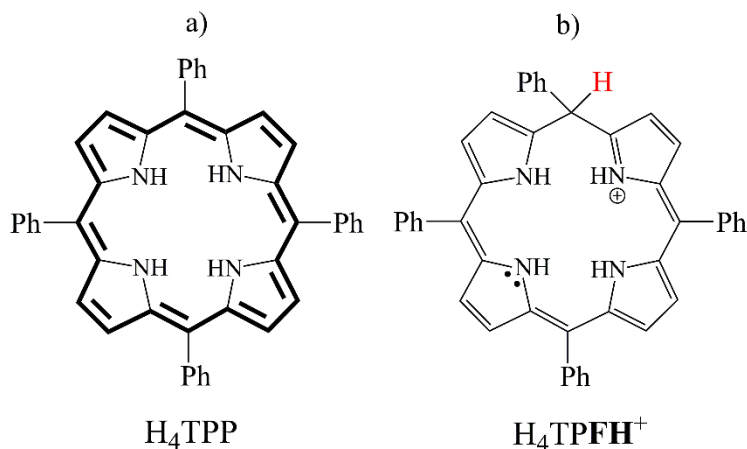


Fig. 30. a) Voltamperogramas cíclicos de la disolución de $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ 0.73 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M /PhCN en dirección negativa (línea sólida). Simulación basada en las reacciones 1 y 2 con $E^{\circ}_1 = -0.72 \text{ V}$, $E^{\circ}_2 = -0.82 \text{ V}$ y $k_{s,2} = k_{s,3} = 0.04 \text{ cm s}^{-1}$, $\alpha = 0.5$, y $D = 2.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (círculos). b) Barrido voltamperométrico de $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ 0.26 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M /PhCN, realizado en la celda espectroelectroquímica con E_T de malla de oro, a 0.02 V s^{-1} . c) Espectros de absorción UV-visible obtenidos durante la reducción de $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ 0.26 mM, a los potenciales marcados con flecha en el voltamperograma de la gráfica (b).



Esquema 4. Estructura química de las especies $2e^-$ reducidas: a) isoflorina H_4TPP y b) florina catión H_4TPFH^+ . El hidrógeno en rojo indica la posición *meso*-protonada en H_4TPFH^+ , y en negrita se resalta el sistema π -conjugado de la isoflorina.

El monitoreo del comportamiento voltamperométrico de $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ con la adición de 0.5 y 1.0 equivalentes de HClO_4 muestra que los picos de oxidación acoplados Ia y IIa experimentan una notable disminución de corriente, lo que indica que hay una pérdida de reversibilidad de los procesos Ic/Ia y IIc/IIa (Fig. 31a), lo que sugiere que la isoflorina H_4TPP electrogenerada no es estable en presencia de ácido. Igualmente, al extender la ventana de barrido a potenciales más negativos, surge la señal de reducción IIIc' en -1.14 V (Fig. 31b), y al invertir el barrido justo después de este pico, se observa un pico de oxidación acoplado IIIa' en -1.09 V. Además, la continuación del barrido en dirección anódica exhibe la aparición de una señal de oxidación Va' alrededor de 0.09 V (Fig. 31b). Estas nuevas señales manifiestan que, en la escala de tiempo de la voltamperometría y en presencia de ácido, la isoflorina H_4TPP reacciona con los protones libres disponibles, formando una especie denominada florina catión H_4TPFH^+ , reacción 3, que es un macrociclo porfirínico reducido 2 electrones, y protonado en un carbono de la posición *meso*- (Esquema 4b). Los procesos de reducción reversible IIIc'/IIIa' y oxidación irreversible Va', atribuidos a la florina H_4TPFH^+ electrogenerada sobre superficie del electrodo, se detallarán en la sección 5.1.3.



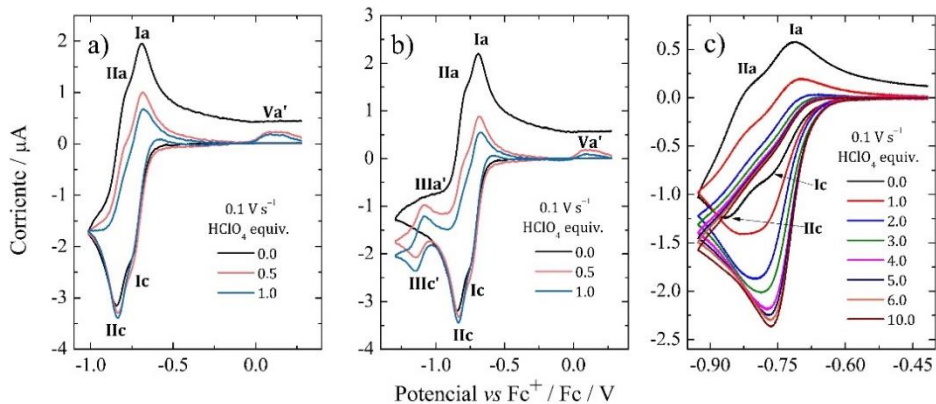


Fig. 31. Voltamperogramas cíclicos de la disolución de $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ 0.25 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN con diferentes cantidades de HClO_4 con: a) $E_\lambda = -1.02$ V y b) $E_\lambda = -1.33$ V. c) Voltamperogramas cíclicos de $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ 0.75 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN (línea negra), con la adición de 1.0 a 10.0 equivalentes de HClO_4 ($E_\lambda = -0.93$ V). Se utilizó un electrodo de carbón vítreo con diámetro de 3 mm para a) y b), y de 1 mm para c).

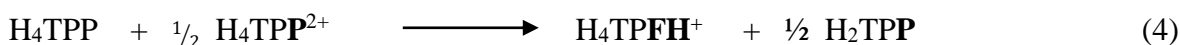
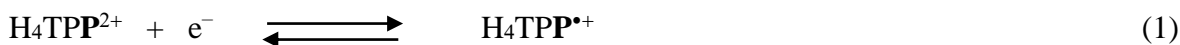
En la Fig. 31c se muestra que, al añadir cantidades mayores a 1.0 equivalentes de HClO_4 a la disolución de $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$, la corriente de las señales Ic y IIc incrementa notablemente, y ambos procesos se traslapan en uno solo, denominado Ic-IIc, que se desplaza ligeramente a potenciales menos negativos, y muy cercano al potencial del primer proceso de reducción de $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$; simultáneamente, hay una importante pérdida de la reversibilidad, como se manifiesta por el decremento gradual en la corriente de los procesos Ia y IIa. Esta observación sugiere que se efectúan otros procesos de reducción electroquímica que ocurren después de las reacciones 1, 2 y 3, y que son favorecidos con la adición de cantidades mayores a 1 equivalente de ácido.

Por tanto, nos propusimos investigar si el comportamiento voltamperométrico de la Fig. 31c podría estar relacionado con reacciones de tipo catalítico análogos a los descritos para la electroreducción de protones catalizada por porfirinas metaladas con Ni^{2+} y Pd^{2+} que tienen sustituyentes tipo Hangman [12] o ferrocenilo [104] en posición *meso*-, en los que se propone liberación de H_2 con regeneración de la porfirina de partida. Aunque también existe la posibilidad de que el incremento de corriente se atribuya a otros procesos de electroreducción desconocidos hasta el momento.

5.1.2. *Electrorreducción de H₄TPP²⁺ en ausencia y presencia de 1 equivalente de HClO₄. Obtención de H₄TPFH⁺.*

Con el fin de obtener y caracterizar las especies reducidas, se efectuó la coulombimetría de H₄TPP²⁺, en ausencia de HClO₄, a potencial ligeramente superior al del pico IIc, en -0.89 V, por 50 minutos. Se obtuvo una carga correspondiente 1.4 electrones (promedio de 3 experimentos) y el color de la disolución cambió de verde bandera característico de la disolución de H₄TPP²⁺ a verde olivo. El voltamperograma catódico de la disolución electroreducida muestra la desaparición de los picos Ic y IIc (Fig. 32a, línea verde), lo que evidenció que la porfirina diprotonada se consumió por completo. Además, el barrido en dirección positiva no exhibe el pico de oxidación IIa (Fig. 32a, línea azul), lo que demuestra la ausencia de isoflorina H₄TPP en la disolución. Esto indica que H₄TPP no es estable a la escala de tiempo del experimento, incluso en ausencia de HClO₄.

El barrido catódico muestra también la aparición de una señal IIIc' en -1.14 V (Fig. 32a, línea verde); y en el barrido anódico se observa una señal de oxidación Va' en 0.08 V. Por otra parte, el espectro de absorción de la disolución reducida reveló la aparición de una banda en 773 nm que, de acuerdo a la literatura [34], se atribuye a la florina catión H₄TPFH⁺. Además de esta banda, surgen las bandas Q de porfirina base libre H₂TPP (Fig. 32c, línea azul). Con base en esto, los picos IIIc' y Va' se atribuyeron respectivamente a procesos de reducción y oxidación de H₄TPFH⁺ (más detalles en la Sección 5.1.3). Debido a que durante la electroreducción no había protones libres en el medio, se propuso que la florina catión proviene de una reacción de autoprotonación entre la isoflorina H₄TPP y la H₄TPP²⁺ de partida, reacción 4, en la que se forma también una fracción de porfirina base libre H₂TPP. La suma de las reacciones 1, 2 y 4 dan como resultado la reacción global 5, la cual obtiene el número de electrones teórico de 4/3 e⁻ ó 1.33 e⁻, que concuerda con la carga obtenida experimentalmente de 1.4 e⁻.



Para suprimir la reacción de autoprotonación 4, y obtener únicamente la florina H_4TPFH^+ , se efectuó una coulombimetría de $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ en presencia de 1.0 equivalente de HClO_4 en -0.89 V (línea rosa, Fig. 32b). Al término de la coulombimetría se obtuvo una carga equivalente a 2.1 electrones/ $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$. El monitoreo voltamperométrico registró la aparición de las señales IIIc' (Fig. 32b, línea verde), y Va' (Fig. 32b, línea azul), además de la banda espectral en 773 nm (Fig. 32c, línea verde), que se atribuyeron a H_4TPFH^+ electrogenerada. La ausencia de picos voltamperométricos y bandas espectrales de la H_2TPP proveen evidencia de que se efectuó la reacción 3, en la que se sustituye a $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ como la fuente de protones por el equivalente extra de HClO_4 , y la suma de las reacciones 1, 2 y 3 dan como resultado la reacción global 6, que obtiene $2 e^-$ como carga total, que concuerda con la carga obtenida experimentalmente.

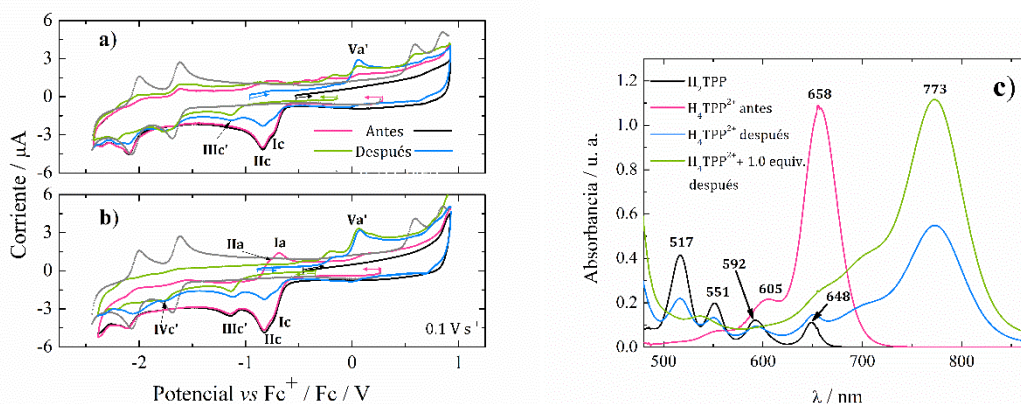
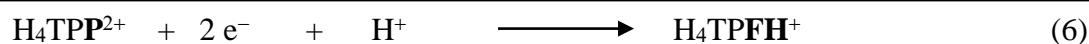
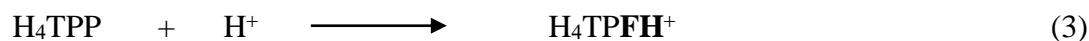


Fig. 32. Voltamperogramas cíclicos de la disolución de: a) $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ y b) $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ + 1 equivalente de HClO_4 en Bu_4NClO_4 0.1 M /PhCN, antes y después de la electroreducción exhaustiva en $E = -0.89$ V (pico IIc). Voltamperogramas cíclicos de H_2TPP (línea gris punteada) se incluyen para comparación. c) Espectros de absorción de las disoluciones (a) y (b), espectro de H_2TPP (curva negra). No se observan bandas adicionales en la región de 850 – 1000 nm.

5.1.3 Caracterización voltamperométrica de H_4TPFH^+ .

Con el propósito de entender el mecanismo de reacción responsable del incremento de corriente del pico Ic-IIc de H_4TPP^{2+} observado en la Fig. 31c, se estudió el comportamiento voltamperométrico de la disolución de H_4TPFH^+ obtenida en la coulombimetría de H_4TPP^{2+} + 1.0 equivalente de $HClO_4$.

El barrido catódico evidenció la existencia de dos procesos de reducción monoelectrónicos, en $E_{1/2} = -1.12$ V (IIIc'/IIIa') y $E_{pc} = -1.78$ V (IVc') (Fig. 33a). El primer proceso es reversible y se ha atribuido a la formación florina radical neutro H_4TPFH^{\bullet} [38, 112, 113]; y el segundo es de naturaleza irreversible, y se puede atribuir a la reducción del radical H_4TPFH^{\bullet} , para dar florina anión H_4TPFH^- , reacciones 7 y 8, respectivamente. La irreversibilidad del segundo proceso sugiere que la especie H_4TPFH^- se consume en alguna reacción química subsecuente.



Por otra parte, el barrido en dirección positiva muestra el pico Va' en 0.12 V, que tiene también un pequeño hombro en 0.19 V (VIa'); al invertir la dirección del barrido no se observan señales de reducción acopladas a estos procesos. Sin embargo, cuando el barrido se extiende a potenciales negativos aparecen las señales Ic/Ia y IIc/IIa, correspondientes a la reducción de H_4TPP^{2+} (curva roja, Fig. 33b). Esto indica que la oxidación de H_4TPFH^+ en los procesos Va' y VIa' regenera la porfirina diprotonada, en una reacción que involucra la pérdida de 2 electrones y un protón, reacción 9, lo cual se demostró también mediante experimentos de coulombimetría [38] (Sección 5.1.4). Asimismo, al extender el barrido anódico más allá del pico VIa' (curva negra, Fig. 33b), aparece el pico de oxidación VIIa en 1.10 V, que se atribuye a la oxidación electroquímica de la porfirina H_4TPP^{2+} , que se obtiene en la superficie del electrodo por la reacción 9. Esto se confirmó al compararse el pico VIIa con el barrido anódico de una disolución que contiene H_4TPP^{2+} (barrido azul punteado de la Fig. 33b).

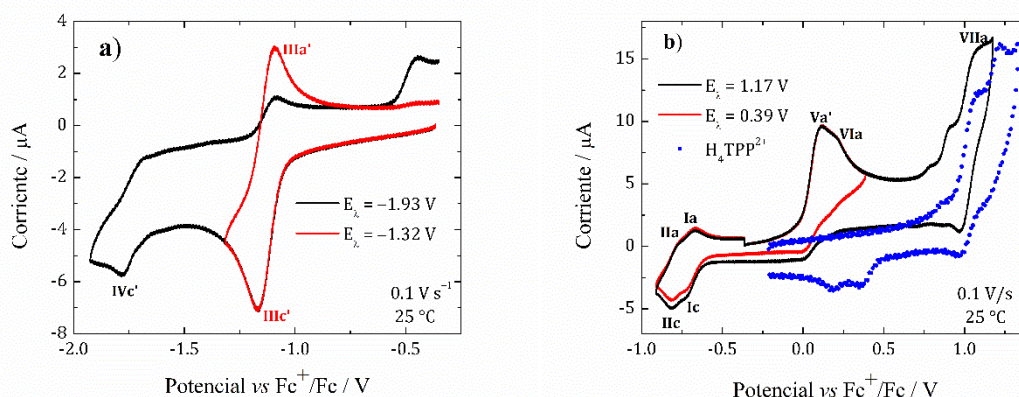
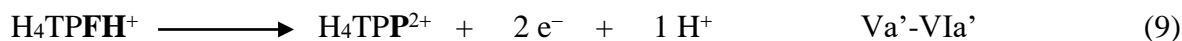


Fig. 33. Voltamperogramas cíclicos de la disolución de H_4TPFH^+ 0.74 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M /PhCN, en dirección negativa (a) y en dirección positiva (b). Para comparación se superpone el voltamperograma anódico de $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ (línea azul punteada).

5.1.4 Regeneración de $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ por electrooxidación de H_4TPFH^+ .

Con el propósito de demostrar que los picos de oxidación Va' y VIa' de la florina H_4TPFH^+ efectivamente corresponden a la reacción 9, se llevó a cabo la electrooxidación exhaustiva de una disolución de H_4TPFH^+ aplicando un potencial controlado de $E = 0.14$ V (pico Va' de la curva negra en Fig. 35b). Al término del experimento, se observó que el color de la disolución cambió de verde olivo al verde bandera característico de la $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ (Fig. 34b y 34c); obteniéndose una carga equivalente a 2e^- . El espectro de absorción UV-visible y el barrido anódico de la disolución electrolizada manifiestan la desaparición de la banda en 773 nm (línea roja, Fig. 34a) y de los procesos de oxidación Va' y VIa' (línea roja, Fig. 35b), lo que demuestra que la H_4TPFH^+ se consumió por completo. Por otra parte, el espectro exhibe la aparición de la banda en 658 nm y el barrido catódico muestra los picos de reducción Ic y IIc (línea roja, Fig. 35a), que indican la presencia de $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$, lo que confirma la reacción 9. Este comportamiento es consistente con observaciones experimentales previas que indican que las florinas son inestables en una atmósfera que contenga O_2 , oxidándose a la porfirina más estable [115]. También, la oxidación electroquímica de especies de florina de porfirinas fosforiladas metaladas para regenerar la correspondiente porfirina ha sido demostrada previamente [70]. Este proceso es importante, debido a que aporta evidencia de la

recuperación de la aromaticidad en el macrociclo porfirínico de forma cuantitativa y controlada, evitando posibles reacciones secundarias, como la tautomerización protoprótica a clorina [90].

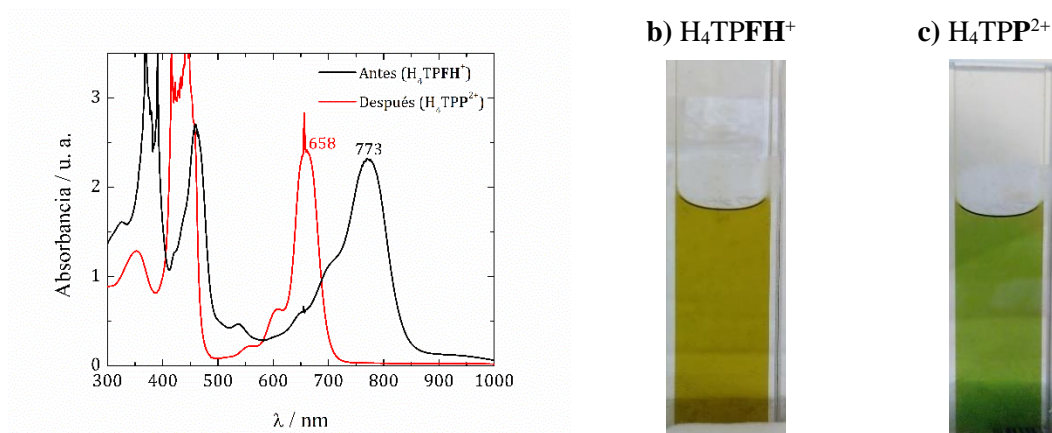


Fig. 34. a) Espectros de absorción UV-vis de disolución de H_4TPFH^+ 0.63 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN antes y después de la electrooxidación exhaustiva en 0.14 V (pico Va'). D disolución de: b) H_4TPFH^+ y c) H_4TPP^{2+} .

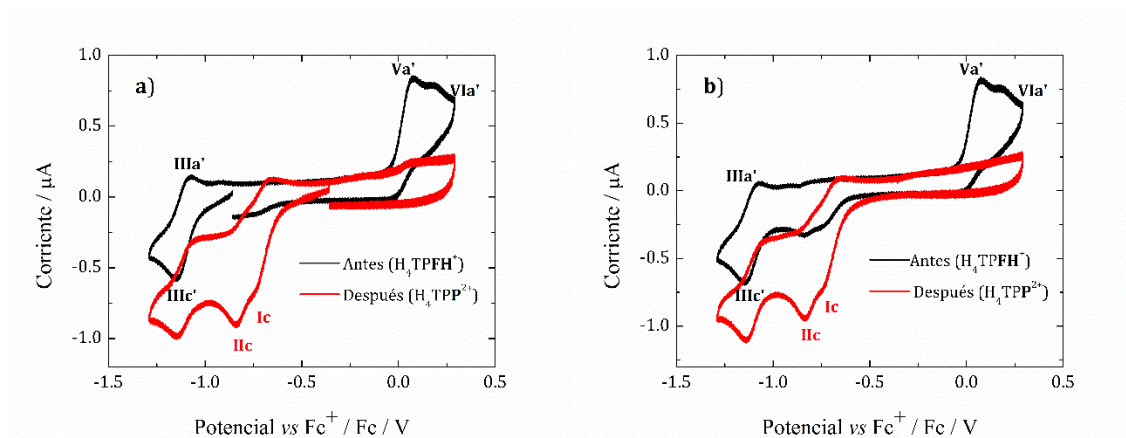


Fig. 35. Voltamperogramas cíclicos de la disolución de H_4TPFH^+ 0.63 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN, en dirección negativa (a) y en dirección positiva (b), antes (negra) y después(roja) de electrooxidación exhaustiva en 0.14 V (pico Va').

5.1.5 Adición de $HClO_4$ a H_4TPFH^+ . Obtención de $H_4TPPDH_2^{2+}$.

Debido a que estudios de la literatura indican que las especies de florina de porfirinas metaladas son capaces de catalizar la reducción de protones con liberación de hidrógeno y regeneración de la porfirina de partida [13, 115], se investigó si la florina catión H_4TPFH^+

en presencia de protones libres lleva a cabo una reacción análoga, reacción 10. Para tal propósito, se estudió el comportamiento de la disolución de florina catión con cantidades crecientes de HClO₄ monitoreando los cambios mediante voltamperometría cíclica y espectroscopia UV-Vis.



La adición de HClO₄ indujo un cambio de color de la disolución de verde olivo a naranja (Fig. 36b y 36c), que demuestra que la reacción 10 no se está llevando a cabo, ya que la regeneración de H₄TPP²⁺ debería producir una disolución de color verde bandera (Fig. 34c). Igualmente, el monitoreo de la adición de ácido a la disolución H₄TPFH⁺ por espectroscopia UV-visible de la Fig. 36a no manifiesta la regeneración del espectro de la H₄TPP²⁺. En lugar de eso, se observa que la disminución en la intensidad de la banda de H₄TPFH⁺ en 773 nm, la cual desapareció cuando se alcanzaron 3.0 equivalentes de ácido, está acompañada por el incremento de intensidad de la banda en 461 nm, la aparición de dos bandas pequeñas en 522 y 552 nm, y un ligero incremento con desplazamiento batocrómico, de 7 nm, de la banda en 382 nm.

La disminución en la absorbancia de la banda en 773 nm, junto con el inesperado cambio de color de la disolución, indican que la especie H₄TPFH⁺ se está protonando posiblemente en la posición *meso*- opuesta del anillo porfirínico (posiciones 5, 15-), formando una especie denominada porfodimeteno dicatión H₄TPPDH₂²⁺ (Esquema 5a), reacción 11. Se ha reportado que esta clase de compuestos presentan una coloración naranja típica [58], así como una intensa banda de absorción en la región de 400-500 nm del espectro de absorción UV-visible [59], de características similares a la banda en 461 nm de la disolución acidificada. La reversibilidad de la reacción de protonación de la florina H₄TPFH⁺ se corroboró con la adición de cantidades crecientes de base, Bu₄NOH, a la disolución acidificada de H₄TPFH⁺, en donde se observó la regeneración de la banda de florina catión en 773 nm, y recuperación del color verde olivo de la H₄TPFH⁺ (Anexo A.4).

Cabe resaltar que, aunque la formación del porfodimeteno dicatión H₄TPPDH₂²⁺, reacción 11, requiere de 1 equivalente de HClO₄, experimentalmente fue necesario adicionar al menos 2 equivalentes de ácido para desplazar la reacción hacia la formación de H₄TPPDH₂²⁺, lo

que demuestra que la reacción no es 100 % cuantitativa. Se ha propuesto que la protonación en la posición *meso*- es más favorecida que sobre alguno de los nitrógenos pirrólicos, puesto que, en éstos, el par electrónico está comprometido en la vía de conjugación aromática, de forma similar al pirrol (Esquema 5b). Se ha reportado que la protonación del pirrol generalmente tiene lugar en el carbono α - [116, 117], y debido a esto, la forma protonada es inestable y favorece reacciones de polimerización [117]. Al extrapolar esto al macrociclo porfirínico, la protonación de la posición α - podría favorecer la ruptura del macrociclo, por lo que es poco factible que la protonación ocurra en alguna de las posiciones α -.

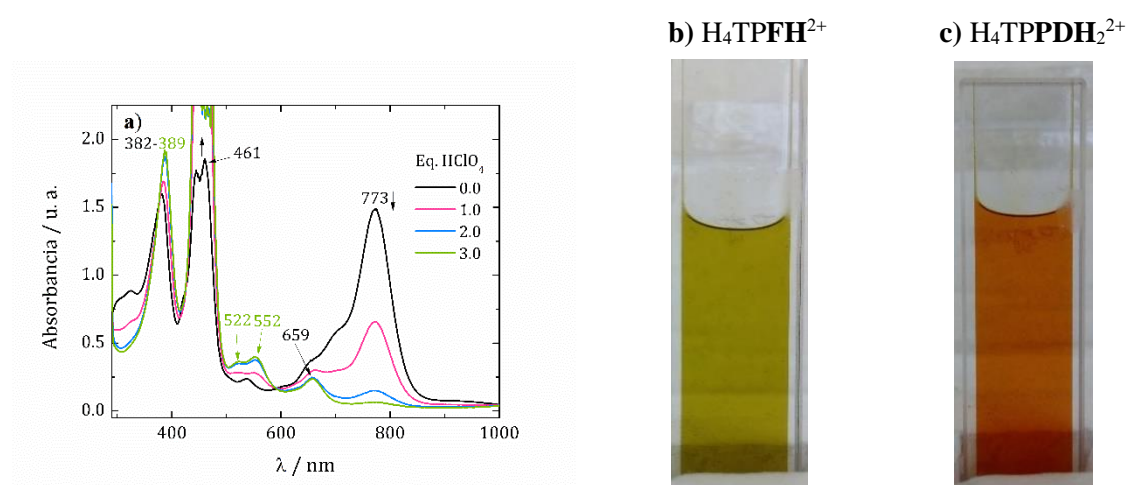
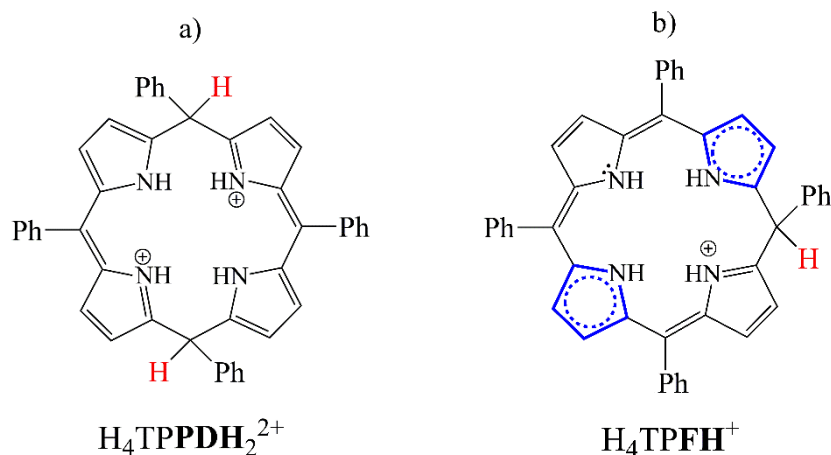


Fig. 36. a) Espectros de absorción UV-visible de disolución de H₄TPFH⁺ 0.5 mM en Bu₄NClO₄ 0.1 M / PhCN, con la adición de diferentes cantidades de HClO₄. Disoluciones de H₄TPFH⁺ (b) y H₄TPPDH₂²⁺ (c).



Esquema 5. a) Estructura química del porfodimeteno dicatión $\text{H}_4\text{TPPDH}_2^{2+}$. En rojo se indican los sitios de protonación. b) Esquema de la florina catión H_4TPFH^+ , en el que los círculos azules punteados sobre las unidades de pirrol azul, representan su vía de conjugación aromática.

En el monitoreo voltamperométrico de la Fig. 37a se muestra que la adición de HClO_4 a la disolución de H_4TPFH^+ provocó una disminución en la corriente del pico IIIc', con la aparición simultánea y el posterior crecimiento de dos nuevas señales de reducción, denominadas Ic' y IIc' (curvas negra y azul), que podrían asociarse a procesos de reducción monoelectrónicos de la especie del porfodimeteno dicatión $\text{H}_4\text{TPPDH}_2^{2+}$, reacciones 12 y 13. Cabe resaltar que, aunque los procesos Ic'/Ia' y IIc'/IIa' presentan características similares a las señales Ic/Ia y IIc/IIa observadas en el voltamperograma de $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ (curva verde punteada), sus potenciales de reducción son ligeramente más negativos. Nótese también que con la adición de HClO_4 , la corriente del proceso Va'-VIa' decrece.



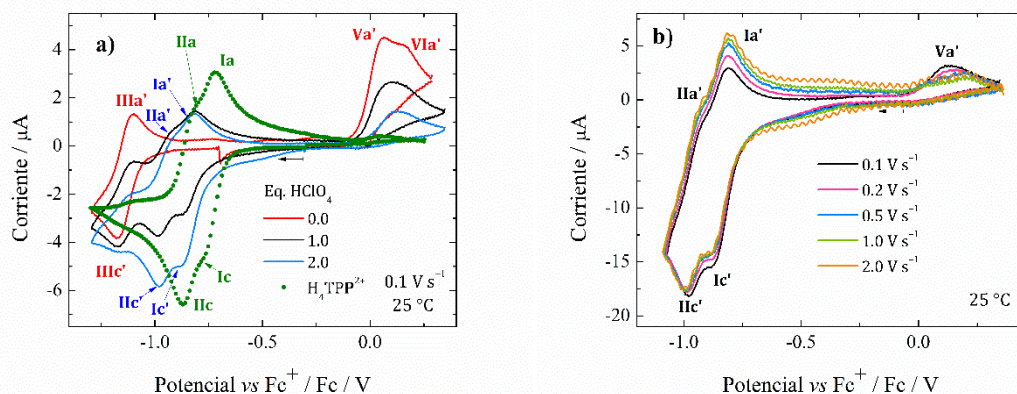


Fig. 37. a) Voltamperogramas cíclicos de la disolución de H_4TPFH^+ 0.5 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN, con la adición de diferentes cantidades de HClO_4 . Para comparación, se superpone el voltamperograma de $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ (línea verde punteada). b) Voltamperogramas cíclicos de la disolución de H_4TPFH^+ 0.5 mM + 2.0 equivalentes de HClO_4 a velocidades entre 0.05 a 2.0 V s^{-1} .

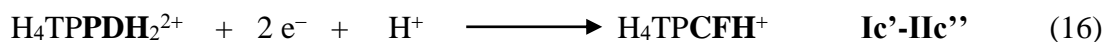
En la Fig. 37b se observa que las señales de reducción Ic' y IIc' de $\text{H}_4\text{TPPDH}_2^{2+}$ tienen sus correspondientes procesos de oxidación acoplados Ia' y IIa' , que indican transferencias electrónicas reversibles, con $E_{1/2}$ de -0.83 V y -0.93 V , respectivamente. Es importante notar que, a medida que la velocidad de barrido incrementa, la reversibilidad de los procesos Ic'/Ia' y IIc'/IIa' aumenta, y el pico Va' , correspondiente a la oxidación de H_4TPFH^+ desaparece. Este comportamiento sugiere que, a bajas velocidades ó tiempo de experimento más largos, la especie H_4TPPDH_2 , proveniente de las reacciones 12 y 13, podría estar involucrada en algún tipo de reacción que regenera H_4TPFH^+ . Esto nos llevó a pensar que posiblemente en el medio ácido, el porfodimeteno reducido, H_4TPPDH_2 , se oxida químicamente para regenerar florina H_4TPFH^+ y liberar H_2 , reacción 14, resultando en el proceso global indicado en la reacción 15, que corresponde a la suma de las reacciones 12 – 14.



5.1.6 Electrorreducción de $H_4TPPDH_2^{2+}$. Obtención de H_4TPCFH^+ y su caracterización voltamperométrica.

Con la intención de obtener evidencias que apoyen la propuesta de liberación de H_2 vía el proceso global, reacción (15), se realizó la coulombimetría de una disolución de porfodimeteno dicatión $H_4TPPDH_2^{2+}$ en presencia de 1.0 equivalente de $HClO_4$. El potencial se mantuvo constante en -0.99 V, que es ligeramente superior al de la onda Ic' . La carga obtenida al final de la coulombimetría fue de 1.9 electrones (promedio de cinco experimentos), que bien podría explicarse a través del proceso global de la reacción 15. Sin embargo, el color de la disolución electrorreducida no corresponden al de una disolución de H_4TPFH^+ (Fig. 38b y 38c). Tampoco el espectro UV-vis tiene la banda característica de H_4TPFH^+ en 773 nm (línea roja, Fig. 38a), lo que nos lleva entonces a descartar la propuesta de la reacción 15.

Otra posible explicación para la transferencia de 2 electrones podría ser la reducción de un enlace β , β' pirrólico para formar un compuesto denominado clorina-florina catión H_4TPCFH^+ , reacción 16. Como se muestra en el Esquema 6a, la clorina-florina es una especie $4e^-$ reducida, en la que un carbono *meso*- y un enlace β , β' pirrólico se encuentran hidrogenados. De acuerdo con la literatura, el espectro UV-visible de las especies clorina-florina se caracteriza por presentar únicamente bandas de baja intensidad de absorción [118 – 120], lo que concuerda con el espectro de la disolución electrorreducida (Fig. 38a, línea roja). Desafortunadamente, todos los intentos por aislar o caracterizar la especie electrorreducida por RMN- 1H resultaron infructuosos. Sin embargo, la electrooxidación de la disolución electrorreducida aporta evidencia indirecta de que el producto obtenido es efectivamente H_4TPCFH^+ , ya que su oxidación siguió un proceso análogo al de la florina catión H_4TPFH^+ , reacción 9, con la regeneración del sistema aromático del macrociclo, dando lugar a la formación de clorina diprotonada (macrociclo conteniendo un enlace β , β' pirrólico hidrogenado; Esquema 6b). Los detalles de la electrooxidación se describen en la Sección 5.1.7.



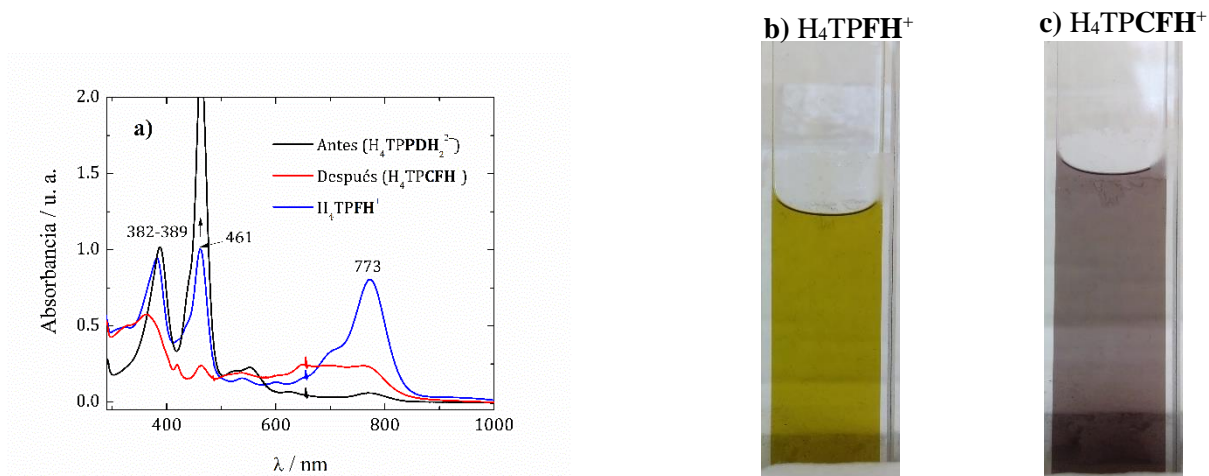
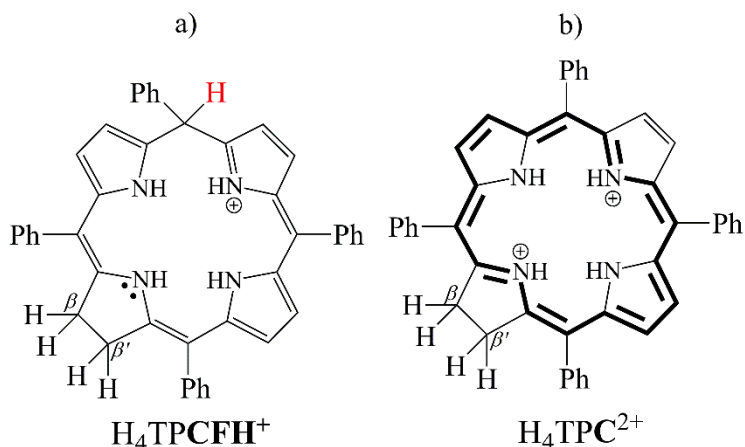


Fig. 38. a) Espectros de absorción UV-vis de la disolución de H₄TPPDH₂²⁺ 0.21 mM + 1 equivalente de HClO₄ en Bu₄NClO₄ 0.1 M / PhCN, antes y después de la electroreducción exhaustiva en -0.99 V (pico IIc'). Para comparación se superpone el espectro de H₄TPFH⁺ 0.71 mM (línea azul). Disoluciones de: b) H₄TPFH⁺ y c) H₄TPCFH⁺ (H₄TPPDH₂²⁺ después de la electroreducción en -0.99 V).



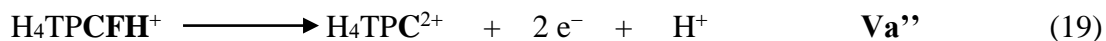
Esquema 6. Estructura química de: a) clorina-florina catión H₄TPCFH⁺ y b) clorina diprotonada H₄TPC²⁺ (producto de oxidación de H₄TPCFH⁺). En negrita se resalta el sistema π-conjugado del macrociclo porfirínico.

Adicionalmente, las curvas voltamperométricas de la disolución electroreducida (Figura 39) sugieren que se formó la clorina-florina catión H₄TPCFH⁺, ya que el comportamiento voltamperométrico mostrado por la disolución electroreducida es muy similar al de la florina catión H₄TPFH⁺, por lo que es razonable pensar que la hidrogenación del enlace pirrólico β,

β en la clorina-florina catión H_4TPCFH^+ prácticamente no modifique su comportamiento electroquímico, respecto al de la florina catión H_4TPFH^+ , ya que se sabe que este enlace no participa en la vía de conjugación porfirínica (Esquemas 6a y 4b).

En la Fig. 39 se superponen los voltamperogramas de ambas especies H_4TPCFH^+ y H_4TPFH^+ , curvas roja y azul, respectivamente. Dada la similitud de ambos voltamperogramas, los procesos electroquímicos observados en H_4TPCFH^+ se pueden atribuir a reacciones análogas a las de H_4TPFH^+ , reacciones 7 y 8. Así, el proceso IIIc''/IIIa'' en -1.16 V se asigna a la reducción monoelectrónica reversible para formar el radical neutro $\text{H}_4\text{TPCFH}^\bullet$, reacción 17, mientras que en el pico IVc'', en -1.88 V, que es de naturaleza irreversible, se lleva a cabo la reducción a clorina-florina anión H_4TPCFH^- , reacción 18.

En dirección positiva, el proceso Va'' en 0.11 V corresponde a la oxidación vía 2 electrones de H_4TPCFH^+ para dar lugar a la clorina diprotonada $\text{H}_4\text{TPC}^{2+}$, reacción 19. Este proceso se detalla en la Sección 5.1.7. De igual forma, al extender el barrido anódico más allá del pico Va'', aparecen los picos de oxidación VIIa' y VIIIa', en 0.92 V y 1.17 V, respectivamente, y corresponden a los procesos de oxidación de $\text{H}_4\text{TPC}^{2+}$, que es electrogenerada en la superficie del electrodo como indica la reacción 19.



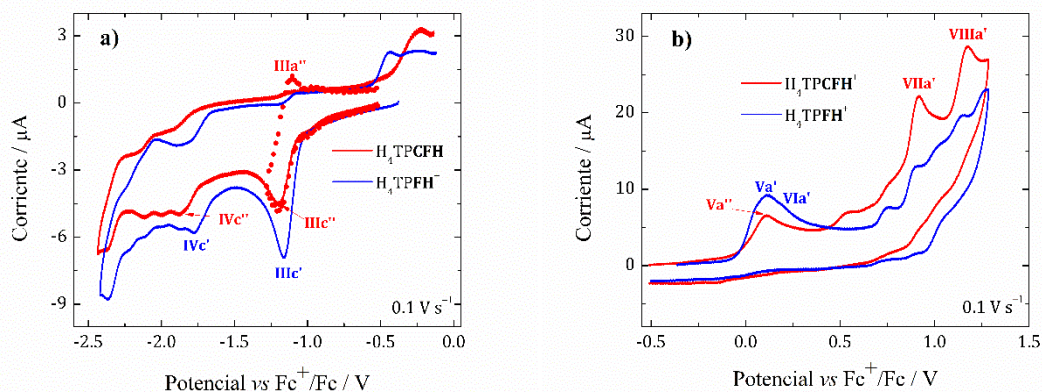
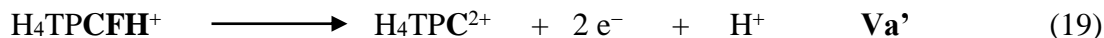


Fig. 39. Comparación de voltamperogramas para las disoluciones de H₄TPCFH⁺ y H₄TPFH⁺ (obtenida por electroreducción exhaustiva de H₄TPPDH₂²⁺ 0.74 mM + 1 equivalente de HClO₄ en -0.99 V (pico IIIc') Bu₄NClO₄ 0.1 M /PhCN). a) Barrido catódico y b) barrido anódico.

5.1.7 Electrooxidación de H₄TPCFH⁺. Obtención de H₄TPC²⁺

Con el fin de demostrar que el pico de oxidación Va'' (línea roja, Fig. 39b) efectivamente corresponde a la oxidación de H₄TPCFH⁺ para formar la *meso*-tetrafenilclorina protonada H₄TPC²⁺, reacción 19, se llevó a cabo la electrooxidación en 0.31 V, que es un potencial ligeramente más positivo al pico Va''. Al término del experimento, se obtuvo una disolución de color verde esmeralda (Fig. 40c). Tanto el monitoreo espectroscópico como voltamperométrico de la disolución después de la electrooxidación confirman que la H₄TPCFH⁺ se consumió por completo.



El espectro UV-visible de la disolución electrooxidada presenta una banda Soret en 442 nm, así como una banda Q en 648 nm (línea roja, Fig. 40b). Un patrón espectral similar se ha reportado para la 5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatofenil)clorina diprotonada [122], lo que sugiere que el producto de la electrooxidación es la clorina protonada (reacción 19; Esquema 6b). Además, el barrido en dirección positiva de la disolución electrooxidada (Fig. 40a, línea roja) muestra la presencia de las señales de oxidación VIIa' (E_{pa} = 0.92 V) y VIIIa' (E_{pa} = 1.18 V) que se atribuyeron a procesos de oxidación de la clorina H₄TPC²⁺.

La adición de DBU a la disolución electrooxidada provocó la desaparición de las bandas de H_4TPC^{2+} en 442 nm y 648 nm, y la aparición de cinco bandas en 418 nm, 521 nm, 559 nm, 600 nm y 653 nm (línea azul, Fig. 40b). Este patrón espectral coincide perfectamente con el reportado por Wilson para la tetrafenilclorina base libre, H_2TPC [54]. Nótese que la intensidad de absorción de la banda Q-I (653 nm) es más grande que Q-IV (521 nm), que corresponde al patrón característico de las clorinas. Estos resultados confirman, por una parte, que el producto de electrooxidación de H_4TPCFH^+ es efectivamente la clorina diprotonada H_4TPC^{2+} ; y por otra, de manera indirecta, la obtención de clorina permite afirmar que el producto de reducción del porfodimeteno dicatión $H_4TPPDH_2^{2+}$ efectivamente corresponde a la clorina-florina catión, H_4TPCFH^+ , reacción 16.

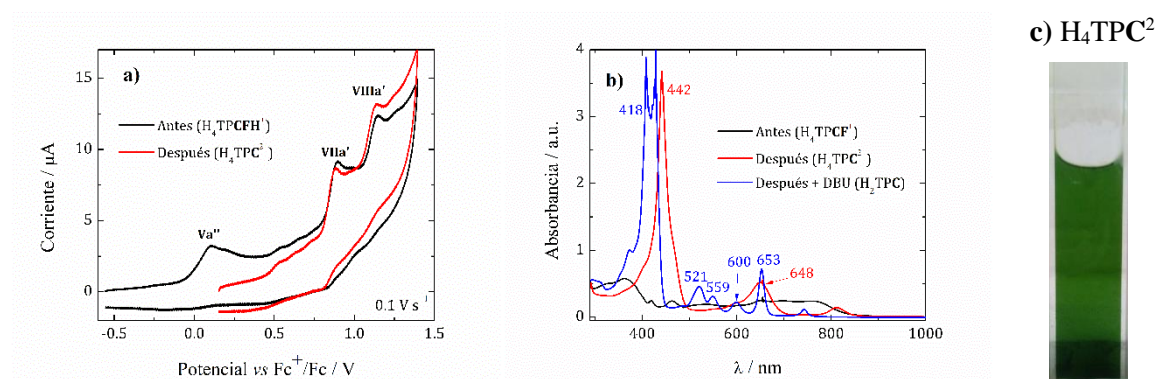


Fig. 40. a) Voltamperogramas cíclicos y b) espectros de absorción UV-vis, de la disolución de H_4TPCFH^+ 0.21 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN (obtenida por electroreducción exhaustiva en -0.99 V de $H_4TPPDH_2^{2+}$ + 1 equivalente de $HClO_4$) antes y después de la electrooxidación exhaustiva en 0.31 V (pico Va''). Se incluye el espectro de absorción de la disolución electrooxidada con adición de 9 equivalentes de DBU (línea azul). c) Disolución obtenida de la electrooxidación en 0.31 V (H_4TPC^{2+}).

5.1.8 Adición de $HClO_4$ a H_4TPCFH^+ . Obtención de $H_4TPCPDH_2^{2+}$.

Con la confirmación de que el producto de reducción del porfodimeteno dicatión $H_4TPPDH_2^{2+}$ es la clorina-florina catión H_4TPCFH^+ (reacción 16), se investigó su comportamiento con la adición de $HClO_4$. Primero se exploró si la H_4TPCFH^+ lleva a cabo subsecuentes reacciones de protonación, por lo que se añadieron cantidades crecientes de $HClO_4$ a la disolución de H_4TPCFH^+ . La adición de 2 equivalentes de ácido provocó un

cambio de color violeta grisáceo a rojo remolacha (Fig. 41b y 41c), y el monitoreo por espectroscopia UV-visible evidenció que las bandas de absorción en la región entre 630 y 880 nm gradualmente disminuyeron, y aparecieron cuatro bandas en 386, 439, 462 y 545 nm (Fig. 41a). Con base a estas evidencias se propuso que, de manera análoga a la florina catión H_4TPFH^+ , la clorina-florina catión H_4TPCFH^+ se protona para formar clorina-porfodimeteno dicatión $H_4TPCPDH_2^{2+}$, reacción 20 (Esquema 7).

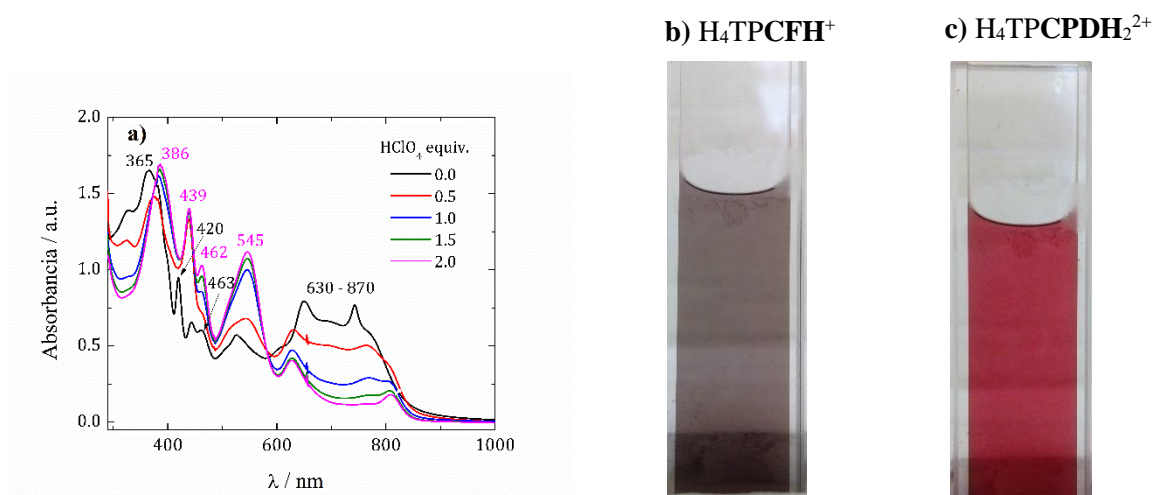
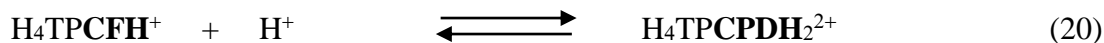
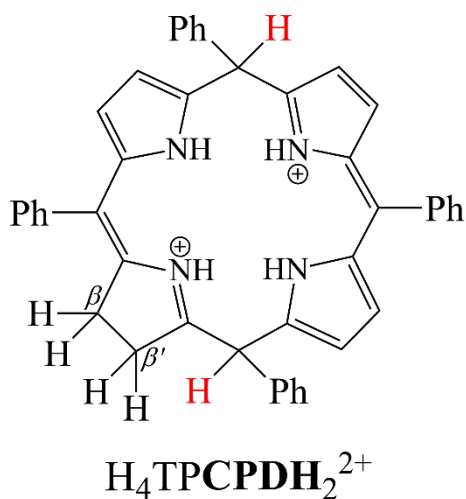
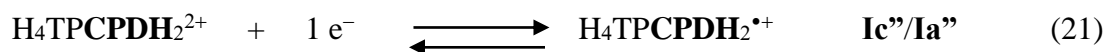


Fig. 41. a) Espectros de absorción UV-vis de la disolución de H_4TPCFH^+ 0.22 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN con diferentes cantidades de $HClO_4$. Disoluciones de: b) H_4TPCFH^+ y c) $H_4TPCPDH_2^{2+}$.



Esquema 7. Estructura química de la clorina-porfodimeteno dicatión $H_4TPCPDH_2^{2+}$. En rojo se indican los sitios de protonación.

El monitoreo voltamperométrico de H_4TPCFH^+ con adiciones crecientes de HClO_4 , barrido anódico, muestra que se requieren aproximadamente 2 equivalentes de HClO_4 , para que la señal Va'' , correspondiente a la oxidación de H_4TPCFH^+ , prácticamente desaparezca (Fig. 42b). Simultáneamente se observa la aparición de un nuevo pico en 1.03 V, denominado IXa'' , que se atribuyó a la oxidación de la clorina-porfodimeteno dicatión $\text{H}_4\text{TPCPDH}_2^{2+}$. Por otra parte, en el barrido catódico, se observa la desaparición gradual de los procesos IIIc'' y IVc'' de H_4TPCFH^+ , con la aparición simultánea de un nuevo pico de reducción Ic'' a $E_{pc} = -0.85$ V (Fig. 42a). Al invertir la dirección del barrido justo después de Ic'' se hace evidente que existe un pequeño pico de oxidación acoplado Ia'' en -0.77 V (línea azul punteada, Fig. 42a), lo que sugiere que el producto de reducción es relativamente estable en la escala de tiempo del experimento. Con base en esto, y en analogía con los procesos del porfodimeteno dicatión $\text{H}_4\text{TPPDH}_2^{2+}$, reacción 12, se puede proponer que el proceso Ic''/Ia'' corresponde a la formación del radical catión $\text{H}_4\text{TPCPDH}_2^{\bullet+}$, reacción 21. Los voltamperogramas de la Fig. 42a muestran que, aparentemente, la señal IIIc'' de la H_4TPCFH^+ no desaparece con la adición de ácido. Sin embargo, contrastando el comportamiento con el barrido anódico (línea magenta, Fig. 42b), que demuestra que con la adición de 2 equivalentes de HClO_4 prácticamente no hay H_4TPCFH^+ (ausencia de pico Va''), se propone que el proceso de reducción en -1.13 V no corresponde más a la reducción de H_4TPCFH^+ , sino a un nuevo proceso (IIc''), que se atribuyó a la reducción monoelectrónica del radical catión $\text{H}_4\text{TPCPDH}_2^{\bullet+}$ formado en el pico Ic'' , reacción 22. Nótese que la separación de potencial entre los procesos Ic'' y IIc'' es más grande que la observada en el voltamperograma del porfodimeteno dicatión $\text{H}_4\text{TPPDH}_2^{2+}$ (picos Ic' y IIc' , Fig. 37).



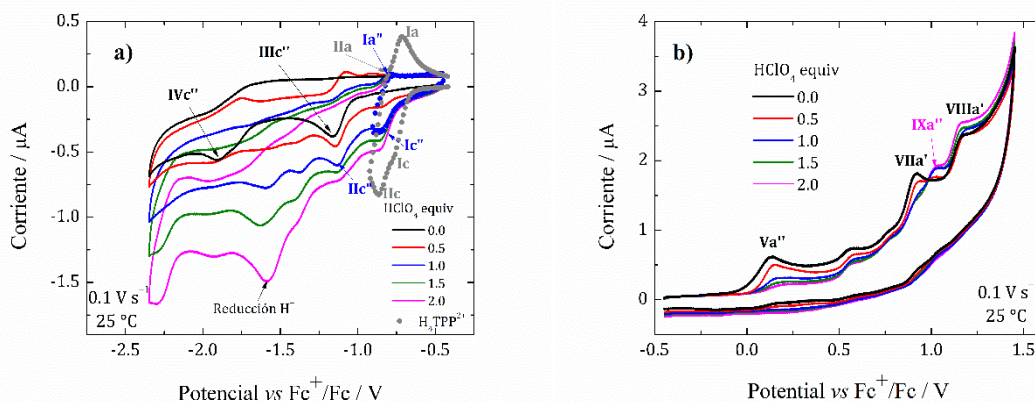


Fig. 42. Voltamperogramas cíclicos de la disolución de H_4TPCFH^+ 0.5 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN, con la adición de diferentes cantidades de $HClO_4$, en dirección negativa (a) y en dirección positiva (b). Para comparación, se superpone el voltamperograma de H_4TPP^{2+} (línea gris punteada).

5.1.9 Electrorreducción de $H_4TPCPDH_2^{2+}$. Obtención de $H_4TPBCFH^+$.

Con el propósito identificar el producto de la reducción de la clorina-porfodimeteno dicatión $H_4TPCPDH_2^{2+}$, se llevó a cabo la electrorreducción exhaustiva de una disolución de $H_4TPPDH_2^{2+}$ en presencia de 1.0 equivalente de $HClO_4$ (formado por protonación de H_4TPCFH^+ , reacción 20). Durante la reducción se aplicó un potencial constante de -0.90 V, que es ligeramente más negativo del potencial del pico Ic'' . Al término de la coulombimetría, se encontró que la disolución cambió de color rojo remolacha (Fig. 43b) a un amarillo intenso (Fig. 43c), con una transferencia de 1.9 electrones/molécula de porfirina (promedio de dos experimentos). Esta cantidad de carga es prácticamente el doble de la que se atribuyó para el pico de reducción Ic'' , reacción 21 (Fig. 42a, línea azul punteada, Sección 5.1.8), lo que sugiere que, en la escala de tiempo de la coulombimetría, el radical catión $H_4TPCPDH_2^{\bullet+}$ también se está reduciendo.

La ausencia de la banda de 545 nm (línea roja, Fig. 43a), así como del pico Ic'' (línea roja, Fig. 44a), indican que durante la coulombimetría toda la $H_4TPCPDH_2^{2+}$ se consumió por completo. El patrón espectral de la disolución electrorreducida posee tres bandas principales en 433, 507 y 628 nm, además de un incremento en la absorción en la región entre 680-880 nm (línea roja, Fig. 43a), que es la región característica donde absorben las florinas.

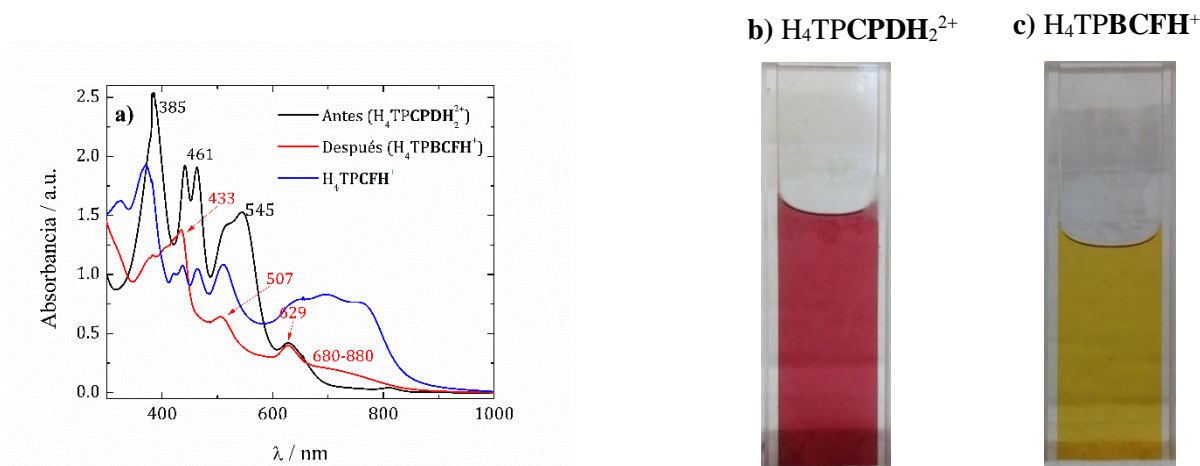


Fig. 43. a) Espectros de absorción UV-vis de la disolución de $\text{H}_4\text{TPCPDH}_2^{2+}$ 0.87 mM + 1 equivalente de HClO_4 en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN, antes y después de la electroreducción exhaustiva en -0.90 V (pico Ic''). Para comparación se superpone el espectro de H_4TPCFH^+ 0.87 mM. Disoluciones: b) antes y c) después de la electroreducción en -0.90 V ($\text{H}_4\text{TPBCFH}^+$).

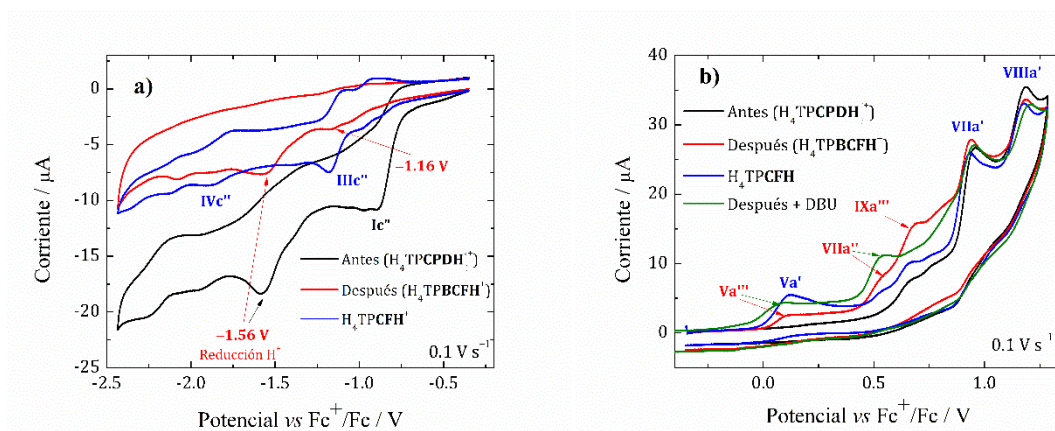
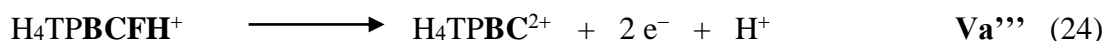
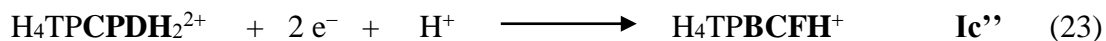


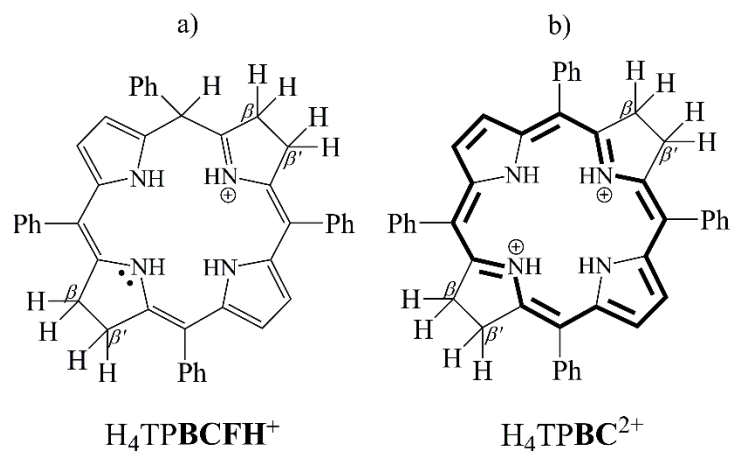
Fig. 44. Voltamperogramas cíclicos de la disolución de $\text{H}_4\text{TPCPDH}_2^{2+}$ 0.87 mM + 1 equivalente de HClO_4 en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN, antes y después de la electroreducción exhaustiva en -0.90 V (pico Ic''). Para comparación se superpone los voltamperogramas de H_4TPCFH^+ previo a la adición de 2 equivalentes de HClO_4 (línea azul). Curva verde: después + 1.0 equivalente de DBU. Dirección negativa (a) y dirección positiva (b).

La Fig. 44a muestra el barrido en dirección negativa de la disolución electroreducida (línea roja), en la que se encontraron dos señales en -1.16 V y -1.56 V. La señal de -1.56 V coincide con la reducción de H^+ libre de HClO_4 en medio ausente de porfirina. Por otra parte, debido a que corriente del pico en -1.16 V es muy pequeña comparada con la corriente del

pico IIIc'' de la H_4TPCFH^+ en la disolución de partida (línea azul, Fig. 44a), este pico se atribuyó a la reducción de algún subproducto de reacción de origen desconocido hasta el momento. Además, se descartó que el pico mencionado pertenezca a H_4TPCFH^+ , debido a que el exceso de ácido presente en la disolución (pico en -1.56 V) provocaría su protonación a $H_4TPCPDH_2^{2+}$, que tiene su señal de reducción Ic'' en -0.85 V. Por tanto, estos resultados indican que el producto principal de la reacción no posee procesos catódicos adicionales, lo que sugiere que alcanza su máximo grado de reducción.

Por otra parte, el barrido en dirección positiva (línea roja, Fig. 44b) muestra la aparición de una señal denominada Va''' en 0.11 V, que está en la misma región de potencial que las dos florinas anteriores, H_4TPCFH^+ (línea azul, Fig. 44b) y H_4TPFH^+ (línea azul, Fig. 39b). Así, la presencia del pico Va''', junto con el incremento en la absorbancia en la región entre 680-880 nm (línea roja, Fig. 43a) sugieren que el producto de la electroreducción de la clorina-porfodimeteno dicatión $H_4TPCPDH_2^{2+}$, que consumió $2e^-$, corresponde también a un tipo de florina, por lo que se propuso que tiene lugar la reducción del otro enlace β, β' , que tampoco forma parte del sistema conjugado del macrociclo porfirínico, formando bacterioclorina-florina catión $H_4TPBCFH^+$, que es una especie de florina en la que dos enlaces β, β' de pirroles opuestos se encuentran hidrogenados, reacción 23 (Esquema 8a). Así, en analogía con las florinas anteriores, la señal Va''' se atribuyó al proceso de oxidación vía 2 electrones, con pérdida de un protón, reacción 24, para formar la correspondiente bacterioclorina diprotonada (Esquema 8b). Esta reacción se confirmó mediante experimentos de coulombimetría y los resultados se describen en la Sección 5.1.10.



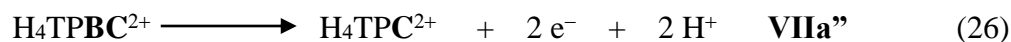


Esquema 8. Estructura química de a) la bacterioclorina-florina H₄TPBCFH⁺, y b) la bacterioclorina diprotonada H₄TPBC²⁺ (producto de oxidación de H₄TPBCFH⁺). En negrita se resalta el sistema π -conjugado del macrociclo porfirínico.

En la Fig. 44b (línea roja) se observa que el voltamperograma de la disolución electrorreducida en -0.90 V, tiene cuatro señales de oxidación adicionales al pico Va''', que se denominan VIIa'' (0.55 V), IXa''' (0.69 V), VIIa' (0.94 V) y VIIIa' (1.18 V). La adición de base (1.0 equivalente de DBU) a la disolución electrorreducida muestra que el pico IXa''' disminuye a expensas del incremento del pico Va''' (Fig. 44b, línea verde). Basados en esto, se propuso que el pico IXa''' corresponde a la oxidación de una forma protonada de la bacterioclorina-florina catión H₄TPBCFH⁺, posiblemente la bacterioclorina-porfodimeteno dicatión H₄TPBCPDH₂²⁺, reacción 25.



Por otra parte, el pico VIIa'' se asignó a la oxidación de la H₄TPBC²⁺ que se forma sobre la superficie del electrodo al potencial del pico Va''' a través de la reacción 24. Como se demuestra en la sección 5.1.11, a este potencial la bacterioclorina dicatión H₄TPBC²⁺ se oxida para formar clorina dicatión H₄TPC²⁺, reacción 26; por lo que los picos VIIa' y VIIIa', están relacionados a procesos de oxidación de H₄TPC²⁺.

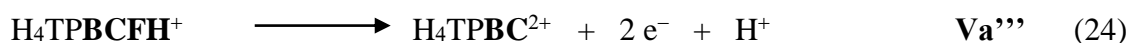


5.1.10 Obtención de H_4TPBC^{2+} por electrooxidación de $H_4TPBCFH^+$.

Para confirmar que la oxidación de la bacterioclorina-florina $H_4TPBCFH^+$ sigue un proceso análogo a las otras florinas, reacción 24, se llevó a cabo la coulombimetría de la disolución de $H_4TPBCFH^+$, aplicando un potencial controlado de 0.21 V, correspondiente al pico $V_{a''}$ (línea negra Fig. 45a)

Al término del experimento el voltamperograma de la disolución muestra que el pico $V_{a''}$ desapareció, lo que indica que $H_4TPBCFH^+$ se consumió completamente. El color verde vivo de la disolución electrooxidada (Fig. 45c), y el patrón espectral obtenido con una banda Q en 811 nm, que está desplazada batocrómicamente 163 nm con respecto a la banda Q de la clorina diprotonada H_4TPC^{2+} , Fig. 40, sugieren que el producto de oxidación corresponde a la bacterioclorina diprotonada H_4TPBC^{2+} (Esquema 8b). Para corroborar la obtención de H_4TPBC^{2+} , se realizó adición de 2.0 equivalentes de DBU a la disolución electrooxidada, y se observó la desaparición de las bandas en 648 y 811 nm; a su vez, se mostró la aparición de dos bandas en 526 y 742 nm (línea azul, Fig. 45b), que se atribuyeron a la *meso*-tetrafenilbacterioclorina base libre H_2TPBC previamente reportada [54], lo que confirmó indirectamente la obtención de H_4TPBC^{2+} .

Estos resultados confirman que las tres florinas: florina catión, clorina-florina catión y bacterioclorina-florina catión, llevan a cabo procesos de oxidación similares en donde la oxidación y pérdida del protón de la posición *meso*- provocan la regeneración de la aromaticidad del macrociclo. Así, este proceso de electrooxidación confirma, de manera indirecta, que el producto de la reacción 23, efectivamente corresponde a la bacterioclorina-florina $H_4TPBCFH^+$.



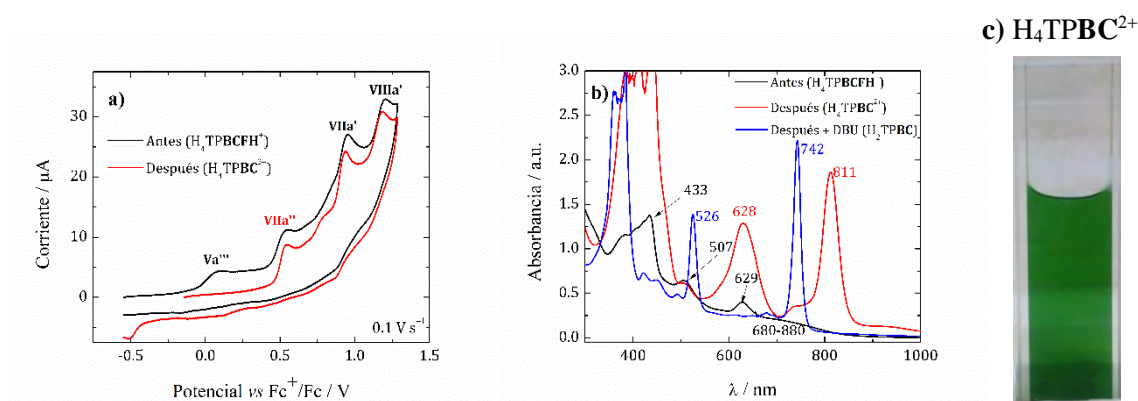
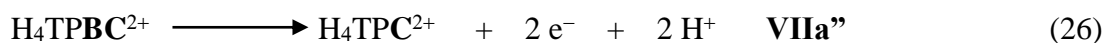


Fig. 45. a) Voltamperogramas cíclicos y b) espectros de absorción UV-vis de la disolución de $\text{H}_4\text{TPBCFH}^+$ 0.87 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN, antes y después de la electrooxidación exhaustiva en $E = 0.21 \text{ V}$ (pico Va'''). En gráfico b) se anexó curva después + 2.0 equivalentes de DBU (color azul) c) Disolución electrooxidada en 0.21 V ($\text{H}_4\text{TPBC}^{2+}$).

5.1.11 Obtención de $\text{H}_4\text{TPC}^{2+}$ por electrooxidación de $\text{H}_4\text{TPBC}^{2+}$.

La oxidación de $\text{H}_4\text{TPBC}^{2+}$ a $\text{H}_4\text{TPC}^{2+}$, en el pico VIIa'' , reacción 26, se demostró también por medio de coulombimetría de la disolución de $\text{H}_4\text{TPBC}^{2+}$ aplicando un potencial controlado de 0.58 V (línea negra, Fig. 45a). Al término de la coulombimetría, el color de la disolución se mantuvo verde esmeralda y tanto las bandas en 628 nm y 811 nm (línea roja, Fig. 46a), como el pico VIIa'' (línea roja, Fig. 46b) desaparecieron, lo que confirma que $\text{H}_4\text{TPBC}^{2+}$ se oxidó completamente. Además, el espectro UV-visible de la disolución electrooxidada exhibió la aparición de la banda en 648 nm (línea roja, Fig. 46a), y el barrido anódico muestra la presencia de las señales VIIa' y VIIIa' (línea roja, Fig. 46b), que son características de la oxidación de clorina $\text{H}_4\text{TPC}^{2+}$.



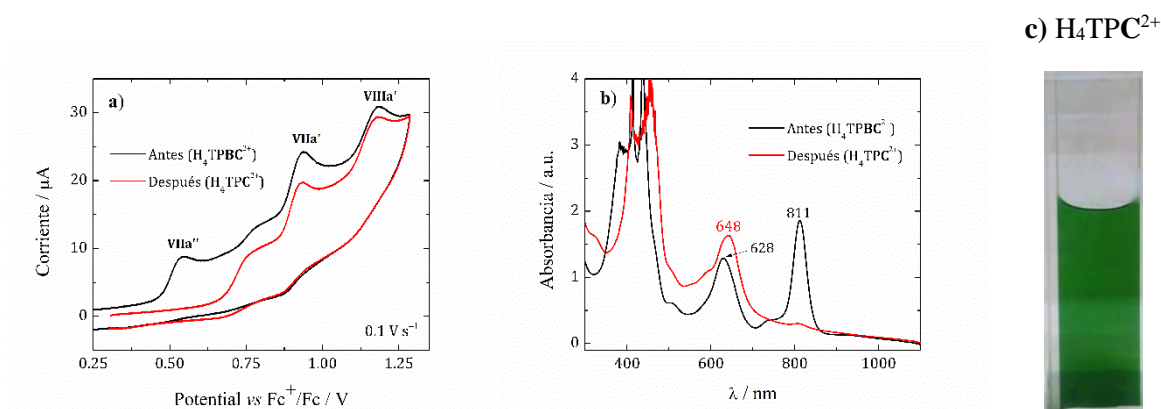
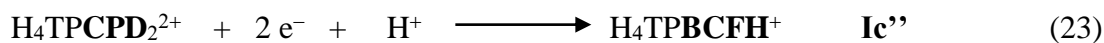
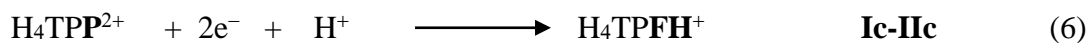


Fig. 46. a) Voltamperogramas cíclicos y b) espectros de absorción UV-vis de la disolución de H_4TPBC^{2+} 0.87 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN, antes y después de la electrooxidación exhaustiva en $E = 0.58$ V (pico VIIa''). c) Disolución electrooxidada en 0.58 V (H_4TPC^{2+}).

5.1.12 Reducción electroquímica de H_4TPP^{2+} con 6 equivalentes de $HClO_4$.

Al realizar la superposición de los voltamperogramas cíclicos de los porfodimetenos $H_4TPPDH_2^{2+}$ y $H_4TPCPDH_2^{2+}$ en presencia de 1 equivalente de $HClO_4$, con los de H_4TPP^{2+} (Fig. 47), es evidente que los procesos de reducción de ambos compuestos, reacciones 16 y 23, tienen lugar a potenciales muy cercanos a los de la reducción de la H_4TPP^{2+} de partida, reacción 6. Este comportamiento puede entonces explicar el incremento de corriente del proceso Ic-IIc observado cuando se adicionan cantidades crecientes de $HClO_4$ (Fig. 31c).



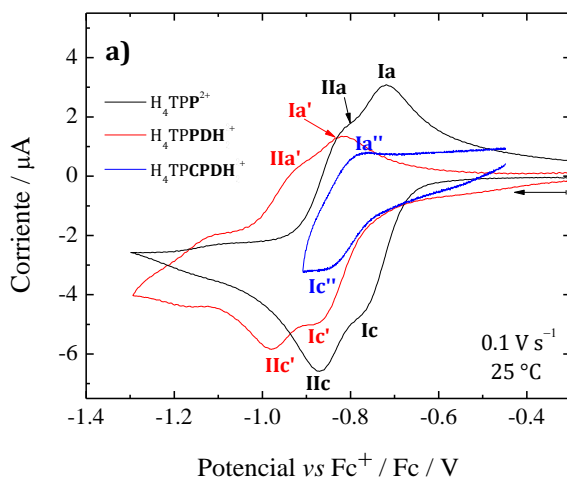
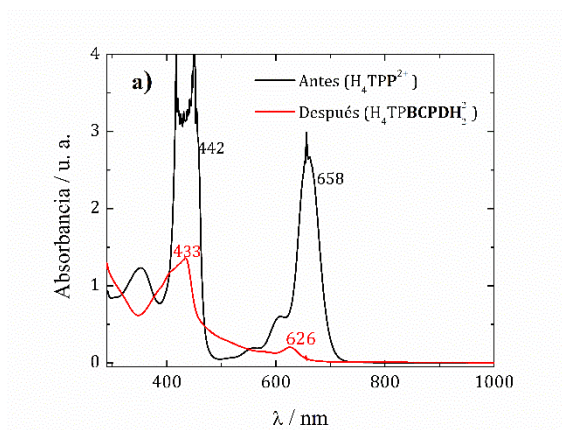


Fig. 47. Superposición de voltamperogramas cíclicos de disoluciones de $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$, $\text{H}_4\text{TPPDH}_2^{2+}$ + 1.0 equivalente de HClO_4 y $\text{H}_4\text{TPCPDH}_2^{2+}$ + 1.0 equivalente de HClO_4 , en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN.

Finalmente, se confirmó que la coulombimetría de una disolución de $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ + 6.0 equivalentes de HClO_4 , consumió una cantidad de carga equivalente a la suma de la obtenida en los tres procesos de reducción, reacción global 27. Tanto el espectro UV-vis, como los voltamperogramas anódico y catódico de la disolución final obtenida corresponden con los previamente descritos para la bacterioclorina-florina en su estado más protonado, es decir la bacterioclorina-porfodimeteno $\text{H}_4\text{TPBCPDH}_2^{2+}$ (Sección 5.1.9)

En el barrido catódico de la disolución electrorreducida (línea roja, Fig. 48a), se obtiene únicamente la señal de los H^+ libres en -1.56 V. Para verificar si debajo de esta señal había algún otro proceso oculto, se neutralizó el exceso de acidez adicionando DBU. La curva azul muestra que no hay procesos de reducción ocultos, lo que demuestra que, ni la bacterioclorina-florina $\text{H}_4\text{TPBCFH}^+$, ni su forma protonada, $\text{H}_4\text{TPBCPDH}_2^{2+}$, llevan a cabo procesos de reducción adicionales. Esta observación explica el hecho que con cantidades de ácido de entre 6 y 10 equivalentes, la corriente en el proceso Ic-IIc no se incrementa de manera significativa (Fig. 31c). Por otra parte, el barrido anódico (línea roja, Fig. 48b) evidenció la aparición de la señal IXa''' (0.69 V), correspondiente a la oxidación de $\text{H}_4\text{TPBCPDH}_2^{2+}$ a $\text{H}_4\text{TPBC}^{2+}$ (reacción 24); y las señales VIIa' (0.94 V) - VIIIa' (1.18 V), que corresponden a la oxidación de la clorina $\text{H}_4\text{TPC}^{2+}$, que es electrogenerada en la superficie del electrodo por la oxidación previa de la bacterioclorina $\text{H}_4\text{TPBC}^{2+}$. El pico de

oxidación de H_4TPBC^{2+} no se observa en este barrido, debido a que su potencial de oxidación ($VIIa''$ en 0.55V) es menos positivo que la onda de oxidación de $H_4TPBCPDH_2^{2+}$ en IXa''' .



b) $H_4TPBCPDH_2^{2+}$



Fig. 48. a) Espectros de absorción UV-vis de disolución de H_4TPP^{2+} 0.75 mM + 6.0 equivalentes de $HClO_4$ en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN, antes y después de la electroreducción exhaustiva en -0.90 V (pico Ic-IIc). b) Disolución electroreducida ($H_4TPBCPDH_2^{2+}$).

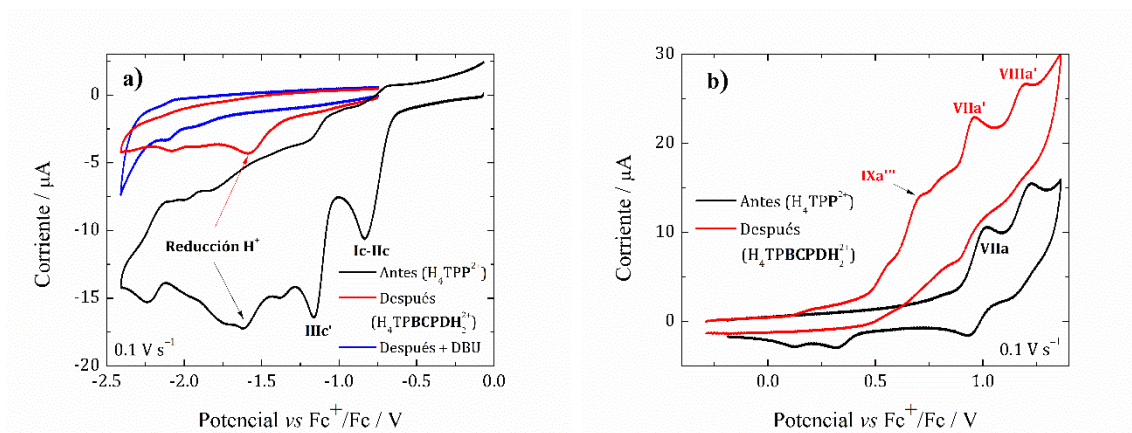


Fig. 49. Voltamperogramas cíclicos de la disolución de H_4TPP^{2+} 0.87 mM con 6.0 equivalentes de $HClO_4$ en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN antes y después de la electroreducción exhaustiva en -0.90 V (pico Ic-IIc). Dirección negativa (a) y dirección positiva (b).

5.2 Estudio mecanístico de la electroreducción $\text{H}_4\text{OEP}^{2+}$.

Con el fin de profundizar en el estudio de los mecanismos de electroreducción de porfirinas protonadas, se investigó también el comportamiento electroquímico de la β -octaetilporfirina diprotonada $\text{H}_4\text{OEP}^{2+}$. La selección de $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ y $\text{H}_4\text{OEP}^{2+}$ como moléculas de estudio fue hecha básicamente para evaluar si existía alguna diferencia mecanística importante causada por el efecto de los sustituyentes de la posición *meso*-. En la $\text{H}_4\text{OEP}^{2+}$, los efectos estéricos y electrónicos del sustituyente son prácticamente nulos respecto al efecto de los grupos fenilo en la $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$.

5.2.1 Caracterización voltamperométrica de $\text{H}_4\text{OEP}^{2+}$ en ausencia y presencia de HClO_4 .

Primero se obtuvieron curvas voltamperométricas de $\text{H}_4\text{OEP}^{2+}$, a diferentes velocidades de barrido, en dirección negativa. El barrido a 5.0 V s^{-1} muestra la presencia de dos picos de reducción reversibles Ic/Ia y IIc/IIa , en -0.96 V y -1.07 V , respectivamente (Fig. 50a, línea roja sólida y punteada), que corresponden a procesos de reducción monoelectrónicos para formar porfirina radical catión $\text{H}_4\text{OEP}^{\bullet+}$ e isoflorina H_4OEP , reacciones 28 y 29, análogas a las reacciones 1 y 2 de la $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$. En el barrido a baja velocidad, 0.1 V s^{-1} , la reversibilidad de los procesos Ic/Ia y IIc/IIa disminuye notablemente (Fig. 50a, línea negra punteada), lo que sugiere que, en la escala de tiempo del experimento, la isoflorina H_4OEP experimenta reacciones químicas acopladas. Además, al extender el barrido a potenciales más negativos, se observa una tercera señal de reducción IIIc' en -1.42 V , y en el barrido inverso correspondiente en dirección anódica aparece el pico de oxidación Va' en -0.06 V (Fig. 50a, línea negra). Este comportamiento es análogo al observado para la reducción de $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ en presencia de 1.0 equivalente de HClO_4 (Fig. 31b, Sección 5.1.1). Así, se propuso que la isoflorina H_4OEP generada en la superficie del electrodo se protona con la $\text{H}_4\text{OEP}^{2+}$ que se difunde del seno de la disolución hacia el electrodo, en una típica reacción de autoprotonación, reacción 30, formando florina catión H_4OEFH^+ y H_2OEP . Esta reacción se corroboró experimentalmente con la electroreducción exhaustiva de $\text{H}_4\text{OEP}^{2+}$ sin exceso de ácido, obteniendo una carga de 1.35 electrones que está de acuerdo con el proceso global 31, correspondiente a la suma de las reacciones 28-30.



La presencia del pico Va' en la curva de 5.0 V s⁻¹ (Fig. 50a, línea roja), confirma que la isoflorina H₄OEP es mucho más reactiva que la isoflorina H₄TPP, por lo que la autoprotonación, reacción 30, se produce incluso a escalas de tiempo breves. Este comportamiento contrasta con el de H₄TPP²⁺, en donde la formación de florina catión H₄TPFH⁺ se observó únicamente en experimentos de escala de tiempo larga, como la coulombimetría, o bien en voltamperogramas cuando se adicionó 1 equivalente de HClO₄ (Fig. 31b).

Asimismo, la adición de cantidades mayores a 1.0 equiv de HClO₄ evidenció el incremento en corriente y traslape de los picos Ic y IIc en uno solo, denominado Ic-IIc (Fig. 50b, línea roja), se puede notar que después de los 4.0 equivalentes de ácido la corriente no incrementa de manera muy notable. Este comportamiento comparte características semejantes al observado para los picos Ic y IIc de H₄TPP²⁺ (Figura 31c), por lo tanto, se investigó si el mecanismo encontrado para la reducción de H₄TPP²⁺ aplica también para la reducción de la H₄OEP²⁺.

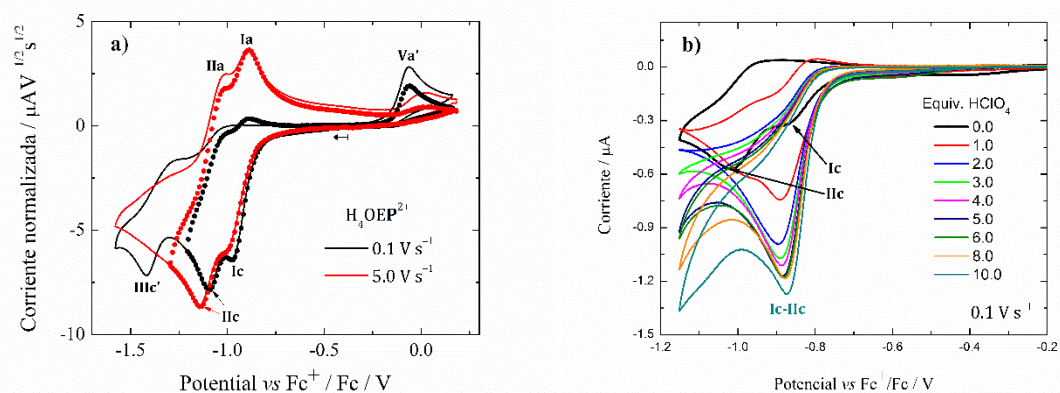


Fig. 50. a) Voltamperogramas cíclicos normalizados con la velocidad de barrido para la disolución de H_4OEP^{2+} 0.8 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN con $E_\lambda = -1.21$ V (línea punteada negra), $E_\lambda = -1.29$ V (línea punteada roja) y $E_\lambda = -1.58$ V (línea sólida roja y negra). b) Voltamperogramas cíclicos de H_4OEP^{2+} 0.5 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN (línea negra), con la adición de 1.0 a 10.0 equivalentes de $HClO_4$, $E_\lambda = -1.58$ V.

5.2.2. Electrorreducción de H_4OEP^{2+} en presencia de 1 equivalente de $HClO_4$. Obtención de H_4OEFH^+ y su caracterización electroquímica.

Inicialmente, se llevó a cabo un experimento de coulombimetría para la reducción de H_4OEP^{2+} en presencia de 1.0 equivalente de $HClO_4$, aplicando un potencial controlado de -1.06 V, que es ligeramente más negativo que el del proceso Ic-IIc. Al término de la coulombimetría, el color de la disolución cambió de rosa a marrón (Fig. 51b y 51c), y se obtuvo una carga equivalente a 2.0 electrones/ H_4OEP^{2+} . El espectro UV-visible y el voltamperograma cíclico de la disolución resultante, Fig. 52, demuestran que la H_4OEP^{2+} de partida se consumió por completo, al evidenciar la desaparición de las bandas Q en 552 nm y 594 nm, (Fig. 51a, línea roja), y la ausencia del pico Ic-IIc en -0.92 V. Por otra parte, la presencia de la banda en 745 nm, característica de florinas, así como los procesos de IIIc' en -1.42 V y Va' en 0.03 V (Fig. 52), confirman que el producto de reducción es la florina catión H_4OEFH^+ .

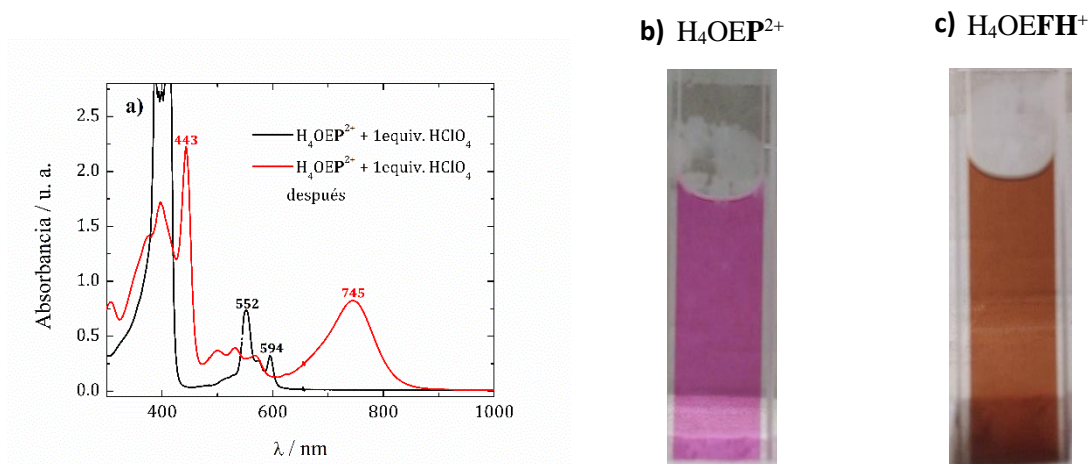
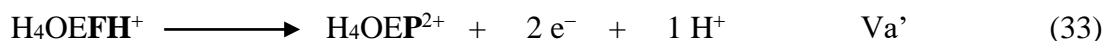
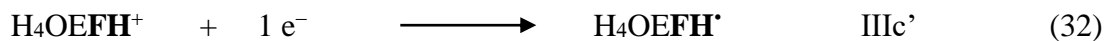


Fig. 51. a) Espectros de absorción UV-vis de la disolución de $\text{H}_4\text{OEP}^{2+}$ 0.56 mM + 1 equivalente de HClO_4 en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN, antes y después de la coulombimetría en -1.06 V (pico Ic-IIc). Disolución de: b) $\text{H}_4\text{OEP}^{2+}$ y c) H_4OEFH^+ .

Aunque la florina catión de la octaetilporfirina H_4OEFH^+ presenta los mismos procesos de reducción y oxidación que la H_4TPFH^+ , reacciones 32 y 33, en la H_4OEFH^+ el proceso de reducción IIIc' es irreversible (Fig. 52a, línea azul). Este comportamiento sugiere que la florina radical neutro $\text{H}_4\text{OEFH}^\bullet$ generada en IIIc' es mucho más reactiva que $\text{H}_4\text{TPFH}^\bullet$. En el barrido anódico, se observa la presencia del pico Va', característico de la oxidación de florinas (Fig. 52b). Nótese que cuando el barrido se invierte pasando Va', en el barrido inverso aparecen nuevamente los picos Ic y IIc, que demuestran que la oxidación de la florina catión regenera la $\text{H}_4\text{OEP}^{2+}$, reacción 33. La electrooxidación exhaustiva de la disolución de H_4OEFH^+ al potencial del pico Va, $E = 0.05$ V, permitió demostrar que la disolución resultante muestra la reaparición de los picos de reducción Ic y IIc de $\text{H}_4\text{OEP}^{2+}$.



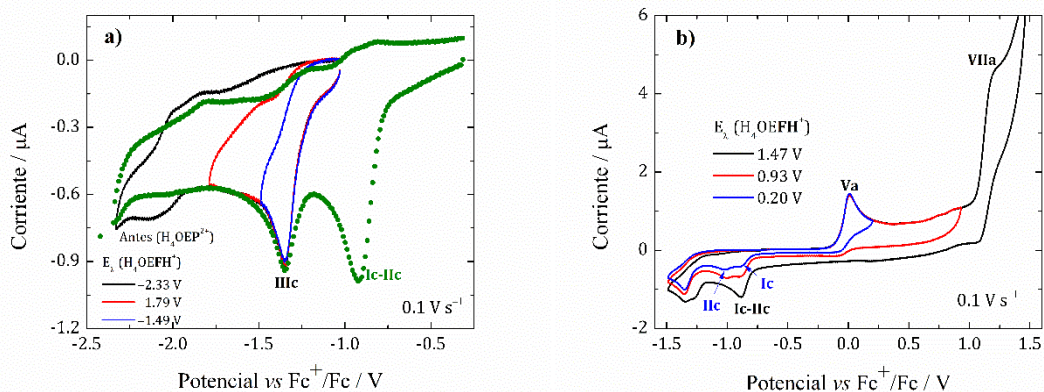


Fig. 52. Voltamperogramas cíclicos de la disolución de H_4OEFH^+ 0.75 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M /PhCN, obtenida por electroreducción de la disolución de H_4OEP^{2+} 0.56 mM + 1 equivalente de $HClO_4$ (curva verde). Dirección negativa (a) y dirección positiva (b) con diferentes potenciales de inversión.

5.2.3 Adición de $HClO_4$ a H_4OEFH^+ . Obtención de $H_4OEPDH_2^{2+}$.

Con el propósito de investigar si la H_4OEFH^+ experimenta procesos de protonación similares a los de su florina catión análoga derivada de la *meso*-tetrafenilporfirina, se realizó la adición de cantidades crecientes de $HClO_4$. La adición de $HClO_4$ provocó un cambio en el color de la disolución de marrón a amarillo mostaza (Fig. 53b y 53 c), así como la disminución de la banda en 745 nm de la H_4OEFH^+ (Fig. 53a). Puesto que la disolución obtenida presenta características espectroscópicas y voltamperométricas similares a las del porfodimeteno de la *meso*-tetrafenilporfirina, $H_4TPPDH_2^{2+}$; se puede proponer que la protonación de la H_4OEFH^+ produce el correspondiente porfodimeteno dicatión $H_4OEPDH_2^{2+}$, reacción 34. Cabe destacar que, a diferencia de la H_4TPFH^+ , en este caso se requirieron hasta 5.0 equivalentes de $HClO_4$ para lograr la protonación cuantitativa de H_4OEFH^+ , lo que indica que la basicidad de H_4OEFH^+ es menor que la de H_4TPFH^+ .



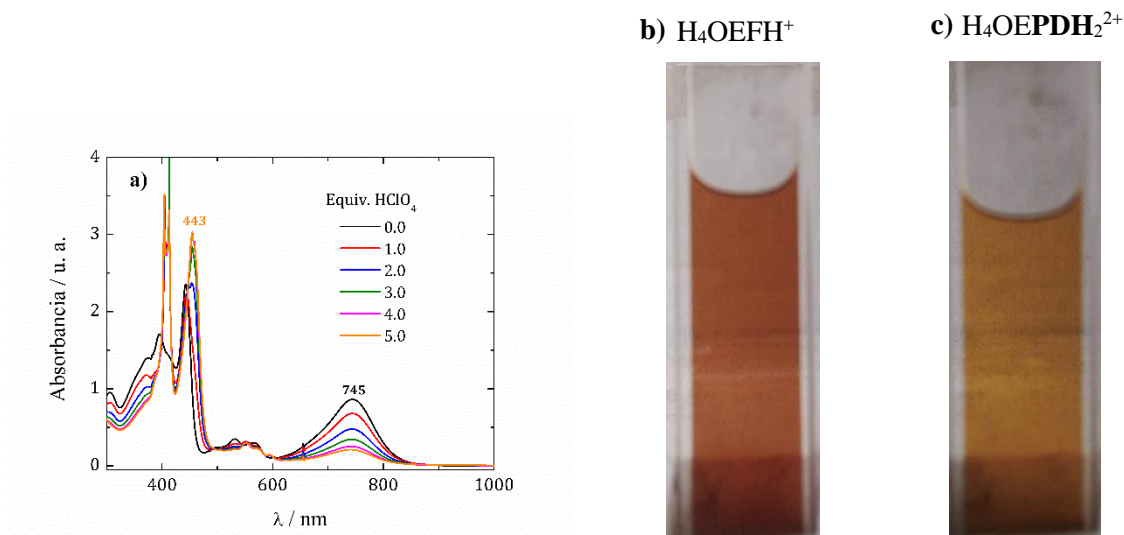


Fig. 53. a) Espectros de absorción UV-visible de la disolución de H_4OEFH^+ 0.75 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN, con la adición de diferentes cantidades de $HClO_4$. Disolución de: b) H_4OEFH^+ y c) $H_4OEPDH_2^{2+}$.

En el barrido anódico, la disolución del porfodimeteno dicatión $H_4OEPDH_2^{2+}$ presenta un pico de oxidación IXa' en 0.90 V (Fig. 54b, línea naranja). Por otra parte, en el barrido catódico se observa que la adición de $HClO_4$ a la disolución de H_4OEFH^+ provoca la aparición y crecimiento de un nuevo proceso de reducción en -0.91 V, pico IIc' (Fig. 54a), cuyo potencial coincide con el pico de reducción de H_4OEP^{2+} (línea gris punteada, Fig. 54a). Esto demuestra que la reducción del $H_4OEPDH_2^{2+}$ contribuye al incremento de corriente del proceso Ic-IIc observado en los voltamperogramas de H_4OEP^{2+} con cantidades crecientes de ácido (Fig. 50b). Cabe destacar que, a diferencia de los procesos de reducción monoeléctricos y reversibles de $H_4TPPDH_2^{2+}$, reacciones 12 y 13 (Sección 5.1.5), la reducción de $H_4OEPDH_2^{2+}$ se manifiesta en un único pico IIc', que de acuerdo con experimentos de coulombimetría (Sección 5.2.5), corresponde a la transferencia de 2 electrones. Además, al extender el barrido catódico más allá del pico IIc', el pico IIIc'' de la H_4OEFH^+ parece incrementar en corriente con la adición de ácido (Fig. 54a). Sin embargo, debido a que la adición de ácido consume a la florina H_4OEFH^+ , reacción 34, como se manifiesta también por la desaparición del pico Va' (Fig. 54b); es evidente que se trata de un proceso diferente. Como se describe en las siguientes secciones, el pico IIIc'' está relacionado

a procesos de reducción de la H_4OECFH^+ , que es el producto de la reducción de $H_4OEPDH_2^{2+}$ en el pico IIc' .

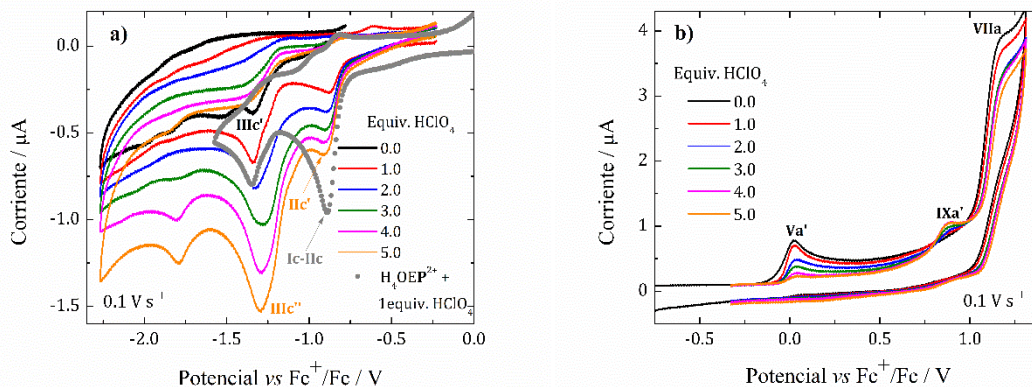


Fig. 54. Voltamperogramas cíclicos de la disolución de H_4OEFH^+ 0.5 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN, con la adición de diferentes cantidades de $HClO_4$. Dirección negativa (a) y dirección positiva (b). Para comparación, se anexa el voltamperograma de H_4OEP^{2+} 0.5 mM + 1.0 equivalente de $HClO_4$ (línea gris punteada).

5.2.4 Electrorreducción de $H_4OEPDH_2^{2+}$. Obtención de $H_4OECPDH_2^{2+}$ y su caracterización voltamperométrica.

Para identificar el proceso que tiene lugar en el pico IIc' se llevó a cabo la electrorreducción exhaustiva de la disolución del porfodimeteno $H_4OEPDH_2^{2+}$, aplicando un potencial controlado de -0.93 V. Al término de la coulombimetría, el color de la disolución cambió de amarillo mostaza a rojizo (Fig. 55b y 55c), y se obtuvo una carga equivalente a 1.9 electrones (promedio de 4 experimentos). El monitoreo de la disolución resultante demostró que el porfodimeteno $H_4OEPDH_2^{2+}$ se consumió por completo, evidenciado con la desaparición de la banda en 443 nm (Fig. 55a, línea roja), así como del pico IIc' (línea roja, Fig. 56a). Nótese que el espectro UV-visible muestra una importante banda de absorción en 505 nm y una banda comparablemente pequeña entre 700-800 nm (Fig. 55a, línea roja). Por otra parte, el barrido en dirección catódica, muestra un pico IIc'' en -1.14 V (línea roja, Fig. 56a), y el barrido anódico, un pico de oxidación Va'' en 0.44 V. Aunque las características voltamperométricas de estos picos son similares a los procesos $IIIc'$ y Va' de la H_4OEFH^+ , sus potenciales se encuentran desplazados a valores más positivos (Fig. 56). Estos datos

sugieren que la especie obtenida en la electroreducción podría ser la clorina-florina, pero en un mayor grado de protonación, es decir en forma de porfodimeteno dicatión $\text{H}_4\text{OECPDH}_2^{2+}$. Esto tiene sentido puesto que, como se describió arriba, la formación del $\text{H}_4\text{OEPDH}_2^{2+}$ requirió 5 equivalentes de ácido, por lo que la clorina-florina H_4OECFH^+ electrogenerada al potencial de IIC' , reacción 35, se protona en presencia de protones libres en el medio para formar la correspondiente clorina- porfodimeteno dicatión $\text{H}_4\text{OECPDH}_2^{2+}$, reacción 36.

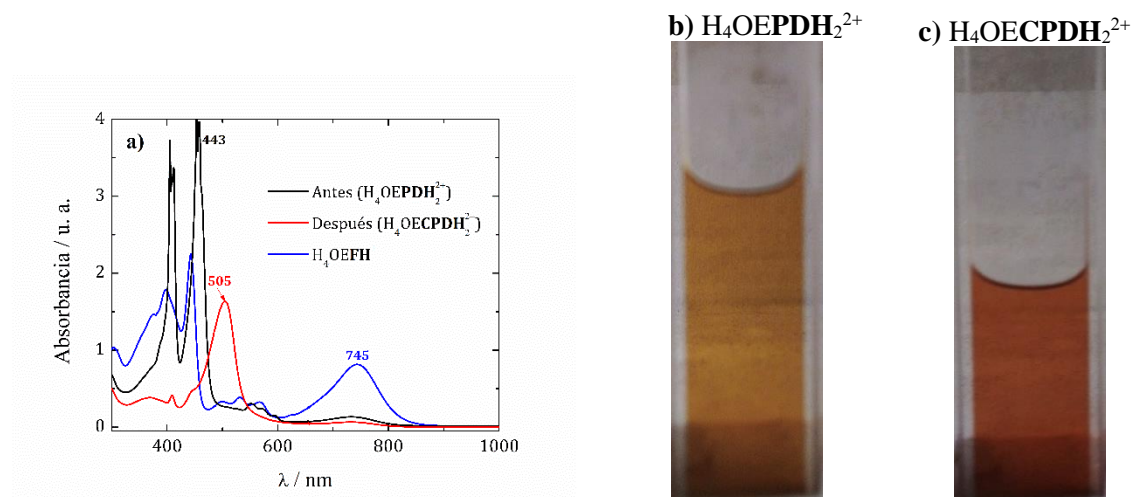
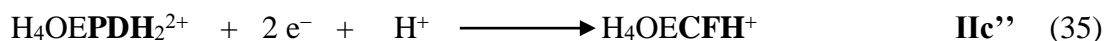


Fig. 55. a) Espectros de absorción UV-vis de la disolución de $\text{H}_4\text{OEPDH}_2^{2+}$ 0.5 mM (H_4OEFH^+ + 5 equivalentes de HClO_4) en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN, antes y después de la electroreducción exhaustiva en -0.93 V (pico IIC'). Para comparación se superpone el espectro de H_4OEFH^+ 0.5 mM. Disolución: b) antes ($\text{H}_4\text{OEPDH}_2^{2+}$) y c) después ($\text{H}_4\text{OECPDH}_2^{2+}$).

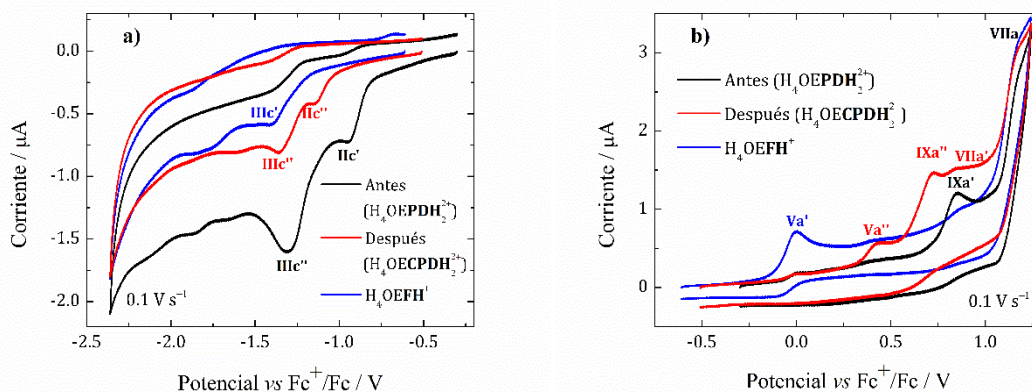


Fig. 56. Voltamperogramas cíclicos de la disolución de $\text{H}_4\text{OEPDH}_2^{2+}$ 0.5 mM (H_4OEFH^+ + 5 equivalentes de HClO_4) en Bu_4NClO_4 0.1 M /PhCN antes y después de la electroreducción exhaustiva en -0.93 V (pico IIc'), en dirección negativa (a) y en dirección positiva (b). Para comparación se superponen los voltamperogramas de H_4OEFH^+ antes de adicionar 5 equivalentes de HClO_4 .

5.2.5 Obtención de $\text{H}_4\text{OEC}^{2+}$ por electrooxidación de H_4OECFH^+ .

Debido a que los intentos por caracterizar a la especie H_4OECFH^+ mediante $\text{RMN-}^1\text{H}$, resultaron infructuosos, se consideró que experimentos de electrooxidación exhaustiva, similares a los realizados para las otras especies de florina (secciones 5.1.4, 5.1.7, 5.1.10 y 5.2.3), podrían aportar evidencia indirecta de la identidad de la H_4OECFH^+ . Si la disolución electroreducida contiene efectivamente H_4OECFH^+ , la electrooxidación debería generar la correspondiente clorina.

En este caso, fue necesario primero provocar la desprotonación de la clorina-porfodimeteno $\text{H}_4\text{OECPDH}_2^{2+}$, lo cual se realizó mediante la adición de DBU, reacciones 37 y 38.

El patrón espectral de la Fig. 57b muestra que la adición de un equivalente de DBU provocó la pérdida de intensidad de la banda de 505 nm, acompañada de un ligero desplazamiento hipsocrómico de 8 nm (línea roja, Fig. 57b). Además, apareció una banda en 745 nm, que sugiere que la desprotonación de $\text{H}_4\text{OECPDH}_2^{2+}$ forma la correspondiente clorina-florina H_4OECFH^+ , reacción 37. Los barridos anódicos de la Fig. 57a muestran que la adición de un equivalente de DBU causa la disminución en la corriente del pico de oxidación IXa'' , con el simultáneo incremento del pico Va'' de la H_4OECFH^+ (curva roja). Cabe destacar que el pico de oxidación Va'' de H_4OECFH^+ posee un potencial diferente al pico Va' de la florina

H_4OEFH^+ (línea gris punteada, Fig. 57a), lo cual es relativamente diferente al comportamiento que exhiben la florina catión H_4TPFH^+ y clorina-florina catión H_4TPCFH^+ , en donde ambas se oxidan a potenciales similares (Sección 5.1.6). En el barrido catódico, la H_4OECFH^+ manifiesta la presencia de un pico de reducción irreversible en -1.30 V, pico IIIc'' (línea roja, Fig. 58), que coincide con el potencial de reducción de la florina catión H_4OEFH^+ (IIIc'); curva azul).

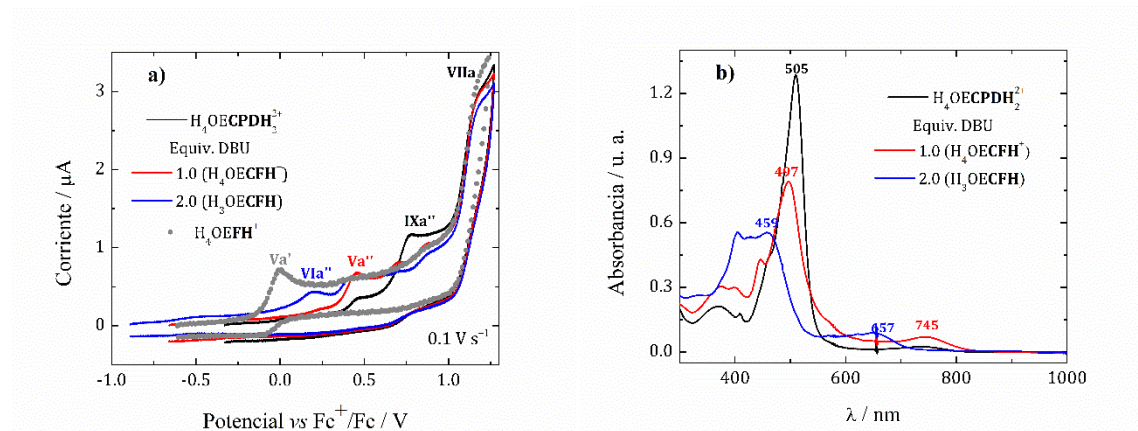
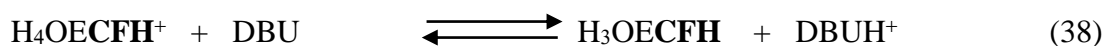
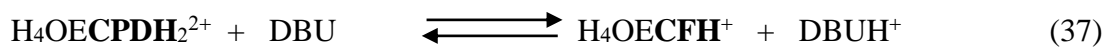


Fig. 57. a) Voltamperogramas cíclicos y b) espectros de absorción UV-vis de la disolución de $\text{H}_4\text{OECPDH}_2^{2+}$ 0.5 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN (obtenida de electroreducción en -0.93 V de $\text{H}_4\text{OEPDH}_2^{2+}$, generada a su vez por H_4OEFH^+ + 5 equivalentes de HClO_4), con la adición de diferentes cantidades de DBU. Para comparación, se incluye voltamperograma de H_4OEFH^+ , línea gris punteada.

Con un segundo equivalente de DBU el espectro muestra la desaparición de las bandas en 497 y 745 nm, así como la aparición de nuevas bandas de absorción en la región de 350 a 459 nm y en 657 nm; y en el voltamperograma cíclico se observa un nuevo pico de oxidación VIa'' en 0.20 V (línea azul, Fig. 57a). La existencia de este pico, a potenciales menos positivos, está relacionado con la oxidación de una especie menos protonada, por ejemplo, la clorina-florina neutra H_3OECFH , reacción 38.



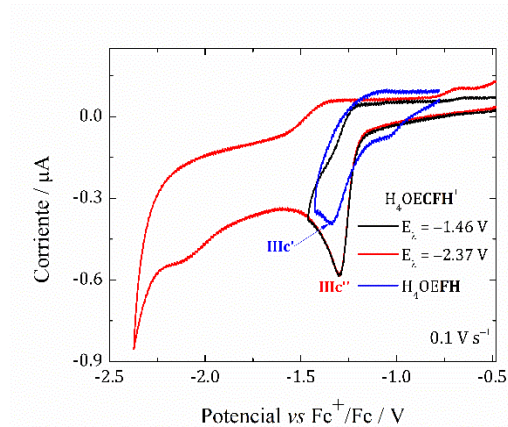


Fig. 58. Voltamperogramas cíclicos de disolución de H_4OECFH^+ 0.5 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN, con diferentes potenciales de inversión. Para comparación, se anexa el voltamperograma de H_4OEFH^+ 0.5 mM (línea azul).

Con el fin de desplazar el equilibrio de la reacción 38 hacia la derecha e incrementar la cantidad de clorina-florina neutra H_3OECFH , se añadió una cantidad extra de 3.0 equivalentes de DBU. Esta disolución se electrooxidó exhaustivamente en 0.25 V, pico VIa'' (línea roja, Fig. 59a). Al término de la coulombimetría, la disolución resultante muestra un espectro UV-visible (Fig. 59b, línea azul) con bandas características de especies de clorina [123]. Esto es, una banda intensa en 402 nm (Soret), junto con otras bandas de menor intensidad en la región entre 450 nm y 650 nm (Q). Estos resultados son consistentes con la reacción 39, que es similar a la encontrada para otras florinas, reacciones 9, 19, 24 y 33, en donde la oxidación de la funcionalidad florina regenera la aromaticidad del macrociclo, con liberación del protón de la posición *meso*-. Debido a la existencia de exceso de DBU en el medio de reacción, que toma los protones liberados en la reacción 39, la clorina se obtiene en su forma no protonada, H_2OEC .

La adición de 2.0 equivalentes de HClO_4 , para formar clorina diprotonada $\text{H}_4\text{OEC}^{2+}$, reacción 40, provocó la desaparición del pico de oxidación Xa', en 0.44 V, con la simultánea aparición el pico en 0.73 V, denominado VIIa' (línea verde, Fig. 59a). Este comportamiento demuestra que el pico Xa' corresponde a la oxidación de la H_2OEC . Además, con la adición de ácido, el espectro UV-visible de la $\text{H}_4\text{OEC}^{2+}$ evidenció la aparición de las bandas en 409 nm, 503 nm, 551 nm y 595 nm (línea verde, Fig. 59b). Así, la obtención de clorina como producto de electrooxidación confirma que la disolución de partida contenía la correspondiente clorina-

florina H_4OECFH^+ , que por las condiciones de acidez del medio se encontraba en su forma protonada de clorina-porfodimeteno $\text{H}_4\text{OECPDH}_2^{2+}$.

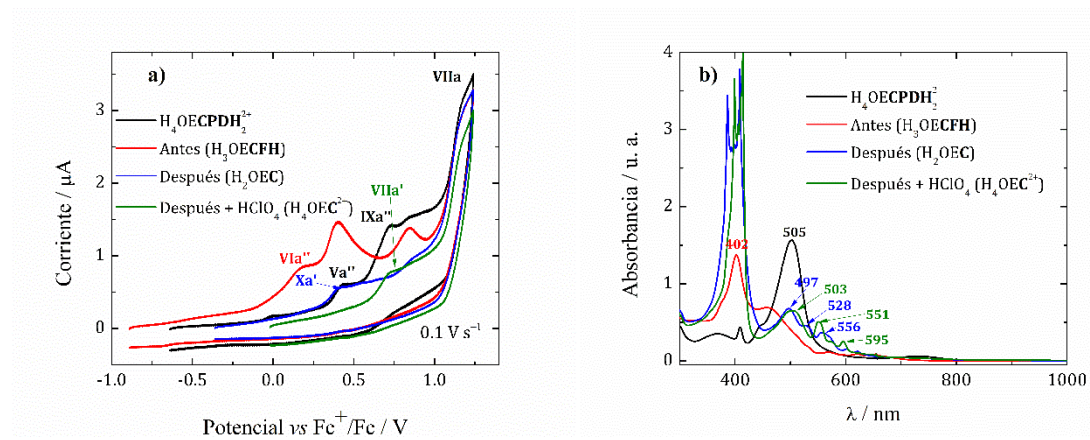
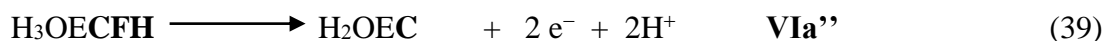


Fig. 59. a) Voltamperogramas cíclicos y b) espectros de absorción UV-vis de la disolución de H_3OECFH 0.5 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN (obtenida por adición de 3.0 equivalentes de DBU a la disolución de $\text{H}_4\text{OECPDH}_2^{2+}$) antes y después de la electrooxidación exhaustiva en 0.25 V (pico VIa'').

5.2.6 Electrorreducción de $\text{H}_4\text{OECPDH}_2^{2+}$. Obtención de H_2OEiBC .

Como se mostró en la Fig. 56a (línea roja), el voltamperograma del porfodimeteno de la clorina, $\text{H}_4\text{OECPDH}_2^{2+}$, muestra un pico de reducción IIc'' , que es ligeramente más negativo que el pico IIc' del porfodimeteno de la florina, $\text{H}_4\text{OEPDH}_2^{2+}$. Para investigar el proceso de reducción que tiene lugar en el pico IIc'' , se realizó la coulombimetría aplicando un potencial controlado de -1.2 V. La disolución de $\text{H}_4\text{OECPDH}_2^{2+}$, utilizada en estos experimentos, se obtuvo, como describió previamente, por electroreducción de la disolución florina catión H_4OEFH^+ , vía las reacciones 34 – 36. Para asegurar que el equilibrio de la reacción 36 estuviera desplazado hacia la formación del porfodimeteno $\text{H}_4\text{OECPDH}_2^{2+}$, en adición a los 5 equivalentes requeridos para obtener el $\text{H}_4\text{OEPDH}_2^{2+}$, se añadieron 2 equivalentes de HClO_4 a la disolución electroreducida. La adición de ácido provocó que el pico Va'' , que

indicaba la existencia de una fracción de clorina-florina catión $\text{H}_4\text{OEBCFH}^+$, desapareciera (Fig. 61b, línea azul y negra) con el simultáneo incremento de corriente de los picos IIc'' y IXa'' atribuidos al $\text{H}_4\text{OECPDH}_2^{2+}$ (línea negra de Fig. 61a y 61b); lo que asegura que el equilibrio de la reacción 36 se desplazó a la formación de $\text{H}_4\text{OECPDH}_2^{2+}$.

Al término de la reducción electroquímica de $\text{H}_4\text{OECPDH}_2^{2+}$ se consumió una carga equivalente a 2.0 electrones (promedio de 4 experimentos), y el monitoreo por voltamperometría demostró que $\text{H}_4\text{OECPDH}_2^{2+}$ se consumió por completo, como se demuestra por la desaparición del pico IIc'' en el barrido catódico (línea roja, Fig. 61a). El color de la disolución antes y después de la electrorreducción, prácticamente no cambió, y el espectro UV-vis de la disolución electrorreducida muestra una banda en 492 nm, que es diferente a la de la disolución de partida, banda en 509 nm (Fig. 60). Por otra parte, el barrido anódico muestra la aparición de picos de oxidación en 0.22 V y 0.43 V, que sugieren la presencia de especies tipo florina en diferentes estados de protonación; y en el barrido catódico se observa la presencia de una onda IIIc' en -1.37 V (línea roja, Fig. 61). En analogía con lo observado para la reducción de la $\text{H}_4\text{TTP}^{2+}$, podría asumirse que la transferencia de 2 electrones está relacionada a la formación de especies bacterioclorina-florina catión $\text{H}_4\text{OEBCFH}^+$. Sin embargo, dado que no existen reportes en la literatura de espectros UV-visible ó voltamperogramas cíclicos de estas especies, estos resultados no aportan información relevante respecto a la identidad del producto obtenido. Como se ha visto previamente, una manera indirecta de confirmar la presencia de especies de florina, es mediante electrooxidación de la disolución electrorreducida, ya que, si la especie $\text{H}_4\text{OEBCFH}^+$ está presente, su oxidación debería regenerar la aromaticidad del macrociclo formando la correspondiente bacterioclorina, con su patrón espectral característico.

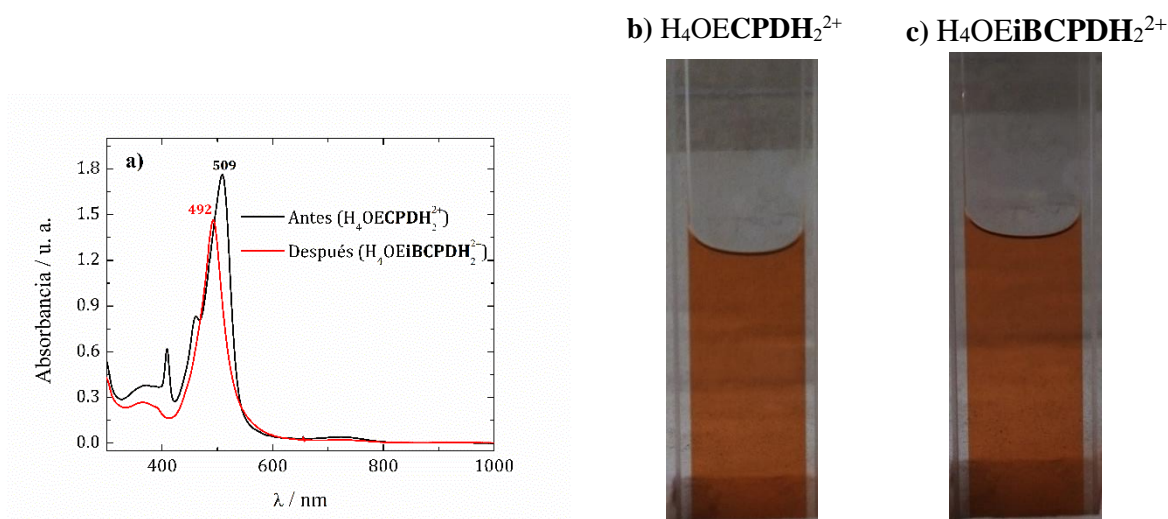


Fig. 60. a) Espectros de absorción UV-vis de la disolución de H₄OECPDH₂²⁺ 0.5 mM en Bu₄NClO₄ 0.1 M / PhCN, antes y después de la electroreducción exhaustiva en -1.2 V (pico IIc''). Disolución: b) antes (H₄OECPDH₂²⁺) y c) después (H₄OEiBCPDH₂²⁺) de la electroreducción.

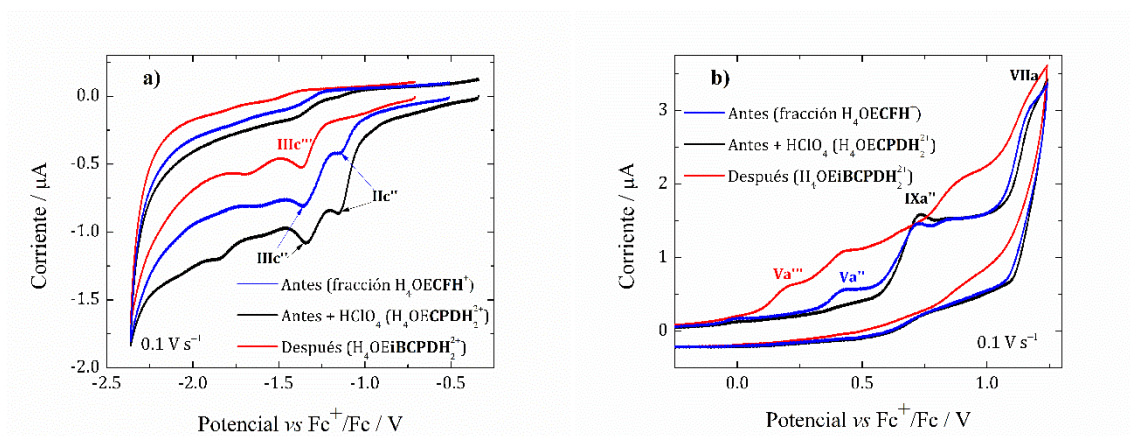


Fig. 61. Voltamperogramas cíclicos de la disolución de H₄OECPDH₂²⁺ 0.5 mM en Bu₄NClO₄ 0.1 M / PhCN, antes y después de la electroreducción exhaustiva en -1.0 V (pico IIc''). Se anexa el voltamperograma cíclico de H₄OECPDH₂²⁺ antes de adicionar 2 equivalentes de HClO₄, que protona la fracción remanente de H₄OE CFH⁺ (línea azul). Dirección negativa (a) y dirección positiva (b).

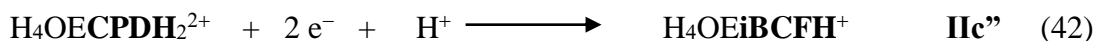
Debido a que la electroreducción exhaustiva se llevó a cabo en condiciones de exceso de H⁺, previamente a la electrooxidación se realizó la adición de 3.0 equivalentes de DBU a la disolución electroreducida de H₄OECPDH₂²⁺. Esto se hizo con el fin de provocar la desprotonación de la especie formada, lo cual mueve los potenciales de los procesos de oxidación a valores menos positivos, evitándose así imponer un potencial muy positivo en el que pudieran llevarse a cabo procesos de oxidación indeseados. La curva obtenida con la

adición de 3 equivalentes de DBU a la disolución a electrooxidar, muestra un primer pico de oxidación en 0.04 V, pico VIa'' (línea roja Fig. 62a), que fue el potencial utilizado para efectuar la electrooxidación.

Al término de la coulombimetría, el espectro UV-visible de la disolución resultante muestra dos bandas intensas en 397 nm y 492 nm (línea azul de Fig. 62b). Es notable que no se observa la banda característica de bacterioclorina entre 700 nm y 850 nm [47], lo que descarta la formación de H_4OEBC^{2+} . Sin embargo, el patrón espectral obtenido sugiere que se formó la *iso*-bacterioclorina H_2OEiBC [124], un isómero de la bacterioclorina, en el que los dos enlaces pirrólicos β, β' reducidos se encuentran adyacentes entre sí (Esquema 9b). Esto indica que la disolución utilizada para esta electrooxidación no contiene bacterioclorina-florina, como ocurre con la tetrafenilporfirina, sino isobacterioclorina florina, $H_3OEiBCF$, que por oxidación da origen a la correspondiente isobacterioclorina H_2OEiBC , reacción 41; en donde el exceso de DBU en la disolución remueve los protones liberados en la reacción de oxidación permitiendo que la isobacterioclorina se encuentre en su forma no protonada.



Con base en esto se puede afirmar que la especie resultante de la electrorreducción de $H_4OECPDH_2^{2+}$ fue la *iso*-bacterioclorina-florina catión $H_4OEiBCFH^+$ (Esquema 9a), que en las condiciones de acidez del experimento se protona para formar $H_4OEiBCPDH_2^{2+}$, reacciones 42 y 43.



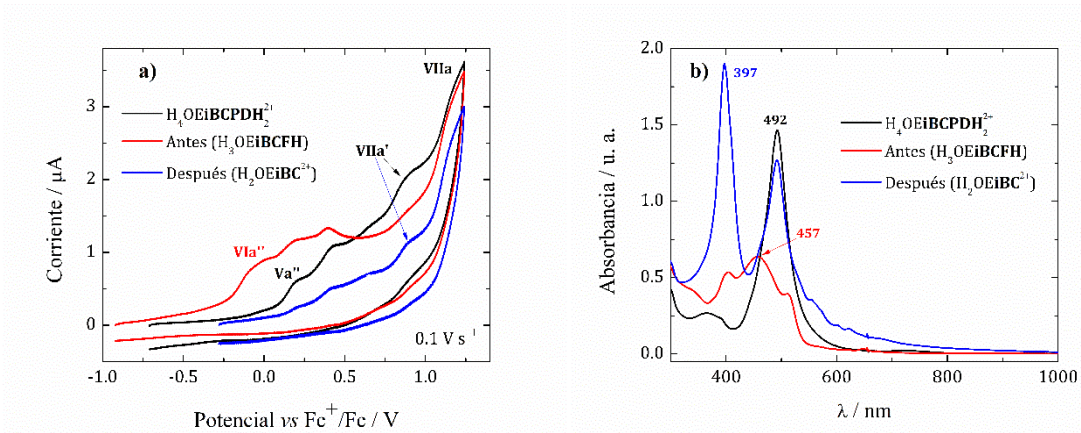
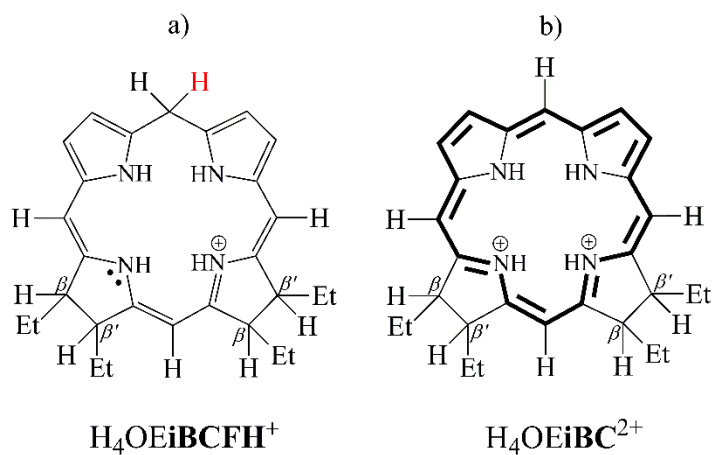


Fig. 62. a) Voltamperogramas cíclicos y b) espectros de absorción UV-vis de la disolución de $\text{H}_4\text{OEiBCPDH}_2^{2+}$ 0.5 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN (línea negra, obtenida por electroreducción exhaustiva de H_4OEFH^+) + 3.0 equivalentes de DBU (formando $\text{H}_3\text{OEiBCFH}$, línea roja) antes y después de la electrooxidación exhaustiva en 0.07 V (pico VIa').

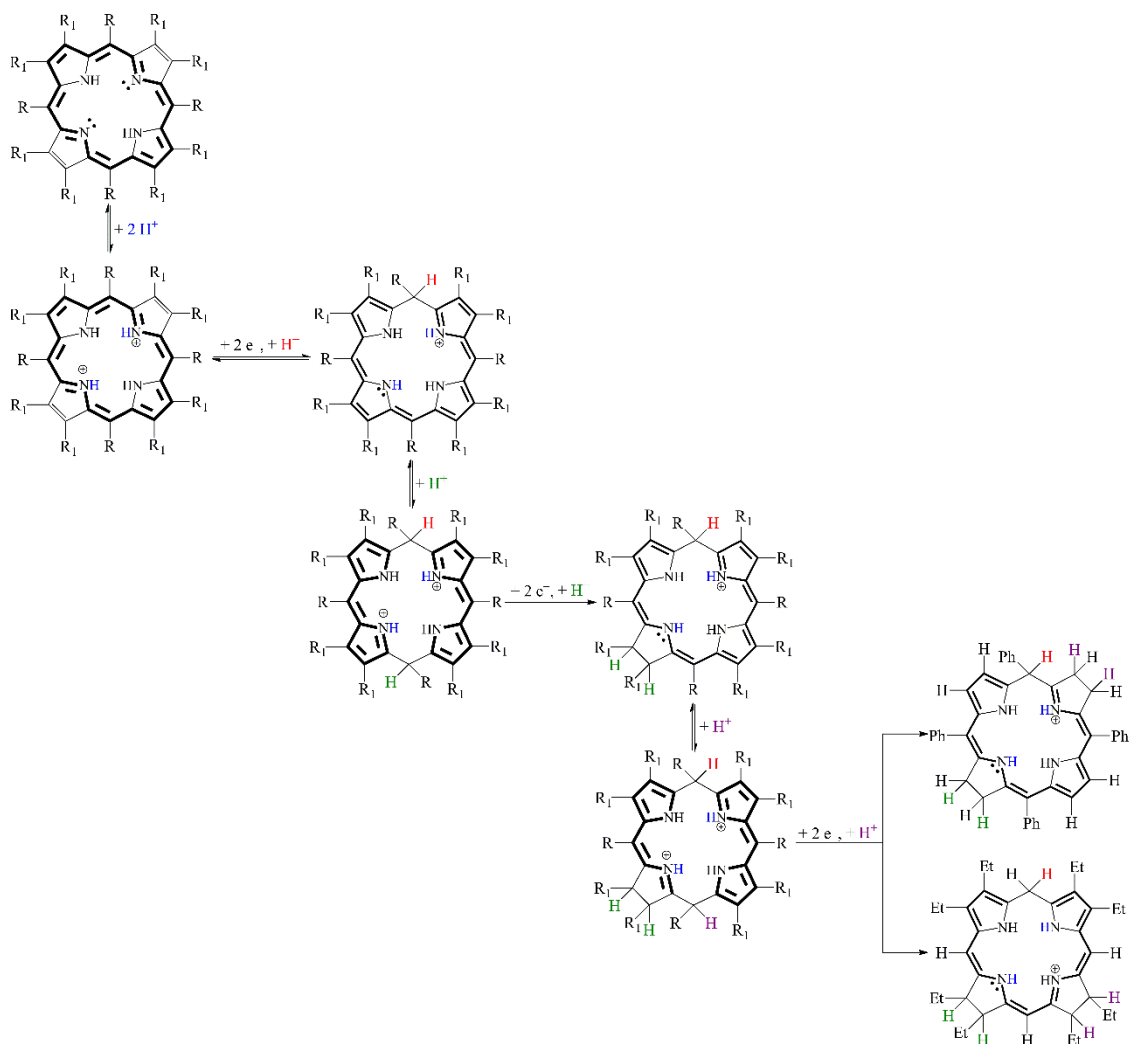


Esquema 9. Estructura química de a) la iso-bacterioclorina-florina $\text{H}_4\text{OEiBCFH}^+$, y b) la iso-bacterioclorina diprotonada $\text{H}_4\text{OEiBC}^{2+}$ (producto de oxidación de $\text{H}_4\text{OEiBCFH}^+$). En negra se resalta el sistema π -conjugado del macrociclo porfírico. Para mayor claridad no se incluyen los sustituyentes en posición β -.

6. CONCLUSIONES.

Los resultados de esta investigación permitieron descartar la hipótesis de que el comportamiento voltamperométrico de las porfirinas diprotonadas H_4TPP^{2+} y H_4OEP^{2+} en medio de PhCN con cantidades crecientes de $HClO_4$, pudiera atribuirse a un mecanismo catalítico de producción de H_2 . Durante la reducción se producen especies de florina catión intermediarias, sin embargo, éstas no reaccionan con los protones libres del medio para liberar hidrógeno y regenerar la porfirina de partida, como se ha descrito para otras porfirinas conteniendo metales electroinactivos. Estos resultados muestran que la presencia del metal central es fundamental para el mecanismo catalítico de producción de H_2 .

Se demostró que en medio aprótico y en presencia de protones, la reducción de ambas porfirinas no metaladas ocurre vía una secuencia de pasos de reducción y protonación que conduce a especies 2, 4 y 6 e^- reducidas relativamente estables, denominadas: florina, clorina-florina y bacterioclorina-florina o iso-bacterioclorina-florina. En presencia de donadores de protones fuertes, como el $HClO_4$, las florinas experimentan protonación en una segunda posición *meso*-, para formar los correspondientes porfodimeteno y clorina-porfodimeteno (Esquema 10), que tienen potenciales de reducción en la misma región de potencial que la correspondiente porfirina diprotonada de partida. La existencia de múltiples procesos de transferencia electrónica y equilibrios de protonación, es el mecanismo que explica el crecimiento en la corriente, que se había pensado tenía relación con un mecanismo de tipo catalítico.



Esquema 10. Esquema de reacción que muestra los diferentes pasos de reducción (horizontal) y equilibrios de protonación (vertical) en la transformación de H_2TPP y H_2OEP a las correspondientes bacterioclorina-florina catión, e iso-bacterioclorina-florina catión. Para H_4TPP^{2+} : $R = Ph$ y $R_1 = H$. Para H_4OEP^{2+} : $R = H$ y $R_1 = Et$.

Es importante destacar que, a pesar de que los tres procesos de reducción del esquema 10 tienen lugar a potenciales muy similares, los experimentos con cantidades controladas de $HClO_4$ hicieron factible obtener información detallada de los diferentes intermediarios involucrados, lo que permitió describir de manera rigurosa la secuencia de reacciones involucrada en la reducción de las porfirinas diprotonadas H_4TPP^{2+} y H_4OEP^{2+} .

Se demostró también que la electrooxidación de las especies florina, clorina-florina y bacterioclorina-florina ocurre vía un proceso de $2 e^-$, en el que se pierde el protón de la

posición *meso*-, regenerando la aromaticidad del macrociclo. Este es un proceso de gran relevancia, ya que, por una parte, provee una alternativa para la obtención de macrociclos reducidos tales como: clorina, bacterioclorina (H₂TPP) e iso-bacterioclorina (H₂OEP); y por otra, como se demostró en este trabajo, permitió identificar de manera indirecta la existencia de los intermediarios de florina, cuya identificación por otros métodos resultó infructuosa.

La posibilidad de obtener clorinas y bacterioclorinas por vía electroquímica tiene importante repercusión en síntesis, ya que usualmente los métodos químicos o fotoquímicos generan mezclas de clorinas y bacterioclorinas o iso-bacterioclorinas, que resultan difíciles de separar por los procedimientos convencionales. En este caso, dado que el grado de reducción del macrociclo se puede controlar mediante el adecuado control del nivel de acidez del medio, es posible obtener de manera selectiva clorina o bacterioclorina/iso-bacterioclorina.

BIBLIOGRAFÍA.

- [1] X. F. Wang and H. Tamiaki, “Cyclic tetrapyrrole based molecules for dye-sensitized solar cells,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 3, no. 1, pp. 94–106, 2010, doi: 10.1039/b918464c.
- [2] K. Ladomenou, M. Natali, E. Iengo, G. Charalampidis, F. Scandola, and A. G. Coutsolelos, “Photochemical hydrogen generation with porphyrin-based systems,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 304–305, pp. 38–54, 2015, doi: 10.1016/j.ccr.2014.10.001.
- [3] B. B. Beyene and C. Hung, “Recent progress on metalloporphyrin-based hydrogen evolution catalysis,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 410, p. 213234, 2020, doi: 10.1016/j.ccr.2020.213234.
- [4] E. K. Galván-Miranda, Castro-Cruz, Hiram M., Arturo Arias-Orea, J., Iurlo, Matteo, Valenti, Giovanni, Marcaccio, Massimo, Macías-Ruvalcaba, Norma A. “Synthesis, photophysical, electrochemical and electrochemiluminescence properties of A₂B₂ zinc porphyrins: the effect of π -extended conjugation,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, pp. 15025–15038, 2016, doi: 10.1039/C6CP01926A.
- [5] H. Abrahamse and M. R. Hamblin, “New photosensitizers for photodynamic therapy,” *Biochem. J.*, vol. 473, no. 4, pp. 347–364, 2016, doi: 10.1042/BJ20150942.
- [6] N. V. S. D. K. Bhupathiraju, W. Rizvi, J. D. Batteas, and C. M. Drain, “Fluorinated porphyrinoids as efficient platforms for new photonic materials, sensors, and therapeutics,” *Org. Biomol. Chem.*, vol. 14, no. 2, pp. 389–408, 2016, doi: 10.1039/C5OB01839K.
- [7] R. M. Kellett and T. G. Spiro, “Cobalt (I) Porphyrin Catalysis of Hydrogen Production from Water,” vol. 2377, no. 19, pp. 2373–2377, 1985.
- [8] I. Bhugun, D. Lexa, and J.-M. Savéant, “Homogeneous Catalysis of Electrochemical Hydrogen Evolution by Iron (0) Porphyrins,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, pp. 3982–3983, 1996.
- [9] V. Grass, D. Lexa, and J.-M. Savéant, “Electrochemical Generation of Rhodium Porphyrin Hydrides . Catalysis of Hydrogen Evolution,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 7863, pp. 7526–7532, 1997.
- [10] Y. Han *et al.*, “Singly versus Doubly Reduced Nickel Porphyrins for Proton

- Reduction: Experimental and Theoretical Evidence for a Homolytic Hydrogen-Evolution Reaction,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 55, no. 18, pp. 5457–5462, 2016, doi: 10.1002/anie.201510001.
- [11] J. L. Dempsey, B. S. Brunschwig, J. R. Winkler, and H. B. Gray, “Hydrogen evolution catalyzed by cobaloximes,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 42, no. 12, pp. 1995–2004, 2009, doi: 10.1021/ar900253e.
- [12] B. H. Solis, A. G. Maher, D. K. Dogutan, D. G. Nocera, and S. Hammes-Schiffer, “Nickel phlorin intermediate formed by proton-coupled electron transfer in hydrogen evolution mechanism,” *Proc Natl Acad Sci U S A*, vol. 113, no. 3, pp. 485–492, 2016, doi: 10.1073/pnas.1521834112.
- [13] D. Sirbu, C. Turta, E. A. Gibson, and A. C. Benniston, “The ferrocene effect: Enhanced electrocatalytic hydrogen production using meso-tetraferrocenyl porphyrin palladium(II) and copper(II) complexes,” *Dalt. Trans.*, vol. 44, no. 33, pp. 14646–14655, 2015, doi: 10.1039/c5dt02191j.
- [14] Y. Wu, N. Rodríguez-López, and D. Villagrán, “Hydrogen gas generation using a metal-free fluorinated porphyrin,” *Chem. Sci.*, vol. 9, no. 20, pp. 4689–4695, 2018, doi: 10.1039/c8sc00093j.
- [15] H. M. Castro-Cruz, “Evidencia electroquímica de la actividad catalítica de tetrafenilporfirina diácido en la reducción de protones en medio de benzonitrilo.” Tesis. Universidad Nacional Autónoma de México, 2017.
- [16] L. R. Milgrom, *The colours of life — an introduction to the chemistry of porphyrins and related compounds*. Oxford University Press, 1997.
- [17] L. E. Webb and E. B. Fleischer, “Crystal Structure of Porphine,” *J. Chem. Phys.*, vol. 43, p. 3100, 1965, doi: 10.1063/1.1697283.
- [18] M. R. Moore, “An Historical Introduction to Porphyrin and Chlorophyll Synthesis,” in *Tetrapyrroles*, New York, NY: Springer New York, 2009, pp. 1–28.
- [19] G. P. Moss, “Nomenclature of Tetrapyrroles,” *Eur. J. Biochem.*, vol. 178, pp. 277–328, 1988.
- [20] S. J. Silvers and A. Tulinsky, “The Crystal and Molecular Structure of Triclinic Tetraphenylporphyrin,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 89, no. 13, pp. 3331–3337, 1967.
- [21] B. M. L. Chen and A. Tulinsky, “Redetermination of the Structure of Porphine,” *J.*

- Am. Chem. Soc.*, vol. 94, no. 12, pp. 4144–4151, 1972, doi: 10.1021/ja00767a015.
- [22] M. J. Hamor, T. A. Hamor, and J. L. Hoard, “The Structure of Crystalline Tetraphenylporphine. The Stereochemical Nature of the Porphine Skeleton,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 86, no. 10, pp. 1938–1942, 1964.
- [23] M. Stepién and L. Latos-Grazynski, “Aromaticity and Tautomerism in Porphyrins and Porphyrinoids,” in *Aromaticity in Heterocyclic Compounds*, T. M. Krygowski and M. K. Cyranski, Eds. Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009, pp. 83–153.
- [24] M. S. Davis, Fajer, J., Janson, T. R., Walker, F. A., Katz, J. J., La Mar, G. N., Lin, W. C., Münk, E., Norris, J. R., Palmer, G. *The Porphyrins. Volume IV. Physical Chemistry, Part B*. Academic Press, 1970.
- [25] S. Neya, J. Quan, T. Hoshino, M. Hata, and N. Funasaki, “Convenient synthesis of porphine from β -tetra(tert-butyl)porphyrin,” *Tetrahedron Lett.*, vol. 45, pp. 8629–8630, 2004, doi: 10.1016/j.tetlet.2004.09.154.
- [26] R. Bonnett, I. A. D. Gale, and G. F. Stephenson, “The meso-Reactivity of Porphyrins and Related Compounds. Part III. Deuteriation,” *J. Chem. Soc. C Org. Chem.*, no. 0, pp. 1168–1172, 1967, doi: 10.1039/J39670001168.
- [27] M. D. G. H. Vicent, “Reactivity and Functionalization of β -Substituted Porphyrins and Chlorins,” in *The Porphyrin Handbook. Vol. 1. Synthesis and Organic Chemistry.*, K. M. Kadish, K. M. Smith, and R. Guilard, Eds. San Diego: Academic Press, 1999, pp. 150–193.
- [28] J. -H Fuhrhop, “The Reactivity of the Porphyrin Ligand,” *Angew. Chemie Int. Ed. English*, vol. 13, no. 5, pp. 321–335, 1974, doi: 10.1002/anie.197403211.
- [29] J. Soret and J. S. Recherches, “Recherches sur l’absorption des rayons ultra-violets par diverses substances To cite this version : HAL Id : jpa-00237494,” 1879.
- [30] P. S. Clezy, R. J. Crowley, and T. T. Hai, “The Chemistry of Pyrrolic Compounds. L* The Synthesis of Oxorhodoporphyrin Dimethyl Ester and Some of its Derivatives,” *Aust. J. Chem.*, vol. 35, no. 2, pp. 411–421, 1982, doi: 10.1071/CH9820411.
- [31] L. Bajema, M. Gouterman, and B. Meyer, “Spectra of porphyrins,” *J. Mol. Spectrosc.*, vol. 6, pp. 138–163, 1961, doi: 10.1016/0022-2852(68)90032-5.
- [32] R. Giovannetti, “The Use of Spectrophotometry UV-Vis for the Study of Porphyrins,” *Macro To Nano Spectrosc.*, pp. 87–109, 2012, doi: 10.5772/38797.

- [33] A. Zabardasti, "Molecular Interactions of Some Free Base Porphyrins with σ - and π -Acceptor Molecules," in *Molecular Interactions*, InTech, 2012, pp. 49–78.
- [34] M. Gouterman, G. H. Wagnière, and L. C. Snyder, "Spectra of porphyrins. Part II. Four orbital model," *J. Mol. Spectrosc.*, vol. 11, no. 1–6, pp. 108–127, 1963, doi: 10.1016/0022-2852(63)90011-0.
- [35] C. Weiss, H. Kobayashi, and M. Gouterman, "Spectra of porphyrins. Part III. Self-consistent molecular orbital calculations of porphyrin and related ring systems," *J. Mol. Spectrosc.*, vol. 16, no. 2, pp. 415–450, 1965, doi: 10.1016/0022-2852(65)90132-3.
- [36] P. J. Spellane, M. Gouterman, A. Antipas, S. Kim, and Y. C. Liu, "Porphyrins. 40. Electronic Spectra and Four-Orbital Energies of Free-Base, Zinc, Copper, and Palladium Tetrakis(perfluorophenyl)porphyrins," *Inorg. Chem.*, vol. 19, pp. 386–391, 1980.
- [37] S. Namuangruk *et al.*, "Theoretical investigation of the charge-transfer properties in different meso-linked zinc porphyrins for highly efficient dye-sensitized solar cells," *Dalt. Trans.*, vol. 43, no. 24, pp. 9166–9176, 2014, doi: 10.1039/c4dt00665h.
- [38] H. M. Castro-Cruz, L. R. Arias-Aranda, N. Farfán, E. Xochitiotzi-Flores, and N. A. Macías-Ruvalcaba*, "Elucidating the Electroreduction Mechanism of the Monoprotonated Octaethylporphyrin. A Comparative Study with the Diprotonated Octaethyl- and meso-Tetraphenyl-porphyrins," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 167, no. 15, 2020, doi: 10.1149/1945-7111/abaae4.
- [39] B. Fleischer and L. Stone, "The Molecular Structure of the Diacid Species of $\alpha\beta\gamma\delta$ -Tetra-4-pyridylporphine and $\alpha\beta\gamma\delta$ -Tetraphenylporphine," *Chem. Commun.*, no. 7, pp. 332–333, 1967.
- [40] B. Cheng, O. Q. Munro, H. M. Marques, and W. R. Scheidt, "An Analysis of Porphyrin Molecular Flexibility - Use of Porphyrin Diacids," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 119, pp. 10732–10742, 1997.
- [41] S. Zakavi and N. G. Gharab, "Interaction of para-substituted meso-tetraphenylporphyrins and meso-tetra(n-propyl)porphyrin with weak and strong carboxylic acids: A UV–Vis spectroscopic study," *Polyhedron*, vol. 26, no. 12, pp. 2425–2432, Jul. 2007, doi: 10.1016/j.poly.2006.12.030.

- [42] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications.*, 2nd ed. John Wiley and Sons, 2001.
- [43] S. Zakavi, M. Najafi Ragheb, and M. Rafiee, "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.*, vol. 22, pp. 48–53, Aug. 2012, doi: 10.1016/j.inoche.2012.05.021.
- [44] C. P. Hsung, M. Tsusui, D. L. Cullen, E. F. Meyer Jr., and C. N. Morimoto, "Synthesis, Characterization, and Structure of Tri- μ -halogeno-hexacarbonyldirhenate (I) salts of Monocationic Porphyrin Acids," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 100, no. 19, pp. 6068–6076, 1978.
- [45] G. De Luca, A. Romeo, L. M. Scolaro, G. Ricciardi, and A. Rosa, "Evidence for tetraphenylporphyrin monoacids," *Inorg. Chem.*, vol. 46, no. 15, pp. 5979–5988, Jul. 2007, doi: 10.1021/ic0703373.
- [46] M. Taniguchi and J. S. Lindsey, "Synthetic Chlorins , Possible Surrogates for Chlorophylls, Prepared by Derivatization of Porphyrins," *Chem. Rev.*, vol. 117, pp. 344–535, 2017, doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00696.
- [47] K. Oliveira, P. Momo, F. Assis, M. Ferreira, and T. Brocksom, "Chlorins: Natural Sources, Synthetic Developments and Main Applications," *Curr. Org. Synth.*, vol. 11, no. 1, pp. 42–58, 2014, doi: 10.2174/15701794113106660085.
- [48] G. R. Seely, "Molecular orbital study of the porphyrins," *J. Chem. Phys.*, vol. 27, no. 1, pp. 125–133, 1957, doi: 10.1063/1.1743651.
- [49] H. Kobayashi, "On the Electronic Spectra of Porphine," *J. Chem. Phys.*, vol. 30, no. 5, pp. 1362–1363, May 1959, doi: 10.1063/1.1730195.
- [50] C. K. Chang, L. K. Hanson, P. F. Richardson, R. Young, and J. Fajer, " π - cation radicals of ferrous and free base isobacteriochlorins: Models for siroheme and sirohydrochlorin," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 78, no. 5, pp. 2652–2656, 1981, doi: 10.1073/pnas.78.5.2652.
- [51] L. Petit, A. Quartarolo, C. Adamo, and N. Russo, "Spectroscopic properties of porphyrin-like photosensitizers: Insights from theory," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 5, pp. 2398–2404, 2006, doi: 10.1021/jp055016w.
- [52] E. Yang, "Molecular Design and Photophysical Characterization of Synthetic

- Bacteriochlorins for Solar Energy Conversion and Photodynamic Therapy.” Thesis. Washington University in St. Louis, 2013.
- [53] L. Petit, C. Adamo, and N. Russo, “Absorption spectra of first-row transition metal complexes of bacteriochlorins: A theoretical analysis,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 24, pp. 12214–12221, 2005, doi: 10.1021/jp050667d.
- [54] G. Peychal-Heiling and G. S. Wilson, “Electrochemical Studies of Tetraphenylporphyrin, Tetraphenylchlorin, and Tetraphenylbacteriochlorin,” *Anal. Chem.*, vol. 43, no. 4, pp. 550–556, 1971, doi: 10.1021/ac60299a002.
- [55] P. F. Richardson, L. D. Spaulding, J. Fajer, and C. K. Chang, “Radicals of Isobacteriochlorins: Models of Siroheme and Sirohydrochlorin,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 101, no. 26, pp. 7736–7738, 1979, doi: 10.1021/ja00520a029.
- [56] J. Fajer, D. C. Borgt, A. Formant, R. H. Felton, D. Dolphin, and A. L. Vegh, “The Cation Radicals of Free Base and Zinc Bacteriochlorin, Bacteriochlorophyll, and Bacteriopheophytin (electron spin resonance/optical spectra/oxidized pheophytins/free radicals/photosynthesis),” vol. 71, no. 3, pp. 994–998, 1974, [Online]. Available: <http://www.pnas.org/content/71/3/994.full.pdf>.
- [57] L. A. Andersson, T. M. Loehr, R. G. Thompson, and S. H. Strauss, “Influence of Symmetry on the Vibrational Spectra of Zn(TPP), Zn(TPC), and Zn(TPiBC),” *Inorg. Chem.*, vol. 29, no. 11, pp. 2142–2147, 1990, doi: 10.1021/ic00336a021.
- [58] D. Dolphin, “Porphyrinogens and Porphodimethenes, Intermediates in the Synthesis of meso-¹tetraphenylporphyrins from Pyrroles and Benzaldehyde,” no. 2, 1970.
- [59] D. Mauzerall, “The Photoreduction of Porphyrins: Structure of the Products,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 84, pp. 2437–2445, 1962.
- [60] S. Woo Rhee, Y. Hwan Na, Y. Do, and J. Kim, “Synthesis, structures and electrochemical characterization of ferrocene-substituted porphyrin and porphodimethene,” *Inorganica Chim. Acta*, vol. 309, no. 1–2, pp. 49–56, 2000, doi: 10.1016/S0020-1693(00)00228-0.
- [61] K. L. Holland and J. Jordan, “Electrochemistry of Protoporphyrin IX Compared to Synthetic Models,” *Adv. Chem.*, vol. 201, no. 2, pp. 313–332, 1982, doi: 10.1021/ba-1982-0201.ch014.
- [62] R. H. Felton and H. Linschitz, “Polarographic Reduction of Porphyrins and Electron

- Spin Resonance of Porphyrin Anions,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 88, no. 6, pp. 1113–1116, 1966.
- [63] D. W. Clack and N. S. Hush, “Successive One-Electron Reduction Potentials of Porphins and Metal Porphins in Dimethylformamide,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 87, no. 19, pp. 4238–4242, 1965.
- [64] G. S. Wilson and G. Peychal-Heiling, “Electrochemical Studies of Some Porphyrin IX Derivatives in Aprotic Media,” *Anal. Chem.*, vol. 43, no. 4, pp. 545–550, 1971.
- [65] J. G. Lanase and G. S. Wilson, “Electrochemical Studies of Zinc Tetraphenylporphin,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 119, no. 8, pp. 1039–1043, 1972.
- [66] Y. Cui, Fang, Yuanyuan, Zhu, Jialiang, Devillers, Charles H., Lucas, Dominique, Desbois, Nicolas, Gros, Claude P., Kadish, Karl M., “Tuning the Electrochemistry of Free-Base Porphyrins in Acidic Nonaqueous Media: Influence of Solvent, Supporting Electrolyte, and Ring Substituents,” *ChemElectroChem*, vol. 3, pp. 228–241, 2016, doi: 10.1002/celec.201500496.
- [67] Y. Fang, P. Bhyrappa, Z. Ou, and K. M. Kadish, “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.*, vol. 20, pp. 524–532, 2014, doi: 10.1002/chem.201303141.
- [68] K. M. Kadish and M. M. Morrison, “Solvent and Substituent effects on the redox reactions of tetraphenylporphyrins,” *Bioinorg. Chem.*, vol. 7, no. 2, pp. 107–115, 1977, doi: 10.1016/S0006-3061(00)80061-7.
- [69] K. M. Kadish and E. Van Caemelbecke, “Electrochemistry of porphyrins and related macrocycles,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 7, pp. 254–258, 2003, doi: 10.1007/s10008-002-0306-3.
- [70] Y. Fang, Yulia G., Chen, Ping, Jiang, Xiaoqin, Manowong, Machima, Sinelshchikova, Anna A., Enakieva, Yulia Yu, Martynov, Alexander G., Tsivadze, Aslan Yu, Bessmertnykh-Lemeune, Alla, Stern, Christine, Guillard, Roger, Kadish, Karl M., “Electrochemical and spectroelectrochemical studies of diphosphorylated metalloporphyrins. generation of a phlorin anion product,” *Inorg. Chem.*, vol. 54, no. 7, pp. 3501–3512, 2015, doi: 10.1021/acs.inorgchem.5b00067.

- [71] Y. Wu, N. Rodríguez-López, and D. Villagrán, "Hydrogen gas generation using a metal-free fluorinated porphyrin," *Chem. Sci.*, vol. 9, pp. 4689–4695, 2018, doi: 10.1039/c8sc00093j.
- [72] B. P. Neri and G. S. Wilson, "Electrochemical Studies of meso-Tetra(4-N-Methylpyridyl)porphine in Acid Solution," *Anal. Chem.*, vol. 44, no. 6, pp. 1002–1009, 1972.
- [73] B. P. Neri and G. S. Wilson, "Electrochemical Reduction of Some Tetrapyridylporphins," *Anal. Chem.*, vol. 45, no. 3, pp. 9–12, 1973.
- [74] D. L. Langhus and G. S. Wilson, "Spectroelectrochemistry and Cyclic Voltammetry of the EE Mechanism in a Porphyrin Diacid Reduction," *Anal. Chem.*, vol. 51, no. 8, pp. 1139–1144, 1979.
- [75] R. H. Ball, G. D. Dorough, and M. Calvin, "A Further Study of the Porphine-like Products of the Reaction of Benzaldehyde and Pyrrole," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 68, no. 11, pp. 2278–2281, Nov. 1946, doi: 10.1021/ja01215a046.
- [76] H. W. Whitlock, R. Hanauer, M. Y. Oester, and B. K. Bower, "Diimide Reduction of Porphyrins," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 91, no. 26, pp. 7485–7489, 1969, doi: 10.1021/ja01054a044.
- [77] D. Alan, T. R. Janson, T. M. Cotton, and D. G. Davis, *The Porphyrins V5 Physical Chemistry, Part C*. New York: Academic Press, 1978.
- [78] R. Seely and K. Talmadge, "Photoreduction of Zinc Porphin by Ascorbic Acid," *Photochem. Photobiol.*, vol. 3, pp. 195–206, 1964.
- [79] D. Mauzerall, "Optical absorption of the porphyrin free radical formed in a reversible photochemical reaction," *Biochim. Biophys. Acta*, vol. 5, no. 2, pp. 658–660, 1960, doi: 10.1111/j.1471-4159.1960.tb13353.x.
- [80] Y. Harel and J. Manassen, "Photoreduction of Tetraphenylporphyrins by Amines in the Visible. Photochemical Syntheses of Reduced Tetraphenylporphyrins and the Mechanism of Photoreduction," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 100, no. 19, pp. 6228–6234, 1978.
- [81] Y. Harel and J. Manassen, "Photocatalysis, Photoreduction, Photooxidation and Photoredox Hydrogen Transfer Reactions of Metalloporphyrins," *Photochem. Photobiol.*, vol. 31, pp. 451–458, 1980.

- [82] Y. Harel, J. Manassen, and H. Levanon, "Photoreduction of porphyrins to chlorins by tertiary amines in the visible spectral range. Optical and EPR studies," *Photochem. Photobiol.*, vol. 23, pp. 337–341, 1976.
- [83] P. Neta, "Radiation chemical studies of porphyrins and metalloporphyrins," *Radiat. Chem. Present Status Futur. Trends*, vol. 87, no. C, pp. 453–479, 2001, doi: 10.1016/S0167-6881(01)80019-7.
- [84] M. C. Richoux, P. Neta, A. Harriman, S. Baral, and P. Hambright, "One- and Two-Electron Reduction of Metalloporphyrins. Radiation Chemical, Photochemical, and Electrochemical Studies. Kinetics of the Decay of π -Radical Anions.," *J. Ph.*, vol. 90, no. 7, pp. 2462–2468, 1986.
- [85] Y. Harel and D. Meyerstein, "On the Mechanism of Reduction of Porphyrins. Pulse Radiolytic Study," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 96, no. 9, pp. 2720–2727, 1974, doi: 10.1021/ja00816a010.
- [86] K. Kalyanasundaram, "Mechanism of Photoreduction of Water-Soluble Palladium and Zinc Porphyrins," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 42, pp. 87–109, 1988.
- [87] S. Baral, N. Dame, and P. Hambright, "Spectrophotometric and Kinetic Studies of the Radiolytic Reduction of Several Pyridylporphyrins and Their Metal Complexes," *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 24, no. 2, pp. 245–255, 1984.
- [88] S. Baral, P. Hambright, and P. Neta, "One- and Two Electron Reduction of Aluminum and Tin Pyridylporphyrins. A Kinetic Spectrophotometric Study.," *J. Phys. Chem.*, vol. 88, pp. 1595–1600, 1984.
- [89] T. P. G. Sutter, R. Rahimi, P. Hambright, J. C. Bommer, M. Kumar, and P. Neta, "Steric and Inductive Effects on the Basicity of Porphyrins and on the Site of Protonation of Porphyrin Dianions: Radiolytic Reduction of Porphyrins and Metalloporphyrins to Chlorins or Phlorins," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 89, no. 3, pp. 495–502, 1993.
- [90] H. W. Whitlock and M. Y. Oester, "Behavior of Di- and Tetrahydroporphyrins under Alkaline Conditions. Direct Observation of the Chlorin-Phlorin Equilibrium," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 95, no. 17, pp. 5738–5741, 1973.
- [91] L. B. Josefsen and R. W. Boyle, "Photodynamic therapy and the development of metal-based photosensitisers," *Met. Based. Drugs*, pp. 1–24, 2008, doi:

10.1155/2008/276109.

- [92] K. Zeng *et al.*, “Molecular engineering strategies for fabricating efficient porphyrin-based dye-sensitized solar cells,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 13, no. 6, pp. 1617–1657, 2020, doi: 10.1039/c9ee04200h.
- [93] H. A. Maddah, V. Berry, and S. K. Behura, “Biomolecular photosensitizers for dye-sensitized solar cells: Recent developments and critical insights,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 121, no. July 2019, p. 109678, 2020, doi: 10.1016/j.rser.2019.109678.
- [94] M. M. Al Mogren, N. M. Ahmed, and A. A. Hasanein, “Molecular modeling and photovoltaic applications of porphyrin-based dyes: A review,” *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 24, no. 3, pp. 303–320, 2020, doi: 10.1016/j.jscs.2020.01.005.
- [95] E. S. C. and E. M. Meyerowitz, “A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films,” *Nature*, vol. 354, pp. 56–58, 1991.
- [96] H. Iftikhar, G. G. Sonai, S. G. Hashmi, A. F. Nogueira, and P. D. Lund, *Progress on electrolytes development in dye-sensitized solar cells*, vol. 12, no. 12. 2019.
- [97] Ö. Birel, S. Nadeem, and H. Duman, “Porphyrin-Based Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs): a Review,” *J. Fluoresc.*, vol. 27, pp. 1075–1085, 2017, doi: 10.1007/s10895-017-2041-2.
- [98] A. J. Esswein and D. G. Nocera, “Hydrogen production by molecular photocatalysis,” *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 10, pp. 4022–4047, 2007, doi: 10.1021/cr050193e.
- [99] K. Kalyanasundaram and M. Grätzel, “Light Induced Redox Reactions of Water Soluble Porphyrins, sensitization of hydrogen generation from water by zincporphyrin derivatives,” *Helv. Chim. Acta*, vol. 63, no. 2, pp. 478–485, 1980, doi: 10.1002/hlca.19800630219.
- [100] G. McLendon and D. S. Miller, “Metalloporphyrins catalyse the photo-reduction of water to H₂,” *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, no. 11, pp. 533–534, 1980, doi: 10.1039/c39800000533.
- [101] W. Szulbinski and J. W. Strojek, “Photoinduced reduction of water by tin(IV) and ruthenium(II) porphyrins,” *Inorganica Chim. Acta*, vol. 118, no. 2, pp. 91–97, Aug. 1986, doi: 10.1016/S0020-1693(00)81367-5.
- [102] H. Hosono, “Photoinduced Hydrogen Evolution by Using Platinum-Loaded

- Langmuir-Blodgett and Cast Films of Porphyrin,” *Chem. Lett.*, vol. 26, no. 6, pp. 523–524, Jun. 1997, doi: 10.1246/cl.1997.523.
- [103] H. Hosono, “Hydrogen evolution photoinduced by using platinum-loaded Langmuir-Blodgett films of viologen-linked porphyrin,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 126, no. 1–3, pp. 91–97, 1999, doi: 10.1016/S1010-6030(99)00111-2.
- [104] D. Sirbu, C. Turta, E. A. Gibson, and A. C. Benniston, “The ferrocene effect: enhanced electrocatalytic hydrogen production using meso-tetraferrocenyl porphyrin palladium(II) and copper(II) complexes,” *Dalt. Trans.*, vol. 44, pp. 14646–14655, 2015, doi: 10.1039/c5dt02191j.
- [105] C. H. Lee, D. K. Dogutan, and D. G. Nocera, “Hydrogen Generation by Hangman Metalloporphyrins,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, pp. 8775–8777, 2011.
- [106] D. K. Bediako *et al.*, “Role of pendant proton relays and proton-coupled electron transfer on the hydrogen evolution reaction by nickel hangman porphyrins,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 111, no. 42, pp. 15001–15006, 2014, doi: 10.1073/pnas.1414908111.
- [107] B. H. Solis, A. G. Maher, T. Honda, D. C. Powers, D. G. Nocera, and S. Hammes-Schiffer, “Theoretical Analysis of Cobalt Hangman Porphyrins: Ligand Dearomatization and Mechanistic Implications for Hydrogen Evolution,” *ACS Catal.*, vol. 4, pp. 4516–4526, 2014, doi: 10.1021/cs501454y.
- [108] W. Zhang, W. Lai, and R. Cao, “Energy-Related Small Molecule Activation Reactions: Oxygen Reduction and Hydrogen and Oxygen Evolution Reactions Catalyzed by Porphyrin- and Corrole-Based Systems,” *Chem. Rev.*, vol. 117, pp. 3717–3797, 2017, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00299.
- [109] H. M. Castro-Cruz and N. A. Macías-Ruvalcaba, “Porphyrin-catalyzed electrochemical hydrogen evolution reaction. Metal-centered and ligand-centered mechanisms,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 458, p. 214430, 2022, doi: 10.1016/j.ccr.2022.214430.
- [110] E. R. González, “Estudio de los mecanismos de electrodo y propiedades fotofísicas de bodipys meso-sustituidos,” Tesis. Universidad Nacional Autónoma de México, 2017.
- [111] N. A. Macías-Ruvalcaba and D. H. Evans, “Study of the effects of ion pairing and activity coefficients on the separation in standard potentials for two-step reduction of

- dinitroaromatics,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 30, pp. 14642–14647, 2005, doi: 10.1021/jp051641p.
- [112] Labshops, “AZZOTA® spectroelectrochemical cell, 1 mm pathlength,” *Pelican Commerce*, 2022. https://labshops.com/products/p_789-spectroelectrochemical-cell-1mm.
- [113] Y. Cui *et al.*, “Tuning the Electrochemistry of Free-Base Porphyrins in Acidic Nonaqueous Media: Influence of Solvent, Supporting Electrolyte, and Ring Substituents,” *ChemElectroChem*, vol. 3, no. 2, pp. 228–241, 2016, doi: 10.1002/celec.201500496.
- [114] A. G. Maher, M. Liu, and D. G. Nocera, “Ligand Noninnocence in Nickel Porphyrins: Nickel Isobacteriochlorin Formation under Hydrogen Evolution Conditions,” *Inorg. Chem.*, vol. 58, pp. 7958–7968, 2019, doi: 10.1021/acs.inorgchem.9b00717.
- [115] R. B. Woodward, “The total synthesis of chlorophyll,” *Pure Appl. Chem.*, vol. 2, pp. 383–404, 1961, doi: 10.1351/pac196102030383.
- [116] B. H. Solis, A. G. Maher, D. K. Dogutan, D. G. Nocera, and S. Hammes-Schiffer, “Nickel phlorin intermediate formed by proton-coupled electron transfer in hydrogen evolution mechanism,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 113, no. 3, pp. 485–492, 2016, doi: 10.1073/pnas.1521834112.
- [117] N. Naqvi and Q. Fernando, “The Basic Strength of Pyrrole,” *J. Org. Chem.*, vol. 25, no. 4, pp. 551–554, 1960, doi: 10.1021/jo01074a015.
- [118] Y. Chiang and E. B. Whipple, “The Protonation of Pyrroles,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 85, no. 18, pp. 2763–2767, 1963, doi: 10.1021/ja00901a020.
- [119] S. Salzl, M. Ertl, and G. Knör, “Evidence for photosensitised hydrogen production from water in the absence of precious metals, redox-mediators and co-catalysts,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, pp. 8141–8147, 2017, doi: 10.1039/c6cp07725k.
- [120] K. T. Oppelt, E. Wöss, M. Stifftinger, W. Schöfberg, W. Buchberger, and G. Knör, “Photocatalytic Reduction of Artificial and Natural Nucleotide Co-factors with a Chlorophyll-Like Tin-Dihydroporphyrin Sensitizer,” *Inorg. Chem.*, vol. 52, pp. 11910–11922, 2013.
- [121] A. M. Stolzenberg and M. T. Stershic, “The Reductive Chemistry of Nickel Hydroporphyrins. Evidence for a Biologically Significant Difference between

- Porphyrins, Hydroporphyrins, and Other Tetrapyrroles.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 110, pp. 6391–6402, 1988.
- [122] M. M. Kruk and S. E. Braslavsky, "Acid - Base Equilibria in 5, 10, 15, 20-Tetrakis (4-sulfonatophenyl)chlorin: Role of Conformational Flexibility," *J. Phys. Chem. A*, vol. 110, pp. 3414–3425, 2006.
- [123] U. Eisner, A. Lichtarowicz, and R. P. Linstead, "Chlorophyll and Related Compounds. Part VI. The Synthesis of Octaethylchlorin," *J. Chem. Soc.*, pp. 733–739, 1957, doi: 10.1039/jr9570000733.
- [124] A. M. Stolzenberg, L. O. Spreer, and R. H. Holm, "Octaethylisobacteriochlorin, a Model of the Sirohydrochlorin Ring System of Siroheme Enzymes: Preparation and Spectroscopic and Electrochemical Properties of the Free Base and Its Zn(II) Complex," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 102, no. 1, pp. 364–370, 1980, doi: 10.1021/ja00521a059.

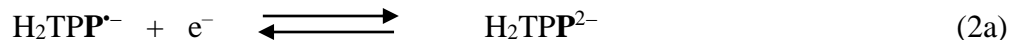
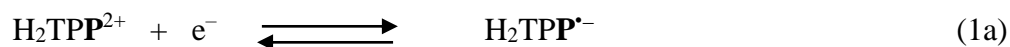
ANEXO: Resultados adicionales.

A.1 Caracterización espectroscópica de absorción UV-vis y electroquímica de H₂TPP y su protonación con HClO₄.

La porfirina de estudio H₄TPP²⁺ se obtuvo a partir de la protonación de la *meso*-tetrafenilporfirina base libre H₂TPP.

La Fig. S1a muestra el patrón espectral de H₂TPP, que exhibe las bandas características de porfirinas, con una banda Soret de alta intensidad en 422 nm, y cuatro bandas Q de menor intensidad en 517, 551, 592 y 648 nm (línea negra).

El voltamperograma cíclico de H₂TPP en medio electrolítico de Bu₄NClO₄ 0.1 M / PhCN en dirección catódica muestra la presencia de dos picos de reducción monoelectrónicos reversibles en -1.65 V y en -2.03 V (línea negra, Fig. S1b), que corresponden a la formación de porfirina radical anión H₂TPP^{•-} y dianión H₂TPP²⁻, reacciones 1a y 2a.



Con el fin de preparar la porfirina diprotonada H₄TPP²⁺, se realizó la adición de hasta 2.0 equivalentes de HClO₄ a la disolución de H₂TPP en 0.1 M Bu₄NClO₄/PhCN. La adición de ácido provocó el cambio de color de morado (Fig. S1c) a verde (Fig. 34c, Sección 5.1.4). El monitoreo por espectroscopia UV-visible mostró que las bandas características de H₂TPP en 422 nm, 517 nm y 551 nm desaparecieron, mientras que surgió una nueva banda en 442 nm, y la banda en 648 nm se desplazó hipsocrómicamente 10 nm e incrementó en intensidad (Fig. S1a), lo que confirma que se generó la porfirina diprotonada H₄TPP²⁺, reacción 3a. Cabe resaltar que la presencia de un único punto isobéptico en 431 nm, indica que la adición de ácido forma directamente la especie diprotonada, H₄TPP²⁺, sin pasar por la forma monoprotonada, H₃TPP⁺.



Los barridos voltamperométricos en dirección negativa mostraron que con la adición de cantidades crecientes de HClO_4 , los picos de reducción de H_2TPP disminuyeron gradualmente hasta desaparecer, mientras que simultáneamente surgieron dos nuevos picos de reducción Ic y IIc muy cercanos entre sí, en -0.72 V y -0.82 V (Fig. S1b), que corresponden a dos procesos de reducción monoelectrónicos de $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$, reacciones 1 y 2 (Sección 5.1.1).

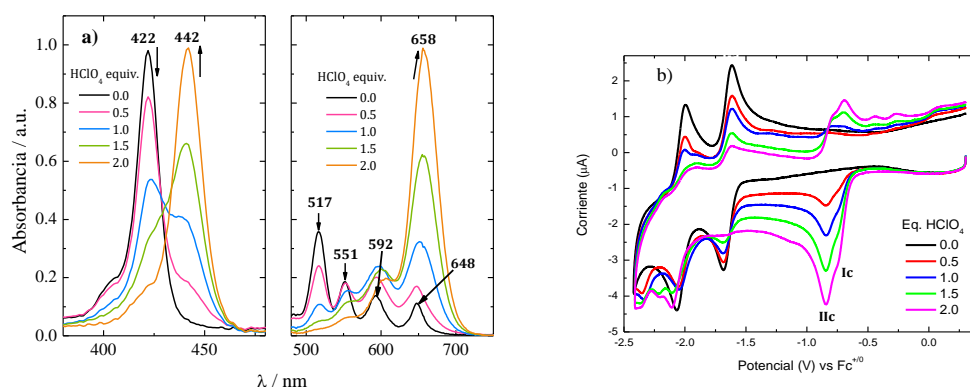


Fig. S1. a) Espectros de absorción UV-visible y b) voltamperogramas cíclicos de la disolución de H_2TPP 0.25 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN, con la adición de cantidades crecientes de HClO_4 . No se observó ninguna banda adicional más allá de 750 nm.

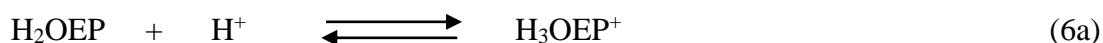
A.2 Caracterización espectroscópica de absorción UV-vis y electroquímica de H_2OEP y su protonación con HClO_4 .

La Fig. S2a muestra el patrón espectral de la H_2OEP , que también exhibe bandas características de porfirinas, con la presencia de una banda Soret de alta intensidad en 402 nm, y cuatro bandas Q de menor intensidad en 498, 532, 568 y 622 nm (línea negra).

Igualmente, los voltamperogramas cíclicos de H_2OEP en medio electrolítico de 0.1 M Bu_4NClO_4 / PhCN en dirección catódica muestran dos picos de reducción monoelectrónicos reversibles en -1.91 V y -2.34 V (línea negra, Fig. S2b), que corresponden a la formación de las especies porfirina radical anión $\text{H}_2\text{OEP}^{\cdot-}$ y dianión $\text{H}_2\text{OEP}^{2-}$, reacciones 4a y 5a.



Con el fin de obtener la especie diprotonada $\text{H}_4\text{OEP}^{2+}$ se adicionaron cantidades crecientes de HClO_4 a la disolución de H_2OEP 0.1 M $\text{Bu}_4\text{NClO}_4/\text{PhCN}$, los cambios se monitorearon por voltamperometría cíclica y espectroscopia de absorción UV-vis. A diferencia de H_2TTP , la adición de 1.0 equivalente de HClO_4 a la disolución de H_2OEP generó la especie monoprotonada H_3OEP^+ , reacción 6a. El monitoreo por espectroscopia UV-visible muestra que la banda Soret de H_2OEP en 402 nm se desplazó 7 nm hipsocrómicamente e incrementó ligeramente de intensidad, mientras que las bandas Q en 498 nm y 622 nm desaparecieron, junto con el incremento de intensidad y desplazamiento hipsocrómico de 13 nm de la banda en 568 nm, una pequeña disminución en intensidad de la banda en 532 nm, y la aparición de una nueva banda en 602 nm (línea roja, Fig. S2a).



La adición de un segundo equivalente de HClO_4 generó la porfirina diprotonada $\text{H}_4\text{OEP}^{2+}$, reacción 7a. El monitoreo espectroscópico UV-visible evidenció que la banda Soret en 395 nm de H_3OEP^+ , así como la banda en 532 nm desaparecieron. Simultáneamente, apareció una nueva banda Soret en 407 nm, de mayor intensidad que la anterior de 395 nm, y las bandas de 555 nm y 602 nm incrementaron de intensidad y se desplazaron hipsocrómicamente 3 nm y 8 nm, respectivamente (línea azul, Fig. S2a).



Los barridos voltamperométricos en dirección negativa mostraron que los picos de reducción de H_2OEP disminuyeron con la adición de 2.0 equivalentes de HClO_4 , mientras que surgieron dos nuevos picos de reducción Ic y IIc muy cercanos entre sí, en -0.96 V y -1.07 V respectivamente (línea azul, Fig. S2b), que corresponden a dos procesos de reducción monoelectrónicos de $\text{H}_4\text{OEP}^{2+}$, reacciones 28 y 29 (Sección 5.2.1). Los detalles de la adición de cantidades crecientes de ácido perclórico y explicación del comportamiento

voltamperométrico para cantidades de HClO₄ menores a 1 equivalente se publicaron recientemente[38].

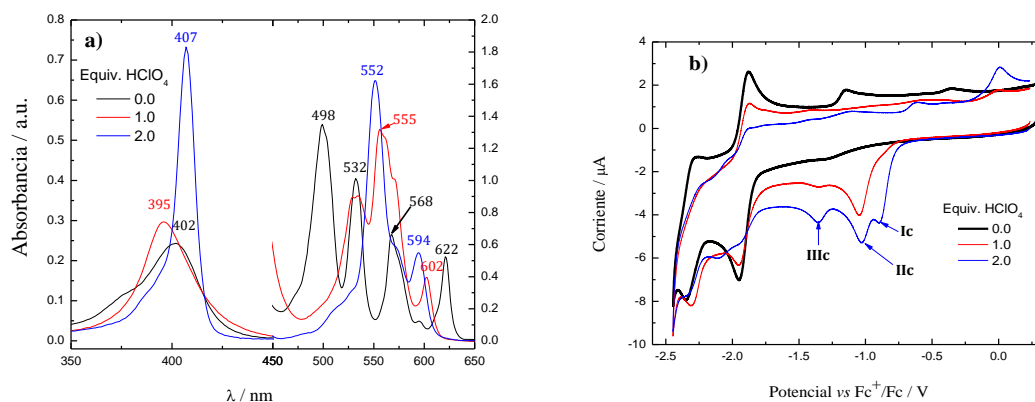
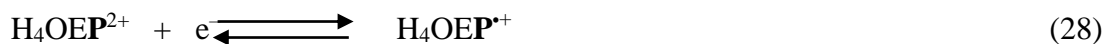


Fig. S2. a) Espectros de absorción UV-vis y b) voltamperogramas de la disolución de H₂OEP 0.50 mM en Bu₄NClO₄ 0.1 M / PhCN, con la adición de cantidades crecientes de HClO₄. No se observó ninguna banda adicional más allá de 650 nm.

A.3 Monitoreo de formación de isoflorina H₄TPP por electroquímica.

Con el objetivo de corroborar la formación de la isoflorina H₄TPP como especie intermediaria de la reducción vía 2 electrones de H₄TPP²⁺ (reacciones 1 y 2), se llevó a cabo un experimento de coulombimetría a potencial controlado en -0.87 V (pico II_c), monitoreando *in situ*, por espectroscopia UV-visible, la formación de la especie electrogenerada. La Fig. S3 muestra la evolución espectral de la disolución durante la electroreducción de H₄TPP²⁺, en el que se observa la disminución de la banda de H₄TPP²⁺ en 658 nm, y la aparición de la banda de 859 nm, que se atribuyó a la isoflorina H₄TPP.

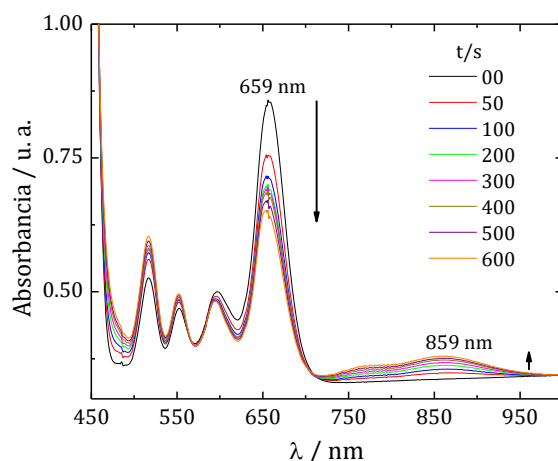


Fig. S3. Espectros de absorción UV-visible de una disolución de $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ 0.26 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN, que es electroreducida exhaustivamente a isoflorina H_4TPP .

A.4 Reversibilidad de la reacción de protonación de H_4TPFH^+ .

En la sección 5.1.5 se mostró que la adición de HClO_4 a la disolución de florina catión H_4TPFH^+ conduce a la protonación de una segunda posición *meso*- formando el correspondiente porfodimeteno $\text{H}_4\text{TPPDH}_2^{2+}$, reacción 11. Para comprobar la reversibilidad de esta reacción, una vez formado el $\text{H}_4\text{TPPDH}_2^{2+}$ se adicionaron cantidades crecientes de Bu_4NOH .



Los espectros de la Fig. S4 muestran que la adición de Bu_4NOH causó la regeneración y crecimiento de la banda de H_4TPFH^+ en 773 nm (línea azul, Fig. S4). Asimismo, los barridos catódicos de la Fig. S5a muestran que la adición de base provocó la reaparición de la señal de reducción IIIc' de H_4TPFH^+ , a la vez que los picos Ic' y IIc' del porfodimeteno $\text{H}_4\text{TPPDH}_2^{2+}$ disminuyeron. En los barridos en dirección anódica (Fig. S5b), la adición de Bu_4NOH provocó la reaparición de la señal de oxidación Va' de H_4TPFH^+ . Estos hallazgos claramente demuestran que la reacción 11 es una reacción ácido-base reversible.

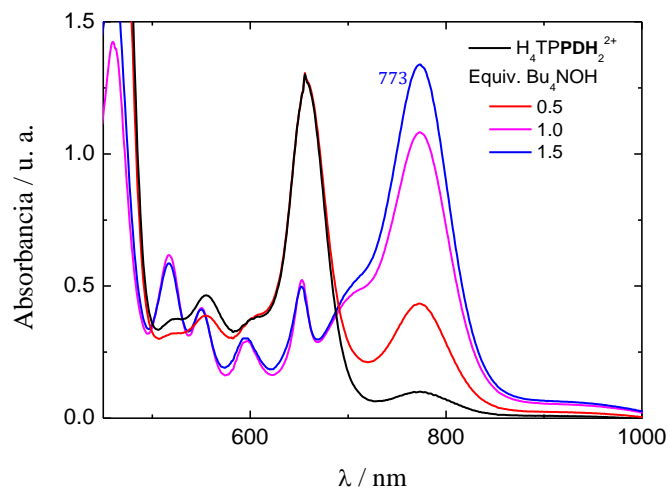


Fig. S4. Espectros de absorción UV-vis de la disolución de H_4TPFH^+ en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN, con 2.0 equivalentes de $HClO_4$ (curva negra), junto con la adición de 0.5, 1.0 y 1.5 equivalente de Bu_4NOH .

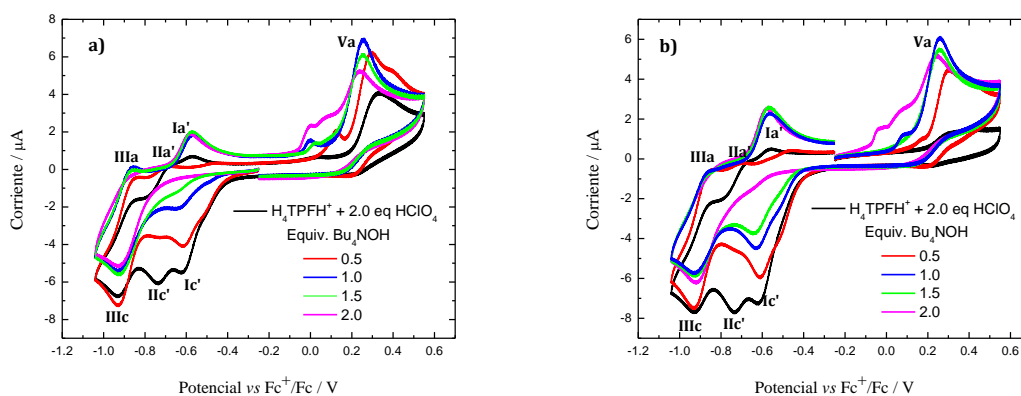


Fig. S5. Voltamperogramas cíclicos de H_4TPFH^+ 0.5 mM + 2.0 equivalentes de $HClO_4$ en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN a 25° C (curva negra), y en presencia de 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0 equivalentes de Bu_4NOH , en dirección negativa (a) y en dirección positiva (b). Velocidad de barrido de 0.1 V s^{-1} .

A.5 Adiciones crecientes de $HClO_4$ al medio electrolítico.

En esta sección se muestran los voltamperogramas del medio electrolítico de Bu_4NClO_4 0.1 M en PhCN, con la adición de cantidades crecientes de $HClO_4$, Fig. S6. Los voltamperogramas ponen en evidencia que, en estas condiciones, el ácido perclórico tiene un proceso de reducción en -1.61 V . Además, se observó que la corriente capacitiva del medio electrolítico, ubicado en el recuadro gris, presenta un incremento con la adición de $HClO_4$,

que también contribuye ligeramente al incremento de corriente de los picos de reducción de las porfirinas estudiadas.

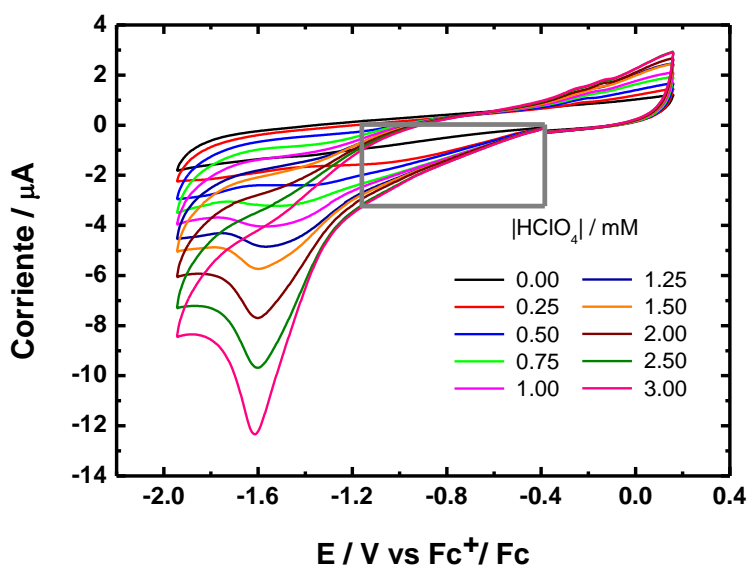


Fig. S6. Voltamperogramas cíclicos de medio electrolítico de Bu₄NClO₄ 0.1 M / PhCN a 25° C (curva negra), con cantidades crecientes de HClO₄, en dirección negativa. El recuadro gris señala la zona en que la corriente capacitiva incrementa con la adición de ácido. Velocidad de barrido de 0.1 V s⁻¹.

A.6 Publicación de los resultados.

A continuación, se anexan los trabajos que se han publicado, derivado de la investigación realizada en este trabajo:

H. M. Castro-Cruz, L. R. Arias-Aranda, N. Farfán, E. Xochitiotzi-Flores, and N. A. Macías-Ruvalcaba, “Elucidating the Electroreduction Mechanism of the Monoprotonated Octaethylporphyrin. A Comparative Study with the Diprotonated Octaethyl- and meso-Tetraphenyl-porphyrins,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 167, no. 15, 2020, doi: 10.1149/1945-7111/abaae4.

H. M. Castro-Cruz and N. A. Macías-Ruvalcaba, “Porphyrin-catalyzed electrochemical hydrogen evolution reaction. Metal-centered and ligand-centered mechanisms,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 458, p. 214430, 2022, doi: 10.1016/j.ccr.2022.214430.



Elucidating the Electroreduction Mechanism of the Monoprotonated Octaethylporphyrin. A Comparative Study with the Diprotonated Octaethyl- and *meso*-Tetraphenylporphyrins

Hiram M. Castro-Cruz,¹ Leslie R. Arias-Aranda,¹ Norberto Farfán,²  Elba Xochitlotzi-Flores,² and Norma A. Macías-Ruvalcaba^{1,z} 

¹Facultad de Química, Departamento de Fisicoquímica, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, C.P. 04510 México D.F., México

²Facultad de Química, Departamento de Química Orgánica, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, C.P. 04510 México D.F., México

The electrochemical reduction mechanisms of diprotonated tetraphenylporphyrin (H₂TPP) and mono- and diprotonated octaethylporphyrin (H₂OEP) were studied in tetrabutylammonium perchlorate/benzonitrile. The diprotonated forms of both porphyrins undergo two one-electron reversible reduction processes forming isophlorin. Contrastingly, monoprotated H₂OEP is reduced in a single process involving a two-electron one-proton transfer that yields two types of short-lived intermediates, isophlorin and neutral phlorin. The existence of intermolecular proton transfer reactions, from the parent protonated porphyrin to the isophlorin or neutral phlorin, to form phlorin cation species (isophlorin protonated at the *meso*-position) was demonstrated. In-situ UV-vis spectroelectrochemical experiments allowed us to identify the absorption of the isophlorin species of H₂TPP but not of H₂OEP. These results show that the lack of phenyl substituents increases the rate of protonation at the *meso*-position. Finally, it was demonstrated that the protonation of the porphyrin macrocycle not only lowers the reduction potentials but also increases the reactivity of the electrogenerated species.

© 2020 The Author(s). Published on behalf of The Electrochemical Society by IOP Publishing Limited. This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 License (CC BY, <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted reuse of the work in any medium, provided the original work is properly cited. [DOI: 10.1149/1945-7111/abaae4]



Manuscript submitted May 3, 2020; revised manuscript received June 22, 2020. Published August 10, 2020. *This paper is part of the JES Focus Issue on Organic and Inorganic Molecular Electrochemistry.*

Supplementary material for this article is available [online](#)

The porphyrin ring structure has four nitrogen atoms, two of which are of pyrroline (=N-) type and have free electron pairs. Since they act as Brønsted bases, they can undergo protonation, yielding the mono- and diprotonated forms. Combining protonated porphyrins with anionic species can lead to self-assembled supra-molecular structures.¹⁻³ Since one of the effects of protonation is lowering the reduction potentials,^{4,5} protonated porphyrins are attractive for the construction of donor-acceptor assemblies, where the porphyrin moiety acts as an electron-acceptor.

The addition of one or two protons on the pyrroline nitrogens results in steric hindrance because of the N-H protons from the pyrrole ring. This leads to the loss of planarity in the macrocycle.⁶ If the addition of the first proton induces a great distortion from the planar structure of the porphyrin free base, then the two protonation steps occur simultaneously, leading directly to the diprotonated form. However, if the conformational change is not that remarkable, there would be two protonation steps and the monoprotated species can be observed.⁷⁻¹⁰

Moreover, the distortion induced by protonation leads to changes in the HOMO-LUMO energy levels,^{4,11} which in turn modifies the optical,^{4,11-14} and electrochemical^{4,5,15} properties. Thorough studies exist about the effects of protonation of porphyrins on the reduction/oxidation potentials based on the stabilization/destabilization of HOMO/LUMO orbitals.⁴ However, less is known about the reactivity of the reduced species and the chemical reactions coupled to the electron transfer. Only three early works by Wilson et al.¹⁶⁻¹⁸ for tetrapyrrolylporphyrins in acidic aqueous media, and a recent study by Kadish and col.¹⁵ of different *meso*- and β -substituted porphyrins, show that the reduction of diprotonated porphyrins leads to phlorin species. Even when there are examples of porphyrins capable to form stable monoprotated species, including octaethylporphyrin (H₂OEP),¹⁹ dodecaphenyl-porphyrin (H₂DPP),^{20,21} *deutero*-

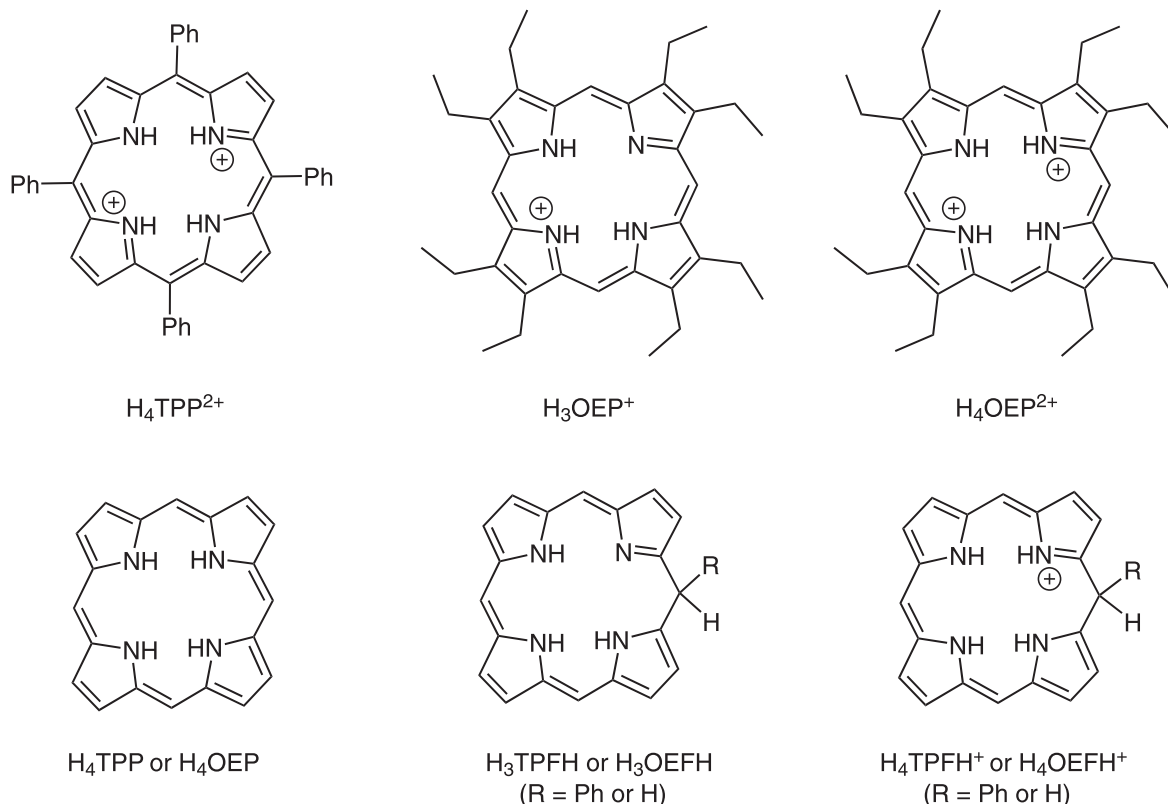
hemo-, *meso*-, and *proto*-porphyrin IX dimethyl esters;²² there are no studies on the reduction mechanisms of monoprotated porphyrins.

In this work, we report the reduction mechanism of a monoprotated porphyrin, H₃OEP⁺. Experimental results indicate that the reduction occurs through a sequence of parallel reactions that produce short-lived intermediates, such as isophlorin H₄OEP and neutral phlorin H₃OEFH (Scheme 1). We also demonstrate that self-protonation reactions between the starting protonated molecule and the reduced species (H₄OEP or H₃OEFH), yield the phlorin cation H₄OEFH⁺ as final product. The behavior of H₃OEP⁺ is compared to that of diprotonated species, H₄TPP²⁺ and H₄OEP²⁺ (Scheme 1), and it is shown that self-protonation reactions are also involved in the formation of the phlorin cation species. These results contrast with previous studies,¹⁵⁻¹⁸ since no free protons are present in the electrolytic medium. Experimental evidences indicate that the lack of *meso*- substituents increases the reactivity of isophlorin species.

Experimental

Materials.—2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrin (H₂OEP 95%) from Sigma-Aldrich was purified by chromatography using silica gel with toluene/ethyl acetate. Pyrrole, benzaldehyde and propionic acid were purchased from Sigma-Aldrich, in the case of pyrrole it was distilled prior to use. Electrochemical grade tetrabutylammonium perchlorate (Bu₄NClO₄ \geq 99%) was purchased from Aldrich and dried in a vacuum oven for 48 h prior to use. Perchloric acid, used to protonate the free base porphyrin, H₂TPP and H₂OEP, was purchased from Aldrich (HClO₄ ACS reagent 69–72). Previous to use, this solution was standardized using sodium carbonate (Na₂CO₃ \geq 99.5%, Sigma-Aldrich); the actual concentration was 11.5 M (69.44% purity). An aqueous tetrabutylammonium hydroxide solution from Sigma-Aldrich (40%, Bu₄NOH \sim 1.5 M) was also standardized with phthalic acid monopotassium salt from Merck (KHP 99.8%) yielding a 1.9 M concentration. The standards KHP and Na₂CO₃ were dried for 4 h at 120 °C prior to use. 1,8-diazabicyclo[5.4.0] undec-7-ene (DBU 98%, Sigma-Aldrich) was used as received. Benzonitrile (PhCN 99% extra

^zE-mail: nmaciasr@quimica.unam.mx; nmaciasr@unam.mx



Scheme 1. Diprotonated *meso*-tetraphenylporphyrin ($\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$) and mono- and diprotonated octaethylporphyrin (H_3OEP^+ and $\text{H}_4\text{OEP}^{2+}$). Their reduction products: isophlorin (H_4TPP or H_4OEP), neutral phlorin (H_3TPFH or H_3OEFH), and phlorin cation (H_4TPFH^+ or H_4OEFH^+). FH indicates phlorin species. Substituents in the porphyrin periphery for the reduced species are omitted for clarity.

pure, ACROSS Organics) was distilled under reduced pressure with phosphorous pentoxide ($\text{P}_2\text{O}_5 \geq 98\%$, Aldrich). The solutions for electrochemical experiments were bubbled with ultra-high purity nitrogen (99.999%, Infrac).

NMR spectra were recorded using a Bruker ARX 300 spectrometer, the experiments were done with concentrations between 15 and 20 mg ml^{-1} at 25 °C. Chemical shifts (ppm) are relative to $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ for ^1H and ^{13}C (77.23 ppm) in CDCl_3 , all coupling constants are reported in Hertz.

Synthesis.—*meso*-Tetraphenylporphyrin was prepared by placing 200 ml of propionic acid in a round-bottomed flask equipped with a condenser and a magnetic stirrer, followed by heating under reflux, and simultaneous addition of 5.5 g (5.3 ml, 51.8 mmol) of pyrrole and 3.5 g (3.6 ml, 32.9 mmol) of benzaldehyde. The reaction mixture was refluxed for 30 min and allowed to cool.^{23,24} The product was filtered over celite and purified by flash chromatography column using a mixture of hexane/ CHCl_3 (60/40). Finally, the product was washed with methanol. The macrocycle H_2TPP was obtained as a purple solid, 2.7 g (4.40 mmol, 34%). P.f. > 300 °C. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ 8.85 (s, 8H, H- β), 8.22 (dt, 8H, $J = 7.8$, 1.7 Hz, H- α -Ph), 7.76 (m, 12H, H- m -Ph and H- p -Ph), -2.77 (s, 2H, N-H) ppm. ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz) δ : 142.3 (C_{ipso} -Ph), 134.7 (C_{α} -Ph), 131.2 (C- β), 127.8 (C- m -Ph), 126.8 (C- p -Ph), 120.3 (C-*meso*) ppm. Spectral data for H_2TPP is in agreement with those previously reported.^{25,26}

Electrochemistry.—An Autolab PGSTAT 302 potentiostat controlled by the GPES software was used for the voltammetry and coulometry experiments. For the spectroelectrochemical measurements, a BASi Epsilon potentiostat-galvanostat was coupled to a UV-vis Agilent 8453 spectrophotometer. A three-electrode jacketed cell was used for the cyclic voltammetry and controlled potential coulometry. The counter and reference electrode were a Pt wire and

the Ag/AgNO_3 system (a silver wire immersed in 0.10 M $\text{Bu}_4\text{NClO}_4/0.01$ M silver nitrate/acetonitrile, separated from the main solution by a porous Vycor frit from Bioanalytical Systems). For the coulometry experiments, the Pt counter electrode was placed inside a fritted glass chamber isolated from the main solution. A glassy-carbon disc (0.3 and 0.1 cm diameter) and a porous carbon mesh (0.3 \times 0.2 cm) were used as working electrodes for the cyclic voltammetry and coulometry, respectively. A thin-layer quartz electrochemical cell with a three-electrode arrangement (BASi) was employed for the spectroelectrochemistry measurements. Depending on the concentration of the solutions, two different path lengths were used, 0.5 and 1.0 mm. The working electrode consisted of an optically transparent gold minigrad, the counter electrode was a Pt wire, and the Ag/AgNO_3 system as reference.

The redox potential of the ferrocenium/ferrocene couple (Fc^+/Fc) was regularly measured, all potential values in this work are referred to the Fc^+/Fc couple. All the experiments were performed in Bu_4NClO_4 0.1 M/PhCN at 25 °C; except for the spectroelectrochemistry that was carried out at room temperature. Prior to every experiment, the solutions were bubbled with N_2 for approximately 50 min Also, the working electrode was polished with alumina paste (0.05 μm , Buehler) before each measurement.

The total uncompensated resistance in Bu_4NClO_4 0.1 M/PhCN at 25 °C (880 and 2800 Ω for the 0.3- and 0.1-cm diameter electrode) was determined as previously described.²⁷ Approximately 80% of the total resistance was electronically compensated during the experiment. For the voltammetry simulation, the remaining $\sim 20\%$ resistance was added during the simulation (DigiElch 8, <http://digiElch.de>).²⁸

Results and Discussion

UV-vis spectrometric titration of H_2TPP and H_2OEP .—Free base H_2TPP shows the typical UV-vis porphyrin spectrum: an

intense Soret band at 422 nm, and four Q bands of lower intensity at 517, 551, 592 and 648 nm. When adding increasing amounts of HClO₄ to the H₂TPP benzonitrile solution, the Soret band gradually decreases, and a new signal appears and increases at 442 nm. Additionally, the bands at 517 and 551 nm gradually decrease until they disappear, and that at 648 nm increases and shows a 10-nm bathochromic shift (Fig. S1, Supplementary material is available online at stacks.iop.org/JES/167/155507/mmedia). The reduction from four to two Q bands is due to a symmetry change from D_{2h} to D_{2d}.^{14,29} These characteristics are typical of the direct formation of the diprotonated porphyrin, H₄TPP²⁺, i.e., without the formation of the monoprotonated species.^{30,31}

The free base H₂OEP spectrum also presents the characteristic pattern, with the Soret band at 402 nm and four Q bands at 498, 532, 568 and 622 nm (Fig. 1, black line). Unlike H₂TPP, the addition of acid induces spectral changes that are consistent with the two-step protonation where both the mono- and diprotonated species (H₃OEP⁺ and H₄OEP²⁺) are observed. When adding 0.2–1.0 HClO₄ equivalents (Fig. 1 top), there is a slight hypsochromic shift of the Soret band (7 nm), and the shoulder at 372 nm disappears. In addition, Q-IV (498 nm) gradually decreases until it is no longer observed, and Q-II increases and is hypsochromically shifted (13 nm). At 622 nm, Q-I decreases while a new band gradually grows at 602 nm. Band Q-III, 532 nm, shows only very slight changes during this first protonation step. It is worth noting that the formation of the monoprotonated species is characterized by two isosbestic points at 515 and 610 nm. A similar behavior has been observed for other porphyrins.^{8,22,32,33} When adding between 1.2 and 2.0 HClO₄ equiv (Fig. 1 bottom), a Soret band appears at 407 nm. Also, Q-III (532 nm) decreases and then disappears when two equivalents of acid have been added; the band at 571 nm decreases while that at 555 nm increases and shifts to the blue. Band Q-I has a similar behavior to that observed during monoprotonation, i.e., the signal at 602 nm decreases and one at 594 nm rises. The

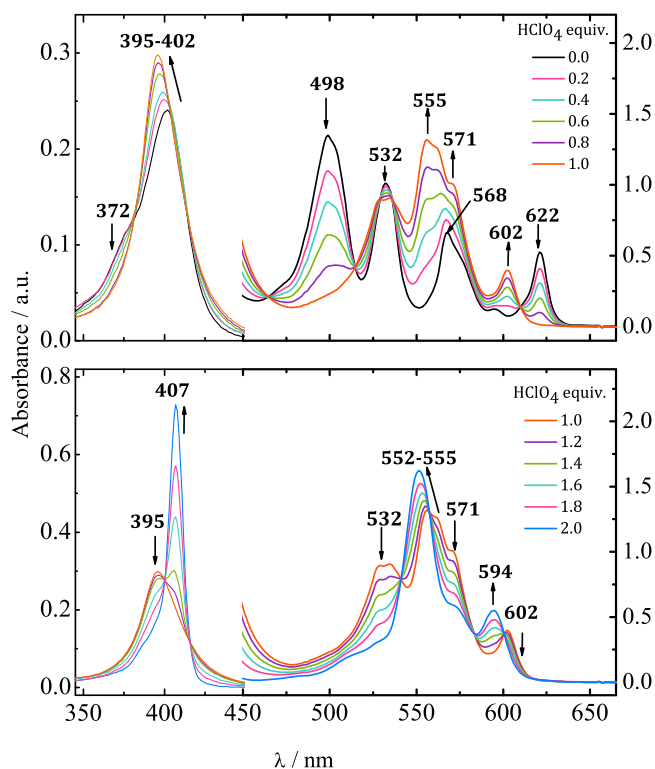


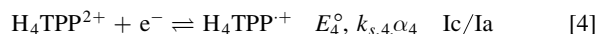
Figure 1. Changes in absorption spectra during acid titration of 0.14 mM H₂OEP with HClO₄ in PhCN. Top: conversion of neutral H₂OEP to monoprotonated H₃OEP⁺ species. Bottom: conversion of monoprotonated H₃OEP⁺ to diprotonated H₄OEP²⁺ species. Path length 0.1 mm (Soret bands) and 10.0 mm (Q bands).

spectra measured in-between the mono- and diprotonated species (those with 1.2–1.8 acid equivalents) show three isosbestic points at 400, 541 and 584 nm. Based on the spectral pattern for the acid titration of H₂TPP and H₂OEP, the following equilibria were determined:



Electrochemical behavior of diprotonated meso-tetraphenylporphyrin.—The reduction of H₂TPP in dry benzonitrile (PhCN) shows the typical porphyrin behavior; two reversible one-electron reductions, E_{1/2} = −1.65 and −2.03 V (Fig. 2a, black curve), corresponding to the formation of the radical anion and the dianion.^{34–39} In both processes, the plot of peak current vs square root of the sweep rate shows a linear relation with the intercept at zero, indicating the electron transfers are diffusion-controlled.

Increasing additions of HClO₄ induces the rise of two new contiguous reduction processes, Ic and IIc, that gradually increase. Simultaneously, the current intensity of the neutral H₂TPP reduction process decreases (Fig. 2a). When the potential is switched right after IIc, we observe the oxidation processes Ia and IIa, which are coupled to Ic and IIc (Fig. 2b). This indicates that the reduced species are stable enough to allow for their oxidation at the scan rates used during these experiments. Based on the results of section 2.1, the addition of 2 equiv of HClO₄ provokes the full disappearance of the H₂TPP bands, indicating that the equilibrium of reaction 1 is mostly shifted toward the H₄TPP²⁺ species, and almost no free protons are in solution. Therefore, Ic/Ia and IIc/IIa must correspond to one-electron reduction processes of H₄TPP²⁺ that yield the radical cation H₄TPP^{•+} and isophlorin H₄TPP, reactions 4 and 5. The direct reduction of free protons at these potentials was ruled out by recording voltammograms of HClO₄ in the electrolytic media. A similar behavior has been reported for the reduction of meso-tetra(4-N-methyl-pyridyl)porphyrin diacid in aqueous HCl 1.0 M.¹⁷



Digital simulation was performed for the cyclic voltammograms obtained for H₄TPP²⁺ at three concentrations (0.27, 0.47 and

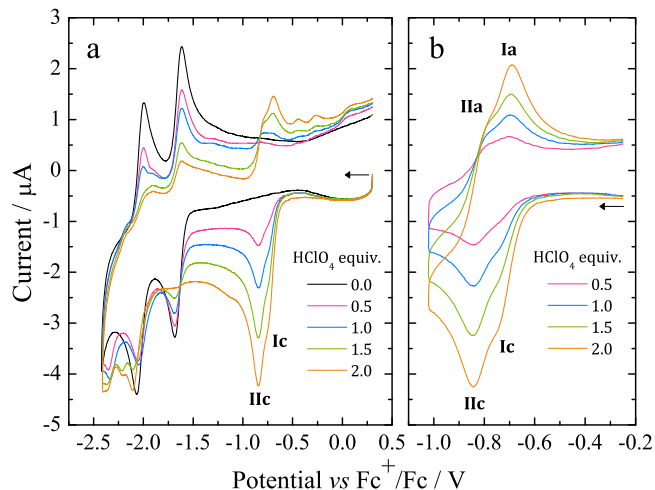


Figure 2. Cyclic voltammograms of H₂TPP 0.25 mM in Bu₄NClO₄ 0.1 M/PhCN at 25 °C with increasing HClO₄. (a) E_λ = −2.42 V and (b) E_λ = −1.02 V. Scan rate: 0.1 V s^{−1}.

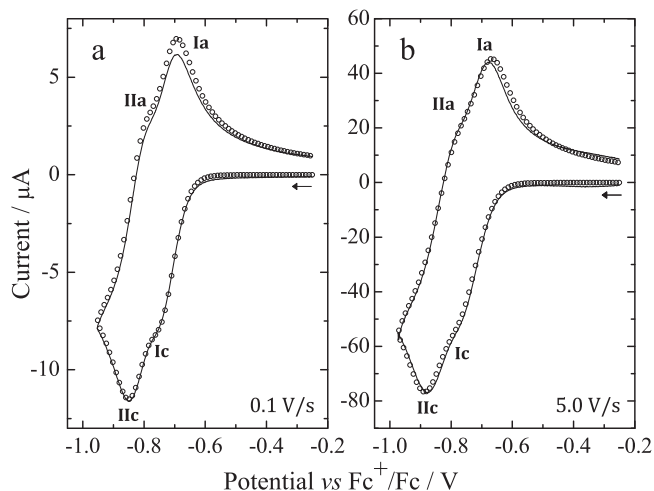


Figure 3. Cyclic voltammograms of 0.73 mM H_4TPP^{2+} in Bu_4NClO_4 0.1 M/PhCN at 25 °C. Solid line: background-corrected experimental voltammograms. Open circles: simulation using $E_4^{\circ} = -0.72$ V and $E_5^{\circ} = -0.82$ V with $k_{s,4}$ and $k_{s,5} = 0.04$ cm s⁻¹, $\alpha = 0.5$, and $D = 2.7 \times 10^{-6}$ cm s⁻¹.

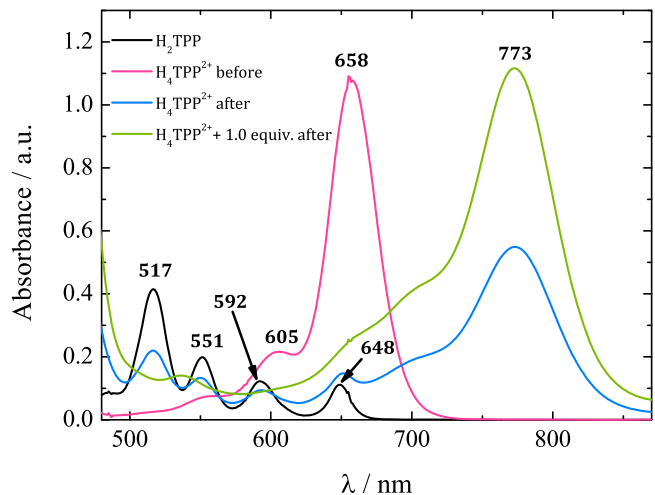


Figure 5. Absorption spectra of H_4TPP^{2+} and $H_4TPP^{2+} + 1$ equiv $HClO_4$ in Bu_4NClO_4 0.1 M/PhCN, before and after electroreduction at $E = -0.89$ V (peak IIc). Spectrum of H_2TPP is included for comparison. No additional bands are observed in the region between 850 and 1000 nm.

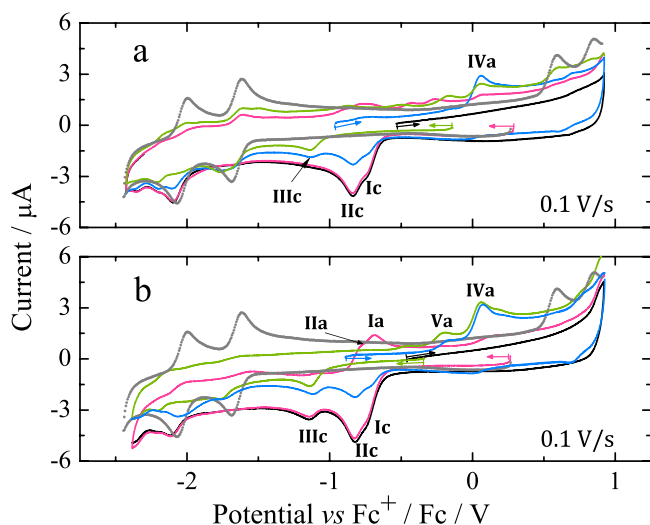


Figure 4. Voltammograms of (a) H_4TPP^{2+} and (b) $H_4TPP^{2+} + 1$ equiv of $HClO_4$ in Bu_4NClO_4 0.1 M/PhCN at 0.1 V s⁻¹, before (cathodic—pink; anodic—black) and after (cathodic—green; anodic—blue) electroreduction at $E = -0.89$ V (peak IIc). Voltammograms of H_2TPP are included for comparison (dotted grey line).

0.73 mM), and scan rates from 0.1 to 5.0 V s⁻¹. For the simulation, reactions 4 and 5 with $E_4^{\circ} = -0.72$ V and $E_5^{\circ} = -0.82$ V, and $k_{s,4}$ and $k_{s,5} = 0.04$ cm s⁻¹ were used. Examples of the fit are shown in Fig. 3. At low scan rates, 0.1 V s⁻¹, the current intensity of Ia and Ila is slightly larger in the simulated voltammogram than that observed in the experiments. This indicates that the isophlorin, H_4TPP , formed at IIc undergoes some kind of chemical reactions.

Coulometry of H_4TPP^{2+} at -0.89 V (process IIc) consumed 1.4 ± 0.15 e⁻ per H_4TPP^{2+} molecule in approximately 50 min (the experiment was performed in triplicate). The voltammetric analysis of the solution after electrolysis demonstrates that Ic and IIc completely disappeared, indicating that H_4TPP^{2+} was depleted (Fig. 4a, green line). The voltammogram also shows a new peak, IIIc, and the partial recovery of the reduction peaks of free base H_2TPP . In addition, the anodic sweep (blue line) does not show the oxidation processes of isophlorin (Ia and Ila, reverse of reactions 4 and 5), but a new oxidation process is observed at 0.07 V, peak IVa.

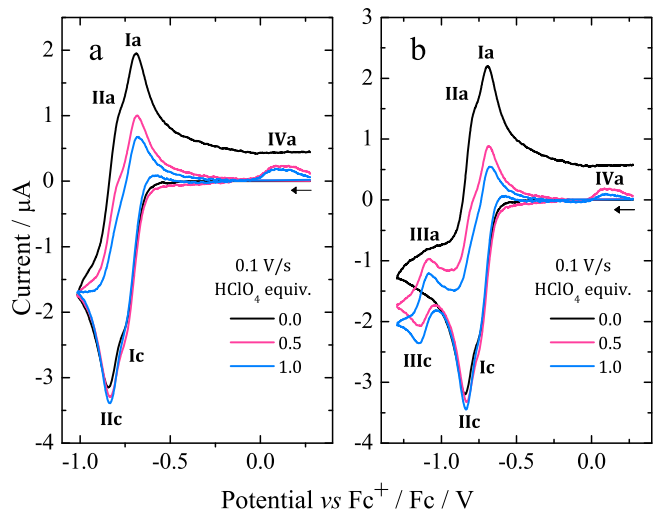


Figure 6. Voltammograms of H_4TPP^{2+} 0.25 mM in Bu_4NClO_4 0.1 M/PhCN at 25 °C with 0.5 and 1.0 equiv of $HClO_4$. (a) $E_{\lambda} = -1.02$ V and (b) $E_{\lambda} = -1.33$ V.

The presence of IIIc and IVa confirms the existence of chemical reactions coupled to the formation of H_4TPP .

The electroreduced solution was further analyzed by UV–vis spectroscopy (Fig. 5, blue line). Compared to the solution before electrolysis (pink line), a new band rises at 773 nm. This agrees with previous reports for phlorin species, which present absorption bands in the 700–850 nm region.^{40–47} It is worth noting that the H_2TPP Q bands at 517 and 551 nm before electrolysis (pink line) had disappeared but they partially reappear after electroreduction (blue line).

Phlorins are two-electron reduced porphyrin species that have been protonated at one of the *meso*- positions of the main ring (Scheme 1). Since there are no free protons during the electrolysis of H_4TPP^{2+} , a self-protonation process is suggested. In it, H_4TPP^{2+} transfers a proton to isophlorin H_4TPP , reaction 6. Such reactions between a reduced species and its parent compound are known as self-protonation or father-son reactions and are fairly common in organic compounds with acidic properties.^{48–52} The global process, reaction 7, corresponds to the combination of reactions 4 to 6, and implies the transfer of 1.33 e⁻ per H_4TPP^{2+} molecule with the formation of the phlorin cation H_4TPFH^+ and of H_2TPP , agreeing

with the experimental results. Accordingly, IIIc and IVa should correspond to the reduction and oxidation of H_4TPFH^+ .



To further confirm the protonation of isophlorin H_4TPP , cyclic voltammetry was carried out for H_4TPP^{2+} solutions with 0.5 and 1.0 equiv of $HClO_4$. Figure 6a shows that the presence of free protons results in the loss of reversibility for Ic/Ia and IIc/IIa, and also induces a new oxidation process IVa. Additionally, when the inversion potential is -1.30 V (Fig. 6b), a new reversible reduction process, IIIc/IIIa, appears. This matches the observations for the electroreduced solution (Fig. 4), and indicates the formation of phlorin cation H_4TPFH^+ , which is feasible because of the presence of free protons from $HClO_4$, reaction 8. The formation of phlorins has also been reported during the reduction of metallated porphyrins in aprotic media and in the presence of proton-donating species.^{43,53–55}



A process similar to IIIc/IIIa has been observed during the reduction of H_2TPP in CH_2Cl_2 with TFA, which was attributed to the one-electron reduction of phlorin species, reaction 9.¹⁵ Moreover, the experimental results show that the oxidation peak IVa corresponds to the two-electron oxidation of phlorin cation, reverse of reaction 10 (section A.1, Figs. S2 and S3, Supplementary material)



Based on the above and to unequivocally confirm the existence of the self-protonation reaction, it was assumed that the presence of 1 equivalent of $HClO_4$ during the electroreduction of H_4TPP^{2+} should suppress self-protonation, reaction 6. This, in turn, would result in a

two-electrons global process, reaction 10, encompassing reactions 4, 5 and 8.



Exhaustive electrolysis of a $H_4TPP^{2+} + 1$ equiv $HClO_4$ solution at -0.89 V (process IIc), consumed $2.1 e^-/H_4TPP^{2+}$, which corresponds to what is expected from the global process 10. Similar to the electroreduction of H_4TPP^{2+} with no $HClO_4$ excess (Fig. 4a), the voltammograms of the electrolyzed solution (Fig. 4b) show the reduction (IIIc) and oxidation (IVa) of the phlorin cation species. In addition to the main oxidation peak, IVa, the anodic sweep (Fig. 4b, blue line) presents a small oxidation peak Va that was barely present in Fig. 4a. The addition of Bu_4NOH to the electroreduced H_4TPP^{2+} solution proves that IVa and Va are related to the oxidation of less protonated phlorin species, e.g. the neutral phlorin H_3TPFH (Scheme 1, and section A.2, Fig. S4, Supplementary material). The absorption spectrum of the electroreduced solution (Fig. 5, green line) does not show the band of H_2TPP at 517 nm, which also agrees with the global process 10. Unlike the global process 7, the only reduction product obtained under these conditions is phlorin cation.

To obtain experimental evidence of intermediate species, such as $H_4TPP^{\bullet+}$ and H_4TPP , UV-vis spectroelectrochemistry was carried out. We acquired the absorption spectra of 0.26 mM H_4TPP^{2+} at different reduction potentials (from -0.10 to -1.25 V) and in presence and absence of 1 additional equiv of $HClO_4$ (Figs. 7b and 7c). It can be observed that, as the potential reaches Ic and IIc, the Q band at 658 nm decreases while two bands at 773 and 859 nm gradually increase. It is worth noting that the band at 859 nm appears before that at 773 nm, the former is barely perceptible at -0.74 V (Ic) but becomes clearer as the potential reaches that of IIc (-0.87 V, Fig. 7b). This band was not observed in the spectra of electroreduced H_4TPP^{2+} (Fig. 5) and should thus correspond to short-lived species, such as isophlorin H_4TPP , formed during the second electroreduction process and proven to be unstable in the

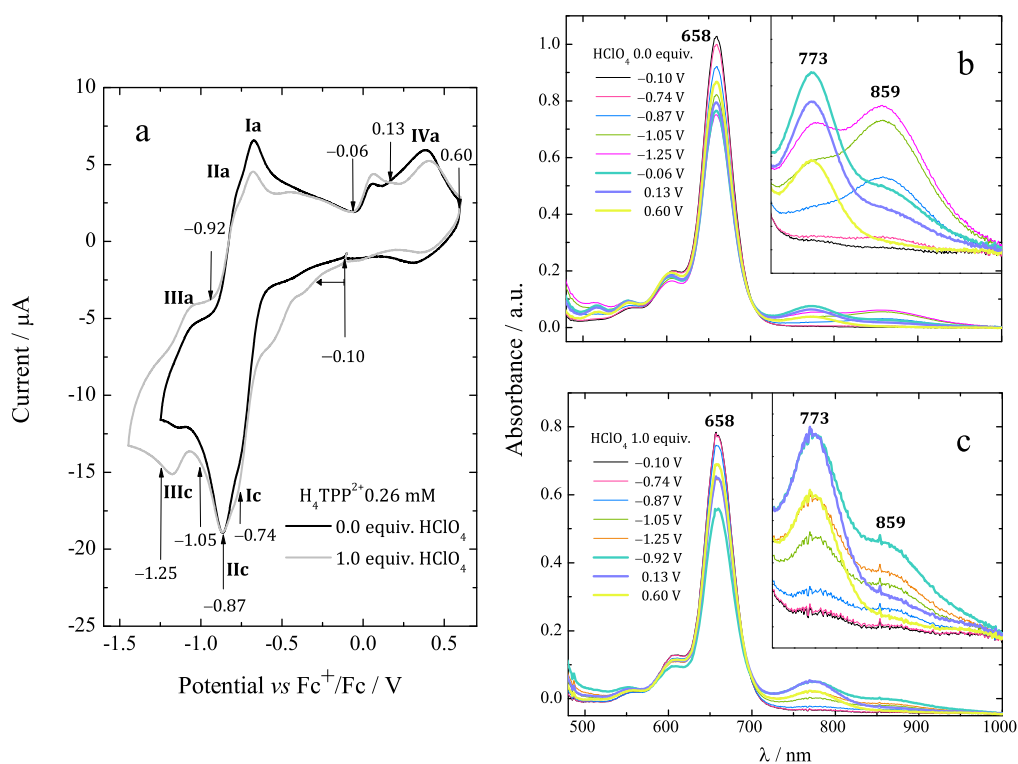


Figure 7. (a) Cyclic voltammograms at 0.02 V s^{-1} in the quartz thin-layer electrochemical cell, path length: 1.0 mm. Potential-dependent spectral changes of (b) 0.26 mM H_4TPP^{2+} and (c) 0.25 mM $H_4TPP^{2+} + 1$ equiv of $HClO_4$.

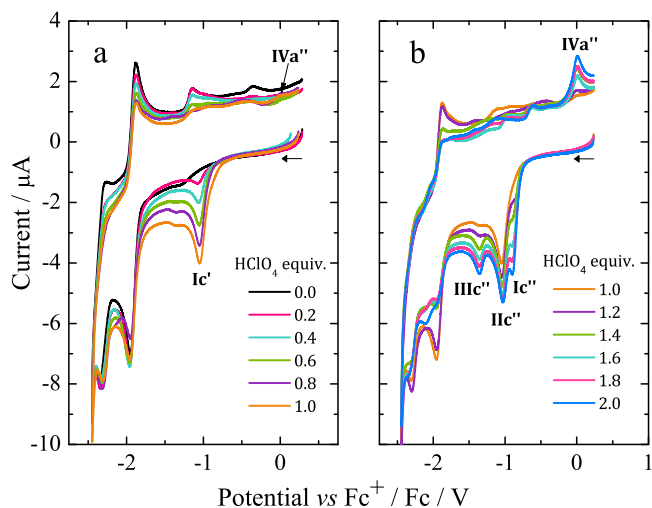


Figure 8. H₂OEP cyclic voltammograms (0.50 mM in Bu₄NClO₄ 0.1 M / PhCN) at 25 °C with increasing amounts of HClO₄: (a) 0–1 equiv and (b) 1–2 equiv. Scan rate: 0.1 V s⁻¹.

time-scale of the electrolysis experiment. However, there were no bands that could be assigned to H₄TPP²⁺.

The spectra at Fig. 7b show that as the potential departs from that of IIC, the band at 773 nm increases and that at 859 nm decreases. This agrees with the fact that more H₄TPP is consumed as time increases in the self-protonation reaction 6, producing more phlorin cation (which is responsible for the band at 773 nm). When the sweep direction is switched, the band at 859 nm drastically decreases at -0.06 V because at that point all the unreacted H₄TPP is oxidized back to H₄TPP²⁺ (reverse of reactions 4 and 5). After IVa (0.60 V), phlorin cation is oxidized, regenerating the diprotonated porphyrin, reverse reaction 10, as evidenced by the decrease in the phlorin cation band at 773 nm, and the increase of the H₄TPP²⁺ Q band at 653 nm.

Spectroelectrochemistry experiments were performed for the solution of H₄TPP²⁺ + 1 equiv of HClO₄. A similar behavior was observed, however the increase of the band at 773 nm is more evident than when there are no excess protons, and the isophlorin band at 859 nm is smaller at all the potentials analyzed (Fig. 7c). These results agree with reaction 8, where the electrogenerated H₄TPP is promptly consumed by the reaction in presence of free protons.

Electrochemical behavior of mono- and diprotonated octaethylporphyrin.—In acid-free media, H₂OEP is reduced via two consecutive one-electron processes, E_{1/2} = -1.91 and -2.34 V, that correspond to the formation of the radical anion and the dianion (Fig. 8a, black line).^{19,36} When adding HClO₄ to the H₂OEP solution, the behavior is different from that of H₂TPP. Increasing amounts of HClO₄ (from 0 to 1 equiv) lead to the appearance and increase of a reduction process at -1.06 V, peak Ic' (Fig. 8a). Simultaneously, the processes corresponding to the non-protonated H₂OEP decrease. Based on the spectrophotometric titration from Fig. 1, which shows that with 1 equiv of HClO₄ only the monoprotonated species H₃OEP⁺ is present, peak Ic' can be assigned to the reduction of H₃OEP⁺.

The addition of 1.2 and 2.0 equiv of HClO₄ (Fig. 8b), leads to three reduction processes (Ic'', IIC'' and IIIC'') that increase in intensity as the acid concentration increases. Peak IIC'' seems to be located at the same potential than Ic', suggesting the presence of the monoprotonated species H₃OEP⁺, e.g. at 2.0 equiv of HClO₄. However, voltammograms of H₃OEP⁺ and H₄OEP²⁺ solutions obtained at different scan rates (Fig. 9), demonstrate that Ic' and IIC'' are actually different: at 0.1 V s⁻¹ Ic' (H₃OEP⁺) and IIC'' (H₄OEP²⁺) overlap; at 5.0 V s⁻¹, Ic' is cathodically shifted by 0.131 V from the value obtained at 0.1 V s⁻¹ and IIC'' barely shifted

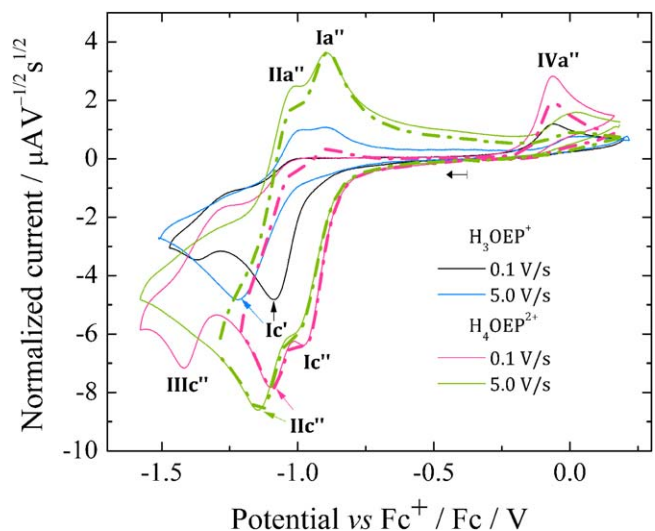
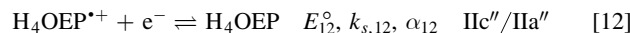
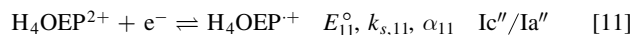


Figure 9. Scan rate normalized cyclic voltammograms of H₃OEP⁺ and H₄OEP²⁺ 0.8 mM in Bu₄NClO₄ 0.1 M / PhCN at 25 °C.

(0.049 V). A detailed analysis of the H₃OEP⁺ voltammograms is provided below.

In the H₄OEP²⁺ voltammograms obtained when the potential is switched right after the second reduction process (IIC''), coupled oxidation peaks can be observed for both Ic' and IIC'' (Fig. 9, dashed-dotted lines, peaks Ia'' and IIA''). Similar to the behavior of H₄TPP²⁺, Ic''/Ia'' and IIC''/IIA'' can be assigned to consecutive one-electron transfers that yield the radical cation and isophlorin, reactions 11 and 12. It is worth noting that at low scan rates (Fig. 9, pink line), the reversibility of these processes decreases and peaks IIIC'' and IVa'', due to the phlorin cation H₄OEFH⁺, become evident. This contrasts with the H₄TPP²⁺ behavior, for which the formation of phlorin cation H₄TPFH⁺ is only observed in longer timescale experiments, i.e., coulometry, or when excess HClO₄ is added (Fig. 6). Moreover, the presence of IVa'' at 5.0 V s⁻¹ (Fig. 9, green line), proves that the H₂OEP isophlorin is more reactive than the H₂TPP isophlorin, which is why self-protonation with the initial porphyrin occurs even at short timescales, reaction 13. Also, when comparing the experimental voltammogram at 5.0 V s⁻¹ with a simulation based on reactions 11 and 12, the loss of reversibility of processes Ic''/Ia'' and IIC''/IIA'' is evident (Section A.3, Fig. S5, Supplementary material).



The charge consumed after exhaustive electrolysis of a H₄OEP²⁺ solution corresponds to 1.35 e⁻/H₄OEP²⁺ molecule. Voltammograms obtained after the electrolysis show signals of phlorin cation H₄OEFH⁺, i.e., oxidation IVa'' during the anodic sweep and reduction IIIC'' during the cathodic sweep (Fig. S6a, Supplementary material). The UV-vis absorption spectrum of the electroreduced solution also presents signals from phlorin cation (band at 745 nm), and bands assigned to the formation of H₂OEP at 498 and 622 nm (Fig. 10, orange line).

These results agree with the global reaction 14, which is obtained from the combination of reactions 11–13, demonstrating that the reduction of H₄OEP²⁺ follows the same behavior than H₄TPP²⁺.



The reduction of H₃OEP⁺ was also studied by performing an exhaustive electrolysis of H₂OEP with 1.0 equiv of HClO₄ at

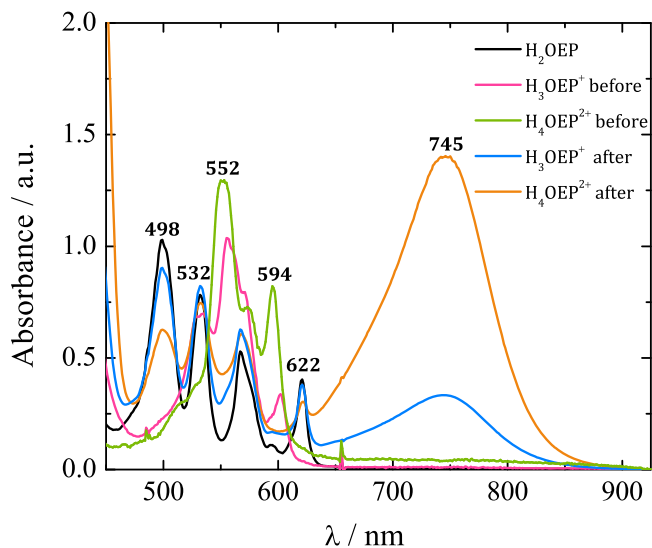
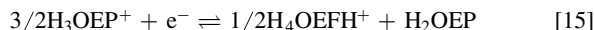


Figure 10. UV-vis absorption spectra of $\text{H}_4\text{OEP}^{2+}$ and H_3OEP^+ in Bu_4NClO_4 0.1 M/PhCN, before and after electroreduction at $E = -1.11$ V. H_2OEP spectrum is included for comparison. No additional bands are observed in the region between 900 and 1000 nm.

-1.11 V (Ic') for 1 h. The charge consumed was equivalent to $0.7 e^-/\text{H}_3\text{OEP}^+$ molecule. Both the UV-vis spectrum and the voltammograms before electrolysis confirm the presence of H_3OEP^+ with no interference from the H_2OEP and $\text{H}_4\text{OEP}^{2+}$ species. After electroreduction, the spectrum presents bands at 745 nm and at 498 and 622 nm, corresponding to phlorin cation H_4OEFH^+ and to H_2OEP as products (Fig. 10, blue line). The voltammograms show the same behavior than that of electroreduced $\text{H}_4\text{OEP}^{2+}$, i.e., peaks corresponding to phlorin cation (Figs. S6, S7 and S8, Supplementary material). These results can be explained by the global reaction 15. Unlike $\text{H}_4\text{OEP}^{2+}$ reduction, where H_4OEFH^+ and H_2OEP are obtained in a ratio 1:0.5 (reaction 14); during H_3OEP^+ reduction, the ratio becomes 0.5:1 (reaction 15). This can be qualitatively observed in the spectra of the electrolyzed solutions (Fig. 10): the H_4OEFH^+ band at 745 nm is larger than that of H_2OEP at 498 nm for the $\text{H}_4\text{OEP}^{2+}$ solution (orange line), and the opposite occurs in the H_3OEP^+ solution (blue line).



To better explain the mechanism involved in the H_3OEP^+ reduction, the voltammetric behavior was analyzed for different H_3OEP^+ concentrations and scan rates. Representative curves at two different concentrations (Fig. 11) show that the reduction process Ic' cathodically shifts as the scan rate increases, indicating the existence of coupled chemical reactions. Looking first at the 0.61 mM voltammogram, it is evident that, in addition to the cathodic shift, the current of Ic' changes. This is consistent with the presence of a coupled chemical reaction that yields a species whose reduction potential is similar to that of H_3OEP^+ . Also, at 5 and 10 V s^{-1} , two-reduction processes with similar potential values are observed (Fig. 11a). For the 1.85 mM solution, the current and shape of Ic' remain unmodified with increasing scan rates (Fig. 11b). Since the current of Ic' depends on the scan rate at low (0.61 mM) but not at higher concentrations (1.85 mM), it can be inferred that the coupled chemical reaction is of bimolecular nature. This behavior is characteristic of organic molecules with acid protons in their structure and is due to typical father-son⁵⁰ or self-protonation^{49,56} reactions. Such process is feasible because the product of the first electronic transfer is more electronegative than the starting molecule.

Based on the above, the reduction of H_3OEP^+ likely proceeds via a one-electron transfer, yielding $\text{H}_3\text{OEP}^\bullet$ (reaction 16) that is protonated in presence of the initial H_3OEP^+ . For $\text{H}_3\text{OEP}^\bullet$, there are two sites

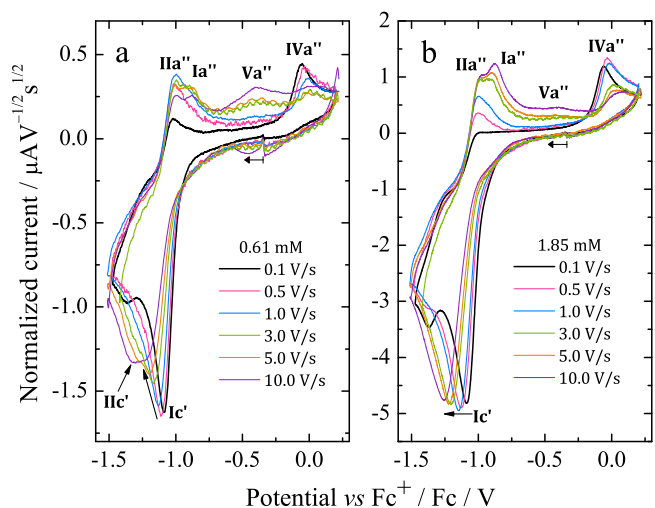
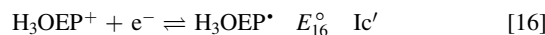


Figure 11. Scan rate normalized voltammograms for H_3OEP^+ in Bu_4NClO_4 0.1 M/PhCN at 25 °C: (a) 0.61 and (b) 1.85 mM.

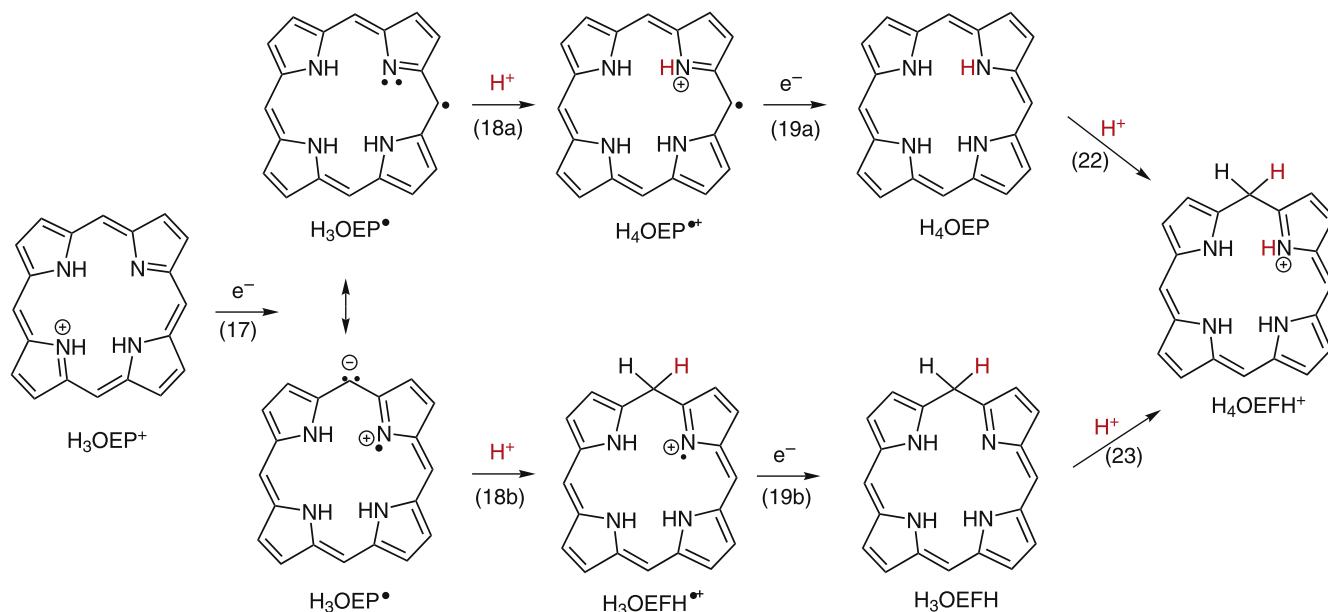
where protonation can occur: the free electron pair of the pyrrolic nitrogen (yielding $\text{H}_4\text{OEP}^{\bullet+}$, reaction 17a) or in one of the *meso*-positions of the macrocycle^{54,55} (yielding the phlorin radical cation $\text{H}_3\text{OEFH}^{\bullet+}$, reaction 17b), Scheme 2. Regardless of the protonation site, the electronic affinity of the protonated species is larger than that of H_3OEP^+ , thus it is reduced at the same potential than H_3OEP^+ (reactions 18a and 18b) ($E^\circ_{16} < E^\circ_{18a(b)}$), or from the neutral radical $\text{H}_3\text{OEP}^\bullet$ in homogeneous phase (reactions 18a' and 18b').



Voltammograms at 5 and 10 V s^{-1} for H_3OEP^+ 0.61 mM (Fig. 11a) indicate that the rate of the $\text{H}_3\text{OEP}^\bullet$ protonation can be partially overcome so that a second reduction process is observed as a small shoulder (peak Ic') at a slightly more negative potential than that of Ic' , and is attributed to the reduction of the remaining $\text{H}_3\text{OEP}^\bullet$ that did not react with H_3OEP^+ , reaction 19. The oxidation peaks observed during the reverse sweep of H_3OEP^+ coincide with peaks Ia'' , IIa'' and IVa'' from Fig. 9, which were attributed to the oxidation of isophlorin H_4OEP (IIa'' and Ia'' ; reverse reactions 12 and 11) and of phlorin cation H_4OEFH^+ (IVa'' ; reverse reaction 10). Therefore, it can be inferred that the protonation of the neutral radical $\text{H}_3\text{OEP}^\bullet$ occurs at the pyrrolic nitrogen electron free pair, yielding $\text{H}_4\text{OEP}^{\bullet+}$ that is then reduced at Ic' to produce H_4OEP (Scheme 2) and is then oxidized at Ia'' and IIa'' . An additional amount of H_4OEP is obtained from the processes indicated in reactions 19 and 20.



It is worth noting that, as the scan rate increases, the current of IVa'' decreases and a new oxidation process is observed, Va'' . This is even



Scheme 2. Simplified diagram showing the electrochemical formation of phlorin cation H_4OEFH^+ from H_3OEP^+ . It is considered that all the protonation steps are carried out by another H_3OEP^+ molecule. Ethyl substituents are omitted for clarity. In brackets is the number of the corresponding reaction.

more remarkable in the voltammograms obtained for the 0.61 mM solution than for that at 1.85 mM (Fig. 11). According to the acid-base behavior of the *meso*-tetraphenylporphyrin phlorin cation (Fig. S4, Supplementary material), it can be assumed that Va'' corresponds to the oxidation of neutral phlorin species H_3OEFH , which was confirmed by experiments where DBU was added to a solution of H_4OEFH^+ . The presence of neutral phlorin H_3OEFH as intermediate in the mechanism for the formation of phlorin cation H_4OEFH^+ suggests that the protonation of H_3OEP^+ occurs not only in the pyrrolic nitrogen, but also in the *meso*-position of the macrocycle so that H_3OEFH^+ is obtained and immediately reduced to the neutral phlorin H_3OEFH .

In summary, experimental results indicate that both of the reaction routes shown in Scheme 2 are possible. The protonation of both H_4OEP and H_3OEFH leads to phlorin cation H_4OEFH^+ , and, since H_3OEP^+ is the proton-donating species, the free base H_2OEP is also a product, reactions 21–22. Section A.4 in Supplementary material presents how the two reaction routes lead to the global reaction 15.



Spectroelectrochemical measurements, similar to those performed for $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ (Fig. 7), were carried out for H_3OEP^+ and $\text{H}_4\text{OEP}^{2+}$. As the potential moved towards negative values, a band corresponding to phlorin cation was observed at 745 nm; however, no isophlorin bands were detected. This agrees with the voltammetry results in which the existence of oxidation and reduction processes of phlorin cation indicate the isophlorin H_4OEP is a highly reactive species.

Conclusions

Acid titration of *meso*-tetraphenylporphyrin H_2TPP and octaethylporphyrin H_2OEP with HClO_4 in PhCN shows that, for H_2OEP , two protons are added in discrete steps forming the mono- and diprotonated species, H_3OEP^+ and $\text{H}_4\text{OEP}^{2+}$. However, for H_2TPP , diprotonation occurs simultaneously to yield $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ species. Since the monoprotonated form of H_2OEP was stable in PhCN, it was possible for us to compare the electroreduction mechanism of the diprotonated species, $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ and $\text{H}_4\text{OEP}^{2+}$, with that of H_3OEP^+ . Both $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ and $\text{H}_4\text{OEP}^{2+}$ are two-electron reduced to phlorin

cation species in an electrochemical process that involves a self-protonation reaction of the isophlorin intermediate. The results indicate that the absence of substituents at the *meso*-positions of the porphyrin ring increases the reactivity of the isophlorin. Thus, the rate of the self-protonation reaction between H_4OEP and the starting protonated compound is higher than that of H_4TPP . For H_3OEP^+ , two parallel electrochemical reduction pathways were identified for the formation of the phlorin cation H_4OEFH^+ : one involving the protonation of the one-electron transfer product, H_3OEP^+ , at the pyrroline nitrogen atom, followed by a further one-electron reduction of the protonated radical to yield an isophlorin intermediate H_4OEP ; and the other via the protonation of H_3OEP^+ at a *meso*-position and its further reduction providing a neutral phlorin intermediate, H_3OEFH . Voltammograms at different scan rates and H_3OEP^+ concentrations suggest that both trajectories simultaneously occur.

In summary, the results of this work show that the protonation does lower the reduction potentials of porphyrin macrocycles, which can be useful for certain applications. However, it should be kept in mind that the electrochemical reduction of protonated porphyrins leads to shorter-lived intermediates than those from free base or metallated porphyrins. This is mainly because electroreduced species have basic properties, so they cannot coexist with the starting protonated porphyrin.

Acknowledgments

We thank to the Dirección General de Apoyo al Personal Académico (DGAPA-UNAM, PAPIIT IN212518) for the financial support of this research. A-A, L.R and C-C, H.M are grateful to CONACyT for their master and PhD grants, and to the Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, UNAM

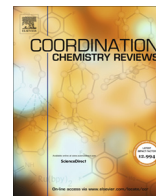
ORCID

Norberto Farfán <https://orcid.org/0000-0003-4320-2975>
Norma A. Macías-Ruvalcaba <https://orcid.org/0000-0002-9502-7577>

References

1. M. A. Gradova, V. N. Kuryakov, and A. V. Lobanov, *Macroheterocycles*, **8**, 244 (2015).
2. Frühbeißer, G. Mariani, and F. Gröhn, *Polymers*, **8**, 40 (2016).
3. Fukuzumi, T. Honda, and T. Kojima, *Coord. Chem. Rev.*, **256**, 2488 (2012).
4. Zakavi, M. Najafi Ragheb, and M. Rafiee, *Inorg. Chem. Commun.*, **22**, 48 (2012).

5. Y. Fang, P. Bhyrappa, Z. Ou, and K. M. Kadish, *Chemistry - A European Journal*, **20**, 524 (2014).
6. B. Cheng, O. Q. Munro, H. M. Marques, and W. R. Scheidt, *JACS*, **119**, 10732 (1997).
7. C. P. Hrung, M. Tsutsui, D. L. Cullen, E. F. Meyer Jr, and C. N. Morimoto, *Journal of American Chemical Society*, **100**, 6068 (1978).
8. G. De Luca, A. Romeo, L. M. Scolaro, G. Ricciardi, and A. Rosa, *Inorg. Chem.*, **46**, 5979 (2007).
9. V. S. Chirvony, A. Van Hoek, V. A. Galievsky, I. V. Sazanovich, T. J. Schaafsma, and D. Holten, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 9909 (2000).
10. A. Stone and E. B. Fleischer, *Journal of American Chemical Society*, **90**, 2735 (1968).
11. Zakavi and N. G. Gharab, *Polyhedron*, **26**, 2425 (2007).
12. V. N. Knyuksho, K. N. Solovoy, and G. D. Egorova, *Bioelectrochemistry*, **4**, 121 (1998).
13. M. M. Kruk, A. S. Starukhin, and W. Maes, *Macromolecules*, **4**, 69 (2011).
14. A. Rosa, G. Ricciardi, E. J. Baerends, A. Romeo, and L. Monsù Scolaro, *J. Phys. Chem. A*, **107**, 11468 (2003).
15. Y. Cui, L. Zeng, Y. Fang, J. Zhu, C. H. Devillers, D. Lucas, N. Desbois, C. P. Gros, and K. M. Kadish, *ChemElectroChem*, **3**, 228 (2016).
16. B. P. Neri and G. S. Wilson, *Anal. Chem.*, **45**, 442 (1973).
17. D. L. Langhus and G. S. Wilson, *Anal. Chem.*, **51**, 1139 (1979).
18. B. P. Neri and G. S. Wilson, *Anal. Chem.*, **44**, 1002 (1972).
19. C. Inisan, J.-Y. Saillard, R. Guillard, A. Tabard, and Y. Le Mest, *New J. Chem.*, **8**, 823 (1998).
20. T. Honda, T. Kojima, and S. Fukuzumi, *Chem. Commun.*, **33**, 4994 (2009).
21. W. Suzuki, H. Kotani, T. Ishizuka, K. Ohkubo, Y. Shiota, K. Yoshizawa, S. Fukuzumi, and T. Kojima, *Chemistry - A European Journal*, **23**, 4669 (2017).
22. P. H. Hynninen, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **18**, 385 (2014).
23. A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, and L. Korsakoff, *J. Org. Chem.*, **32**, 476 (1967).
24. J. Cabrera-González, E. Xochitiotzi-Flores, C. Viñas, F. Teixidor, H. García-Ortega, N. Farfán, R. Santillan, T. Parella, and R. Núñez, *Inorg. Chem.*, **54**, 5021 (2015).
25. D. Mohajer, S. Zakavi, S. Rayati, M. Zahedi, N. Safari, H. R. Khavasi, and S. Shahbazian, *New J. Chem.*, **28**, 1600 (2004).
26. R. Lucas, J. Vergnaud, K. Teste, R. Zerrouki, V. Sol, and P. Krausz, *Tetrahedron Lett.*, **49**, 5537 (2008).
27. N. A. Macías-Ruvalcaba and D. H. Evans, *The Journal of Physical Chemistry. B*, **109**, 14642 (2005).
28. M. Rudolph, *J. Electroanal. Chem.*, **543**, 23 (2003).
29. B. Cheng, O. Q. Munro, H. M. Marques, and W. R. Scheidt, *Journal of American Chemical Society*, **119**, 10732 (1997).
30. R. Karaman and T. C. Bruice, *Inorg. Chem.*, **31**, 2455 (1992).
31. E. B. Fleischer and L. E. Webb, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1131 (1963).
32. S. Aronoff, *J. Phys. Chem.*, **62**, 428 (1958).
33. A. H. Corwin, A. B. Chivvis, R. W. Poor, D. G. Whitten, and E. W. Baker, *Journal of The American Chemical Society*, **90**, 6577 (1968).
34. K. M. Kadish, E. Van Caemelbecke, G. Royal, K. M. Kadish, K. Smith, and R. Guillard (ed.), *The Porphyrin Handbook* (Academic, San) Vol. 8, p. 1 (2000).
35. P. Worthington, P. Hambright, R. F. X. Williams, J. Reid, C. Burnham, A. Shamim, D. M. Bell, and R. Kirkland, *J. Inorg. Biochem.*, **12**, 281 (1980).
36. G. Peychal-Heiling and G. S. Wilson, *Anal. Chem.*, **43**, 545 (1971).
37. K. M. Kadish, E. Royal, E. Van Caemelbecke, L. Gueletti, K. M. Kadish, K. M. Smith, and R. Guillard (ed.), *The Porphyrin Handbook* (Academic, New York: San Diego, CA) Vol. 9 (2000).
38. Y. Tu, H. C. Cheng, I. Chao, C.-R. Cho, R.-J. Cheng, and Y. O. Su, *J. Phys. Chem. A*, **116**, 1632 (2012).
39. G. M. Ucoski, S. Nakagaki, and F. S. Nunes, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **18**, 1093 (2014).
40. T. D. LeSaulnier, B. W. Graham, and G. R. Geier, *Tetrahedron Lett.*, **46**, 5633 (2005).
41. T. Koyama and K. Itoh, *J. Electroanal. Chem.*, **215**, 209 (1986).
42. G. Lu, X. Jiang, Z. Ou, S. Yan, and K. M. Kadish, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **21**, 465 (2017).
43. Y. Fang et al., *Inorg. Chem.*, **54**, 3501 (2015).
44. G. Peychal-Heiling and G. S. Wilson, *Anal. Chem.*, **43**, 550 (1971).
45. A. G. Maher, M. Liu, and D. G. Nocera, *Inorg. Chem.*, **58**, 7958 (2019).
46. G. L. Closs and L. E. Closs, *Journal of American Chemical Society*, **85**, 818 (1963).
47. M. Gouterman, G. H. Wagnière, and L. C. Snyder, *J. Mol. Spectrosc.*, **11**, 108 (1963).
48. P. J. Elving, *Can. J. Chem.*, **55**, 3392 (1977).
49. C. Amatore, G. Capobianco, G. Farnia, G. Sandonà, J. M. Savéant, M. G. Severin, and E. Vianello, *Journal of The American Chemical Society*, **107**, 1815 (1985).
50. N. A. Macías-Ruvalcaba and D. H. Evans, *J. Electroanal. Chem.*, **585**, 150 (2005).
51. J. C. M. Cavalcanti, N. V. Oliveira, M. A. B. F. De Moura, R. Fruttero, M. Bertinaria, and M. O. F. Goulart, *J. Electroanal. Chem.*, **571**, 177 (2004).
52. P. A. L. Ferraz, F. C. De Abreu, A. V. Pinto, V. Glezer, J. Tonholo, and M. O. F. Goulart, *J. Electroanal. Chem.*, **507**, 275 (2001).
53. J. G. Lanese and G. S. Wilson, *Journal of Electrochemical Society*, **119**, 1039 (1972).
54. B. H. Solis, A. G. Maher, D. K. Dogutan, D. G. Nocera, and S. Hammes-Schiffer, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **113**, 485 (2016).
55. D. Sirbu, C. Turta, E. A. Gibson, and A. C. Benniston, *Dalton Trans.*, **44**, 14646 (2015).
56. M. Aguilar-Martínez, N. A. Macías-Ruvalcaba, J. A. Bautista-Martínez, M. Gómez, F. González, and I. González, *Curr. Org. Chem.*, **8**, 1721 (2004).



Review

Porphyrin-catalyzed electrochemical hydrogen evolution reaction. Metal-centered and ligand-centered mechanisms



Hiram M. Castro-Cruz, Norma A. Macías-Ruvalcaba *

Facultad de Química, Departamento de Físicoquímica, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, C.P. 04510 México D.F., Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 September 2021

Accepted 18 January 2022

Available online 10 February 2022

Keywords:

Porphyrin-based catalyst

Hydrogen evolution reaction (HER)

HER mechanisms

Ligand-centered HER

Metal-centered HER

Electrochemical proton reduction

ABSTRACT

In the past few decades, several transition metal complexes have emerged as molecular catalysts for the electrochemically triggered hydrogen evolution reaction (HER). The catalytic activity of the metal complexes relies on their ability to participate in different proton-coupled electron transfer (PCET) processes to produce intermediates that can donate hydrides to the free protons in the media and release hydrogen. Most frequently, PCET processes occur at the central metal ion and yield a metal hydride as the key intermediate from which hydrogen is released. When the ligand of the metal complex is a redox-active species, such as a porphyrin macrocycle, it can also participate in the PCET steps of the catalytic cycle. In this case, porphyrin reduced species, such as phlorins or isobacteriochlorins, are suggested as key intermediates that provide the hydride to the free protons to produce hydrogen. When both the metal and ligand are redox-active entities, a large diversity of HER mechanisms is possible. This review aims to provide a molecular-level understanding of the different mechanistic pathways that have been proposed for the porphyrin-catalyzed HER. The influence of the reaction media and structure of the catalysts on the reaction mechanisms is systematically analyzed. We hope that this review becomes a useful guide for the optimization of the HER catalytic process and the rational design of high-activity porphyrin-based catalysts.

© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.

Contents

1. Introduction	2
2. Mechanistic fundamentals	2
3. Effect of the proton donor ability	3
3.1. Weak acids. Protonation of $[P-M^{0}]^{2-}$	3
3.2. Strong acids. Protonation of $[P-M^I]^{-}$	5
4. Effect of the central metal ion	5
5. Effect of the catalyst structure	6
5.1. Electron-donor and electron-withdrawing substituents	6
5.2. Proton donors in the second coordination sphere	7
5.3. Axial ligands	9
5.4. Steric effects and face-to-face porphyrin arrangements	10
6. Porphyrin ligand-centered HER mechanisms	10
7. HER mechanisms in aqueous media	13
8. Conclusions and future perspectives	14

Abbreviations: AcOH, Acetic acid; CE, Chemical-Electrochemical; CPET, Concerted Proton-Electron Transfer; DFT, Density-Functional Theory; DMF, Dimethylformamide; DMSO, Dimethylsulfoxide; EC, Electrochemical-Chemical; ED, Electron-Donor; EW, Electron-Withdrawing; HER, Hydrogen Evolution Reaction; IET, Intramolecular Electron Transfer; IPT, Intramolecular Proton Transfer; OEP, Octaethylporphyrin; PCET, Proton-Coupled Electron Transfer; PhCO₂H, Benzoic acid; PhOH, Phenol; THF, Tetrahydrofuran; TsOH, *p*-Toluenesulfonic acid.

* Corresponding author.

E-mail address: nmaciasr@quimica.unam.mx (N.A. Macías-Ruvalcaba).

Declaration of Competing Interest	15
Acknowledgments	15
References	15

1. Introduction

Hydrogen is considered an eco-friendly fuel that does not release greenhouse gases and is thus a great alternative to fossil fuels [1–3]. One of the most promising production methods to satisfy the increasing demand for hydrogen is the electrochemical reduction of protons [4,5]. However, practical applications require efficient catalysts to accelerate the reaction and decrease its overpotential because the process is not spontaneous [6] and is kinetically slow [7,8]. Platinum is a highly efficient catalyst, but it is expensive and scarce [9]. Therefore, it is imperative to find highly efficient catalysts that allow for the sustainable production of hydrogen. A number of molecular transition metal complexes, mainly of Fe [10,11], Co [12–16], Ni [17,18] and Cu [19], have been reported as active catalysts for the hydrogen evolution reaction (HER) [20].

Porphyrins are interesting ligands for such metal complexes, mainly because their tetrapyrrolic structure with the four nitrogen atoms directed towards the porphyrin core form a cavity that can host a large variety of metal cations [21,22]. Porphyrin metal complexes are easily obtained by refluxing the porphyrin in presence of the metallic salt in an adequate solvent [23,24]. The acid-resistance of the transition and post transition metal complexes of porphyrins has long been recognized [23,25,26], so, they are stable in the acidic conditions of HER.

Porphyrin macrocycles are relatively easily to synthesize [27]. Their physical and chemical properties, including reduction potentials and basicity, can be modulated by introducing different functional groups on the *meso*- or β - positions [28,29], or as axial ligands at the metal center [30,31]. Also, many different synthetic motifs that impart water solubility can be attached to the macrocycle [32]. In other words, porphyrins can be tailored to undergo catalysis in either organic or aqueous solvents.

Moreover, due to the extended 18 π -electron conjugated system of the macrocycle, porphyrins can undergo multiple electron and proton transfer reactions. Therefore, when porphyrins are coordinated to a metal center, proton and electron transfer steps of HER can occur either in the metal ion or in the porphyrin ligand. In this review, we aim to provide a deep understanding of different mechanistic pathways that have been proposed for the metalloporphyrin-catalyzed HER.

Depending on the site where the proton-coupled electron transfer (PCET) process occurs four possible mechanisms are possible. In the first one, both the electron and proton transfer steps involve the central metal ion, yielding a metal hydride as the key intermediate that releases H_2 [33–36]. In the second mechanism, PCET processes take place in the porphyrin ligand and form reduced porphyrin species, such as phlorins or hydroporphyrins, as key intermediates [37–40]. Finally, there are two mixed mechanisms. In the metal-assisted ligand-centered one, the initial reduction is metal-centered and is followed by an intramolecular electron transfer to the porphyrin ligand and the subsequent reduction and protonation to yield reduced porphyrin intermediates. In the ligand-assisted metal-centered mechanism, the redox processes of the porphyrin ligand activate the central metal ion to produce metal hydride intermediates. The latter is commonly seen for non-redox active post-transition metals and metalloids complexes, such as those with Ga [41] and Sb [42].

In the following sections, each of these pathways are described in detail, at the molecular level, showing each of the elementary reactions and intermediates. Understanding the elementary reactions of each HER mechanism is crucial for the optimization of the catalytic process and the future design of efficient catalysts.

The factors that influence the reaction mechanisms are thoroughly analyzed. We first discuss the effect of the strength of the proton donor species to protonate the M^I or M^0 oxidation states of the metal central ion. Next, we analyze the structural features of the catalyst, *i.e.*, type of the central metal ion; substituents on the macrocycle periphery, including electron-donor or electron-withdrawing groups and proton donor groups; as well as the axially coordinated ligands.

Then, we discuss the ligand-centered HER mechanisms, those purely centered on the ligand and the metal–ligand mixed ones. The redox-properties of the macrocycle can be finely-tuned with relative ease through structural changes; thus, the porphyrin ligand-centered mechanisms offer more extensive opportunities to potentially control the desirable redox-processes using tailor-designed catalysts. We hope that this stimulates further research related to this type of mechanisms.

Finally, electrochemical HER mechanisms catalyzed by water soluble porphyrins and the effect of the buffer pK_a are also discussed.

The role of metalloporphyrins as catalysts for HER has been previously reviewed by Cao and coworkers [6] and Hung and Beyene [43]. The former, is a comprehensive review that covers HER, oxygen evolution and oxygen reduction processes catalyzed by porphyrins and corroles. The latter, analyses the application of metalloporphyrins as catalysts for hydrogen production, mainly focusing on the methods to determine the performance of the catalyst and its efficiency. Although these reviews address mechanistic aspects of HER, the thorough mechanistic approach presented here has not been described elsewhere. Particularly, the ligand-centered mechanisms have not been surveyed in detail.

It is worth mentioning that this review is limited to homogeneous electrochemical catalysis. Reports on hydrogen production from porphyrins deposited on electrodes' surfaces and the photocatalytic production of hydrogen were not considered.

2. Mechanistic fundamentals

Since most metalloporphyrin complexes are usually non-soluble in aqueous media, most studies have been reported in non-aqueous solvents (DMF, CH_3CN or DMSO) with organic proton donors such as: acetic acid (AcOH), benzoic acid ($PhCO_2H$), triethylammonium chloride ($Et_3NH^+Cl^-$), trifluoroacetic acid (CF_3CO_2H), and *p*-toluenesulfonic acid (TsOH).

In non-aqueous solvents, the activation of metalloporphyrin-based catalysts usually starts with one or more electron transfer processes. Depending on the metal ion and the structure of the porphyrin macrocycle, the process may be metal-centered or ligand-centered. When the porphyrin is coordinated to electroactive divalent or trivalent metal cations, such as Ni^{II} , Co^{II} and Fe^{III} , the electrochemical reduction usually involves metal-centered monoelectronic processes, reactions (1)–(3) [44–47]. P represents a porphyrin macrocycle and M any metal ion.

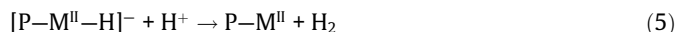
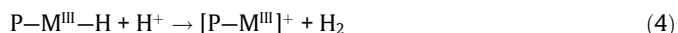


The reduced forms $[P-M^I]^-$ and $[P-M^0]^{2-}$ are nucleophilic and undergo oxidative protonation in acidic media. This reaction yields metal hydride intermediates in which the hydrogen is more electronegative than the metal ion, thus the hydride-like character. Two types of such hydrides have been observed, $P-M^{III}-H$ and $[P-M^{II}-H]^-$. The former is directly obtained from the oxidative protonation of $[P-M^I]^-$; the latter is formed after a second reduction process that may be concerted or stepwise (Fig. 1). The stepwise mechanism may involve an initial electroreduction to yield $[P-M^0]^{2-}$, followed by a chemical oxidative protonation (EC mechanism), or vice versa (CE mechanism). For the concerted proton-electron transfer (CPET) mechanism, in which the electron and proton are simultaneously transferred to $[P-M^I]^-$, there are no intermediates.

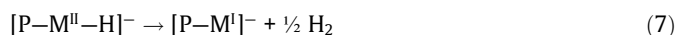
The species $[P-M^0]^{2-}$ is very reactive and can be easily protonated, even by weak acids. However, $[P-M^I]^-$ can only be protonated by strong acids. In general, complexes with lower oxidation states present higher basic character (reactivity toward protons).

Hydrogen release from metal hydrides may be hetero- or homolytic [48,49]. In the former, also known as protonolysis, the metal hydride reacts with free protons to yield one hydrogen molecule and the metallic complex with no changes in the oxidation state of the metal, reactions 4 and 5. In the homolytic or bimolecular route, two hydride molecules react via a face-to-face transition state [50], releasing hydrogen and the $1e^-$ reduced metallic complex, reactions 6 and 7 [51]. The hydride donor ability to form H_2 depends on the properties of both the metal and ligand, and the reaction media. In addition, the reactivity of transition metals hydrides increases upon moving from CH_3CN to water [52].

Heterolytic route:



Homolytic route:



Electroreduction processes in metallated porphyrins with electroinactive ions, such as Zn^{II} , Pd^{II} , Ga^{III} , and Sb^V , are ligand-centered. Reduction of the macrocycle yields radical anion and dianion porphyrins, reactions (8) and (9). Also, it has been shown that some Ni^{II} and Co^{II} porphyrins undergo intramolecular electron transfer (IET) from the M^I ion to the macrocycle π -orbitals, yielding

radical anion porphyrins [38], reaction (10). The ability to undergo IET is likely related to the redox potentials of the metal ion (M^{II}/M^I) and the porphyrin ring (P/P^-): as the potential separation decreases, the electron transfer becomes more accessible (thermally) [37]. The electronic density on the macrocycle may then activate the otherwise inactive metal ions to form metallic hydrides [41,42], or lead to protonation of the macrocycle. These alternative mechanisms for metallic hydride formation are explained in section 6.



Clearly, many factors affect the hydrogen release mechanism. Some are related to the reaction media, e.g., type of solvent and proton donating ability; while some are related to the porphyrin structure, such as the kind of substituents and their position at the macrocycle periphery, the axial ligands (coordinated to the metal center), and the type of metal ion.

3. Effect of the proton donor ability

The effect of the proton donating ability on the HER mechanism will be focused on Fe, Co, and Ni *meso*-tetraphenylporphyrin **1** and *meso*-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin **2** (Fig. 2). The information presented here was collected from different studies, thus, the experimental conditions may vary. Nevertheless, the mechanisms can be broadly classified into two categories: protonation of the M^I and of the M^0 oxidation state.

3.1. Weak acids. Protonation of $[P-M^0]^{2-}$

Neutral complexes of Fe(III) porphyrins have axially-coordinated anionic ligands ($P-Fe^{III}-L$ complexes). In aprotic media, $P-Fe^{III}-L$ undergo three monoelectronic reduction processes [53,54], reactions (11), (13) and (14). The first step is quasi-reversible because the reduction from Fe^{III} to Fe^{II} is usually accompanied by the release of the ligand, reaction (12).

Savéant et al. [35] reported one of the earliest studies on iron porphyrins as HER catalysts. Iron(III) *meso*-tetraphenylporphyrin chloride, $1-Fe^{III}-L$, was analyzed in DMF with increasing amounts of $Et_3NH^+Cl^-$ ($pK_a = 9.2$ in DMF [55]). The addition of acid only affects the process associated to $[P-Fe^I]^-/[P-Fe^0]^{2-}$, which becomes less reversible, shifts anodically and its current increases with increasing acid. This indicates that the $[P-Fe^0]^{2-}$ species is protonated and the metal hydride $[P-Fe^{II}-H]^-$ is formed, reaction (15). Excess acid leads to the heterolytic protonolysis of $[P-Fe^{II}-H]^-$ to release H_2 and regenerate $P-Fe^{II}$, reaction (16).

The heterolytic route is the predominant hydrogen release mechanism when excess acid, respect to the porphyrin catalyst,

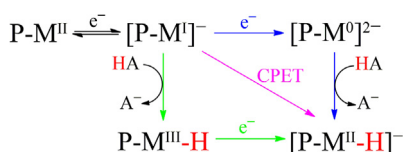


Fig. 1. Mechanisms of formation of $P-M^{III}-H$ and $[P-M^{II}-H]^-$ from $[P-M^I]^-$. Electron transfer reactions (horizontal arrows) and protonation reactions (vertical arrows). Stepwise EC (blue), stepwise CE (green), and CPET (pink) mechanisms. $P-M$ represents a porphyrin (P) with a coordinated metal ion (M).

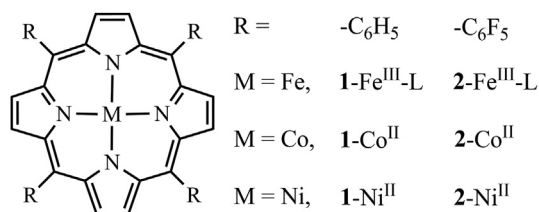
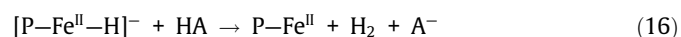
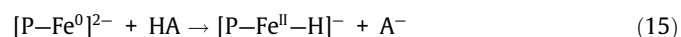
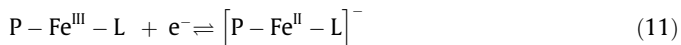


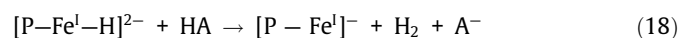
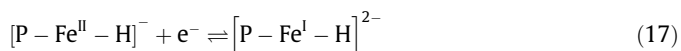
Fig. 2. Chemical structure of *meso*-tetraphenylporphyrin **1** and *meso*-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin **2**.

is present. However, Savéant et al. [55] suggested that the strength of the acid also influences the reaction mechanism. When using acetic acid (AcOH, $pK_a = 13.2$) or phenol (PhOH, $pK_a = 18.8$), and **1**-Fe^{III}-L as catalyst in DMF, the homo- and heterolytic routes simultaneously occur. When using a slightly stronger acid, such as Et₃NH⁺Cl⁻, the heterolytic route is the main one.



Alenezi and coworkers [36] then studied iron (III) *meso*-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin (**2**-Fe^{III}-Cl) with Et₃NH⁺Cl⁻ under similar conditions than those reported by Saveant [35] but used CH₃CN instead of DMF. The behavior of **2**-Fe^{III}-Cl was consistent with the catalytic mechanism represented by reactions (11) to (16). Compared to **1**-Fe^{III}-Cl, the potential of the catalytic peak of **2**-Fe^{III}-Cl anodically shifts approximately 300 mV, which is likely due to the electron-withdrawing ability of the pentafluorophenyl substituents.

The catalytic behavior of **2**-Fe^{III}-Cl in DMF with AcOH as proton donor ($pK_a = 13.2$) was evaluated by Liu et al. [56]. Compared to the Et₃NH⁺Cl⁻ addition [36], a new catalytic peak is observed, approximately 460 mV more negative from the redox couple [2-Fe^I]/[2-Fe⁰]²⁻. The proton donating ability of AcOH ($pK_a = 13.2$ in DMF [55] and 23.5 in CH₃CN [57]) is lower than that of Et₃NH⁺Cl⁻ (9.2 in DMF [55] and 18.7 in CH₃CN [49]); it can be thus assumed that AcOH is not strong enough to protonate the hydride [P-Fe^{II}-H]⁻. Hence, prior to the H₂ release, the hydride anion [P-Fe^{II}-H]⁻ must be reduced to yield a more reactive hydride dianion, reactions (17) and (18).



Hung and collaborators [58] investigated HER using cobalt (II) *meso*-tetraphenylporphyrin, **1**-Co^{II}, in DMSO with AcOH as proton donor ($pK_a = 12.6$). In aprotic media, the reduction of **1**-Co^{II} proceeds via two reversible monoelectronic processes, **1**-Co^{II}/[**1**-Co^I]⁻ and [**1**-Co^I]⁻/[**1**-Co⁰]²⁻, reactions 19 and 20 (Fig. 3). The addition of AcOH leads to a catalytic increase in the current of the peak corresponding to [**1**-Co^I]⁻/[**1**-Co⁰]²⁻. This is associated with the oxidative protonation of [**1**-Co⁰]²⁻ to yield the metal hydride [**1**-Co^{II}-H]⁻, which then releases H₂ and regenerates the initial porphyrin (EECC mechanism, Fig. 3A).

For **2**-Co^{II}, Liu et al. [59] found that in DMF with AcOH ($pK_a = 13.2$), the catalytic behavior is similar to that of **2**-Fe^{III}-Cl. The presence of a catalytic peak at a potential more negative than the [**2**-Co^I]⁻/[**2**-Co⁰]²⁻ process indicates that the hydride [**2**-Co^{II}-H]⁻ undergoes further reduction to generate a more reactive hydride dianion (EECEC mechanism, Fig. 3B). The difference in mechanism compared to **1**-Co^{II} suggests that the pentafluorophenyl *meso*-substituents decrease the basicity of the metal hydride [**2**-Co^{II}-H]⁻. Nocera and coworkers [39] also studied the behavior of **2**-Co^{II} in CH₃CN with benzoic acid (PhCO₂H, $pK_a = 20.7$) as proton

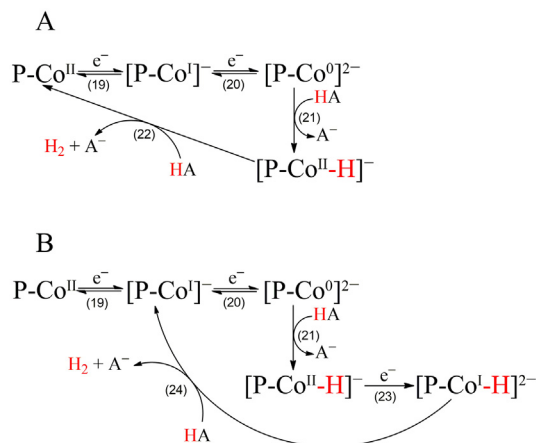


Fig. 3. EECC (A) and EECEC (B) mechanisms for HER using cobalt porphyrins as catalysts and weak proton donors (PhCO₂H and AcOH). The number in brackets indicates the corresponding reaction. H on the right side of M represents protonation on the metal center.

donor. According to digital simulation of cyclic voltammograms for different concentrations of **2**-Co^{II} and PhCO₂H, the best fit corresponds to the EECC mechanism (Fig. 3A), where the hydride formation, reaction 21, is the limiting step, $k_{21} = \sim 1000 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Almost simultaneously, Cao [51] and Nocera [38] reported the catalytic behavior of **2**-Ni^{II} in CH₃CN with AcOH and PhCO₂H, respectively, as proton donor. Both show that the first reduction step is not affected by the addition of acid, and that there is a catalytic current increase in the second process. Moreover, theoretical calculations by Cao et al. [51] demonstrate that the protonation of the dianion [2-Ni⁰]²⁻ with AcOH is thermodynamically more favorable than the protonation of the anion [2-Ni^I]⁻, 36.3 vs 21.5 kcal/mol. Accordingly, the authors proposed an EECC catalytic mechanism, analogous to that of cobalt porphyrins (Fig. 3A). Contrastingly, DFT calculations by Nocera et al. [38,39] indicate that the most stable form of the two-electron-reduced species is a flat-triplet in which one electron is on the nickel atom ($\rho_{Ni} \approx 1$) and the other on the porphyrin macrocycle, [2-Ni^I]⁻. Since protonation on C_{meso} was energetically more favorable than on the metal, the authors proposed that protonation of [2-Ni^I]⁻ was accompanied by an intramolecular electron transfer from the metal to the porphyrin, yielding a phlorin anion [H_C2-Ni^{II}]⁻, reaction 27 (Fig. 4). This was confirmed by UV-vis spectroelectrochemical measurements of **2**-Ni^{II} in presence of PhOH. After setting the potential at the value corresponding to the second reduction process, an absorption band, characteristic of metallophlorins [60], was observed.

Theoretical calculations indicate that the hydrogen release reaction via the phlorin anion [H_C2-Ni^{II}]⁻ is 12.5 kcal/mol uphill in free energy, an additional reduction step to form the phlorin dianion [H_C2-Ni^I]²⁻ is thus necessary, reaction 28. The feasibility of this reaction was confirmed by comparing the calculated potential

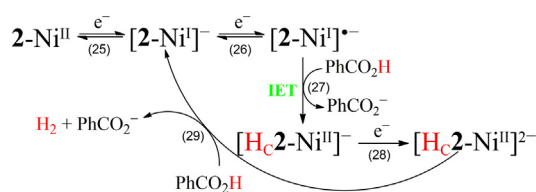


Fig. 4. HER mechanism with nickel(II) *meso*-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin, **2**-Ni^{II}, as catalyst and PhCO₂H as proton donor in CH₃CN. H_C on the left side of P represents protonation on C_{meso}.

value with the experimental catalytic peak. Finally, H₂ production from [H_C2-Ni^{II}]²⁻ is thermodynamically feasible, free energy value of -1.3 kcal/mol.

3.2. Strong acids. Protonation of [P-M^I]⁻

Unlike weak acids, which usually protonate the [P-M⁰]²⁻ reduced state, strong acids, such as CF₃CO₂H (pK_a = 12.7 in CH₃CN [49]) and TsOH (pK_a = 8.0 in CH₃CN [49]), can protonate the [P-M^I]⁻ reduced state of metallated porphyrins.

For 2-Fe^{III} in CH₃CN, Cao et al. [61] observed that the addition of increasing amounts of CF₃CO₂H results in a catalytic current increase for the 2-Fe^{II}/[2-Fe^I]⁻ process, which is consistent with hydrogen release from the [2-Fe^I]⁻ species.

Dey and coworkers [62] found that the 1-Fe^{III} voltammogram in presence of TsOH/CH₃CN exhibits a catalytic peak at a potential value between those of processes 1-Fe^{II}/[1-Fe^I]⁻ and [1-Fe^I]⁻/[1-Fe⁰]²⁻. Similarly, for 2-Co^{II} in CH₃CN with TsOH or CF₃CO₂H additions, Nocera [63] and Cao [61] found a catalytic peak between processes 2-Co^{II}/[2-Co^I]⁻ and [2-Co^I]⁻/[2-Co⁰]²⁻. This suggests that catalysis occurs via an ECEC mechanism (Fig. 5), where the reduced state [P-M^I]⁻, undergoes oxidative protonation to produce a metal hydride P-M^{III}-H, reaction 30. This hydride undergoes a second reduction at the potential corresponding to the catalytic peak to yield a hydride anion [P-M^{II}-H]⁻ that is reactive toward protonolysis. Theoretical calculations of 2-Co^{II} by Hammes Schiffer et al. [64] agree with this proposition. The authors found that: a) the first electron transfer occurs in the dz² orbital of the metal cation; b) relative free energy and pK_a values of the protonated species show that protonation in the cobalt center is energetically more favorable than in any other site of the macrocycle; and c) the theoretical potential value for 2-Co^{III}-H/[2-Co^{II}-H]⁻ (-1.44 V vs Fc⁺/Fc) matches the experimental value of the catalytic peak.

Cao et al. [51] and Nocera et al. [38,39] also investigated the catalytic activity of 2-Ni^{II} in CH₃CN with CF₃CO₂H and TsOH, respectively, as proton donors. After acid addition, a catalytic peak appears near the 2-Ni^{II}/[2-Ni^I]⁻ process. Moreover, in presence of TsOH there is also a catalytic process at a potential approximately 0.2 V more negative than that of 2-Ni^{II}/[2-Ni^I]⁻. Both studies agree on the fact that the first electron transfer occurs on the metal center to yield [2-Ni^I]⁻, reaction 25; however, the protonation product proposed by each author is remarkably different.

Cao's theoretical study [51] indicates that the oxidative protonation of [2-Ni^I]⁻ with CF₃CO₂H is uphill in energy by 23.2 kcal/mol, but based on combined stopped-flow experiments, the authors propose that in excess of acid the formation of the 2-Ni^{III}-H hydride occurs, reaction 32. Also, UV-Vis spectra show that H₂ is released from 2-Ni^{III}-H via the homolytic route, regenerating 2-Ni^{II}, reaction 33. Since 2-Ni^{II}, not [2-Ni^{III}]⁺, was formed, the heterolytic route was dismissed. Calculations indicate that reaction 33 proceeds via a transition state with a low activation energy barrier, 3.7 kcal/mol, and large exothermicity, 93.6 kcal/mol. Accordingly, H₂ release is considered a fast step, and 2-Ni^{III}-H formation is regarded as the slow step of the reaction. A careful analysis of the catalytic peak revealed two plateaus at low acid concentration; one near the cou-

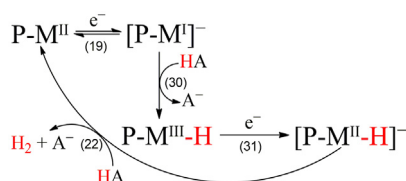


Fig. 5. ECEC mechanism for HER using iron and cobalt porphyrins as catalysts in presence of strong acids (CF₃CO₂H or TsOH).

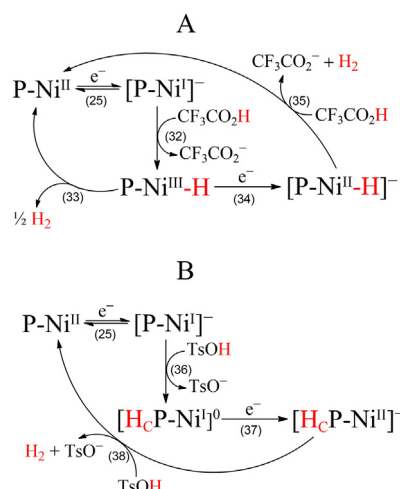
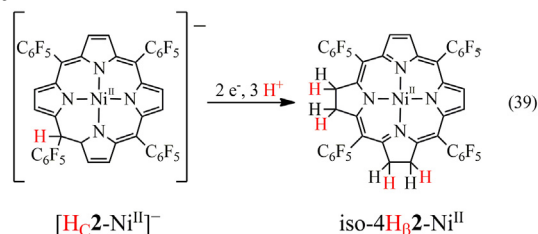


Fig. 6. HER mechanisms using Ni(II) meso-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin, 2-Ni^{II}, as catalyst with: A) CF₃CO₂H (pK_a = 12.7) [51,61] and B) TsOH (pK_a = 8.0) [38,39] in CH₃CN.

ple 2-Ni^{II}/[2-Ni^I]⁻ and another at a more negative potential value [61]. The former was associated to homolytic H₂ release from the hydride 2-Ni^{III}-H, ECC mechanism, reactions 25, 32 and 33; and the latter to heterolytic H₂ release from the hydride anion [2-Ni^I-H]⁻, ECEC mechanism, reactions 25, 32, 34 and 35. (Fig. 6A).

Contrastingly, calculations by Nocera et al. [38,39] indicate that the protonation of [2-Ni^I]⁻ in one of the C_{meso}, reaction 36, is thermodynamically downhill by 9.5 kcal/mol. Theoretical calculation of the reduction potential of reaction 37 suggests that, at the 2-Ni^{II}/[2-Ni^I]⁻ potential value, neutral phlorin [H_C2-Ni^I]⁰ undergoes a second reduction to yield phlorin anion [H_C2-Ni^{II}]⁻. Hydrogen release from [H_C2-Ni^{II}]⁻ is thermodynamically downhill by 4.8 kcal/mol. It was thus demonstrated that catalysis occurs via an ECEC mechanism that does not involve the formation of metal hydrides (Fig. 6B).

Later, Nocera et al. [37] experimentally demonstrate that [H_C2-Ni^{II}]⁻ undergoes additional reduction and protonation that lead to the reduction of the porphyrin macrocycle to yield nickel isobacteriochlorin, iso-4H_β2-Ni^{II}, reaction (39). Bulk electrolysis of an iso-4H_β2-Ni^{II} solution, obtained in a separate experiment, with TsOH yielded H₂ with a Faradaic efficiency of 86%. In addition, cyclic voltammograms of iso-4H_β2-Ni^{II} titration with TsOH allowed to assess that the catalytic process 0.2 V more negative than 2-Ni^{II}/[2-Ni^I]⁻ corresponds to the reduction of iso-4H_β2-Ni^{II}. It was also demonstrated that the current increase of the first reduction process does not correspond to a catalytic process but to the reduction of 2-Ni^{II} via 4e⁻ and 4H⁺ to yield iso-4H_β2-Ni^{II}, which may be the key intermediate for H₂ release.



4. Effect of the central metal ion

Cao et al. [61] investigated the electrocatalytic generation of H₂ using earth abundant transition metals (M = Fe, Co, Ni, Cu and Zn) complexes of meso-tetrakis(pentafluoro)phenylporphyrin 2 (Fig. 2)

in CH₃CN with CF₃CO₂H as proton donor. Voltammograms with increasing additions of acid show that for **2-Cu^{II}**, the potential of the catalytic peak is very similar to that of P-Cu^{III}/[P-Cu^{II}]⁻, which is consistent with H₂ release from a metal hydride P-Cu^{III}-H, ECC mechanism. For **2-Ni^{II}**, there are two catalytic signals. The first is near the P-Ni^{II}/[P-Ni^I]⁻ process, ECC mechanism. The second one has a potential value between those of P-Ni^{II}/[P-Ni^I]⁻ and [P-Ni^I]⁻/[P-Ni⁰]²⁻, which suggests H₂ release from a reduced hydride [P-Ni^I-H]⁻, ECEC mechanism. Voltammograms of **2-Co^{II}** also present one catalytic peak located between the P-Co^{II}/[P-Co^I]⁻ and [P-Co^I]⁻/[P-Co⁰]²⁻ processes, ECEC mechanism. Finally, for **2-Fe^{III}** there is one catalytic peak near the P-Fe^{II}/[P-Fe^I]⁻ process which, again, indicates an ECC mechanism. It is worth noting that, despite having an electroinactive metal, **2-Zn^{II}** shows electrocatalytic activity. A catalytic-type peak appears at a potential 0.2 V more anodic than that of the first reduction process **2-Zn^{II}/2⁻Zn^{II}**. It is likely that the reduction of the macrocycle activates the metal center for the formation of a metal hydride, from which H₂ is released.

Hung and collaborators [65] also reported the effect of the metal ion on HER using Fe, Co, Ni, Cu and Zn *tetra*-(*p*-aminophenyl)porphyrin **3** in DMSO with CF₃CO₂H as proton donor. The catalytic behavior of **3-Cu^{II}**, **3-Ni^{II}** and **3-Co^{II}** is very similar to that of its analogues **2-Cu^{II}**, **2-Ni^{II}** and **2-Co^{II}**. Compared to **2-Fe^{III}**, whose catalytic peak is near the P-Fe^{II}/[P-Fe^I]⁻ process, the catalytic peak of porphyrin **3-Fe^{III}** is closer to the [P-Fe^I]⁻/[P-Fe⁰]²⁻ process. This indicates that [2-Fe^I]⁻ is more reactive than [3-Fe^I]⁻. In addition, **3-Zn^{II}** is inactive for HER under these conditions.

These results demonstrate that the reaction mechanism depends on the central metal ion. Interestingly, there seems to be a correlation between the number of electrons in *d* orbitals of the metal hydride and its hydride donor ability. For Cu porphyrins, the hydride P-Cu^{III}-H has a d⁸ configuration and easily releases H₂ when reacting with acid. For Ni, the catalytic peak near P-Ni^{II}/[P-Ni^I]⁻ indicates that the metal hydride P-Ni^{III}-H, can undergo protonolysis with CF₃CO₂H. However, the larger increase in the catalytic peak located at more negative potential suggests that the reduced hydride [P-Ni^{II}-H]⁻ (d⁸) is more reactive than P-Ni^{III}-H (d⁷). In Co porphyrins, the hydride P-Co^{III}-H is a d⁶. Experimental evidence shows that this hydride is not basic enough to release H₂ *via* protonolysis and must be reduced to yield the anion hydride [P-Co^{II}-H]⁻ (d⁷). Finally, the Fe porphyrin, [P-Fe^I]⁻ seems less susceptible toward protonation and must form [P-Fe⁰]²⁻ to yield a hydride [P-Fe^{II}-H]⁻ with d⁶ configuration. Contrastingly, there seems to be no effect of the central metal ion when using a weak acid, as oxidative protonolysis occurs only when the metal reaches the M⁰ state.

For porphyrins with first-row transition metals (Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn), the HER catalytic mechanism occurs *via* P-M^{III}-H ó [P-M^{II}-H]⁻ metal hydrides, which are highly reactive and thus difficult to detect and isolate [66]. Porphyrins with second- and third-row transition metals, such as Ru^{III}, Rh^{III} and Os^{III}, form stable metal hydrides that have been isolated, and their reactivity has been studied [66–69].

Savéant et al. [66] investigated the electrocatalytic proton reduction using **1-Rh^{III}**-I in DMSO with formic or trifluoroacetic acid as proton donor. They demonstrated that **1-Rh^{III}**-I is reduced in a two-electron process to yield [1-Rh^I]⁻, which immediately reacts with free protons to produce a stable metal hydride **1-Rh^{III}**-H (d⁶). Then, to release H₂, **1-Rh^{III}**-H is further reduced to yield a more reactive hydride, [1-Rh^{II}-H]⁻ (d⁷).

Lewis and coworkers [69] studied HER from [P-M^{II}-H]⁻ hydrides of Ru^{III} and Os^{III} octaethylporphyrin (OEP), which were synthesized by stoichiometric protonation of the corresponding dianion [P-M⁰]²⁻. According to the kinetics analysis, H₂ release occurs *via* protonolysis of the [P-M^{II}-H]⁻ hydride. The metal hydride

P-M^{III}-H, obtained from electrochemical oxidation of [P-M^{II}-H]⁻, releases H₂ through the homolytic route. Ruthenium hydrides, P-Ru^{III}-H and [P-Ru^{II}-H]⁻, were much more reactive than the corresponding osmium hydrides, P-Os^{III}-H and [P-Os^{II}-H]⁻.

The behavior of porphyrin complexes with different transition metals suggests that the reactivity of the hydrides [P-M^{II}-H]⁻ and P-M^{III}-H decreases as the energetic level of the *d* orbitals increases. First-row hydrides Fe(3d⁶), Co(3d⁷), Ni(3d⁸) and Cu(3d⁹), are more reactive than second-row hydrides Ru (4d⁶) and Rh(4d⁷), which are more reactive than third-row hydrides, Os (5d⁶).

5. Effect of the catalyst structure

5.1. Electron-donor and electron-withdrawing substituents

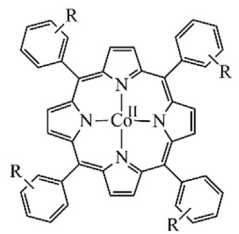
One of the most common strategies for the design of HER porphyrin catalysts is the introduction of electron-donor (ED) or electron-withdrawing (EW) substituents in the macrocycle periphery.

Hung et al. [58] investigated the electrocatalytic activity of a series of cobalt (II) *meso*-tetra(*R*-phenyl)porphyrins (Table 1) in DMSO with AcOH (pK_a = 12.6) as proton donor. ED substituents, negative σ_p, increase the electron density of the reduced species, which should favor the protonation processes. However, porphyrins with ED substituents have lower faradaic efficiency (FE) compared to porphyrins with EW groups, positive σ_p. This agrees with the work by Liu et al. [70] under similar conditions (AcOH in DMF), in which porphyrin **9-Co^{II}** substituted with -Cl has better electrocatalytic activity than the analogous MeO-**5-Co^{II}**.

Porphyrin **3-Co^{II}** is a particular case; despite having a strong ED substituent -NH₂, σ_p = -0.66, its catalytic properties were better than those of **4-Co^{II}** y **5-Co^{II}**, with ED groups -OMe and -OH. This is because in acid media, amino groups are protonated, -N⁺H₃, and become strong EW groups, σ_p(-N⁺H₃) = 0.6 [71].

In addition, porphyrins with substituents with acid protons, such as -SO₃H, -CO₂H y -N⁺H₃, have better catalytic activity than those substituted with EW groups with no ionizable protons (Table 1). For example, -CO₂Me and -CO₂H have equivalent EW strength; however, the former (**8-Co^{II}**) was less active than the latter (**7-Co^{II}**). Similarly, for *ortho*-substituted porphyrins **10-Co^{II}** and

Table 1
Structure, σ Hammett constant, onset overpotential values (E_{onset}) and faradaic efficiency (FE) of Co (II) *meso*-tetra(*R*-phenyl)porphyrins with different substituents.



R (<i>para</i> -)	Porphyrin	σ _p [71]	E _{onset} (mV)	FE %	ref
H	1-Co^{II}	0	355	47.0	[58]
NH ₂	3-Co^{II}	-0.66	285	95.8	[58]
OH	4-Co^{II}	-0.37	445	47.7	[58]
OMe	5-Co^{II}	-0.27	425	43.8	[58]
SO ₃ H	6-Co^{II}	0.35 ^a	25	99.4	[58]
CO ₂ H	7-Co^{II}	0.45	197	98.1	[58]
CO ₂ Me	8-Co^{II}	0.45	295	54.3	[58]
Cl	9-Co^{II}	0.23	–	–	[70]
R (<i>ortho</i> -)					
NH ₂	10-Co^{II}	–	20	89	[72]
NO ₂	11-Co^{II}	–	–	–	[72]

^a σ_p for SO₃.

11-Co^{II} in DMSO with CF₃CO₂H, the one with –NH₂ substituents (–N⁺H₃ in acid media) showed better activity than that with –NO₂ EW substituents [72].

Comparing **10-Co^{II}** with **3-Co^{II}**, both with amino substituents, the *ortho*- position of the substituent in the phenyl ring seems to favor the catalytic activity. The k_{cat} of **10-Co^{II}** (*ortho*-) was $1.1 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and that of **3-Co^{II}** (*para*-) was $9.5 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. This can be attributed to the presence of intramolecular proton transfer reactions from the ammonium to the cobalt center. Also, the DFT optimized structure of the metal hydride show an intramolecular interaction between the proton from the –N⁺H₃ group and the hydrogen from the Co^{III}–H hydride. The distance between those hydrogen atoms, 4.1 Å, is appropriate for H₂ evolution from the intermediate hydride (Fig. 7).

In general, porphyrins with ED substituents have larger overpotential, E_{onset} , compared to porphyrins with EW groups.

Gramage-Doria et al. [54] evaluated the catalytic activity of iron-based *meso*-tetra(R-phenyl)porphyrins substituted with carboxylate groups in DMF with Et₃NH⁺Cl[–] as proton donor (Table 2). The pseudo-first-order rate constants (k_{obs}), which are related to the efficiency of the catalyst, indicate that the porphyrins with carboxylic groups are more efficient than their corresponding methyl ester analogues. This, again, shows the effect of proton-bearing groups in the catalyst.

Ortho- derivatives showed an interesting behavior. Porphyrin **14-Fe^{II}** with an *ortho*- carboxylic substituent was completely inactive for HER, while its corresponding methyl ester, **15-Fe^{III}**, showed the most negative overpotential. This indicates that EW substituents do not efficiently stabilize reduced species when in the *ortho*- position. Moreover, porphyrin **7-Fe^{III}** with a –CO₂H group

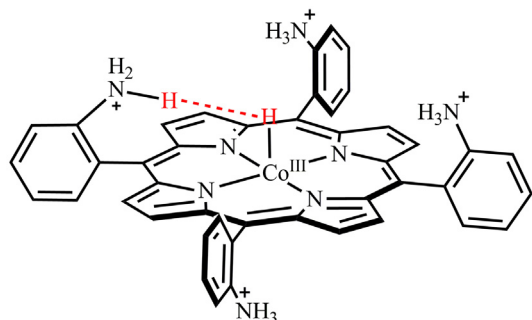


Fig. 7. Schematic representation of the intramolecular interaction between the –N⁺H₃ proton and the Co^{III}–H hydrogen for **10-Co^{II}**.

Table 2

Structure and catalytic activity of Fe(III) *meso*-tetra(R-phenyl)porphyrins substituted with carboxylic and methylcarboxylate groups.

R	Porphyrin	k_{obs} (s ^{–1}) ^a
<i>p</i> -CO ₂ H	7-Fe^{III}	88
<i>p</i> -CO ₂ CH ₃	8-Fe^{III}	61
<i>m</i> -CO ₂ H	12-Fe^{III}	158
<i>m</i> -CO ₂ CH ₃	13-Fe^{III}	27
<i>o</i> -CO ₂ H	14-Fe^{III}	~0 ^b
<i>o</i> -CO ₂ CH ₃	15-Fe^{III}	~90 ^b

^a Evaluated as a function of the Et₃NH⁺Cl[–] concentration from $k_{\text{obs}} = (i_c/i_p * 0.223)^2 (Fv/RT)$, where i_c is the catalytic peak current, i_p the non-catalytic peak current, F the Faraday's constant, v the scan rate, R the ideal gas constant, and T the temperature, 298.15 K.

^b Interpolated from the k_{obs} vs C_{HA} graph presented in reference [54].

in the *para*-position was less active than **12-Fe^{III}** with a *meso*-substituent. The lack of activity of the *ortho*-substituted **14-Fe^{III}** was attributed to the fact that the conjugate base, *i.e.* Cl[–], forms a hydrogen bond with the –CO₂H group, resulting in steric hindrance of the metal center.

Cobalt porphyrins substituted with N,N,N-trimethylanilinium, N-methylpyridinium and pyridinium groups in *meso* positions of the porphyrin macrocycle (Fig. 8) showed catalytic activity in DMSO with H₂O as proton source ($\text{p}K_{\text{a}} = 31.4$). The voltammetric behavior of these porphyrins was analyzed with increasing H₂O addition. It is worth noting that despite being such a weakly acidic media, H₂O in DMSO, these porphyrins are able to catalyze the reaction by protonation of the [P-Co^I][–] species [73]. Usually, Co^I oxidation state is not basic enough to be protonated by weak acids (section 3.1), but the presence of positively charged groups directly conjugated with the macrocycle increases the reactivity of [P-Co^I][–], allowing the catalysis to proceed at low overpotential.

There are very few studies regarding the effect of the substituents in the β - position of the macrocycle. Dey and coworkers [74] synthesized a porphyrin with ethyl ester groups in C₂ and C₃ (porphyrin **19-Co^{II}**, Fig. 9). In THF:CH₃CN (1:9) with TsOH as proton donor, **19-Co^{II}** shows a voltammetric behavior consistent with HER via ECEC (Fig. 5). Even though the EW groups do not seem to affect the reaction mechanism, catalysis occurs at a low overpotential.

Moore et al. [75] developed a strategy alternative to the substitution of EW groups. A fused ligand scaffold from the binuclear complex (**20-Cu^{II}**)₂ (Fig. 9), allows to reach reduced species at low reduction potentials, approximately 0.57 V lower than the non-fused analogue **21-Cu^{II}**. The fused complex has much better catalytic performance than **21-Cu^{II}** in HER.

5.2. Proton donors in the second coordination sphere

Another strategy for the design of catalysts, which has been inspired by biocatalysts [76], is the addition of proton donors in the second coordination sphere. There are several innovative metalloporphyrins that incorporate a proton donor linked *via* phenyl [77], xanthene [38,39,78], dibenzofuran [7,79] and *o*-triazolphenyl [62] moieties in one of the *meso*- positions of the porphyrin macrocycle (Fig. 10). This allows the proton donor to interact with the metal center, ensuring the efficient coupling for the electron and proton transfers [19,80].

As mentioned in section 3.1, in weakly acidic media, metalloporphyrins with no proton bearing groups can only be protonated when the metal reaches the M⁰ oxidation state. This implies that, under weakly acidic conditions, catalysis occurs at high overpotential values. Contrastingly, the voltammetric behavior of the nickel hangman porphyrin HO₂C-**22-Ni^{II}** in presence of PhCO₂H is

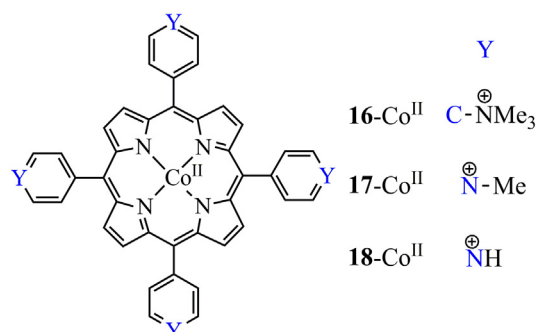


Fig. 8. Chemical structure of Co(II) *meso*-tetrakis(N,N,N-trimethylanilinium-4-yl)porphine chloride, **16-Co^{II}**, *meso*-tetrakis(N-methylpyridinium-4-yl)porphine chloride, **17-Co^{II}**, and *meso*-tetrakis(pyridinium-4-yl)porphine, **18-Co^{II}**.

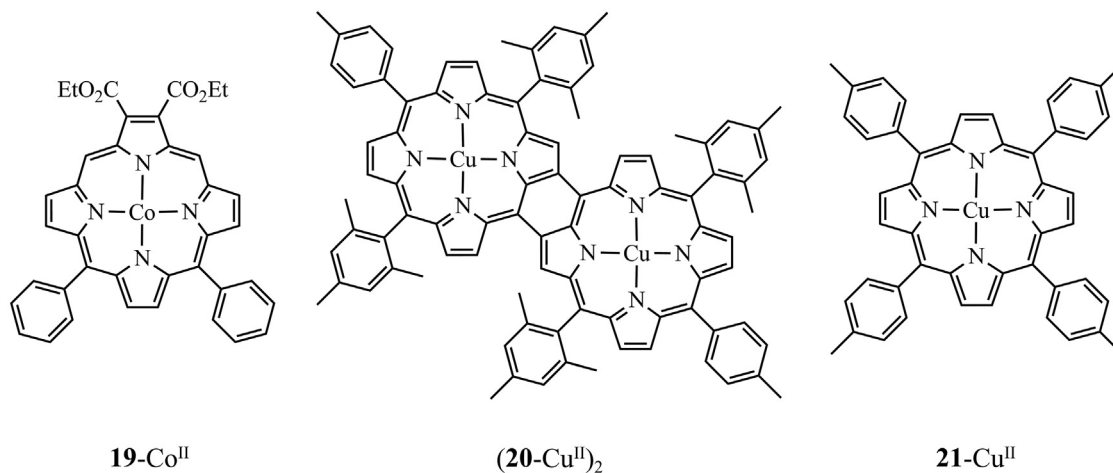


Fig. 9. Structure of Co(II) 2,3-diethoxycarbonyl, 10,15-diphenyl-porphine, **19-Cu^{II}**, binuclear complex **(20-Cu^{II})₂** and Cu(II) tetrakis(4-methylphenyl)-porphine, **21-Cu^{II}**.

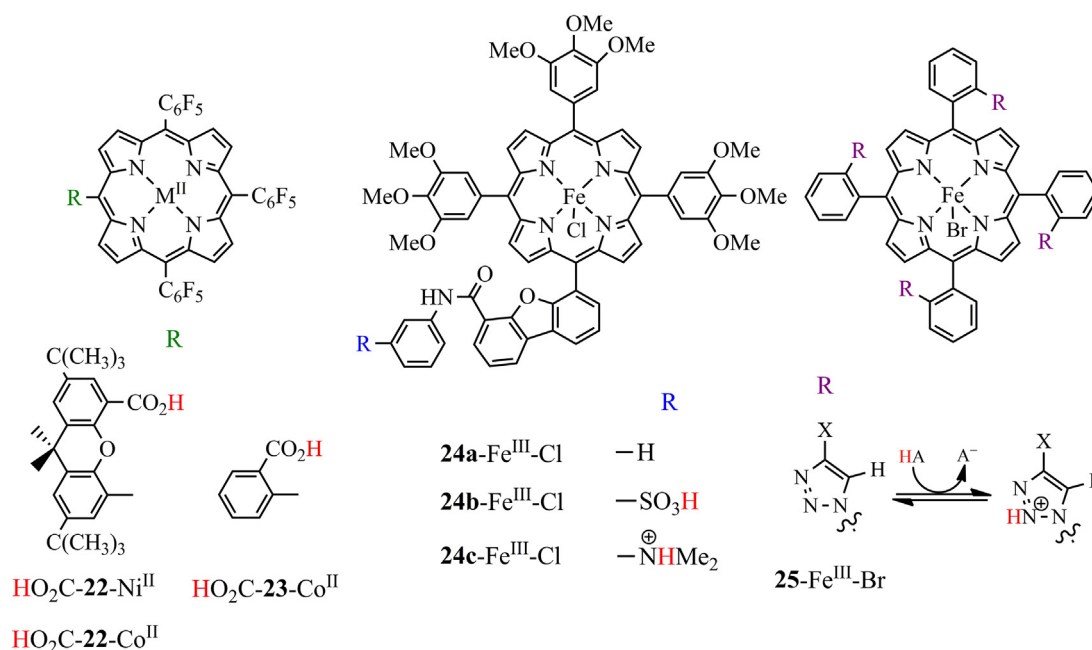


Fig. 10. Nickel, cobalt, and iron porphyrin complexes with second-sphere distal proton donor groups.

characteristic of a catalytic process *via* protonation of the one-electron-reduced species [63]. Digital simulation of the cyclic voltammograms agreed with the metal hydride mechanism for HER, where the first reduction step is followed by intramolecular proton transfer (IPT) from the carboxylic group to the Ni^I center to yield the hydride anion [⁻O₂C-**22**-Ni^{III}-H], which is then reduced to the dianion [⁻O₂C-**22**-Ni^{II}-H]⁻, ECE mechanism (Fig. 11) [39]. A similar result was observed for the cobalt hangman porphyrin with a phenyl spacer, HO₂C-**23**-Co^{II} [77]. In contrast, the Co^I state of the porphyrin with a xanthene spacer, HO₂C-**22**-Co^{II}, could not be protonated by PhCO₂H. The metal center must be thus reduced to Co⁰ before the formation of the hydride (EEC mechanism, Fig. 11) [64]. Even though catalysis proceeds *via* Co⁰, the potential at which HER occurs is more positive than that of the analogue porphyrin with no hanging proton bearing groups. This demonstrates that the proximity between the proton donor and the metal center allows for the efficient protonation and electron transfer, thus the lower overpotential. Experimental results indicate that the change in the reaction mechanism is because the *tert*-butyl groups and the

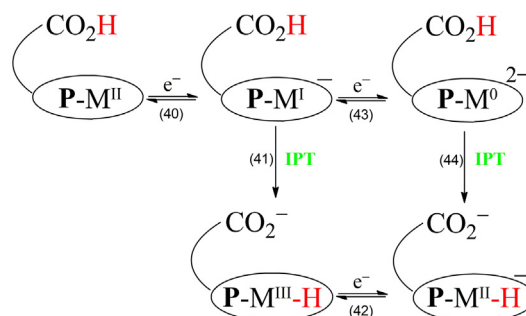


Fig. 11. ECE (reactions 40–42) and EEC (reactions 40, 43 and 44) mechanisms for the formation of the hydride of Ni and Co hangman porphyrins HO₂C-[**22**-M^{II}-H]⁻. Where the chemical step C corresponds to intramolecular proton transfer (IPT).

oxygen atom in the xanthene backbone of HO₂C-**22**-Co^{II} decrease the acidity of the carboxylic hanging group.

Under strong acidic conditions, nickel and cobalt hangman porphyrins (Fig. 10) act similar to porphyrins with no proton bearing groups, *i.e.*, HER proceeds *via* an ECE mechanism, Fig. 11. Hence, the proton bearing group does not favor HER under these conditions.

A study of iron hangman porphyrins **24b-Fe^{III}** and **24c-Fe^{III}** (Fig. 10) shows that, in presence of TsOH, catalysis occurs *via* oxidative protonation of the Fe^I state [79]. Since IPT from the hanging group to the metal center occurs, the hydrogen atom occupies the coordination site next to the hanging group in the hydride P-Fe^{III}-H. In addition, the axial coordination of triphenylphosphine in the “non-hangman” face of the porphyrin allows the protons in solution to be guided toward the metal center *via* the hanging group. Analysis of the catalytic activity of **24a-Fe^{III}**, **24b-Fe^{III}** and **24c-Fe^{III}** in presence of 40-fold excess of protons showed a clear correlation between the proton-donating ability of the hanging group and the catalysis rate. For example, when substituting R = H for R = -SO₃H, the catalytic activity increased almost three orders of magnitude. Thus, protonation kinetics can be efficiently regulated in hangman porphyrins depending on the proton-donating ability of the hanging group.

Dey and coworkers [62] designed iron porphyrins with triazole groups in the *ortho*- position of *meso*-phenyl groups (**25-Fe^{III}**-Br, Fig. 10). Experimental data and DFT calculations indicate that the triazole groups are protonated in the acidic medium. Oxidative protonation of ⁺HT-**25-Fe^I** yields an intermediate hydride, [⁺HT-**25-Fe^{III}**-H]⁻, which is stabilized by the formation of a dihydrogen intramolecular bond between the protonated triazole N-H⁺ and the negatively-polarized hydrogen from the metal hydride, ^{δ(+)}Fe^{III}-H^{δ(-)}; similar to the interaction described for **10-Co^{III}**-H (Fig. 7). Such interaction increases the electronic affinity of the hydride toward protons, allowing for the hydrogen release to occur at low overpotential, reaction 49 (Fig. 12). However, if the potential reaches more negative values, the hydride [⁺HT-**25-Fe^{III}**-H] may undergo further reduction to yield the hydride anion [⁺HT-**25-Fe^{II}**-H]⁻, that can also lead to hydrogen release, reactions 50 and 51.

5.3. Axial ligands

To increase the catalytic efficiency of porphyrin-based metal complexes, a σ -donor ligand coordinated to the metal center is an alternative [62,78]. One of the most used ligands is triphenylphosphine, PPh₃, that increases the electronic density and the basicity of the metal cation when axially coordinated. This

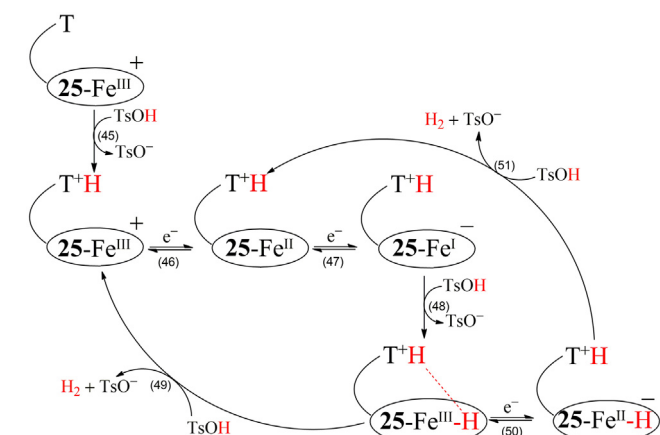


Fig. 12. HER catalyzed by Fe porphyrins containing distal triazole residues. TH⁺ and T represent the protonated and non-protonated triazole, respectively. Axial ligands are omitted for clarity.

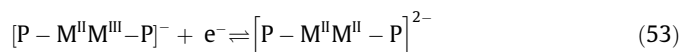
leads to the increase in reactivity for the formation of metal hydrides and the protonolysis.

Moreover, it has been demonstrated that phosphine decreases the potential at which catalysis occurs. For example, **1-Fe^{III}** in CH₃-CN with TsOH as proton donor shows a catalytic peak at a potential value between those of Fe^{II}/Fe^I and Fe^I/Fe⁰; in presence of axially coordinated phosphine, the catalytic peak shifts anodically to potential values close to that of Fe^{II}/Fe^I [62]. A similar behavior was observed for Rh *meso*-tetraphenylporphyrin that, with no PPh₃, releases hydrogen from the hydride anion [**1-Rh^{II}**-H]⁻, while the presence of phosphine favors the hydrogen release at a lower overpotential, *i.e.*, from the **1-Rh^{III}**-H hydride [66]. Likewise, the catalytic activity of Ru and Os metallic hydrides increases when pyridine is axially coordinated [69].

The axial coordination of ligands can also decrease the occurrence of undesirable reactions between the metal center and protons from the acid media. This is because axial coordination induces a low spin d⁶ configuration of the Fe^{II} center that is less susceptible to secondary reactions with protons [62].

In addition, axial coordination may be used to modulate the reactivity of the catalyst since, as mentioned above, phosphine can hinder the “non-hangman” face of the porphyrin to avoid the direct attack of protons in solution so that they can be guided toward the metal center by the hanging group [79]. Also, in triazole-bearing porphyrins (Fig. 10) the axial coordination of phosphine favors catalysis because it increases the stability of the dihydrogen intramolecular bond between the protonated triazole and the metal hydride [62].

The study by Guilard *et al.* [67] for Os and Ru metalloporphyrin cofacial dimers (Table 3) is an example of the use of axial ligands to modulate the reactivity toward protons. In THF, these complexes are reduced *via* two consecutive one-electron processes to form the dianion [P-M^{II}M^{II}-P]²⁻, reactions (52) and (53). Protonation of [P-M^{II}M^{II}-P]²⁻ species yields the hydride intermediate from which H₂ is released.



Acid addition to solutions of the dianion [P-M^{II}M^{II}-P]²⁻ show that the most basic dianions, those reduced at more negative potentials, easily release hydrogen even with weak acids. The less basic species require strong acids for the release of hydrogen. It is worth noting that the redox potentials of reactions (52) and (53)

Table 3
Structure and reduction potentials $E_{1/2}$ for reactions (52) and (53) of Os and Ru metalloporphyrin cofacial dimers [67].

	R	$E_{1/2}$ (52) ^a	$E_{1/2}$ (53) ^a
26 -Ru	3,5-Di(trifluoromethyl)phenyl	-0.94	-1.38
27 -Ru	<i>p</i> -Tolyl	-1.26	-1.45
28 -Ru	Methyl	-1.38	-1.72
26 -Os	3,5-Di(trifluoromethyl)phenyl	-1.18	-1.58
27 -Os	<i>p</i> -Tolyl	-1.47	-1.69
28 -Os	Methyl	-1.55	-1.97

^aPotentials in V vs ferrocenium/ferrocene.

are closely related to the kind of axial ligand: porphyrins with the electron-withdrawing group 3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl have less negative reduction potentials than those with *p*-tolyl and methyl (Table 3).

5.4. Steric effects and face-to-face porphyrin arrangements.

The steric effect of *ortho*- substituents on *meso*-phenyl groups may regulate the hydrogen release mechanism, *i.e.*, homolytic or heterolytic route. In a recent study, Cao et al. [50] showed that the presence of bulky pivalamido groups in said position (**29a**-Ni^{II}, Fig. 13) hampers the face-to-face arrangement of the two Ni^{III}-H hydride macrocycles in the transition state, which hinders the bimolecular homolytic hydrogen release route. Moreover, the lower steric effect of pivalamido substituents at the *para*- position, **29b**-Ni^{II}, allows for the face-to-face arrangement and thus the bimolecular homolytic route is feasible.

Other studies show that substituents at the macrocycle *meso*-position also affect the kinetics of the bimolecular homolysis. When no *meso*- substituents are present, the face-to-face arrangement of two hydride molecules is favored, thus the rate of catalysis increases. Lewis and coworkers [69] demonstrated that the hydrogen release rate from the OEP-Ru^{III}-H hydride, with hydrogen at the *meso*- positions, is faster than that of the hydride of *meso*-(tetramesityl)porphyrin, TMP-Ru^{III}-H. Moreover, the hydride of *meso*-tetraphenylporphyrin **1**-Rh^{III}-H is relatively stable in solution and does not undergo hydrogen release *via* the bimolecular route, [66] but the Rh hydride of OEP, OEP-Rh^{III}-H, easily releases hydrogen [68].

Apfel and collaborators [81], reported a bimetallic macrocycle that features a relatively flexible arrangement of two cofacially-linked Ni porphyrins (**30**-Ni^{II})₂ (Fig. 13) as an efficient HER catalyst. In that study, the hydrogen release route was not determined; however, the molecular arrangement of two cofacial porphyrins likely favors the homolytic route.

Guilard et al. [67] studied Os and Ru metalloporphyrin dimers (Table 3). The authors suggest that the reduced species [P-M^{III}M^{III}-P]²⁻ is simultaneously protonated in both metallic centers of the complex. Due to the closeness of the two hydrogen atoms inside the cofacial complex, the homolytic hydrogen release is favored. However, the authors indicate that a stepwise mechanism is also possible. In it, protonation would occur in one of the metal centers

of the dimer, intramolecular charge transfer from the second reduced cation M^{II} to the hydride would follow and, in a second step, the metal hydride would be protonated to yield a dihydrogen complex from which hydrogen would be released.

6. Porphyrin ligand-centered HER mechanisms

As mentioned in sections 3.1 and 3.2, **2**-Ni^{II} undergoes reduction and protonation of the porphyrin macrocycle and releases hydrogen from a phlorin derivative. In addition, theoretical studies by Nocera and Hammes-Schiffer [38,64] suggest that cobalt *meso*-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin, **2**-Co^{II}, and hangman porphyrins HO₂C-**22**-Co^{II} and HO₂C-**22**-Ni^{II} (Fig. 10) also catalyze HER *via* phlorin intermediates.

Geometry optimization of [2-Co⁰]²⁻ indicates that the second electron transfer occurs in mixed molecular orbitals from the metal ion and the ligand. Thus, this species has partially reduced metal center and ligand. Because of the ligand reduction, protonation of the dianion to yield phlorin anion [H_c2-Co^{II}]⁻, reaction 54, is thermodynamically more favored than protonation of the metal to yield hydride. Based on theoretical calculations of the reduction potentials and pK_a values for the different intermediates, it was suggested that, after the formation of the phlorin anion [H_c2-Co^{II}]⁻, hydrogen evolution proceeds via an ECEC mechanism involving metal hydride intermediates (Fig. 14, reactions 55–58).

Hangman porphyrins HO₂C-**22**-Co^{II} and HO₂C-**22**-Ni^{II}, described in section 5.2, act as HER electrocatalysts in weakly acidic media. Digital simulation of the voltammograms indicated that, in pres-

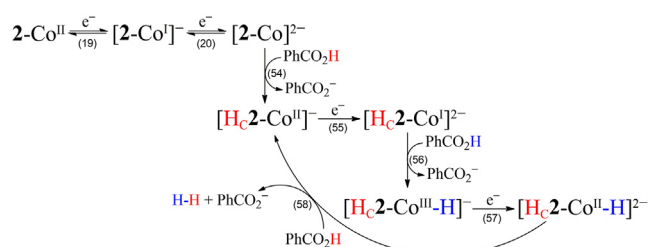


Fig. 14. Suggested mechanism for HER based on DFT calculations with **2**-Co^{II} as catalyst and PhCO₂H as proton donor.

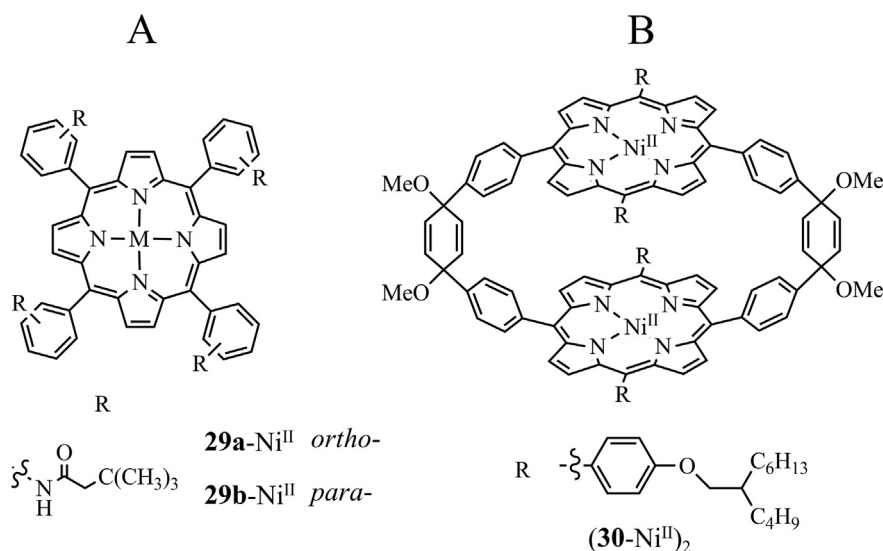


Fig. 13. A. Molecular structures of Ni porphyrins substituted with bulky pivalamido groups at *ortho*- (**29a**-Ni^{II}) and *para*- (**29b**-Ni^{II}) positions of the *meso*-phenyl groups. B. Dinuclear porphyrin macrocycle, (**30**-Ni^{II})₂.

ence of PhCO_2H , hydrogen release occurs *via* the formation of metal hydrides [78] (Fig. 11). However, further DFT studies indicated that the most stable species after a two-electron reduction matches that observed for $\mathbf{2-Ni}^{\text{II}}$, in which the charge is distributed among the molecular orbitals of the metal center and the porphyrin ligand, $\text{HO}_2\text{C}^-[\mathbf{22}^{\cdot-}\text{-M}^{\text{I}}]^-$, reaction 59 (Fig. 15). Accordingly, it was suggested that the two-electron reduced species undergoes intramolecular electron and proton transfers that may be concerted (reaction 60) or sequential (reactions 61 and 62), to yield phlorin dianion $^-\text{O}_2\text{C}^-[\text{H}_c\mathbf{22}\text{-M}^{\text{II}}]^-$. Protonation of the carboxylic group by PhCO_2H produces phlorin anion $\text{HO}_2\text{C}^-[\text{H}_c\mathbf{22}\text{-M}^{\text{II}}]^-$.

Calculations also indicate that, prior to hydrogen release, phlorin anion $\text{HO}_2\text{C}^-[\text{H}_c\mathbf{22}\text{-M}^{\text{II}}]^-$ undergoes further reduction to yield phlorin dianion $\text{HO}_2\text{C}^-[\text{H}_c\mathbf{22}\text{-M}^{\text{II}}]^{2-}$, reaction 64. Hydrogen release from $\text{HO}_2\text{C}^-[\text{H}_c\mathbf{22}\text{-M}^{\text{II}}]^{2-}$ is thermodynamically favored in both self-elimination or PhCO_2H protonolysis, reactions 65 and 66. Due to the proximity of hydrogens at C_{meso} and $-\text{CO}_2\text{H}$, 1.9 Å, it is likely that self-elimination is favored over protonolysis. Such reaction would yield $^-\text{O}_2\text{C}^-[\mathbf{22}\text{-M}^{\text{II}}]^-$ (Fig. 15). Except for the intramolecular protonation from the carboxylic hanging group, nickel and cobalt hangman porphyrins follow a mechanism analogous to that of $\mathbf{2-Ni}^{\text{II}}$ (Fig. 4).

In strongly acidic media (TsoH), the theoretical study suggested that the catalytic mechanism of the nickel hangman porphyrin involves phlorin intermediates, as described in Fig. 6B for $\mathbf{2Ni}^{\text{II}}$. Contrastingly, the cobalt hangman porphyrin under the same conditions seems to follow the metal hydride intermediate mechanism (Fig. 5) [64].

Benniston et al. [40] reported the catalytic behavior of Cu^{II} and Pd^{II} *meso*-tetra(ferrocenyl)porphyrin complexes (Fig. 16) in DMF with $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ as proton donor. These complexes are reduced *via* two consecutive one-electron transfer processes in the macrocycle, yielding the porphyrin radical anion and dianion (reactions (68) and (69)), as it occurs for free-base porphyrins [82]. Increasing amounts of $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ result in a current increase for the second reduction process. This phenomenon is related to hydrogen release. In contrast, for Fe^{III} , Ni^{II} , and Co^{II} porphyrins $\mathbf{1}$ and $\mathbf{2}$ $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ protonates the $[\text{P-M}^{\text{I}}]^-$ reduced species (section 3.2). Such different behavior must be because in Fe^{III} , Ni^{II} , and Co^{II} porphyrins $\mathbf{1}$ and $\mathbf{2}$ the first reduction is metal-centered.

Based on spectroelectrochemistry experiments, computed orbital contributions and electron density at the carbon atoms of the macrocycle, the authors concluded that hydrogen release from porphyrins $\mathbf{31-Cu}^{\text{II}}$ and $\mathbf{31-Pd}^{\text{II}}$ involves two protonation processes of

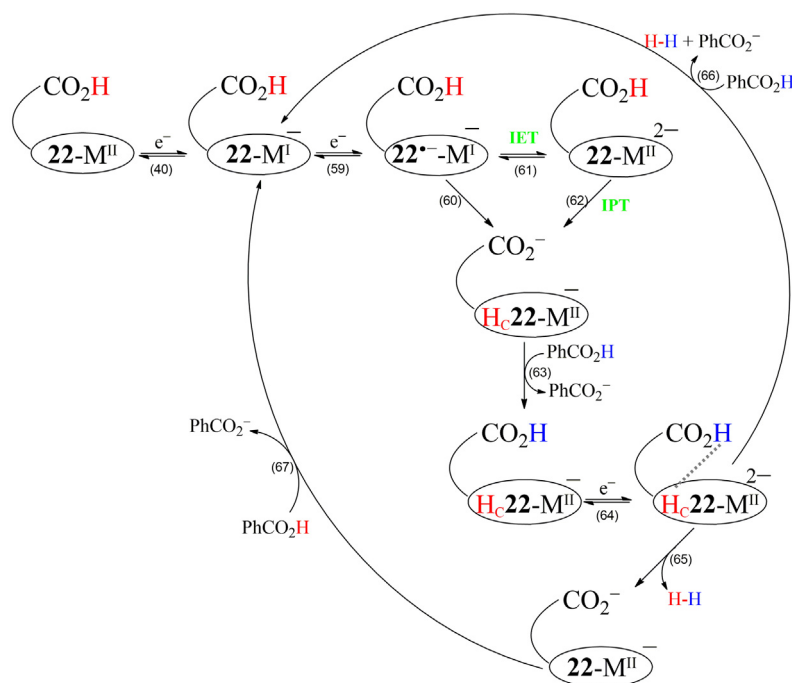


Fig. 15. Suggested mechanism for HER based on DFT calculations for nickel and cobalt hangman porphyrins, $\text{HO}_2\text{C}^-[\mathbf{22}\text{-M}^{\text{II}}]$, with PhCO_2H as proton donor.

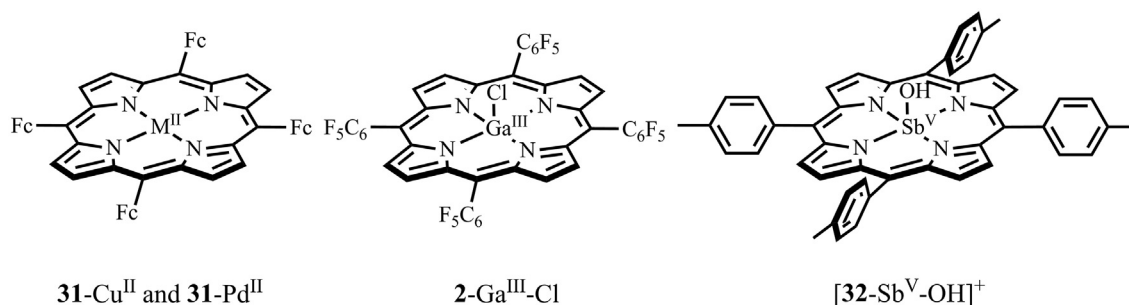
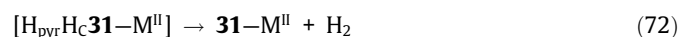
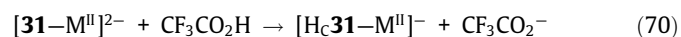


Fig. 16. Chemical structure of copper and palladium *meso*-tetra(ferrocenyl)porphyrin complexes, $\mathbf{31-Cu}^{\text{II}}$ and $\mathbf{31-Pd}^{\text{II}}$, gallium chloride tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin, $\mathbf{2-Ga}^{\text{III}}\text{-Cl}$, and antimony hydroxy[tetrakis(*p*-tolyl)]porphyrin, $[\mathbf{32-Sb}^{\text{V}}\text{-OH}]^+$.

the porphyrin macrocycle. The first one occurs in one of the C_{meso} , yielding phlorin anion $[Hc\mathbf{31-Ni}^{II}]^-$, then the second is on one of the pyrrolic rings to produce neutral phlorin, reactions (70) and (71). Finally, they state that the driving force for hydrogen release is the recovery of the aromaticity of the macrocycle after phlorin dehydrogenation, $[H_{pyr}Hc\mathbf{31-M}^{II}]$, reaction (72).



Gallium chloride *meso*-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin [41] $\mathbf{2-Ga}^{III}-Cl$ and antimony *meso*-tetrakis(*p*-tolyl)porphyrin [42] $[32-Sb^V-OH]^+$ complexes (Fig. 16) are efficient catalysts for proton reduction in non-aqueous media. Transition-metal catalysts undergo metal-centered redox processes that lead to the formation of metal hydrides; contrastingly, post-transition metals and metalloids, such as Ga and Sb, are electrochemically inactive. However, the redox processes of the macrocycle activate the metal ion so that hydrides can be formed.

1H NMR, UV-vis and EPR results indicate that, in CH_3CN , $\mathbf{2-Ga}^{III}-Cl$ is reduced *via* two reversible processes that correspond to the formation of the radical and dianion species, $[2-Ga^{III}]^{\cdot-}$ and $[2-Ga^{III}]^{2-}$ (Fig. 17). The UV-vis spectra of $[2-Ga^{III}]^{2-}$ in presence of CF_3CO_2H or $AcOH$ are consistent with the formation of a metal hydride, $[2-Ga^{III}-H]^-$. In addition, 1H NMR allowed to rule out the formation of phlorin species as intermediates. Further experiments suggest that, depending on the acid strength, the hydride $[2-Ga^{III}-H]^-$ undergoes direct protonolysis (strong acids, e.g., CF_3CO_2H , reaction 76) or reduction followed by protonolysis (weak acids, e.g., $AcOH$, reaction 78).

The electrochemical study and DFT calculations of antimony hydroxy[tetrakis(*p*-tolyl)porphyrin, ($[32-Sb^V-OH]^+$, Fig. 16) in CH_3CN with CF_3CO_2H showed that the catalytic cycle is promoted by redox processes in both the macrocycle and the metal center [42]. As with $\mathbf{2-Ga}^{III}$, porphyrin $[32-Sb^V-OH]^+$ undergoes two reduction processes in the macrocycle, reactions (79) and (80). The acidic medium favors the protonation and elimination of the axial $-OH$ to yield the neutral complex $[32-Sb^{III}]^0$, reactions (81) and (82). The complex $[32-Sb^{III}]^0$ initiates the catalytic cycle (Fig. 18), accepting a proton to yield the hydride $[32-Sb^V-H]^+$, which is then reduced (porphyrin ligand-centered one-electron reduction) to produce the neutral hydride $[32-Sb^V-H]^0$. Protonation of this hydride results in the formation of an H_2 -bound complex $[32-Sb^V-H_2]^+$, from which hydrogen is released, reaction 86. Finally, the intermediate $[32-Sb^{IV}]^+$ is reduced to yield $[32-Sb^{III}]^0$ and complete the catalytic cycle.

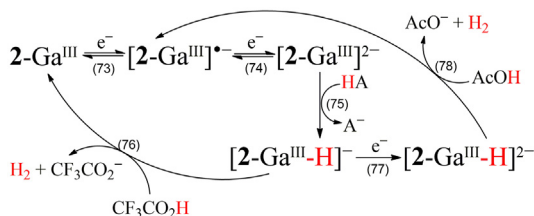


Fig. 17. HER mechanism with Ga^{III} chloride *meso*-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin, $\mathbf{2-Ga}^{III}$, as catalyst and CF_3CO_2H or $AcOH$ as proton donor.

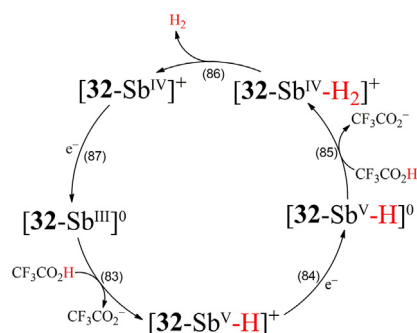
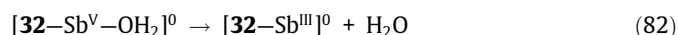
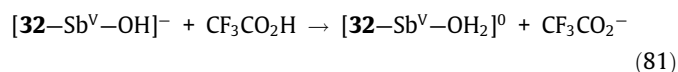
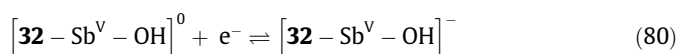
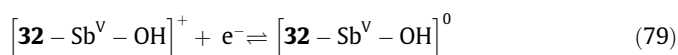


Fig. 18. HER mechanism of $\mathbf{32-Sb}^{III}$ with CF_3CO_2H as proton donor.



One of the first studies to indicate that free-base porphyrins could be used for hydrogen release was published in 2014 by Kadish et al. [83] They showed that, in presence of CF_3CO_2H , the pyrrolic nitrogen atoms of different *meso*-arylporphyrins are protonated to yield diprotonated porphyrins. In CH_2Cl_2 , diprotonated porphyrins can be reduced *via* $2e^-$ and $2H^+$ to produce isophlorin species (Fig. 19). Combined electrochemical and spectral data demonstrate that, in acidic media, isophlorin is chemically oxidized to regenerate the starting porphyrin and release hydrogen.

Villagrán and coworkers [84] reported that free-base *meso*-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin $\mathbf{2}$ in THF with TsOH as proton donor has catalytic properties for proton reduction. With no acid, porphyrin $\mathbf{2}$ is reduced *via* two reversible one-electron processes to yield the radical anion and the dianion, $[2]^-$ and $[2]^{2-}$, reactions 88 and 89. With increasing additions of TsOH there is a catalytic current increase in the second reduction process, while the first one remains unchanged.

Contrary to the *meso*-arylporphyrins reported by Kadish [83], the presence of *meso*-pentafluorophenyl groups decreases the basicity of the pyrrolic nitrogen atoms; thus, the initial protonation of neutral porphyrin does not occur. Theoretical calculations suggest that protonation of the radical anion $[2]^-$ is thermodynamically favored over its reduction to yield the dianion $[2]^{2-}$ ($+2.39$ vs $+36.3$ kcal/mol). Accordingly, the authors propose that catalysis proceeds *via* an ECEC mechanism, reactions (88) to (92). In this reaction sequence, TsOH protonates the radical anion $[2]^-$ to yield

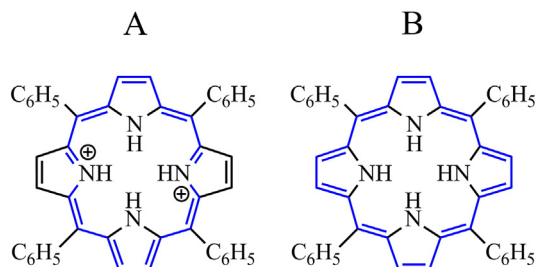
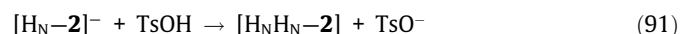


Fig. 19. Structure and conjugation pathway of diprotonated *meso*-tetraphenylporphyrin (A) and *meso*-tetraphenylisophlorin (B).

the neutral radical. Because there were no phlorin bands on the spectroelectrochemistry experiments, the protonation site must be one pyrrolic nitrogen $[H_N-2]^{\cdot}$. Theoretical calculations estimate that $[H_N-2]^{\cdot}$ undergoes a second reduction process to yield isophlorin anion $[H_N-2]^-$. In acidic media, $[H_N-2]^-$ is protonated to produce isophlorin $[H_NH_N-2]$, which, as suggested by the authors, should be the intermediate that releases hydrogen.



7. HER mechanisms in aqueous media

Obtaining hydrogen from electrochemical reduction of protons in aqueous media is of great interest because, compared to organic solvents, water is less expensive and more environmentally friendly. Even though metalloporphyrins catalyze the reduction of protons in aqueous media, their poor solubility remains a critical issue. To increase the solubility in water, anionic and cationic substituents have been introduced in the porphyrin structure, e.g., sulfonates and protonated pyridyl and amino groups.

Some of the first water-soluble porphyrins for HER catalysis were cobalt *meso*-tetrakis(N,N,N-trimethylanilinium-4-yl)porphine chloride (16), *meso*-tetrakis(N-methylpyridinium-4-yl)porphine chloride (17), and *meso*-tetrapyrrolic-4-yl porphine (18), Fig. 8. In aqueous media, their voltammograms show a signal attributed to the $P-Co^{II}/[P-Co^I]^-$ process, which increases and loses reversibility as pH decreases. Bulk electrolysis at a mercury-pool electrode of aqueous solutions with 0.1 M CF_3CO_2H demonstrate that porphyrins 16 – 18 catalyze the production of hydrogen with >90% efficiency and a ten-times faster rate compared to the reaction with no catalyst [73]. Based on the mechanism of different cobalt complexes, such as tetrahydrocorrin [85], vitamin B₁₂ [86], bipyridil [12], among others, it was proposed that the catalytic mechanism proceeds *via* protonation of the $[P-Co^I]^-$ species to yield the metal hydride $P-Co^{III}-H$, which can release hydrogen by either the homolytic or heterolytic route [87].

Copper [88] and cobalt [89] *meso*-tetrakis(*p*-sulfonylphenyl)porphyrins, 6-Cu^{II} and 6-Co^{II} (Table 1), have also shown catalytic properties on aqueous media. Mechanistic studies in aqueous media are usually complicated. Thus, the catalytic mechanism of porphyrins 6-Cu^{II} and 6-Co^{II}, EEC (Fig. 3A), was proposed based on studies carried out with weak proton donors in aprotic solvents.

Bren et al. [90] reported a water-soluble cobalt-porphyrin-peptide with a protoporphyrin IX active site (CoMP11-Ac) that efficiently catalyzes HER from water at neutral pH. Buffer addition increased the electrocatalytic activity by up to 200 times, suggesting that the conjugate acid acts as proton donor. Similar results were obtained for the CoMP11-Ac analogue, CoMC6*a, which has a deuteroporphyrin active site and two polypeptide chains covalently linked to the porphyrin macrocycle. Compared to CoMP11-Ac, CoMC6*a has higher stability and catalyzes the reaction at a lower overpotential. It also releases hydrogen even in presence of oxygen [91].

A study of the effect of the buffer pK_a on the catalytic activity of CoMP11-Ac [92] shows two trends. In presence of buffers with $pK_a < 7.4$ (low- pK_a buffers), the catalytic peak shifts toward less negative potential values as pK_a decreases. However, there is no

relation between the peak potential and pK_a value for buffers with $pK_a > 7.7$ (high- pK_a buffers). Moreover, the potential of the $P-Co^{II}/[P-Co^I]^-$ process has more anodic values in low- pK_a buffers, which is consistent with a chemical reaction coupled to the formation of the $[P-Co^I]^-$ species. This was attributed to the oxidative protonation of the latter to yield the metal hydride $P-Co^{III}-H$. In addition, the linearity of catalytic peak current vs buffer concentration indicates that protonation of $[P-Co^I]^-$ is fast and limited by diffusion. Based on the above, the proposed catalytic mechanism corresponds to an ECCE sequence (Fig. 20A), where hydrogen release from the hydride $P-Co^{III}-H$ is the rate-determining step. Due to the high acid concentration, compared to that of the catalyst, hydrogen release must occur *via* the heterolytic route. Also, the anodic shift of the catalytic peak as pK_a decreases suggests that the proton donor (buffer conjugate acid) must be rapidly consumed in the reaction-diffusion layer, even at potential values in which only a small fraction of $P-Co^I$ has been produced. Contrastingly, the non-dependence of the catalytic peak potential with pK_a for high- pK_a buffers indicates that the limiting step is the hydride formation. Since high- pK_a buffers are not strong enough to protonate the hydride $P-Co^{III}-H$, the latter must be reduced to yield the more basic hydride $[P-Co^{II}-H]^-$, ECEC mechanism (Fig. 20B). It is worth noting that, in aqueous media, the species $[P-Co^I]^-$ is nucleophilic enough to undergo protonation even with weak acids, and the reduction to $[P-Co^0]^{2-}$ is thus unnecessary.

A similar study for CoMC6*a also shows two kinetic regimes, which were attributed to a change in the reaction mechanism: ECCE for buffers with $pK_a < 8.7$ and ECEC for buffers with

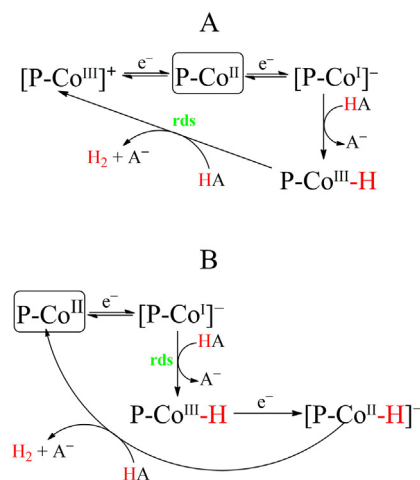


Fig. 20. ECCE (low- pK_a buffers) and ECEC (high- pK_a buffers) mechanisms for proton reduction catalyzed by CoMP11-A and CoMC6*a. Highlighted in square is the species that initiates the catalytic cycle.

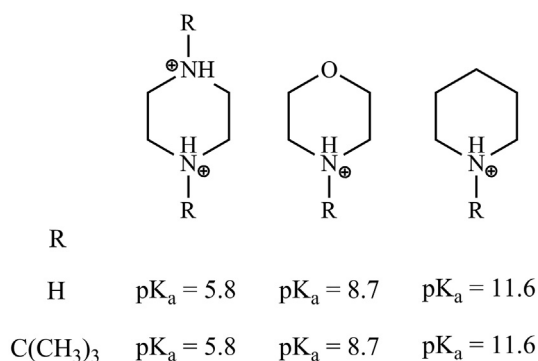


Fig. 21. Acidic buffers from a) piperazine, b) morpholine and c) piperidine and their pK_a values.

$pK_a > 8.7$ (Fig. 20) [93]. To further assess the role of the buffer conjugate acid as proton donor, the authors investigated the effect of steric hindrance in the vicinity of the proton of the conjugate acid. The electrocatalytic study, using amine-based buffers with different steric effects, demonstrates that the current of the catalytic peak was lower for the buffer with a *tert*-butyl substituent. Both amines (substituted and unsubstituted) have similar pK_a (Fig. 21); thus, the decrease in reaction rate (decrease in current), must be due to the presence of a bulky substituent that hinders the proton transfer to the cobalt center.

8. Conclusions and future perspectives

Electrochemical reduction of protons is one of the most promising process to satisfy the increasing demand of H_2 . The development of highly active electrocatalysts is essential to minimize the overpotential and improve the energy efficiencies of the electrochemical process. Metallated porphyrins are potential molecular catalysts for the electrochemical HER.

In this review, we show that significant progress has been made in this field. Unfortunately, the fact that most of the porphyrin-based catalysts achieve H_2 evolution in organic solvents remains an issue. Organic solvents are not suitable for large-scale applications because of the large volumes of chemical waste.

Water is an inexpensive and environmentally friendly alternative to organic solvents. However, porphyrins are often water-insoluble. Special attention should be thus paid toward the design of water-soluble catalysts.

The knowledge on the catalytic mechanisms of HER in aqueous media is rather limited in comparison with HER in organic solvents. Therefore, research efforts should be extended to further understanding of the former. Given that the mechanisms in aqueous media seem to follow similar pathways than those in organic solvents, the fascinating achievements on the latter can serve as a guide to deepen the understanding of the factors that govern the catalytic mechanisms of HER in aqueous media. They can also provide important design principles for the future development of water-soluble porphyrin catalysts.

There are several issues related to HER mechanisms in aqueous media that deserve further investigation, some of which are highlighted below:

- New strategies to overcome the solubility issues of the porphyrin macrocycle should be investigated. The incorporation of different water-solubilization motifs in the porphyrin macrocycle should be explored, including for example: glycosylated units [94], (carboxymethoxy)phenyl groups [32], phosphonates groups [32], dendrimers [95], as well as, peptide [90,91], poly(ethylene glycol) [96], alkylpolyamine [97] and polycarboxy [98] chains. These moieties could be combined with other functional groups that are already known to confer better catalytic activity, for instance, proton donor groups strategically placed to facilitate the proton transfer to the metal center, or electron-withdrawing groups that are known to lower the overpotential for HER.
- At present, only porphyrins with Cu^{II} and Co^{II} have been investigated for aqueous HER. Research should be extended to other metal ions, including, not only those that have been already used in other non-water-soluble porphyrin catalysts, such as Ni^{II} , Fe^{III} , Ru^{III} and Os^{III} , but also metals, such as Mo [99] or W [100], that have been proved to be active in HER in complexes with non-porphyrin ligands. Both, Mo and W are known to form acid-resistant porphyrin complexes [24].
- It is imperative to further study and identify the intermediates that participate in the catalytic cycle to assess whether they are metal hydrides or reduced porphyrins. Therefore,

the development of *in-situ* characterization techniques to identify the intermediates is highly desirable [101,102]. Particularly the integration of IR spectroscopy with electrochemical techniques, such as voltammetry and coulombimetry, would provide valuable information regarding the type of intermediate. M-H bonds, in the hydrides, and C-H, in the reduced macrocycles would be easily distinguishable by their absorption bands in the IR.

- Another important factor, that has received little attention, is the use of axial ligands to modulate redox potentials and reactivity of the metal-hydrides. Specifically, the substitution of axial ligands with electron-withdrawing or electron-donating properties can be used as a strategy to modify not only the potential at which HER occurs, but also the reactivity of the metal hydride. For example, phosphine ligands efficiently donate electrons to the metal via a σ bond [103,104] and could thus be used to increase the reactivity of the metal hydride with the free protons.
- Ligand-centered HER mechanisms have not been yet reported in aqueous media. Based on reports that indicate that some Zn [105] and Sn [106] water soluble porphyrins, under photoreduction conditions, form four-electron reduced macrocycles, chlorin-phlorin type, that are believed to act as a hydride donors in HER, it would be interesting to study if the electrochemical activation of the metalloporphyrin complexes, particularly those containing non-electroactive metals, might lead to the same type of species as the photocatalytic process.
- It has been demonstrated that in metalloporphyrins with non-electroactive metals and some electroactive ones, the preferred protonation site of the reduced species is the C_{meso} of the macrocycle to form phlorin intermediates. However, the effect of the substituents on the protonation site of the macrocycle remains greatly unexplored. The type, electron-donor or electron-withdrawing, and position, *meso*- and β -, of the substituents on the macrocycle might modify the protonation site of the macrocycle, leading to different reduced intermediates. Therefore, more efforts should be devoted to further understand the effect of the substituents, particularly the β -substituted porphyrins that have been much less studied.

Finally, based on the recent progress on the use of metalloporphyrin catalysts for HER, some directions can be outlined for the design of new and more active catalysts.

A very important characteristic that a catalyst must fulfill is its stability under HER conditions. It is worth mentioning that practically all the transition and post-transition metals commonly used in HER catalysts form porphyrin complexes that are quite stable in acidic conditions. The charge, electronegativity and ionic radius of the central metal ion plays an important role in the stability of the porphyrin complex, the lower the ionic radius, and larger the charge and electronegativity the more stable the metal complex will be on acidic conditions [24]. Thus, post transition metals such as Ga , Sn or Sb , might be excellent options for stable catalysts.

Economic and environmental factors also play a crucial role when designing a catalyst. In this sense, water would be the ideal solvent for large-scale applications. Therefore, water-soluble metalloporphyrins are the best choice for more sustainable processes. From the economic perspective, non-noble metals, like Cu , Ni and Co , are preferred over noble metals, such as Pt , Os , Pd or Ru .

In addition, an efficient electrocatalyst should provide a high catalytic rate with minimum overpotential (energetic cost). An effective and simple strategy to lower the overpotential is the substitution of strong electron-withdrawing groups on the macrocycle periphery. Particularly, positively charged electron-withdrawing

groups on the C_{meso} position, have shown better performance compared to other non-charged electron-withdrawing groups. N-methylation or protonation of pyridyl and dimetylanilino groups is the most direct way to obtain this kind of substituents, which in addition to lowering the overpotential for HER, confer water-solubility to the porphyrin macrocycle.

An interesting way to increase the catalytic rate is by ensuring an efficient coupling of the electron and proton transfer reactions. To achieve this goal, pendant proton donor groups, such as $-COOH$, $-SO_3H$, $-N^+H_3$, triazole or pyridinium, can be strategically placed close to the protonation site, M or C_{meso} , to facilitate the proton transfer to the reduced species. This means that positively charged electron-withdrawing groups and pendant proton donor groups could be assembled in more than one way in the porphyrin macrocycle to obtain molecules with promising properties for HER catalysis.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

We thank to the Dirección General de Apoyo al Personal Académico (DGAPA-UNAM, PAPIIT IN206021) for the financial support. C-C, H.M is grateful to CONAcYT for his PhD grant (583603), and to the Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, UNAM. M-R, N.A is grateful to the Sistema Nacional de Investigadores.

References

- [1] A.M. Appel, J.E. Bercaw, A.B. Bocarsly, H. Dobbek, D.L. DuBois, M. Dupuis, J.G. Ferry, E. Fujita, R. Hille, P.J.A. Kenis, C.A. Kerfeld, R.H. Morris, C.H.F. Peden, A.R. Portis, S.W. Ragsdale, T.B. Rauchfuss, J.N.H. Reek, L.C. Seefeldt, R.K. Thauer, G.L. Waldrop, *Frontiers, opportunities, and challenges in biochemical and chemical catalysis of CO_2 fixation*, *Chem. Rev.* 113 (2013) 6621–6658, <https://doi.org/10.1021/cr300463y>.
- [2] N.S. Lewis, D.G. Nocera, *Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization*, *PNAS* 103 (2006) 15729, <https://doi.org/10.1073/pnas.0603395103>.
- [3] P. Dimitriou, M. Kumar, T. Tsujimura, Y. Suzuki, *Combustion and emission characteristics of a hydrogen-diesel dual-fuel engine*, *Int. J. Hydrog. Energy* (2018) 1–13, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.05.062>.
- [4] R.M. Bullock, A.M. Appel, M.L. Helm, *Production of hydrogen by electrocatalysis: making the H-H bond by combining protons and hydrides*, *Chem. Commun.* 50 (2014) 3125–3143, <https://doi.org/10.1039/c3cc46135a>.
- [5] J.R. McKone, S.C. Marinescu, B.S. Brunenschwig, J.R. Winkler, H.B. Gray, *Earth-abundant hydrogen evolution electrocatalysts*, *Chem. Sci.* 5 (2014) 865–878, <https://doi.org/10.1039/C3SC51711J>.
- [6] W. Zhang, W. Lai, R. Cao, *Energy-related small molecule activation reactions: oxygen reduction and hydrogen and oxygen evolution reactions catalyzed by porphyrin- and corrole-based systems*, *Chem. Rev.* 117 (2017) 3717–13707, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00299>.
- [7] D.K. Dogutan, D.K. Bediako, D.J. Graham, C.M. Lemon, D.G. Nocera, *Proton-coupled electron transfer chemistry of hangman macrocycles: Hydrogen and oxygen evolution reactions*, *J. Porphyr. Phthalocyanines* 19 (2015) 1–8, <https://doi.org/10.1142/S1088424614501016>.
- [8] S. Wang, A. Lu, C.-J. Zhong, *Hydrogen production from water electrolysis: role of catalysts*, *Nano Convergence* 8 (2021) 4, <https://doi.org/10.1186/s40580-021-00254-x>.
- [9] S. Sarkar, S.C. Peter, *An overview on Pd-based electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction*, *Inorg. Chem. Front.* 5 (2018) 2060–2080, <https://doi.org/10.1039/C8QI00042E>.
- [10] M.J. Rose, H.B. Gray, J.R. Winkler, *Hydrogen generation catalyzed by fluorinated diglyoxime-iron complexes at low overpotentials*, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 8310–8313, <https://doi.org/10.1021/ja300534r>.
- [11] G. Berggren, A. Adamska, C. Lambert, T.R. Simmons, J. Esselborn, M. Atta, S. Gambarelli, J.M. Mouesca, E. Reijerse, W. Lubitz, T. Happe, V. Artero, M. Fontecave, *Biomimetic assembly and activation of [FeFe]-hydrogenases*, *Nature* 499 (2013) 66–69, <https://doi.org/10.1038/nature12239>.
- [12] W.M. Singh, T. Baine, S. Kudo, S. Tian, X.A.N. Ma, H. Zhou, N.J. DeYonker, T.C. Pham, J.C. Bollinger, D.L. Baker, B. Yan, C.E. Webster, X. Zhao, *Electrocatalytic and photocatalytic hydrogen production in aqueous solution by a molecular cobalt complex*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 5941–5944, <https://doi.org/10.1002/anie.201200082>.
- [13] C.C.L. Mc Crory, C. Uyeda, J.C. Peters, *Electrocatalytic hydrogen evolution in acidic water with molecular cobalt tetraazamacrocycles*, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 3164–3170.
- [14] X. Hu, B.S. Brunenschwig, J.C. Peters, *Electrocatalytic hydrogen evolution at low overpotentials by cobalt macrocyclic glyoxime and tetraimine complexes*, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 8988–8998, <https://doi.org/10.1021/ja067876b>.
- [15] S.C. Marinescu, J.R. Winkler, H.B. Gray, *Molecular mechanisms of cobalt-catalyzed hydrogen evolution*, *PNAS* 109 (2012) 15127, <https://doi.org/10.1073/pnas.1213442109>.
- [16] S. Losse, J.G. Vos, S. Rau, *Catalytic hydrogen production at cobalt centres*, *Coord. Chem. Rev.* 254 (2010) 2492–2504, <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.06.004>.
- [17] P.-A. Jacques, V. Artero, J. Pécaut, M. Fontecave, *Cobalt and nickel diiminedioxime complexes as molecular electrocatalysts for hydrogen evolution with low overvoltages*, *PNAS* 106 (2009) 20627, <https://doi.org/10.1073/pnas.0907775106>.
- [18] Y. Oudart, V. Artero, J. Pécaut, C. Lebrun, M. Fontecave, *Dinuclear nickel-ruthenium complexes as functional bio-inspired models of [NiFe] hydrogenases*, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2007 (2007) 2613–2626, <https://doi.org/10.1002/ejic.200700067>.
- [19] G. Cioncoloni, I. Roger, P.S. Wheatley, C. Wilson, R.E. Morris, S. Sproules, M.D. Symes, *Proton-coupled electron transfer enhances the electrocatalytic reduction of nitrite to NO in a bioinspired copper complex*, *ACS Catal.* 8 (2018) 5070–5084, <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00361>.
- [20] C. Tsay, J.Y. Yang, *Electrocatalytic hydrogen evolution under acidic aqueous conditions and mechanistic studies of a highly stable molecular catalyst*, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 14174–14177, <https://doi.org/10.1021/jacs.6b05851>.
- [21] Z.-L. Qi, Y.-H. Cheng, Z. Xu, M.-L. Chen, *Recent advances in porphyrin-based materials for metal ions detection*, *Int. J. Mol. Sci.*, 21 (2020) 5839–5839, <https://doi.org/10.3390/ijms21165839>.
- [22] M.-S. Liao, S. Scheiner, *Comparative study of metal-porphyrins, -porphyrazines, and -phthalocyanines*, *J. Comput. Chem.* 23 (2002) 1391–1403, <https://doi.org/10.1002/jcc.10142>.
- [23] D.K. Lavallee, *Complexation and demetallation reactions of porphyrins*, *Comm. Inorg. Chem.* 5 (1986) 155–174, <https://doi.org/10.1080/02603598608072281>.
- [24] J.K.M. Sanders, N. Bampos, Z. Clyde-Watson, S.L. Dring, J.C. Hawley, H.-J. Kim, C.C. Mak, S.J. Webb, in: K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard (Eds.) *The Porphyrin Handbook*, 2000, pp. 1–48.
- [25] W.S. Caughey, A.H. Corwin, *The stability of metalloetioporphyrins toward acids 1*, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 1509–1513, <https://doi.org/10.1021/ja01611a034>.
- [26] J.W. Buchler, *10 - Synthesis and properties of metalloporphyrins*, in: D. Dolphin (Ed.), *The Porphyrins*, Academic Press, 1978, pp. 389–483.
- [27] M.D.G.H. Vicente, K.M. Smith, *Syntheses and functionalizations of porphyrin macrocycles*, *Curr. Org. Synth.* 11 (2014) 3–28, <https://doi.org/10.2174/15701794113106660083>.
- [28] K.M. Kadish, M.M. Morrison, *Solvent and substituent effects on the redox reactions of para-substituted tetraphenylporphyrin*, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 3326–3328, <https://doi.org/10.1021/ja00427a046>.
- [29] K.M. Kadish, M.M. Morrison, L.A. Constant, L. Dickens, D.G. Davis, *A study of solvent and substituent effects on the redox potentials and electron-transfer rate constants of substituted iron meso-tetraphenylporphyrins*, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 8387–8390, <https://doi.org/10.1021/ja00442a013>.
- [30] D. Lexa, M. Momenteau, J. Mispelter, J.M. Lhoste, *Electrochemical study of the effect of axial coordination upon the redox behavior of iron porphyrins in dimethylformamide*, *Bioelectrochem. Bioenerg.* 1 (1974) 108–117, [https://doi.org/10.1016/0302-4598\(74\)85012-9](https://doi.org/10.1016/0302-4598(74)85012-9).
- [31] G.M. Brown, F.R. Hopf, T.J. Meyer, D.G. Whitten, *Effect of extraplanar ligands on the redox properties and the site of oxidation in iron, ruthenium, and osmium porphyrin complexes*, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 5385–5390, <https://doi.org/10.1021/ja00852a011>.
- [32] A.Z. Muresan, J.S. Lindsey, *Design and synthesis of water-soluble bioconjugatable trans-AB-porphyrins*, *Tetrahedron* 64 (2008) 11440–11448, <https://doi.org/10.1016/j.tet.2008.08.096>.
- [33] A.D. Nguyen, M.D. Rail, M. Shanmugam, J.C. Fetting, L.A. Berben, *Electrocatalytic hydrogen evolution from water by a series of iron carbonyl clusters*, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 12847–12854, <https://doi.org/10.1021/ic4023882>.
- [34] Y.-Q. Zhang, R.-Z. Liao, *Reaction mechanism of hydrogen evolution catalysed by Co and Fe complexes containing a tetra-dentate phosphine ligand – a DFT study*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 32589–32596, <https://doi.org/10.1039/C7CP06222B>.
- [35] I. Bhugun, D. Lexa, J.M. Savéant, *Homogeneous catalysis of electrochemical hydrogen evolution by iron(0) porphyrins*, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 3982–3983, <https://doi.org/10.1021/ja954326x>.
- [36] K. Alenezi, *Electrocatalytic hydrogen evolution reaction using meso-tetrakis(pentafluorophenyl) porphyrin iron (III) chloride*, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 12 (2017) 812–818, <https://doi.org/10.20964/2017.01.58>.
- [37] A.G. Maher, M. Liu, D.G. Nocera, *Ligand noninnocence in nickel porphyrins: Nickel isobacteriochlorin formation under hydrogen evolution conditions*, *Inorg. Chem.* 58 (2019) 7958–7968, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00717>.

- [38] B.H. Solis, A.G. Maher, D.K. Dogutan, D.G. Nocera, S. Hammes-Schiffer, Nickel phlorin intermediate formed by proton-coupled electron transfer in hydrogen evolution mechanism, *PNAS* 113 (2016) 485–492, <https://doi.org/10.1073/pnas.1521834112>.
- [39] D.K. Bediako, B.H. Solis, D.K. Dogutan, M.M. Roubelakis, A.G. Maher, C. Hoon Lee, M.B. Chambers, S. Hammes-Schiffer, D.G. Nocera, Role of pendant proton relays and proton-coupled electron transfer on the hydrogen evolution reaction by nickel hangman porphyrins, *PNAS*, 111 (2014) 15001–15006. 10.1073/pnas.1414908111
- [40] D. Sirbu, C. Turta, E.A. Gibson, A.C. Benniston, The ferrocene effect: enhanced electrocatalytic hydrogen production using meso-tetraferrocenyl porphyrin palladium(II) and copper(II) complexes, *Dalton Trans.* 44 (2015) 14646–14655, <https://doi.org/10.1039/c5dt02191j>.
- [41] N. Wang, H. Lei, Z. Zhang, J. Li, W. Zhang, R. Cao, Electrocatalytic hydrogen evolution with gallium hydride and ligand-centered reduction, *Chem. Sci.* 10 (2019) 2308–2314, <https://doi.org/10.1039/c8sc05247f>.
- [42] J. Jiang, K.L. Materna, S. Hedström, K.R. Yang, R.H. Crabtree, V.S. Batista, G.W. Brudivig, Antimony complexes for electrocatalysis: activity of a main-group element in proton reduction, *Angew. Chem. Int. Ed.* 56 (2017) 9111–9115, <https://doi.org/10.1002/anie.201704700>.
- [43] B.B. Beyene, C.-H. Hung, Recent progress on metalloporphyrin-based hydrogen evolution catalysis, *Coord. Chem. Rev.*, 410 (2020) 213234–213234. 10.1016/j.ccr.2020.213234
- [44] D. Lexa, M. Momenteau, J. Mispelter, J.M. Saveant, Does one-electron transfer to nickel(II) porphyrins involve the metal or the porphyrin ligand?, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 30–35, <https://doi.org/10.1021/ic00300a009>.
- [45] G.S. Nahor, P. Neta, P. Hambright, L.R. Robinson, A. Harriman, Site of one-electron reduction of nickel(II) porphyrins: formation of nickel(I) porphyrin or nickel(II) porphyrin.pi-radical anion, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 6659–6663, <https://doi.org/10.1021/j100380a026>.
- [46] D. Lexa, M. Momenteau, J. Mispelter, Characterization of the reduction steps of Fe(III) porphyrins, *Biochim. Biophys. Acta Gen. Subj.* 338 (1974) 151–163, [https://doi.org/10.1016/0304-4165\(74\)90344-4](https://doi.org/10.1016/0304-4165(74)90344-4).
- [47] L.A. Truxillo, D.G. Davis, Electrochemistry of cobalt tetraphenylporphyrin in aprotic media, *Anal. Chem.* 47 (1975) 2260–2267, <https://doi.org/10.1021/ac60363a052>.
- [48] T.-H. Chao, J.H. Espenson, Mechanism of hydrogen evolution from hydridocobaloxime, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 129–133, <https://doi.org/10.1021/ja00469a022>.
- [49] J.L. Dempsey, B.S. Brunschwig, J.R. Winkler, H.B. Gray, Hydrogen evolution catalyzed by cobaloximes, *Acc. Chem. Res.* 42 (2009) 1995–2004, <https://doi.org/10.1021/ar900253e>.
- [50] X. Guo, N. Wang, X. Li, Z. Zhang, J. Zhao, W. Ren, S. Ding, G. Xu, J. Li, U.-P. Apfel, W. Zhang, R. Cao, Homolytic versus heterolytic hydrogen evolution reaction steered by a steric effect, *Angew. Chem. Int. Ed.* 59 (2020) 8941–8946, <https://doi.org/10.1002/anie.202002311>.
- [51] Y. Han, H. Fang, H. Jing, H. Sun, H. Lei, W. Lai, R. Cao, Singly versus doubly reduced nickel porphyrins for proton reduction: experimental and theoretical evidence for a homolytic hydrogen-evolution reaction, *Angew. Chem. - Int. Ed.* 55 (2016) 5457–5462, <https://doi.org/10.1002/anie.201510001>.
- [52] E.S. Wiedner, M.B. Chambers, C.L. Pitman, R.M. Bullock, A.J.M. Miller, A.M. Appel, Thermodynamic hydricity of transition metal hydrides, *Chem. Rev.* 116 (2016) 8655–8692, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00168>.
- [53] D. Lexa, P. Rentien, J.M. Saveant, F. Xu, Methods for investigating the mechanistic and kinetic role of ligand exchange reactions in coordination electrochemistry. Cyclic voltammetry of chloroiron(III)tetraphenylporphyrin in dimethylformamide, *J. Electroanal. Chem.* 191 (1985) 253–279.
- [54] S. Kasemthavechok, B. Fabre, G. Loget, R. Gramage-Doria, Remote ion-pair interactions in Fe-porphyrin-based molecular catalysts for the hydrogen evolution reaction, *Catal. Sci. Technol.* 9 (2019) 1301–1308, <https://doi.org/10.1039/c8cy02164c>.
- [55] C. Costentin, H. Dridi, J.-M. Savéant, Molecular catalysis of H₂ evolution. Diagnosing heterolytic vs homolytic pathways, *J. Am. Chem. Soc.*, 136 (2014) 13727–13734. 10.1021/ja505845t
- [56] Y.-Q. Zhong, M.S. Hossain, Y. Chen, Q.-H. Fan, S.-Z. Zhan, H.-Y. Liu, A comparative study of electrocatalytic hydrogen evolution by iron complexes of corrole and porphyrin from acetic acid and water, *Transit. Met. Chem.* 44 (2019) 399–406, <https://doi.org/10.1007/s11243-019-00307-5>.
- [57] A. Kütt, S. Selberg, I. Kaljurand, S. Tshepelevitsh, A. Heering, A. Darnell, K. Kaupmees, M. Piirsalu, I. Leito, pK_a values in organic chemistry – Making maximum use of the available data, *Tetrahedron Lett.* 59 (2018) 3738–3748, <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2018.08.054>.
- [58] B.B. Beyene, S.B. Mane, C.H. Hung, Electrochemical hydrogen evolution by cobalt (II) porphyrins: Effects of ligand modification on catalytic activity, efficiency and overpotential, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) H481–H487, <https://doi.org/10.1149/2.0481809jes>.
- [59] D.X. Zhang, H.Q. Yuan, H.H. Wang, A. Ali, W.H. Wen, A.N. Xie, S.Z. Zhan, H.-Y. Liu, Transition metal tetrapentafluorophenyl porphyrin catalyzed hydrogen evolution from acetic acid and water, *Transit. Met. Chem.* 42 (2017) 773–782, <https://doi.org/10.1007/s11243-017-0185-1>.
- [60] Y. Fang, Y.G. Gorbunova, P. Chen, X. Jiang, M. Manowong, A.A. Sinelschchikova, Y.Y. Enakieva, A.G. Martynov, A.Y. Tsvadze, A. Bessmertnykh-Lemeune, C. Stern, R. Guillard, K.M. Kadish, Electrochemical and spectroelectrochemical studies of diphosphorylated metalloporphyrins. Generation of a phlorin anion product, *Inorg. Chem.* 54 (2015) 3501–3512, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00067>.
- [61] H. Lei, Y. Wang, Q. Zhang, R. Cao, First-row transition metal porphyrins for electrocatalytic hydrogen evolution – a SPP/JPP Young Investigator Award paper, *J. Porphyr. Phthalocyanines* 24 (2020) 1361–1371, <https://doi.org/10.1142/S1088424620500157>.
- [62] A. Rana, B. Mondal, P. Sen, S. Dey, A. Dey, Activating Fe(I) porphyrins for the hydrogen evolution reaction using second-sphere proton transfer residues, *Inorg. Chem.* 56 (2017) 1783–1793, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01707>.
- [63] M.M. Roubelakis, D.K. Bediako, D.K. Dogutan, D.G. Nocera, Proton-coupled electron transfer kinetics for the hydrogen evolution reaction of hangman porphyrins, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 7737–7740, <https://doi.org/10.1039/c2ee21123h>.
- [64] B.H. Solis, A.G. Maher, T. Honda, D.C. Powers, D.G. Nocera, S. Hammes-Schiffer, Theoretical analysis of cobalt hangman porphyrins: Ligand dearomatization and mechanistic implications for hydrogen evolution, *ACS Catal.*, 4 (2014) 4516–4526. dx.doi.org/10.1021/cs501454y
- [65] B.B. Beyene, C.-H. Hung, Porphyrin-based electrochemical H₂ evolution: Role of central metal ion on overpotential and catalytic activity, *Electrocatalysis* 9 (2018) 689–696, <https://doi.org/10.1007/s12678-018-0477-z>.
- [66] V. Grass, D. Lexa, J.M. Savéant, Electrochemical generation of rhodium porphyrin hydrides. Catalysis of hydrogen evolution, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 7526–7532. 10.1021/ja964100+
- [67] J.P. Collman, Y. Ha, P.S. Wagenknecht, M.-A. Lopez, R. Guillard, Cofacial bisorganometallic diporphyrins: Synthetic control in proton reduction catalysis, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 9080–9088, <https://doi.org/10.1021/ja00073a025>.
- [68] B.B. Wayland, K.J. Balkus, M.D. Farnos, Organometallic reactions of rhodium octaethylporphyrin species in pyridine: heterolytic cleavage of [(OEP)Rh]₂ and metalloanion activation of CO, *Organometallics* 8 (1989) 950–955, <https://doi.org/10.1021/om00106a014>.
- [69] J.P. Collman, P.S. Wagenknecht, N.S. Lewis, Hydride transfer and dihydrogen elimination from osmium and ruthenium metalloporphyrin hydrides: model processes for hydrogenase enzymes and the hydrogen electrode reaction, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 5665–5673, <https://doi.org/10.1021/ja00040a028>.
- [70] Y. Liu, L.-Z. Fu, L.-M. Yang, X.-P. Liu, S.-Z. Zhan, C.-L. Ni, The impact of modifying the ligands on hydrogen production electro-catalyzed by meso-tetra-p-X-phenylporphyrin cobalt complexes, *CoT(X)PP*, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 417 (2016) 101–106, <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.03.020>.
- [71] C. Hansch, A. Leo, R.W. Taft, A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters, *Chem. Rev.* 91 (1991) 165–195, <https://doi.org/10.1021/cr00002a004>.
- [72] B.B. Beyene, S.B. Mane, M. Leonardus, C.-H. Hung, Effects of position and electronic nature of substituents on cobalt-porphyrin-catalyzed hydrogen evolution reaction, *Inorg. Chem.* 2 (2017) 10565–10571, <https://doi.org/10.1002/slct.201701714>.
- [73] R.M. Kellert, T.G. Spiro, Cobalt(I) porphyrin catalysis of hydrogen production from water, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 2373–2377.
- [74] S. Amanullah, A. Dey, A bi-functional cobalt-porphyrinoid electrocatalyst: balance between overpotential and selectivity, *J. Biol. Inorg. Chem.* 24 (2019) 437–442, <https://doi.org/10.1007/s00775-019-01670-5>.
- [75] D. Khushnutdinova, B.L. Wadsworth, M. Flores, A.M. Beiler, E.A. Reyes Cruz, Y. Zenkov, G.F. Moore, Electrocatalytic properties of binuclear Cu(II) fused porphyrins for hydrogen evolution, *ACS Catal.* 8 (2018) 9888–9898, <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b01776>.
- [76] J.M. Le, K.L. Bren, Engineered enzymes and bioinspired catalysts for energy conversion, *ACS Energy Lett.* 4 (2019) 2168–2180, <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.9b01308>.
- [77] M.M. Roubelakis, D.K. Bediako, D.K. Dogutan, D.G. Nocera, Influence of the proton relay spacer on hydrogen electrocatalysis by cobalt hangman porphyrins, *J. Porphyr. Phthalocyanines* 25 (2021) 714–723, <https://doi.org/10.1142/S108842462150067X>.
- [78] C.H. Lee, D.K. Dogutan, D.G. Nocera, Hydrogen generation by hangman metalloporphyrins, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (2011) 8775–8777. dx.doi.org/10.1021/ja202136y
- [79] D.J. Graham, D.G. Nocera, Electrocatalytic H₂ evolution by proton-gated hangman iron porphyrins, *Organometallics* 33 (2014) 4994–5001.
- [80] B. Therrien, The Role of the second coordination sphere in the biological activity of arene ruthenium, *Front. Chem.* 6 (2018) 1–7, <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00602>.
- [81] J. Jökel, F. Schwerk, M.v. Delius, U.-P. Apfel, A dinuclear porphyrin-macrocycle as efficient catalyst for the hydrogen evolution reaction, *Chem. Commun.*, 56 (2020) 14179–14182. 10.1039/d0cc05229a
- [82] H.M. Castro-Cruz, L.R. Arias-Aranda, N. Farfán, E. Xochitlotzi-Flores, N.A. Macías-Ruvalcaba, Elucidating the electroreduction mechanism of the monoprotonated octaethylporphyrin. A comparative study with the diprotonated octaethyl- and meso-tetraphenylporphyrins, *J. Electrochem. Soc.*, 167 (2020) 155507. 10.1149/1945-7111/abaae4
- [83] Y. Fang, P. Bhyrappa, Z. Ou, K.M. Kadish, Planar and nonplanar free-base tetraarylporphyrins: β-Pyrrole substituents and geometric effects on electrochemistry, spectroelectrochemistry, and protonation/deprotonation reactions in nonaqueous media, *Chem. Eur. J.* 20 (2014) 524–532, <https://doi.org/10.1002/chem.201303141>.
- [84] Y. Wu, N. Rodríguez-López, D. Villagrán, Hydrogen gas generation using a metal-free fluorinated porphyrin, *Chem. Sci.* 9 (2018) 4689–4695, <https://doi.org/10.1039/c8sc00093j>.

- [85] A. Ogawa, K. Oohora, T. Hayashi, Synthesis and characterization of meso-substituted cobalt tetrahydrocorrin and evaluation of its electrocatalytic behavior toward CO₂ reduction and H₂ evolution, *Inorg. Chem.* 57 (2018) 14644–14652, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b02333>.
- [86] P.K. Das, Catalytic reduction of hydrogen ions in solution in the presence of vitamin B12 and buffer acids, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1974) 2475–2479, <https://doi.org/10.1039/DT9740002475>.
- [87] V. Artero, M. Chavarot-Kerlidou, M. Fontecave, Splitting water with cobalt, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 7238–7266, <https://doi.org/10.1002/anie.201007987>.
- [88] B.B. Beyene, A.W. Yibeltal, C.-H. Hung, Highly efficient electrocatalytic hydrogen evolution from neutral aqueous solution by water soluble copper (II) porphyrin, *Inorg. Chim. Acta* 513 (2020) 119929–119929, <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119929>.
- [89] B.B. Beyene, S.B. Mane, C.-H. Hung, Highly efficient electrocatalytic hydrogen evolution from neutral aqueous solution by a water-soluble anionic cobalt(II) porphyrin, *Chem. Commun.* 51 (2015) 15067–15070, <https://doi.org/10.1039/c5cc05582b>.
- [90] J.G. Kleingardner, B. Kandemir, K.L. Bren, Hydrogen evolution from neutral water under aerobic conditions catalyzed by cobalt microperoxidase-11, *J. Agric. Food Chem.* 136 (2014) 4–7.
- [91] V. Firpo, J.M. Le, V. Pavone, A. Lombardi, K.L. Bren, Hydrogen evolution from water catalyzed by cobalt-mimochrome VI^a, a synthetic miniprotein, *Chem. Sci.* 9 (2018) 8582–8589, <https://doi.org/10.1039/C8SC01948C>.
- [92] J.L. Alvarez-Hernandez, A.E. Sopchak, K.L. Bren, Buffer pKa impacts the mechanism of hydrogen evolution catalyzed by a cobalt porphyrin-peptide, *Inorg. Chem.* 59 (2020) 8061–8069, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00362>.
- [93] J.M. Le, G. Alachouzos, M. Chino, A.J. Frontier, A. Lombardi, K.L. Bren, Tuning mechanism through buffer dependence of hydrogen evolution catalyzed by a cobalt mini-enzyme, *Biochemistry* 59 (2020) 1289–1297, <https://doi.org/10.1021/acs.biochem.0c00060>.
- [94] C.-M. Ho, J.-L. Zhang, C.-Y. Zhou, O.-Y. Chan, J.J. Yan, F.-Y. Zhang, J.-S. Huang, C.-M. Che, A water-soluble ruthenium glycosylated porphyrin catalyst for carbenoid transfer reactions in aqueous media with applications in bioconjugation reactions, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 1886–1894, <https://doi.org/10.1021/ja9077254>.
- [95] A. Zingg, B. Felber, V. Gramlich, L. Fu, J.P. Collman, F. Diederich, Dendritic iron (II) porphyrins as models for hemoglobin and myoglobin: Specific stabilization of O₂ complexes in dendrimers with H-bond-donor centers, *Helv. Chim. Acta* 85 (2002) 333–351, [https://doi.org/10.1002/1522-2675\(200201\)85:1<333::AID-HLCA333>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/1522-2675(200201)85:1<333::AID-HLCA333>3.0.CO;2-H).
- [96] J.-L. Zhang, J.-S. Huang, C.-M. Che, Oxidation chemistry of poly(ethylene glycol)-supported carbonylruthenium(II) and dioxoruthenium(VI) meso-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin, *Chem. Eur. J.* 12 (2006) 3020–3031, <https://doi.org/10.1002/chem.200501510>.
- [97] F. Lamarche, V. Sol, Y.-M. Huang, R. Granet, M. Guilloton, P. Krausz, Synthesis and biological evaluation of polyamine-porphyrin conjugates as potential agents in photodynamic therapy (PDT), *J. Porphyr. Phthalocyanines* 06 (2002) 130–134, <https://doi.org/10.1142/S1088424602000178>.
- [98] M. Subbarayan, S.J. Shetty, T.S. Srivastava, O.P.D. Noronha, A.M. Samuel, H. Mukhtar, Water-soluble 99mTc-labeled dendritic novel porphyrins tumor imaging and diagnosis, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 281 (2001) 32–36, <https://doi.org/10.1006/bbrc.2001.4289>.
- [99] B.R. Garrett, S.M. Polen, K.A. Click, M. He, Z. Huang, C.M. Hadad, Y. Wu, Tunable molecular MoS₂ edge-site mimics for catalytic hydrogen production, *Inorg. Chem.* 55 (2016) 3960–3966, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b00206>.
- [100] E. Koutsouri, C.A. Mitsopoulou, Photocatalytic hydrogen evolution by tris-dithiolene tungsten complexes, *Open, Chemistry* 14 (2016) 393–403, <https://doi.org/10.1515/chem-2016-0042>.
- [101] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, Second ed., John Wiley & Sons, 2001.
- [102] Kissinger Peter T, W.R. Heineman, *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, Dekker: Monticello, NY. 1996. xxii + 986 pp. \$79. ISBN 0-8247-9445-1, Second ed., Marcel Dekker, 1996.
- [103] M.M. Rahman, H.Y. Liu, K. Eriks, A. Prock, W.P. Giering, Quantitative analysis of ligand effects. Part 3. Separation of phosphorus(III) ligands into pure σ -donors and σ -donor/ π -acceptors. Comparison of basicity and σ -donicity, *Organometallics*, 8 (1989) 1–7, [10.1021/om00103a001](https://doi.org/10.1021/om00103a001).
- [104] G. Pacchioni, P.S. Bagus, Metal-phosphine bonding revisited. σ -Basicity, π -acidity, and the role of phosphorus d orbitals in zerovalent metal-phosphine complexes, *Inorg. Chem.* 31 (1992) 4391–4398, <https://doi.org/10.1021/ic00047a029>.
- [105] S. Salzl, M. Ertl, G. Knör, Evidence for photosensitized hydrogen production from water in the absence of precious metals, redox-mediators and co-catalysts, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 8141–8147, <https://doi.org/10.1039/c6cp07725k>.
- [106] K.T. Oppelt, E. Wöß, M. Stifflinger, W. Schöfberger, W. Buchberger, G. Knör, Photocatalytic reduction of artificial and natural nucleotide Co-factors with a chlorophyll-like tin-dihydroporphyrin sensitizer, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 11910–11922, <https://doi.org/10.1021/ic401611v>.