

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



INMOVILIZACION DE UNA METALOPORFIRINA DE
NIQUEL EN UN ELECTRODO DE CARBON VITREO
PARA SER UTILIZADO COMO SENSOR DE
COMPUESTOS CLORADOS

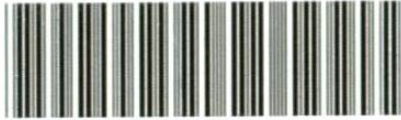
TESIS

PRESENTADA POR

LUCY TERESA GONZALEZ HERNANDEZ

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER
EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS
CON ESPECIALIDAD EN QUIMICA ANALITICA

TM
25521
PCQ
2004
.G6



1020150341

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



**INMOVILIZACION DE UNA METALOPORFIRINA DE
NIQUEL EN UN ELECTRODO DE CARBON VITREO
PARA SER UTILIZADO COMO SENSOR DE
COMPUESTOS CLORADOS**

T E S I S

PRESENTADA POR

LUCY TERESA GONZALEZ HERNANDEZ

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER
EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS
CON ESPECIALIDAD EN QUIMICA ANALITICA**

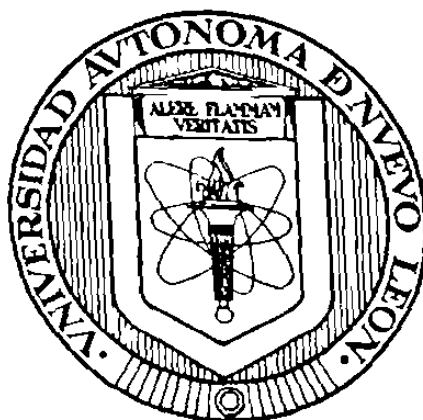
987392

TH
25521
FCQ
2004
• 56



**PONDO
TESIS**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**INMOVILIZACIÓN DE UNA METALOPORFIRINA
DE NÍQUEL EN UN ELECTRODO DE CARBÓN VÍTREO
PARA SER UTILIZADO COMO SENSOR DE
COMPUESTOS CLORADOS**

TESIS

PRESENTADA POR

LUCY TERESA GONZÁLEZ HERNÁNDEZ

Como requisito parcial para obtener el grado de **MAESTRO EN
CIENCIAS QUÍMICAS** con Especialidad en Química Analítica

**INMOVILIZACIÓN DE UNA METALOPORFIRINA DE NÍQUEL
EN UN ELECTRODO DE CARBÓN VÍTREO PARA SER
UTILIZADO COMO SENSOR DE COMPLEJOS CLORADOS**

APROBACION DE TESIS:

Dra LEONOR MARIA BLANCO JEREZ
Directora de Tesis

Evaluador (a) de la Tesis

Evaluador (a) de la Tesis

DR JUAN MANUEL BARBARIN CASTILLO
Subdirector de Posgrado

DEDICATORIA

Al Maestro José Nelson

A mis padres Mario González y Cruz María Hernández

A mi esposo Francisco Enrique Longoria Rodríguez

A todos mis hermanos

A mi abuela Margot Millán

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer de manera muy especial a mis padres por haber confiado en mi y por haberme brindado todo su apoyo y comprensión en cada etapa de mi vida.

Al Maestro José Nelson por todas sus enseñanzas y por haberme guiado en la realización de esta investigación.

A mi hermano Mario Rafael Gonzalez por su apoyo incondicional.

A la Dra. Leonor Blanco por todos los consejos y la asesoría brindada en esta investigación.

Al Dr. Boris Kharisov por toda su cooperación.

Al M.C. Francisco Enrique Longoria Rodriguez por su invaluable ayuda en relación al análisis de Difracción de Rayos X y por sus valiosos consejos.

A la Dra. Blanca Najera por su valiosa ayuda en relación a los análisis espectroscópicos llevados a cabo en este trabajo.

A mis compañeros del Laboratorio de Electroquímica: Olga Espinosa, Arturo Gutierrez y Francisco Cuevas.

A todas aquellas personas, tanto dentro, como fuera del ámbito universitario, que desinteresadamente brindaron su colaboración para hacer posible esta investigación.

TABLA DE CONTENIDO

| CAPÍTULO | Pagina |
|--|--------|
| 1 -INTRODUCCION | 1 |
| 1.1 Introducción general..... | 1 |
| 1.2 Hipótesis..... | 3 |
| 1.3 Objetivo General..... | 3 |
| 1.4 Objetivos Especificos..... | 3 |
| 1.5 Antecedentes..... | 5 |
| 1.5.1 Porfirinas y Metaloporfirinas..... | 5 |
| 1.5.2 Electrodo Quimicamente Modificados..... | 9 |
| 1.5.3 Detección Electroquímica de Clorofenoles..... | 12 |
| 1.6 Fundamento Teorico..... | 14 |
| 1.6.1 Clorofenoles..... | 14 |
| 1.6.1.1 Aspectos Generales..... | 14 |
| 1.6.1.2 Fuentes de Contaminacion de Clorofenoles.... | 16 |
| 1.6.1.3 Toxicidad | 17 |
| 1.6.2. Electrodo Quimicamente Modificados..... | 19 |
| 1.6.2.1 Aspectos Generales..... | 19 |
| 1.6.2.2 Metodos de Preparacion..... | 22 |
| 1.6.3 Porfirinas | 30 |
| 1.6.3.1 Aspectos Generales..... | 30 |
| 1.6.3.2 Propiedades de las Porfirinas.... | 32 |
| 1.6.3.2.1 Propiedades Generales..... | 32 |
| 1.6.3.2.2 Propiedades Espectroscopicas | 34 |
| 1.6.3.3. Sintesis de Porfirinas..... | 36 |

| | |
|---|----|
| 1.6.3.3.1 Síntesis de Porfirinas..... | 36 |
| 1.6.3.3.2 Síntesis de Metaloporfirinas..... | 39 |
| 2.-METODOLOGIA EXPERIMENTAL..... | 42 |
| 2.1. Estudio Electroquímico de la Porfirina..... | 42 |
| 2.2. Electrosíntesis del Metalocomplejo..... | 44 |
| 2.2.1 Celda dividida..... | 44 |
| 2.2.2. Celda no dividida | 45 |
| 2.3. Caracterización del Metalocomplejo..... | 46 |
| 2.3.1 Análisis Cuantitativo..... | 46 |
| 2.3.2. Análisis Cualitativo..... | 46 |
| 2.4. Modificación del Electrodo de Carbono Vítreo..... | 48 |
| 2.5 Detección del 2,4-Diclorofenol. | 49 |
| 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 50 |
| 3.1 Estudio Electroquímico de la Porfirina | 50 |
| 3.2 Electrosíntesis del Metalocomplejo | 60 |
| 3.2.1 Celda Dividida..... | 60 |
| 3.2.2 Celda no Dividida | 62 |
| 3.3 Caracterización del Complejo Obtenido..... | 63 |
| 3.3.2. Análisis Cuantitativo..... | 63 |
| 3.3.2 Análisis Cualitativo..... | 65 |
| 3.3.2.1 Cromatografía de Líquidos (HPLC)..... | 65 |
| 3.3.2.2 Espectroscopia Ultravioleta-Visible..... | 68 |
| 3.3.2.3 Espectroscopia Infrarroja | 71 |
| 3.3.2.4 Resonancia Magnética Nuclear..... | 75 |
| 3.3.2.5 Difracción de Rayos X en Polvo | 78 |
| 3.4 Modificación del Electrodo con el metalocomplejo..... | 83 |
| 3.5 Detección del 2,4-Diclorofenol..... | 89 |
| 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES | 97 |
| BIBLIOGRAFÍA | 99 |

LISTA DE FIGURAS

| Figura | Página |
|---|--------|
| 1.- Estructura de la porfina | 30 |
| 2.- Nomenclatura de porfirinas | 31 |
| 3.- Tautomerismo en el macrociclo..... | 33 |
| 4.- Espectro de absorcion UV-visible tipico de porfirinas..... | 35 |
| 5.- Reacción llevada a cabo por Rothmund para la obtención de porfirinas..... | 37 |
| 6.- Reacción entre dos dipirrimetanos desarrollada por MacDonald y colaboradores..... | 38 |
| 7.- Celda voltamperometrica de tres electrodos..... | 43 |
| 8.- Celda electroquimica dividida | 45 |
| 9.- Celda electroquimica no dividida..... | 45 |
| 10.- Estructura de la 5,10,15,20-tetrakis(p-hidroxifenil)porfirina..... | 50 |
| 11.- Voltamperometria Cíclica de la p(OH)TPP (2mM) en 0.1M PTBA CH ₃ CN a 40mV s..... | 52 |
| 12.- Voltamperometría Cíclica de la p(OH)TTP (2mM) en 0.1M PTBA CH ₃ CN. (a) 25 mV s, (b) 900mV s, (c) 900mV s, (d) 25 mV s..... | 53 |

| | |
|---|-----------|
| 13.- Voltamperometria Ciclica de la p(OH)TTP (2mM) en 0.1M PTBA CH₃CN a 900mV s..... | 56 |
| 14.- Voltamperometria Ciclica de la p(OH)TPP (2mM) en 0.1M de PTBA CH₃CN a 140mV s..... | 57 |
| 15.- Voltamperometria Ciclica de la p(OH)TPP (2mM) en 0.1M PTBA CH₃CN a 140mV s..... | 58 |
| 16.- Estructura del ion tetrafenoxido..... | 60 |
| 17.- Complejo de la p(OH)TPP con niquel, obtenido por sintesis quimica directa..... | 64 |
| 18.- Cromatograma de la 5,10,15,20-tetrakis(p- hidroxifenil)porfirina. | 66 |
| 19.- Cromatograma del complejo | 67 |
| 20.- Espectro UV/Visible de la 5,10,15,20-tetrakis(p- hidroxifenil)porfirina..... | 69 |
| 21.- Espectro UV/Visible del complejo. | 70 |
| 22.- Espectro Infrarrojo de la 5, 10, 15, 20- tetrakis(p- hidroxifenil)porfirina..... | 73 |
| 23.- Espectro Infrarrojo del complejo... .. | 74 |
| 24.- Espectro de RMN¹H de la 5,10,15,20-tetrakis(p- hidroxifenil)porfirina. | 76 |
| 25.- . Espectro de RMN¹H del complejo..... | 77 |
| 26.- Difractograma de la 5,10,15,20-tetrakis(p- hidroxifenil)porfirina.. .. | 79 |
| 27.- Difractograma del complejo..... | 80 |
| 28.- Posible estructura del metalocomplejo electrosintetizado..... | 82 |

| | |
|--|-----------|
| 29.- . Voltamperometria Cíclica en NaOH 0.1M (pH 12) a 100mV s. (a) ECV sin modificar, (b) ECVM con la disolución a pH 7..... | 85 |
| 30.- Voltamperometria Cíclica en NaOH 0.1M (pH 12) a 100mV s, utilizando el ECVM con la disolución a pH 11..... | 87 |
| 31.- Voltamperometria Cíclica en NaOH 0 1M (pH 12) a 100mV s, utilizando el ECVM con la disolución de porfirina a pH 7..... | 88 |
| 32.- Deteccion del 2,4-Diclorofenol en NaOH 0.1M (pH 12) a 100mV s. (a) ECV sin modificar, (b) ECVM con disolucion a pH 7..... | 90 |
| 33.- Detección del 2,4-Diclorofenol en NaOH 0.1M (pH 12) a 100mV s. (a) ECV sin modificar, (b) ECVM con la disolucion a pH 7, (c) ECVM con la disolucion a pH 7 (disolucion exenta del 2,4-Diclorofenol)..... | 92 |
| 34.- Detección del 2,4-Diclorofenol en NaOH 0.1M (pH 12) a 100mV s. (a) ECV sin modificar, (b) ECVM con disolucion a pH 11..... | 93 |
| 35.- Deteccion del 2,4-Diclorofenol en NaOH 0.1M (pH 12). (a) ECV sin modificar, (b) ECVM con disolución a pH 1, (c) ECVM con disolucion pH 11 (disolucion exenta del 2,4-Diclorofenol) | 95 |

LISTA DE TABLAS

| Tabla | Página |
|--|--------|
| 1.- . Porcentaje de eficiencia electrolítica..... | 62 |
| 2.- . . Parámetros Cristalinos de p(OH)TPP y del Complejo..... | 81 |

RESUMEN

Lucy Teresa González Hernández

Fecha de Graduación: Septiembre, 2004

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título de la Investigación: "Inmovilización de una metaloporfirina de níquel en un electrodo de carbón vítreo para ser utilizado como sensor de compuestos clorados"

Número de Páginas: 106 **Candidato para el grado de Maestro en Ciencias con especialidad en Química Analítica.**

Área de Estudio: Ciencias Exactas.

Propósito y Método de Estudio En esta investigación se evaluó la capacidad de un electrodo químicamente modificado con una metaloporfirina de níquel para sensor compuestos fenólicos clorados. El estudio se realizó en varias etapas, primeramente, se procedió a caracterizar electroquímicamente la porfirina de estudio aplicando la técnica de voltamperometría cíclica. Posteriormente, se llevó a cabo la síntesis de la metaloporfirina de níquel mediante la técnica de electrosíntesis a corriente controlada. El metalocomplejo obtenido fue analizado por Infrarrojo, Absorción Atómica, Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución, Resonancia Magnética Nuclear y Difracción de Rayos-X. La modificación del electrodo se efectuó mediante el empleo de la técnica de Quimisorción, ensayándose los valores de pH de 7 y 11. Por último, se determinó la capacidad del electrodo modificado para sensor el 2,4-diclorofenol, a los valores de pH estudiados.

Contribuciones y conclusiones El estudio electroquímico realizado a la porfirina demuestra que es una especie altamente electroactiva, mostrando procesos redox asociados tanto a los grupos hidroxilos como al anillo porfirínico. La técnica de electrosíntesis aplicada condujo a la formación de un sólido color púrpura con una eficiencia electrolítica de 86.95%. Los resultados por Absorción Atómica evidencian la formación del complejo y una posible relación metal-ligante 2:1. Los análisis espectroscópicos efectuados al complejo demuestran que el níquel se encuentra enlazado a los átomos de oxígeno situados en la parte externa de la molécula. Este resultado revela que el metalocomplejo electrosintetizado es de naturaleza química diferente al obtenido por la ruta de síntesis tradicional. La metaloporfirina obtenida fue capaz de modificar la superficie del electrodo a los valores de pH ensayados (7 y 11). El electrodo químicamente modificado a pH 11, además de detectar el 2,4-diclorofenol fue capaz de electrocatalizar la oxidación de dicho contaminante.

Firma de la Directora de Tesis _____

CAPÍTULO 1

1.1 INTRODUCCIÓN

El monitoreo de contaminantes ambientales es de vital importancia en la protección de la salud pública, uno de los grandes grupos de contaminantes lo constituyen los clorofenoles, los cuales han sido extensamente utilizados como pesticidas, herbicidas y como preservador de maderas. Estos compuestos son altamente tóxicos, y algunos, como el 2,4-diclorofenol, son considerados posibles agentes cancerígenos. En la actualidad existe un gran interés en desarrollar métodos simples, rápidos y exactos para la detección de estas sustancias en muestras ambientales.

Los sensores químicos juegan un papel primordial en los sistemas de monitoreo ambiental, ya que presentan las ventajas de que son altamente sensibles y pueden adaptarse fácilmente a la tecnología de microfabricación. En las últimas décadas, numerosos estudios han demostrado la capacidad que tienen los electrodos químicamente modificados (EQM) para ser empleados como sensores de una gran variedad de sustancias nocivas al medio ambiente.

Se han empleado diferentes tipos de materiales para modificar la superficie de los electrodos, entre los cuales tenemos a las enzimas, compuestos tanto organicos como inorganicos, polimeros, entre otros. El material modificador se elige de tal manera que sea selectivo o especifico a un analito en particular, o bien, que sea capaz de acelerar reacciones redox que son lentas e incluso difícil de llevar sobre el electrodo sin modificar.

En años recientes se han utilizado macrociclos tales como las porfirinas, y sus complejos metalicos para modificar la superficie de los electrodos. Estos macrociclos tienen numerosas utilidades en electrocatalisis, medicina, quimica organica, en particular, para detectar de manera selectiva compuestos organicos y, en general, en el campo de la quimica analitica. El gran interes que ha despertado el uso de las porfirinas como material modificador se debe a sus propiedades quimicas, las cuales les confieren gran estabilidad y selectividad.

Tomando en cuenta el impacto ambiental que han ocasionado los compuestos fenolicos clorados, se considera importante diseñar dispositivos que permitan la rapida deteccion de estas sustancias en muestras ambientales. La necesidad de desarrollar este tipo de tecnologia motiva la realizacion del presente trabajo, cuyo proposito fundamental es evaluar la capacidad de un electrodo quimicamente modificado con una metaloporfirina para sensar esta clase de contaminantes en aguas residuales.

1.2 HIPÓTESIS

Es posible sintetizar por vía electroquímica un complejo de níquel con la meso-tetrakis(p-hidroxifenil)porfirina y modificar con este un electrodo de carbono vítreo que sea capaz de detectar compuestos fenólicos clorados en muestras ambientales

1.3 OBJETIVO GENERAL

Electrosintetizar un complejo de la 5,10,15,20-tetrakis(p-hidroxifenil)porfirina con níquel e inmovilizarlo en la superficie de un electrodo de carbono vítreo para ser utilizado como sensor de compuestos fenólicos clorados

1.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1 - Caracterizar el comportamiento electroquímico de la 5,10,15,20-tetrakis(p-hidroxifenil)porfirina
- 2 - Sintetizar por vía electroquímica un complejo de la 5,10,15,20-tetrakis(p-hidroxifenil)porfirina con níquel

- 3 - Caracterizar por diversas Tecnicas de Analisis el metalocomplejo obtenido
- 4 - Evaluar la capacidad de la metaloporfirina obtenida para modificar quimicamente la superficie de conductores electronicos
- 5 - Estudiar la efectividad de los electrodos modificados resultantes para sensar derivados fenolicos clorados
- 6 - Concluir acerca de la factibilidad de aplicacion de la metaloporfirina de estudio para la modificacion quimica de superficies electrolicas con posibilidades de sensar estos tipos de contaminantes de aguas residuales

1.5 ANTECEDENTES

1.5.1 PORFIRINAS Y METALOPORFIRINAS

Las porfirinas constituyen un grupo especialmente atractivo de compuestos que han sido extensamente estudiados en las últimas décadas. Estos compuestos exhiben ciertas propiedades interesantes, entre las que destacan su elevada estabilidad química, comportamiento ácido-base y una de las más sobresalientes es la alta capacidad que tienen para formar complejos con diferentes iones metálicos, dando lugar a la formación de las metaloporfirinas.

El método más comúnmente empleado para la obtención de estos complejos es el de la síntesis química directa, en la cual se hace reaccionar a la porfirina libre con la sal del metal en las condiciones adecuadas (Wang y col., 2001, Mink y col., 1997, Guofa y col., 1998). En particular, la 5-10-15-20-tetrakis(p-hidroxifenil)porfirina de níquel fue sintetizada mediante el empleo de esta técnica. Para esto, se hizo reaccionar a la porfirina libre con el cloruro de níquel empleando una mezcla de disolventes ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{DMF}$), durante 2 horas de reflujo (Tongshun y col., 1998).

Otro método por el cual se pueden obtener estos metalocomplejos es por vía de la Electrosíntesis. El empleo de esta técnica permite, entre otras cosas, generar compuestos altamente puros en condiciones suaves de reacción. Cabe destacar que son pocos los investigadores que han empleado esta ruta sintética, por lo general, su uso está limitado a la electrosíntesis de las bases libres de porfirinas (Giraudeau y col , 1996, Wijesekera y col , 1990, Jeyakumar y col , 1988). Específicamente, la 5,10,15,20-tetrakis(p-hidroxifenil)porfirina de níquel no ha sido obtenida por este método, razón por la cual en esta investigación se decidió sintetizarla aprovechando todas las ventajas que ofrece dicha técnica.

Las porfirinas y las metaloporfirinas han tenido una gran variedad de aplicaciones en diversas áreas de la ciencia, como por ejemplo, en medicina, química analítica, bioquímica, catálisis, entre otras.

A continuación se mencionan algunas de sus aplicaciones.

Medicina

Una de las aplicaciones más relevantes de las porfirinas en el campo de la medicina es su uso como sustancia fotosensibilizadora en la terapia fotodinámica del cáncer. En este sentido, las porfirinas meso-sustituidas hidroxiladas han sido las más empleadas como sustancias fotosensibilizadoras. En la literatura existen reportados numerosos trabajos enfocados a desarrollar nuevas porfirinas.

fotosensibilizadoras (Brunner y Schellerer 2002, Nobuhiro y col . 2003, Niamien y col , 2003, Youngjae y col . 2003, Core y col , 2000, Gerhardt y col , 2003)

Por otra parte, recientes estudios han demostrado que las porfirinas pueden detener el desarrollo de la enfermedad Creutzfeldt-Jakob (enfermedad de las vacas locas) y aquellas enfermedades en las que este implicada la proteina de agregacion, como el Alzheimer o la diabetes tipo 2

Química Analítica

- *En catalis s*

Las metaloporfirinas han sido utilizadas como catalizadores en una variedad de reacciones de oxidacion, incluyendo epoxidacion de olefinas (Xiao-Qi y col , 2000, Vinhado y col , 2002, Wonwoo y col . 2003, Nam y col , 1999, Traylor y col , 1998), hidroxilacion de alquenos (Wang y col , 1998, Khanna y col , 1991), entre otras Asi mismo, las metaloporfirinas se han empleado como modelos bioimitadores para diferentes procesos redox biologicos, tales como la activacion de oxigeno molecular (Tabushi, 1988) y en intentos de imitar la actividad enzimatica del citocromo P-450 (Mansuy y Battioni, 1993) Estas macromoleculas tambien han sido eficientes catalizadores para la degradacion oxidativa de varios tipos de contaminantes y residuos peligrosos (Labat y col , 1990, Meunier y col , 2000)

- *En Membranas de Ion Selectivo*

Los electrodos de ion selectivos han sido utilizados en diferentes campos, en el medio ambiente, industria, agricultura y medicina ya que estos materiales ofrecen diferentes ventajas sobre otros metodos de analisis. Las características más atractivas de esta técnica son la rapidez con la cual las muestras pueden ser analizadas, portabilidad del aparato, la no destrucción de la muestra, bajo costo, y su amplio intervalo de medición.

Las membranas dopadas con metaloporfirinas muestran una respuesta potenciométrica a diferentes aniones de la clásica serie de selectividad de Hofmeister. Diversos autores han reportado la influencia de la naturaleza del átomo metálico central sobre las propiedades de las membranas de metaloporfirinas (Steinle y col., 1998, Gao, 1995), así como de la variación de sus propiedades por la adición de diferentes sustituyentes (Bard y Meyerhoff, 1996). Otro aspecto importante que se debe tener en cuenta es la elección del solvente, ya que el comportamiento de las membranas de porfirinas depende grandemente del pH de la disolución estudiada. Este hecho limita las opciones para las aplicaciones prácticas de las metaloporfirinas en electrodos de ion selectivo.

Numerosos investigadores se han dedicado a estudiar las aplicaciones analíticas de los electrodos de ion selectivo basados en metaloporfirinas. En este sentido, algunos autores reportan el uso de octaetilporfirinas de In para la determinación de iones cloruro en sangre (Yoon y col , 1998). Asimismo, es posible diseñar un electrodo de ion selectivo usando la tetrafenilporfirina como electrodo indicador para titulaciones potenciométricas de Co^{2+} con EDTA (Jain y col , 1997).

Es importante mencionar que una de las aplicaciones más relevantes que han tenido estos macrociclos es como agente modificador en el desarrollo de los Electrodo Químicamente Modificados (EQM), como se verá a continuación.

1.5.2 ELECTRODOS QUÍMICAMENTE MODIFICADOS

Las primeras aplicaciones de los electrodos químicamente modificados intentaban aprovechar su efecto de catalisis (electrocatalisis) o de inhibición de ciertas reacciones electroquímicas. Así, y de forma inmediata, se aplicaron al electroanálisis, como por ejemplo, en la detección de compuestos traza o en la fabricación de sensores. El desarrollo alcanzado en el diseño y preparación de EQM ha dado lugar a nuevas e interesantes propiedades que constituyen la base de nuevas aplicaciones.

En particular, las porfirinas y metaloporfirinas presentan gran interés como agentes modificadores debido a que combinan una elevada estabilidad química con características electroquímicas tan buenas como transiciones redox rápidas y una capacidad electrocatalítica muy versátil. En la literatura se encuentran publicados diversos trabajos en los cuales se pone de manifiesto las distintas aplicaciones de estos macrociclos como modificadores electroquímicos, por ejemplo, algunos estudios establecen la utilidad que tienen estos materiales para estudiar y detectar moléculas de interés biológico, así como para imitar sistemas enzimáticos con el propósito de elucidar aspectos fundamentales de reactividad y mecanismos en dichos sistemas. En esta línea, se ha demostrado el potencial uso que tienen las películas electropolimerizadas de metaloporfirinas en superficies electroquímicas para modelar a la enzima monooxigenasa del citocromo P-450 (Bedioui y col., 1995). Por otra parte, sustancias como ácido ascórbico, penicilina, epinefrina y ácido oxálico han sido detectadas mediante el empleo de EQM con porfirinas metálicas (Wang y Golden, 1989). Otros analitos profundamente estudiados han sido la glucosa, hidracina y cisteína (Dong Shaojun, 1991, Guerra y col., 1998).

El empleo de las metaloporfirinas como modificadores de electrodos también ha tenido una gran aplicación en catálisis. Varios estudios demuestran que estos compuestos actúan como eficientes electrocatalizadores en numerosas

reacciones químicas de transferencia multielectrónica, tal es el caso de la reducción electroquímica de nitrito, la cual ha sido catalizada mediante el uso de un electrodo de carbono vítreo modificado con una aminofenilporfirina de níquel (Armijo y col., 2003). Igualmente, se ha estudiado la oxidación del sulfito incorporando complejos de $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}$ a varias meso-tetra(4-piridil)porfirinas sobre este tipo de electrodo (Rea y col., 2001). Así, también, se han empleado EQM con diversas metaloporfirinas para catalizar la oxidación del 2-mercaptoetanol (Griveau y col., 2002), hidracina (Pessoa y col., 2002) y la reducción de O_2 (Pessoa y col., 2001) y peroxiacidos (Collman y col., 2004).

Una de las aplicaciones más relevantes que han tenido el uso de EQM con metaloporfirinas es en el diseño y desarrollo de sensores electroquímicos. En este sentido, la meso-tetracarboxifenilporfirina de manganeso puede ser usada como un sensor para la determinación de óxido nítrico (Diab y col., 2001). De igual manera, es posible detectar oxígeno utilizando un electrodo modificado con una porfirina de cobalto (Yuasa y col., 2001). Otras sustancias detectadas mediante el empleo de EQM con metaloporfirinas han sido el dióxido de azufre (Azevedo y col., 1999), acetaminofen (Quintino y col., 2002), ion nitrito (Winnischofer y col., 2003), peróxido de hidrógeno (Yoon y col., 1998) y ácido tricloroacético (Sun y col., 1998).

1.5.3 DETECCIÓN ELECTROQUÍMICA DE CLOROFENOLES EN MUESTRAS AMBIENTALES

Un método alternativo y simple para detectar y o monitorear compuestos fenólicos clorados en muestras ambientales, es el que involucra el uso de los Electrodo Químicamente Modificados. Estos electrodos han jugado un papel importante en el monitoreo de muchos contaminantes ambientales debido a su alta sensibilidad y selectividad, además de que pueden adaptarse fácilmente a la tecnología de microfabricación. Existen numerosos trabajos que demuestran el potencial uso de los EQM para sensor este tipo de sustancias altamente nocivas al medio ambiente.

Se ha encontrado que algunas arcillas laminares pueden ser utilizadas para modificar superficies electroquímicas y para diseñar sensores electroquímicos, debido a que estos materiales muestran interesantes propiedades catalíticas y de adsorción. Recientemente, se detectó el 2,4-DCF recubriendo un electrodo de pasta de carbono con una organo arcilla intercalada, llamada fluorohectorita anfifílica heteroestructural (Dilsat y col., 2002). De igual manera, se ha empleado este mismo recubrimiento para modificar la superficie de un electrodo de carbono vítreo mediante la técnica de sol-gel, logrando detectar el 2,4-DCF a bajas concentraciones (Mehmet y col., 2003).

Los EQM con porfirinas y sus metalocomplejos también han sido ampliamente utilizados para detectar clorofenoles. Algunos compuestos clorados, como el 2,4,6-triclorofenol, han sido determinados mediante el uso de un electrodo de grafito modificado con la tetrafenilporfirina de cobalto (Dobson y Sami, 1997). En un estudio reciente, se demostró que es posible utilizar un EQM con una metaloporfirina de cobalto para la detección electroquímica de clorofenoles en disoluciones acuosas y orgánicas (Ordaz y col., 2000). En particular, las metaloporfirinas de níquel han tenido una gran utilidad para detectar esta clase de contaminantes en medios acuosos (Manríquez y col., 1999, Bedioui y col., 1998, Danilowicz y col., 1996).

Es importante mencionar que en la literatura no se han reportado electrodos modificados con la 5,10,15,20-tetrakis(p-hidroxifenil)porfirina de níquel como sensor de compuestos fenólicos clorados.

1.6 FUNDAMENTO TEÓRICO

1.6.1 CLOROFENOLES

1.6.1.1 ASPECTOS GENERALES

Durante los últimos años el desarrollo industrial ha ocasionado que un gran número de sustancias se incorporen al medio ambiente, siendo indudable que esta transformación afecta significativamente la salud de la población. Varios estudios han demostrado el efecto tóxico de algunas de estas sustancias entre las que destacan los clorofenoles. Estos compuestos son altamente peligrosos y persistentes, por lo tanto pueden acumularse produciendo un serio impacto ambiental.

Los clorofenoles son compuestos orgánicos en donde uno o más átomos de hidrógenos del fenol (1-hidroxibenceno) son reemplazados por átomos de cloro. Existen 19 clorofenoles diferentes, entre los cuales se encuentra el 2,4-diclorofenol (2,4-DCF), este compuesto ha sido considerado como un posible

agente cancerígeno y como un contaminante altamente peligroso, ya que puede acumularse afectando a los ecosistemas y a la salud humana

La mayoría de los compuestos fenólicos clorados comercialmente relevantes se obtienen por cloración directa del fenol utilizando gas de cloro a elevadas temperaturas. En particular, los fenoles tetraclorados requieren el empleo de catalizadores, tales como cloruro de aluminio (AlCl_3), cloruro ferrico (FeCl_3) o cloruro de antimonio (SbCl_3). Alternativamente, algunos clorofenoles son producidos por la hidrólisis alcalina del hexaclorobenceno u otros clorobencenos en metanol, etilén glicol y otros disolventes. Ambos métodos de producción conllevan a la formación de impurezas que incluyen a las dibenzodioxinas policloradas (DDPC), dibenzofuranos policlorados (DFPC), fenoxifenoles policlorados, benceno y bifenilos policlorados.

Los clorofenoles han tenido una gran variedad de aplicaciones, estos compuestos han sido empleados como aditivos para inhibir el crecimiento microbiano en muchos productos tales como adhesivos, aceites, en la preservación de maderas, textiles, pinturas, y como desinfectantes. Además, encuentran aplicación como herbicidas, fungicidas e insecticidas, y como agentes intermedarios en las industrias química y farmacéutica. En particular, el 2,4-diclorofenol ha sido extensamente utilizado como intermedario, esencialmente en la producción del herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) y también

como precursor para la producción de pesticidas como el nitrofen, nemacina y genita -EM-923-

1.6.1.2 FUENTES DE CONTAMINACIÓN

Algunos clorofenoles están presentes en el ambiente de una manera natural. Varios diclorofenoles han sido encontrados en una gran variedad de organismos vivos. En particular, el 2,4-diclorofenol aparece naturalmente en la cepa *Penicillium* sp y el 2,6-DCF funge como una feromona sexual para muchos insectos, sin embargo, estas fuentes no contribuyen de manera significativa a los niveles totales de contaminación ambiental.

La mayor parte de la contaminación ambiental con clorofenoles es ocasionada por la actividad humana. Grandes cantidades de estos materiales son formados como productos secundarios en el proceso de blanqueamiento del papel y en la cloración de agua potable. De igual manera, la incineración incompleta de residuos orgánicos, las descargas de aguas residuales de plantas de carbón, siderúrgicas y refinerías de petróleo, así como el uso indiscriminado de pesticidas, constituyen unas de las fuentes más importantes de ingreso de estas sustancias al medio ambiente (especialmente en medios acuáticos).

Una vez dentro del agua, los clorofenoles pueden adsorberse en las partículas en suspensión, disolverse o quedar libres en el medio. Aunque parte de estas sustancias son biodegradadas por microorganismos presentes en el agua, la mayoría permanecen inalteradas en el cuerpo acuático, provocando un serio problema de contaminación ambiental. Los clorofenoles altamente clorados como el pentaclorofenol y aquellos sustituidos en las posiciones meta, son los que presentan una mayor dificultad para biodegradarse.

1.6.1.3 TOXICIDAD DE LOS CLOROFENOLES

Los desechos industriales que contienen compuestos fenólicos clorados son altamente tóxicos y suponen una amenaza directa contra la vida humana y acuática. Son compuestos con un alto espectro de efectos tóxicos, incluyendo efectos teratogénicos (Zhao y col., 1995) y cancerígenos (Nagyova y Ginter, 1995; Mehmood y col., 1997).

Los clorofenoles pueden ser adsorbidos por los pulmones, por el tracto gastrointestinal y por la piel. Aproximadamente el 80% es expulsado por los riñones sin haber sufrido ninguna transformación. La toxicidad de los clorofenoles depende tanto del grado de cloración como de la posición de los átomos de cloro en el fenol.

En particular, el 2,4-diclorofenol se absorbe rápidamente a través de la piel, como compuesto puro o disuelto en agua, donde puede entrar en el torrente sanguíneo. A pesar de que una sola dosis puede tener una vida media en el organismo humano relativamente corta (2-3 días), la exposición durante un período prolongado o repetida a dosis significativas puede provocar un daño permanente a la piel, los ojos, el hígado y los riñones. Por otra parte, hay evidencias de que puede ser un posible cancerígeno animal y humano. Por lo anterior, es necesario el desarrollo de métodos rápidos y sencillos para la *detección de estas sustancias en muestras ambientales*

1.6.2 ELECTRODOS QUÍMICAMENTE MODIFICADOS

1.6.2.1 ASPECTOS GENERALES

Los electrodos químicamente modificados (EQM) han sido ampliamente estudiados en las últimas décadas, ya que estos materiales exhiben ciertas propiedades que los hacen atractivos para su aplicación en diversas áreas de la ciencia y la tecnología, por ejemplo, en el diseño de sensores químicos, en la conversión y almacenamiento de energía, electrónica molecular, dispositivos electrocrómicos, síntesis electro-orgánica, protección a la corrosión, y electroanálisis, entre otros

En general, un EQM se puede definir como un electrodo hecho de un material conductor o semiconductor que es recubierto con un material modificador (película polimérica, iónica, multimolecular o monomolecular), y que por medio de reacciones faradaicas (transferencia de electrones) o por una diferencia de potencial interfacial, exhibe propiedades químicas, electroquímicas, y u ópticas del material modificador empleado (Durst y col , 1997)

Los primeros electrodos que se utilizaron con el fin de modificarlos fueron los de pasta de carbono. En un inicio se disolvieron compuestos orgánicos en el

componente líquido de la propia pasta para estudiar su comportamiento electroquímico (Kuwana, 1964). Posteriormente, se introdujeron grupos funcionales complejantes en la superficie del carbono (Cheek y Nelson, 1978). Sin embargo, el trabajo donde se propone la mezcla directa del modificador con la pasta es el que ha sido considerado como el activador de la enorme difusión de las aplicaciones de los electrodos modificados de pasta de carbono (Ravichandran y Balwin, 1981). A partir de estos trabajos se ha utilizado una gran variedad de electrodos entre los cuales se encuentran el electrodo de oro (Kui y Tachikawa, 2000), carbono vítreo (Pawet y col , 2002) y diamante (Notsu y col , 2002), entre otros.

El modificar la superficie de un electrodo mediante el uso de un agente modificador apropiado, permite ejercer un mayor control sobre sus propiedades electroquímicas, logrando así, incrementar tanto la sensibilidad y la reactividad del electrodo hacia un analito en particular. Indiscutiblemente, que los procesos redox que ocurran entre el electrodo y el analito en disolución, dependerán fuertemente de las características y propiedades del agente modificador empleado.

El material modificador se elige de tal manera que sea selectivo o específico a un analito en particular, o bien, que sea capaz de acelerar reacciones redox que son lentas e incluso imposibles de llevar a cabo sobre el electrodo sin

modificar. Es muy amplia la gama de materiales que se han empleado para modificar la superficie de los electrodos, los más difundidos son los polímeros de intercambio iónico, polímeros conductores, polímeros redox, polímeros inorgánicos, complejos orgánicos de metales de transición polimerizados, zeolitas, arcillas y óxidos metálicos, entre otros.

Es importante mencionar que la capa modificadora debe permitir la comunicación electroquímica entre el material del electrodo y la disolución que contiene el analito, esto se logra normalmente, incorporando un grupo electroactivo en dicha capa, así como mediante el empleo de polímeros conductores. De igual manera, es imprescindible que el recubrimiento en la superficie del electrodo sea química y mecánicamente estable y que la respuesta del electrodo sea reproducible.

Por otra parte, la modificación sobre el electrodo se puede llevar a cabo en forma de monocapas o multicapas, esto va a depender, tanto de la sustancia elegida como del método empleado para realizar la modificación. En comparación con los EQM mediante la formación de monocapas, los electrodos modificados por multicapas ofrecen una mayor estabilidad física y química, una mayor densidad de centros activos (entre 10^{-1} - 10^{-6} mol cm^{-2} corresponden a 1 - 10^5 monocapas) y, una respuesta electroquímica más sensible. Estas ventajas

están asociadas con la estructura, composición y propiedades del modificador empleado

Otro aspecto muy importante a considerar es el control de la cantidad de recubrimiento superficial, debido a que el espesor de la capa influye en propiedades, tales como, la eficiencia catalítica, la velocidad de transferencia de carga, la preconcentración de iones y la estabilidad

1.6.2.2 MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE ELECTRODOS QUÍMICAMENTE MODIFICADOS

A continuación se mencionan los métodos más importantes empleados para la preparación de los EQM

- **Métodos basados en la Quimisorción**

La quimisorción se puede definir como la interacción adsorptiva entre una molécula y una superficie en donde la densidad electrónica se forma por la molécula adsorbida y la superficie. Este tipo de proceso, muy conocido en electroquímica, puede ser también utilizado para modificar superficies electroquímicas. En este sentido, diversos autores estudiaron la posibilidad de usar moléculas adsorbidas para investigar los fundamentos de las reacciones de transferencia electrónica en la superficie de los electrodos, demostrando la

existencia de algún tipo de enlace entre la especie adsorbida y el material electrodo, como por ejemplo, el enlace Pt-C que se forma cuando se adsorben olefinas sobre platino (Lane y Hubbart, 1973)

La quimisorción requiere el contacto directo entre la molécula a adsorberse y la superficie del electrodo, dando como resultado recubrimientos en forma de monocapas. En la mayoría de los casos se produce una desorción lenta que requiere la adición de pequeñas cantidades de la especie modificadora a la disolución problema; limitando esto su uso como técnica de modificación electrodo.

- **Metodos basados en la formación de enlaces Covalentes**

El método de modificación por fijación covalente fue la primera técnica modificadora empleada. Primeramente, se desarrolló el procedimiento conocido como silanización, el método implica la formación de grupos hidroxilos u óxidos superficiales que reaccionan con los trialcoxil o tricloro silanos para formar de uno a tres enlaces con el material electrodo subyacente (Srinivasan y Lambs, 1977). Este procedimiento se ha efectuado sobre una amplia gama de materiales electrodo que incluyen, platino, oro, carbono vitrificado y pirrolítico, óxidos metálicos y semiconductores.

En diversos trabajos se ha demostrado que metales como platino y oro pueden modificarse via grupos oxidos superficiales formados por tecnicas de oxidacion, por ejemplo, se ha establecido que los oxidos metalicos tales como el SnO_2 , TiO_2 y RuO_2 poseen suficientes grupos superficiales para facilitar la modificacion. Normalmente, esto se lleva a cabo via enlace ester o eter con grupos hidroxilos superficiales.

Por otra parte, varias sustancias pueden enlazarse directamente de forma covalente a la superficie electroica mediante exposicion del material subyacente de carbono y platino. Este enlace directo puede realizarse por varias rutas, ya sea por abrasion mecanica o por pirolisis en vacio (Sharp y col., 1979).

- **Métodos basados en recubrimientos poliméricos**

El empleo de los recubrimientos polimericos para producir EQM ha sido objeto de intensas investigaciones, ya que estos compuestos presentan la ventaja de formar un enrejado tridimensional (multicapas) en las superficies electroicas. Sobre las peliculas polimericas puede llevarse a cabo una amplia gama de procesos quimicos, como son intercambio ionico, formacion de complejos, precipitacion e incluso reacciones enzimaticas. Ademas, la cantidad de grupos funcionales sobre la superficie polimerica presenta una base excelente para una derivatizacion quimica posterior.

Los polimeros que se han utilizado para la modificacion de los electrodos se pueden clasificar en tres grupos principales: polimeros redox, ionomeros cargados y polimeros conductores electricos

Los polimeros redox contienen grupos redox activos unidos covalentemente a un esqueleto polimerico electroquimicamente inactivo. Un ejemplo de este tipo de polimeros es el poli(vinilferroceno). Estos materiales exhiben el fenomeno de conduccion redox, es decir, la transferencia electronica ocurre a traves de procesos de autointercambio secuencial (salto de electrones) entre grupos redox vecinos unidos al esqueleto polimerico. Una caracteristica tipica de la conduccion redox es que la conductividad es máxima al potencial normal del grupo redox inmovilizado, lo que corresponde a la situacion en la cual la concentracion de centros oxidados y reducidos en la pelicula es la misma.

Los ionomeros cargados estan constituidos por grupos redox activos, unidos electrostaticamente (tales como iones de complejos metalicos multivalentes, como el $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$) a una matriz ionomerica, esta union ocurre a traves de un proceso de intercambio ionico. En este caso, la movilidad de la carga puede producirse por difusion fisica de los grupos atrapados electrostaticamente o, por salto de los electrones entre grupos vecinos como en el caso de los polimeros redox.

Por último, los polímeros conductores eléctricos exhiben propiedades que son fundamentalmente distintas de las de los polímeros redox y los ionómeros cargados. Una propiedad característica es que, bajo condiciones apropiadas, la conductividad es bastante elevada ($1-100 \text{ S cm}^{-1}$), debido principalmente al hecho de que el esqueleto polimérico está altamente conjugado, dando lugar a una deslocalización de carga considerable. En estos materiales, el transporte de carga es debido a defectos deslocalizados en la cadena que se generan por oxidación del esqueleto del polímero. El transporte de carga a lo largo de la cadena polimérica es muy rápido, sin embargo, debe tenerse en cuenta que la conductividad es, en gran medida, función de la morfología del polímero.

Aunque los materiales poliméricos han sido depositados sobre los electrodos de muy diversas formas, estas pueden clasificarse, de manera general, en dos categorías: adsorción y electropolimerización.

La adsorción de polímeros puede llevarse a cabo sumergiendo el sustrato electrodo en una disolución diluida del polímero o, más frecuentemente, depositando un volumen conocido de una disolución del material polimérico en un disolvente volátil sobre la superficie del electrodo. El espesor de la capa se controla normalmente depositando la cantidad correcta del material en la superficie, con espesores que oscilan entre decenas de nanómetros y varios micrómetros.

La electropolimerización constituye el método de síntesis polimérica que presenta más ventajas proporciona rutas sintéticas simples, limpias y eficientes. Utilizando técnicas electroquímicas se pueden controlar cuidadosamente la velocidad y la extensión del proceso de electropolimerización mediante la aplicación de las condiciones electroquímicas adecuadas.

Un grupo especialmente atractivo de monómeros que pueden ser electropolimerizados y que han demostrado poseer una gran utilidad analítica es el constituido por compuestos heteroaromáticos, tales como el pirrol y el tiofeno, o compuestos aromáticos sustituidos como la anilina.

- **Métodos basados en Recubrimientos de Materiales inorgánicos**

Las arcillas, zeolitas y otros materiales con estructuras microcristalinas han sido utilizados para modificar la superficie de los electrodos. Estos compuestos resultan muy interesantes debido a que son intercambiadores iónicos y pueden soportar altas temperaturas en un medio altamente oxidante. Además, estos sólidos cristalinos poseen una microestructura bien definida, por ejemplo, las arcillas tienen una estructura en forma laminar y las zeolitas contienen poros y canales de diámetros bien establecidos. En este sentido, se han desarrollado

electrodos modificados basados en arcillas y zeolitas para sensor dopamina y oxígeno (Yuasa y col , 1995, Wang y Walcarus. 1996)

Otra familia de compuestos muy estudiada es la conformada por los hexacianometalatos, que poseen la fórmula general $M_k^A [M^B (CN)_6]_x$, en donde M^A y M^B son metales de transición con diferentes números de oxidación. El miembro de esta familia que ha recibido mayor atención es el material conocido como azul Prusia $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, recientemente se ha reportado la modificación de un electrodo de pasta de carbono con dicho compuesto para la detección específica de la enzima oxidasa (Moscone y col , 2001). Asimismo, compuestos como el H_2O_2 y el colesterol fueron detectados empleando el azul Prusia como sustancia modificadora (Wu y col , 2001, O Halloran y col , 2001)

- **Métodos Langmuir-Blodgett (LB)**

Irving Langmuir y Katharine Blodgett inventaron un método para crear películas altamente ordenadas en la interfase agua-aire para trasladarlas a superficies sólidas. El método establece el uso de moléculas surfactantes, las cuales se dispersan en forma ordenada en la superficie del agua, debido a que el grupo polar de la molécula se alinea hacia abajo (ya que son fuertemente solvatadas por el agua) y el grupo hidrofóbico se acomoda hacia arriba. Este procedimiento ha sido usado recientemente para recubrir la superficie de

electrodos en forma de monocapas y multicapas (Juliane y col , 2001, Yanyi y col , 2002)

1.6.3 PORFIRINAS

1.6.3.1 ASPECTOS GENERALES

Las porfirinas son compuestos formados por cuatro anillos pirrólicos que se encuentran conectados por grupos metinos en las posiciones α , dando lugar a un sistema ciclico, plano y conjugado. Este sistema es el núcleo del que se derivan numerosos materiales de gran importancia biológica, como la hemoglobina, la clorofila, citocromos y vitamina b_{12} , entre otros.

La estructura básica de las porfirinas es la porfina, un compuesto cristalino rojo que no se encuentra en la naturaleza y de la que se derivan una gran variedad de porfirinas mucho más complejas. En la Figura 1 se muestra la estructura de este macrociclo.

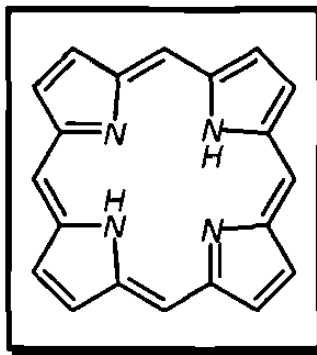


Fig 1 Estructura de la porfina

Una característica importante de las porfirinas es la facilidad que tienen para formar complejos con casi todos los iones metálicos, dando como resultado la formación de las conocidas metaloporfirinas. En estos metalocomplejos el átomo metálico se mantiene en el centro del anillo porfirínico por coordinación con los cuatro átomos de nitrógenos, siendo su geometría la de un complejo cuadrado plano.

La nomenclatura de estos macrociclos resulta bastante complicada. Actualmente se sigue el sistema de nomenclatura de la IUPAC, en la cual se comienza nombrando todos los sustituyentes en la periferia del anillo, añadiéndole al final la palabra porfirina. En la Figura 2 se muestran la numeración del anillo y sus posiciones más comunes.

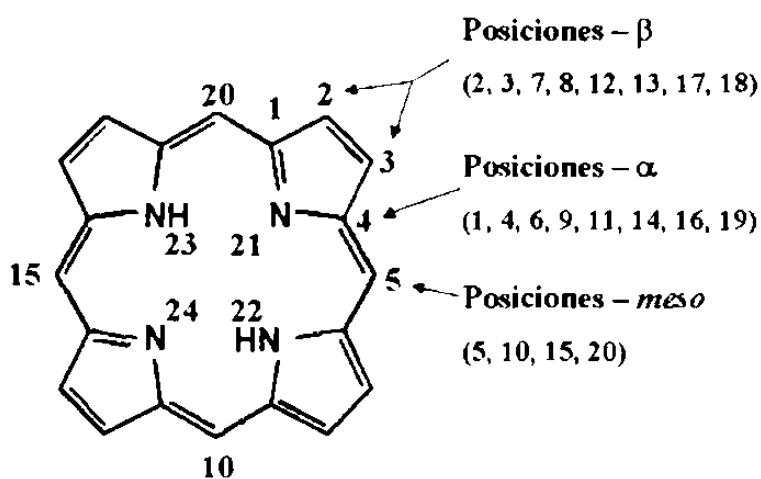


Figura 2 Nomenclatura de porfirinas

1.6.3.2 PROPIEDADES DE LAS PORFIRINAS Y SUS METALOCOMPLEJOS

1.6.3.2.1 Propiedades generales

Las porfirinas son sistemas aromaticos altamente conjugados que obedecen la ley de la aromaticidad de Huckel ($4n + 2$, donde $n=4$) Estos compuestos poseen 22 electrones π de los cuales 18 se encuentran deslocalizados en todo el macrociclo. El caracter aromatico de las porfirinas ha sido confirmado por las medidas de sus calores de combustion y por estudios de Rayos X. Una caracteristica importante de la aromaticidad es la planaridad, generalmente se asume que para que un sistema sea aromatico este debe ser plano. Estudios realizados por Difraccion de Rayos X en monocristal, demuestran que un gran numero de porfirinas son de naturaleza plana. Sin embargo, no siempre es asi, en las ultimas decadas se han reportado porfirinas de origen no planar.

El anillo de porfirina es muy estable a acidos concentrados (p.ej. acido sulfurico), y puede exhibir caracteristicas tanto de base como de acido. Las bases fuertes como alcoxidos pueden eliminar los protones del interior de una porfirina para formar un dianion. Por el contrario, los dos atomos de nitrogenos pirrolicos que presentan pares de electrones solitarios pueden ser facilmente protonados con acidos tales como el acido trifluoroacetico.

Por otra parte, tanto las porfirinas como sus metalocomplejos son sustancias intensamente coloridas que absorben en la region visible del espectro. Indiscutiblemente que el color de cada compuesto, en particular, va a depender, tanto de la naturaleza de los sustituyentes que lleve, como del atomo metalico central.

El tautomerismo es otra de las características interesantes que presentan estos macrociclos. Un analisis por espectroscopia infrarroja indico que los grupos NH de las porfirinas estan involucrados en enlaces intramoleculares de hidrogeno. En la Figura 3 se muestran las posibles estructuras tautomericas que presenta el sistema porfirinico. Los primeros estudios realizados por Rayos X y RMN-C sugirieron el tautomero de la estructura 3a, en donde existe una deslocalizacion total en la molecula. Sin embargo, estudios recientes por Rayos X de estos compuestos revelaron que la estructura mas consistente es la mostrada en la Figura 3b, en la cual los dos hidrogenos internos se encuentran en posiciones opuestas. Estos resultados fueron corroborados por RMN en donde se confirman los tautomeros de las Figuras 3b y 3c.

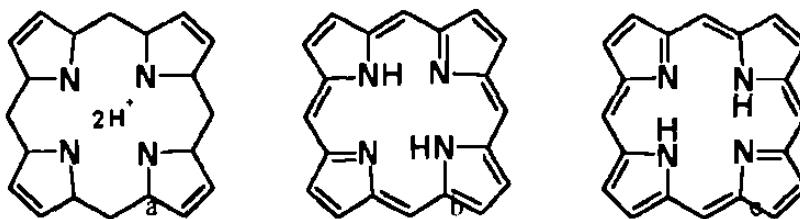


Figura 3 Tautomerismo en el macrociclo

Por ultimo, como se habia mencionado anteriormente, una de las características mas sobresalientes de las porfirinas es la capacidad que tienen para formar complejos con iones de muchos metales. Algunos de los metales mas comunmente utilizados para la obtencion de estos metalocomplejos son el Zn, Cu, Ni, Co, Fe, etc

1.6.3.2 Propiedades espectrales

- **Espectroscopia Ultravioleta-Visible**

Se han estudiado con detalle los espectros visibles de las porfirinas. Estos compuestos aromaticos altamente conjugados muestran absorciones intensas (coeficiente de extincion $> 200\ 000$) alrededor de los 400nm, este maximo de absorcion es comunmente conocido como Banda Soret y es caracteristica de todos los tetrapirroles conjugados. Ademas de esta banda, las porfirinas muestran varias absorciones debiles (bandas Q) a grandes longitudes de onda (450 a 700nm). En la Figura 4 se muestra un espectro UV-visible tipico de porfirinas.

Es importante destacar que la variacion de los sustituyentes perifericos en el anillo de porfirina frecuentemente causa pocos cambios en la intensidad y longitud de onda de absorcion caracteristica. No obstante, la protonacion de los dos átomos de nitrogenos internos o la insercion cambio de átomos metalicos dentro del macrociclo cambian significativamente el espectro de absorcion.

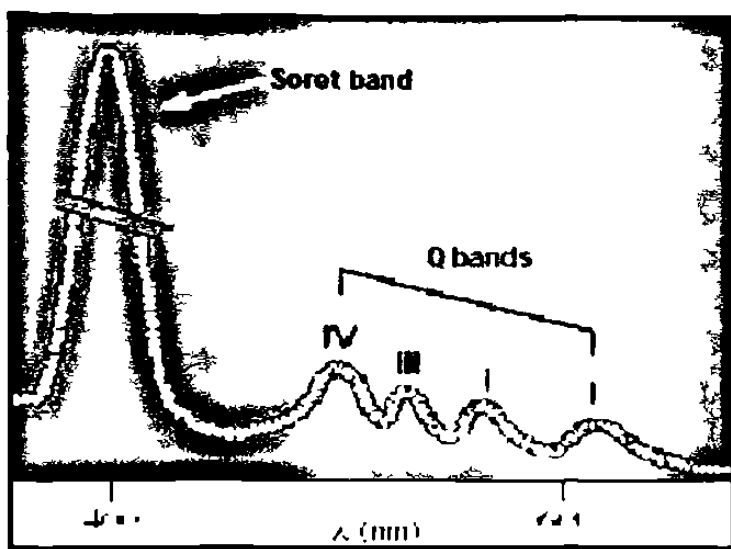


Figura 4 Espectro de absorcion UV-visible tipico de porfirinas

- **Espectroscopia Infrarroja (FTIR)**

El estudio de las porfirinas por espectroscopia infrarroja ha demostrado que la mayoría de los grupos funcionales absorben en las regiones esperadas, lograndose detectar grupos como el OH, CO₂H, CO₂R, etc. La banda de absorcion asociada al enlace NH se encuentra alrededor de los 3300cm⁻¹ y debido a que ésta no sufre alteraciones en disoluciones diluidas de tetracloruro de carbono, se puede deducir que en la molecula existen enlaces de hidrogeno intramolecular. Ademas, esta banda es compatible con el hecho de que haya atomos de hidrogenos unidos a atomos de nitrogenos opuestos.

- **Resonancia Magnética Nuclear de protones (RMN¹H)**

La posición de la señal de los protones en el espectro de RMN-H de las porfirinas está determinado por la fuerza de la nube de los electrones π del anillo macrocíclico. Debido a que este se encuentra fuertemente protegido, las señales de los protones del enlace NH en porfirinas protonadas aparecen a campos muy fuertes, en el intervalo de 1.5 a 4 ppm, mientras que, las señales de los protones β -CH y meso-CH se observan a campos muy débiles, 8.5 a 9.5 y 9.5 a 10.5 ppm, respectivamente.

Se ha demostrado que la sustitución alquímica en las posiciones β de las porfirinas ocasiona un ligero desplazamiento de las señales de los protones NH a campos más débiles y la de los protones meso-CH a campos más fuertes. Por el contrario, las sustituciones alquímicas en las posiciones meso del macrociclo dan como resultado un desplazamiento de la señal de los protones β -CH a campos fuertes y el corrimiento de la señal NH a campos débiles.

1.6.3.3 SÍNTESIS DE PORFIRINAS Y METALOPORFIRINAS

1.6.3.3.1 Síntesis de porfirinas

El primer método propuesto para la obtención de porfirinas involucraba la conversión de un dipirrólmetano a una porfirina octa sustituida, bajo condiciones

ácidas y a temperatura superior a los 200°C (Fischer, 1926) Este método resultó ser eficaz para sintetizar porfirinas en la cual una o ambas mitades de la molécula son simétricas. Sin embargo, el porcentaje de rendimiento resultó ser muy bajo, aproximadamente del 5%.

Después de este acontecimiento, se han desarrollado numerosos intentos para tratar de mejorar la síntesis de estos compuestos. Uno de estos consistió en hacer reaccionar un pirrol con formaldehído en la presencia de piridina para obtener el anillo básico de las porfirinas (Rothenmund, 1939). En la Figura 5 se ilustra la reacción. Al igual que en la síntesis de Fischer, el rendimiento logrado fue del 5%, además, el uso de algunos aldehídos es limitado ya que algunos sufren degradaciones durante las condiciones duras de reacción.

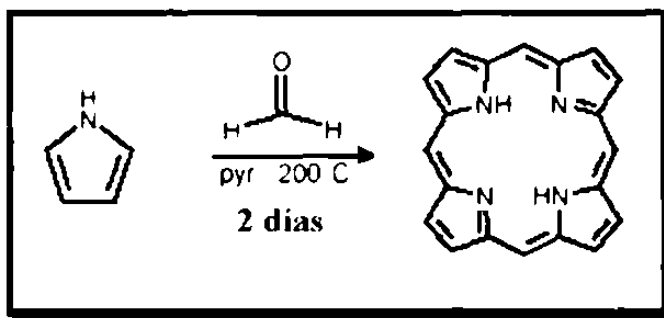


Figura 5 Reacción llevada a cabo por Rothenmund para la obtención de las porfirinas

El mejor adelanto realizado en este sentido se logró cuando se obtuvo la porfirina con un 65% de rendimiento. La síntesis se llevó a cabo condensando

dos dipirrimetanos en la presencia de un catalizador ácido (MacDonald y col , 1960) Esta ruta sintetica resulto ser util para la formación de porfirinas que son sustituidas centrosimetricamente, o bien, para aquellas porfirinas que son simetricas en una o ambas mitades de la molecula En la Figura 6 se muestra la reaccion llevada a cabo por estos investigadores

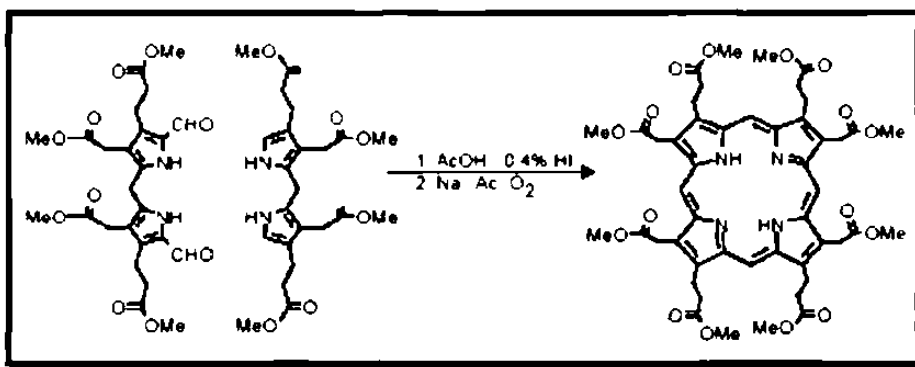


Figura 6 Reaccion entre dos dipirrimetanos desarrollada por MacDonald y colaboradores

Este resultado extraordinario se vio aminorado por el hecho de que los precursores de los dipirrimetanos no son todos facilmente accesibles A pesar de esto, la sintesis de porfirinas via dipirrimetanos o por condensacion directa de pirroles con aldehidos, han sido optimizados por diversos autores (Lindsey y col , 1987). Las condiciones de reaccion propuestas son mucho mas suaves y permiten incorporar aldehidos relativamente susceptibles

1.6.3.3.2 Síntesis de metaloporfirinas

El método más comúnmente empleado para la obtención de metaloporfirinas es el de la síntesis química directa, en el cual se hace reaccionar a la porfirina libre con la sal del metal en las condiciones adecuadas. Estos compuestos, sin embargo, también pueden obtenerse por la vía de electrosíntesis

La Electrosíntesis es una técnica en la cual se produce una reacción química por acción directa de la corriente eléctrica. Las reacciones que se llevan a cabo por esta vía se pueden dividir en dos grandes grupos: directas e indirectas. En las reacciones directas el intercambio electrónico se realiza directamente en la interfase electrodo-disolución (sustancia electroactiva), mientras que en las reacciones indirectas la transferencia se realiza entre el electrodo y un mediador. Este mediador posteriormente reacciona en el seno de la disolución con el producto inicial para formar el compuesto deseado.

El proceso puede efectuarse utilizando al metal como ánodo sacrificial, o bien, como cátodo en el caso de la síntesis electroquímica directa. No obstante, la mayoría de los trabajos reportados emplean al metal como ánodo, asegurando con esto, que el metal (de alta pureza) sirva como punto de partida de la síntesis.

Por otra parte, las celdas electroquímicas utilizadas pueden ser divididas o no divididas. En las celdas no divididas los electrodos se colocan en un mismo compartimiento, mientras que en las divididas los electrodos se encuentran en compartimientos separados por un diafragma, que puede ser una frita de vidrio, un material cerámico o por membranas de intercambio iónico.

Debido a que las celdas divididas tienen mayores resistencias que las no divididas, estas solo se reservan para los casos en donde el reaccionante o el producto formado en el electrodo de trabajo pueda sufrir transformación a un producto indeseable en el electrodo auxiliar, o por el contrario, cuando el producto de reacción en este electrodo pueda interactuar con el obtenido en el electrodo de trabajo.

Son muchas las reacciones que se pueden efectuar por esta vía, como por ejemplo, oxidaciones, reducciones, metoxilaciones, dimerizaciones, carboxilaciones, acetoxilaciones, polimerizaciones, halogenaciones, ciclaciones y rupturas de enlace, entre otras.

El empleo de la técnica de electrosíntesis permite, entre otras cosas, obtener compuestos altamente puros en condiciones suaves de reacción y, además, ofrece la posibilidad de generar compuestos que por vía química directa no pueden ser sintetizados. Es importante mencionar que estos procesos no

requieren de la adición de agentes redox a la mezcla de reacción y, que por lo regular, el compuesto formado puede ser extraído con facilidad del resto del electrolito, facilitando así considerablemente la etapa de purificación

CAPÍTULO 2

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este estudio se emplearon reactivos grado analítico obtenidos de diferentes Casas Comerciales de la localidad. En particular, la porfirina y la lámina de níquel fueron adquiridas de Sigma Aldrich, ambas con un 98 y 99% de pureza, respectivamente.

Los análisis químicos, excepto el estudio de Resonancia Magnética Nuclear, fueron realizados en los Laboratorios de la Facultad de Ciencias Químicas pertenecientes a la Universidad Autónoma de Nuevo León, Monterrey, México.

2.1 ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LA PORFIRINA

El estudio electroquímico se efectuó por técnicas de barrido de potencial con un potencióstato CV-50W (BAS) en una celda convencional de tres electrodos. En la Figura 7 se muestra el diseño de una celda voltamperométrica.

Se realizaron voltamperometrias ciclicas de la porfirina utilizando un disco de platino como electrodo de trabajo, un alambre de platino como electrodo auxiliar y un electrodo de referencia de Ag/AgCl(s), todos de la marca BAS. Como disolvente y electrolito soporte se emplearon acetonitrilo (AC) y Perclorato de Tetrabutilamonio (PTBA), respectivamente. Cabe mencionar que el electrodo de disco de platino se pulio antes de cada experimento con una pasta alumina/metanol.

Se aplicaron velocidades de barrido de 10 a 5,000 mV s, se utilizo una concentración 2 mM del ligante y 0.1 M del electrolito soporte, a pH 7. El estudio se realizo tanto en el sentido de la oxidacion como de reduccion. Todos los valores de potenciales son reportados con referencia al electrodo de Ag/AgCl(s).

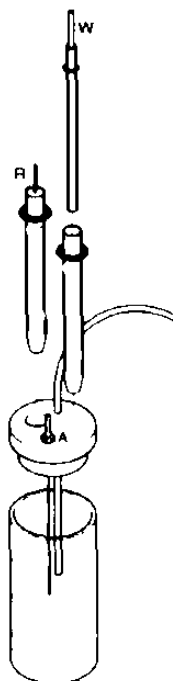


Figura 7 Celda voltamperométrica de tres electrodos

2.2 ELECTROSÍNTESIS DEL METALOCOMPLEJO

La electrosíntesis del metalocomplejo se llevo a cabo utilizando 2 tipos de celdas electroquímicas dividida y no dividida

2.2.1 Celda dividida

Se utilizo una celda dividida como se ilustra en la Figura 8 Como se puede observar, la celda consta de dos compartimientos, en uno de ellos se colocaron 50 mL de una disolucion de porfirina 0.8 mM la cual fue preparada utilizando como disolvente AC y PTBA en una concentracion de 0.03M Posteriormente, se sumergio una lamina de platino (1cm^2) como catodo

En el otro compartimiento se colocaron 50mL del fondo, el cual estaba compuesto unicamente por PTBA 0.03M y acetonitrilo, sumergiendose una lamina de niquel (1cm^2) como anodo sacrificial Las membranas cationicas empleadas fueron nañon y R10-10, ambas permeables a cationes

La electrosíntesis se realizo a una corriente controlada de 20mA y los tiempos de reaccion ensayados fueron de 15, 30 y 60min

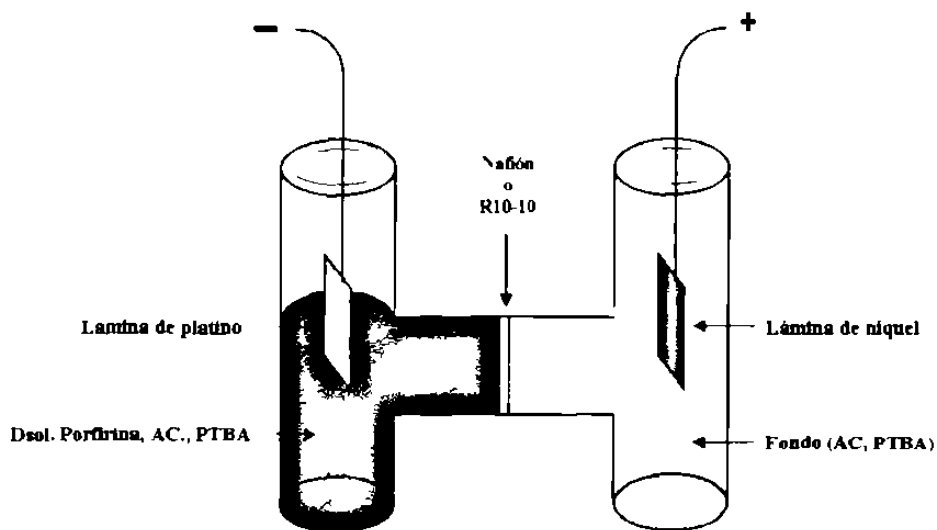


Figura 8 Celda electroquímica dividida

2.2.2 Celda no dividida

Se realizó la electrosíntesis utilizando una celda no dividida como se muestra en la Figura 9. En esta celda se colocaron 50 mL de una disolución de porfirina 0.8 mM y fueron sumergidos tanto la lámina de níquel como la de platino. Los experimentos se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones de la celda anterior.

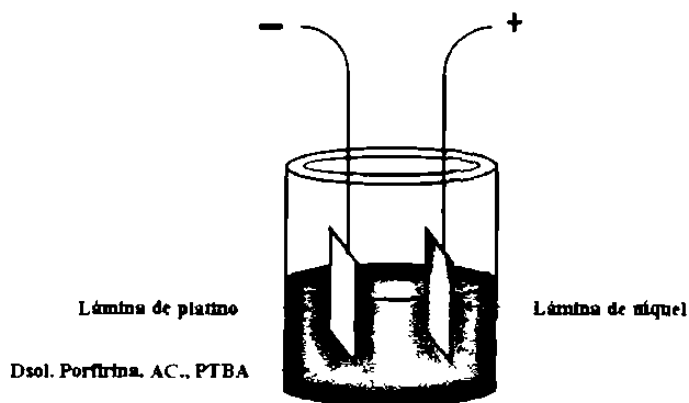


Figura 9 Celda electroquímica no dividida

2.3 CARACTERIZACIÓN DEL COMPLEJO OBTENIDO

2.3.1 ANÁLISIS CUANTITATIVO

Para determinar la cantidad de níquel presente en el sólido obtenido se efectuó un análisis por espectroscopia de Absorción Atómica (AA). Para esto, el sólido fue previamente digerido utilizando una mezcla de H_2SO_4/HNO_3 en una relación 5 l v v para eliminar toda la parte orgánica. El análisis se llevó a cabo en un espectrofotómetro Termo Elemental, modelo Solaar S4.

2.3.2 ANÁLISIS CUALITATIVO

Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (HPLC)

Con el propósito de determinar la pureza de la porfirina y la del complejo obtenido se efectuó un análisis por Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución. Para este estudio, se prepararon disoluciones 0.3M tanto de la porfirina como del complejo en metanol.

El cromatógrafo empleado fue un SHERI-50DS, con una columna no polar, de un diámetro de 4.6mm y una longitud de 250mm. El análisis se realizó a una longitud de onda de 254nm y la cantidad de muestra inyectada fue de 5mL.

Espectroscopia Ultravioleta Visible

Se efectuó un análisis por Espectroscopia Ultravioleta Visible tanto a la porfirina como al complejo obtenido. El estudio se realizó con la finalidad de comparar ambos espectros y así poder determinar si los grupos cromóforos del anillo de porfirina habían sufrido cambios debido a la inserción del níquel en la molécula.

Las medidas se llevaron a cabo en un espectrofotómetro GBC, modelo Cintra 5, aplicándose un barrido de longitudes de onda de 200 hasta 800nm. Las muestras analizadas se prepararon disolviendo 0.02g de cada sustancia en acetonitrilo.

Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)

También se llevó a cabo un estudio por Espectroscopia Infrarroja de ambos compuestos, en la región media del espectro. Las pastillas para el análisis fueron preparadas mezclando 0.006g de cada muestra con 0.001g de KBr. El espectrofotómetro utilizado fue un Perkin Elmer, modelo Paragum 100.

Resonancia Magnética Nuclear de Protones (RMN¹H)

Se efectuó un análisis por Resonancia Magnética Nuclear de Protones tanto a la porfirina como al metalocomplejo. El estudio se llevó a cabo en un equipo UNITY-300 de la marca Varian.

Difracción de Rayos en polvo (DRX)

Tanto la porfirina como el metalocomplejo fueron caracterizados por la técnica de Difracción de Rayos X en polvo. Las muestras se pulverizaron en un mortero de ágata, y se colocaron en un portamuestras de acero inoxidable de 1 g de capacidad.

El análisis se efectuó en un difractómetro SIFMENS D-5000 con radiación de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) y un filtro de níquel. Las mediciones se realizaron en un intervalo de 2θ de 5 a 90°, con un tamaño de paso de 0.01° y un tiempo de 8 s por cada paso.

2.4 MODIFICACIÓN DEL ELECTRODO DE CARBÓN VÍTREO CON EL METALOCOMPLEJO

La modificación superficial del electrodo de carbono vítreo (ECV) se llevó a cabo mediante la técnica de Quimisorción.

Para la modificación se utilizaron 2 disoluciones del complejo pH 7 y pH 11, las cuales se prepararon disolviendo el metalocomplejo en acetonitrilo (concentración 3mM), el pH se ajustó con acetato de sodio. Posteriormente, se colocó una gota de cada disolución en la superficie del ECV, dejando evaporar el disolvente por un tiempo de 1 hora. Es de hacer notar que en esta etapa el ECV fue rigurosamente pulido, ya que muchos autores reportan que hay una marcada influencia entre la limpieza del electrodo con la cantidad del complejo adsorbida y su comportamiento electrocatalítico (Gulppi y col., 2001).

Con la finalidad de comprobar si se había llevado a cabo la modificación, se realizó una voltamperometría cíclica sumergiendo el electrodo modificado en una disolución acuosa de NaOH 0.1M (pH 12) a una velocidad de 100mV/s. Este mismo proceso se realizó con el ECV sin modificar con el propósito de comparar ambos resultados.

2.5 DETECCIÓN DEL 2,4-DICLOROFENOL

Una vez modificada la superficie del ECV con el metalocomplejo de estudio, se procedió a sensar el 2,4-diclorofenol. Para esto, se aplicó la técnica de voltamperometría cíclica, sumergiendo tanto el electrodo modificado como sin modificar dentro de una disolución del 2,4-diclorofenol (500ppm) en NaOH 0.1M (pH 12) a una velocidad de 100mV/s.

CAPÍTULO 3

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LA PORFIRINA

La 5,10,15,20-tetrakis(p-hidroxifenil)porfirina [p(OH)TPP] fue caracterizada electroquímicamente aplicando la técnica de voltamperometría cíclica, el estudio consistió en hacer un barrido de potencial a diferentes velocidades, efectuando el análisis tanto en el sentido de la oxidación como de reducción.

Para poder comprender mejor los procesos redox que pueden ocurrir en la porfirina, es necesario conocer su arreglo molecular, en la Figura 10 se muestra la estructura del macrociclo. Como se puede visualizar, la porfirina posee 4 grupos hidroxilos en la periferia de la molécula y, dos grupos N-H en el centro del anillo.

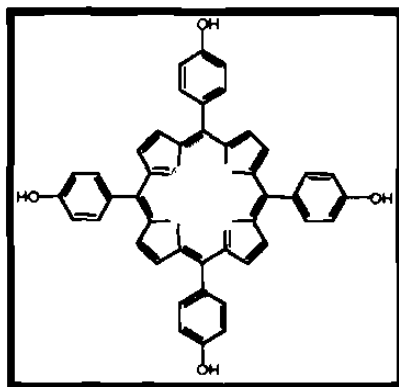


Figura 10 Estructura de la 5,10,15,20-tetrakis(p-hidroxifenil)porfirina

porfirinico, por lo tanto, es de esperarse que dicho compuesto presente dos tipos de comportamiento químico como porfirina y polifenol

Primeramente, se analizarán los procesos que ocurren en el sentido de la oxidación; en la Figura 11 se muestra el voltamperograma de la p(OH)TPP obtenido a 40mV s. Como se puede observar, la porfirina presenta 5 picos de oxidación bien definidos, ubicados a 240, 502, 714, 1281, 1582mV y una pequeña onda a 1086mV, la cual se encuentra solapada con el pico 4

De la Figura 11 se puede deducir que, al menos, el pico 5 es de naturaleza irreversible a esta velocidad de barrido. Para estudiar la reversibilidad de los procesos restantes, se realizaron una serie de experimentos que consistió en hacer el barrido desde un potencial inicial hasta un potencial justo después de la aparición del pico de estudio. Los voltamperogramas obtenidos se muestran en la Figura 12. Cabe mencionar que la reversibilidad de la onda a 1086mV no pudo ser analizada adecuadamente, puesto que no se logró definirla a ninguna velocidad.

En la Figura 12 se puede ver claramente que de los cuatro procesos estudiados, solamente 1 y 3 resultaron ser cuasireversibles (Figura 12a y 12c), el primero con un ΔE de 100 mV y una i_{pc}/i_{pa} de 0.4 (con baja facilidad cinética para la reducción de la especie generada en el pico 1), y el segundo con un ΔE de

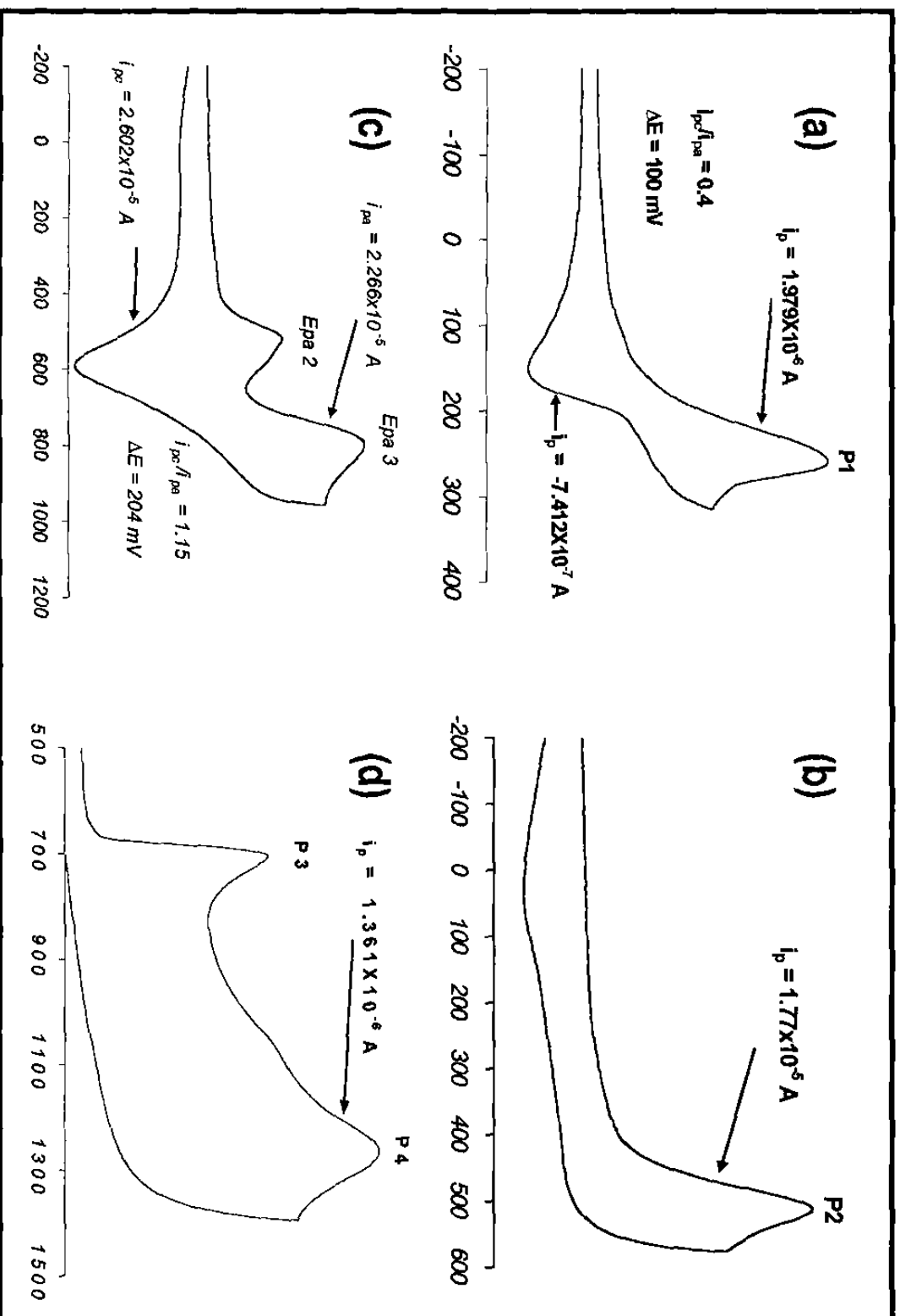


Figura 12. Voltamperometría Cíclica de la p(OH)TTP (2mM) en 0.1M PTBA/CH₃CN. (a) 25 mV/s, (b) 900mV/s, (c) 900mV/s, (d) 25 mV/s.

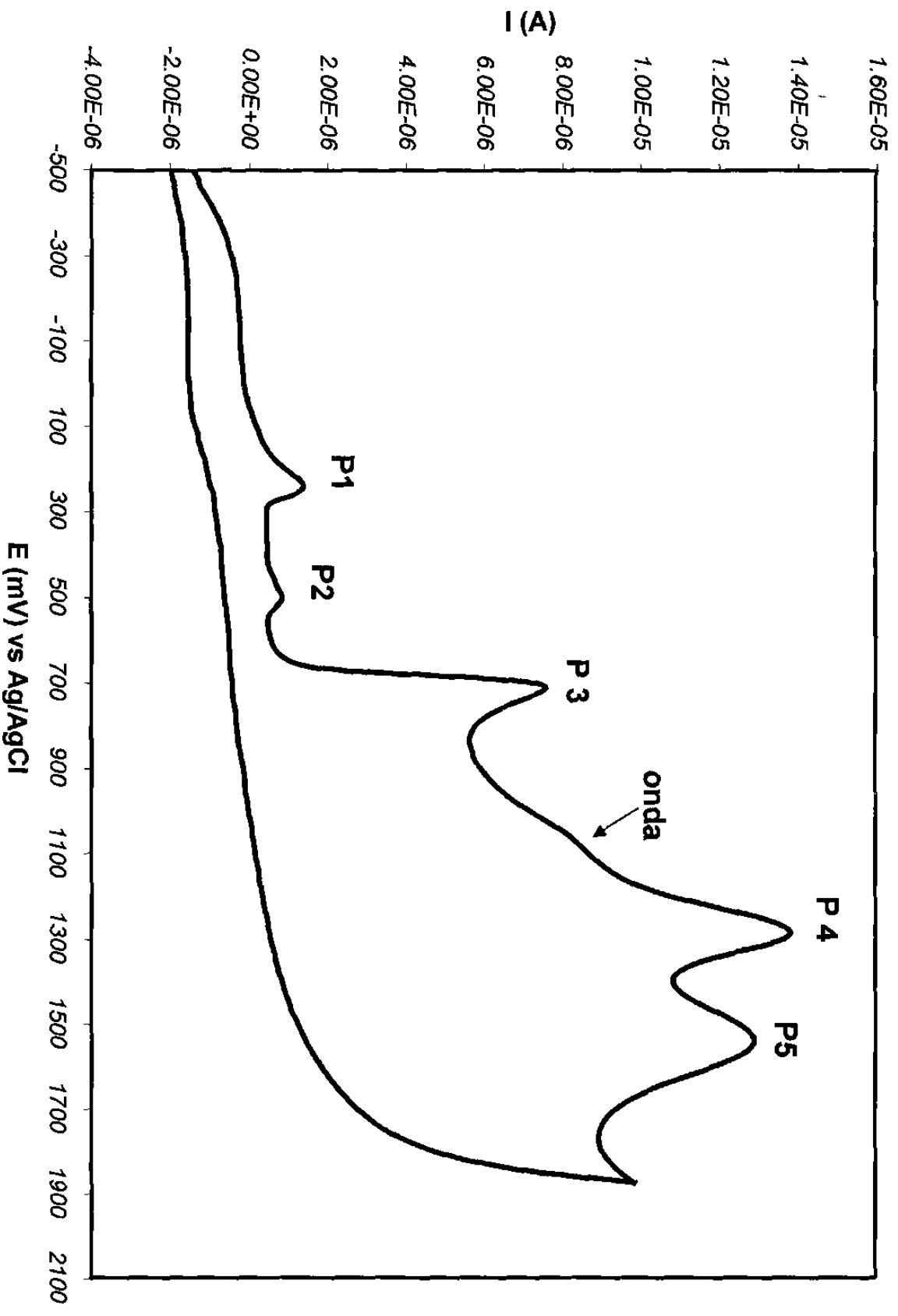


Figura 11. Voltamperometría Cíclica de la p(OH)TPP (2mM) en 0.1M PTBA/CH₃CN a 40mV/s.

206mV y una i_{pc}/i_{pa} de 1.24. Estos dos picos cuasireversibles son atribuidos a las reacciones de oxidación que ocurren específicamente en el anillo porfirínico. Lo anterior ha sido demostrado por muchos investigadores, los cuales reportan que las bases libres de todas las porfirinas presentan dos procesos de oxidación reversibles, correspondientes a la formación del radical π cation y dication (Kadish y Morrison, 1976, Claude y col., 1998, Bettlheim y col., 1987)

Por otra parte, los picos 2, 4 y 5 resultaron ser irreversibles, estas señales están asociadas a la oxidación de los grupos hidroxilos que presenta la molécula. Teniendo en cuenta que la porfirina posee cuatro hidroxilos, es de esperarse que existan cuatro procesos de oxidación, por lo tanto, es lógico pensar que la onda a 1086mV se encuentra asociada a uno de ellos y que esta también sea irreversible. Ahora bien, lo más probable es que los OH se estén oxidando dando lugar a grupos carbonilo, esto concuerda con lo encontrado en la literatura, en donde se demuestra que la electrooxidación de los compuestos fenólicos conducen a cationes radicales estabilizados por el átomo de oxígeno, generando el grupo carbonilo (Stanley y col., 1995, Evans y col., 1985)

Es de señalar que para poder visualizar todas las oxidaciones que presenta la porfirina es necesario aplicar velocidades por debajo de los 150mV/s ya que por encima de este valor los picos 1 y 4 comienzan gradualmente a desaparecer, quedando solamente visibles el 2, 3 y 5 (ver Figura 13). El hecho de que se

tengan que emplear bajas velocidades para lograr observar (en forma conjunta) dichos procesos es un indicativo de que la electrooxidación de esta especie es relativamente lenta

Una vez realizado el análisis en el sentido de la oxidación, se procedió a estudiar la porfirina haciendo el barrido inicial hacia potenciales negativos, en la Figura 14 se muestra el voltamperograma corrido a 140mV s^{-1} . De esta gráfica se puede deducir que la $p(\text{OH})\text{TPP}$ presenta, por lo menos, tres procesos de reducción, los cuales se encuentran solapados entre sí, impidiendo esto estudiarlos adecuadamente. Con el propósito de obtener una mejor definición de cada uno de los picos, se realizó el estudio voltamperométrico a diferentes velocidades, logrando separar solamente 2 de ellos, como se muestra en la Figura 15a, en dicho voltamperograma se puede ver claramente que al menos, el último proceso de reducción es irreversible. La reversibilidad del primer pico se determinó realizando una voltamperometría cíclica partiendo desde un potencial de 500 mV hasta un potencial justo después de la aparición de la señal de estudio (Figura 15b), como se puede apreciar este también resultó ser irreversible.

En base a lo antes expuesto se puede resumir que en la porfirina ocurren, mínimo, tres procesos de reducción los cuales están asociados a los cuatro grupos OH que posee la molécula. La razón por la cual aparecen únicamente tres señales

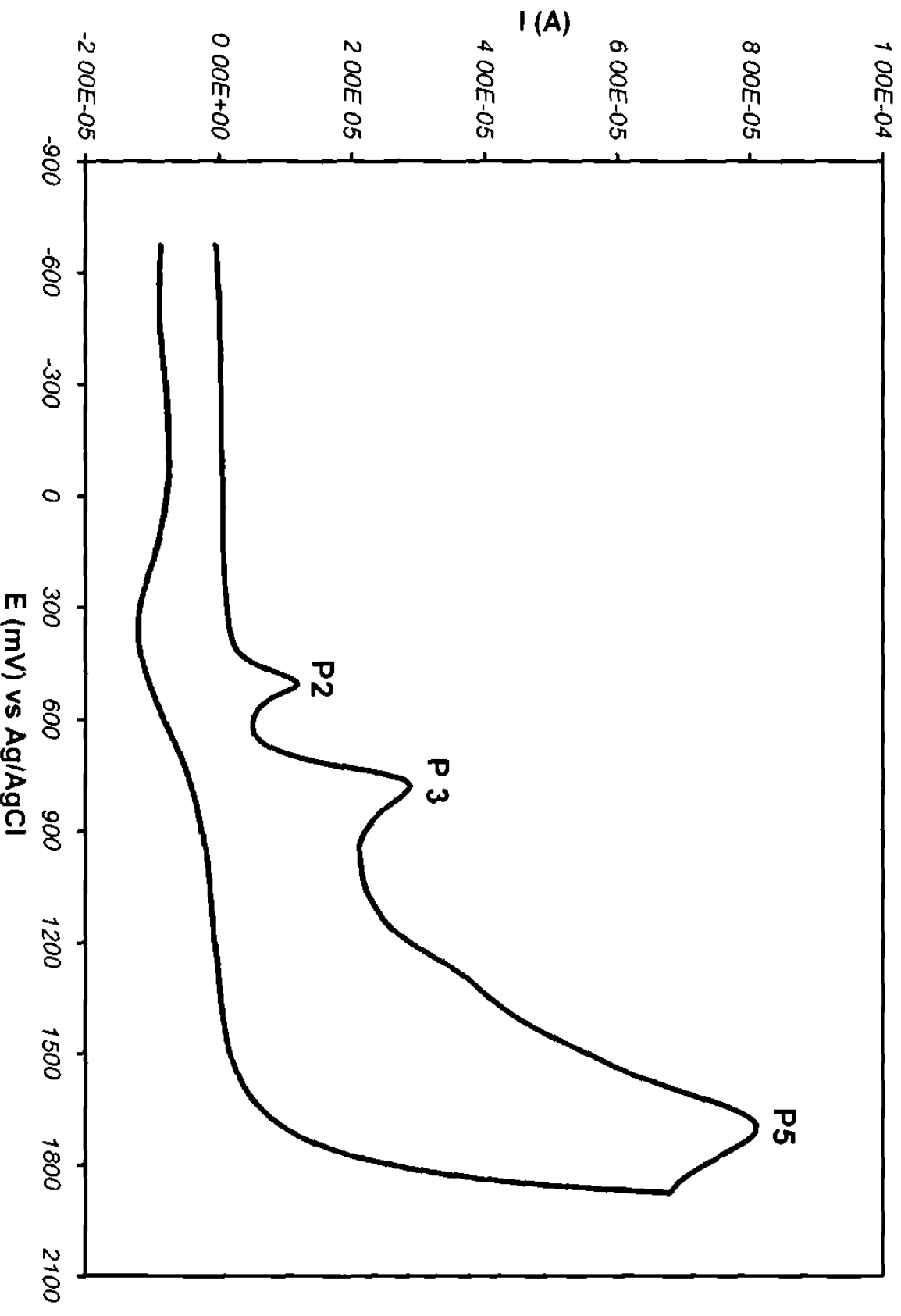
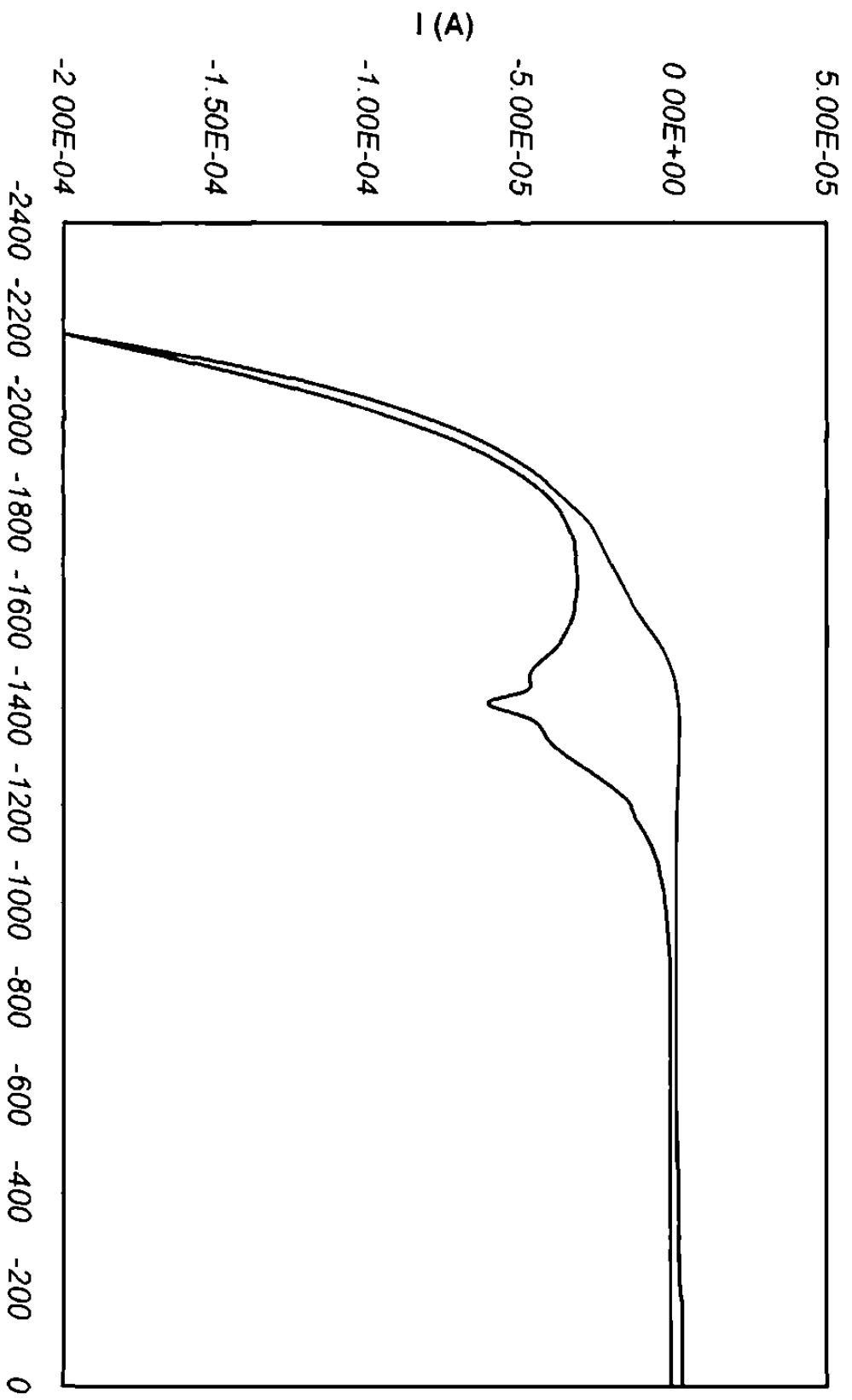


Figura 13. Voltamperometria Ciclica de la p(OH)TTP (2mM) en 0.1M PTBA CH₃CN a 900mV s.



E(mV) vs Ag/AgCl

Figura 14. Voltamperometria Cíclica de la p(OH)TPP (2mM) en 0.1M de PIBA CH₃CN a 140mV s.

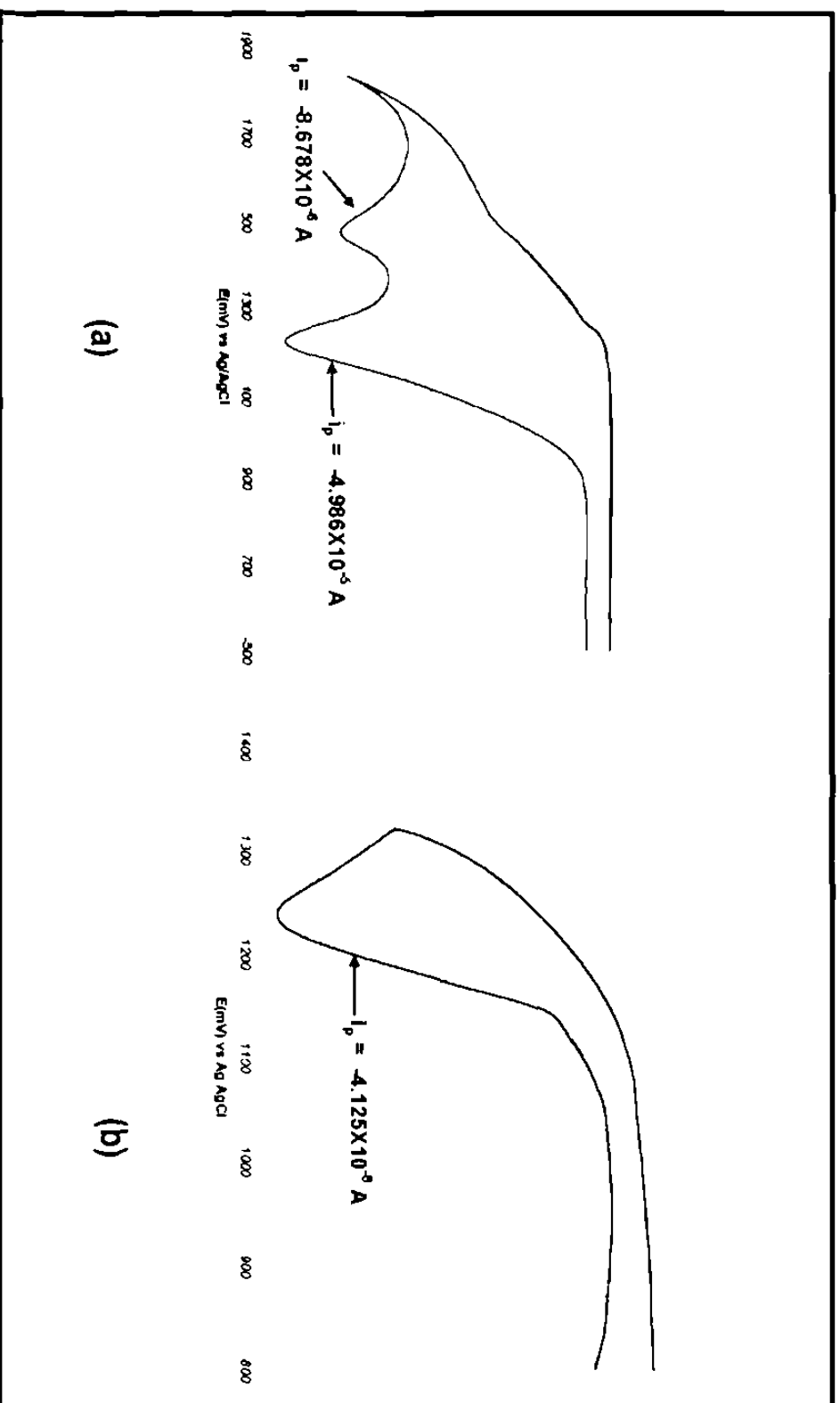
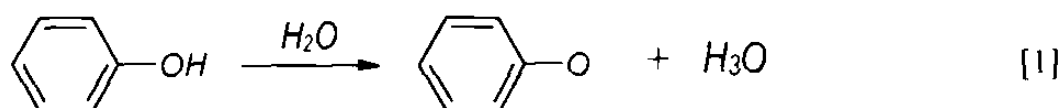


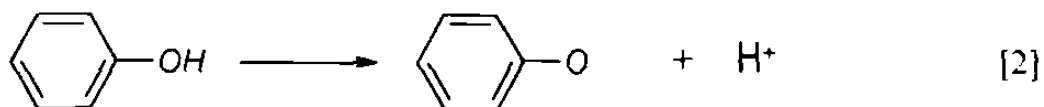
Figura 15. Voltamperometria Ciclica de la p(OH)TPP (2mM) en 0.1M PIBA CH₃CN a 140mV s.

en el voltamperograma puede deberse a la rapidez con la que ocurren dichos procesos, ocasionando que uno de ellos se solape completamente con los demás

Es probable que la reducción de cada hidroxilo conlleve a la formación del ion fenoxido, el cual se estabiliza por la resonancia que presenta el macrociclo. Un caso similar ocurre cuando se disuelven los fenoles en medio acuoso, esta reacción es representada en la ecuación 1. En este sentido, se ha reportado que todas las meso (x-hidroxifenil)porfirina forman el ion tetrafenoxido al disolverse en medio acuoso, originando una disolución de color verde (Milgrom, 1983)



Es evidente que lo señalado por Milgrom no ocurrió en este trabajo, ya que todo el estudio electroquímico fue realizado en medio orgánico, sin embargo, es posible que aplicando un potencial de reducción adecuado se obtenga el mismo efecto, es decir, se logre arrancar el proton generando el ion fenoxido, como se muestra en la ecuación 2. Esto concuerda, como se verá más adelante, con los resultados obtenidos en la electrosíntesis del complejo. La estructura de la porfirina reducida se muestra en la Figura 16



De todo el estudio electroquímico efectuado a la p(OH)IPP se puede concluir que la porfirina muestra una doble funcionalidad, como porfirina y polifenol, debido a que esta presenta procesos redox asociados tanto al anillo porfirínico como a los grupos hidroxilos presentes en la periferia de la molécula

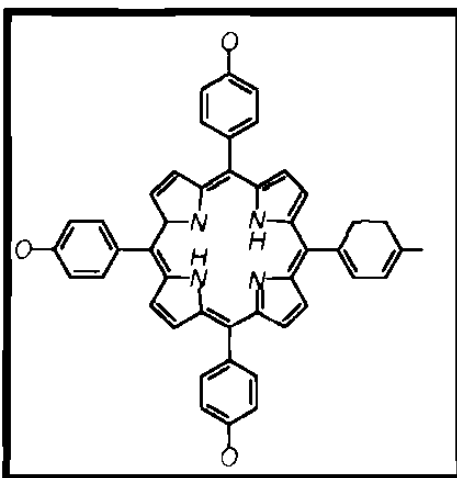


Figura 16 Estructura del ion tetrafenoxido

3.2 ELECTROSÍNTESIS DEL METALOCOMPLEJO

3.2.1 CELDA DIVIDIDA

Como se menciona en el apartado 1.4.3.1, las celdas para síntesis electroquímica pueden ser divididas y no divididas. En este trabajo la electrosíntesis se efectuó primeramente en una celda dividida (utilizando las membranas de Nafion y R-1010), ya que con este tipo de celda se puede evitar la ocurrencia de reacciones indeseables entre los productos formados en los dos compartimientos.

En todos los experimentos realizados se apreció un cambio en el color de la disolución (compartimiento catódico, el cual contenía la porfirina), cambiando de púrpura a verde, pero no se observó la formación de un sólido a los tres tiempos de reacción ensayados. Es oportuno señalar que la mayoría de los complejos de porfirina obtenidos en medios orgánicos precipitan, por lo tanto, la ausencia de un sólido en la celda dividida es indicativo de que la reacción de complejación no se llevó a cabo.

El hecho de que no se haya formado el metalocomplejo puede atribuirse a la alta resistencia obtenida en este tipo de celda (como consecuencia de la lejanía de los electrodos y la concentración usada del electrolito soporte), o bien, a la incapacidad de los iones níquel de migrar hacia el cátodo. Para minimizar este efecto, se decidió diseñar una celda en donde los electrodos estuvieran lo más cerca posible, para esto se utilizó una celda no dividida, como se verá más adelante.

Por otra parte, el cambio de color de púrpura a verde revela que la porfirina sufrió una reacción de reducción, lo antes mencionado posiblemente se encuentre asociado a la formación del ion tetrafenoxido. Como se menciona en el apartado 3.1, diversos estudios han demostrado que todas las disoluciones acuosas de las meso-hidroxifenilporfirinas son de color verde, debido a la disociación del protón de los grupos OH, generándose así los iones fenoxidos.

Aunque lo anterior ocurre en medios acuosos, existe la posibilidad de que en un medio orgánico bajo la acción de un campo eléctrico, se logre arrancar el proton del OH, originándose el ion fenoxido, lo cual ocasiona el cambio en el color de la disolución

3.2.2 CELDA NO DIVIDIDA

En esta celda se observó la formación de un sólido color púrpura oscuro a los tres tiempos de reacción ensayados. Como el tiempo de reacción no influyó significativamente en la cantidad del producto obtenido, se decidió trabajar durante un tiempo de 15 min, lo anterior demuestra que la electrosíntesis del complejo ocurre con relativa rapidez. El porcentaje de eficiencia electrolítica se muestra en la Tabla 1

Tabla 1 Porcentaje de eficiencia electrolítica

| | Exp 1 | Exp 2 | Exp 3 | Exp 4 | PROMEDIO | σ |
|---------------------------|--------|-------|--------|--------|----------|----------|
| Δm_{exp} | 0.0062 | 0.006 | 0.0062 | 0.0063 | 0.00618 | 0.00013 |
| %Eficiencia Electrolítica | 87.32 | 84.5 | 87.32 | 88.73 | 86.95 | 1.7291 |

Es importante mencionar que durante la electrosíntesis se observó que alrededor del cátodo la disolución se tornaba de color verde, esto conlleva a

pensar que la porfirina primeramente se reduce en el catodo, formando los iones fenoxidos, los cuales posteriormente reaccionan con los iones niquel que se encuentra en el medio, dando lugar a la formacion de la metaloporfirina. Esto concuerda, como se vera mas adelante, con los resultados obtenidos en la caracterizacion del complejo

De lo antes expuesto, se puede concluir que la tecnica de electrosintesis aplicada para la obtencion del metalocomplejo resulto ser mas rapida y sencilla en comparacion con el metodo de sintesis quimica directa en el que se emplean de 2 a 3 horas de reflujo en condiciones duras de reaccion

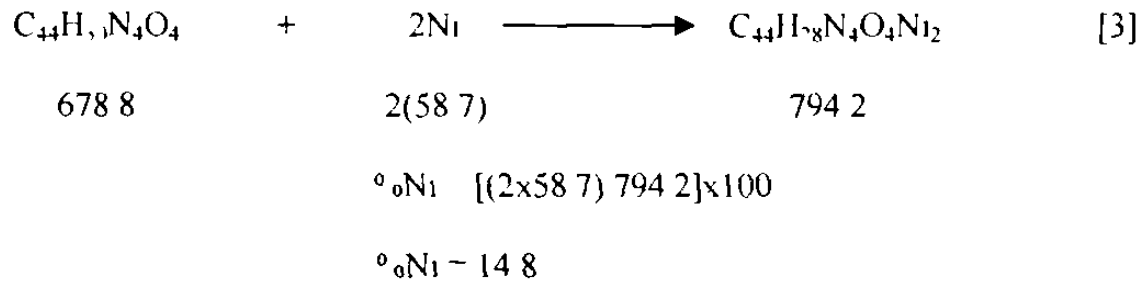
3.3 CARACTERIZACIÓN DEL COMPLEJO OBTENIDO

3.3.1 ANALISIS CUANTITATIVO

El analisis espectrofotometrico por Absorcion Atomica del niquel en el solido obtenido revelo que este contiene 15% de Ni

La cantidad de niquel presente en el complejo obtenido sugiere una posible relacion metal-ligante de 2:1. en la ecuacion 3 se muestra el calculo numerico segun el factor gravimetrico. Es conveniente mencionar que en el complejo de la p(OH)TPP con niquel, obtenido por via quimica directa, el metal se encuentra en el centro de la molecula (formando el enlace con los atomos de nitrogenos),

siendo la relacion metal-ligante 1:1. En la Figura 17 se muestra la estructura del complejo mencionado.



El analisis realizado por AA indica que la relacion metal-ligante del complejo electrosintetizado no es de 1:1, lo cual demuestra que el compuesto obtenido en este estudio es de naturaleza quimica diferente al reportado por la via tradicional.

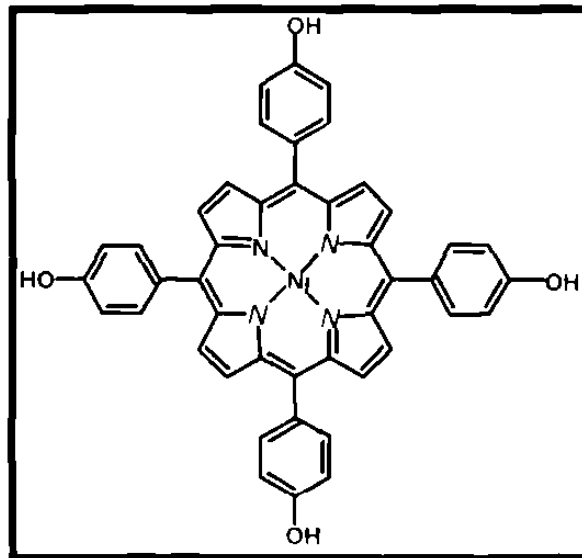


Figura 17. Complejo de la p(OH)TPP con niquel, obtenido por sintesis quimica directa.

3.3.2 ANÁLISIS CUALITATIVO

3.3.2.1 Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (HPLC)

En las Figuras 18 y 19 se muestran los cromatogramas de la porfirina y del complejo, respectivamente. En el cromatograma de la Figura 18 se puede observar el pico de absorción correspondiente a la porfirina, cuyo tiempo de retención es de 5.65min. La integración del área del pico antes mencionado revela que la porfirina tienen un porcentaje de pureza del 99%. Por otra parte, en la Figura 19 aparece un pico cuyo tiempo de retención es de 4.004min perteneciente al metalocomplejo, el cual integra para un 98% de pureza.

Las diferencias en los tiempos de retención muestran que el complejo tiene una menor afinidad por la columna (de fase inversa) comparado con la porfirina. Ésto se encuentra directamente relacionado con la polaridad de ambos compuestos, así, del hecho de que el metalocomplejo posee un menor tiempo de retención se puede inferir que tiene un carácter más polar que la porfirina.

Es de hacer notar que en esta investigación el metalocomplejo se obtuvo con un alto grado de pureza, lo cual es bastante relevante si se toma en cuenta que no se aplicó ningún método de purificación.

Señal del Detector

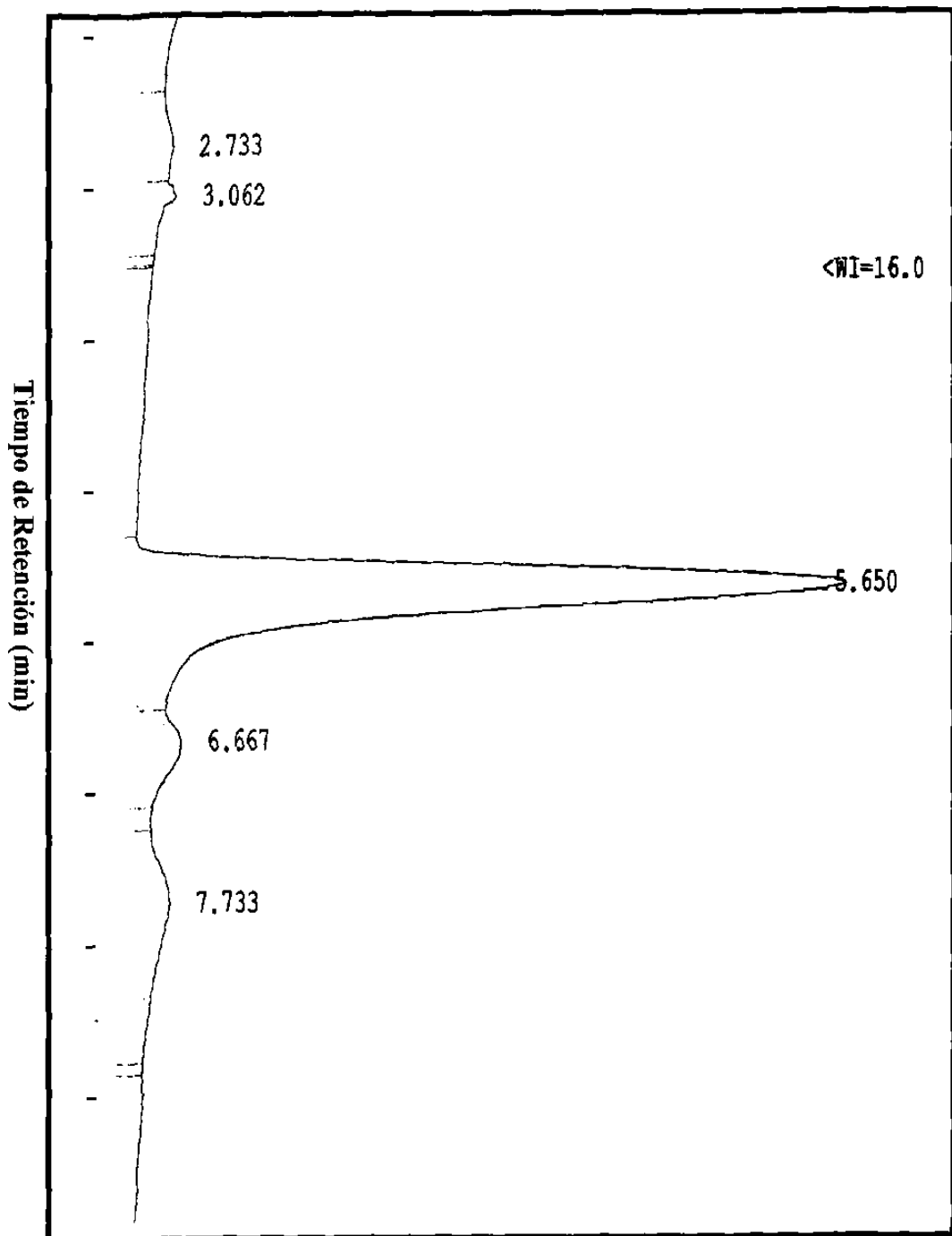


Figura 18. Cromatograma de la 5,10,15,20-tetrakis(p-hidroxifenil)porfirina.

Señal del Detector

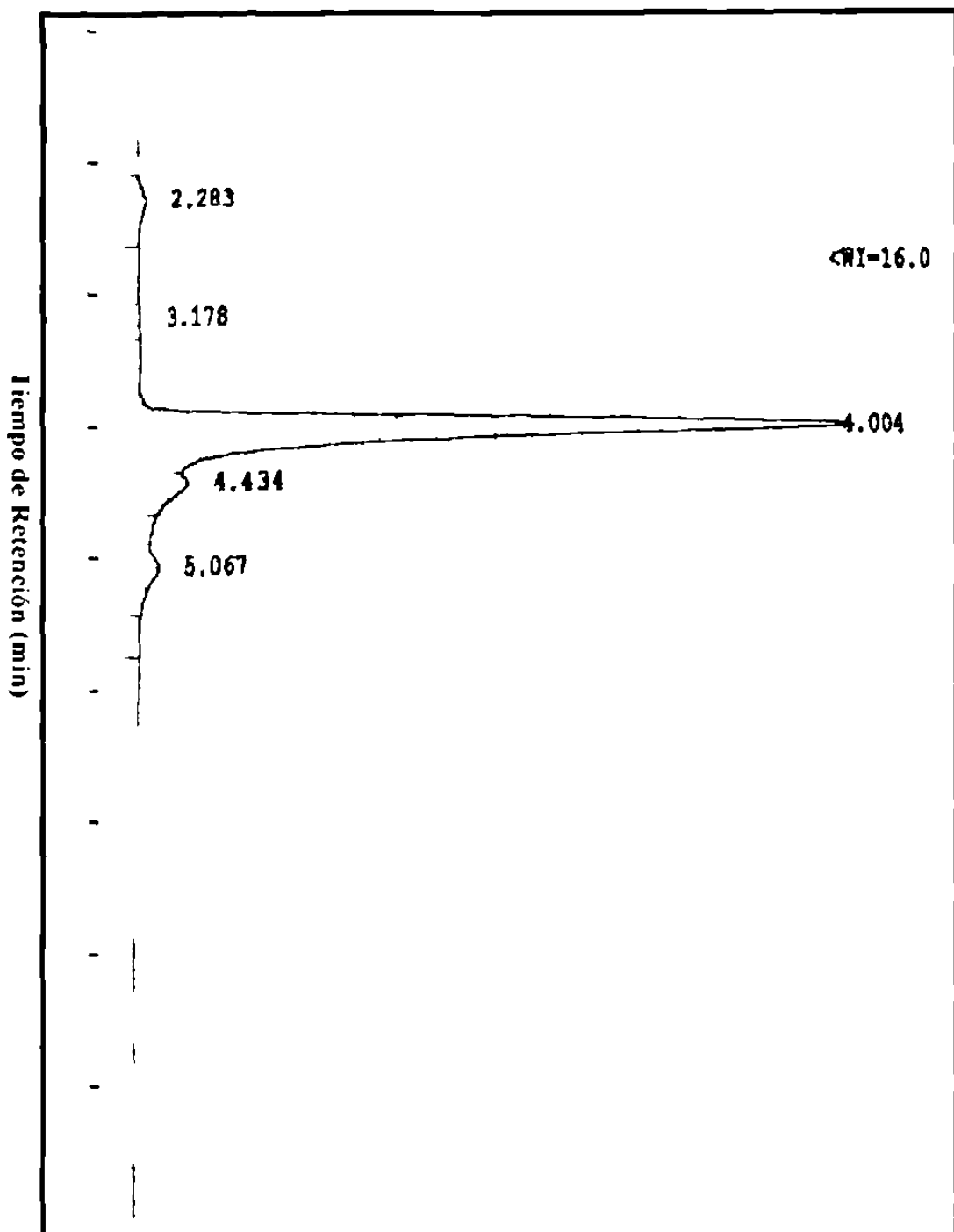


Figura 19. Cromatograma del complejo

3.3.2.2 Espectroscopia Ultravioleta visible

En las Figuras 20 y 21 se muestran los espectros ultravioleta de la porfirina y del complejo, respectivamente

En el espectro de la porfirina se puede apreciar una banda intensa de absorción a 424nm, denominada banda Soret, la cual es típica de todas las porfirinas, dicha banda está asociada a la transición de $a_{\mu}(\pi) \rightarrow e_g^*(\pi)$ en el anillo porfirínico. Además, se puede observar la presencia de cuatro bandas de menor intensidad (516.5, 553.5, 593 y 650nm) a longitudes de ondas más largas, conocidas como bandas Q, las cuales se atribuyen a transiciones $a_{\mu}(\pi) \rightarrow e_g^*(\pi)$ de del macrociclo

Si se compara el espectro de la porfirina con la del complejo puede notarse que, en este último aparecen las mismas bandas que en la del ligante (y a las mismas longitudes de onda), esto revela que la inserción del níquel en la molécula no afectó significativamente la deslocalización de los electrones del sistema conjugado π de la porfirina

Lo anterior conlleva a pensar que probablemente el níquel no se encuentra enlazado con los átomos de nitrógenos situados en la parte interna de la molécula, ya que es bien sabido que la inserción de cualquier metal dentro de la cavidad de

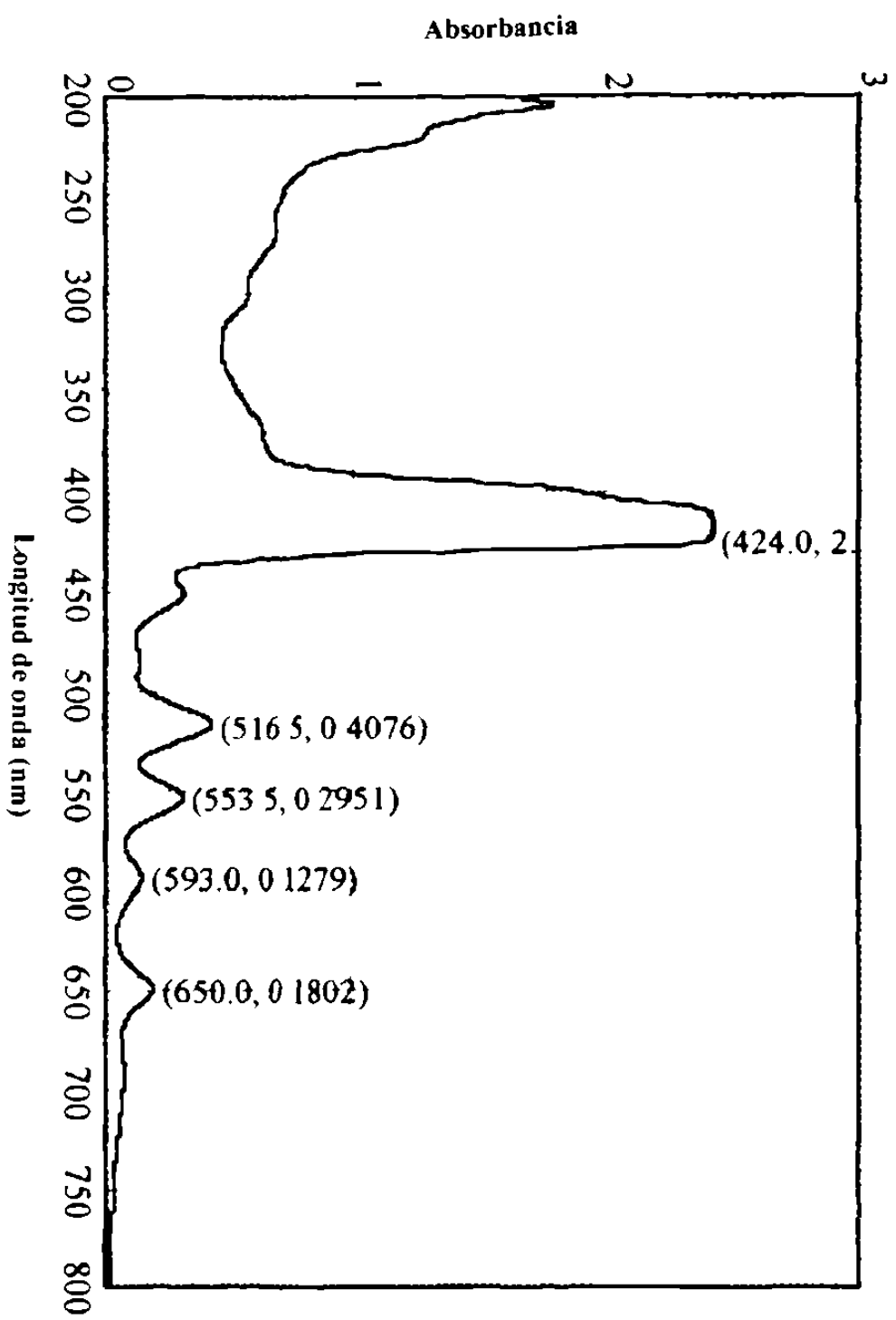


Figura 20. Espectro UV/Visible de la5,10,15,20-tetrakis(p-hidroxifenil)porfirina.

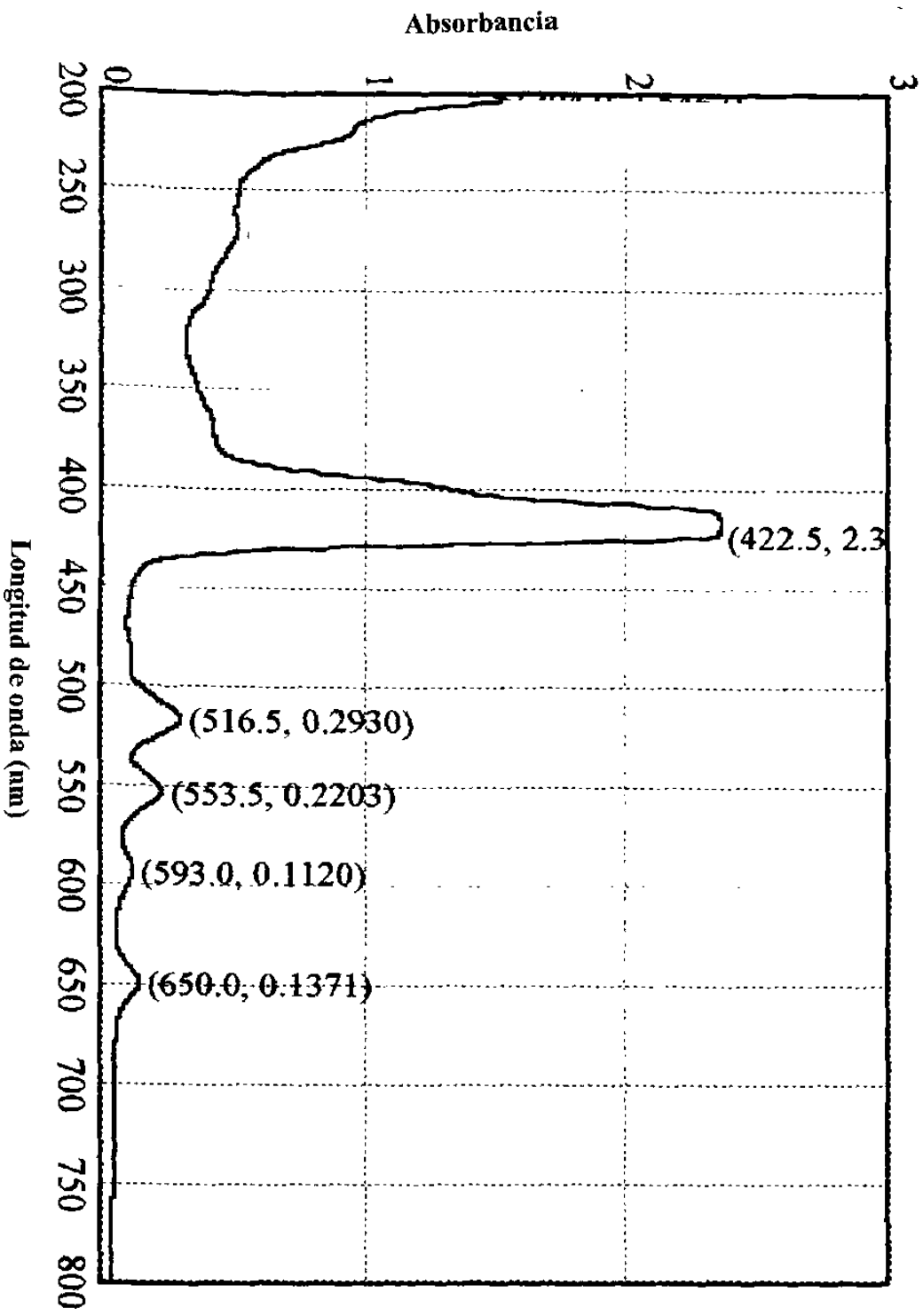


Figura 21. Espectro UV/Visible del complejo.

una porfirina ocasiona un desplazamiento rojo significativo en las bandas de absorción, es decir, un corrimiento hacia longitudes de onda mayores. Además, se ha demostrado que las metaloporfirinas (con el metal en el centro) exhiben, en general, tres bandas de absorción: la banda Soret próxima a los 400nm y dos máximos en el visible, denominadas banda α (la más cercana al rojo) y banda β .

Nuevamente estos resultados sugieren que el metalocomplejo obtenido en este trabajo difiere del sintetizado por la vía química directa, en donde el níquel está enlazado con los átomos de nitrógeno ubicados en el centro del macrociclo.

3.3.2.3 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)

Del análisis espectroscópico por absorción en el infrarrojo, efectuado, tanto a la porfirina como al metalocomplejo, se obtuvieron los espectros de absorción que se muestran en las Figuras 22 y 23.

En el espectro infrarrojo de la porfirina (Figura 22) se puede apreciar una banda grande y ancha en la región entre los 3000 -3400 cm^{-1} la cual es atribuida a las vibraciones de estiramiento de los grupos O-H, mientras que las absorciones a 966 y 796 cm^{-1} son asignadas a las vibraciones de doblamiento y torsión del enlace N-H, respectivamente. Las absorciones de intensidad media ubicadas a 1605, 1586 y 1505 cm^{-1} son debidas a las vibraciones de estiramiento del C=C del

anillo aromático, también se puede observar la presencia de algunas bandas fuertes a 1168 y 1221 cm^{-1} asociadas al enlace C-N del macrociclo

Por otra parte, en el espectro infrarrojo del complejo (Figura 23) se puede apreciar la ausencia de la banda atribuida al grupo O-H esto indica que dicho grupo fue afectado de alguna manera en el proceso de electrosíntesis. Otro aspecto importante a considerar es que las bandas asociadas al enlace N-H permanecen casi intactas en el espectro del complejo (965 y 802 cm^{-1})

El hecho de que la banda del grupo O-H desaparezca en el espectro del metalo-complejo y que las bandas asignadas al enlace N-H permanezcan inalteradas, indica que probablemente el níquel no está enlazado con los átomos de nitrógenos sino con los átomos de oxígenos esto concuerda con los resultados obtenidos en el UV/Visible, en donde quedó demostrado que el níquel no se encuentra en el centro de la porfirina (enlazado a los nitrógenos)

Es importante destacar que las absorciones debidas a las vibraciones del C-C correspondientes al benceno y que las bandas atribuidas al enlace C-N no sufrieron cambios en el espectro del complejo ya que estos grupos no fueron afectados por la formación de la metaloporfirina

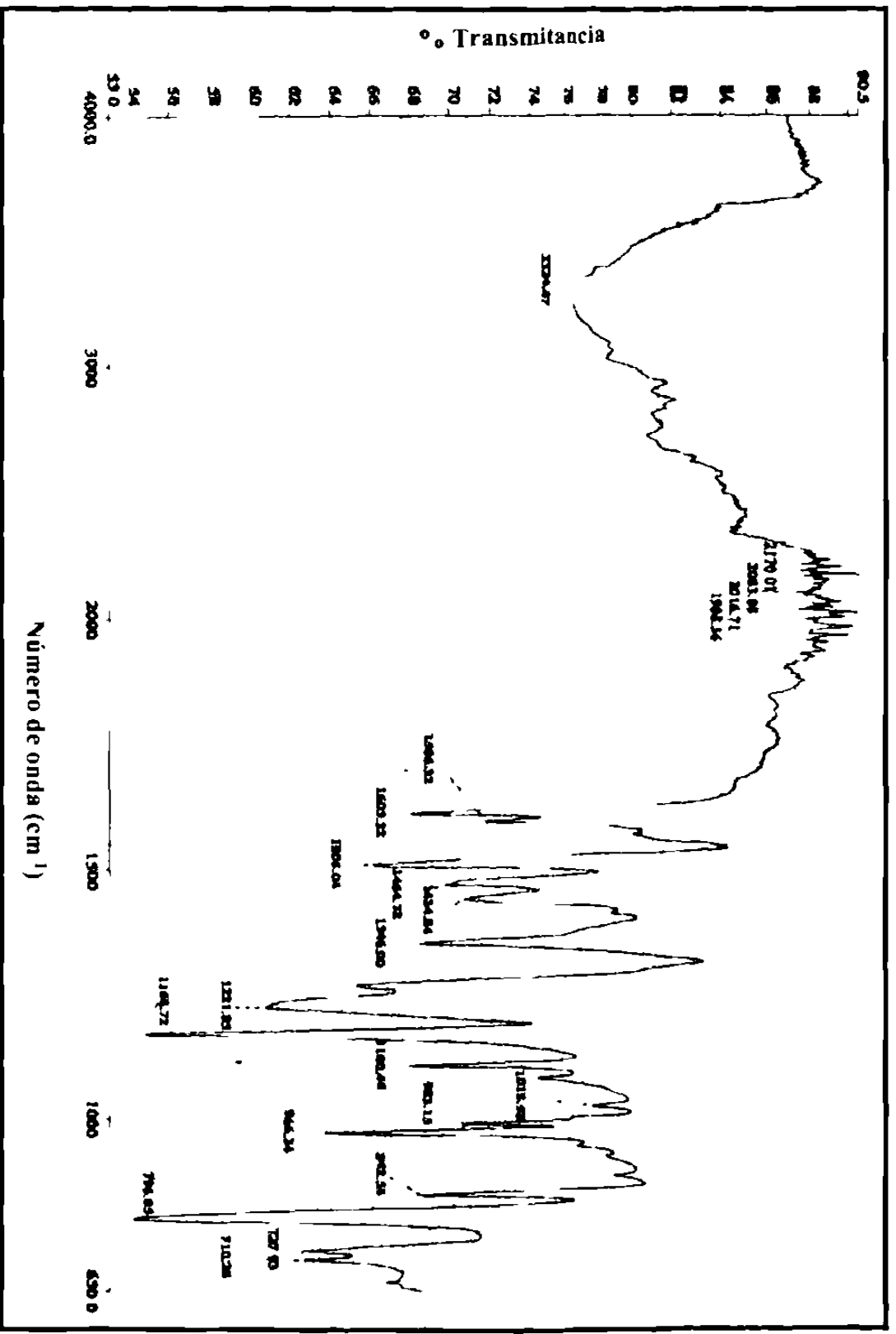


Figura 22 El espectro Infrarrojo de la 5, 10, 15, 20-tetrakis(p-hidroxifenil)porfirina

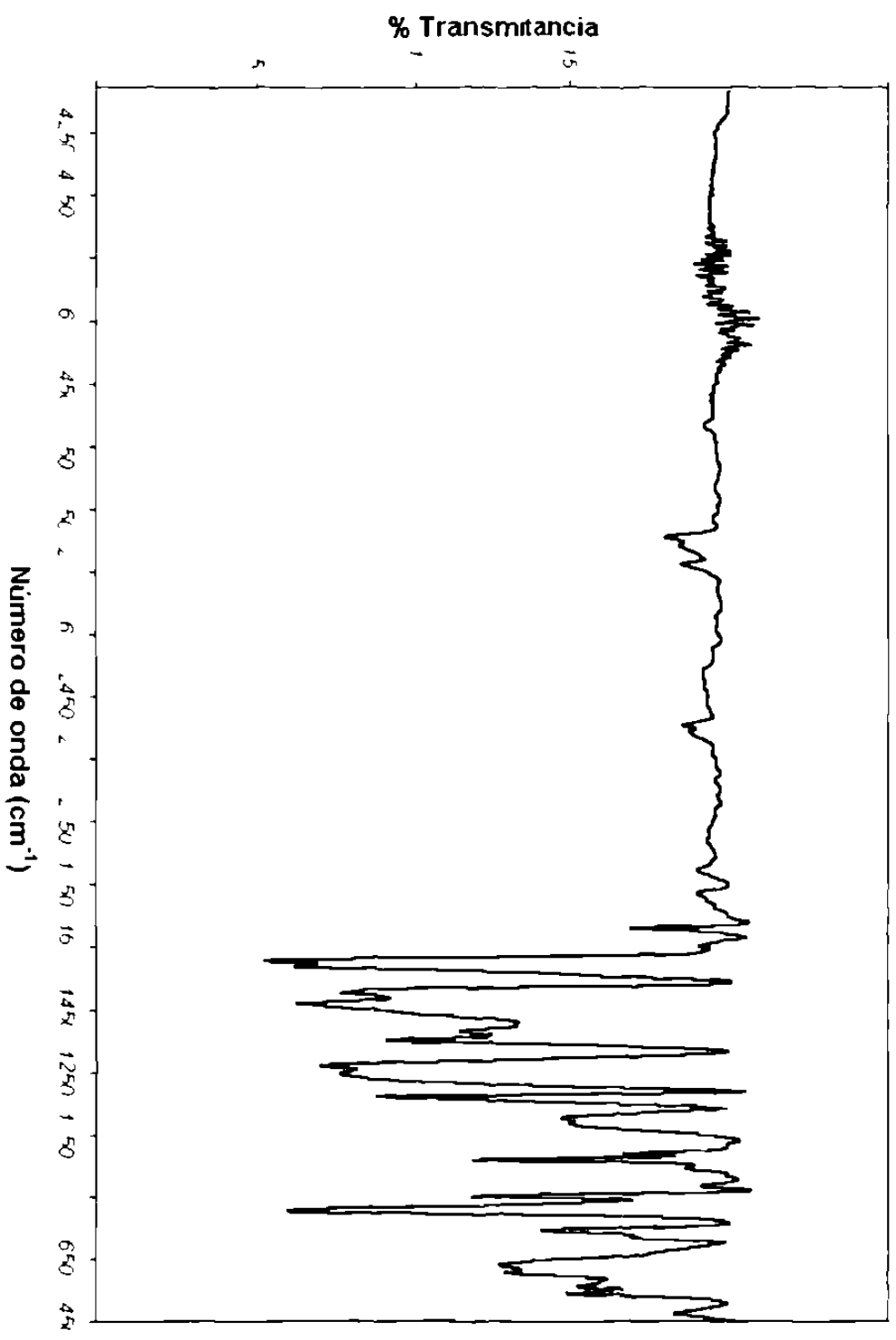


Figura 23. Espectro Infrarrojo del complejo.

3.3.2.4 Resonancia Magnética Nuclear de Protones (RMN¹H)

En las Figuras 24 y 25 se muestran los espectros de RMN¹H de la porfirina y el complejo, respectivamente.

Como se puede observar en el espectro de la porfirina la señal de los protones internos del enlace N-H aparecen a campos magnéticos muy grandes, alrededor de los δ -2.90ppm, esto debido al gran efecto de protección que presenta el anillo porfirínico. Por otra parte, las señales de los hidrógenos pertenecientes al grupo O-H se encuentran a campos más débiles, a δ 9.96ppm; de igual manera, los protones orto y meta fenólicos de la molécula aparecen a campos de δ 8.1 y δ 7.32ppm, respectivamente.

En el espectro del complejo se puede visualizar la conservación de las señales asociadas a los protones de los grupos N-H (δ -2.74), y la desaparición de los protones de los grupos O-H (δ 9.96 en el ligante). Las otras señales atribuidas a los protones orto (δ 8.1ppm) y meta (δ 7.32 ppm) fenólicos permanecen inalterados en el complejo.

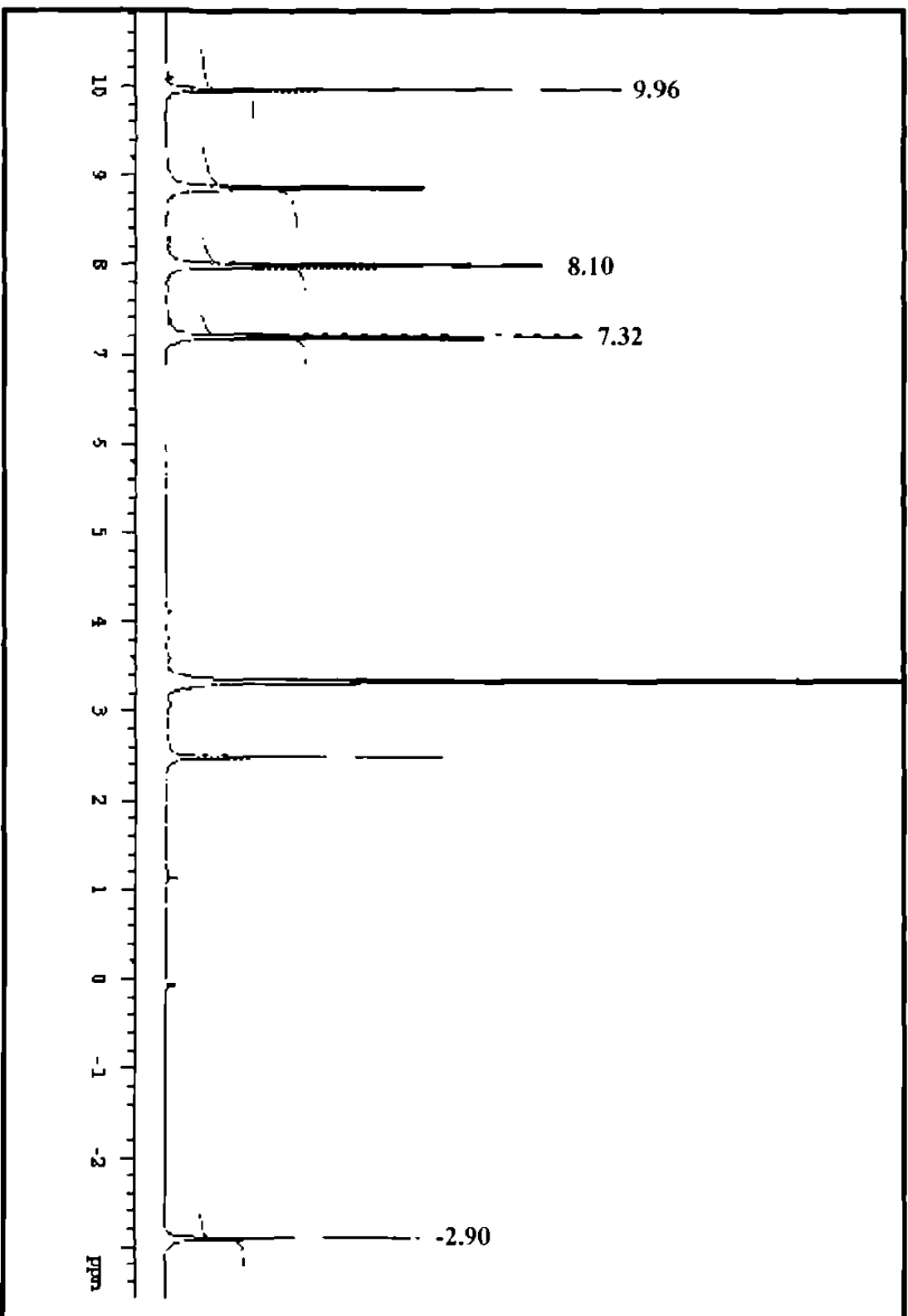


Figura 24. Espectro de RMN^1H de la 5,10,15,20-tetrakis(p-hidroxifenil)porfirina.

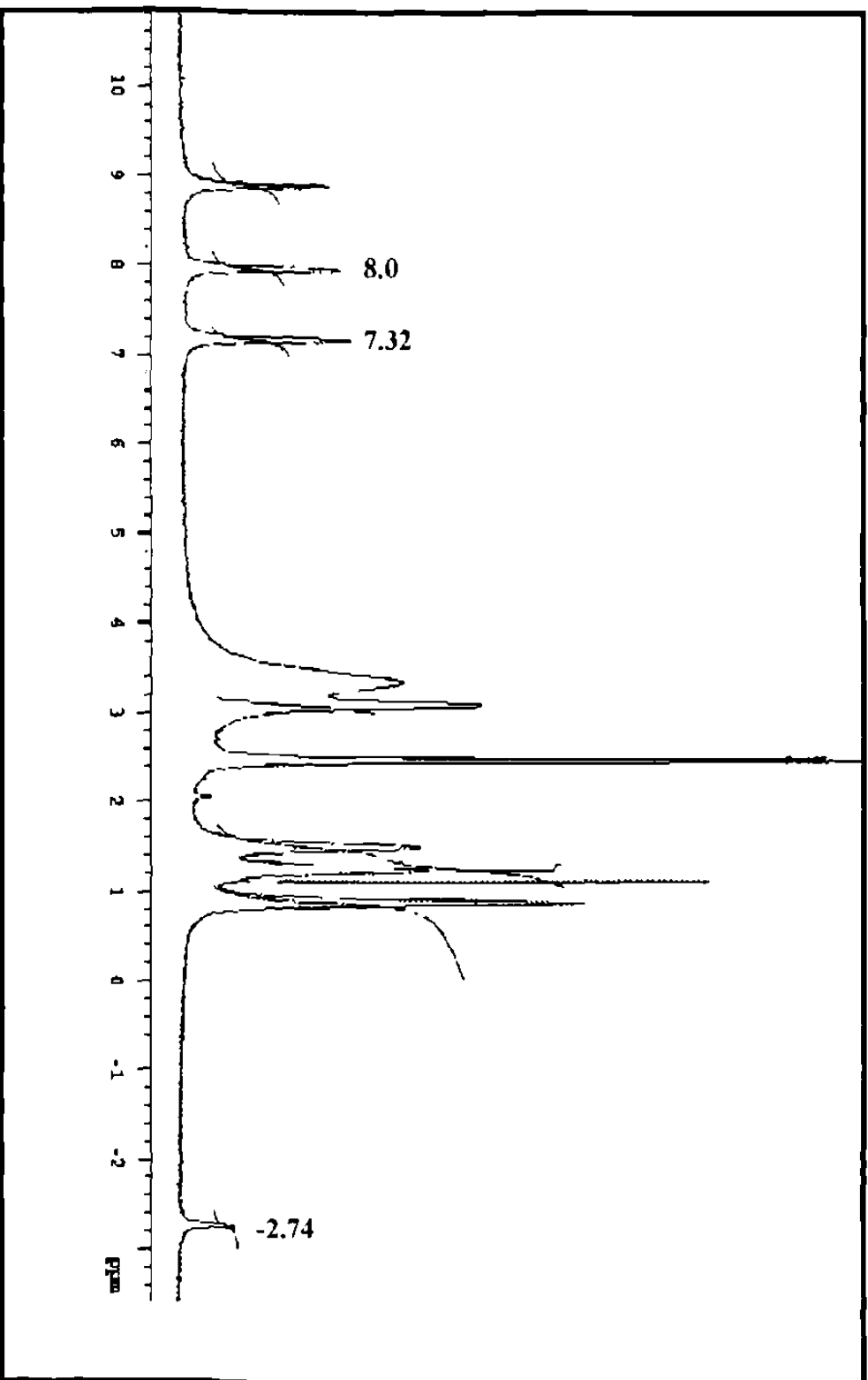


Figura 25. Espectro de RMN^1H del complejo.

Sobre la base de estos resultados, y tomando en cuenta los análisis espectrofotométricos realizados anteriormente (IR y UV) se puede afirmar que el níquel está enlazado a los átomos de oxígeno ubicados en la parte externa de la molécula, por lo tanto, el complejo sintetizado en este estudio es diferente al reportado por síntesis química directa

3.3.2.5 Difracción de Rayos en polvo (DRX)

Del estudio realizado por Difracción de Rayos-X en polvo se obtuvieron los difractogramas que se muestran en las Figuras 26 y 27 correspondientes a la porfirina y al metalocomplejo respectivamente

Como se puede observar en las figuras antes mencionadas, existen diferencias significativas en los patrones de difracción de ambos compuestos, entre las que destacan las reflexiones a bajos ángulos de 2θ que muestra el metalocomplejo (las cuales están ausentes en el difractograma de la porfirina) y, las señales de difracción entre 25-30° que presenta la porfirina y que no aparecen en el difractograma del complejo. Dado que no existen reportados en la literatura los patrones de difracción estándar tanto de la porfirina como del complejo, no es posible identificar con exactitud el arreglo estructural que presentan dichos compuestos

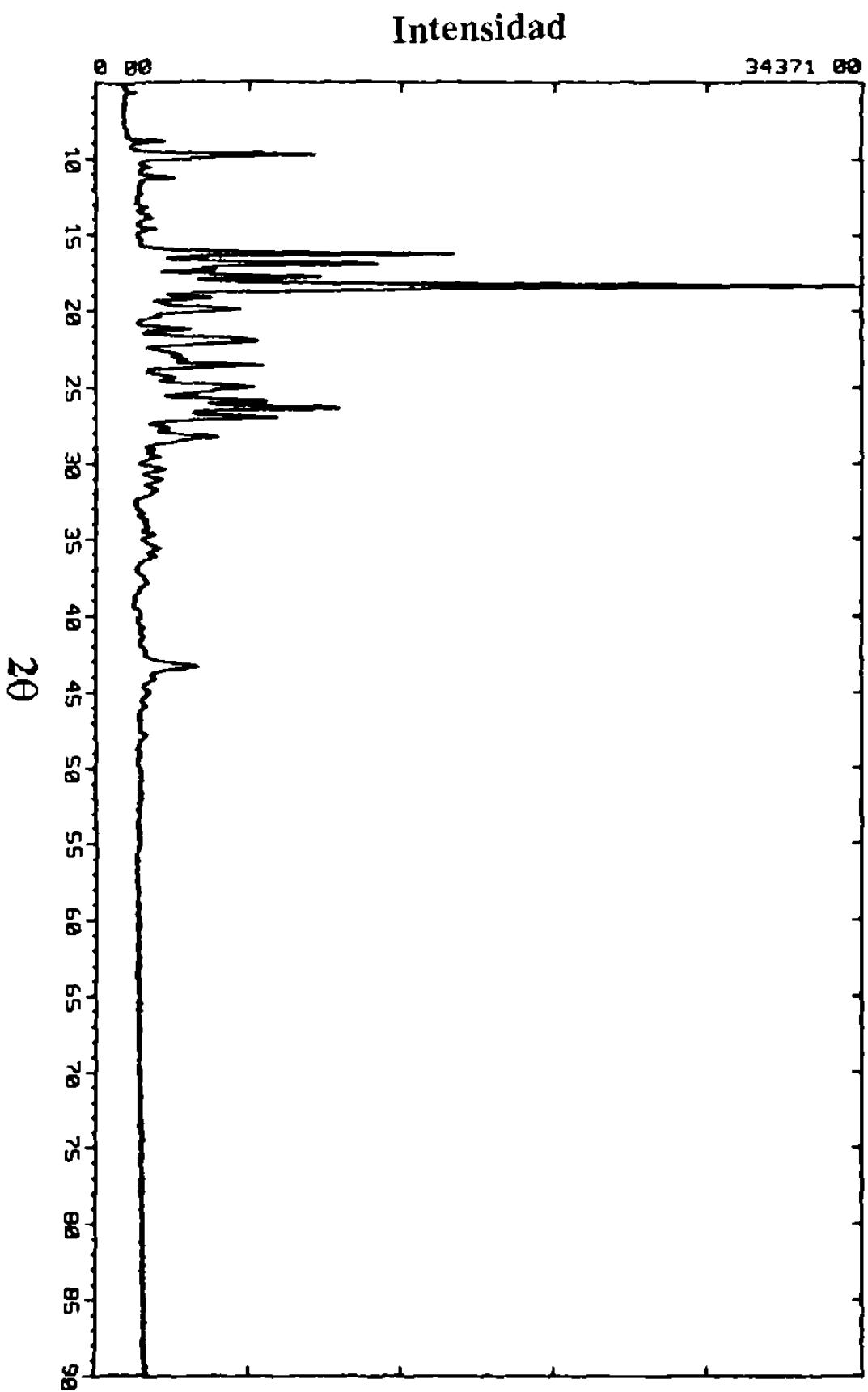


Figura 26. Difractograma de la 5,10,15,20-tetrakis(p-hidroxifenil)porfirina.

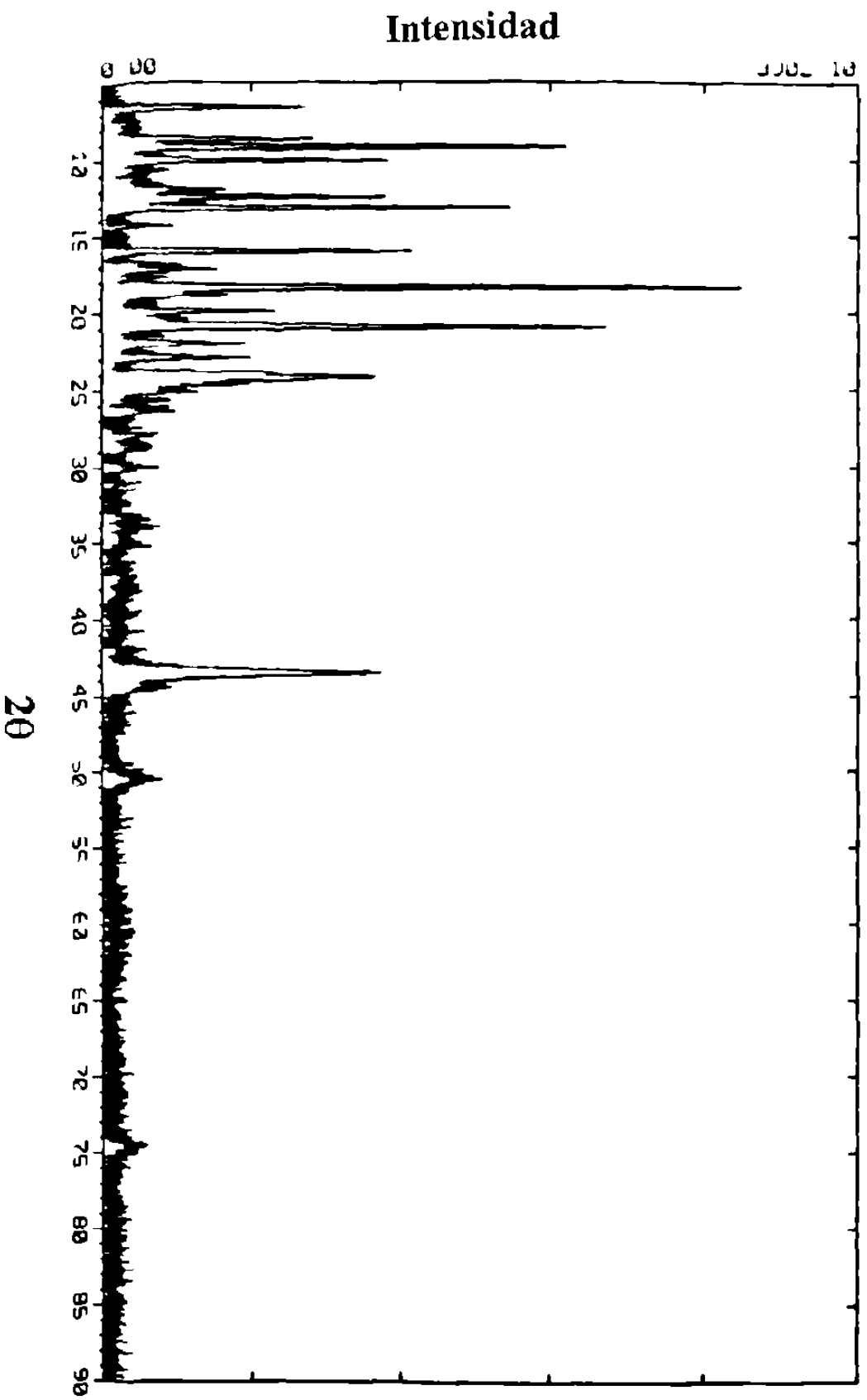


Figura 27. Difractograma del complejo.

Con la finalidad de encontrar los parametros cristalinos de la porfirina y del metalocomplejo, se realizo una indexacion de las reflexiones observadas en los patrones de difraccion de cada uno de ellos, posteriormente se llevo a cabo un refinamiento mediante el Metodo de Rietveld de los datos generados en la indexacion. Los resultados de este estudio se muestran en la Tabla 2

Tabla 2 Parametros Cristalinos de p(OH)TPP y del Complejo

| COMPUESTO | PARÁMETROS DE CELDA | | | | FACTORES DE REFINAMIENTO | |
|-----------|---------------------|-------|-------|---------|--------------------------|-----------|
| | a | b | c | β | FACTOR R BRAGG | FACTOR RF |
| p(OH)TPP* | 26 57 | 12 96 | 16 92 | 105 6 | 1 44 | 0 87 |
| Complejo* | 46 44 | 12 50 | 42 58 | 91 35 | 2 55 | 1 85 |

* Ambos compuestos cristalizan en el sistema monoclinico

Se encontro que tanto la porfirina como el complejo cristalizan en el sistema monoclinico, sin embargo, los valores de los parametros de celda a y c del complejo resultaron ser aproximadamente el doble de los correspondientes a los de la porfirina, lo que significa que la estructura del macrociclo crecio en un plano al introducirse el niquel en la molecula. Posiblemente, este aumento en los parametros de celda se deba a la formacion de cadenas polimericas en donde el niquel sirve como puente entre dos moleculas de porfirina, lo cual concuerda con una relacion de metal-ligante de 2:1. En la Figura 28 se muestra la posible estructura de la metaloporfirina electrosintetizada.

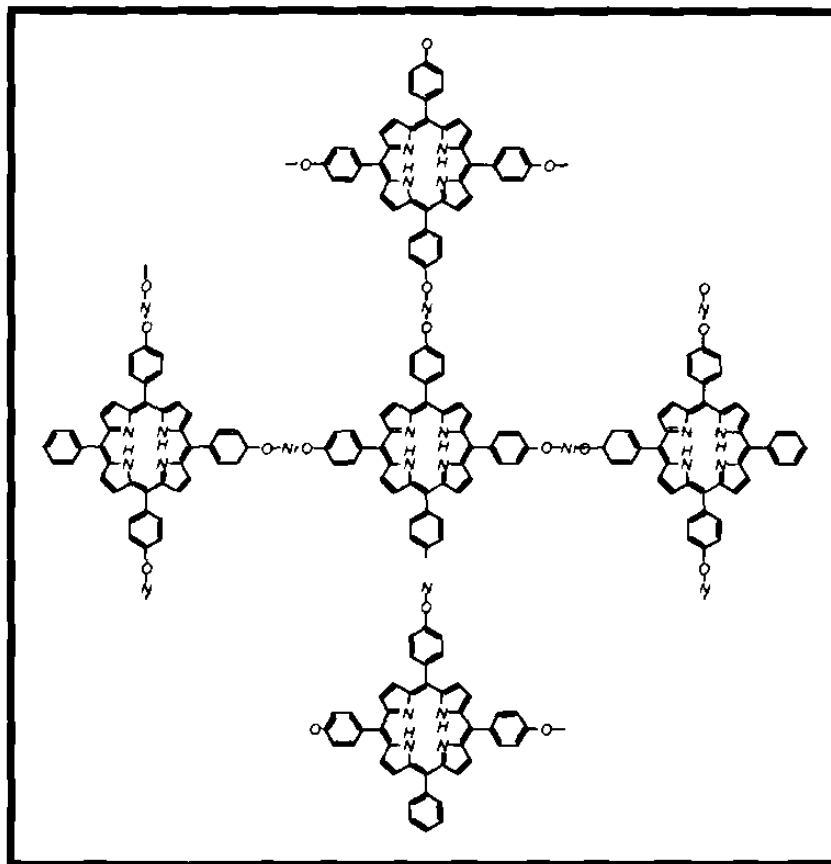


Figura 28 - Posible estructura del metalocomplejo electrosintetizado

3.4 MODIFICACIÓN DEL ELECTRODO DE CARBÓN VÍTREO CON EL METACOMPLEJO

En este estudio la modificación del electrodo de carbono vítreo se llevó a cabo empleando la técnica de Quimisorción. La razón por la cual se adoptó este método de modificación se debe, principalmente, a que las películas adsorbidas (monocapas) de los complejos de la p(OH)TPP presentan mejores propiedades electrocatalíticas que las electropolimerizadas (multicapas), para esta porfirina en particular. Esto ha sido demostrado por varios investigadores, quienes han electropolimerizado la p(OH)TPP de cobalto sobre un ECV, encontrando que existe una clara dependencia entre la actividad electrocatalítica y el espesor de la capa electropolimerizada, de tal manera que a mayor espesor menor será la actividad catalítica de la película, esto como consecuencia de la baja conductividad electrónica que presenta este tipo de recubrimiento (Griveau y col., 2002).

Como se había mencionado en el apartado 1.3.2.1, la quimisorción implica el colocar una gota de la especie de estudio sobre la superficie del electrodo de trabajo por un tiempo determinado. En esta investigación, al colocar la gota de la metaloporfirina de níquel sobre el ECV se observó la formación de una película color púrpura en toda la superficie del electrodo. Es importante recordar que para

la modificación se utilizaron disoluciones del complejo en acetonitrilo, ensayándose los valores de pH de 7 y 11

Primeramente se comenzaran analizando los resultados obtenidos con el electrodo de carbon vitreo modificado (ECVM) a pH 7. En la Figura 29 se muestran las curvas voltamperometricas correspondientes al ECV sin modificar y despues de modificar, los analisis se realizaron en una disolucion acuosa de NaOH 0.1M a pH 12. Cabe mencionar que la razon de haber elegido un medio acuoso se debe a que el sensado del 2,4-Diclorofenol, como se vera mas adelante, es realizado en este tipo de disolvente, ademas muchos autores han encontrado que las señales de los metales presentes en las metaloporfirinas son favorecidas en disoluciones acuosas, si se compara con las obtenidas en medios organicos (Grivau y col , 2002)

Como puede apreciarse en la Figura 29a, la curva correspondiente al ECV sin modificar no presenta ninguna señal que indique la existencia de algun proceso redox, lo cual pone de manifiesto que el fondo no es electroactivo en el intervalo de potencial aplicado, por otra parte, en el voltamperograma obtenido con el ECVM (Figura 29b) se observa claramente un pico bien definido a un potencial alrededor de los 513mV, con una corriente de 2.776×10^{-5} A. Este proceso es atribuido al niquel presente en el complejo, ya que tanto la forma del

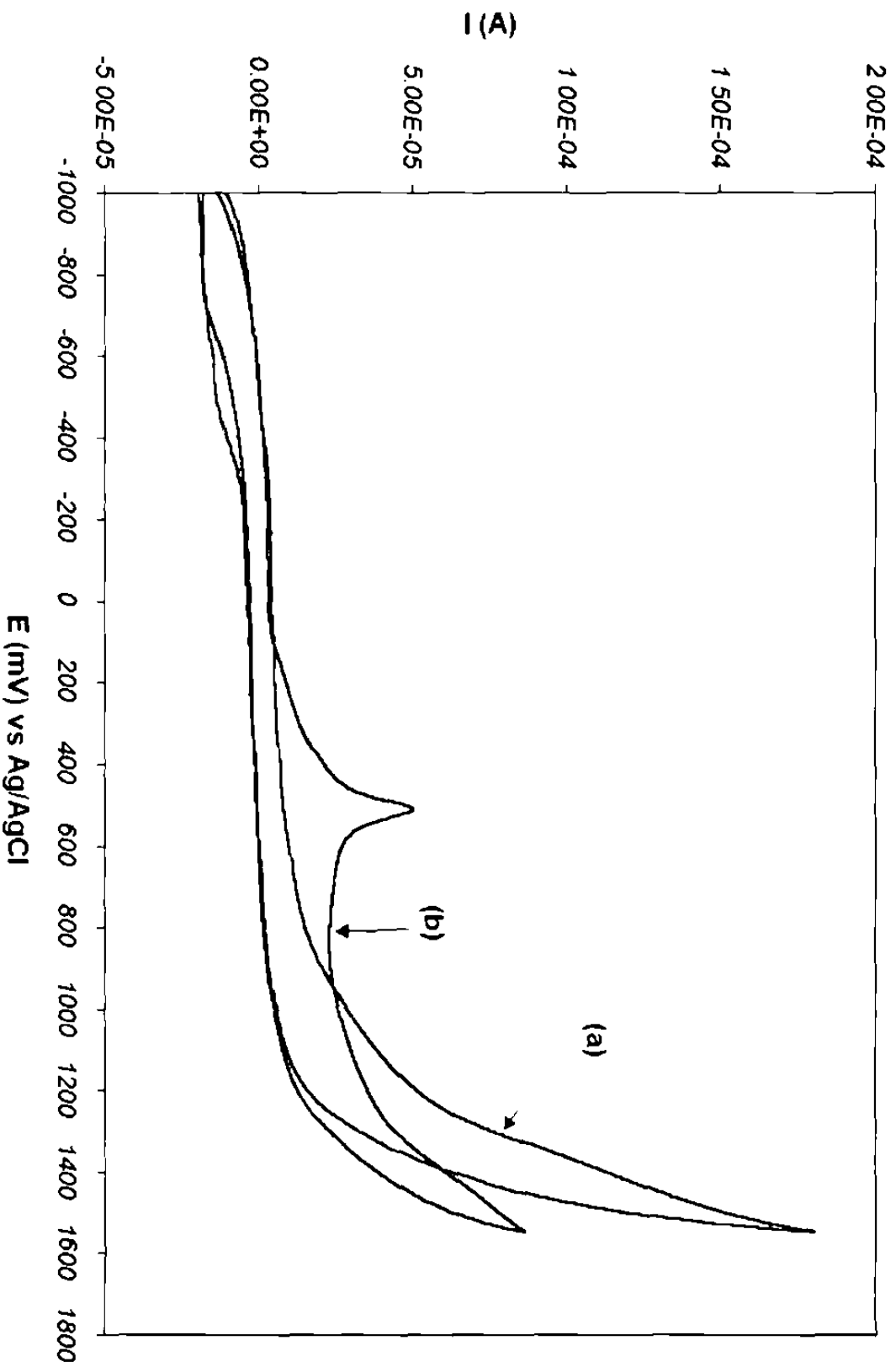


Figura 29 Voltamperometria Ciclica en NaOH 0.1M (pH12) a 100mV s. (a) ECV sin modificar, (b) FCVM con la disolucion a pH 7.

pico como el potencial al cual aparece es característico de la oxidación de dicho metal. Lo anterior demuestra que la capa adsorbida del metalocomplejo a pH 7 logró modificar la superficie del ECV.

Ahora bien, en la Figura 30 se presenta el voltamperograma del electrodo de carbono vítreo modificado con la disolución del complejo a pH 11. En la curva se observa que a este valor de pH aparece el pico asociado al níquel a un potencial de 514 mV (igual que lo ocurrido a pH 7), lo cual indica que en estas condiciones también hubo modificación del electrodo. No obstante, a pH 11 aparece una onda a un potencial de 400 mV, la cual es asignada a uno de los procesos de oxidación que sufre el ligante (porfirina libre).

Con la finalidad de realizar un estudio comparativo, también se efectuó la modificación utilizando la porfirina libre, en las mismas condiciones que la del complejo. Sin embargo, en el voltamperograma resultante (Figura 31) no se observaron los procesos de oxidación de la porfirina, lo cual evidencia que el ligante no logró modificar la superficie del electrodo.

Sobre la base de los resultados obtenidos en esta etapa, se puede concluir que el complejo de níquel electrosintetizado modificó la superficie del ECV a los dos pH estudiados y que la porfirina libre no fue capaz de modificar dicho electrodo.

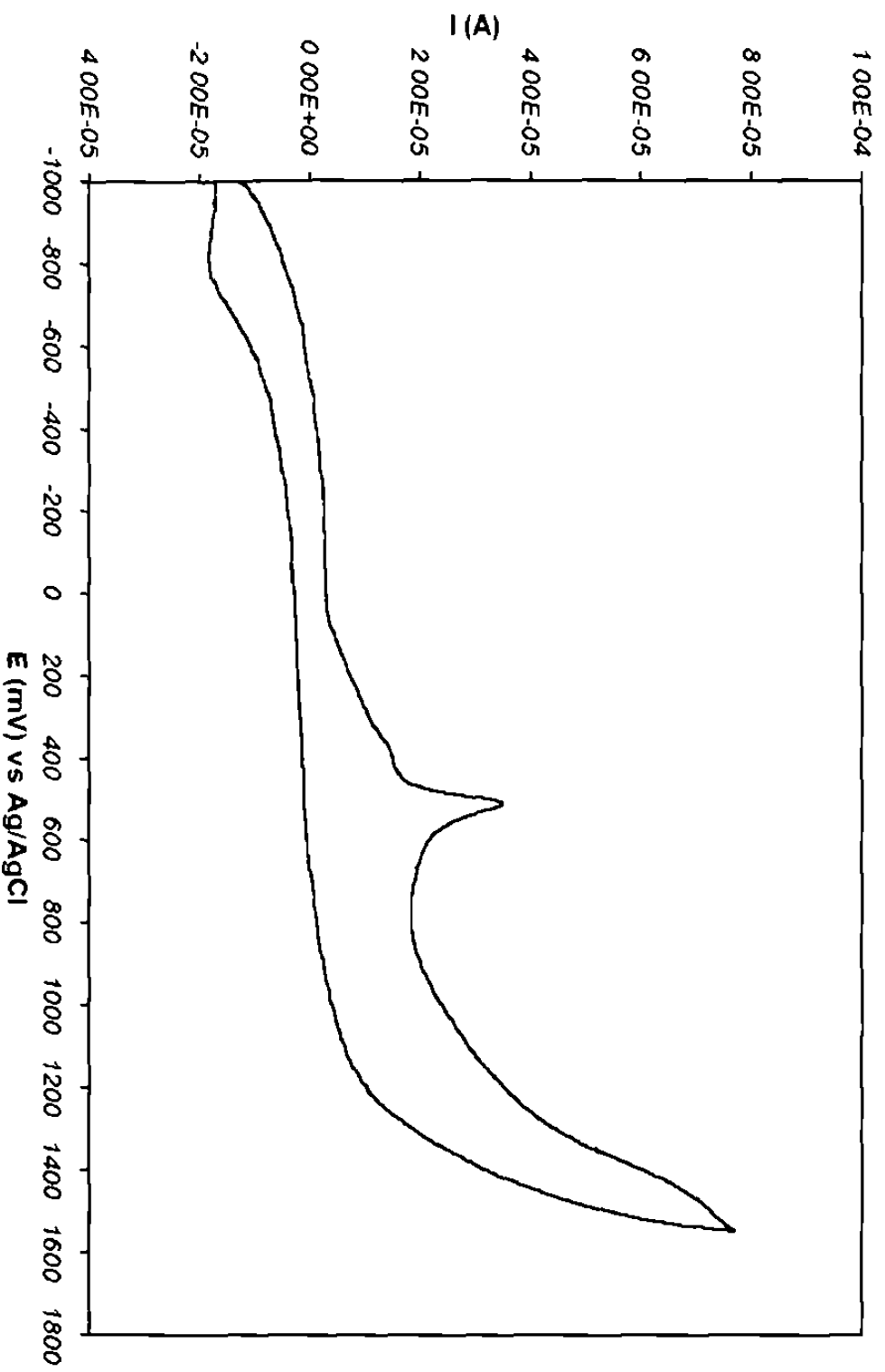


Figura 30. Voltamperometría Cíclica en NaOH 0.1M (pH 12) a 100mV s, utilizando el ECVM con la disolución a pH 11.

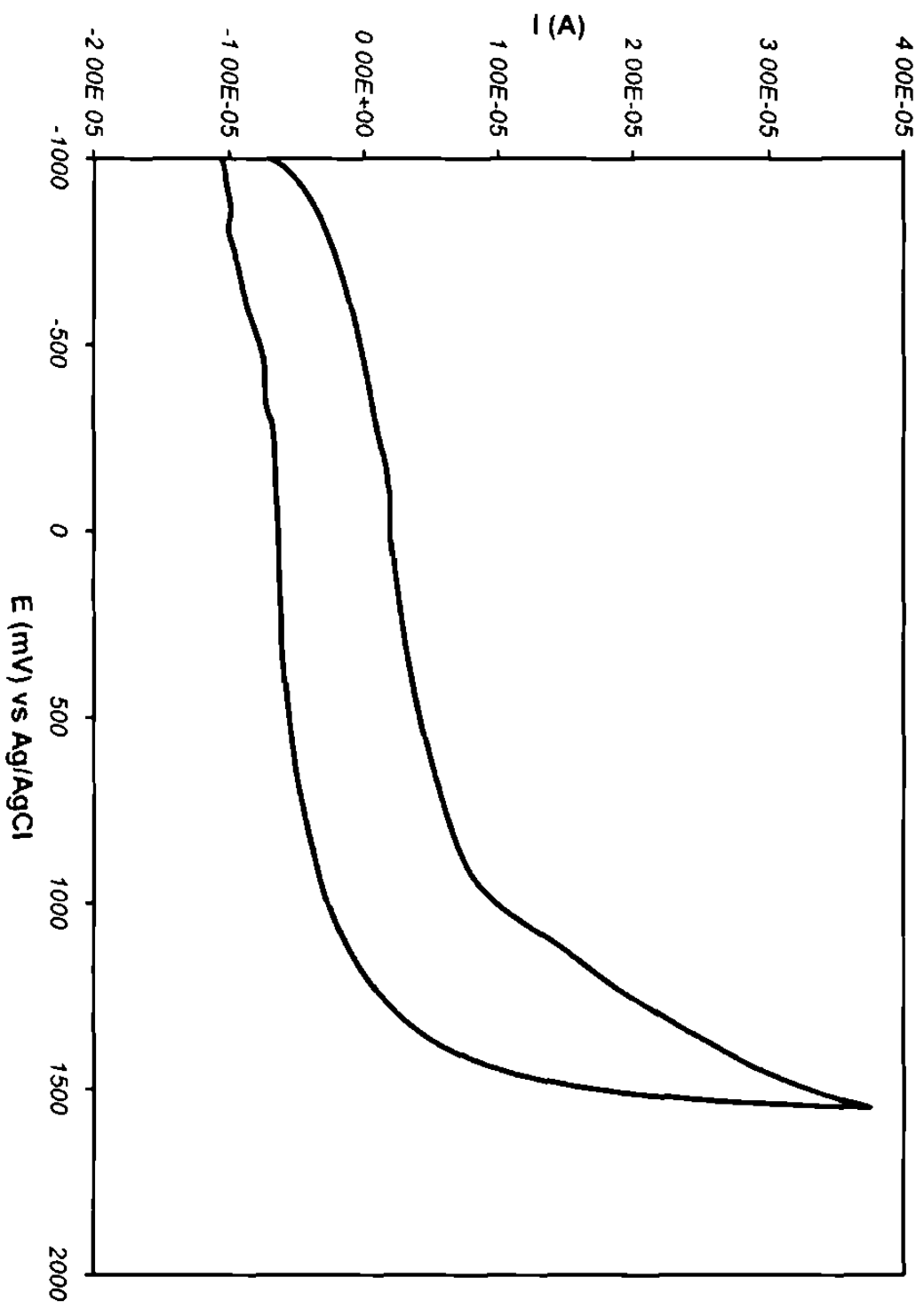


Figura 31. Voltamperometria Ciclica en NaOH 0.1M (pH 12) a 100mV s, utilizando el F'CVM con la disolucion de porfirina a pH 7.

3.5 DETECCIÓN DEL 2,4-DICLOROFENOL

Una vez realizada la modificación, se procedió a evaluar la capacidad del ECVM para detectar el 2,4-Diclorofenol en medio acuoso. El estudio se llevó a cabo en una disolución del 2,4-DCF (500ppm) en NaOH 0.1M a pH 12, empleándose la técnica de voltamperometría cíclica.

En la Figura 32 se muestran los voltamperogramas obtenidos con el ECV sin modificar y modificado con la disolución a pH 7. En la curva 32a (ECV sin modificar) se aprecia que a un potencial de 584mV aparece un proceso asociado a la oxidación del grupo OH del 2,4-DCF, el cual presenta una intensidad de corriente de 6.993×10^{-5} A. De igual manera, en la curva 31b (ECVM) se observa un pico de oxidación al mismo potencial y con la misma intensidad de corriente que en el caso anterior. Estos resultados demuestran que el ECVM a pH 7 logra detectar el diclorofenol, pero no logra catalizar la oxidación de dicho compuesto, en las condiciones estudiadas. Cabe destacar que la pequeña onda que aparece en la Figura 32b a un potencial de 180mV es adjudicada a uno de los procesos de oxidación del ligante (porfirina libre).

Por otra parte, la diferencia que existe en las anchuras de los picos en ambas curvas, se debe a que en el caso del ECVM ocurre un solapamiento entre

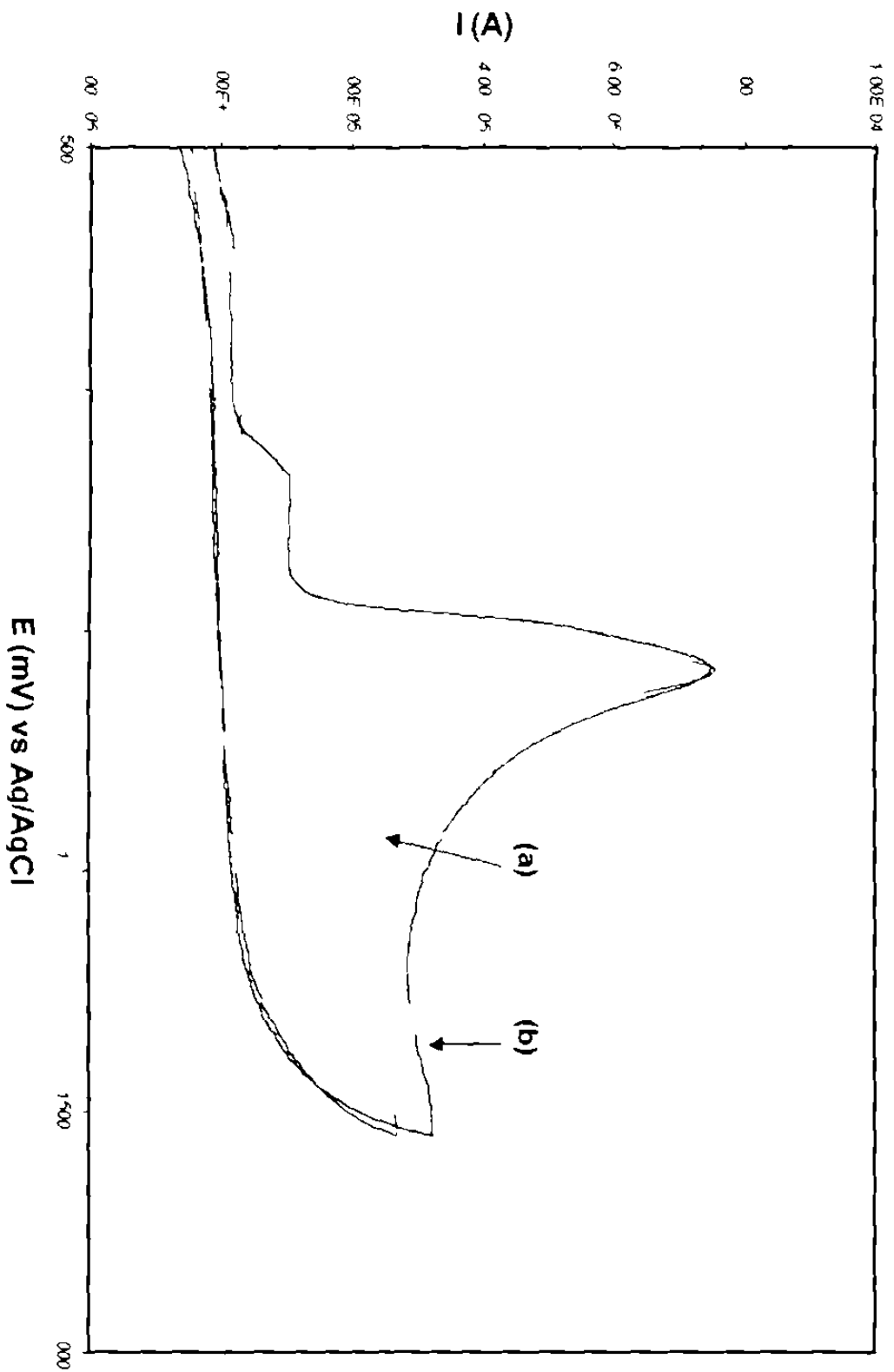


Figura 32 Detección del 2,4-Diclorofenol en NaOH 0.1M (pH 12) a 100mV s (a) F CV sim modificar, (b) ECVM con dissolution a pH 7.

del níquel y la del compuesto clorado. Esto se visualiza mejor en la Figura 33, en donde se presentan las dos curvas anteriores junto con el voltamperograma de la modificación del ECV con el metalocomplejo (disolución exenta del compuesto clorado), en la cual se observa únicamente la señal del metal. En estas gráficas se aprecia que tanto la oxidación del níquel como la del diclorofenol ocurren a potenciales muy cercanos, de manera que al detectar el compuesto clorado con el ECVM se produce un ensanchamiento del pico debido al solapamiento de ambos procesos.

La detección del 2,4-Diclorofenol también se llevó a cabo utilizando el ECVM con la capa modificadora a pH 11, en las mismas condiciones que en el caso anterior. Los resultados se presentan en la Figura 34. En la curva 34b se distinguen dos procesos de oxidación, una pequeña onda que se presenta a un potencial de 180mV y un pico bien definido a un potencial de 508mV. Al igual que lo observado para pH 7, la onda es asignada a uno de los procesos de oxidación que sufre el ligante, mientras que el pico a 508mV es debido a la oxidación del grupo OH del 2,4-DCF, esto indica que a pH 11 el ECVM detectó el compuesto fenólico clorado. Sin embargo, a diferencia de lo ocurrido a pH 7, la señal del diclorofenol se presenta a potenciales menos positivos (diferencia aproximada de 100mV), y con un marcado incremento en la corriente, estos dos hechos conllevan a pensar que a pH 11 el ECVM además de detectar el contaminante fue capaz de electrocatalizar la oxidación de dicho compuesto.

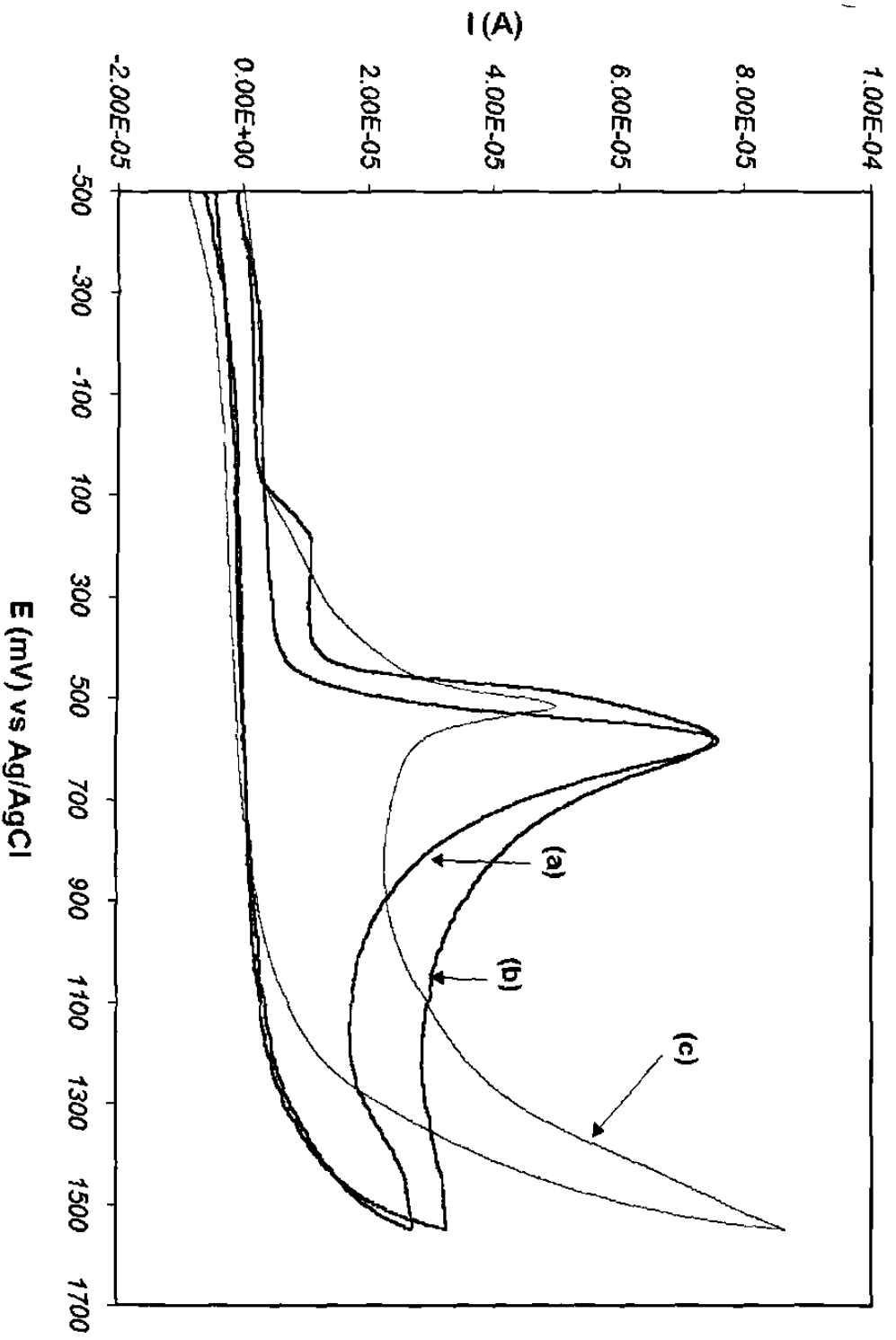


Figura 33. Detección del 2,4-Diclorofenol en NaOH 0.1M (pH 12) a 100mV/s. (a) ECV sin modificar, (b) ECVM con la disolución a pH 7, (c) ECVM con la disolución a pH 7 (disolución exenta del 2,4-Diclorofenol).

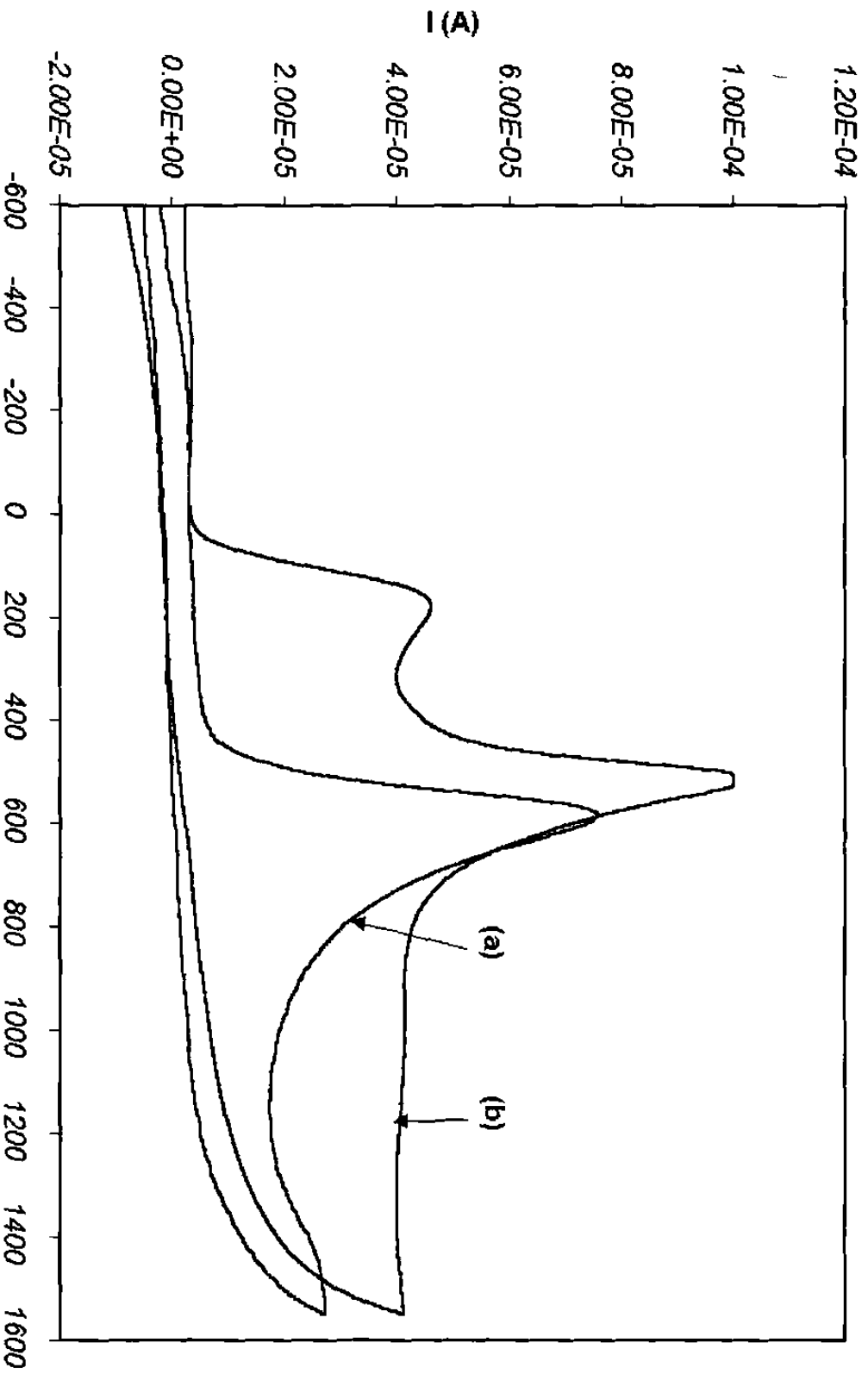


Figura 34. Detección del 2,4-Diclorofenol en NaOH 0.1M (pH 12) a 100mV/s. (a) ECV sim modificar, (b) ECVM con disolución a pH 11.

Como se menciona en el apartado 1.3.3, los EQM con metaloporfirinas presentan la ventaja de catalizar cierto tipo de reacciones, ya que la presencia de este tipo de recubrimientos facilita la transferencia electrónica entre el electrodo y el analito, provocando que exista una disminución en el sobrepotencial de activación (desplazándose al valor del par mediador) y un incremento en la densidad de corriente (correspondiente a la concentración del analito en el seno de la disolución)

En este estudio, lo anterior se ve reflejado claramente en la Figura 35, en donde se observa que al utilizar el ECVM a pH 11 la señal del diclorofenol se desplazó al potencial justo donde aparece el proceso de oxidación del níquel (Figura 35c), aunado a esto, se aprecia un incremento en la intensidad de corriente si se compara con la señal del diclorofenol generada con el FCV sin modificar. En la literatura muchos autores reportan algo similar, por ejemplo, se ha demostrado que al catalizar la reducción del ácido 2,4-diclorofenoxiacético, empleando un electrodo de grafito modificado con la tetrafenilporfirina de cobalto, se logra reducir el contaminante antes mencionado al potencial del par $\text{Co(II)}/\text{Co(I)}$ aumentando considerablemente la corriente correspondiente a dicho par (Dobson y col. 1997)

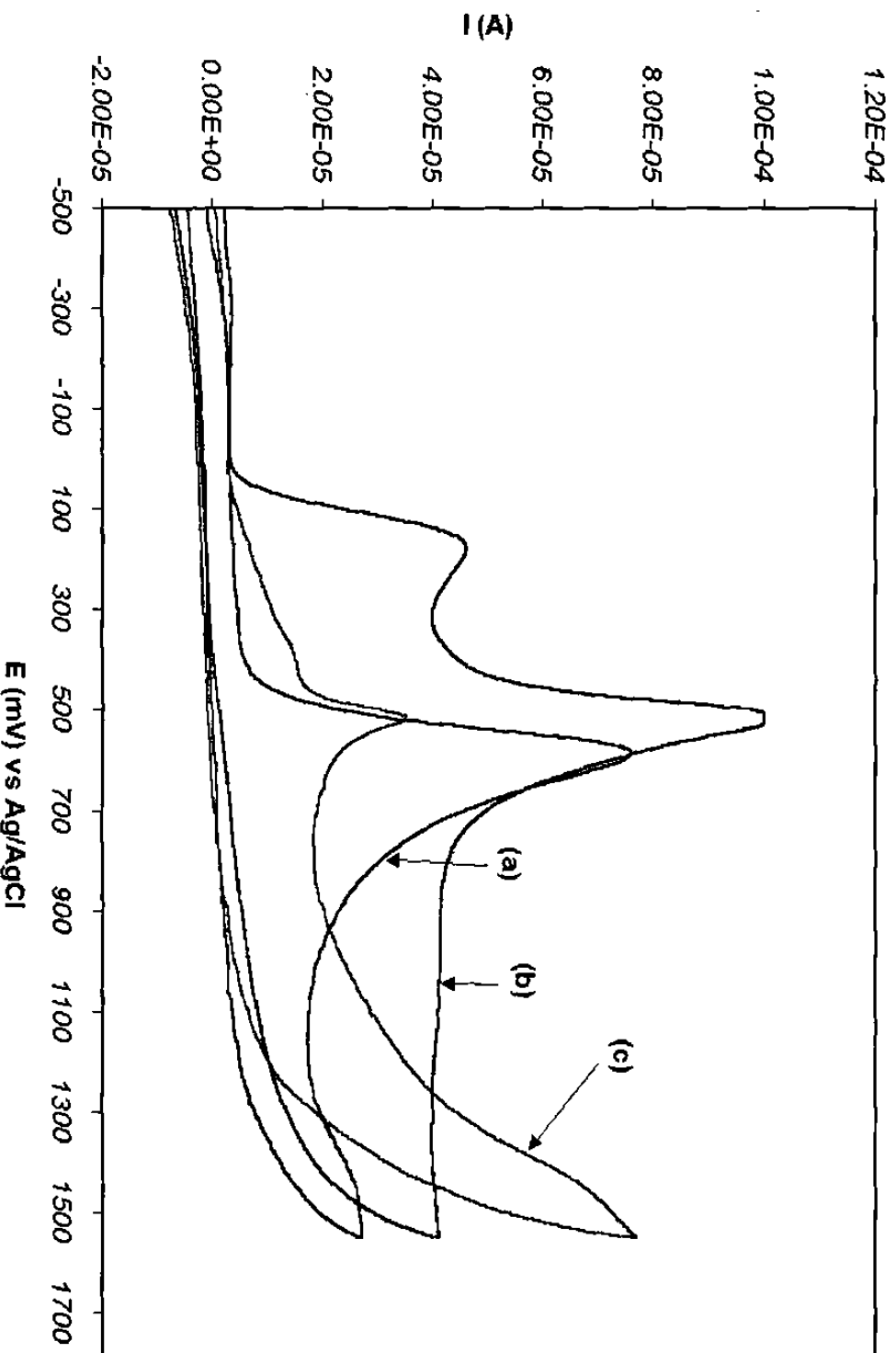


Figura 35. Detección del 2,4-Diclorofenol en NaOH 0.1M (pH 12). (a) ECV sin modificar, (b) ECVM con disolución a pH 1, (c) ECVM con disolución pH 11 (disolución exenta del 2,4-Diclorofenol).

Sobre la base de los resultados obtenidos, se puede concluir que el ECVM a los dos pH ensayados logro detectar el 2,4-Diclotenol, presentando, a un pH de 11, un efecto de electrocatalisis en la oxidacion de dicho contaminante

CAPÍTULO 4

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- 1 - El estudio electroquímico realizado a la porfirina demuestra que es una especie altamente electroactiva, mostrando procesos redox tanto en el sentido de la oxidación como de reducción
- 2 - Los procesos oxido-reducción que presenta la porfirina se deben a los grupos hidroxilos y al anillo porfirínico, quedando demostrado así, su doble funcionalidad como porfirina y polifenol
- 3 - Fue posible obtener por la vía de la electrosíntesis un complejo de la porfirina con níquel con una probable relación metal-ligante 2:1. Este resultado revela que el metalocomplejo electrosintetizado es de naturaleza química distinta al obtenido por la ruta de síntesis tradicional
- 4 - Los análisis espectroscópicos (UV, IR, RMN H) aplicados al complejo, demuestran que el níquel se encuentra enlazado a los átomos de

oxigenos situados en la parte externa de la porfirina. Siendo necesario realizar un analisis mas profundo para determinar con exactitud su estructura

- 5 - La metaloporfirina obtenida fue capaz de modificar la superficie del electrodo de carbon vitreo por inmovilizacion, a los dos valores de pH ensayados (7 y 11), mediante el empleo de la tecnica de Quimisorcion. Es de destacar que la porfirina libre no logro modificar dicho electrodo
- 6 - El electrodo de carbon vitreo modificado logro detectar el 2,4-Diclorofenol, a los dos valores de pH estudiados. La deteccion a pH 11 fue capaz, ademas, de electrocatalizar la oxidacion de dicho contaminante
- 7 - De acuerdo con los resultados, se sugiere continuar este proyecto de investigacion en aras de profundizar y precisar mejor el comportamiento electroquimico de la porfirina y su metalocomplejo, electrosintetizar este a potencial controlado y estudiar el mecanismo de electrocatalisis del electrodo modificado en el proceso de oxidacion del 2,4-Diclorofenol

BIBLIOGRAFÍA

- Armijo F, Ejnar Trollund, Matias R, Arevalo C Preparation and characterization of electrodes modified with metalloporphyrins Application to reduction of nitrite Collect Czech Chem Commun, (2003), 68, 1723-1735
- Azevedo C, Araki K, Toma H, Angnes L Determination of sulfur dioxide in wines by gas-diffusion flow injection analysis utilizing modified electrodes with electrostatically assembled films of tetra-ruthenated porphyrin *Analytica Chimica Acta*, (1999), 387(2), 175-180
- Bahr I, Meyerhoff M, Hassan S Metalloporphyrin-based polymer membrane electrode with high selectivity for 2-hydroxybenzhydroxamate *Anal Chim Acta*, (1996), 321, 11-19
- Bedioui F, Devynck J Immobilization of metalloporphyrins in electropolymerized films Design and Applications *Acc Chem Res*, (1995), 28, 30-36
- Bedioui F, Ordaz A, Gutierrez S Electroformation of macrocyclic nickel film Application of electrocatalysis to the oxidation of phenols *Boletín de la Sociedad Chilena de Química*, (1998), 43(4), 375-390
- Bettelheim A, White S, Royce W Electrochemical polymerization of amino-, pyrrole-, and hydroxy-substituted tetraphenylporphyrins *Inorg Chem*, (1987), 26, 1009-1017
- Brunner H, Schellerer K Double porphyrin platinum conjugates Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen (2002) 751, 756
- Claude I, Saillard J, Guillard R Electrooxidation of porphyrin free bases fate of the π -cation radical *New J Chem*, (1998), 823-830
- Collman J, Kaplun M, Sunderland C Electrocatalytic Reduction of ROOH by Iron Porphyrins *Communications J Am Chem Soc*, (2004), 1-2

- Corey E , Hilmey D , Sherry D , Gollnick S , Gibson S , Oscroff A Water-soluble, core-modified porphyrins as novel, longer-wavelength-absorbing sensitizers for photodynamic therapy *J Med Chem* , (2000), 43, 2403-2410
- Danilowicz C , Campo V , Balbo A , Rezzano I Liquid chromatography electrochemical detection of phenols at poly[Ni-(protoporphyrin IX)] chemical modified electrode *Anal Chim Acta*, (1996), 336, 195-199
- Diab N , Schuhmann W Electropolymerized manganese porphyrin polypyrrole films as catalytic surfaces for the oxidation of nitric oxide *Electrochimica Acta*, (2001), 47(1-2), 265-273
- Dilsan O , Kagan K , Burcu M , Pinar K Heterostructured fluorohectorite clay as an electrochemical sensor for the detection of 2,4-dichlorophenol and the herbicide 2,4-D *Chem Mater* , (2002), (14), 1755-1761
- Dobson D and Saini S Porphyrin-modified electrodes as biomimetic sensors for the determination of organohalide pollutants in aqueous samples *Anal. Chem* , (1997), 69(17), 3532-3538
- Dong Shaojun Recent aspects of amperometric glucose sensors *Analytical Sciences*, (1991), 7, 1427-1430
- Durst R , Baumner A , Murray R , Buck R Chemically modified electrodes recommended terminology and definitions *Pure & Appl Chem* , (1997), 69, 1317-1323
- Evans T , Srivatsa S , Sawyer D , Traylor T Redox chemistry of tetrakis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) porphine and its Zinc(II) complex in dimethylformamide *Inorg Chem* , (1985), 24, 4733-4735
- Gerhardt S , Lewis J , Kliger D , Zhang J Effect of micelles on oxygen-quenching processes of triplet-state para-substituted tetraphenylporphyrin photosensitizers *J Phy Chem A* , (2003), 107, 2763-2767
- Giraudeau A , Ruhlmann L , Kahef L Electrosynthesis and characterization of symmetrical and unsymmetrical linear porphyrin dimers and their precursor monomers *J Am Chem Soc* , (1996), 118(12), 2969-2979

- Griveau S , Albin V , Pauporte T , Zagal J , Bedioui F Comparative study of electropolymerized cobalt porphyrin and phthalocyanine based films for the electrochemical activation of thiols *J Mater Chem* , (2002), 12, 225-232
- Guerra S , Xavier C , Nakagaki S , Kubota L Electrochemical behavior of copper porphyrin synthesized into zeolite cavity A sensor for hydrazine *Electroanalysis*, (1998), 10(7) 462-466
- Gulppi M , Griveau S , Bedioui F , Zagal H Electrocatalysis of 2-mercaptoethanesulfonic acid oxidation on cobalt phthalocyanine modified electrodes Effect of surface concentration of the catalyst *Electrochim Acta*. (2001), 43, 3397-3404
- Guofa L ; Shi T , Liu W , Xu C Synthesis and characterization of tetra(p-hydroxyphenyl)porphyrinatomanganese(III) complex *Jilin Daxue Ziran Kexue Xuebao*, (1998), 2, 69-72
- Jain A , Gupta V , Singh L , Khurana U Macrocyclic based membrane sensors for the determination of cobalt (II) ions *Analyst* , (1997), 122, 583-586
- Jeyakumar D , Snow K , Smith K Electrosynthesis of porphyrin from a,c-biladienes *J Am Chem Soc* , (1988), 110(25), 8562-8564
- Juliane P , Zaniquelli M , Claudemir B , Wagner F Modified electrodes using mixed Langmuir-Blodgett films containing a ruthenium complex Features of the monolayers at air-liquid interface *J Phys Chem B* , (2001), 1780-1785
- Kadish K , Morrison M Solvent and substituent effects on the redox reactions of para-substituted tetraphenylporphyrin *J Am Chem Soc* , (1976), 98(11), 3326-3328
- Khanna R , Pauling T , Vajpayee D Selectivities in biomimetic atom abstraction reactions *Tetrahedron Lett* (1991), 32, 3759-3762
- Kui Z and Hiroyasu T Amperometric detection of histamine with a methylamine dehydrogenase polypyrrole-based sensor *Anal Chem* , (2000), 72, 2211-2215
- Kuwana T and French W Electrooxidation or reduction of organic compounds into aqueous solutions using carbon paste electrode *Anal Chem* , (1964), 36, 241-242

- Labat G , Seris J , Meunier B Oxidative degradation of aromatic pollutants by chemical models of ligninase based on porphyrin complexes *Angew*, (1990), (29), 1471-1473
- Lane R , Hubbard A. Electrochemistry of chemisorbed molecules II The influence of charged chemisorbed molecules on the electrode reactions of platinum complexes *J Phys Chem* , (1973), 77, 1411
- Lindsey J ; Schreiman I , Kearney P , Marguerettaz A Rothmund and Adler-Longo reactions revisited Synthesis of tetraphenylporphyrins under equilibrium conditions *J Org Chem* , (1987), 52, 827-836
- MacDonald F ; Arsenault P , Bullock E Pyrromethanes and porphyrins therefrom *J. Am Chem Soc* , (1960), 82, 4384-4389
- Manriquez J ; Bravo J , Gutierrez S , Sucar S ; Alatorre O , Bediou F Electrocatalysis of the oxidation of alcohol and phenol derivative pollutants at vitreous carbon electrode coated by nickel macrocyclic complex-based films *Anal Chim Acta* , (1999), 378(1-3), 159-168
- Mansuy D ; Battioni P In *Bioinorganic Catalysis*. Ed Marcel Dekker New York, (1993), 395
- Mehmet O , Arsum E , Kagan K Clay Sol-Gel-Modified electrodes for the selective electrochemical monitoring of 2,4-dichlorophenol *Langmuir*, (2003), (19), 4728-4732
- Mehmood Z , Kelly D , Keiry S Cytochrome P450-3A4 mediated metabolism of 2,4-dichlorophenol *Chemosphere*, (1997), 34 (11), 2281-2291
- Meunier B , Robert A , Pratviel G *The porphyrin Handbook* Academic Press, San Diego, (2000), 4(31), 119
- Milgrom Lionel Synthesis of some new tetra-arylporphyrins for studies in solar energy conversion *J Chem Soc Perkin Trans* , (1983), 10, 2535-2539
- Mink L . Neitzel M , Bellomy L , Falvo R , Boggess R Platinum(II) and platinum(IV) porphyrin complexes synthesis, characterization, and electrochemistry *Polyhedron*, (1997), 16(16), 2809-2817

- Moscone D , D Ottavi D , Compagnone D , Palleschi G Construction and analytical characterization of Prussian blue-based carbon paste electrodes and their assembly as oxidase enzyme sensors *Anal Chem* , (2001), 73, 2529-2535
- Nagyova A , Ginter E The influence of ascorbic acid on the hepatic cytochrome-P-450, and glutathione in guinea pigs exposed to 2,4-dichlorophenol *Physiological Research*, (1995), 44(5), 301-305
- Nam W , Goh Y , Lee Y , Lim M Biomimetic alkane hydroxylations by an Iron (III) porphyrin complex with H₂O₂ and by a high-valent iron (IV) oxo porphyrin cation radical complex *Inorg Chem* , (1999), 38, 3238-3240
- Niamien Y , Cerny R , Favet J , Berton M Preparation and characterization of sterile sub-200 nm meso-tetra(4-hydroxylphenyl)porphyrin-loaded nanoparticles of photodynamic therapy *European Journal Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, (2003), 55, 115-124
- Nobuhiro M , Hendrik R , Guo-Dong Z , Daisuke T Light-harvesting ionic dendrimer porphyrins as new photosensitizers for photodynamic therapy *Bioconjugate Chem* , (2003), 14, 58-66
- Notsu H , Tatsuma T , Fujishima A Tyrosinase-modified boron-doped diamond electrodes for the determination of phenol derivatives *J Electroanal Chem* , (2002), 523(1-2), 86-92
- O'Halloran M , Pravda M , Guilbault G Prussian Blue bulk modified screen-printed electrodes for H₂O₂ detection and for biosensors *Talanta*, (2001), 55, 605-611
- Ordaz A , Rocha J , Aguilar F , Granados S , Bediou F Electrocatalysis of the reduction of organic halide derivatives at modified electrodes coated by cobalt and iron macrocyclic complex-based films application to the electrochemical determination of pollutants *Analisis*, (2000), 28(3), 238-244
- Pawet R , Bilewicz R , Ewa R A concept for immobilizing catalytic complexes on electrodes cubic phase layers for carbon dioxide sensing *Anal Chem* , (2002), 74, 1554-1559

- Pessoa C , Gushikem Y Cobalt porphyrins immobilized on niobium (V) oxide grafted on a silica gel surface study of the catalytic reduction of dissolved dioxygen *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, (2001), 5(6), 537-544
- Pessoa C , Gushikem Y , Nakagaki S Cobalt porphyrin immobilized on a niobium (V) oxide grafted-silica gel surface study of the catalytic oxidation of hydrazine *Electroanalysis*, (2002), 14(15-16), 1072-1076
- Quintino M , Araki K , Toma H , Angnes L Batch injection analysis utilizing modified electrodes with tetra-ruthenated porphyrin films for acetaminophen quantification *Electroanalysis*, (2002), 14(23), 1629-1634
- Ravichandran K , Baldwin R Chemically Modified Carbon Paste Electrodes *J Electroanal Chem* , (1981), 126, 293
- Rea N , Look B , Lexa D Porphyrins bound to Ru(bpy)₂ clusters electrocatalysis of sulfite *Inorganica Chimica Acta*, (2001), 312(1-2), 53-66
- Rothmund P Porphyrin studies III The structure of the porphyrine ring system *J Am Chem Soc* , (1939), 61, 2912-2915
- Sharp M , Petersson M , Edstrom K Preliminary determinations of electron transfer kinetics involving ferrocene covalently attached to a platinum surface *J Electroanal Chem* , (1979), 95, 123-130
- Srinivasan V , Lamb W Sheet resistivity measurements of chemically modified electrodes by four-point probe method *Anal Chem* , (1977), 49, 1639-1640
- Stanley H , Hendrickson J , Cram D , Hammond G *Química Organica* 4ta ed. Edit McGrawHill U SA (1988), pp 1046
- Steinle E , Schaller U , Meyerhoff M Response characteristics of anion-selective polymer membrane electrodes based on Gallium (III), Indium (III) and Thallium (III) porphyrins *Anal Sci* , (1998), 14, 79
- Sun C , Zhao J , Xu H , Zhang Fabrication of a multilayer film electrode containing porphyrin and its application as a potentiometric sensor of iodide ion *Talanta*, (1998), 46, 15-21
- Tabushi I Reductive dioxygen activation by use of artificial P-450 systems *Coord Chem Rev* , (1988), 86, 1-42

- Tongshun S , Liu W , Guofa W , Wang X , Wang S Synthesis of tetrakis(4-hydroxyphenyl)porphyrin complexes Yingqiyong Huaxue, (1998), 15(3), 73-75
- Traylor T , Kim C , Fann W Reactions of hydroperoxides with iron (III) porphyrins Heterolytic cleavage followed by hydroperoxide oxidation Tetrahedron, (1998), 54, 7977-7986
- Vinhado F , Martins P , Masson A , Abreu D Supported iron(III)porphyrins pentafluorophenyl-derivatives as catalysts in epoxidation reactions by H₂O₂ the role of the silica-support and sulfonatophenyl residues in the activation of the peroxidic bond J Mol Catal A Chem , (2002), 188,141-151
- Wang J , Golden T. Metalloporphyrin chemical modified glassy carbon electrodes as catalytic voltammetric sensors Anal Chim Acta, (1989), 217, 343-351
- Wang J , Walcarius A Zeolite-modified carbon paste electrode for selective monitoring dopamine J Electroanal Chem , (1996), 407, 183-187
- Wang R , He Y ; Lei Z , Wang Y Preparation and catalytic behavior of polymer-bound metalloporphyrin in hydrogenation of olefin Chinese Journal of Polymer Science, (1998), 16(1), 91-96
- Wang X , Wang J , He M , Zhang Y Synthesis and electrochemical of Zn meso-tetrakis(p-methoxyphenyl)porphyrin Yingyong Huaxue, (2001), 18(9), 713-716
- Wijesekera T , Tilak P , Dolphin D Porphyrin synthesis from a,c-biladienes Evidence for a common mechanistic pathway in the electrochemical and chemical routes Formation of novel macrocycles possessing the homoporphyrin carbon skeleton Electrosynthesis of porphyrins from a,c-biladienes Organic Chemistry, (1990), 3(5), 375-377
- Winnischofer H , De Souza Lima S , Araki K , Toma H Electrocatalytic activity of a new nanostructured polymeric tetra-ruthenated porphyrin film for nitrite detection Analytica Chimica Acta, (2003), 480(1), 97-107
- Wonwoo N , So-Young O , Ying J , Jinheung K , Won-Ki K Factors affecting the catalytic epoxidation of olefins by iron porphyrin complexes and H₂O₂ in protic solvents J Org Chem , (2003), 68(20), 7903-7906

- Wu X , Guo M , Wang R , Zhang Z Cholesterol biosensor based on platinum electrode modified by Prussian blue Chinese J Anal Chem (2001), 29, 1273-1275
- Xiao-Qi Y , Jie S , Wing-Yiu Y , Chi M Polymer-supported ruthenium porphyrins Versatile and robust epoxidation catalysts with unusual selectivity J Am Chem Soc (2000), 122, 5337-5342
- Yanyi H , Tianrong C , Fuyou L , Chun-Hui H Photophysical studies on the mono-and dichromophoric hemicyanine dyes I Photoelectric conversion from the dye modified ITO electrodes J Phys Chem B (2002), 10020-10030
- Yoon J , Shin J Paeng I , Nam H Potentiometric behavior of metalloporphyrin-based ion-selective electrodes Use of silicone rubber matrix for serum chloride analysis Anal Chim (1998), 367, 175-181
- Youngjae Y., Scott L , Russell H , Sherry R Allan R Water soluble, core-modified porphyrins 3 Sythesis, photophysical properties, and in vitro studies of photosensitization, uptake, and localization with carboxylic acid-substitute derivatives. J Md Chem (2003), 46, 3734-3747
- Yuasa M , Nagaiwa T Hayashi S Electrochemical Properties of Metalloporphyrin-Clay Complex-Modified Electrode Systems Investigation as Oxygen Sensors. J Electrochem Soc (1995), 142, 2612-2617
- Yuasa M , Osawa A , Hamada M , Sekine I Investigation of electrode systems modified with cobalt porphyrins having dendrimer side-chains as oxygen sensors (Part 2) Cobalt porphyrins having three-branched dendrimer side-chains with various end-groups *Material Technology* (2001), 19(5), 215-223
- Zhao F , Mayura K , Hutchinson R , Lewis R , Burghardt R Developmental toxicity and structureactivity-relationships of chlorophenols using human embryonic palatal mesenchymal cells Toxicology Letters (1995), 78 (1), 35-42

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Lucy Teresa Gonzalez Hernandez

Candidato para el Grado de
Maestro en Ciencias con Especialidad en Química Analítica

Tesis

INMOVILIZACIÓN DE UNA METALOPORFIRINA DE NÍQUEL EN UN ELECTRODO DE CARBÓN VÍTREO PARA SER UTILIZADO COMO SENSOR DE COMPU ESTOS CLORADOS

Campo de Estudio Ciencias Exactas

Biografía

Datos Personales Nacida en Cumana, Venezuela, el 25 de Noviembre de 1976, hija de Mario Rafael Gonzalez Quijada y Cruz Maria Hernandez

Educación

Egresada de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo Leon, obteniendo el grado de Licenciado en Química Industrial

