



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA Y  
ESPECTROELECTROQUÍMICA DE LOS PROCESOS DE  
OXIDACIÓN DE *meso*-TETRAFENILPORFIRINA**

**TESIS**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. JOSÉ GABRIEL RUIZ MONTOYA

TUTOR

Dra. NORMA ANGÉLICA MACÍAS RUVALCABA  
Facultad de Química

CIUDAD UNIVERSITARIA, CIUDAD DE MÉXICO, NOVIEMBRE DEL 2018



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.

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas de la Universidad Nacional Autónoma de México por contribuir y facilitar mi formación académica.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por el apoyo financiero proporcionado a través del programa de Becas Nacionales para Estudios de Posgrado (número de becario 814712).

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

A mi asesora, la Dra. Norma Angélica Macías Ruvalcaba, por brindarme su confianza, apoyo, paciencia y conocimientos. Gracias por todas las valiosas conversaciones que fortificaron tanto este trabajo como mi formación académica y personal.

A los Dres. Octavio Reyes Salas, José de Jesús García Valdés, Felipe de Jesús González Bravo, Julio César Aguilar Cordero y Ana Sofía Varela Gasque, miembros del jurado, quienes gracias a sus revisiones y aportaciones enriquecieron este trabajo.

A la Dra. Martha Aguilar Martínez, por sus valiosas enseñanzas académicas y personales que influyeron mucho en mi desarrollo profesional.

A los excelentes amigos que tuve la suerte de encontrar aquí en México: Sidney Hernández, Leslie Arias, Hiram Castro, Emelia García, Raúl Torres y Itzel Pérez.

Y el agradecimiento más especial siempre será para Lusila, Nicolás, y Marco, mi familia.

# ÍNDICE

ABREVIATURA Y SÍMBOLOS .....	i
<b>RESUMEN .....</b>	<b>iii</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>2. ANTECEDENTES .....</b>	<b>4</b>
2.1. Porphirinas.....	4
2.2. Protonación de porfirinas meso-aril sustituidas.....	6
2.3. Espectroscopia UV-Vis de porfirinas y derivados.....	8
2.4. Electroquímica de porfirinas.....	12
2.5. Reacciones electroquímicas y químicas acopladas.....	15
2.5.1. Florinas y porfodimetanos.....	16
2.5.2. Dimerización o formación de oligómeros .....	17
2.5.3. Apertura del anillo porfirínico.....	18
2.5.4. Isoporfirinas.....	19
2.6. Aplicaciones de porfirinas y especies porfirínicas oxidadas .....	21
2.6.1. Ensamblajes no-covalentes multiporfirínicos .....	21
2.6.2. Porphirinas como fotosensibilizadores en terapia fotodinámica.....	23
2.6.3. Sistemas porfirínicos catálisis electroquímica y fotoquímica .....	24
<b>3. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS .....</b>	<b>26</b>
<b>4. SECCIÓN EXPERIMENTAL.....</b>	<b>28</b>
4.1. Reactivos y disolventes.....	28
4.2. Caracterización electroquímica.....	28
4.2.1. Voltamperometría cíclica .....	29
4.2.2. Simulación digital electroquímica.....	30
4.2.3. Coulombimetría a potencial controlado .....	30

4.3.	Caracterización espectroelectroquímica .....	32
4.4.	Espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica .....	33
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIONES</b> .....	<b>34</b>
5.1.	Estudio Electroquímico de H <sub>2</sub> TPP en PhCN/Bu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub> 0.1 mol L <sup>-1</sup> .....	34
5.1.1.	Caracterización voltamperométrica.....	34
5.1.2	Caracterización por coulombimetría a potencial controlado.....	47
5.1.3	Caracterización espectroelectroquímica .....	54
5.1.4.	Coulombimetría al potencial del pico II <sub>a</sub> de H <sub>2</sub> TPP.....	57
<b>6.</b>	<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>61</b>
<b>7.</b>	<b>PERSPECTIVAS</b> .....	<b>64</b>
<b>8.</b>	<b>REFERENCIAS</b> .....	<b>65</b>

## ABREVIATURA Y SÍMBOLOS

$[(\text{OH})\text{H}_3\text{TPP}]^{2+}$	Hidroxi-isoporfirina dicatión
$[(\text{OH})\text{H}_3\text{TPP}]^{\bullet 3+}$	Hidroxi-isoporfirina tricatión radical
$\text{Bu}_4\text{NClO}_4$	Perclorato de tetrabutilamonio
C	Coulomb
$\text{C}_{\text{meso}}$	Carbono en la posición <i>meso</i> de la porfirina
$\text{C}_\alpha$	Carbono en la posición <i>alfa</i> de la porfirina
$\text{C}_\beta$	Carbono en la posición <i>beta</i> de la porfirina
D	Coefficiente de difusión
DFT	Teoría del funcional de la densidad (siglas en inglés)
$E_{1/2}$	Potencial de media onda
EC	Reacción acoplada electroquímica-química
ECE	Reacción acoplada electroquímica-química- electroquímica
$E_p$	Potencial de pico de corriente máxima
$E_{p/2}$	Potencial de corriente de media altura
EPR	Resonancia paramagnética electrónica (siglas en inglés)
F	Constante de Faraday, 96 458 $\text{Cmol}^{-1}$
Fc	Ferroceno
$\text{Fc}^+/\text{Fc}$	Par ferricinio – ferroceno
g (EPR)	Factor-g (para el electrón libre su valor es 2.0023)
$\text{H}_2\text{TPP}$	<i>meso</i> -tetrafenilporfirina base libre
$\text{H}_2\text{TPP}^{\bullet +}$	Radical catión de la <i>meso</i> -tetrafenilporfirina base libre
$\text{H}_2\text{TPP}^{\bullet 3+}$	Tricatión de la <i>meso</i> -tetrafenilporfirina base libre
$\text{H}_2\text{TPP}^{2-}$	Dianión de la <i>meso</i> -tetrafenilporfirina base libre
$\text{H}_2\text{TPP}^{2+}$	Dicatión de la <i>meso</i> -tetrafenilporfirina base libre
$\text{H}_2\text{TPP}^{\bullet -}$	Radical anión de la <i>meso</i> -tetrafenilporfirina base libre
$\text{H}_3\text{TPP}^+$	<i>meso</i> -tetrafenilporfirina monoprotonada
$\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$	<i>meso</i> -tetrafenilporfirina diprotonada
HEC	Catalizador de evolución de hidrogeno (siglas en inglés)
HOMO	Orbital molecular ocupado de mayor energía (siglas en inglés)

i	Corriente eléctrica
$i_{pc}$	Corriente de pico catódico
$i_{pa}$	Corriente de pico anódico
IUPAC-IUB	Comisión de nomenclatura bioquímica (1986)
$k^\circ$	Constante heterogénea de transferencia electrónica
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energía (siglas en inglés)
MBr <sub>8</sub> TPP	Octabromotetrafenilporfirina base libre (M=H <sub>2</sub> ) o metalada
MDPP	Dodecafenilporfirina base libre (M=H <sub>2</sub> ) o metalada
MOEP	Octaetilporfirina base libre (M=H <sub>2</sub> ) o metalada
n	Número de electrones transferidos
N <sub>0</sub>	Cantidad de sustancia de la especie electroactiva
OM	Orbitales moleculares
P	Macrociclo porfirínico en general
PhCN	Benzonitrilo
PRCs	Centros de reacción fotosintética
Q	Carga
RMN	Resonancia magnética nuclear
SCE	Electrodo de calomel saturado (siglas en inglés)
SED	Donador de electrones sacrificial (siglas en inglés)
SH	Donador de átomo de hidrógeno
SP	Par especial (siglas en inglés)
UV-Vis	Intervalo de radiación ultravioleta y visible
VC	Voltamperometría cíclica
WOC	Catalizador de oxidación de agua (siglas en inglés)
$\alpha$	Coefficiente de transferencia electrónica
$\Delta E_p$	Separación entre los potenciales de pico anódico y catódico
$\nu$	Frecuencia, Hz
$\varphi$	Diámetro

## RESUMEN

En este trabajo se estudió el comportamiento electroquímico y espectroelectroquímico de la oxidación de *meso*-tetrafenilporfirina no metalada, H<sub>2</sub>TPP. Mediante el estudio voltamperométrico en PhCN/Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> 0.1 mol L<sup>-1</sup> se evidenciaron tres procesos electroquímicos oxidativos. Los dos primeros procesos se refieren a la formación del radical catión (H<sub>2</sub>TPP<sup>•+</sup>) y dicatión (H<sub>2</sub>TPP<sup>2+</sup>), que manifiestan la presencia de reacciones químicas acopladas. La falta de reversibilidad electroquímica del dicatión se justifica por la formación de un producto electroactivo que se reduce a un potencial bajo (-0.17 V vs Fc<sup>+</sup>/Fc), mediante experimentos de adición de agua y espectros de absorbancia, este producto parece corresponder a una hidroxí-isoporfirina, [(OH)H<sub>3</sub>TPP](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. También se pudo relacionar el tercer pico anódico tanto a la oxidación de la hidroxí-isoporfirina, como a la oxidación de H<sub>2</sub>TPP<sup>2+</sup> a H<sub>2</sub>TPP<sup>3+</sup>. Los experimentos en condiciones anhidras en caja de guantes y los realizados a velocidades de barrido altas (>1.0 V s<sup>-1</sup>) mostraron la formación de la porfirina diprotonada, H<sub>4</sub>TPP<sup>2+</sup>, dejando en evidencia que, en ausencia de un nucleófilo, los productos de oxidación se comportan como ácidos, protonando a la base libre para dar la porfirina diprotonada, H<sub>4</sub>TPP<sup>2+</sup>.

A partir de experimentos de coulombimetría al potencial de formación del radical catión (+0.61 V vs Fc<sup>+</sup>/Fc), se observó también la formación de hidroxí-isoporfirina, cuya formación se explicó a través de un equilibrio de dismutación del radical catión, que en presencia de agua conduce a la formación de cantidades equivalentes de hidroxí-isoporfirina y H<sub>2</sub>TPP. La coulombimetría al potencial de reducción de la isoporfirina (-0.40 V vs Fc<sup>+</sup>/Fc) muestra una regeneración parcial de la porfirina inicial. La regeneración de H<sub>2</sub>TPP se atribuyó a que al potencial aplicado ocurre la reducción del radical catión a porfirina base libre, lo que desplaza el equilibrio de la dismutación que produce la hidroxí-isoporfirina hacia la formación de radical catión consumiendo la hidroxí-isoporfirina. A la vez, espectros UV-Vis luego de la coulombimetría al potencial de formación del dicatión (+0.96 V vs Fc<sup>+</sup>/Fc) sugieren que uno de los productos es la apertura del anillo porfirínico para formar bilieno, que se cree ocurre por el ataque consecutivo de dos moléculas de agua en las posiciones *meso* y *alfa* de la porfirina.

Finalmente, se proponen los mecanismos de reacción electroquímica que explican la formación de los dos productos principales, la hidroxí-isoporfirina y la porfirina diprotonada, tanto en tiempos de voltamperometría cíclica, como de cronocoulombimetría.



## 1. INTRODUCCIÓN

La porfirina es el macrociclo natural más abundante que desempeña diversas funciones en muchos procesos biológicos, entre los más importantes destacan la absorción de energía solar y el transporte de oxígeno en el metabolismo vegetal y animal, respectivamente<sup>1</sup>. Además, sus propiedades fisicoquímicas son muy atractivas en diversas aplicaciones, que incluyen: catálisis<sup>2</sup>, sensores<sup>3,4</sup>, fototerapia<sup>5</sup>, dispositivos electrónicos orgánicos<sup>4</sup>, celdas solares sensibilizadas por colorantes<sup>6</sup>, autoensambles moleculares<sup>7</sup>, entre otros.

Muchas de las propiedades fotofísicas y electroquímicas de las porfirinas se pueden modular a través de cambios estructurales, tales como: introducción de sustituyentes en el macrociclo, incorporación de metales en el núcleo, coordinación de ligantes axiales al catión metálico<sup>8</sup>, protonación de nitrógenos pirrólicos<sup>9</sup> y formación de oligómeros unidos electrostática o covalentemente<sup>10,11</sup>. El cambio estructural de las porfirinas no solo se puede alcanzar mediante procesos de síntesis convencionales, sino también a través de procesos bioquímicos, electroquímicos y fotoquímicos. Algunos ejemplos de cambios estructurales de la porfirina *in situ* se pueden encontrar en: la formación de *florina* como intermediario en la biosíntesis de la clorofila<sup>12</sup>; la formación de *isoporfirina* como producto de la electrooxidación de tetrafenilporfirina de zinc en metanol como medio<sup>13</sup>; la *ciclación de la protoporfirina* de magnesio luego de su foto-oxidación a radical catión<sup>14</sup>; la formación de *dímeros unidos electrostáticamente o covalentemente* luego su electrooxidación<sup>15,16</sup>, entre otros. Por tanto, el estudio de la reactividad de los productos electrogenerados de la porfirina y la identificación del tipo de reacciones químicas acopladas a los procesos de transferencia de carga son fundamentales para entender mejor sus propiedades fisicoquímicas, y para guiar un diseño racional de éstas según la aplicación deseada.

Las primeras porfirinas sintetizadas para estudio fueron la *meso*-tetrafenilporfirina (H<sub>2</sub>TPP) y la octaetilporfirina (H<sub>2</sub>OEP)<sup>17</sup>, pero debido a que las porfirinas metaladas están presentes en los procesos biológicos han sido mucho más estudiadas que las porfirinas base libre (es decir, sin catión metálico). Hinman y *col.*<sup>18</sup> estudiaron la reactividad de la tetrafenilporfirina de Zn con distintos nucleófilos y mostraron que la porfirina dicatión

(generada en el barrido anódico) da origen a isoporfirinas que se reducen muy fácilmente en el barrido catódico; un comportamiento similar observaron con la tetrafenilporfirina base libre en presencia de agua, por lo que basados en lo observado con las porfirinas metaladas, asumen la formación de una hidroxí-isoporfirina, pero no profundizan más en el estudio. Además, otros grupos de investigación atribuyen los procesos de reducción observados en el barrido catódico a reacciones bimoleculares del radical catión formando dímeros con interacciones  $\pi$ - $\pi'$  de los anillos conjugados<sup>19</sup>, dímeros covalentes provenientes del ataque nucleofílico de una porfirina neutra  $H_2TPP$  en la posición *meso* del dicatión,  $H_2TPP^{2+}$ ,<sup>20</sup> o simplemente a la degradación de la porfirina. Le Mest y col.<sup>21</sup> son de los pocos grupos que han estudiado en mayor detalle la reactividad de los productos de oxidación de la tetrafenilporfirina base libre, concluyendo que en medios completamente anhidros una de las reacciones químicas acopladas al radical catión es la abstracción de átomos de hidrógeno del medio para formar especies de porfirina diprotonada,  $H_4TPP^{2+}$ .

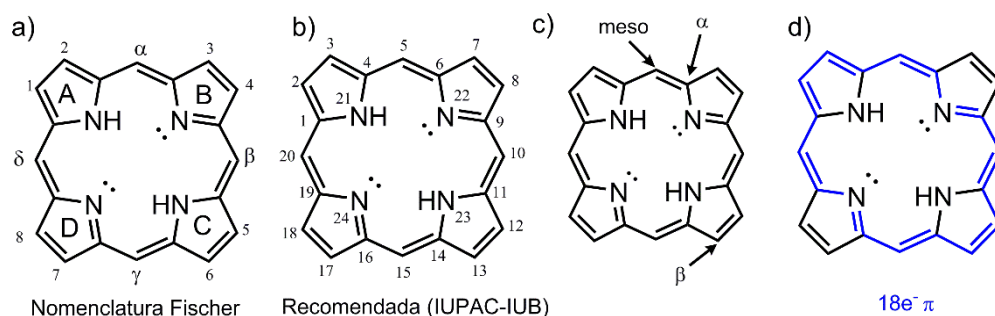
En este trabajo se llevó a cabo el estudio de la electrooxidación de la tetrafenilporfirina base libre en benzonitrilo. A partir de estudios de voltamperometría cíclica, coulombimetría a potencial controlado y espectroelectroquímica se identificaron dos rutas para la obtención de hidroxí-isoporfirinas, una para escalas cortas de tiempo, que corresponde al ataque nucleofílico de trazas de agua a la especie dicatión, y otra para tiempos más largos, que procede a través de la reacción de dismutación del radical catión en presencia de agua, con la formación de hidroxí-isoporfirina y  $H_2TPP$ . Se plantean también dos rutas para la formación de las porfirinas diprotonadas; la primera, que tiene lugar en condiciones ultra-anhidras, y que ocurre vía una reacción ácido base, en donde las especies dicatión y tricatión radical donan protones a la  $H_2TPP$  base libre, y la propuesta por Le Mest<sup>21</sup> en donde se plantea la substracción de átomos de hidrógeno por las especies radical catión. Además, mediante experimentos de voltamperometría a altas velocidades, se logró desacoplar la reacción de formación de isoporfirinas, lo que permitió identificar que el tercer pico de oxidación no se debe exclusivamente a la oxidación de isoporfirinas como se ha descrito anteriormente<sup>18,22</sup>.

Por otra parte, experimentos de coulombimetría de disoluciones conteniendo hidroxisoporfirina pusieron en evidencia que la reducción de esta conduce a la regeneración de la H<sub>2</sub>TPP, mientras que los estudios voltamperométricos y espectroelectroquímicos sugieren que, en escalas de tiempo cortas la reducción de la isoporfirina conduce a la formación de especies tipo isoflorina. Los resultados de este trabajo ayudan a esclarecer la reactividad de las especies formadas en la oxidación de porfirinas, que ha sido un campo olvidado en la electroquímica de las porfirinas base libre desde hace muchas décadas.

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1. Porfirinas

Las porfirinas son una importante clase de compuestos macrocíclicos de origen natural que se encuentran en los sistemas biológicos y tienen un papel trascendental en el metabolismo de organismos vivos. Algunos ejemplos importantes son: porfirinas conteniendo hierro, llamados compuestos “hemo” (de hemoglobina) y las porfirinas reducidas (clorinas) conteniendo magnesio, encontradas en la clorofila. Las porfirinas están constituidas por cuatro anillos de pirrol unidos entre sí a través de grupos metino para formar el macrocíclico porfirínico (Fig. 1). La estructura de las porfirinas fue sugerida por primera vez en 1912 por W. Küster, pero inicialmente se creía que sería inestable. En 1929, H. Fisher sintetizó el complejo férrico del grupo hemo y se tuvo la suficiente evidencia para aceptar la propuesta de Küster<sup>23</sup>.



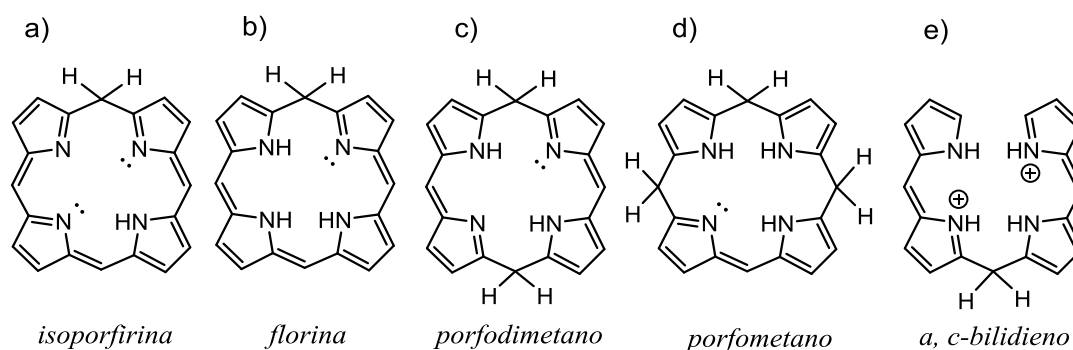
**Figura 1.** Esquema de porfirina: a) nomenclatura de Fischer, b) IUPAC numerada del 1-24, c) sitios *meso*,  $\alpha$  y  $\beta$  y d) átomos involucrados en la aromaticidad de la porfirina en el modelo de [18]-anuleno

H. Fischer fue el primero en idear un sistema de nomenclatura como se muestra en la Fig. 1a. Sin embargo, la numeración Fischer es incompleta para identificar al núcleo del macrociclo y a otras porfirinas sustituidas, expandidas o fusionadas, entre otras. Por lo tanto, en la mayoría de los trabajos se usa la nomenclatura recomendada por la IUPAC (Fig. 1b), aunque aún se puede encontrar nombres triviales de Fischer en la literatura. Cabe mencionar que en el estudio de las porfirinas hay posiciones frecuentemente mencionadas, tales como: la posición “*meso*” (posiciones 5,10,15,20), *alfa* “ $\alpha$ ” (1, 4, 6, 9, 11, 14, 16, 19)

y beta “β” (2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18), como se observa en la Fig. 1c (esta nomenclatura es muy recurrente en esta tesis).

El esqueleto básico de la porfirina puede describirse como un macrociclo en donde todos los átomos de carbono poseen hibridación  $sp^2$ . Existe dos clases de anillos pirrólicos: i) dos del tipo pirrolina (B y D, Fig. 1a), en donde el nitrógeno presenta hibridación  $sp^2$ , teniendo su par electrónico libre dirigido al interior del anillo, y ii) dos del tipo pirrólico (A y C, Fig. 1a) en donde cada nitrógeno está unido a un hidrogeno, presentan hibridación mayoritariamente de carácter  $sp^2$  y un par libre de electrones ubicado en un orbital con alto carácter p. El esqueleto de las porfirinas tiene 22 electrones  $\pi$ , de los cuales 18 de ellos participan en el sistema conjugado cumpliendo con la regla de aromaticidad de Hückel ( $4n + 2$ ), Fig. 1d, esta aromaticidad localizada se puede evidenciar por experimentos de RMN- $^1H^{24}$ , que muestran una gran analogía con el del [18]-anuleno, y por experimentos de rayos X, en donde se determinó que los dobles enlaces  $C_\beta-C_\beta$  de los anillos de pirrolina no participan en el camino de conjugación como se muestra en la Fig. 1d.

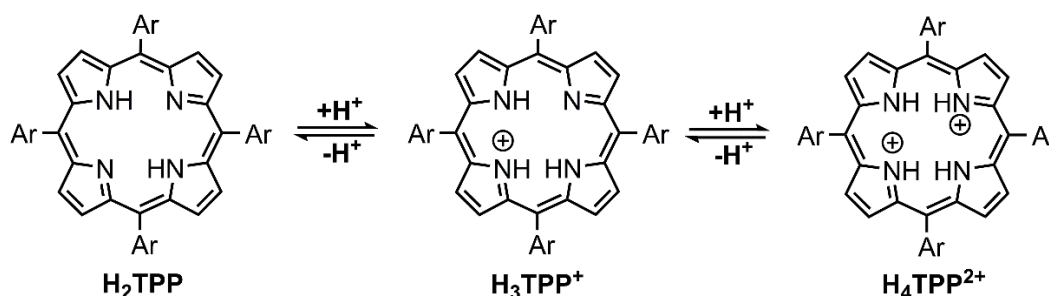
La posición *meso* en las porfirinas contiene carbonos  $sp^2$ . Sin embargo, la presencia de una hibridación  $sp^3$  altera las propiedades fisicoquímicas de la porfirina, generando un nuevo grupo de compuestos conteniendo una mezcla de carbonos con hibridaciones  $sp^2$  y  $sp^3$  en la posición *meso*. Estos compuestos son: isoporfirinas, florinas, porfodimetanos, porfometanos y porfirinas de cadena abierta como bilenos y a, c-bilidienos (Fig. 2). Debido a la importancia de las isoporfirinas y las porfirinas protonadas estos se detallan a profundidad en una sección propia.



**Figura 2.** Estructura de tetrapirroles conteniendo carbonos con hibridación  $sp^2$  y  $sp^3$  en la posición *meso*.

## 2.2. Protonación de porfirinas meso-aril sustituidas

El comportamiento ácido-base de las porfirinas ha sido ampliamente estudiado desde hace más de medio siglo debido a sus características estructurales y ópticas únicas. Se sabe que los nitrógenos no sustituidos del núcleo del macrociclo de la porfirina pueden ser alquilados<sup>25</sup> o protonados<sup>26</sup> para formar especies mono o dicación. Generalmente en las porfirinas meso-aril sustituidas los pasos de protonación (Fig. 3) son casi indistinguibles, mostrando siempre a la porfirina diprotonada ( $H_4TPP^{2+}$ ) como único producto final, mientras que la porfirina monoprotónada ( $H_3TPP^+$ ) no es detectada.

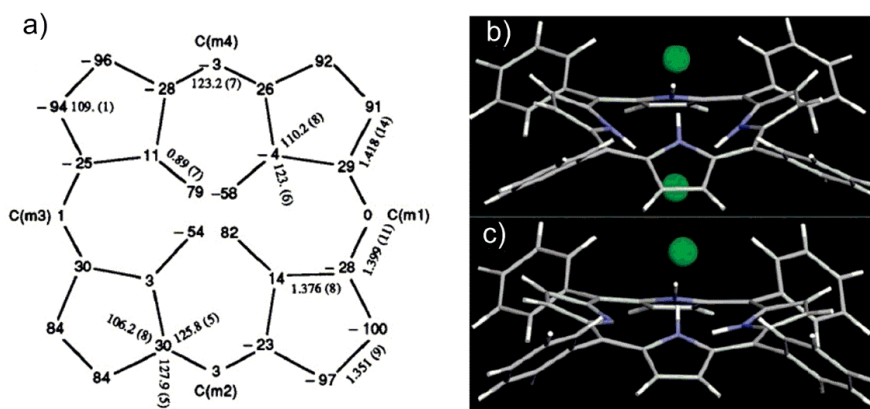


**Figura 3.** Especies involucradas en el equilibrio ácido-base de las porfirinas.

Este comportamiento se explica debido a que la pérdida de simetría tras la adición del primer protón decrece la estabilización por resonancia de la porfirina, ya que la tensión estérica causada por los tres hidrógenos en el centro del macrociclo provoca que la porfirina se distorsione, haciendo que el nitrógeno libre quede más expuesto para la protonación que antes de la distorsión, incrementando así su basicidad<sup>26,27</sup>. Sin embargo, hay algunos trabajos que describen la detección de porfirinas monoprotónadas. Por ejemplo, G. De Luca y *col.*<sup>28</sup> demuestran que la porfirina monoácida,  $H_3TPP^{2+}$ , puede ser estabilizada en disolventes de baja polaridad por las interacciones con contraiones con bajo grado de coordinación, tal como el anión tetrakis[3,5-bis-(trifluorometil)fenil]borato (TFPB), logrando revelar bandas características en el UV-Vis de la porfirina monoprotónada,  $H_3TPP^+$ . A la vez, la detección de la porfirina monoprotónada se puede llevar a cabo en porfirinas con sustituyentes específicos, como se describe en el trabajo de B. Rudine y *col.*<sup>29</sup>, en donde la porfirina arilo sustituida con un *para*-amino presenta distintos puntos isobésticos (longitudes de onda específicas en la que la absorbancia de una muestra no

cambia durante una reacción química) para la mono y di-protonación del macrociclo porfirínico.

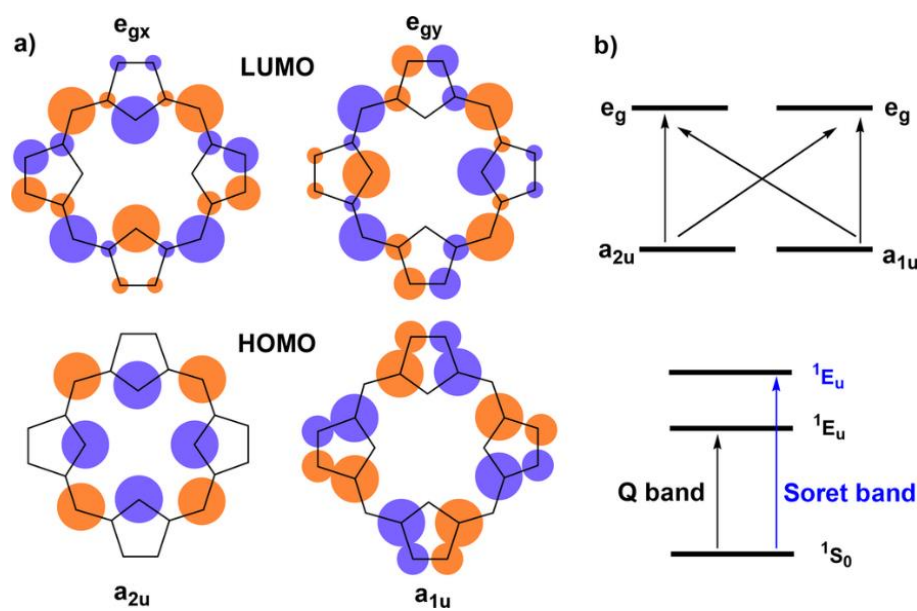
Los primeros estudios de porfirinas diprotonadas fueron realizados por Stone y Fleischer<sup>26</sup> que observaron conformaciones  $D_{2d}$  – *saddled* o *silla de montar* (Fig. 4) para las porfirinas diácidas,  $H_4TPP^{2+}$  (5,10,15,20-tetrafenilporfirina diprotonada) y  $H_4TPyP^{2+}$  (5,10,15,20-tetrapiridilporfirina diprotonada), debido a que los nitrógenos pirrólicos NH se alternan arriba y abajo para relajar la tensión estérica en el núcleo de la porfirina. Trabajos de Cheng y colaboradores<sup>30</sup> para las porfirinas diprotonadas con perclorato como contraión:  $[H_4OEP]^{2+}$  (2,3,7,8,12,13,17,18-octaetilporfirina diprotonada),  $[H_4TMP]^{2+}$  (5,10,15,20-tetramesitilporfirina diprotonada) y  $[H_4TPP]^{2+}$  demostraron que la distorsión de las porfirinas por la protonación depende críticamente de los sustituyentes en la periferia. Los cálculos de mecánica molecular muestran que la energía de tensión en el enlace del sustituyente minimiza la rotación (flexibilidad) del grupo *meso-aril* disminuyendo la deformación de la porfirina, asimismo, el impedimento estérico de los sustituyentes también reduce la flexibilidad molecular de las porfirinas. En la Fig. 4a se presenta el diagrama para el núcleo de  $[H_4TPP](ClO_4)_2$  en donde se ilustra la deformación de la porfirina según los desplazamientos perpendiculares en unidades de 0.01 Å (positivo saliendo del plano, negativo hacia dentro del plano), así como las distancias de enlace (en Å) y los ángulos (en °). También, a modo de ejemplo, G. De Luca y colaboradores<sup>28</sup> calcularon las estructuras DFT para las estructuras diprotonadas  $[H_4TPP](Cl)_2$  y monoprotónada  $[H_3TPP]Cl$  (Fig. 4b-c).



**Figura 4.** Conformaciones *saddled* de la porfirina diprotonada: a)  $[H_4TPP](ClO_4)_2$  (se muestra solo el “core” de la porfirina, vista en plano). Estructuras calculadas mediante DFT para b)  $[H_4TPP](Cl)_2$  y c)  $[H_3TPP]Cl$ <sup>28</sup>

### 2.3. Espectroscopia UV-Vis de porfirinas y derivados

Las porfirinas son compuestos muy coloridos debido a la alta conjugación del sistema  $\pi$ , y presentan características espectrales en dos regiones diferentes: ultravioleta cercano y en la región visible. Los espectros de absorción de las porfirinas son explicados satisfactoriamente en términos del modelo de “cuatro orbitales” (dos orbitales  $\pi$  ocupados de mayor energía y dos orbitales  $\pi^*$  desocupados de menor energía, Fig. 5) propuesto por Martin Gouterman<sup>31,32</sup>.

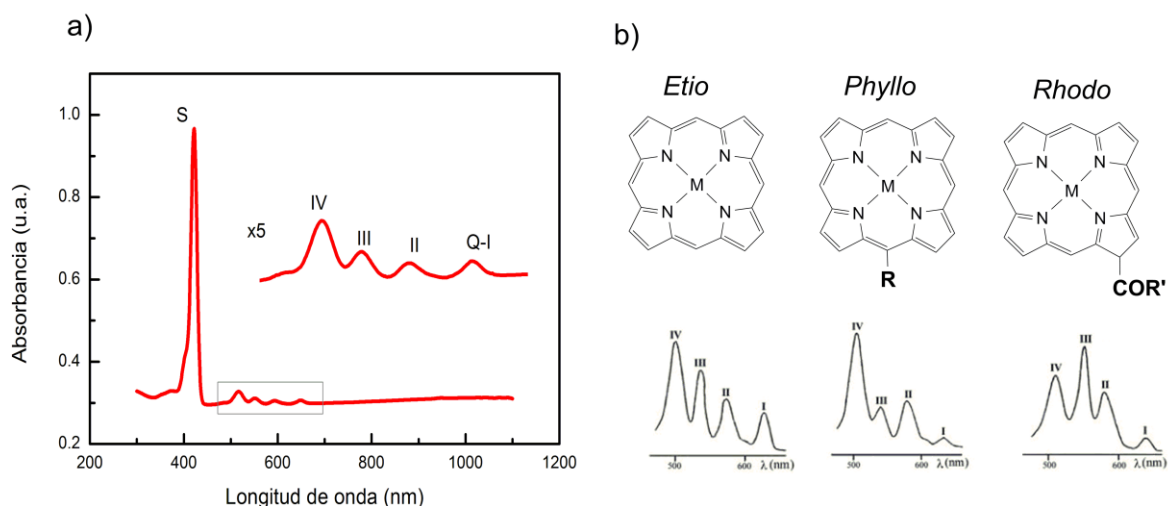


**Figura 5.** Modelo de Gouterman de cuatro orbitales, a) esquema de los orbitales moleculares HOMO y LUMO y b) transiciones electrónicas involucradas en las bandas S y Q.

En el modelo de “cuatro orbitales” se consideran dos orbitales ocupados de alta energía (HOMO) designados como  $a_{1u}$  (HOMO) y  $a_{2u}$  (HOMO-1), y dos orbitales desocupados  $e_{gy}$  (LUMO) y  $e_{gx}$  (LUMO +1) que son altamente degenerados, llamados  $e_g$  (Fig. 5a). Las transiciones entre estos orbitales moleculares generan dos estados excitados (Fig. 5b), las transiciones del estado basal al primer estado excitado ( $1S_0 \rightarrow 1E_u$ ) generan las bandas Q en la región de 500-700 nm y las transiciones del estado basal al segundo estado excitado ( $1S_0 \rightarrow 1E_u$ ) generan las bandas Soret (S) en la región de 380-500 nm. En la Fig. 6a se presenta el espectro UV-Vis de la tetrafenilporfirina en donde se observan absorciones muy intensas (banda Soret o banda S) y absorciones más débiles (bandas Q), los coeficientes de



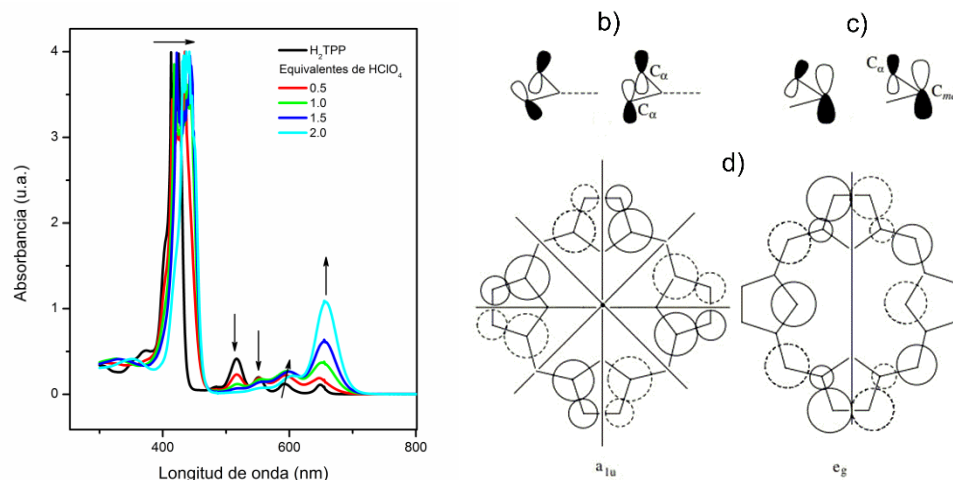
absortividad molar para las bandas S y Q en la mayoría de las porfirinas son del orden de  $10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$  y  $10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ , respectivamente. La distorsión en la estructura electrónica de la porfirina debida a la adición de sustituyentes produce cambios de energía en los orbitales frontera, lo que hace que los espectros UV-Vis cambien. Por esto, en la literatura se puede encontrar una clasificación de las porfirinas según la intensidad de las bandas Q que dependen del tipo de sustituyente, en: *etio*, *rhodo*, *oxo-rhodo* y *phyllo* (Fig. 6b)<sup>33</sup>.



**Figura 6.** (a) Espectro UV-Vis de H<sub>2</sub>TPP en PhCN y b) esquema del efecto de los sustituyentes en las bandas Q en porfirinas base libre<sup>33</sup>.

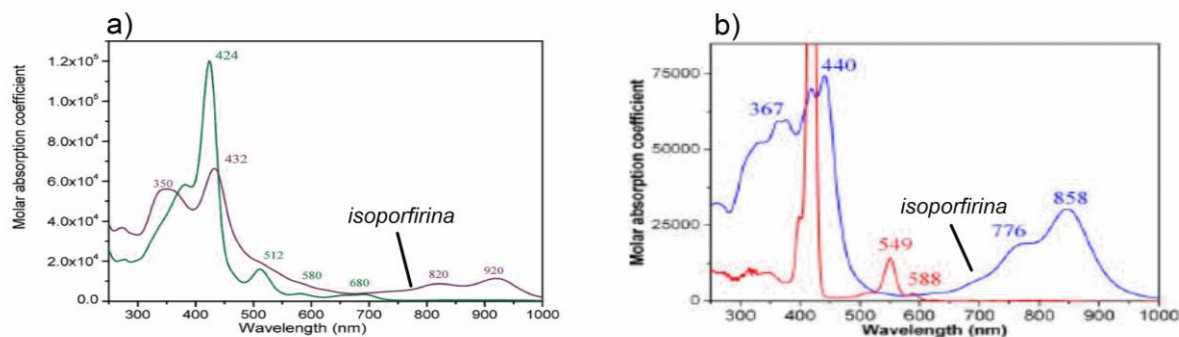
El espectro UV-Vis para las porfirinas protonadas vistas en la sección anterior también presentan características importantes. En la Fig. 7a se observa que tras la adición de ácido (HClO<sub>4</sub>) a la *meso*-tetrafenilporfirina la banda Soret presenta un desplazamiento hacia el rojo, y las bandas Q cambian en número, intensidad y longitud de onda. Según Zakavi y Gharab<sup>34</sup> la distorsión *saddled* de la porfirina por la protonación disminuye la interacción de los orbitales de antienlace entre C<sub>α</sub> y C<sub>α</sub> alternados (Fig. 7b) y entre los C<sub>meso</sub> y C<sub>α</sub> adyacentes (Fig. 7c) en los orbitales a<sub>1u</sub> y e<sub>g</sub> (Fig. 7d), respectivamente. Por lo tanto, esta deformación fuera del plano de la porfirina hace que los niveles energéticos de los orbitales a<sub>1u</sub> y e<sub>g</sub> disminuyan, provocando los cambios en los espectros UV-Vis. Generalmente los espectros UV-Vis de las porfirinas diprotonadas no muestran más de un conjunto de puntos isobésticos, lo que evidencia el paso directo de la porfirina base libre a la porfirina

diprotonada. Sin embargo, algunos trabajos indican que porfirinas como  $[H_4TPP](TFPB)_2$  o  $[H_4TPP](PF_6)_2$ <sup>28</sup>, contienen más de un conjunto de puntos isobésticos evidenciando la formación de porfirina monoprotonadas  $[H_3TPP]^+$ .



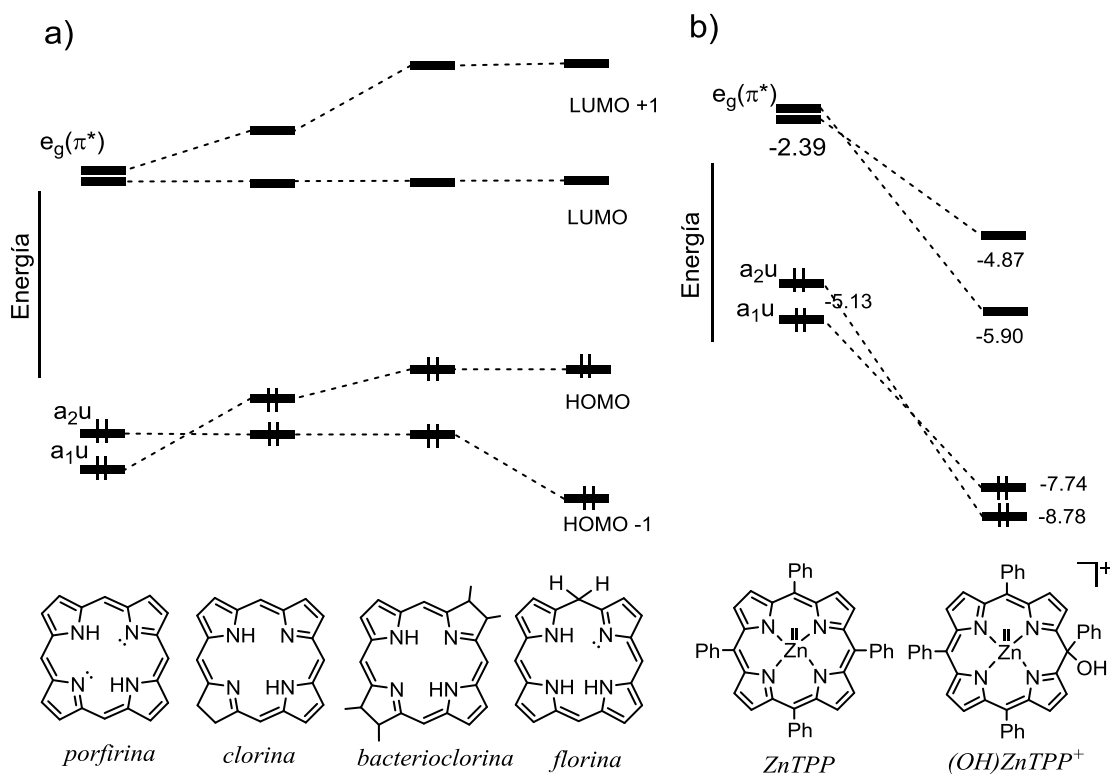
**Figura 7.** Espectros UV-Vis de a)  $H_2TPP$  con la adición consecutiva de ácido  $HClO_4$  en  $PhCN$ <sup>35</sup>, decremento de las interacciones de antienlace de los orbitales b)  $a_{1u}$  y c)  $e_g$ <sup>31,32</sup> y los orbitales d)  $a_{1u}$  y  $e_g$ .

Un derivado porfirínico muy encontrado como intermediario en muchas síntesis de porfirinas y en reacciones bioquímicas es la isoporfirina (Fig. 2). Debido a la saturación del carbono en la posición *meso*, el camino de conjugación del macrociclo se interrumpe, esta interrupción de la conjugación se evidencia por la disminución en intensidad de la banda Soret alrededor de 400 nm, y desplazamiento batocrómico (desplazamiento a frecuencias más bajas) de aproximadamente 10 nm, además por el aumento de la intensidad de bandas Q (coeficiente de absorptividad molar  $\geq 10^4$ ), y nuevas bandas en regiones de baja energía (700-1000 nm, Fig. 8), similar a lo que se observa en clorina y clorofila<sup>36</sup>.



**Figura 8.** Espectro UV-Vis de diferentes porfirinas metaladas y sus isoporfirinas: a) porfirina de hierro y su isoporfirina<sup>37</sup> y b) tetrafenilporfirina de zinc e hidroxi-isoporfirina de zinc<sup>38</sup>

Normalmente la reducción del cromóforo de una molécula orgánica, por ejemplo, mediante un doble enlace conjugado, conduce a un desplazamiento hipsocrómico (desplazamiento a frecuencias más altas) de la banda de absorción. Sin embargo, cuando se reduce una porfirina, en casos como las clorinas y las bacterioclorinas (Fig. 9), la transición energética más baja sufre un cambio batocrómico e intensifica. Este fenómeno puede explicarse según el modelo propuesto por Martin Gouterman<sup>32</sup>, en el que se involucra cuatro orbitales: i) dos orbitales ocupados HOMO con similares energías [ $a_{1u}$ (HOMO) y  $a_{2u}$  (HOMO-1)] y dos desocupados con más baja energía, considerando igual energía [ $e_{gy}$  (LUMO) y  $e_{gx}$  (LUMO +1)]. Las transiciones de más baja energía (HOMO a LUMO, HOMO a LUMO +1) generan las bandas Q, mientras que las transiciones de más alta energía (HOMO -1 a LUMO, HOMO -1 a LUMO +1) generan las bandas B o llamadas Soret (S). En el diagrama de la Fig. 9 se comparan los diagramas de energía de los orbitales moleculares para la porfirina, clorina, bacterioclorina, porfirina de zinc e hidroxi-isoporfirina de zinc.



**Figura 9.** Diagrama de energía de los OM simplificados según Gouterman para las: a) distintas porfirinas base libre<sup>39</sup> y b) ZnTPP y la hidroxi-isoporfirina de zinc<sup>38</sup>.

Las clorinas con los carbonos  $\beta$ - $\beta$  reducidos desestabilizan los orbitales moleculares (OM) que tienen mayor densidad electrónica localizada en este enlace. Las florinas presentan asimetría debido a la posición de los hidrógenos en la posición meso y en el nitrógeno pirrólico, lo que causa una desestabilización del HOMO. En las isoporfirinas el carbono  $sp^3$  en la posición *meso* genera asimetría en la porfirina generando el cambio energético en los OM asociados a las bandas Q. En la Fig. 9b se muestran los orbitales frontera para ZnTPP y la hidroxí-isoporfirina de zinc en donde la diferencia energética entre HOMO y LUMO es pequeña, además los orbitales LUMO disminuyen mucho energéticamente, resultando en un desplazamiento de las bandas Q hacia regiones de menor energía (hacia el rojo).

#### 2.4. Electroquímica de porfirinas

El radical catión de las porfirinas y metaloporfirinas son mediadores muy importantes en procesos bioenergéticos tales como transferencias electrónicas en centros de reacción fotosintética (PRCs por sus siglas en inglés). Por lo tanto, el estudio electroquímico de las porfirinas y sus derivados macrocíclicos es muy importante, dependiendo de una variedad de factores, tales como: i) naturaleza del macrociclo, ii) número y tipo de sustituyentes, iii) tipo del metal central y si tiene ligandos axiales y iv) naturaleza del medio de reacción (disolvente, electrolito, etc.)<sup>17</sup>. Ya que este trabajo se centra en la porfirina base libre, nos enfocaremos en el efecto del macrociclo y del medio de reacción en la electroquímica de las porfirinas base libre. Sin embargo, como la mayor parte de la literatura se enfoca en porfirinas metaladas, en algunos casos se tomarán como ejemplos a las porfirinas metaladas.

El comportamiento electroquímico general del macrociclo porfirínico involucra la oxidación o reducción del sistema  $\pi$  conjugado. La oxidación implica la formación del radical catión (reacción 1) y dicatión (reacción 2). Y la reducción comprende la formación del radical anión (reacción 3) y el dianión (reacción 4). Por otro lado, la electroquímica de las porfirinas metaladas puede involucrar tanto al metal central como al ligando porfirínico<sup>8</sup>.

Reacciones electroquímicas de oxidación de la porfirina base libre:

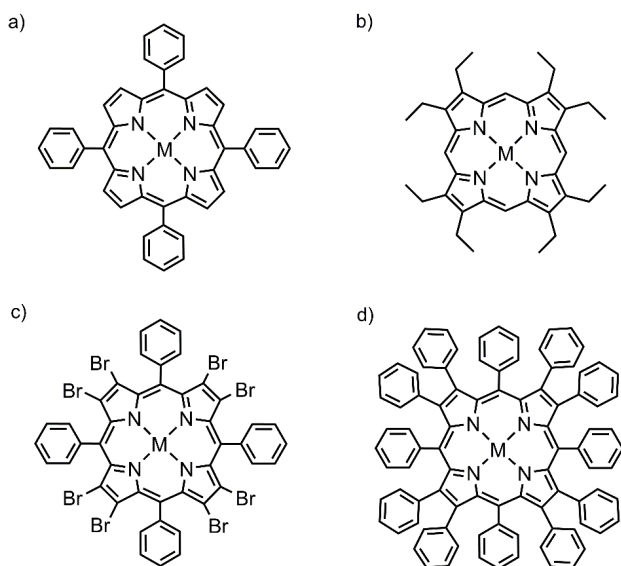


Reacciones electroquímicas de reducción de la porfirina base libre:



Las reacciones redox de la porfirina dependen del número y tipo de sustituyentes (electrodonador o electroaceptor), del sitio de sustitución ( $\beta$  o *meso*) y de la planaridad de la porfirina. A continuación, se mencionan a las porfirinas de Zn y Cu, las cuales se pueden tomar como base para explicar el efecto de los sustituyentes, ya que el centro metálico no es electroactivo en la ventana de trabajo. Por ejemplo, el potencial de oxidación de ZnTPP (Fig. 10a) es de 0.82 V *vs* SCE en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, pero al adicionar sustituyentes electroattractores en la periferia del macrociclo el potencial de oxidación aumenta, como se observa para las porfirinas ZnBr<sub>8</sub>TPP (Fig. 10c) que tiene un potencial de 0.96 V *vs* SCE. A la vez, los potenciales de reducción de ZnTPP y ZnBr<sub>8</sub>TPP son respectivamente de -1.33 y -0.82 V *vs* SCE, notándose un cambio más pronunciado que en la oxidación. Otro ejemplo, muestra la similitud en el potencial de reducción de las porfirinas Zn/Cu(TPP) y Zn/Cu(DPP) (Fig. 10) (-1.32 y -1.33 V *vs* SCE para CuDPP y CuTPP y -1.34 y -1.38 V para ZnDPP y ZnTPP en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, respectivamente); sin embargo los potenciales de oxidación varían mucho desplazándose catódicamente de 0.19 a 0.52 V<sup>40</sup>. Estos ejemplos evidencian la competencia entre dos efectos opuestos: el efecto inductivo del sustituyente, y la planaridad de la porfirina. Otro ejemplo para mostrar este hecho, se describe en el trabajo de Kadish y *col.*<sup>17</sup> en donde el potencial de la primera oxidación de (Br<sub>x</sub>TPP)FeCl, donde x=0-8, es no lineal con respecto al número de átomos de Br. Esto se atribuyó a que no solo influyen los efectos inductivos del sustituyente; al tener más de 3 sustituyentes Br en la posición  $\beta$  de la porfirina, la distorsión del macrociclo es mayor y causa la no linealidad en el potencial de oxidación. Sin embargo, los potenciales de reducción si varían linealmente con el aumento

de sustituyentes Br, relacionando esto a que los potenciales de reducción no se ven afectados por la distorsión del macrociclo, pero si el efecto inductivo de estos, como en el ejemplo anterior para ZnTPP y ZnBr<sub>8</sub>TPP.



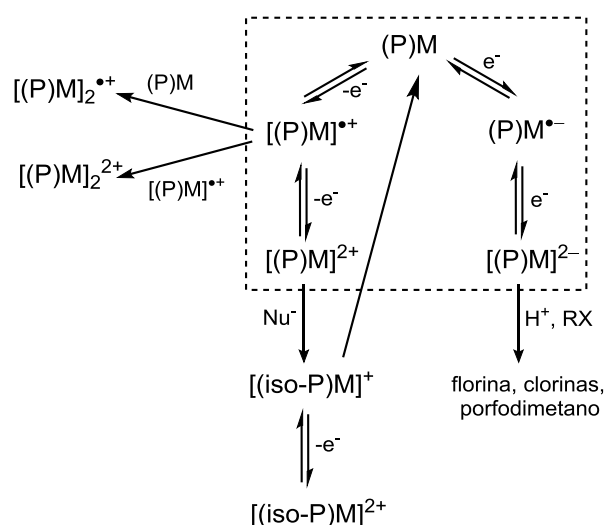
**Figura 10.** Estructura de las porfirinas a) MTPP, b) MOEP, c) MBr<sub>8</sub>TPP y d) MDPP. Donde M: H<sub>2</sub> o metal.

Además, para la óptima caracterización electroquímica de las porfirinas es necesario seleccionar un disolvente y electrolito soporte apropiados. Muchos de los estudios electroquímicos de las porfirinas fueron realizados en medios apróticos, como diclorometano (DCM), benzonitrilo (PhCN) o acetonitrilo (MeCN) para oxidaciones y benzonitrilo (PhCN), acetonitrilo (MeCN), butironitrilo (BuCN), dimetilformamida (DMF) o dimetilsulfóxido (DMSO) para reducciones<sup>17</sup>. A pesar de que la selección de un disolvente dependerá de los requerimientos específicos del experimento a realizar, algunos de los puntos clave para la selección del disolvente son: solubilidad de la porfirina en el disolvente, facilidad de purificación, reactividad química, estabilización de las especies electrogeneradas ( $P^{*+}$ ,  $P^{+2}$ ,  $P^{*-}$  o  $P^{2-}$ ), el intervalo de potencial de la ventana electroquímica para oxidación y/o reducción (aunque esto también depende del tipo de electrodo) y por último, también se debe incluir aspectos como toxicidad, manipulación y costos. El PhCN es uno de los disolventes de elección debido a sus propiedades fisicoquímicas, tales como: i) una constante dieléctrica relativamente moderada (25.20) lo que limita el desplazamiento de los potenciales debido solo a la resistencia, ii) número aceptor y donador de 15.5 y 11.9,

, que son valores intermedios que indican su habilidad para comportarse como ácido o base de Lewis, respectivamente, iii) temperaturas de fusión y ebullición de -13.5 y 191.1 °C a 760 mmHg de presión, respectivamente, lo que nos permite su fácil purificación y estudio termodinámico en un gran intervalo de temperaturas, iv) límites catódicos y anódicos altos (ejemplo, -1.8 a 1.7 V vs SCE con Pt<sup>17</sup>), v) capacidad para solubilizar gran diversidad de porfirinas y vi) nula reactividad fotoquímica.

## 2.5. Reacciones electroquímicas y químicas acopladas

Dependiendo de la naturaleza de la porfirina, como se vio en la sección anterior, se pueden tener distintas reacciones redox. Por ejemplo, algunas porfirinas con macrociclos cargados positivamente o conteniendo sustituyentes electroattractores, pueden llevar a cabo más de dos reducciones, mientras que macrociclos cargados negativamente o con sustituyentes electrodonadores más de dos oxidaciones. Así, cuando una porfirina se reduce o se oxida, la densidad electrónica de su estructura cambia, modificando también la energía de los orbitales moleculares involucrados, presentando generalmente reacciones químicas acopladas<sup>11,17</sup>. En la Fig. 11 se muestra un esquema general de los posibles caminos de reacción electroquímicos y químicos acoplados (EC y/o ECE) para el macrociclo de porfirina (P)M, por lo que en porfirinas donde el metal es electroactivo se pueden observar procesos adicionales.



**Figura 11.** Reacciones electroquímicas (recuadro punteado) y reacciones químicas acopladas para las especies reducidas y oxidadas de la porfirina (P)M. Tomado con modificaciones del trabajo de Kadish y col.<sup>17</sup>

Como se muestra en la Fig. 11, las reacciones electroquímicas principales para la porfirina son las que están marcadas dentro del cuadro punteado, que representan la formación de las especies oxidadas y reducidas de la porfirina. Cuando se reduce la porfirina, se genera el radical anión y la reducción sucesiva del radical anión genera el dianión, que es fuertemente nucleófilico, por lo que puede reaccionar con electrófilos, como por ejemplo halogenuros de alquilo (RX) o protones<sup>41</sup> para formar clorinas si el electrófilo se sustituye en posiciones  $\beta$ -, o florinas y porfodimetanos, si el ataque electrofílico ocurre en la posición *meso*. Cuando la porfirina se oxida, se genera el radical catión, que dependiendo de la estructura de la porfirina puede generar dímeros diamagnéticos o paramagnéticos, según la especie con que reaccione en la reacción química acoplada<sup>11</sup>. También existen trabajos que describen la substracción de átomos de hidrógeno por radicales catión que se encuentran en átomos de nitrógeno<sup>42-44</sup>. La oxidación sucesiva del radical catión forma el dicatión, que presenta una electrofilicidad mayor, dando lugar a la adición de nucleófilos en las posiciones *meso* cargadas positivamente para formar isoporfirinas<sup>13,18,22</sup>.

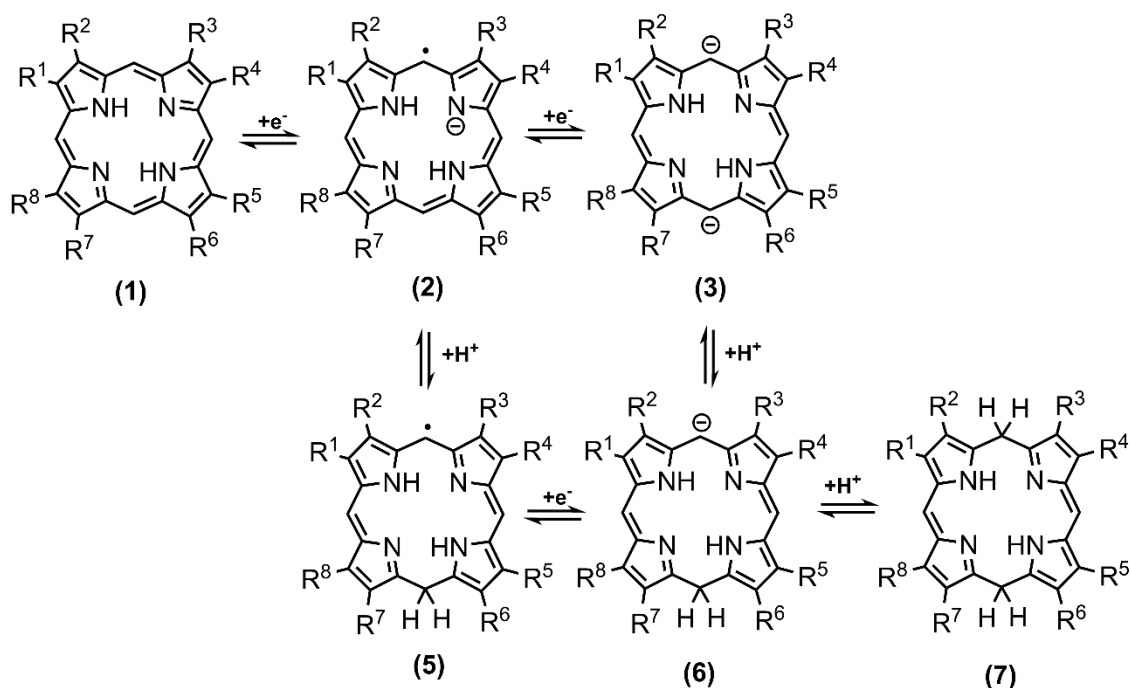
En las siguientes secciones, se profundiza el estudio de formación de los productos de las reacciones acopladas de las especies electrogeneradas tanto en oxidación como en reducción. Se detalla la formación de florinas, porfodimetanos, dímeros, apertura del macrocíclico e isoporfirinas por la importancia en este trabajo.

### **2.5.1. Florinas y porfodimetanos**

Las florinas son porfirinas en las que un electrófilo, generalmente hidrógeno, se ha sustituido en la posición *meso*. Proviene de la reducción electroquímica o química (con el uso del radical difenilcetil y el anión antraceno) de la porfirina a su correspondiente radical anión (2) o dianión (3), y dado que en estas especies las posiciones *meso* presentan mayor densidad de carga que el resto de las posiciones, la adición de protones ocurre con facilidad, dando origen a nuevas bandas de absorción alrededor de 800 nm, que indican la protonación en la posición *meso* (Fig. 12)<sup>45</sup> formando florinas (5, 6). Dependiendo de la estructura de la porfirina, la florina formada puede reducirse nuevamente y experimentar un nuevo ataque electrofílico para formar porfodimetano (7), que presenta bandas de absorción



alrededor de 500 nm. Además, si en lugar de tener disolventes próticos se tienen halogenuros de alquilo, como yoduro de metilo ( $\text{CH}_3\text{I}$ ), se forma el 5,15 dimetilporfodimetano <sup>45</sup>. También se pueden encontrar otras rutas para la formación de florinas a partir de porfirinas N-sustituidas, con la adición de agentes reductores y  $\text{TsNHNH}_2$  o  $\text{NaBH}_4$ <sup>41</sup>.



**Figura 12.** Esquema de formación de florina (5, 6) y porfodimetano (7) por la protonación de especies radical anión y dianión.

### 2.5.2. Dimerización o formación de oligómeros

El estudio de las porfirinas polinucleares es un campo muy importante por sus potenciales posibilidades energéticas y de transferencia electrónica. Es por ello que muchos trabajos están enfocados a la síntesis de dímeros u oligómeros de porfirinas. Estos pueden sintetizarse a partir de interacciones electrostáticas, interacciones de coordinación o enlaces covalentes. Los primeros estudios<sup>15</sup> que plantearon la interacción electrostática  $\pi$  en la formación de dímeros cofaciales fueron realizados con octaetilporfirina de magnesio,  $\text{Mg}(\text{II})\text{OEP}$ , observándose que la electrooxidación del  $\text{Mg}(\text{II})\text{OEP}$  no presenta señales EPR a  $g=2$ , que implica la ausencia de especies paramagnéticas, proponiendo una especie

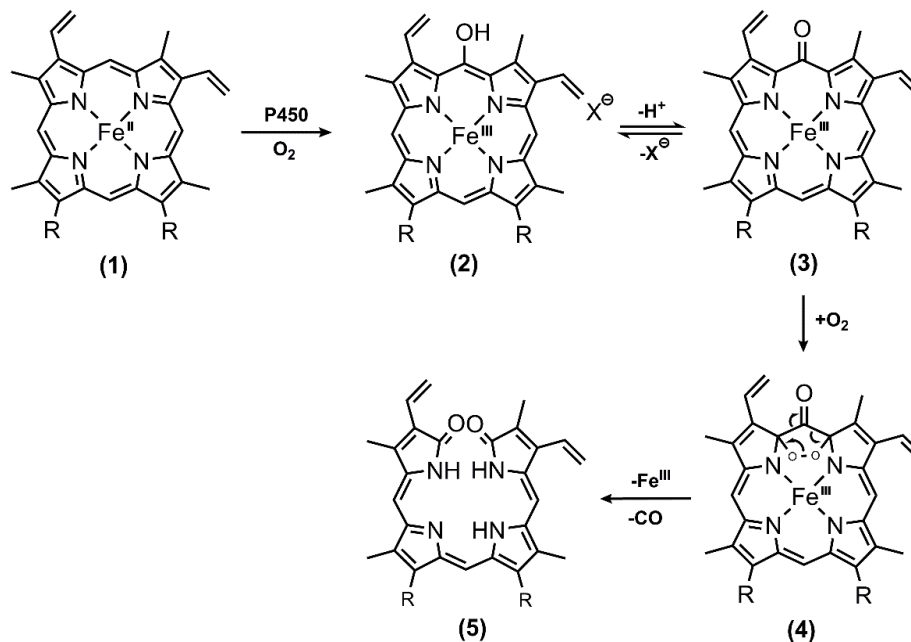
diamagnética cofacial,  $[\text{Mg}(\text{II})\text{OEP}]_2^{2+}$ . Además, trabajos anteriores<sup>46</sup> reportaron un dímero de zinc diamagnético con solo una señal de protones *meso* por RMN, que no implica un ataque en la posición *meso*, confirmando la presencia de un dímero cofacial.

Muchos trabajos se han realizado para formar dímeros covalentes en las posiciones  $\beta$  y *meso*, A. Osuka y Shimidzu<sup>47</sup> reportan el acoplamiento oxidativo de la 5,15-di(3,5-di-*tert*-butilfenil) porfirina de zinc para formar dímeros y trímeros enlazados en la posición *meso-meso*. También se pueden sintetizar oligómeros por el ataque nucleófilico de una base de Lewis (difosfonio<sup>48</sup>, piridina<sup>49</sup> y derivados<sup>50</sup>, entre otros) para reaccionar con los radicales cationes de dos porfirinas.

### 2.5.3. Apertura del anillo porfirínico

El producto de degradación oxidativa del grupo hemo (porfirina de hierro) de la hemoglobina es la biliverdina (estructura 5, Fig. 13). La degradación del grupo hemo ocurre a través de los siguientes pasos: i) la enzima citocromo (P450) hidroxila la posición *meso* de la porfirina (1 $\rightarrow$ 2), ii) la pérdida del protón del hidróxido para formar un equilibrio con la especie oxo-*meso*-porfirina (2 $\rightarrow$ 3), iii) adición de oxígeno en la posición alfa adyacente al ataque previo (3 $\rightarrow$ 4) y iv) deshidrogenación y re-arreglo con la ruptura de la porfirina para formar la biliverdina (4 $\rightarrow$ 5) y la pérdida de una molécula de CO.

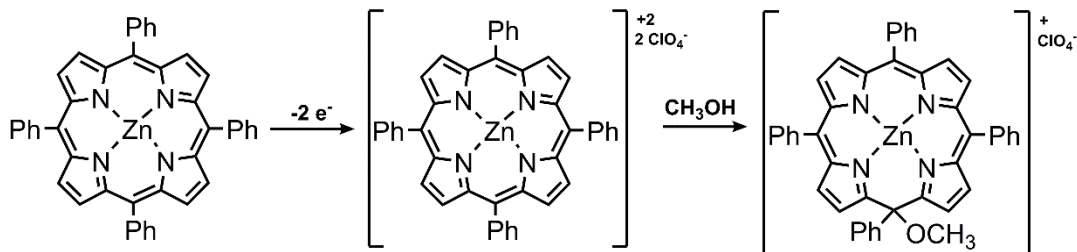
El paso inicial de la degradación mostrada en la Fig. 13, implica la formación de una hidroxiporfirina (2). Se ha reportado la preparación de hidroxiporfirinas por la oxidación de la porfirina con  $\text{H}_2\text{O}_2$ , o mediante la reacción de la porfirina con trifluoroacetato de talio<sup>51</sup>. También se puede obtener hidroxiporfirinas mediante la electrooxidación de porfirinas<sup>52</sup>. El intermediario oxo-*meso*-porfirina (3) puede oxidarse muy fácilmente a su respectivo radical catión estable: para la oxo-*meso*-porfirina (4) con  $\text{R}_1\text{-R}_8=\text{C}_2\text{H}_5$  se oxida al potencial de oxidación de 700 mV menos que la oxidación de  $\text{H}_2\text{OEP}$ . Además, la oxo-*meso*-porfirina radical reacciona rápidamente con el oxígeno para formar 5,15-dioxoporfodimetano. A la vez, la reacción de porfirinas desprotonadas (ej.  $\text{TPP}^{2-}$ ) con oxígeno puede generar la apertura del macrociclo porfirínico.



**Figura 13.** Pasos de la degradación oxidativa del grupo hemo de la porfirina. R=CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH

#### 2.5.4. Isoporfirinas

Las isoporfirinas son macrociclos porfirínicos que contienen tres carbonos sp<sup>2</sup> y uno sp<sup>3</sup> en la posición *meso* (Fig. 2a), son miembros de los calixarenos porfirínicos, como las florinas (Fig. 2b), los porfometanos (Fig. 2c) y los porfodimetanos (Fig. 2d). Las isoporfirinas se observaron como intermediarios de la oxidación de grupo hemo y en la biosíntesis de clorofila<sup>53</sup>. En 1960, a partir del descubrimiento de la florina como intermediario en la biosíntesis de clorofila<sup>54</sup>, Woodward propone la posibilidad de la síntesis de isoporfirina a partir de la deshidrogenación de florina<sup>12</sup>. En 1970, Dolphin y colaboradores<sup>13</sup> reportan la primera síntesis de un metal-isoporfirina por la oxidación electroquímica de *meso*-tetrafenilporfirina de zinc, ZnTPP, en metanol (Fig. 14).



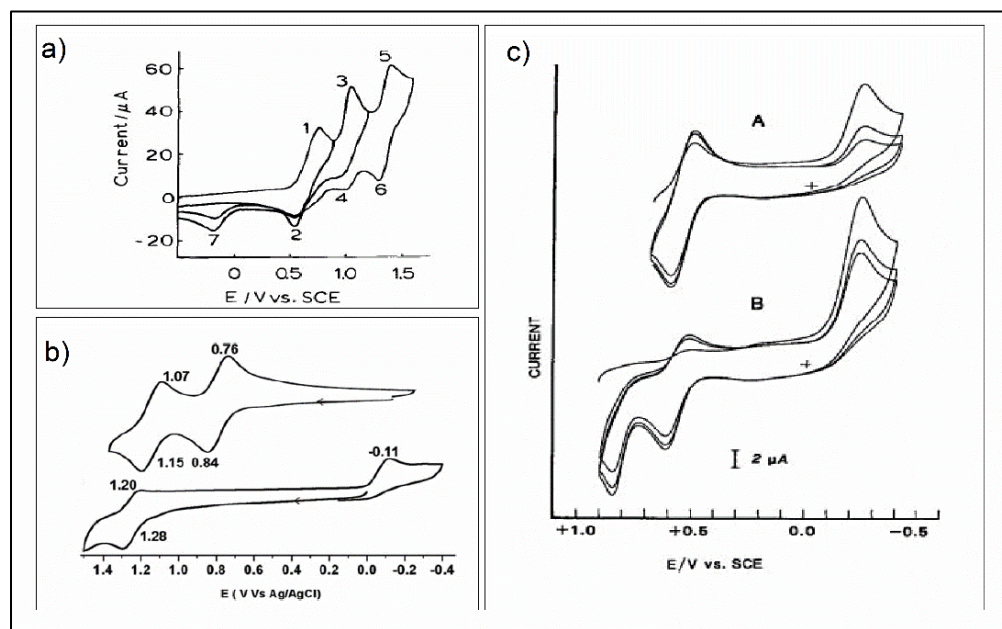
**Figura 14.** Electrosíntesis de la isoporfirina de zinc en metanol<sup>13</sup>.

Debido a la dificultad para aislar a las isoporfirinas, su formación se estudia generalmente mediante técnicas electroquímicas, realizando experimentos de oxidación en un medio que contiene algún nucleófilo<sup>46</sup>, y en donde la formación de estas ocurre *in-situ*. Hinman y colaboradores<sup>18</sup> realizaron el estudio voltamperométrico de la oxidación de ZnTPP en diclorometano en presencia de nucleófilos tales como: nitrato, trifluoroacetato y metanol. Encontraron que, en todos los casos, las isoporfirinas se originan a partir del segundo proceso de oxidación, en donde se forma la porfirina metalada dicatión ( $\text{ZnTPP}^{2+}$ ), que reacciona con los nucleófilos del medio para formar la isoporfirina, que es electroactiva con una señal de reducción alrededor de 0.0 V (pico 7, Fig. 15.a). Kadish y col.<sup>55</sup> estudiaron la espectroelectroquímica de ZnTPP en presencia de la piridina (Py) como ligando. El radical catión generado en la primera oxidación  $[(\text{TPP})\text{ZnL}]^{+\bullet}$  muestra un comportamiento electroquímico reversible. Sin embargo, la segunda oxidación genera inmediatamente la piridin-isoporfirina,  $[(\text{iso}(\text{Py}))(\text{TPP})\text{ZnL}]^{2+}$ , en vez de la porfirina dicatión,  $[\text{Zn}(\text{TPP})\text{L}]^{2+}$ , lo que evidencia la formación de las isoporfirinas a partir de la porfirina dicatión, y no a partir de la porfirina radical catión.

Bhuyan y Sarkar<sup>38</sup> muestran una comparación en la electroquímica de la porfirina ZnTPP y su correspondiente hidroxí-isoporfirina de zinc (Fig. 15b). La ZnTPP presenta dos oxidaciones reversibles que involucran la formación del radical catión (0.8 V vs  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ) y el dicatión (1.11 V vs  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ), la isoporfirina en cambio solo involucra una oxidación *cuasi*-reversible a potencial mayor (1.24 V vs  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ) que las oxidaciones de ZnTPP. ZnTPP exhibe una reducción alrededor de -1.30 V vs  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  (no mostrada), en la isoporfirina se observa una reducción irreversible a -0.11 V vs  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  (Fig. 15b), lo que sugiere la fácil reducción de la isoporfirina. A la vez, reportan que usando tiofenol como agente reductor, la hidroxí-isoporfirina de zinc se convierte en la porfirina ZnTPP<sup>38</sup>, y que con la adición de piridina a la isoporfirina, el pico irreversible de reducción de ésta se convierte en *cuasi* reversible, los autores asocian esto a la coordinación de la piridina con el Zn.

O. Su y col.<sup>56</sup>, estudiaron el comportamiento voltamperométrico de la tetrakis(4-sulfonato-fenil)porfirina de zinc (ZnTSPP) en medio acuoso a pH 4 y observaron la señal

característica de hidroxí-isoporfirina al invertir el barrido de potencial en los picos correspondientes a la generación del radical catión (0.33 V vs SCE) y dicatión (0.80 V vs SCE), Fig. 15c. También reportaron que la hidroxí-isoporfirina es estable a valores bajos de pH, degradándose a pH neutro. Los autores proponen que la inestabilidad es debida a una oxidación posterior, ocasionado por los valores altos de pH. Este trabajo también demostró que el agua puede actuar como un nucleófilo, y que el ataque nucleófilico en la posición *meso* a la porfirina dicatión (formada a partir de la dismutación radical catión,  $K_{dis}=10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) genera la hidroxí-isoporfirina (Fig. 15c).



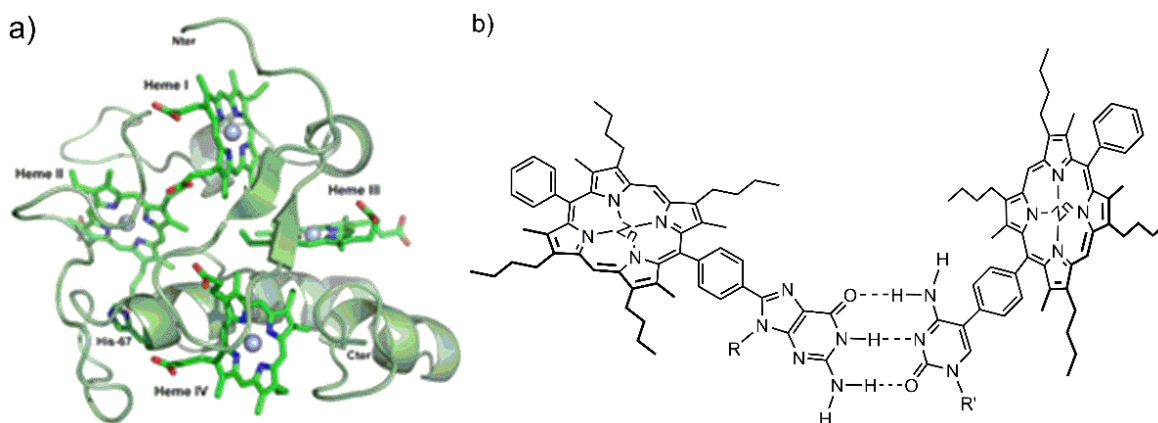
**Figura 15.** Voltamperogramas de: a) ZnTPP en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en presencia del nucleófilo trifluoroacetato<sup>18</sup>, b) ZnTPP (arriba) e hidroxí-isoporfirina de zinc (abajo)<sup>38</sup> y c) ZnTSPP en medio acuoso a pH 4.0<sup>56</sup>

## 2.6. Aplicaciones de porfirinas y especies porfirínicas oxidadas

### 2.6.1. Ensamblajes no-covalentes multiporfirínicos

Muchos ejemplos de autoensambles multiporfirínicos se pueden encontrar en compuestos biológicos con arreglos estructurales específicos mostrando propiedades electrónicas y/o catalíticas bien definidas. Un ejemplo de un ensamblaje multiporfirínico es el citocromo  $c_3$ , una hemoproteína aislada de las bacterias reductoras de sulfato del género *Desulfovibrio* (utilizan el sulfato como agente oxidante, reduciéndolo a sulfuro)<sup>57</sup>. La estructura de rayos

X muestra que los cuatro grupos hemo están arreglados de modo no paralelo (Fig. 16a). Estos ensamblajes tetrapirrólicos se encuentran tanto en centros de reacción fotosintética (PRCs, por sus siglas en inglés), como en complejos fotoreceptores. La importancia de los centros de reacción fotosintética es debido a que el complejo proteínico-porfirínico, da origen a la separación de carga, que es la responsable de la conversión de energía lumínica a energía química. Sin embargo, el fenómeno total de fotosíntesis inicia desde la absorción de un fotón por el fotorreceptor generando la fotoexcitación del par especial (SP, por sus siglas en inglés), luego existe una transferencia electrónica al PRC. Por tanto, los fotoreceptores y los centros de reacción fotosintética juegan un papel importante en el metabolismo biológico<sup>58</sup>. Los ensamblajes porfirínicos con interacciones no covalentes son muy encontrados en los arreglos moleculares mencionados anteriormente. Además de esto, la síntesis química vía interacciones no-covalentes tiene muchas ventajas en contraste con la síntesis covalente.

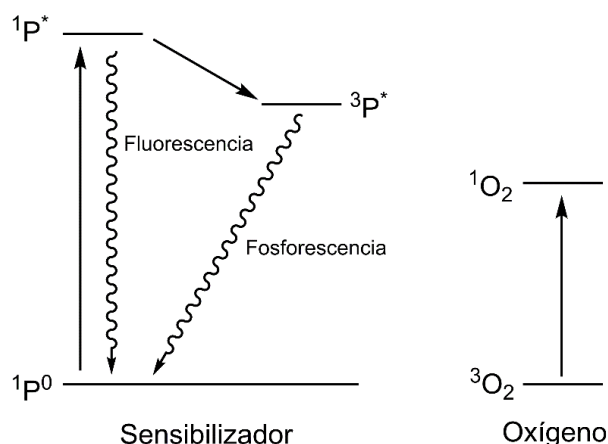


**Figura 16.** (a) Esquema de la cadena polipéptica principal y el arreglo de cuatro grupos hemo en citocromo c<sub>3</sub> del modelo de la bacteria reductora *Desulfovibrio vulgaris Hildenborough* y b) autoensamble no-covalente de un dímero de porfirina formado por interacciones puente de hidrógeno entre los ácidos nucleicos guanina y citosina<sup>59</sup>.

Entre los diversos tipos de autoensambles no-covalentes, se pueden mencionar algunos como: i) los autoensambles contruidos a partir de enlaces hidrógeno (Figura 16b<sup>59</sup>) u otras interacciones observadas en sistemas *hospedero-huésped*, como por ejemplo interacciones dipolo-dipolo y van der Waals, ii) vía enlaces de coordinación con el centro metálico de la porfirina, iii) por coordinación entre metal y porfirinas, iv) dímeros con puentes metálicos, y v) catenanos y rotaxanos porfirínicos con dos o más interacciones no-covalentes<sup>60</sup>.

## 2.6.2. Porfirinas como fotosensibilizadores en terapia fotodinámica

El uso de la fototerapia en el tratamiento del cáncer es un tópico muy estudiado actualmente. Esta técnica combina tres componentes clave: fuente de luz, fotosensibilizador y oxígeno tisular para destruir las células cancerígenas<sup>5,60</sup>. Dada la máxima permeabilidad de la piel, la luz usada en esta técnica se encuentra en el intervalo de 620 a 850 nm, por lo que se requieren fotosensibilizadores con bandas de absorción en este intervalo. Existen muchos trabajos para el desarrollo de porfirinas con esta característica. Cabe mencionar que en este trabajo y en nuestro grupo de investigación se estudian florinas, porfodimetanos, isoporfirinas, entre otros derivados de porfirinas que pueden ser compuestos potenciales para su uso como fotosensibilizadores. El proceso fotofísico se ilustra en la Fig17<sup>5</sup>, y se describe por los siguientes pasos: luego de la absorción de luz, el fotosensibilizador (ej. derivado de porfirina) se excita a un estado singulete de vida corta ( $^1P^*$ ), el cual decae a su estado basal emitiendo fluorescencia, que podría identificar el tejido tumoral. Un buen fotosensibilizador se excita a un estado triplete ( $^3P^*$ ), que puede relajarse al estado basal vía fosforescencia o reaccionando con otro estado triplete, que puede ser el dioxígeno, el cual se encuentra en las células. La energía transferida entre el estado excitado triplete  $^3P^*$  y el oxígeno estable triplete ( $^3O_2$ ) producen oxígeno singulete ( $^1O_2$ ), de corta vida y muy reactivo, que causa la destrucción de células tumorales.



**Figura 17.** Proceso fotofísico y fotoquímico para la terapia fotodinámica. Tomado con modificaciones de la tesis doctoral de S. Mwakwari<sup>5</sup>

### 2.6.3. Sistemas porfirínicos catálisis electroquímica y fotoquímica

Muchas reacciones químicas importantes se estudiaron a partir del uso de porfirinas actuando como catalizadores en procesos electroquímicos o fotoquímicos<sup>61,62</sup>. Algunas de estas reacciones pueden ser la: oxidación de H<sub>2</sub>O<sup>63</sup>, reducción de CO<sub>2</sub><sup>62,64,65</sup>, reducción de protones<sup>35,61</sup>, arilación de heteroareños<sup>66</sup>, epoxidación de ciclohexeno<sup>67</sup>, entre otros.

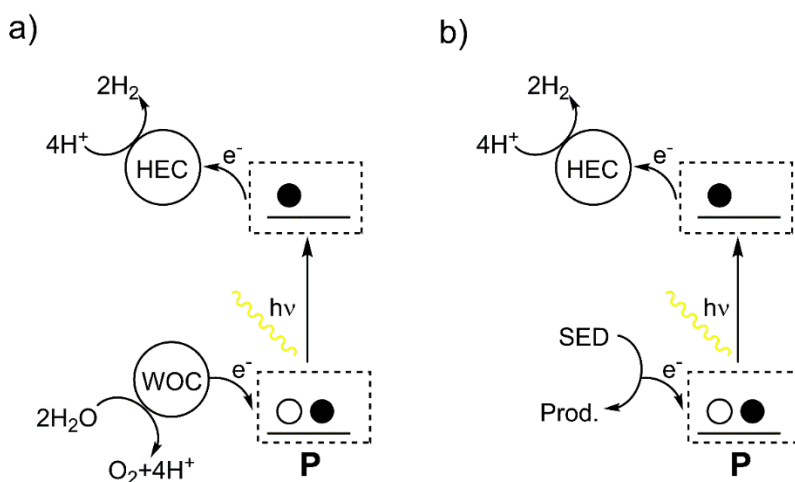
Para la oxidación fotoquímica del agua, que genera oxígeno, se estudiaron muchos compuestos de cobalto gracias a su alta actividad catalítica. Wang y Groves demostraron que las porfirinas de cobalto son activas para la oxidación de agua. Además, T. Nakasono y *col.*<sup>63</sup> estudiaron a la porfirina de cobalto fluorada, diseñada para resistir la reacción con el oxígeno singulete, <sup>1</sup>O<sub>2</sub>. En la Fig. 18a se muestra el esquema que involucra la oxidación de agua y la evolución de hidrógeno, siendo WOC y HEC el catalizador de la oxidación de agua y de la evolución de hidrogeno, respectivamente<sup>61</sup>.

También, existen muchos estudios para la reducción de CO<sub>2</sub>, debido a la importancia del CO en conversión energética renovable. Se han estudiado mucho los catalizadores porfirínicos conteniendo Fe y Co<sup>64</sup>, demostrando que las porfirinas de Fe presentan la mayor actividad catalítica en sistemas homogéneos, generando buena selectividad hacia CO cuando la especie Fe(0)-Porfirina se reduce. En contraste, las porfirinas de cobalto a pesar de tener una baja actividad en fase homogénea, su actividad mejora drásticamente por la inmovilización de las porfirinas de cobalto sobre un material de carbono, como por ejemplo: nanotubos de carbón, negro de carbón, entre otros<sup>65</sup>.

Otro campo muy importante es el estudio de catalizadores para la evolución de hidrógeno, para esto se utilizan muchas porfirinas metaladas o porfirinas no metaladas, esto último se viene realizando en nuestro grupo de investigación<sup>35</sup>. Collman y *col.*<sup>68</sup> realizaron los primeros estudios de catálisis electroquímica de hidrógeno, y observaron que la formación de hidrógeno ocurre vía hidruros metálicos, los que reaccionan bimolecularmente con protones libres, con liberación H<sub>2</sub>. Los estudios de Sirbu y *col.*<sup>69</sup> con porfirinas *meso*-tetraferrocenil sustituidas y metaladas con Cu(II) y Pd(II) muestran que en presencia de



ácido, la especie dianión de la porfirina,  $P^{2-}$ , se protona con la formación de especies de florina  $MPH^-$ , que tras pasos posteriores que involucran la reacción con protones libres, regeneran a la porfirina inicial con evolución simultánea de  $H_2$ . También se han estudiado porfirinas que actúan como fotosensibilizadores. En esos sistemas fotoquímicos se tiene a un donador de electrones sacrificial (SED, por sus siglas en inglés), un fotosensibilizador, en este caso la porfirina (P), y un catalizador de evolución de hidrógeno (HEC, por sus siglas en inglés). El proceso se puede describir como la excitación del cromóforo ( $P^*$ ) que dona un electrón al catalizador, o a un intermediario y la forma oxidada de la porfirina es subsecuentemente reducida por el SED (Fig. 18b<sup>61</sup>).



**Figura 18.** (a) Esquema simplificado del sistema de oxidación de agua y (b) reducción de hidrógeno. Tomado con modificaciones del trabajo de A. Coutsolelos y *col.*<sup>61</sup>

### 3. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

Las propiedades fotofísicas y electroquímicas de las porfirinas están determinadas por la estructura del macrociclo, los sustituyentes periféricos, el catión metálico central y sus ligantes coordinados. Una alternativa para la formación de nuevos derivados porfirínicos muy poco explorada, es la transformación del macrociclo de porfirina mediante la formación de especies fotoexcitadas o electrogeneradas, que dependiendo de las condiciones de reacción es también posible obtener diferentes derivados con interesantes propiedades y aplicaciones.

El estudio de la reactividad de las especies electrooxidadas de la *meso*-tetrafenilporfirina es un tópico que aún no se ha estudiado completamente. A pesar de ser una de las primeras porfirinas en ser sintetizadas, hay distintas interpretaciones de los mecanismos de electrodo. Por lo que, profundizar en el estudio electroquímico de este tipo de compuestos permitirá entender mejor los caminos de reacción de las especies oxidadas de porfirina. El entendimiento de la reactividad de estas especies constituye una valiosa herramienta para el diseño de nuevas porfirinas, ya que, por ejemplo, en gran variedad de sistemas fotocatalíticos a base de porfirina, la entidad de porfirina actúa como donador de electrones, por lo que se requiere que produzca radicales catión estables. También, algunos de los productos de electrooxidación o electrorreducción poseen interesantes propiedades de absorción de radiación, particularmente en la región del IR, lo que los hace candidatos idóneos para aplicaciones como fotosensibilizadores en terapia fotodinámica.

Por lo tanto, el **objetivo general** de esta investigación es:

Estudiar la reactividad de los productos de oxidación de la *meso*-tetrafenilporfirina en medio aprótico de PhCN, para esclarecer las reacciones químicas acopladas de la porfirina radical catión, dicatión y de la especie generada en el tercer pico de oxidación.

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

- Examinar el comportamiento voltamperométrico hacia potenciales de oxidación de H<sub>2</sub>TPP en el medio electrolítico de Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> 0.1 mol L<sup>-1</sup>/PhCN y caracterizar los

productos de las reacciones químicas acopladas de las especies electrogeneradas en condiciones anhidras y con agua residual.

- Examinar el comportamiento coulombimétrico y caracterizar las especies generadas durante la aplicación de pulsos de potencial para la formación del radical catión y dicatión.
- Plantear un mecanismo electroquímico de reactividad de las especies oxidadas a escalas de tiempo de voltamperometría y a escalas de tiempo de coulombimetría potencioestática.
- Utilizar técnicas de voltamperometría y coulombimetría acopladas a espectroscopia UV-Vis para apoyar los mecanismos propuestos.

## 4. SECCIÓN EXPERIMENTAL

### 4.1. Reactivos y disolventes

La *meso*-tetrafenilporfirina, H<sub>2</sub>TPP, fue sintetizada y donada por los Dres. Norberto Farfán y Héctor García Ortega de la Facultad de Química, UNAM. Los disolventes PhCN y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se secaron por destilación sobre P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a 79°C (PhCN) bajo presión reducida (40 mbar) y 30°C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) a presión atmosférica, para posteriormente almacenarlos en un recipiente con malla molecular (4Å, Sigma Aldrich). Además, se utilizó óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 90 activo básico, Merck) y sulfato de sodio anhidro (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Meyer) para un secado adicional de los disolventes.

Se usó perclorato de tetrabutilamonio como electrolito soporte (Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> > 99% Fluka) secado a 80°C a presión reducida (~60 kPa) 24 horas antes de cada uso. Se utilizó nitrato de plata (AgNO<sub>3</sub>, Sigma Aldrich) para la construcción del electrodo de referencia de Ag/Ag<sup>+</sup>. Todos los potenciales en este trabajo se reportan respecto al potencial del par redox ferricinio/ferroceno, Fc<sup>+</sup>/Fc, por lo que se agregó y registró el voltamperograma de ferroceno (Fc 98%, Sigma Aldrich) al final de cada experimento. Para regenerar la superficie del electrodo de carbón vítreo, este se pulió antes de cada voltamperograma con  $\gamma$ -alúmina Micropolish 0.05  $\mu$ m (Buehler) y para limpiar la superficie del electrodo de malla de platino se llevó a la flama directa hasta la incandescencia, para posteriormente lavarlo con agua y acetona.

Para desplazar el oxígeno en la disolución de trabajo se empleó nitrógeno de ultra alta pureza (99.999%, Infra) y para obtener una atmósfera inerte en el sistema cerrado usado (bolsa de guantes o caja) se utilizó nitrógeno de alta pureza (99,997%, Infra).

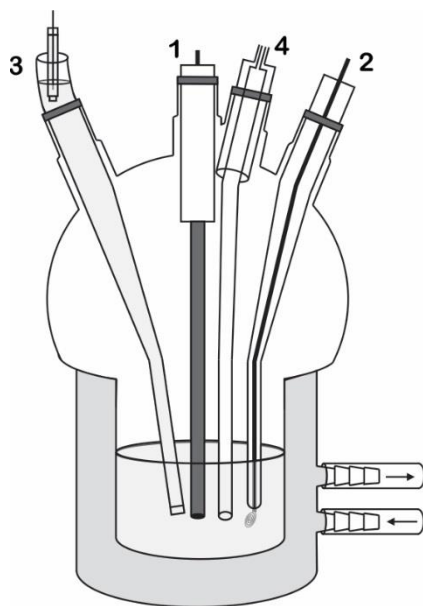
### 4.2. Caracterización electroquímica

Los experimentos de voltamperometría cíclica y coulombimetría a potencial controlado se realizaron con un potenciostato Autolab PGSTAT302N, controlado con el software GPES

versión 4.9. En todos los experimentos realizados se compensó el 80% de la caída óhmica aplicando una resistencia ( $R_{ii}$ ) determinada con el método de “*positive-feedback*”.

#### 4.2.1. Voltamperometría cíclica

Los experimentos de voltamperometría cíclica se realizaron en una celda electroquímica con un arreglo de tres electrodos (Fig.19): un electrodo de trabajo de carbón vítreo de área nominal de  $0.071 \text{ cm}^2$ ; en algunos experimentos se utilizó un electrodo de disco de C vítreo de menor área nominal ( $0.031 \text{ cm}^2$ ) con el propósito de reducir la corriente capacitiva, un alambre de platino como contraelectrodo o electrodo auxiliar y un sistema  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  como electrodo de referencia, en donde un alambre de platino está sumergido en una solución de  $\text{AgNO}_3$   $0.01 \text{ mol L}^{-1}/\text{Bu}_4\text{NClO}_4$   $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  en  $\text{CH}_3\text{CN}$  separado del resto de la solución por un vidrio poroso (Vycor, BASi) e introducido en un capilar de Luggin que contiene  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$   $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  en  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Para controlar la temperatura se usó una celda enchaquetada con un recirculador Termo Scientific modelo Nestlab RTE7.



**Figura 19.** Esquema de la celda electroquímica con el arreglo de tres electrodos usado en los experimentos de voltamperometría cíclica. (1) Electrodo de trabajo de carbón vítreo, (2) electrodo auxiliar de platino, (3) electrodo de referencia y (4) entrada de  $\text{N}_2$

Las disoluciones de  $\text{H}_2\text{TPP}$  se prepararon en concentraciones de  $0.25$  a  $2.0 \text{ mmol L}^{-1}$  en el medio electrolítico ( $\text{Bu}_4\text{NClO}_4/\text{PhCN}$  o  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) y se burbujearon con  $\text{N}_2$  de

durante aproximadamente 40 min. Antes de cada medición se pulía el electrodo de carbón vítreo (regeneración de la superficie del electrodo) con alúmina y se burbujeaba nitrógeno a la disolución en estudio por un tiempo adicional de 2 min aproximadamente, esto para remover el oxígeno que entra a la celda cuando se saca el electrodo de trabajo. En algunos experimentos se trabajó en una bolsa o caja de guantes. En ambos sistemas, bolsa o caja, primero se extrajo el aire por medio de una bomba de vacío y se introdujo nitrógeno de alta pureza, se repitió este procedimiento 3 veces, para asegurar una atmósfera inerte.

#### **4.2.2. Simulación digital electroquímica**

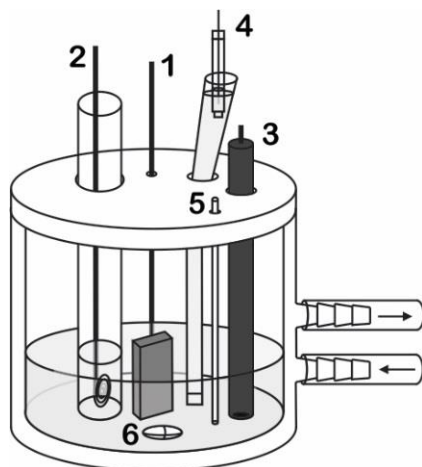
Para el análisis de simulación digital, se llevaron a cabo experimentos de voltamperometría cíclica de la primera y segunda onda de oxidación a diferentes velocidades de barrido y en dos concentraciones diferentes de H<sub>2</sub>TPP. Todas las curvas se corrigieron restando el voltamperograma del medio sin analito (disolvente y electrolito soporte) obtenido en las mismas condiciones, todo esto para eliminar la contribución de la corriente capacitiva. Los voltamperogramas se midieron aplicando una resistencia del 80% de la compensación total, el otro 20% se incluyó en la simulación digital, en donde se usó el software DigiElch 4F. El área efectiva del electrodo y la resistencia no compensada de la celda electroquímica se determinaron mediante simulación digital usando como analito al ferroceno en acetonitrilo, CH<sub>3</sub>CN. El ferroceno está muy estudiado y existen reportes de sus parámetros electroquímicos tales como coeficiente de difusión ( $D$ ) y constante heterogénea ( $k^\circ$ ) en distintas condiciones<sup>70,71</sup>. Por tanto, para calcular el área efectiva del electrodo se simularon los voltamperogramas de ferroceno en CH<sub>3</sub>CN y fijando los parámetros mencionados<sup>70</sup> se pudo calcular un valor de área efectiva de 0.0763 cm<sup>2</sup>.

#### **4.2.3. Coulombimetría a potencial controlado**

Para la conversión total del analito se usó la técnica de coulombimetría a potencial controlado utilizando el arreglo de celda que se muestra en la Fig. 20. El electrodo de trabajo en esta celda fue una tela de carbón poroso de aproximadamente 0.7 cm<sup>2</sup>. Como electrodo auxiliar se utilizó un alambre de platino (con un área equivalente a la del

electrodo de trabajo), colocado en una solución de PhCN/Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> 0.1 mol L<sup>-1</sup> separada de la disolución en estudio por un vidrio poroso; y finalmente, como electrodo de referencia se usó el de Ag/AgNO<sub>3</sub> detallado anteriormente.

Además, para obtener los voltamperogramas de las disoluciones electrogeneradas se adaptó un electrodo de disco de carbón vítreo directamente en la solución. Para aumentar el transporte de materia a la superficie del electrodo de trabajo, en el transcurso de la medición se utilizó un agitador magnético y burbujeo de N<sub>2</sub> en la disolución. Debido a que se desea estudiar la reactividad de las especies oxidadas se realizaron los experimentos en una bolsa de guantes en donde se intercambiaron los gases ambientales por una atmósfera inerte de N<sub>2</sub>. La temperatura de la celda se reguló con un recirculador, trabajándose a 25°C cuando el disolvente era PhCN y a -5°C cuando era CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.



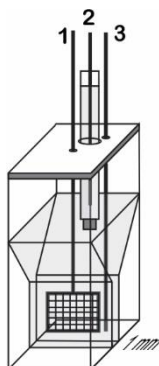
**Figura 20.** Esquema de la celda electroquímica utilizada para los experimentos de coulombimetría a potencial controlado. (1) Electrodo de trabajo de tela de carbón, (2) electrodo auxiliar de platino aislado, (3) electrodo de trabajo de carbón vítreo para voltamperometría, (4) electrodo de referencia, (5) entrada de N<sub>2</sub> y (6) agitación.

Los gráficos obtenidos por esta técnica son la carga acumulada ( $Q$ ) en función del tiempo ( $t$ ), y el experimento se daba por concluido cuando la carga se estabilizaba o mantenía una pendiente constante. Luego para calcular el número de electrones se utilizó la Ley de Faraday,  $Q = nFN_0$ , donde  $Q$  es la carga experimental total,  $n$  el número de electrones transferidos,  $N_0$  corresponde a la cantidad de sustancia de la especie electroactiva y  $F$  es la constante de Faraday (96 458 Cmol<sup>-1</sup>).

Mediante esta técnica se investigó la reactividad electroquímica de las especies generadas por la aplicación de distintos potenciales de oxidación de la  $H_2TPP$ . Así se realizó la coulombimetría al potencial necesario para generar el radical catión  $H_2TPP^{•+}$  y la porfirina dicatión  $H_2TPP^{2+}$ , monitoreando los productos formados mediante voltamperometría cíclica y espectroscopia UV-Vis, así como por medio de coulombimetrías de las disoluciones electrolizadas para lograr mayor entendimiento del mecanismo de reacción.

### 4.3. Caracterización espectroelectroquímica

Para esta técnica se utilizó un potenciostato BASi-Epsilon acoplado a un espectrofotómetro UV-Visible Agilent modelo 8453. Se utilizó una celda para espectroelectroquímica de cuarzo con paso óptico de 1 mm (BASi), el arreglo electroquímico consiste en tres electrodos; una malla de platino ópticamente transparente ( $0.6 \times 0.6 \text{ cm}^2$ ) como electrodo de trabajo, un alambre de platino como electrodo auxiliar y el sistema de  $Ag/AgNO_3$  como electrodo de referencia (Figura 21), cabe anotar que el electrodo auxiliar se aisló de los otros electrodos con papel albanene, para evitar la difusión de los productos generados en el contraelectrodo.



**Figura 21.** Esquema de la celda utilizada para espectroelectroquímica. (1) Electrodo de trabajo de malla de platino, (2) electrodo de referencia y (3) electrodo auxiliar de Pt.

Se realizaron dos tipos de experimentos de espectroelectroquímica según la técnica electroquímica escogida, barrido voltamperométrico cíclico ó coulombimetría a potencial controlado. En ambos casos, se registraron espectros UV-Vis en el intervalo de 300-1000 nm cada dos segundos.



Para evidenciar la fotoexcitación de H<sub>2</sub>TPP en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, se irradió una disolución de 0.25 mmol L<sup>-1</sup> en el intervalo de 300 a 500 nm durante 40 minutos y se registraron los espectros UV cada dos segundos, sin aplicación de algún pulso o barrido de potencial.

#### **4.4. Espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica**

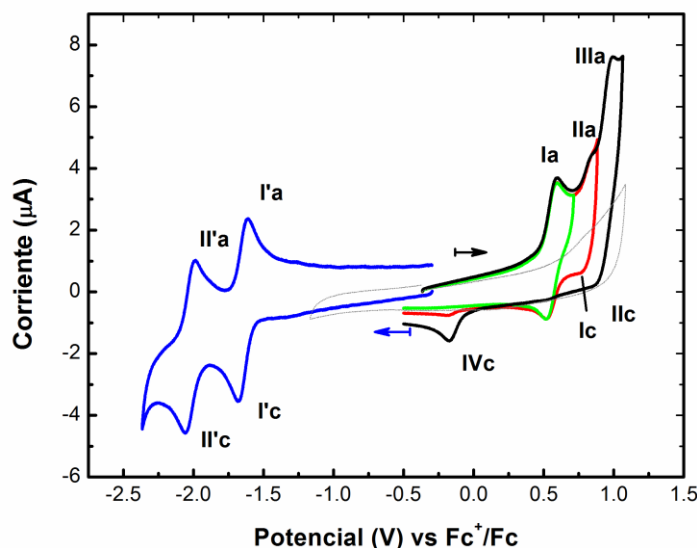
La resonancia paramagnética electrónica se realizó en un espectrómetro marca Bruker modelo Elexsys E500 en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAI) de la Facultad de Química, UNAM. Además, se usó la celda plana de cuarzo a temperatura ambiente. La frecuencia de microondas fue de  $\nu = 9.784331$  GHz.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIONES

### 5.1. Estudio Electroquímico de H<sub>2</sub>TPP en PhCN/Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> 0.1M

#### 5.1.1. Caracterización voltamperométrica.

Durante el barrido voltamperométrico en dirección anódica, la *meso*-tetrafenilporfirina, H<sub>2</sub>TPP, presenta tres señales de oxidación que se muestran en la Fig. 22. Según trabajos anteriores<sup>8</sup> los procesos I<sub>a</sub>/I<sub>c</sub> y II<sub>a</sub>/II<sub>c</sub> se refieren a la formación del radical catión (H<sub>2</sub>TPP<sup>•+</sup>) y al dicatión (H<sub>2</sub>TPP<sup>2+</sup>), respectivamente. El proceso III<sub>a</sub> se detallará más adelante, pero cabe resaltar que hasta el momento este pico no ha sido explicado satisfactoriamente en la literatura. Aunque este trabajo está enfocado al estudio de los procesos de oxidación, en la Fig. 22 (curva azul) se muestra que el barrido voltamperométrico a potenciales catódicos presenta dos señales de reducción, siendo el proceso I'<sub>c</sub>/I'<sub>a</sub> referido a la formación del radical anión (H<sub>2</sub>TPP<sup>•-</sup>) y el proceso II'<sub>c</sub>/II'<sub>a</sub> a la formación del dianión<sup>72</sup> (H<sub>2</sub>TPP<sup>2-</sup>).



**Figura 22.** Voltamperogramas a barridos anódicos y catódicos de H<sub>2</sub>TPP 0.25 mmol L<sup>-1</sup> en Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> 0.1 mmol L<sup>-1</sup>/PhCN a 25 °C a la velocidad de barrido de 0.1 V s<sup>-1</sup> con electrodo de carbón vítreo de A= 0.071 cm<sup>2</sup>. Con potenciales de inversión de 0.71 (curva verde), 0.88 (curva roja) y 1.06 V (curva negra). Blanco (PhCN + Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>) en línea discontinua.

En la Fig. 22 también se observa que cuando el barrido de potencial se invierte pasando el pico correspondiente a la formación de la porfirina dicatión ( $\text{II}_a$ ) aparece un pequeño pico catódico  $\text{IV}_c$  en  $-0.174$  V, que incrementa cuando el potencial de inversión anódico es posterior al valor de pico máximo del proceso  $\text{III}_a$ . En la Tabla 1 se detallan los parámetros electroquímicos tales como: potenciales de media onda  $E_{1/2} = \frac{(E_{pc} + E_{pa})}{2}$  y la diferencia del potencial de pico  $\Delta E_p$  para las reacciones electroquímicas (1), (2) de oxidación y (3), (4) de reducción.



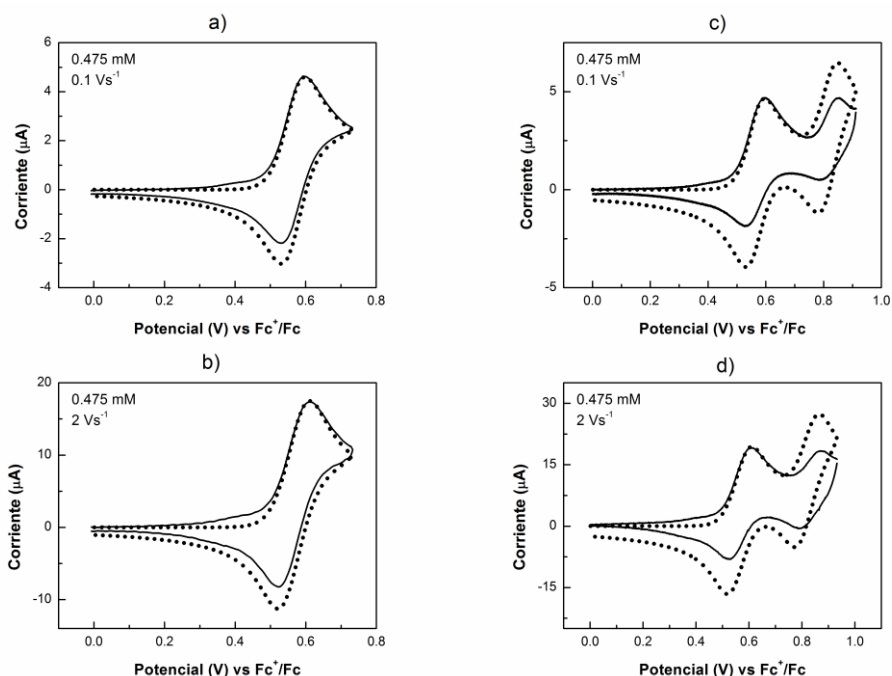
**Tabla 1.** Potenciales  $E_{1/2}$  y  $\Delta E_p$  para los procesos de oxidación y reducción de  $\text{H}_2\text{TPP}$   $0.25$  mmol  $\text{L}^{-1}$  en  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$   $0.1$  mol  $\text{L}^{-1}$ / $\text{PhCN}$  a  $25^\circ\text{C}$  obtenidos a partir de voltamperogramas registrados a  $0.1$   $\text{Vs}^{-1}$ .

Par rédox	Procesos	$E_{1/2}$ (V)	$\Delta E_p$ (V)
$\text{H}_2\text{TPP}/\text{H}_2\text{TPP}^{\bullet+}$	$\text{I}_a/\text{I}_c$	0.557	0.080
$\text{H}_2\text{TPP}^{\bullet+}/\text{H}_2\text{TPP}^{2+}$	$\text{II}_a/\text{II}_c$	0.824	0.060
$\text{H}_2\text{TPP}^{\bullet-}/\text{H}_2\text{TPP}$	$\text{I}'_c/\text{I}'_a$	-1.645	0.070
$\text{H}_2\text{TPP}^{2-}/\text{H}_2\text{TPP}^{\bullet-}$	$\text{II}'_c/\text{II}'_a$	-2.024	0.061

Para tener una aproximación de la reactividad de las especies  $\text{H}_2\text{TPP}^{\bullet+}$  y  $\text{H}_2\text{TPP}^{2+}$ , se realizó la simulación digital de los voltamperogramas experimentales, tratando de ajustar el comportamiento a las reacciones electroquímicas 1 y 2. Para la simulación se estudiaron dos concentraciones ( $0.299$  y  $0.475$  mmol  $\text{L}^{-1}$ ) y velocidades de barrido entre  $0.1$  y  $3.0$   $\text{Vs}^{-1}$ . Primero se analizó el comportamiento voltamperométrico del proceso  $\text{I}_a/\text{I}_c$  en términos de la reacción 1 y luego el comportamiento voltamperométrico de los procesos  $\text{I}_a/\text{I}_c$  y  $\text{II}_a/\text{II}_c$  en términos de las reacciones 1 y 2 (Fig. 23). Se utilizó el modelo cinético de Butler-Volmer, tomando como parámetros ajustables al potencial ( $E^\circ$ ), la constante heterogénea de transferencia de electrones ( $k^\circ$ ) y el coeficiente de difusión ( $D$ ), este último se consideró

constante para las especies  $H_2TPP$ ,  $H_2TPP^{\bullet+}$  y  $H_2TPP^{2+}$  y el coeficiente de transferencia electrónica ( $\alpha$ ) se fijó en 0.5.

Ejemplos representativos del ajuste obtenido se presentan en la Fig. 23. Para el proceso  $I_a/I_c$  se utilizó la reacción electroquímica (1), con  $E_1^\circ$  de 0.565 V y  $k_1^\circ$  de  $0.035 \text{ cm s}^{-1}$  y coeficiente de difusión  $D$  de  $1.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  para todas las especies. Se encontró que tanto a altas como a bajas velocidades la reversibilidad del proceso  $I_a/I_c$  es limitada (nótese que en los voltamperogramas experimentales  $i_{pc} < i_{pa}$ ). El segundo proceso de oxidación,  $II_a/II_c$ , se ajustó utilizando la reacción (2) con  $E_2^\circ$  de 0.87 V y  $k_2^\circ$  de  $0.30 \text{ cm s}^{-1}$ .



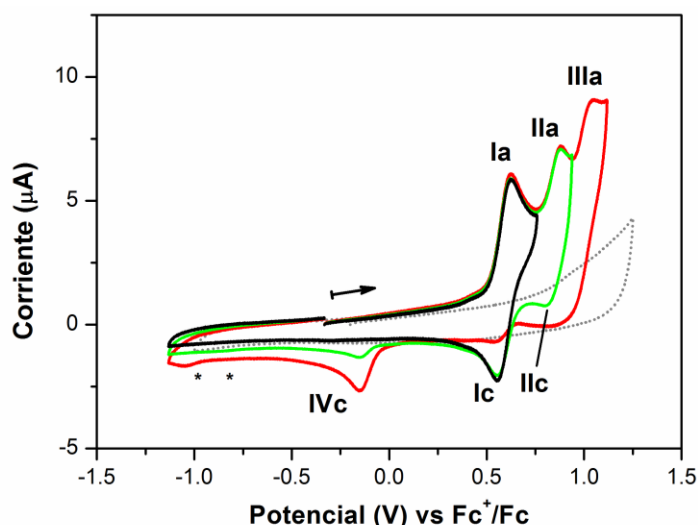
**Figura 23.** Voltamperogramas de  $H_2TPP$  en  $Bu_4NClO_4$   $0.1 \text{ mol L}^{-1}/PhCN$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  a diferentes velocidades de barrido para el primer (a, b) y segundo (c, d) proceso de oxidación. Experimental (línea sólida), simulado (línea punteada)

Nótese que el pico  $II_a$  (Fig. 23c y d) presenta una corriente anódica menor que el voltamperograma simulado, lo que confirma que parte del radical catión que debió oxidarse al potencial del pico  $II_a$  se consumió en alguna reacción química posterior a la transferencia de carga. Es importante resaltar que este análisis preliminar por simulación digital tuvo como propósito únicamente poner en evidencia la existencia de reacciones acopladas. Un

análisis detallado del mecanismo de reacción por simulación digital será objetivo de trabajos futuros.

Como se explicó anteriormente en el análisis por simulación digital, la falta de reversibilidad de los procesos  $I_a/I_c$  y en especial del proceso  $II_a/II_c$  se puede relacionar a la existencia de reacciones químicas acopladas. La pregunta inmediata es: *¿cómo reaccionan las especies electrogeneradas en este mecanismo químico acoplado?* En la literatura se ha estudiado la reactividad del radical catión y del dicatión, y se ha descrito que el radical catión de especies de porfirina puede sustraer átomos de hidrógeno de alguna de las especies presentes en el medio de reacción, generando especies protonadas de porfirina<sup>42</sup>; mientras que el dicatión puede participar en reacciones que involucran ataque nucleofílico en la posición *meso* de la porfirina<sup>18,46,52,73</sup>. Mientras mayor es el grado de oxidación de la porfirina, mayor es el grado de electrofilicidad del carbón en la posición *meso*<sup>74</sup>.

La Fig. 24 muestra que al realizar un barrido anódico hasta el pico  $I_a$ , no se obtienen nuevos picos de oxidación o reducción en dirección catódica; sin embargo, cuando el barrido se invierte pasando  $II_a$  o  $III_a$ , en el barrido inverso en dirección catódica, se observa la presencia del proceso de reducción,  $IV_c$ .

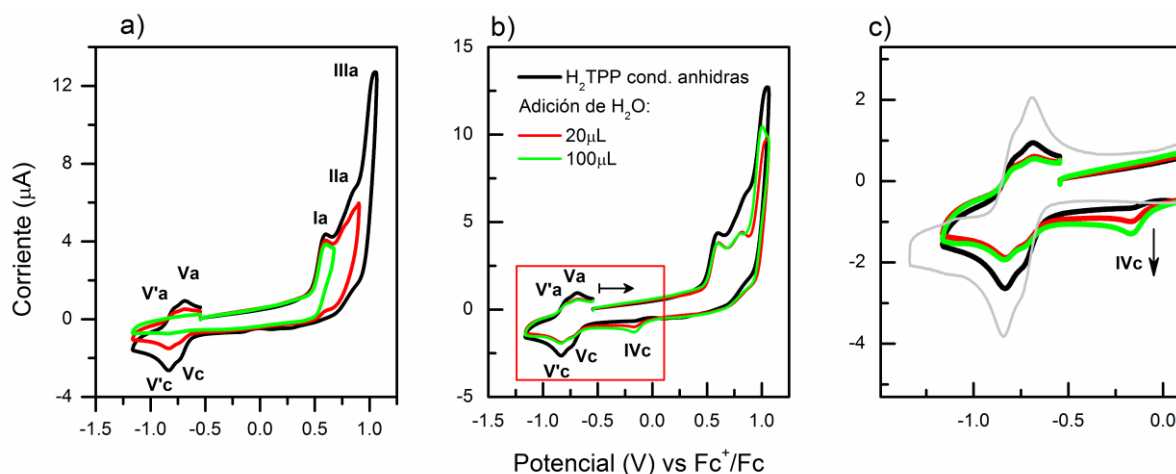


**Figura 24.** Voltamperogramas de  $H_2TPP$   $0.5 \text{ mmol L}^{-1}$  en  $Bu_4NClO_4$   $0.1 \text{ mol L}^{-1}/PhCN$  a  $25^\circ C$  a velocidad de barrido de  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$  con electrodo de carbón vítreo de  $A= 0.071 \text{ cm}^2$ . Con potenciales de inversión de  $0.71$  (curva negra),  $0.88$  (curva verde) y  $1.06 \text{ V}$  (curva roja). Medio electrolítico (línea discontinua).

Hay muchos trabajos previos que relacionan la presencia de un pico de características similares a la reducción de dímeros con interacciones  $\pi$ - $\pi'$  de los anillos conjugados<sup>19</sup>, o dímeros formados por el ataque nucleofílico de una porfirina neutra  $H_2TPP$  en la posición *meso* del dicatión<sup>20</sup>,  $H_2TPP^{2+}$ , o simplemente a la reducción de algún producto de degradación de la porfirina. Estudios de Hinman y *col.*<sup>18</sup> muestran que en presencia de nucleófilos como nitrato, trifluoroacetato o metanol, la meso-tetrafenilporfirina de zinc (ZnTPP), siendo el Zn no electroactivo en la ventana de trabajo electroquímico, presenta un pico catódico similar al proceso  $IV_c$  cuando el potencial de inversión es el correspondiente a la formación de la porfirina dicatión  $ZnTPP^{2+}$ , los autores proponen que el nucleófilo ataca en la posición *meso* del macrociclo de la porfirina dicatión dando lugar a isoporfirinas (ver *Sección 2.5.4*). También, J. Bhuyan y S. Sarkar<sup>38</sup> estudiaron la voltamperometría cíclica de la hidroxí-isoporfirina de zinc generada a partir de la reacción de ZnTPP en presencia de  $NO_2$  ( $NO + O_2$ ) y  $H_2O$ , mostrando también un proceso reductivo a potenciales muy bajos (-0.115 V vs Ag/AgCl). Esto nos lleva a plantear la hipótesis de que bajo nuestras condiciones de trabajo existe alguna especie que podría actuar como nucleófilo sobre la porfirina dicatión, generando la especie electroactiva que se reduce en  $IV_c$ . Entre los posibles nucleófilos se tienen:  $ClO_4^-$  (contraion del electrolito soporte  $Bu_4NClO_4$ ), PhCN (disolvente) y  $H_2O$  (humedad residual en electrolito o disolvente). Sin embargo, el anión perclorato por su gran tamaño y bajo grado de coordinación presenta bajo carácter nucleofílico. De hecho, se ha estudiado más como contraion que brinda estabilidad a las formas protonadas de la porfirina como  $H_4TPPX_2$  ( $X=ClO_4^-$ )<sup>9</sup>. El disolvente PhCN tiene también bajo grado de coordinación, lo que nos lleva a pensar que el agua residual sería la más factible de actuar como nucleófilo, como se ha descrito en otros trabajos que reportan la formación de hidroxí-isoporfirinas<sup>18,56</sup>.

Para determinar si el agua residual es responsable de la formación de la especie que se reduce en el pico  $IV_c$  se realizó la voltamperometría cíclica de  $H_2TPP$  en PhCN en condiciones *ultra-anhídras*. Usualmente el modo de trabajo *anhidro* conlleva el secado del disolvente, electrolito soporte y el uso de cánulas de trasvase (de aquí en adelante nos referiremos a este régimen como *condiciones normales*). Sin embargo, como se muestra en

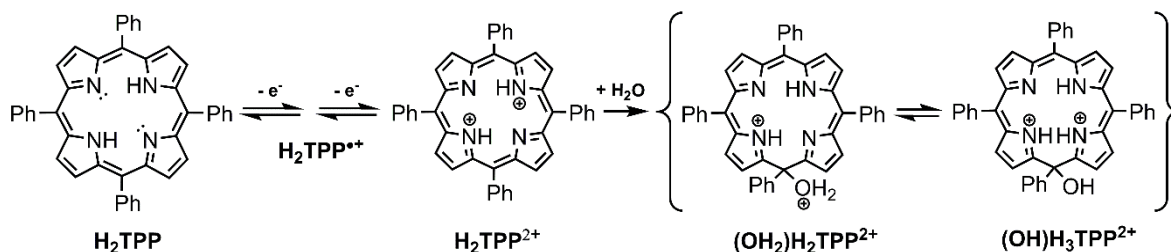
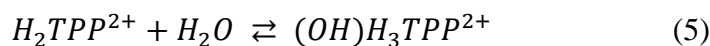
la literatura, un régimen de trabajo de concentraciones de agua menor a  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> (*ultra-anhidras*) implica muchos cuidados experimentales, por lo que muchos experimentos electroquímicos no-acuosos se realizan en condiciones en donde la cantidad de trazas de agua es desconocida, *condiciones normales* ( $> 1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>)<sup>75,76</sup>. Para lograr las condiciones *ultra-anhidras* se trabajó en un sistema cerrado (caja de guantes) que permite reducir la humedad del ambiente por medio del uso de agentes desecantes (que se colocan en el interior de la caja), y de sistemas de vacío y tanque de N<sub>2</sub> que permiten remplazar el aire por una atmósfera de N<sub>2</sub>. Además, se utilizó PhCN bidestilado el mismo día del experimento, que posteriormente a la destilación, se pasó por una columna de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y mediante cánulas se añadió a la celda electroquímica. Todo este procedimiento se realizó dentro de la caja de guantes. Los voltamperogramas en condiciones *ultra-anhidras* y con la consecutiva adición de agua se muestran en la Fig. 25a y Fig. 25b, respectivamente.



**Figura 25.** Voltamperogramas de H<sub>2</sub>TPP 0.25 mmol L<sup>-1</sup> en Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> 0.1 mol L<sup>-1</sup>/PhCN a 25°C a la velocidad de barrido de 0.1 V s<sup>-1</sup> en condiciones: (a) *ultra-anhidras* y (b) con la consecutiva adición de agua, (c) amplificación de la región de 0 a -1.25 V, en donde se comparan los procesos V<sub>c</sub>/V<sub>a</sub> y V'<sub>c</sub>/V'<sub>a</sub>, con el voltamperograma de la porfirina diprotonada H<sub>4</sub>TPP<sup>2+</sup> (línea gris) .

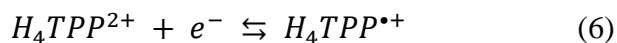
Se observa que en condiciones *ultra-anhidras* el pico IV<sub>c</sub> está ausente (Fig 25a), y a medida que se va adicionando agua, éste aparece e incrementa (Fig. 25b y c). Esto confirma que el agua es la responsable de la formación de la especie electroactiva que se reduce en IV<sub>c</sub>. Por el momento, estos resultados sugieren que el producto de la porfirina dicatión con el agua es una hidroxí-isoporfirina que tendría la fórmula (OH)H<sub>3</sub>TPP<sup>2+</sup>, como se muestra en la

reacción 5 y esquema 1, más adelante se presentan evidencias adicionales que apoyan la formación de esta especie.



**Esquema 1.** Formación de la hidroxi-isoporfirina a partir de la reacción de H<sub>2</sub>TPP<sup>2+</sup> y H<sub>2</sub>O

Además, es interesante notar que, en las condiciones *ultra-anhidas*, se observa la presencia de dos nuevos procesos de reducción reversibles,  $V_c/V_a$  y  $V'_c/V'_a$ , que son apenas perceptibles en el voltamperograma a 0.1 Vs<sup>-1</sup> cuando se trabaja a *condiciones normales* (ver asteriscos, Fig. 24). La curva gris de la Fig.25c muestra que estos procesos coinciden con las señales electroactivas que produce una disolución de *meso*-tetrafenilporfirina diprotonada H<sub>4</sub>TPP<sup>2+</sup>. En la tabla 2 se observa que los parámetros electroquímicos de los procesos  $V_c/V_a$  y  $V'_c/V'_a$  concuerdan bien con los de las reacciones electroquímicas 6 y 7, que fueron reportados por nuestro grupo de investigación para la reducción de la porfirina diprotonada<sup>35</sup>. Usualmente, la formación de especies protonadas de porfirina en procesos de oxidación de porfirinas base libre se ha atribuido a la sustracción de átomos de hidrógeno por las especies radical catión<sup>42</sup>. Sin embargo, en la escala de tiempo de este experimento, dicha reacción queda descartada, ya que los procesos  $V_c/V_a$  y  $V'_c/V'_a$  solo se observan cuando el potencial de inversión se realiza después de la formación del dication H<sub>2</sub>TPP<sup>2+</sup> y aumentan en intensidad cuando la inversión se realiza a potenciales mayores del proceso III<sub>a</sub> (Fig. 25a).

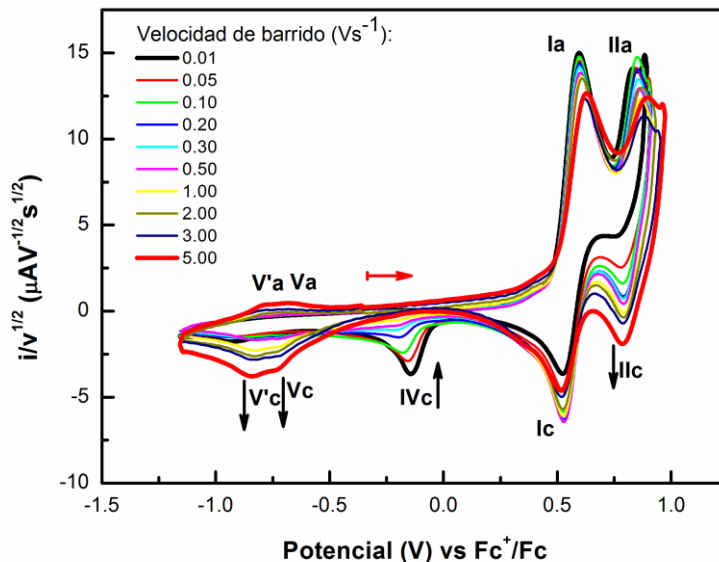




**Tabla 2.** Potenciales  $E_{1/2}$  y  $\Delta E_p$  para los procesos  $V_c/V_a$  y  $V'_c/V'_a$  y  $H_4TPP^{\bullet+}/H_4TPP^{2+}$  y  $H_2TPP/H_2TPP^{\bullet+}$ . Obtenidos a partir de voltamperogramas cíclicos de <sup>a</sup>  $H_2TPP$  y <sup>b</sup>  $H_4TPP^{2+}$  0.25 mmol L<sup>-1</sup> en  $Bu_4NClO_4$  0.1 mol L<sup>-1</sup>/PhCN a 25°C a la velocidad de barrido de 0.1 Vs<sup>-1</sup>.

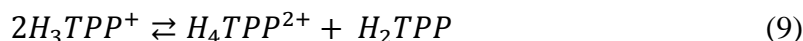
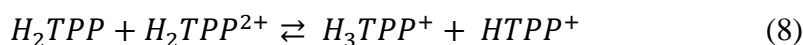
Par rédox	Procesos	$E_{1/2}$ (V)	$\Delta E_p$ (V)
-	$V_c/V_a$	-0.708 <sup>a</sup>	0.060
-	$V'_c/V'_a$	-0.810 <sup>a</sup>	0.061
$H_4TPP^{\bullet+}/H_4TPP^{2+}$	-	-0.717 <sup>b</sup>	0.066
$H_2TPP/H_2TPP^{\bullet+}$	-	-0.805 <sup>b</sup>	0.069

La presencia de las porfirinas diprotonadas en los voltamperogramas en condiciones *ultra-anhidras* y la formación de isoporfirinas en condiciones *normales*, ponen en evidencia que ambas especies se originan a partir del dicatión  $H_2TPP^{2+}$ , y, además, tienen en común que sus picos de reducción aumentan al invertir el potencial después del pico III<sub>a</sub>. Para investigar la relación entre ambos procesos, se registraron voltamperogramas a distintas velocidades de barrido. De los voltamperogramas normalizados con la raíz cuadrada de la velocidad que se presentan en la Fig. 26, se puede notar que a bajas velocidades, entre 0.1 y 0.3 Vs<sup>-1</sup>, la formación de isoporfirina está favorecida, pico IV<sub>c</sub>, y no se observan señales de porfirinas protonadas, pero a medida que se incrementa la velocidad de barrido hay una simultánea disminución de la señal de isoporfirina y una aparición y crecimiento de las señales debidas a la reducción especies protonadas de porfirina, procesos  $V_c/V_a$  y  $V'_c/V'_a$  (reacciones 6 y 7). Este comportamiento pone de manifiesto, por un lado, que la formación de especies protonadas a partir del dicatión  $H_2TPP^{2+}$  es más rápida que la formación de isoporfirina, y por otro, que la formación de isoporfirina deberá consumir de alguna manera las especies diprotonadas.

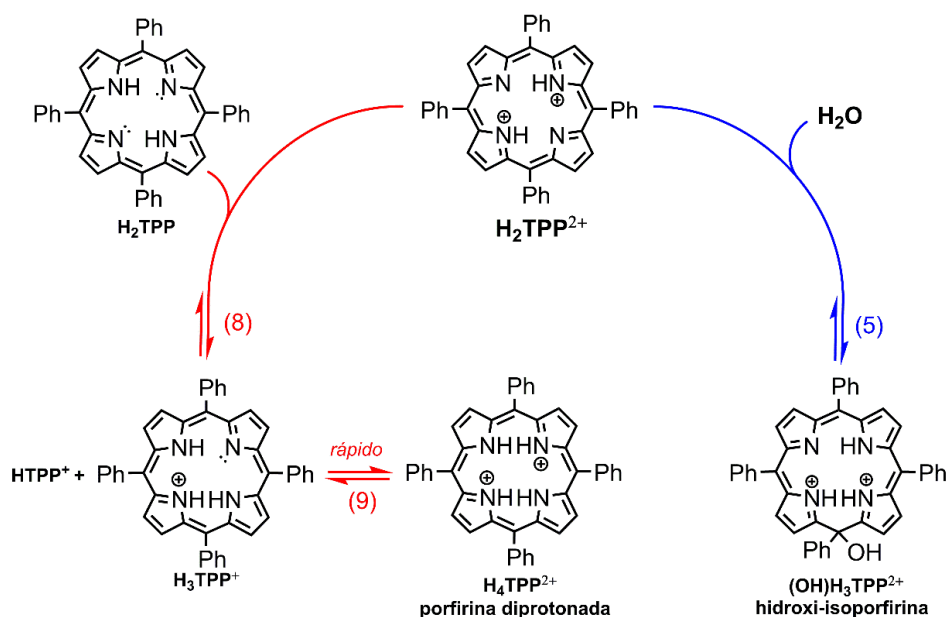


**Figura 26.** Voltamperogramas normalizados ( $i_p/v^{1/2}$ ) de  $H_2TPP$   $0.5 \text{ mmol L}^{-1}$  en  $Bu_4NClO_4$   $0.1 \text{ mol L}^{-1}/PhCN$  a  $25^\circ\text{C}$  a las diferentes velocidades de barrido de  $0.01$  a  $5.0 \text{ Vs}^{-1}$ .

Para explicar la formación de especies diprotonadas a partir  $H_2TPP^{2+}$  se propone que el dicatión, debido a su carácter ácido, puede donar un protón a la  $H_2TPP$  que difunde del seno de la disolución a las cercanías del electrodo<sup>77</sup>, reacción 8, generando porfirina monoprotonada,  $H_3TPP^+$ , y la base conjugada del dicatión,  $H TPP^+$ . Es bien conocido que las especies monoprotonadas de porfirina no son estables<sup>28,30</sup>, por lo que rápidamente dismutan, para formar porfirina diprotonada y porfirina base libre, reacción 9.

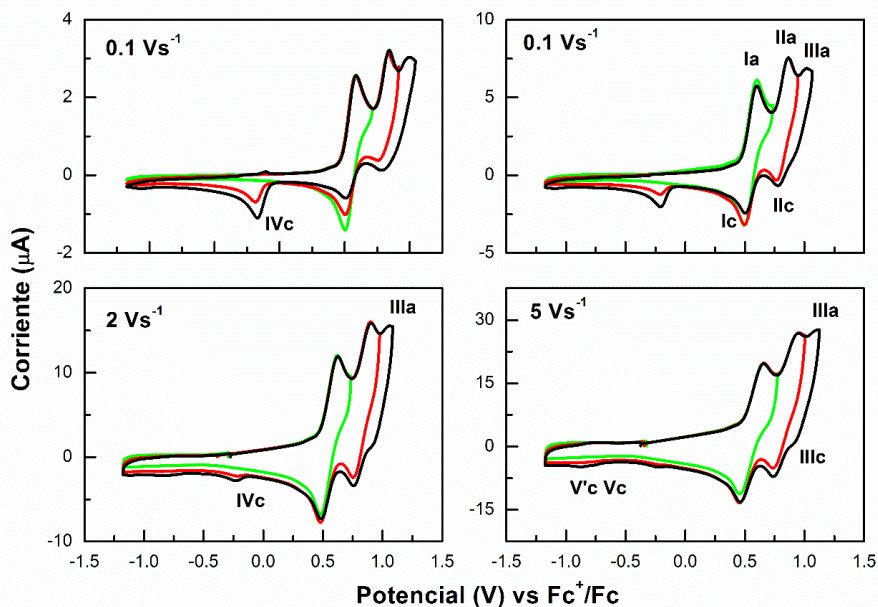


Como se describió previamente, la formación de la hidroxi-isoporfirina surge del ataque nucleofílico del agua a la especie dicatión  $H_2TPP^{2+}$ , reacción 5. Considerando que la formación de especies diprotonadas  $H_4TPP^{2+}$  proviene de los equilibrios 8 y 9, cuando parte del dicatión  $H_2TPP^{2+}$  se consume en la reacción con  $H_2O$ , reacción 5, el equilibrio de las reacciones 8 y 9 se desplaza hacia los reactantes, con la consecuente disminución de la concentración de especies diprotonadas, responsables de los procesos  $V_c/V_a$  y  $V'_c/V'_a$ . Esto se puede visualizar mejor en el esquema 2 que se muestra a continuación:



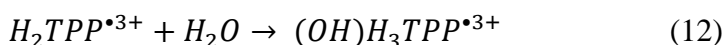
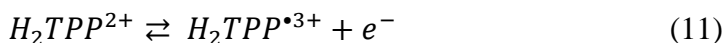
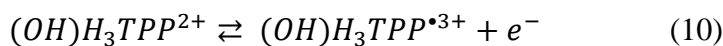
**Esquema 2.** Competencia en la reacción de porfirina dicación  $H_2TPP^{2+}$  hacia la formación de hidroxi-isoporfirina (5) o porfirina diprotonada (8-9).

Otro aspecto importante en el análisis del comportamiento anódico de  $H_2TPP$  es el estudio del pico III<sub>a</sub> (Fig. 24). Según Hinman y col.<sup>18</sup>, este proceso es consecuencia de la oxidación monoelectrónica de la isoporfirina para generar una isoporfirina radical dicación (*meso-X*) $ZnTPP^{2+}$ , donde X representa al nucleófilo. Con el propósito de profundizar en el entendimiento de los procesos que tienen lugar en el tercer pico de oxidación, se analizó la dependencia de la velocidad de barrido en voltamperogramas con potencial de inversión pasando el pico III<sub>a</sub> (Fig. 27). Debido a la dificultad que se tiene con la corriente capacitiva a bajas concentraciones de porfirina y a la dificultad de restar el medio de PhCN y  $Bu_4NClO_4$  de los voltamperogramas, el estudio del tercer pico de oxidación III<sub>a</sub> se realizó con un electrodo de carbón vítreo de diámetro de 1 mm como electrodo de trabajo y una concentración de  $2.0 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $H_2TPP$ .

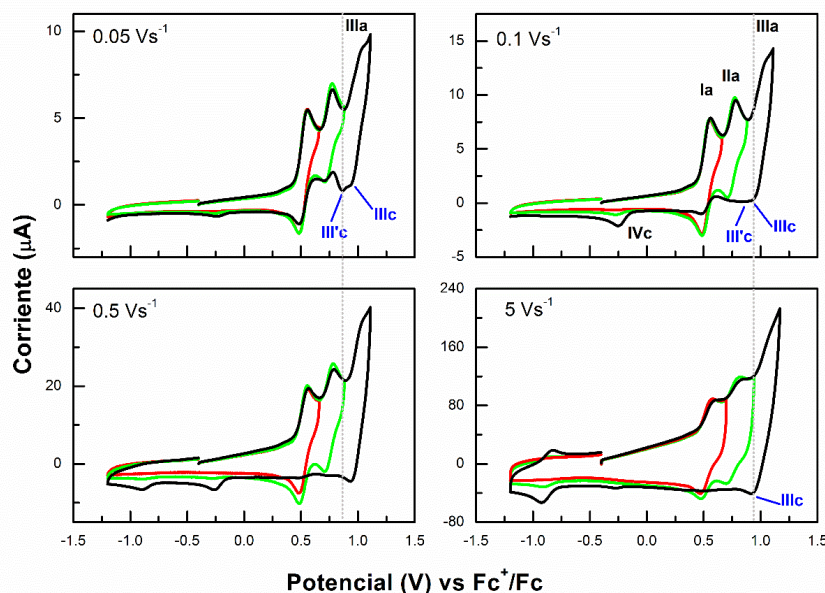


**Figura 27.** Voltamperogramas a condiciones normales de  $2.0 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{TPP}$  en  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$   $0.1 \text{ mol L}^{-1}/\text{PhCN}$  a  $25^\circ\text{C}$  registrados a diferentes velocidades de barrido con electrodo de carbón vítreo de  $\phi=1 \text{ mm}$

En la Fig. 27 se observa que el pico  $\text{IV}_c$ , correspondiente a la reducción de isoporfirina, disminuye con el incremento en la velocidad de barrido, hasta que a  $5 \text{ Vs}^{-1}$  prácticamente desaparece. Teniendo en cuenta que de acuerdo con Hinman y col. el tercer proceso está asociado a la oxidación monoeléctrica de la isoporfirina (reacción 10), debería esperarse que cuando el proceso  $\text{IV}_c$  está ausente, tampoco debería aparecer el tercer proceso de oxidación  $\text{III}_a/\text{III}_c$ , dado que esto no ocurre, se puede entonces inferir que el proceso  $\text{III}_a/\text{III}_c$  no solo se relaciona a la oxidación de la isoporfirina, sino también a la oxidación de algo más, posiblemente a la oxidación de la porfirina dicatión hacia porfirina radical tricatión, reacción 11. El incremento en la corriente del pico  $\text{IV}_c$ , observado cuando el barrido de potencial se invierte pasando el tercer proceso de oxidación, podría también apoyar la existencia del proceso redox de la reacción 11, esto debido a que la especie tricatión radical, dada su alta electrofilicidad, puede también experimentar el ataque nucleofílico del agua, con la generación de hidroxi-isoporfirina, reacción 12.



Un estudio voltamperométrico similar al de la Fig.27, pero realizado en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, permitió definir mejor los procesos que tienen lugar en la región del pico III<sub>a</sub> y apoyar la existencia de dos procesos rédox traslapados en potenciales muy cercanos. Esto se puede observar claramente en los voltamperogramas registrados a 0.05 Vs<sup>-1</sup> en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Fig. 28), donde en el barrido catódico se definen bien dos procesos de reducción, III<sub>c</sub> y III'<sub>c</sub>; también, en la curva a 5 Vs<sup>-1</sup>, es más evidente el hecho de que cuando la formación de isoporfirina está desacoplada, un tercer proceso aún está presente.

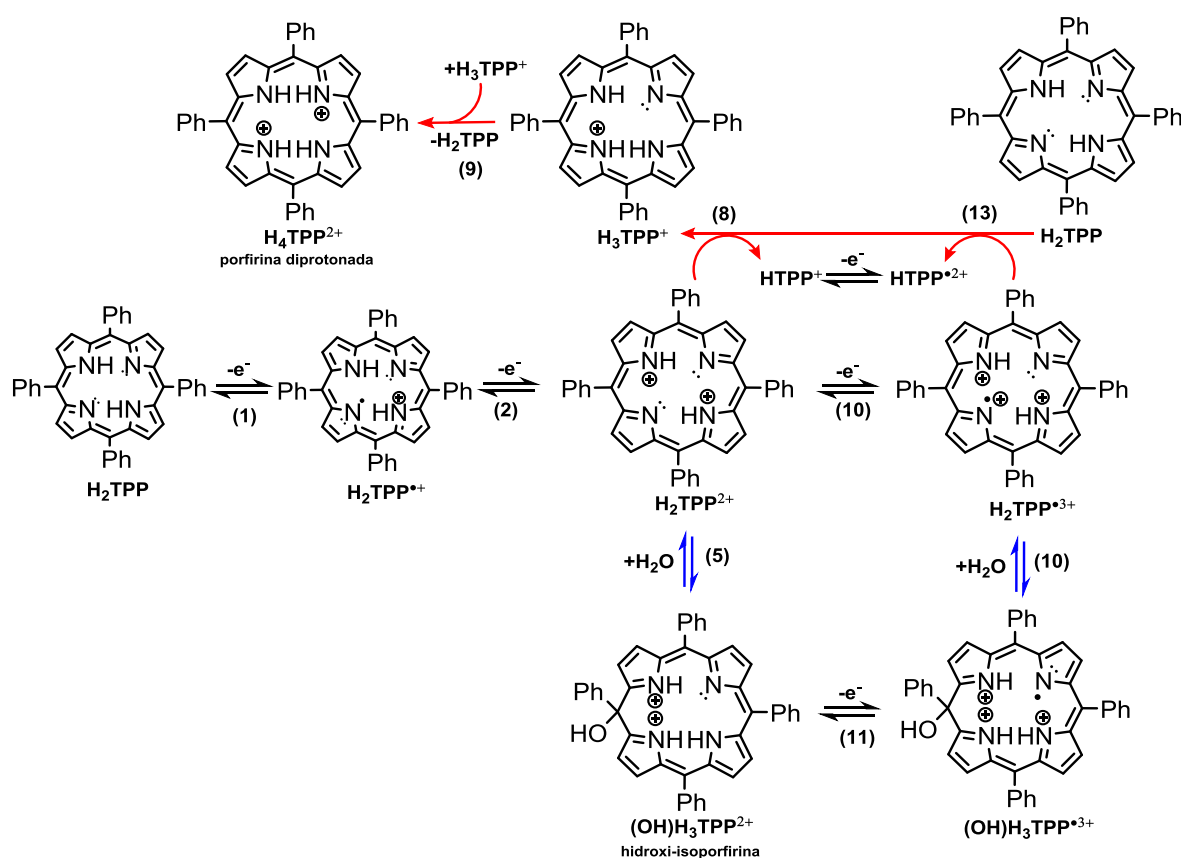


**Figura 28.** Voltamperogramas a diferentes velocidades de barrido de 0.25 mmol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>TPP en Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> 0.1 mol L<sup>-1</sup>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a -5°C.

En la Fig. 25a se observa también que al invertir el potencial pasando el pico III<sub>a</sub>, los procesos debidos a la reducción de porfirina diprotonada incrementan. Esto podría atribuirse a que la porfirina tricatió radical, H<sub>2</sub>TPP<sup>•3+</sup>, formada al potencial del pico III<sub>a</sub>, es más ácida que la dicatió H<sub>2</sub>TPP<sup>2+</sup>, por lo que podría también participar en un equilibrio ácido base similar al propuesto para la porfirina dicatió (reacción 8). Es posible que las especies HTPP<sup>+</sup> y HTPP<sup>•2+</sup>, provenientes de los equilibrios ácido-base 8 y 13, debido a su menor grado de protonación, se oxiden al mismo potencial que su correspondiente ácido conjugado.



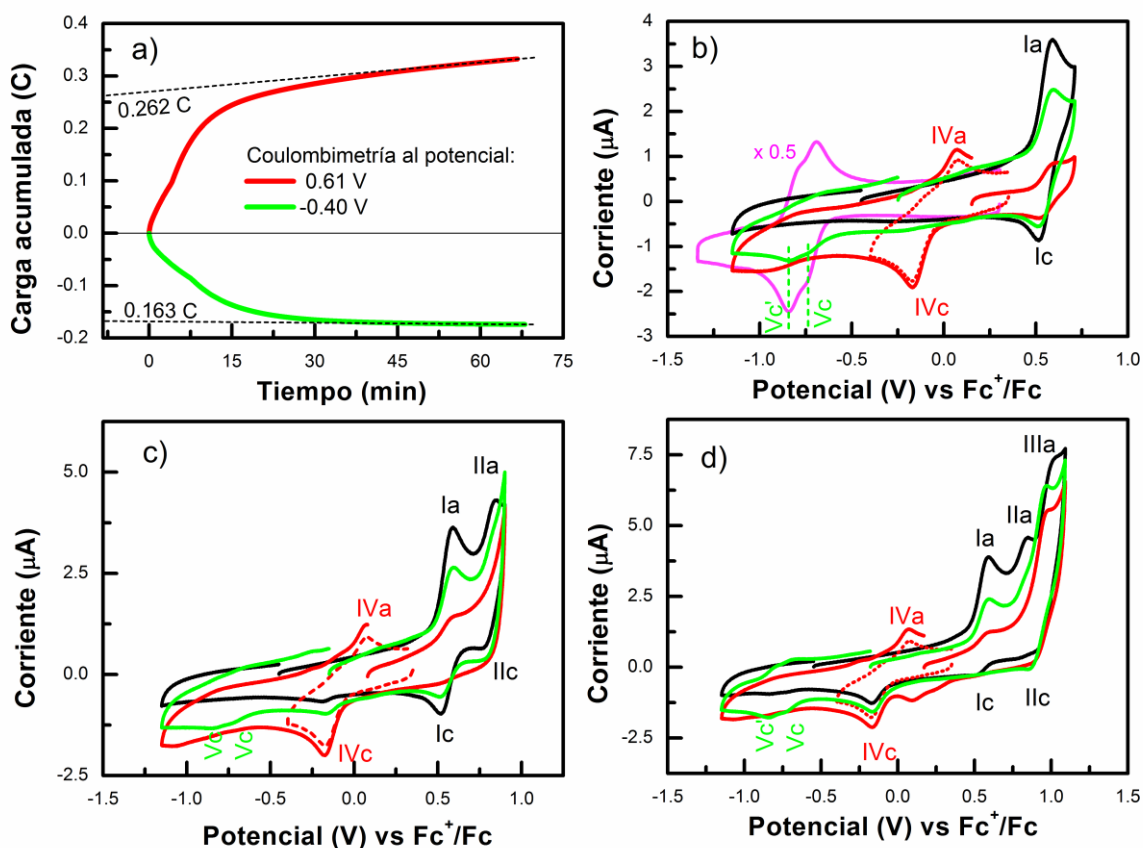
Teniendo en consideración el análisis realizado a partir de las curvas voltamperométricas, en el esquema 3, se resumen los caminos de reacción propuestos para la oxidación electroquímica de  $H_2TPP$  en benzonitrilo. Lo más importante a destacar son los distintos productos electroactivos que se producen: en condiciones *ultra-anhídras* y/o altas velocidades, se favorece la formación de porfirinas diprotonadas,  $H_4TPP^{2+}$ ; mientras que en condiciones *anhídras normales* y bajas velocidades de barrido, debido a la cantidad residual de agua en el disolvente se obtiene la formación de hidroxi-isoporfirina.



**Esquema 3.** Mecanismo parcial propuesto para explicar el comportamiento voltamperométrico de oxidación de la  $H_2TPP$  en  $PhCN/Bu_4NClO_4$   $0.1 \text{ mol L}^{-1}$

### 5.1.2 Caracterización por coulombimetría a potencial controlado.

Con el propósito de obtener mayor comprensión de las reacciones químicas acopladas a la formación del radical catión, se realizó una coulombimetría fijando el potencial 50 mV más positivo del pico I<sub>a</sub>, 0.61 V. El gráfico de carga vs tiempo (curva roja Fig. 29a) muestra que el proceso parece no estabilizarse por completo luego de 60 minutos, pero mantiene una pendiente constante que permite extrapolar la carga consumida (como se muestra en las líneas punteadas, Fig. 29a). La carga experimental total ( $Q$ ) y el número de electrones transferidos ( $n$ ) se relacionan por la ley de Faraday,  $Q = nFN_0$ , en donde  $N_0$  corresponde al número de moles de la especie electroactiva y  $F$  es la constante de Faraday ( $96458 \text{ Cmol}^{-1}$ ).



**Figura 29.** (a) Curvas carga vs tiempo para experimentos de coulombimetría de H<sub>2</sub>TPP 0.25 mol L<sup>-1</sup> en PhCN/Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> 0.1 mol L<sup>-1</sup>; voltamperogramas con inversión de potencial en el pico I<sub>a</sub> (b), II<sub>a</sub> (c) y III<sub>a</sub> (d). Antes de la electrólisis (curva negra), después de la coulombimetría: 0.61 V (curva roja) y -0.40 V (verde). En (b) se inserta el voltamperogramas de H<sub>2</sub>TPP + 2 eq. HClO<sub>4</sub> (rosa) para comparación con los procesos V<sub>c</sub> y V<sub>c</sub>'.

Para la coulombimetría al potencial de 0.61 V, se obtiene una carga total de 0.262 C, que corresponde a la transferencia de aproximadamente 1 electrón por molécula de porfirina (ver Tabla 3), siendo congruente con la formación del radical catión  $H_2TPP^{•+}$  (reacción 1) en el pico  $I_a$ . Los voltamperogramas de la Fig. 29b (curva roja) muestran que al final de la electrooxidación queda aún un remanente de  $H_2TPP$ , pico  $I_a$ . Asumiendo que la mayor parte de la porfirina se transformó a radical catión  $H_2TPP^{•+}$ , debería entonces esperarse que en un barrido catódico se observe la reducción del radical catión a la porfirina neutra (pico  $I_c$ ). Sin embargo, el hecho que este pico no esté presente (en la Fig. 29b se observa el pico catódico de la reducción del radical catión, sin embargo, esto se debe al remanente de  $H_2TPP$  en la solución) y se observen los picos  $III_a$  y  $IV_c$ , característicos de la formación de isoporfirinas sugiere que en los tiempos de la coulombimetría, aproximadamente 1 h, el radical catión se consume en reacciones químicas que conducen a la formación de la hidroxí-isoporfirina.

**Tabla 3.** Resultados de la coulombimetría oxidativa y reductiva para  $H_2TPP$  en  $PhCN/Bu_4NClO_4$

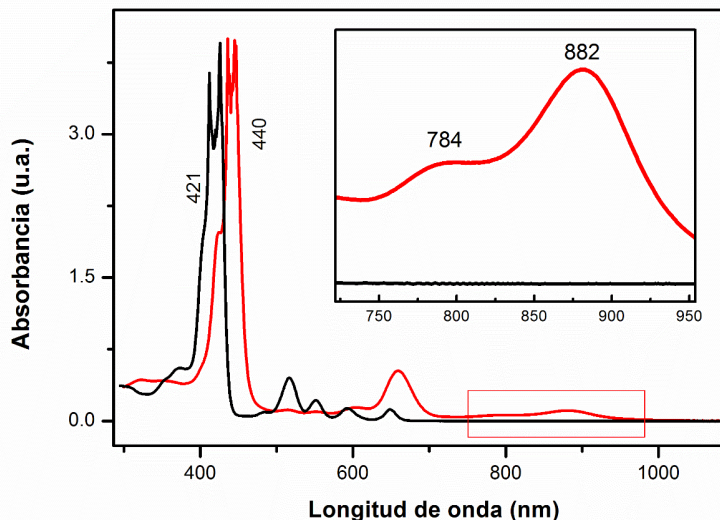
$E_{ap}$ (V)	Carga (C) <sup>1</sup>	n ( $e^-$ )	% de Q recuperada <sup>2</sup>
0.61	0.262	1.06	-
-0.40	0.163	0.66	62 %

<sup>1</sup> para  $2.5 \times 10^{-6}$  mol

<sup>2</sup> respecto a la primera electrólisis

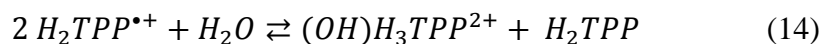
La disolución obtenida después de la electrooxidación se caracterizó por espectroscopía UV-Vis. La Fig. 30 (curva roja) muestra distintos cambios: i) la banda Soret se desplaza batocrómicamente 19 nm con respecto al espectro de la disolución de  $H_2TPP$  inicial (curva negra), ii) el incremento en intensidad de la banda Q-I, iii) la desaparición de las otras bandas Q y iv) la aparición de nuevas bandas en el IR-cercano a 784 y 882 nm. La presencia de las bandas en el IR-cercano han sido relacionada por diversos autores a la presencia de isoporfirinas<sup>5,13,18,38,78</sup>; de tal forma que el espectro UV-Vis es también consistente con la formación de la isoporfirina, en específico la hidroxí-isoporfirina,  $(OH)H_3TPP^{2+}$ , como la responsable de los picos  $IV_c$  y  $III_a$ .





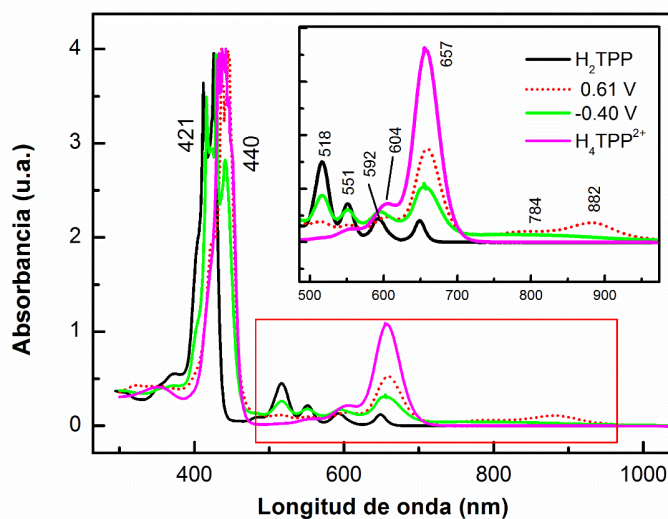
**Figura 30.** Espectros UV-Vis para la  $H_2TPP$  en  $PhCN/Bu_4NClO_4$   $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  antes (curva negra) y después de la electrooxidación a  $0.61 \text{ V}$  (curva roja). Inseto: bandas relacionadas a la hidroxisoporfirina.

Los resultados de coulombimetría, que ponen en evidencia la formación de hidroxisoporfirina a partir del radical catión  $H_2TPP^{\bullet+}$ , parecerían inconsistentes con la caracterización voltamperométrica que se describió en la *sección 5.1.1*, en donde se demostró que la formación de la hidroxisoporfirina tiene lugar vía el ataque nucleofílico del agua a la porfirina dicatión  $H_2TPP^{2+}$ . Es evidente entonces, que, en escalas de tiempo largas, debe existir otro camino de reacción que conduzca también a la formación de la hidroxisoporfirina. H. Shine y *col.*<sup>52</sup> han descrito la formación de isoporfirinas a partir de especies radical catión de porfirinas metaladas a través de una reacción de dismutación del radical catión, que es favorecida por la presencia del nucleófilo. En analogía con el mecanismo de Shine y *col.*<sup>52</sup>, la formación de isoporfirinas durante la coulombimetría en el primer proceso de oxidación puede explicarse a través de la reacción 14. La regeneración de  $H_2TPP$  en la dismutación de  $H_2TPP^{\bullet+}$ , es consistente con la observación del pico  $I_a$  después que se ha consumido la cantidad de carga correspondiente a la transferencia de un electrón.



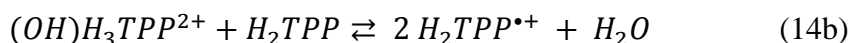
Con el fin de caracterizar el proceso de reducción de la hidroxí-isoporfirina electrogenerada, pico  $IV_c$ , la disolución electrooxidada se sometió a un segundo proceso de coulombimetría aplicando un potencial de  $-0.40$  V. La curva carga vs tiempo (Fig. 29a, curva verde) muestra que después de 30 min la carga se mantiene prácticamente constante en  $0.163$  C, que equivale a un 62% de la carga consumida durante la oxidación. En el barrido catódico luego de esta coulombimetría reductiva (Fig. 29b) muestra que el pico de reducción de isoporfirina  $IV_c$  desaparece y se definen los procesos  $V_c/V_a$  y  $V'_c/V'_a$ , atribuidos a la reducción de especies protonadas de porfirina  $H_4TPP^{2+}$  (curva rosa, Fig. 29b). A partir de los barridos anódicos de la Fig. 29b-d es evidente que el proceso  $IV_a$  no aparece, y que la corriente del pico  $I_a$  incrementa, lo que indica regeneración de  $H_2TPP$ .

Los cambios espectrales en la disolución electroreducida (curva verde, Fig. 31) son también consistentes con el comportamiento voltamperométrico, ya que se observa la desaparición de las bandas en 784 y 882 nm atribuidas a isoporfirinas, y el aumento en la absorción de las bandas Q-IV en 517 nm y banda Soret en 421 nm, características de  $H_2TPP$ . Por otra parte, también es evidente que la banda Q-I en 657 nm disminuye, pero no recupera la altura de la disolución original (curva negra), y la banda Soret en 440 nm aún está presente, siendo estas dos últimas bandas, características del espectro UV-Vis de especies diprotonadas  $H_4TPP^{2+}$  (curva rosa, Fig. 31).



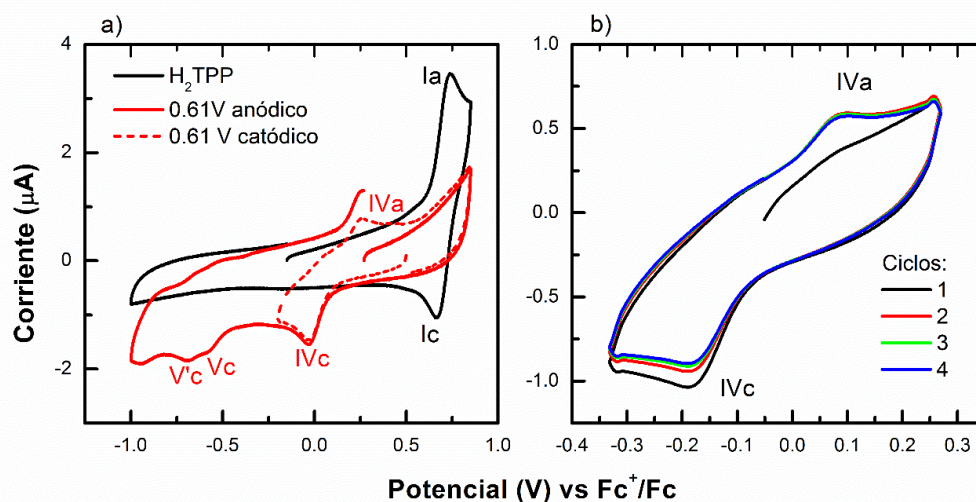
**Figura 31.** Espectros UV-Vis para la disolución electroreducida a  $-0.40$  V (verde). Para comparación se insertan los espectros de  $H_2TPP$  electrooxidada a  $0.61$  V (punteada roja),  $H_2TPP$  (negra) y  $H_4TPP^{2+}$  (rosa).

El aumento en las señales características de  $H_2TPP$  y la ausencia del pico  $IV_a$  en la disolución electroreducida son indicativos de que la reducción de hidroxí-isoporfirina  $(OH)H_3TPP^{2+}$  conduce a la regeneración del material de partida posiblemente a través de algún intermediario que es el que genera el pico  $IV_a$ . Los voltamperogramas de la disolución electrooxidada conteniendo hidroxí-isoporfirina (Fig.32a) permiten evidenciar, que, en escalas de tiempo cortas, la reducción de  $(OH)H_3TPP^{2+}$  no conduce a regeneración de  $H_2TPP$ , esto se puede afirmar al observar que cuando el barrido de potencial se invierte pasando el pico  $IV_c$ , durante el barrido en dirección anódica aparece el pico  $IV_a$ , pero no hay incremento en la señal  $I_a$  debida a la oxidación de  $H_2TPP$  (Fig. 32a). Estos resultados están de acuerdo con las investigaciones de Hinman y *col.*<sup>18</sup>, que describen la existencia de dos mecanismos de reducción de isoporfirinas, que tienen lugar dependiendo de la velocidad de barrido. Tomando como referencia el trabajo de Hinman se puede entonces proponer que en la escala de tiempo de la coulombimetría tiene lugar la reacción de *comproporciónación* entre la hidroxí-isoporfirina y la  $H_2TPP$ , es decir, el inverso de la reacción 14 (14b), en donde la fuerza motriz que desplaza el equilibrio de la reacción hacia la izquierda es la transformación (reducción) de  $H_2TPP^{*+}$  a  $H_2TPP$  que tiene lugar debido a la imposición del potencial en -0.4 V. Los espectros EPR realizados 3 horas después de la electrooxidación de  $H_2TPP$  a 0.61 V (Fig. 33) apoyan la existencia del equilibrio químico de la reacción 14, ya que se observa una señal que indica la presencia de una especie paramagnética que sería el radical catión,  $H_2TPP^{*+}$ , la baja intensidad de la señal muestra que en ausencia de la aplicación del potencial en -0.4 V, la reacción está básicamente desplazada a la derecha. Resumiendo, en escalas de tiempo largas, la reducción de la  $(OH)H_3TPP^{2+}$  procede por un mecanismo EC, correspondiente al inverso de las reacciones 14 y 1 (14b y 1b).



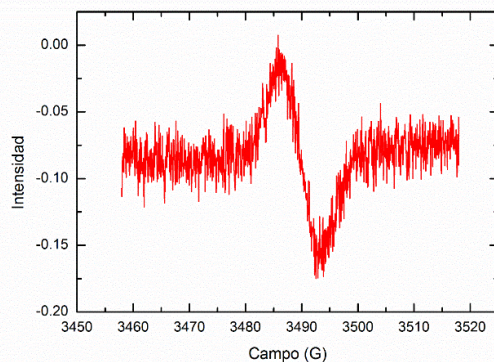
Este esquema de reacción no involucra algún intermediario que pudiese oxidarse en el pico  $IV_a$ , lo que demuestra que, en escalas de tiempo de la voltamperometría, la reducción de la

$(OH)H_3TPP^{2+}$  sigue un camino de reacción diferente, que no conduce a la regeneración de la porfirina inicial.



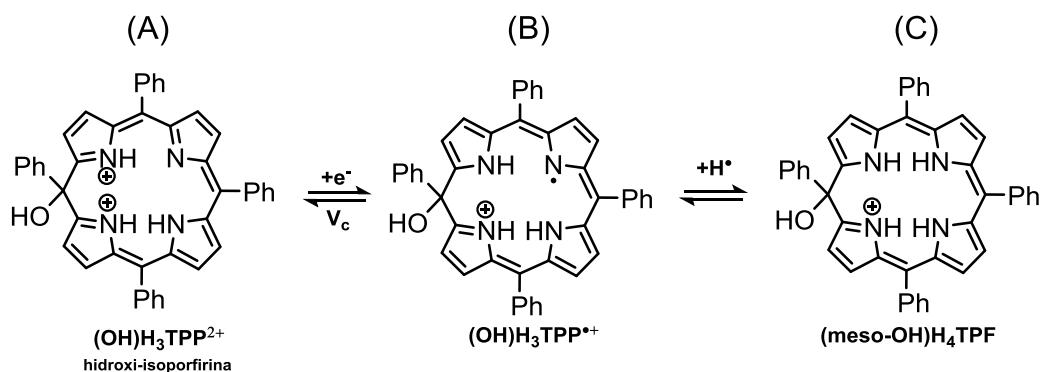
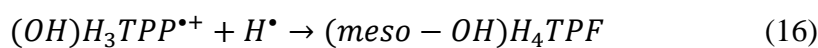
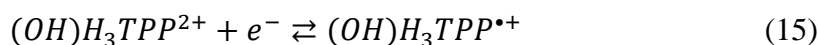
**Figura 32.** Voltamperogramas para: a) una disolución de  $H_2TPP$   $0.25 \text{ mmol L}^{-1}$  en  $PhCN/Bu_4NClO_4$   $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ , evidenciando que no hay regeneración de la  $H_2TPP$  cuando el barrido se invierte posterior a la reducción de la isoporfirina y b) la disolución electrooxidada a  $0.61 \text{ V}$ .

Por otra parte, los voltamperogramas cíclicos de la Fig. 32b, ponen en evidencia que el pico  $IV_a$  es consecuencia del proceso  $IV_c$ , nótese que, en el barrido inicial en dirección positiva, el pico  $IV_a$  no está presente, sin embargo, a partir del segundo ciclo, cuando previamente a tenido lugar la reducción de la isoporfirina en el pico  $IV_c$ , el pico  $IV_a$  aparece. Cuando se analizan los valores de  $i_c/i_a$  y  $\Delta E_p$ , es evidente que el proceso no es reversible, ya que  $\Delta E_p = 0.272 \text{ V}$  y  $i_c/i_a < 1$ , lo que indica que la existencia de alguna reacción química acoplada que genera la especie que se oxida en  $IV_a$ .



**Figura 33.** Espectro de EPR de la solución de  $H_2TPP$  en  $PhCN$  electrooxidada a  $0.61 \text{ V}$  en  $PhCN/Bu_4NClO_4$   $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  (3h después de electrooxidar). Banda X,  $\nu = 9.784331 \text{ GHz}$

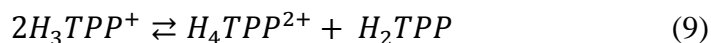
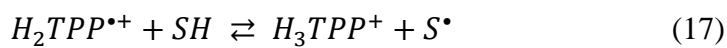
En los espectros UV-Vis registrados durante un barrido voltamperométrico que se mostrarán más adelante se observa la presencia de una banda en 755 nm que se relaciona a la formación de florinas<sup>35,45</sup>. A la vez, las características del pico IV<sub>a</sub> (forma y valor de potencial), presentan gran similitud con las observadas para la oxidación de especies de florina.<sup>35</sup> Esto nos lleva a plantear un mecanismo de transferencia electrónica lenta con una transferencia de átomo de hidrógeno, como se indica en las reacciones 15 y 16 y esquema 4, en donde la aceptación global de 2e<sup>-</sup> por el macrociclo porfirínico, convierte la hidroxisoporfirina (A) a hidroxiflorina (C). La existencia de reacciones de transferencia de átomos de hidrógeno a especies radical catión conteniendo átomos de nitrógeno ha sido bien documentada para diferentes tipos de radicales orgánicos, en donde se plantea que alguna de las especies presentes en el medio (p.ej. el disolvente) pueden actuar como donadores de átomos de hidrógeno.<sup>42,44,79</sup> Es importante aclarar que la florina (*meso*-OH)H<sub>4</sub>TPF, en este caso corresponde a una florina neutra.



**Esquema 4.** Propuesta mecanística para la reducción de (OH)H<sub>3</sub>TPP<sup>2+</sup> en escala de tiempo de un experimento voltamperométrico.

Otro punto importante por clarificar es la presencia de los procesos de reducción de especies protonadas que se observan después de la electroreducción de isoporfirina al potencial de -0.40 V (curva verde, Fig. 29). Puesto que el mecanismo propuesto para la reducción de la hidroxisoporfirina, reacciones 14b y 1b, no involucra la formación de especies protonadas, se puede pensar que estas especies se formaron desde la aplicación del

primer potencial en 0.61 V. Es posible que la corriente capacitiva que se observa en la región entre -0.4 y -1.0 V en los voltamperogramas de la solución electrooxidada esté ocultando los procesos relacionados a la porfirina diprotonada ( $V_c$  y  $V'_c$ ), de tal forma que cuando el pico  $IV_c$  desaparece a causa de la electroreducción en -0.4 V, la corriente capacitiva disminuye, haciendo evidente la existencia de los procesos de porfirinas diprotonadas. Esto se puede sustentar también con base en los espectros UV-Vis para la solución electrooxidada, donde se observan características espectrales asociadas a la formación de especies protonadas; esto es: el desplazamiento al rojo de la banda Soret y el aumento de la banda Q-I. Por tanto, el camino de reacción que se propone para la formación de porfirinas diprotonadas,  $H_4TPP^{2+}$ , conlleva la sustracción de átomos de hidrógeno de alguna especie SH, aun no identificada, presente en el medio de reacción, tal como se describe en los trabajos de Le Mest y *col.*<sup>42</sup>, formando la porfirina monoprotonada que dismuta rápidamente a porfirina diprotonada y base libre, como se muestra en las reacciones 17 y 9.

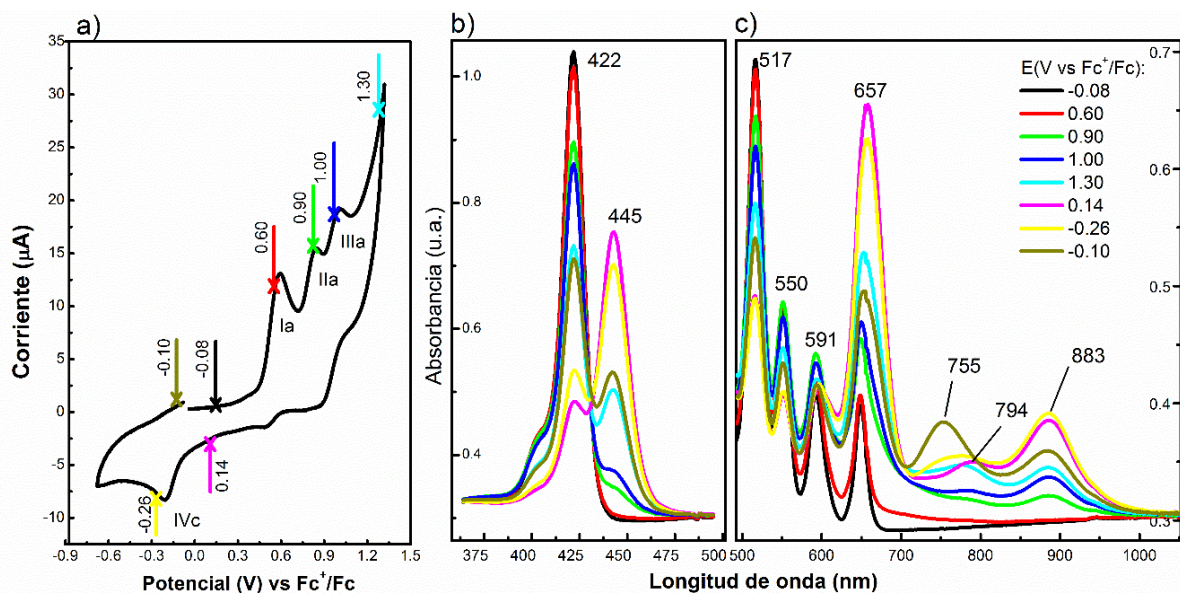


### 5.1.3 Caracterización espectroelectroquímica

En las secciones previas se muestra que a tiempos de la voltamperometría la isoporfirina se genera a partir del pico  $II_a$ , es decir, en donde se forma la porfirina dicación  $H_2TPP^{2+}$ ; mientras que a tiempos de coulombimetría, ocurre al potencial de la formación del radical catión  $H_2TPP^{*+}$  ( $I_a$ ). Para corroborar este comportamiento y apoyar los mecanismos propuestos, se realizaron experimentos de espectroelectroquímica para la  $H_2TPP$  en el medio de trabajo, registrando espectros UV-Vis durante barridos voltamperométricos y experimentos de coulombimetría a potencial controlado, Figs. 34 y 35-37, respectivamente.

Debido a que la absorptividad de la banda Soret (S) es muy intensa en comparación con las bandas Q, se trabajó a dos diferentes concentraciones: 0.02 mmol L<sup>-1</sup> para el estudio de la banda Soret y 0.25 mmol L<sup>-1</sup> para las bandas Q. En la Fig. 34, se muestran los espectros UV-

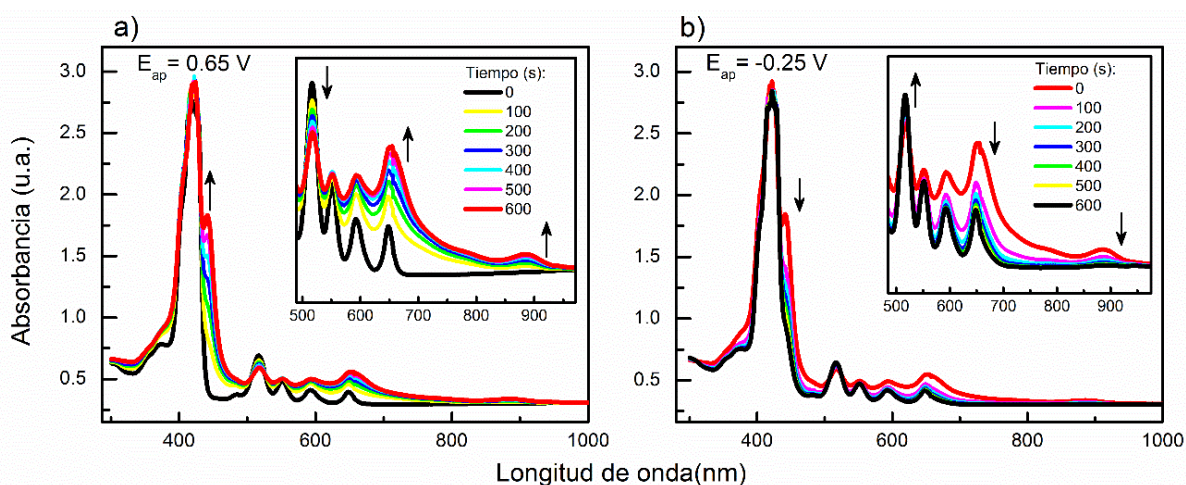
Vis registrados en el transcurso de un experimento de voltamperometría cíclica a  $0.01 \text{ Vs}^{-1}$ . Al potencial inicial de  $-0.08 \text{ V}$  se tiene el espectro típico de la porfirina con la banda S a  $422 \text{ nm}$  y las bandas Q a  $517, 550, 591$  y  $649 \text{ nm}$ , cuando el potencial incrementa a  $0.60 \text{ V}$ , que se encuentra antes del valor de pico máximo de  $I_a$ , no se observan señales características de la formación del radical catión  $\text{H}_2\text{TPP}^{+\cdot}$ , lo que podría atribuirse a que a este potencial, la cantidad de radical catión se generado es tan baja que no es posible detectarlo. Al aumentar el potencial a  $0.90 \text{ V}$  en donde se forma la porfirina dicatión  $\text{H}_2\text{TPP}^{2+}$ , se observa la disminución de la banda S a  $422 \text{ nm}$  y aparición de una nueva banda a  $445 \text{ nm}$  (desplazamiento al rojo de  $23 \text{ nm}$ ), además la banda a  $517 \text{ nm}$  (Q-IV) disminuye y las bandas  $591 \text{ nm}$  (Q-II) y  $649 \text{ nm}$  (Q-I) aumentan, también se observa la aparición de las bandas a  $794$  y  $883 \text{ nm}$ , relacionadas a la isoporfirina. Los cambios espectrales observados son congruentes con la ausencia de isoporfirina a partir del radical catión y formación de ésta a partir de la porfirina dicatión (pico  $\text{II}_a$ ) en tiempos de voltamperometría. Al potencial de  $1.0 \text{ V}$  (pico  $\text{III}_a$ ) se observa la tendencia de disminución de las bandas  $422$  y  $517 \text{ nm}$  y el aumento de las bandas  $445, 591$  y  $649 \text{ nm}$ , además las intensidades de las bandas a  $794$  y  $883 \text{ nm}$  siguen incrementando, que también es consistente con la observación de que la cantidad de isoporfirina formada aumenta cuando se alcanza el tercer proceso de oxidación (Figura 24, reacción 12)



**Figura 34.** Espectroelectroquímica de  $\text{H}_2\text{TPP}$  en PhCN. a) voltamperograma en capa delgada sobre malla de Pt a  $0.01 \text{ Vs}^{-1}$ , en donde se detallan los puntos donde se obtuvieron los espectros UV-Vis. Patrón espectral de las bandas durante el barrido cíclico: b) Soret ( $0.02 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{TPP}$ ) y c) Q ( $0.25 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{TPP}$ )

Durante el barrido inverso en dirección catódica, las bandas en 794 y 883 nm no desaparecen, ni aun cuando se aplica el potencial de  $-0.26\text{V}$  en donde se produce la reducción de la isoporfirina; sin embargo, es importante notar, la aparición de la banda en 755 nm, relacionada con especies de florina<sup>35,45</sup>, que parece incrementar a expensas de la banda de isoporfirina en 883 nm. Estos hallazgos son consistentes con el camino de reducción propuesto en las reacciones 15-16 y en el esquema 4.

En la Fig. 35 se muestran los espectros UV-Vis registrados durante una coulombimetría al potencial de formación del radical catión  $\text{H}_2\text{TPP}^{+\cdot}$  ( $0.65\text{ V}$ ,  $I_a$ ). Se puede observar, que desde los 100 segundos la absorbancia en la región de 700 a 900 nm incrementa, y a medida que transcurre el tiempo se definen las bandas a 791 y 885 nm; además, se observa el desplazamiento de la banda S, el incremento de las bandas Q-I y II y la disminución de la banda Q-IV. Estos resultados apoyan también que a tiempos más largos ( $>100\text{ s}$ ), la hidroxi-isoporfirina puede formarse a partir del radical catión vía dismutación en presencia de agua, reacción 14; que no se observa a tiempos cortos como en la voltamperometría.



**Figura 35.** Espectros de absorción UV-Vis registrados durante un experimento de coulombimetría en capa delgada con electrodo de malla de Pt para una disolución de  $\text{H}_2\text{TPP}$   $0.25\text{ mmol L}^{-1}$  en PhCN, con la aplicación de: a)  $0.65\text{ V}$ , b) seguido inmediatamente de la aplicación de un potencial de  $-0.25\text{ V}$ .

Inmediatamente después de la electrooxidación a  $0.65\text{ V}$ , se aplicó el potencial de electroreducción de  $-0.25\text{ V}$ , los espectros de la Fig. 35b muestran un patrón espectral



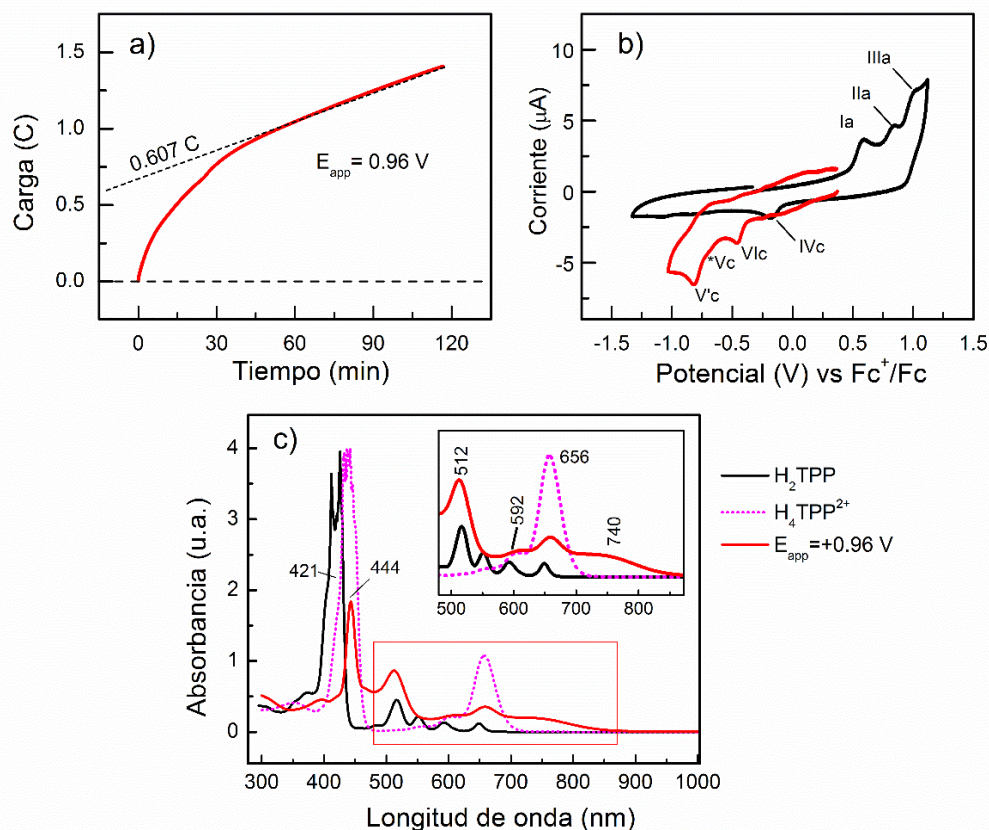
consistente con la regeneración de la porfirina inicial,  $H_2TPP$ , es decir: una disminución de las bandas Q-I en 653 nm y Q-IV en 516 nm, y la desaparición de las bandas S en 444 nm y bandas en el IR cercano en 780 y 885 nm. Así, el estudio espectroelectroquímico apoya la propuesta de dos mecanismos de reducción, uno que ocurre a tiempos largos con regeneración de  $H_2TPP$ , representado por las reacciones 14b y 1b, y el otro tiene lugar a tiempos cortos, reacciones 15-16.

#### 5.1.4. Coulombimetría al potencial del pico II<sub>a</sub> de $H_2TPP$

Para entender la reactividad de la especie dicatión,  $H_2TPP^{2+}$ , a tiempos largos de reacción se realizó la coulombimetría al potencial correspondiente al pico II<sub>a</sub>. En la Fig. 36 se muestran: a) gráficos de Q vs t durante la electrooxidación a 0.96 V, b) voltamperogramas cíclicos y c) espectros UV-Vis antes y después de la electrólisis.

En la Fig. 36a se muestra que en la electrooxidación a 0.96 V la carga no se estabiliza después de 120 min, sino que continúa incrementando lentamente, extrapolando se obtiene total de 0.607 C que corresponde a una transferencia electrónica de 2.4 e<sup>-</sup>. En los voltamperogramas cíclicos luego de la electrooxidación (Fig. 36b, curva roja) se muestra la aparición de nuevos picos en el barrido catódico a -0.46 V (pico VI<sub>c</sub>), -0.81 V (pico V'<sub>c</sub>) y -0.70 V (pico V<sub>c</sub>). Los picos a -0.81 y -0.70 V, como se dijo anteriormente, se deben a la reducción de la porfirina diprotonada,  $H_4TPP^{2+}$ , cabe resaltar que en experimentos de protonación de  $H_2TPP$  cuanto mayor es la concentración de ácido disponible para protonar a la porfirina los potenciales de los picos V<sub>c</sub> y V'<sub>c</sub> se hacen más similares y se desplazan a potenciales más positivos, esto último se observa en los voltamperogramas de la Fig. 36b. Los espectros UV-Vis (Fig. 36c) de la disolución electrooxidada de porfirina muestran notables cambios con respecto a la electrooxidación al pico I<sub>a</sub>, tales como la disminución en intensidad y el desplazamiento 22 nm hacia el rojo de la banda Soret, la aparición de las bandas anchas a 512 y 740 nm, y además la presencia de una nueva banda a 656 nm. La disminución en la intensidad de la banda Soret es un indicativo de la disminución en el grado de conjugación de la porfirina inicial. En el estudio de C. Mwakwari<sup>5</sup> se presentan los espectros de absorción de los *a,c-bilidienos* coincidiendo perfectamente la longitud de onda de las bandas a 444 nm y 512 nm. Sin embargo, la intensidad de la banda 444 nm se encuentra en mayor proporción en nuestro experimento. Todo esto nos lleva a plantear que

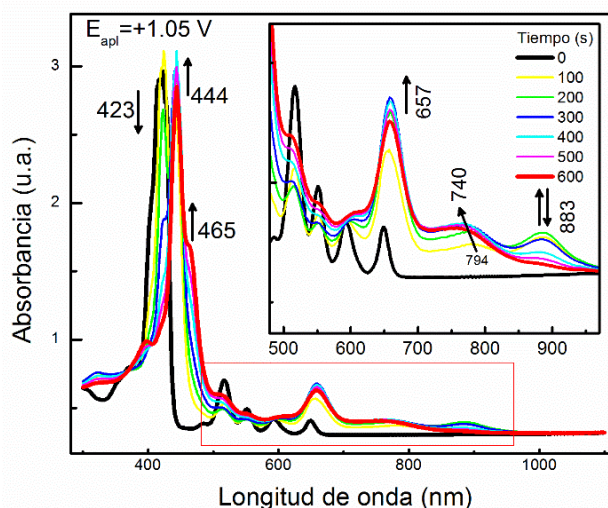
durante la electrólisis parte de la porfirina perdió su conjugación por la apertura del anillo porfirínico. Por otra parte, la mayor intensidad de la banda 444 nm respecto a la banda a 512 nm y la presencia de la banda a 656 nm indican la presencia de la porfirina diprotonada,  $H_4TPP^{2+}$ , que también es consistente con la presencia de los picos  $V_c$  y  $V'_c$ .



**Figura 36.** Coulombimetría de  $H_2TPP$  en  $PhCN/Bu_4NClO_4$   $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ : a) curvas de carga vs tiempo, b) voltamperogramas cíclicos y c) espectros UV-Vis. Curva negra ( $H_2TPP$  base libre), curva rosa ( $H_4TPP^{2+}$ ), curva roja (electrooxidada a  $0.96 \text{ V}$ ), curva verde (electroreducida a  $-0.63 \text{ V}$ ) y curva azul (electroreducida a  $-1.13 \text{ V}$ ).

Para monitorear la formación de la porfirina dicatión *in-situ*, se realizó la recolección de espectros UV-Vis en un experimento de coulombimetría al potencial del pico  $II_a$  como se muestra en la Fig. 37. Se observa que durante los 200 s iniciales la banda Soret se desplaza a  $444 \text{ nm}$ , aparecen las bandas a  $794$  y  $883 \text{ nm}$  que están relacionadas a la formación de hidroxí-isoporfirinas (*ver sección 5.1.2*) y también aparecen las bandas a  $657 \text{ nm}$  que se refieren a la porfirina diprotonada. A partir de los  $400 \text{ s}$  empiezan a decrecer las bandas de la isoporfirinas y la aparición de las bandas a  $465$  y  $740 \text{ nm}$ , estas dos últimas bandas

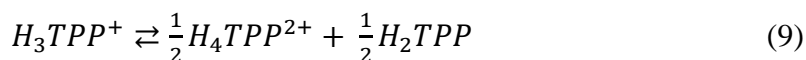
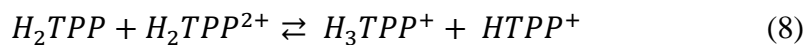
pueden ser comparadas con el espectro de la florina catión,  $H_4TPFH^+$ , como se describe en el trabajo de H. Castro<sup>35</sup>.



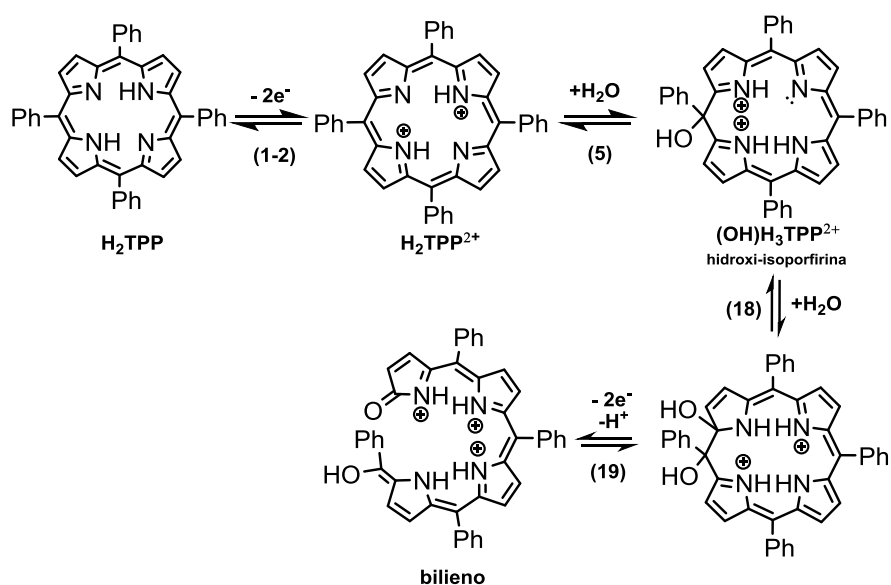
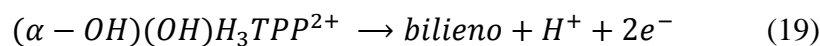
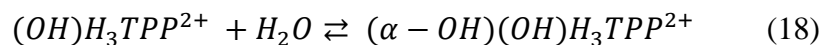
**Figura 37.** Espectros de absorción UV-Vis registrados durante un experimento de coulombimetría en capa delgada con electrodo de malla de Pt para una disolución de  $H_2TPP$   $0.25$   $mmol$   $L^{-1}$  en PhCN, con la aplicación de  $0.96$  V.

Por lo tanto, con todas estas observaciones podemos deducir que los productos de la electrooxidación en el potencial del segundo proceso de oxidación, son: i) porfirina diprotonada debido al desplazamiento de la banda Soret a  $444$  nm y la aparición de la banda a  $657$  nm y los picos  $V_c$  y  $V'_c$  en los voltamperogramas de la disolución electrooxidada (Fig. 36b) y ii) especies tipo bilieno, formadas por un camino que involucra el ataque de una segunda molécula agua a la hidroxi-isoporfirina, seguido de oxidación y apertura del anillo. Una hipótesis mecanística se plantea en el esquema 5 y se resume en las reacciones 18 y 19, además de la presencia de porfirina diprotonada formada por la reacción 8 y 9.

i) Formación de porfirina diprotonada:



ii) Formación de especies tipo bilieno:



**Esquema 5.** Formación de *bilieno* a partir de la porfirina dicatión.

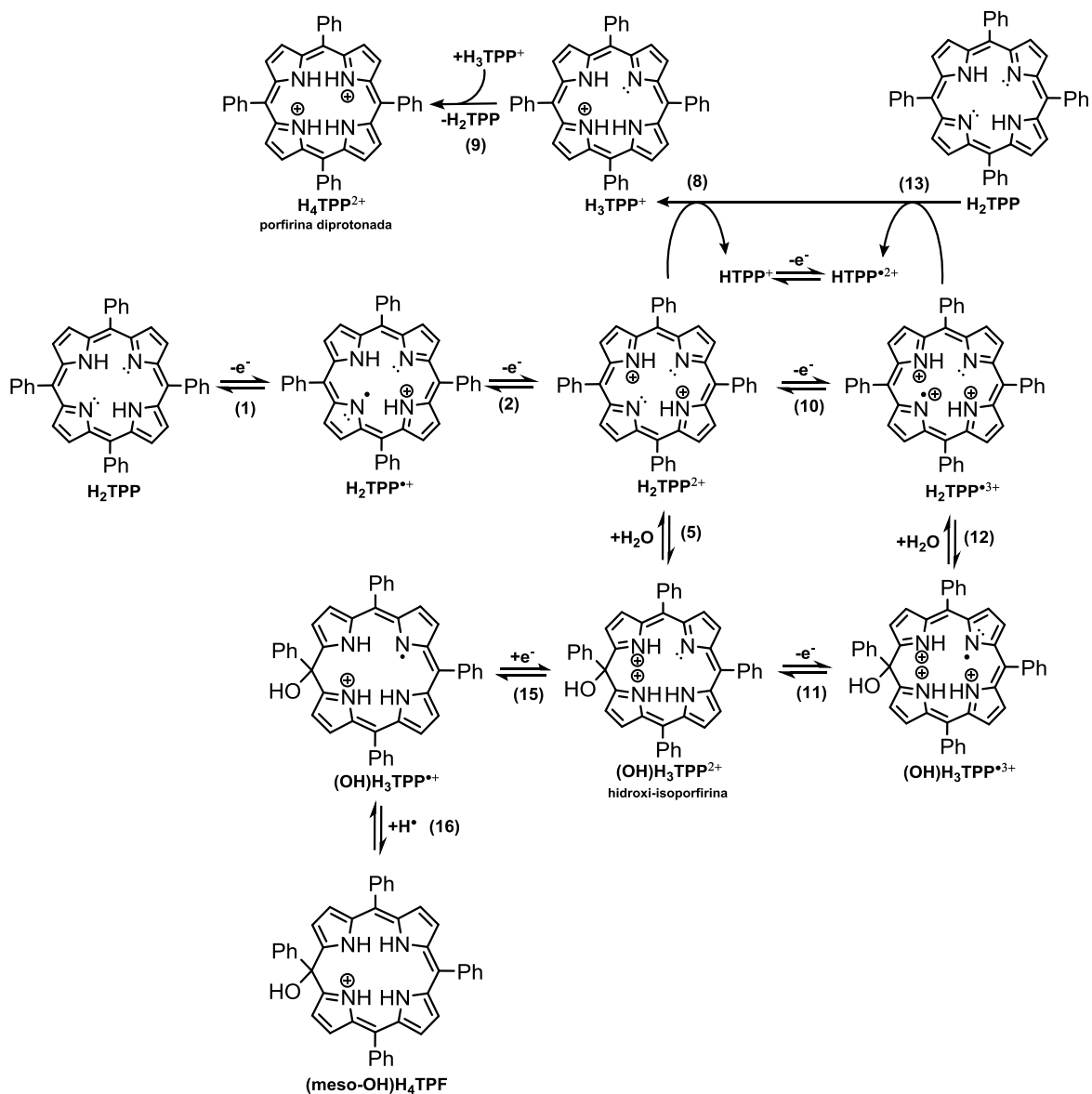
## 6. CONCLUSIONES

Este trabajo permitió entender y proponer mecanismos electroquímicos de la *meso*-tetrafenilporfirina en medio aprótico, mostrando el efecto del agua como nucleófilo en el ataque de las especies electrofílicas electrogeneradas,  $H_2TPP^{•+}$  y  $H_2TPP^{2+}$ .

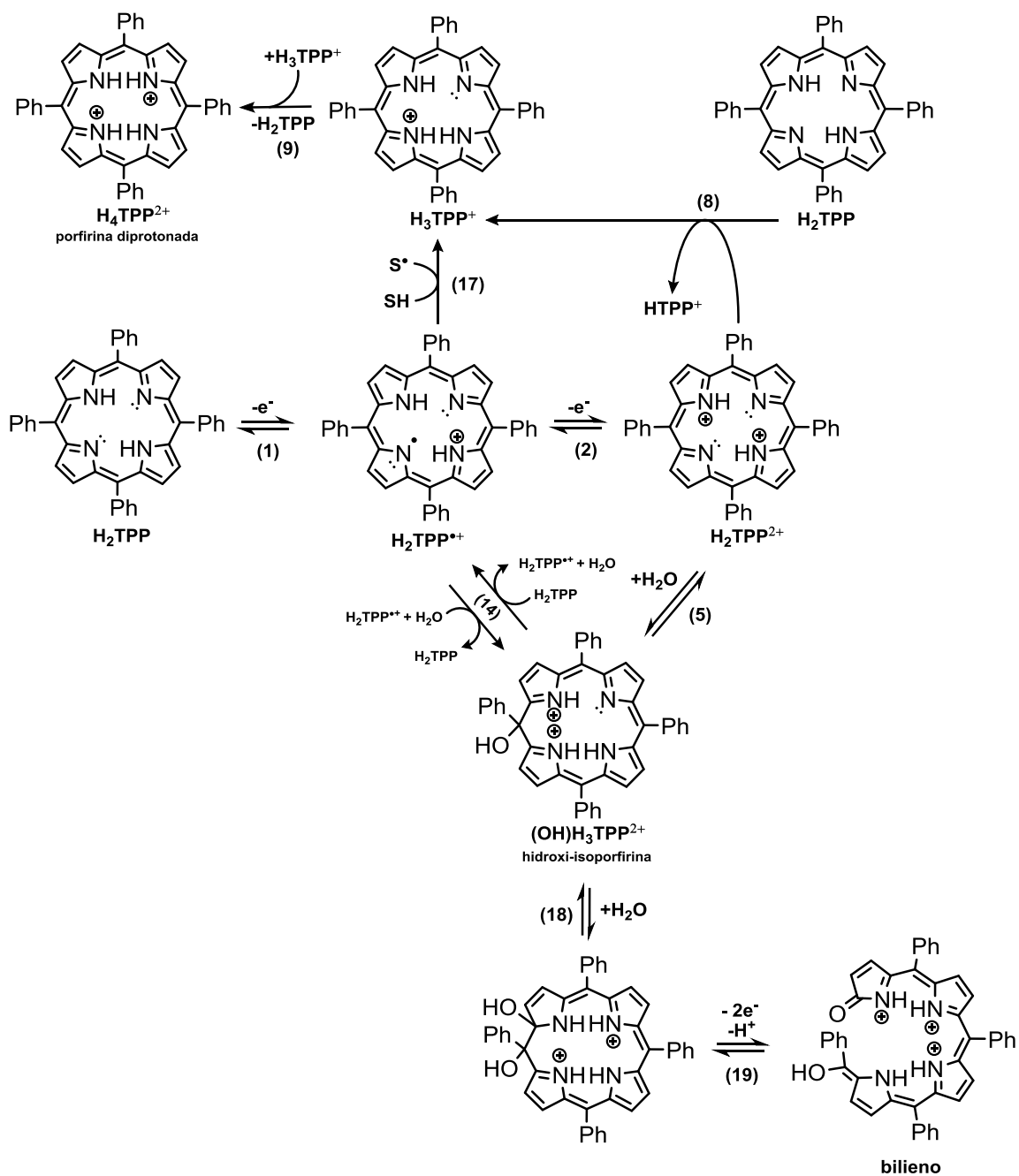
Al estudiar la reactividad de la porfirina dicatión a tiempos de voltamperometría, se demostró que existe una competencia hacia la formación de hidroxí-isoporfirinas,  $(OH)H_3TPP^{2+}$ , y porfirinas diprotonadas,  $H_4TPP^{2+}$ , siendo dependientes de la cantidad de agua presente en el medio, como se muestra en el esquema 6. En tanto que, en tiempos de coulombimetría, se sugiere la formación de porfirinas diprotonadas y bilienos, que son productos formados por un doble ataque nucleófilico de moléculas de agua que conduce a la apertura del macrociclo, como se muestra en el esquema 7.

Al estudiar la reactividad del radical catión en tiempos de coulombimetría (>30 min) se demostró tanto la formación de la hidroxí-isoporfirina, que se explicó mediante una reacción de dismutación del radical catión favorecida por la presencia de agua, como la formación de porfirinas diprotonadas a partir de la sustracción de átomos de hidrógeno del medio por el radical catión.

Por tanto, se plantearon los mecanismos electroquímicos para la reactividad de las especies oxidadas de la  $H_2TPP$  en PhCN a tiempos de voltamperometría y coulombimetría, los cuales se presentan reunidos en los esquemas 6 y 7.



**Esquema 6.** Mecanismo propuesto para explicar el comportamiento voltamperométrico de oxidación de la  $\text{H}_2\text{TPP}$  en  $\text{PhCN}/\text{Bu}_4\text{NClO}_4$   $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ . Tiempos  $< 100 \text{ s}$



**Esquema 7.** Mecanismo propuesto para explicar el comportamiento coulombimétrico de oxidación de la H<sub>2</sub>TPP en PhCN/Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> 0.1 mol L<sup>-1</sup>. Tiempos > 100 s

## 7. PERSPECTIVAS

Para profundizar y corroborar los mecanismos propuestos se plantea el estudio detallado mediante simulación digital de las reacciones de formación de hidroxi-isoporfirina y porfirina diprotonada para la determinación de parámetros termodinámicos y cinéticos de las reacciones electroquímicas y químicas acopladas. También se propone un estudio de EPR *in-situ* para la identificación de los intermediarios radicales; así como también el aislamiento de la hidroxi-isoporfirina para caracterización por espectroscopia de  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN.

Para entender mejor la reactividad de las especies oxidadas, radical catión y dicatión, se pretende estudiar el comportamiento electroquímico de porfirinas meso-sustituidas con diferentes grupos electroattractores y electrodonadores.



## 8. REFERENCIAS

1. Battersby, A. R. & McDonald, E. Origin of the pigments of life: the type-III problem in porphyrin biosynthesis. *Acc. Chem. Res.* **12**, 14–22 (1979).
2. Lee, J. *et al.* Metal–organic framework materials as catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 1450–1459 (2009).
3. Biesaga, M., Pyrzyńska, K. & Trojanowicz, M. Porphyrins in analytical chemistry. A review. *Talanta* **51**, 209–224 (2000).
4. Chou, J.-H., Kosal, M. E., Nalwa, H. S., Rakow, N. A. & Suslick, K. S. Applications of porphyrins and metalloporphyrins to materials chemistry. *Urbana* **51**, 61801 (2000).
5. Mwakwari, S. Synthesis and properties of isoporphyrins and related derivatives for application in photodynamic therapy. *LSU Doctoral Dissertations* (Louisiana State University, 2007).
6. Mathew, S. *et al.* Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. *Nat. Chem.* **6**, 242–247 (2014).
7. Elemans, J. A. A. W., Van Hameren, R., Nolte, R. J. M. & Rowan, A. E. Molecular materials by self-assembly of porphyrins, phthalocyanines, and perylenes. *Adv. Mater.* **18**, 1251–1266 (2006).
8. Kadish, K. M. & Van Caemelbecke, E. Electrochemistry of porphyrins and related macrocycles. *J. Solid State Electrochem.* **7**, 254–258 (2003).
9. Cui, Y. *et al.* Tuning the Electrochemistry of Free-Base Porphyrins in Acidic Nonaqueous Media: Influence of Solvent, Supporting Electrolyte, and Ring Substituents. *ChemElectroChem* **3**, 228–241 (2016).
10. Peeks, M. D. *et al.* Electronic Delocalization in the Radical Cations of Porphyrin Oligomer Molecular Wires. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 10461–10471 (2017).
11. Fajer, J., Borg, D. C., Forman, A., Dolphin, D. & Felton, R. H.  $\pi$ -Cation Radicals and Dications of Metalloporphyrins. *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3451–3459 (1970).
12. Woodward, R. B. The total synthesis of chlorophyll. *Pure Appl. Chem.* **72**, 651 (1961).
13. Dolphin, D., Felton, R. H., Borg, D. C. & Fajer, J. Isoporphyrins. *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 743–745 (1970).
14. Cox, M. T., Howarth, T. T., Jackson, A. H. & Kenner, G. W. Formation of the isocyclic ring in chlorophyll. *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1232–1233 (1969).
15. Fajer, J., Borg, D. C., Forman, A., Dolphin, D. & Felton, R. H.  $\pi$ -Cation Radicals and Dications of Metalloporphyrins. *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3451–3459 (1970).
16. Osuka, A. & Shimidzu, H. meso, meso-Linked Porphyrin Arrays. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **36**, 135–137 (1997).
17. Kadish, K. M., Smith, K. M. & Guilard, R. *The Porphyrin Handbook: Electron transfer.* (Academic Press, 2000).
18. Hinman, A. S., Pavelich, B. J., Kondo, A. E. & Pons, S. Oxidative voltammetry of some tetraphenylporphyrins in the presence of nucleophiles leading to isoporphyrins. *J. Electroanal. Chem.* **234**, 145–162 (1987).
19. Paliteiro, C. & Sobral, A. Electrochemical and spectroelectrochemical characterization of meso-tetra-alkyl porphyrins. *Electrochim. Acta* **50**, 2445–2451 (2005).

20. Fuhrhop, J. H., Wasser, P., Riesner, D. & Mauzerall, D. Dimerization and  $\pi$  Bonding of a Zinc Porphyrin Cation Radical. Thermodynamics and Fast Reaction Kinetics. *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 7996–8001 (1972).
21. Inisan, C., Saillard, J. Y., Guillard, R., Tabard, A. & Le Mest, Y. Electrooxidation of porphyrin free bases: Fate of the  $\pi$ -cation radical. *New J. Chem.* **22**, 823–830 (1998).
22. Bhuyan, J. Metalloisoporphyrins: from synthesis to applications. *Dalton Trans.* **44**, 15742–15756 (2015).
23. Falk, J. E. *Porphyrins and metalloporphyrins*. **2**, (Elsevier Scientific Pub. Co., 1975).
24. Stepien, M. & Latos-Grazynski. in *Topics in Heterocyclic Chemistry* (Springer, 2008).
25. Callot, H. J., Cromer, R., Louati, A., Metz, B. & Chevrier, B. Synthesis of N,N'-1,2-vinylidene and 1,2-phenylene Bridged Porphyrins, X-ray Crystal and Molecular Structure of an N,N'-(diphenyl-1,2-vinylidene)-meso-tetraphenylporphyrin. *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 2946–2955 (1987).
26. Stone, A. & Fleischer, E. B. The molecular and crystal structure of porphyrin diacids. *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 2735–2748 (1968).
27. Pasternack, R. F., Sutin, N. & Turner, D. H. Some Very Rapid Reactions of Porphyrins in Aqueous Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1908–1913 (1976).
28. De Luca, G., Romeo, A., Scolaro, L. M., Ricciardi, G. & Rosa, A. Evidence for tetraphenylporphyrin monoacids. *Inorg. Chem.* **46**, 5979–5988 (2007).
29. Rudine, A. B., DelFatti, B. D. & Wamser, C. C. Spectroscopy of Protonated Tetraphenylporphyrins with Amino/Carbomethoxy Substituents: Hyperporphyrin Effects and Evidence for a Monoprotonated Porphyrin. *J. Org. Chem.* **78**, 6040–6049 (2013).
30. Cheng, B., Munro, O. Q., Marques, H. M. & Scheidt, W. R. An analysis of porphyrin molecular flexibility - Use of porphyrin diacids. *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 10732–10742 (1997).
31. Gouterman, M. Study of the Effects of Substitution on the Absorption Spectra of Porphin. *J. Chem. Phys.* **1139**, 1139–1161 (1959).
32. Gouterman, M. Spectra of porphyrins. *J. Mol. Spectrosc.* **6**, 138–163 (1961).
33. Milgrom, L. R. & Warren, M. J. *The colours of life: an introduction to the chemistry of porphyrins and related compounds*. (Oxford University Press Oxford, 1997).
34. Zakavi, S. & Gharab, N. G. Interaction of para-substituted meso-tetraphenylporphyrins and meso-tetra(n-propyl)porphyrin with weak and strong carboxylic acids: A UV–Vis spectroscopic study. *Polyhedron* **26**, 2425–2432 (2007).
35. Castro-Cruz, H. M. Evidencia de la actividad catalítica de la Tetrafenilporfirina Diácido en la reducción de protones en medio de benzonitrilo. (Universidad Nacional Autónoma de México, 2017).
36. Dorough, G. D. & Huennekens, F. M. The Spectra of alpha, beta, gamma, delta-Tetraphenylchlorin and its Metallo-derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 3974–3976 (1952).
37. Abhilash, G. J. *et al.* NO<sub>2</sub>-mediated meso-hydroxylation of iron(III) porphyrin. *Inorg. Chem.* **48**, 1790–1792 (2009).
38. Bhuyan, J. & Sarkar, S. Oxidative degradation of zinc porphyrin in comparison with its iron analogue. *Chem. Eur. J.* **16**, 10649–10652 (2010).
39. Gouterman, M., Wagnière, G. H. & Snyder, L. C. Spectra of porphyrins. Part II.

- Four orbital model. *J. Mol. Spectrosc.* **11**, 108–127 (1963).
40. Takeda, J. & Sato, M. Unusual Solvent Effect on Absorption Spectra of Nonplanar Dodecaphenylporphyrin Caused by Hydrogen-Bonding Interactions. *Chem. Lett.* **24**, 971–972 (1995).
  41. Krattinger, B. & Callot, H. J. Alkylation and Reduction of Porphyrins and N-Substituted Porphyrins: New Routes to Chlorins and Phlorins. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 1857–1867 (1999).
  42. Le Mest, Y., L'Her, M., Hendricks, N. H., Kim, K. & Collman, J. P. Electrochemical and spectroscopic properties of dimeric cofacial porphyrins with nonelectroactive metal centers. Delocalization processes in the porphyrin  $\pi$ -cation-radical systems. *Inorg. Chem.* **31**, 835–847 (1992).
  43. Handoo, K. L., Cheng, J.-P. & Parker, V. D. Hydrogen atom abstraction by radical cations. The reactions of 9-substituted acridine radical cations with cyclohexa-1,4-diene. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* **0**, 1476–1480 (2001).
  44. Parker, V. D., Chao, Y. T. & Zheng, G. Dynamics of proton transfer from radical cations. Addition-elimination or direct proton transfer? *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 11390–11394 (1997).
  45. Closs, G. L. & Closs, L. E. Negative ions of porphyrin metal complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 818–819 (1963).
  46. Dolphin, D. *et al.* The chemistry of porphyrin  $\pi$ -cations. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **206**, 177–200 (1973).
  47. Osuka, A. & Shimidzu, H. meso, meso-Linked Porphyrin Arrays. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **36**, 135–137 (1997).
  48. Ruhlmann, L., Gross, M. & Giraudeau, A. Bisporphyrins with Bischlorin Features Obtained by Direct Anodic Coupling of Porphyrins. *Chem. Eur. J.* **9**, 5085–5096 (2003).
  49. Schaming, D. *et al.* Electrosynthesis and electrochemical properties of porphyrin dimers with pyridinium as bridging spacer. *New J. Chem.* **35**, 2534 (2011).
  50. Giraudeau, A., Ruhlmann, L., El Kahef, L. & Gross, M. Electrosynthesis and characterization of symmetrical and unsymmetrical linear porphyrin dimers and their precursor monomers. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 2969–2979 (1996).
  51. Evans, B., Smith, K. M. & Cavaleiro, J. A. S. Ring cleavage of meso-tetraphenylporphyrin. *Tetrahedron Lett.* **17**, 4863–4866 (1976).
  52. Shine, H. J., Gregory Padilla, A. & Wu, S. M. Ion Radicals. 45. Reactions of Zinc Tetraphenylporphyrin Cation Radical Perchlorate with Nucleophiles 1, 2. *J. Org. Chem.* **44**, 4069–4075 (1979).
  53. Evans, J. P., Niemevz, F., Buldain, G. & De Montellano, P. O. Isoporphyrin intermediate in heme oxygenase catalysis: Oxidation of  $\alpha$ -meso-phenylheme. *J. Biol. Chem.* **283**, 19530–19539 (2008).
  54. Woodward, R. B. Totalsynthese des chlorophylls. *Angew. Chemie* **72**, 651 (1960).
  55. Kadish, K. M. & Rhodes, R. K. Reactions of Metalloporphyrin  $\pi$  Radicals. 2. Thin-Layer Spectroelectrochemistry of Zinc Tetraphenylporphyrin Cation Radicals and Dications in the Presence of Nitrogenous Bases. *Inorg. Chem.* **20**, 2961–2966 (1981).
  56. Su, Y. O., Kim, D. & Spiro, T. G. Isoporphyrin formation upon electrochemical oxidation of zinc tetrakis(4-sulfonato-phenyl)porphine in aqueous solution. *J. Electroanal. Chem.* **246**, 363–371 (1988).

57. Haser, R. *et al.* Structure and sequence of the multihaem cytochrome c3. *Nature* **282**, 806–810 (1979).
58. Ozeki, H. *et al.* Role of the Special Pair in the Charge-Separating Event in Photosynthesis. *Chem. Eur. J.* **10**, 6393–6401 (2004).
59. Sessler, J. L., Wang, B. & Harriman, A. Photoinduced energy transfer in associated, but noncovalently-linked photosynthetic model systems. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 704–714 (1995).
60. Kadish, K. M., Smith, K. M. & Guilard, R. Applications: Past, Present, and Future, the Porphyrin Handbook. (2000).
61. Ladomenou, K. *et al.* Photochemical hydrogen generation with porphyrin-based systems. *Coord. Chem. Rev.* **304–305**, 38–54 (2015).
62. Manbeck, G. F. & Fujita, E. A review of iron and cobalt porphyrins, phthalocyanines and related complexes for electrochemical and photochemical reduction of carbon dioxide. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **19**, 45–64 (2015).
63. Nakazono, T., Parent, A. R. & Sakai, K. Improving Singlet Oxygen Resistance during Photochemical Water Oxidation by Cobalt Porphyrin Catalysts. *Chem. Eur. J.* **21**, 6723–6726 (2015).
64. Bonin, J., Maurin, A. & Robert, M. Molecular catalysis of the electrochemical and photochemical reduction of CO<sub>2</sub> with Fe and Co metal based complexes. Recent advances. *Coord. Chem. Rev.* **334**, 184–198 (2017).
65. Hu, X.-M., Rønne, M. H., Pedersen, S. U., Skrydstrup, T. & Daasbjerg, K. Enhanced Catalytic Activity of Cobalt Porphyrin in CO<sub>2</sub> Electroreduction upon Immobilization on Carbon Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 6468–6472 (2017).
66. Rybicka-Jasińska, K., König, B. & Gryko, D. Porphyrin-Catalyzed Photochemical C-H Arylation of Heteroarenes. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 2104–2107 (2017).
67. Tatsumi, D. *et al.* Highly Selective Photochemical Epoxidation of Cyclohexene Sensitized by Ru(II) Porphyrin–Clay Hybrid Catalyst. *Chem. Lett.* **46**, 1311–1314 (2017).
68. Collman, J. P., Wagenknecht, P. S. & Lewis, N. S. 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**, 5665–5673 (1992).
69. Sirbu, D., Turta, C., Gibson, E. A. & Benniston, A. C. The ferrocene effect: Enhanced electrocatalytic hydrogen production using meso-tetraferrocenyl porphyrin palladium(II) and copper(II) complexes. *Dalton Trans.* **44**, 14646–14655 (2015).
70. Kadish, K. M., Ding, J. Q. & Malinski, T. Resistance of nonaqueous solvent systems containing tetraalkylammonium salts. Evaluation of heterogeneous electron transfer rate constants for the ferrocene/ferrocenium couple. *Anal. Chem.* **56**, 1741–1744 (1984).
71. Bard, A. J., Faulkner, L. R., Leddy, J. & Zoski, C. G. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. (Wiley New York, 2000).
72. Felton, R. H. & Linschitz, H. Polarographic Reduction of Porphyrins and Electron Spin Resonance of Porphyrin Anions. *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1113–1116 (1966).
73. Kadish, K. M., Shiue, L. R., Rhodes, R. K. & Bottomley, L. A. Reactions of Metalloporphyrin  $\pi$  Radicals. 1. Complexation of Zinc Tetraphenylporphyrin Cation and Anion Radicals with Nitrogenous Bases. *Inorg. Chem.* **20**, 1274–1277 (1981).
74. Tran, T. T. H., Chang, Y.-R., Hoang, T. K. A., Kuo, M.-Y. & Su, Y. O.

- Electrochemical Behavior of *meso*-Substituted Porphyrins: The Role of Cation Radicals to the Half-Wave Oxidation Potential Splitting. *J. Phys. Chem. A* **120**, 5504–5511 (2016).
75. Hammerich, O. & Lund, H. *Organic Electrochemistry*. (Taylor & Francis, 2000).
  76. Tessensohn, M. E., Hirao, H. & Webster, R. D. Electrochemical Properties of Phenols and Quinones in Organic Solvents are Strongly Influenced by Hydrogen-Bonding with Water. *J. Phys. Chem. C* **117**, 1081–1090 (2013).
  77. Geng, L. & Murray, R. W. Oxidative microelectrode voltammetry of tetraphenylporphyrin and copper tetraphenylporphyrin in toluene solvent. *Inorg. Chem.* **25**, 3115–3120 (1986).
  78. Bhuyan, J. Metalloisoporphyrins: from synthesis to applications. *Dalton Trans.* **44**, 15742–56 (2015).
  79. Handoo, K. L., Cheng, J.-P. & Parker, V. D. Hydrogen atom abstraction by radical cations. The reactions of 9-substituted acridine radical cations with cyclohexa-1,4-diene. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* **0**, 1476–1480 (2001).