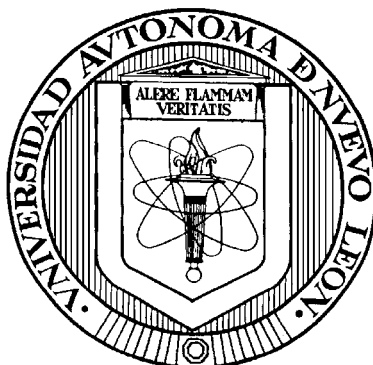


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**ELECTROSÍNTESIS DE METALOPORFIRINAS DE NÍQUEL Y ALUMINIO
ASISTIDA POR ULTRASONIDO**

Por

ELSA NADIA AGUILERA GONZÁLEZ

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
DOCTOR EN CIENCIAS con orientación
en Química Inorgánica**

Diciembre, 2009

ELECTROSÍNTESIS DE METALOPORFIRINAS DE NÍQUEL

Y ALUMINIO ASISTIDA POR ULTRASONIDO

Aprobación de la Tesis:

Presidenta del Jurado.- Dra. Leonor María Blanco Jerez

Secretario del Jurado.-

1er. Vocal del Jurado.-

2do. Vocal del Jurado.-

3er. Vocal del Jurado.-

Subdirectora de Estudios de Posgrado.- Dra. Ma. Teresa Garza González

Dedico este trabajo, con todo mi amor:

A mi esposo, Martín

a mis hijos, Martín, Mario e Itzel

y a mis padres, José Manuel (†) y Elsa

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por todas sus bendiciones.

A la Facultad de Ciencias Químicas de esta casa de estudio, por otorgarme la oportunidad de desarrollar este proyecto de mi vida profesional.

A mi directora de tesis, la Dra. Leonor María Blanco Jerez, por creer en mí y compartir sus conocimientos y experiencia.

Al Centro de Investigación de Química de la Universidad del Estado de Morelos y al Centro de Investigación y Estudios Avanzados, Unidad-Salttillo, por la infraestructura prestada para la realización del proyecto.

A la Dra. Susana López, Dra. Blanca Nájera y Dra. Perla Elizondo por compartir sus conocimientos y experiencia en el trabajo de laboratorio.

A la LQI. Alf Huerta, LQI. Jorge Luis Alonso, LQI Raymundo Lizcano, Luis Arturo Obregón y Andrea Islas, por contribuir al desarrollo de este trabajo de investigación.

A mi amigo y compañero de doctorado MC Luis Ángel Garza, por su apoyo sistemático en la revisión bibliográfica y constante interés en el logro de los objetivos de este trabajo.

A mis compañeros y amigos del Laboratorio de Electroquímica, Fran, Ulises, Salvador, David y Claudia con quienes compartí gratos momentos.

RESUMEN

Elsa Nadia Aguilera González

Fecha de Graduación: Diciembre 2009

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: ELECTROSÍNTESIS DE METALOPORFIRINAS DE NÍQUEL Y ALUMINIO ASISTIDA POR ULTRASONIDO

Número de Páginas: 196

Candidato para el grado de Doctora en
Ciencias con Orientación en Química
Inorgánica

Área de Estudio: Química de Coordinación, Electroquímica

Propósito y Método de Estudio: En esta investigación se reporta la obtención de metaloporfirinas de Ni (II) y Al(III) con la 5,10,15,20-tetraquis(p-hidroxifenil)porfirina (TPPOH) por reacción del radical dianión de la porfirina y los iones Ni (II) y Al (III), electrogenerados en el proceso de electrólisis. Se aplicó la técnica de voltamperometría cíclica para establecer las condiciones que permitieran la reducción electroquímica de la porfirina hasta el radical dianión. La electrosíntesis de las metaloporfirinas se llevó a cabo a potencial controlado, para propiciar la formación química de las metaloporfirinas por reacción del radical dianión de la porfirina y los iones Ni(II) y Al(III), electrogenerados en el proceso. Se sintetizaron metaloporfirinas de Ni y Al con la TPPOH por los métodos de síntesis química tradicionales. Se estudió el efecto de la aplicación de una onda ultrasónica de 20 kHz y del cambio del tipo de disolvente en el proceso de metalación de la porfirina por ambas vías. Se caracterizaron las metaloporfirinas obtenidas en las diferentes condiciones de estudio por técnicas espectroscópicas y electroquímicas. Se inmovilizaron las metaloporfirinas de Ni obtenidas por ambas vías sobre superficies de electrodos y se evaluó la capacidad de los electrodos modificados para la detección del 2,4-diclorofenol.

Conclusiones y Contribuciones: Los resultados de este trabajo constituyen una aportación al campo de la Química de Coordinación, al obtenerse, por reducción electroquímica de la TPPOH hasta el radical dianión, las metaloporfirinas de los iones Ni(II) y Al(III), los cuales se electrogeneraron en el proceso de electrólisis, tanto en disolventes próticos como apróticos. La caracterización efectuada a los productos obtenidos permitió establecer que el proceso de electrosíntesis, a potencial controlado, condujo a la formación de las metaloporfirinas de Ni y Al con la TPPOH en las diferentes condiciones ensayadas, con eficiencias electrolíticas superiores al 60%. El uso de la onda ultrasónica de 20 kHz y 20% de amplitud, favoreció el rendimiento de la reacción, tanto por vía química como electroquímica y no condujo a cambios en el mecanismo de reacción. Los electrodos de carbón vítreo químicamente modificados con las metaloporfirinas de Ni obtenidas, funcionaron como sensores del 2,4-diclorofenol presente en disolución acuosa.

FIRMA DE LA DIRECTORA:

Dra. Leonor María Blanco Jerez

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCIÓN	
1.1 Porfirinas y metaloporfirinas.....	1
1.2 Antecedentes.....	7
1.2.1 Síntesis de metaloporfirinas	7
1.2.1.1 Efectos del disolvente.....	11
1.2.1.2 Selección de la fuente del metal.....	13
1.2.2 Electrosíntesis de metaloporfirinas.....	15
1.2.3 Uso del ultrasonido en los procesos químicos y electroquímicos.....	19
1.2.4 Modificación de superficies electródicas con porfirinas y metaloporfirinas.....	21
1.3 Hipótesis	24
1.4 Objetivo General	24
1.5 Objetivos Específicos.....	25
1.6 Fundamento Teórico.....	26
1.6.1 Propiedades de las porfirinas y metaloporfirinas.....	26

1.6.1.1	Propiedades generales.....	26
1.6.1.2	Propiedades espectrales.....	27
1.6.1.2.1	Espectroscopia UV-Visible.....	27
1.6.1.2.2	Espectroscopia Infrarroja.....	28
1.6.1.2.3	Resonancia Magnética Nuclear...	28
1.6.2	Síntesis de porfirinas y metaloporfirinas.....	29
1.6.2.1	Síntesis de porfirinas.....	29
1.6.2.1.1	Tetramerización de monopirroles.	30
1.6.2.1.2	Condensación de intermediarios dipirrólicos.....	31
1.6.2.1.3	Síntesis a partir de 1,19-dimetil- a,c-biladienos.....	32
1.6.2.1.4	Síntesis por plantilla.....	34
1.6.2.1.5	Electrosíntesis.....	35
1.6.2.2	Síntesis de metaloporfirinas.....	37
1.6.3	Ultrasonido.....	39
1.6.3.1	Aspectos generales.....	39
1.6.3.2	Parámetros que afectan la eficacia del ultrasonido en los procesos químicos.....	40
1.6.3.3	Efectos del ultrasonido en los sistemas electroquímicos.....	42
1.6.3.4	Beneficios del ultrasonido en los sistemas electroquímicos.....	43

1.6.4	Voltamperometría cíclica.....	45
	1.6.4.1 Fundamento de la técnica.....	45
	1.6.4.2 Interpretación de los datos.....	47
1.6.5	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica	50
	1.6.5.1 Fundamento de la técnica.....	50
	1.6.5.2 Interpretación de los espectros de Impedancia.....	54
2.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	57
2.1	Introducción.....	57
2.2	Reactivos y Materiales.....	62
2.2.1	Reactivos.....	62
2.2.2	Materiales.....	63
2.3	Métodos.....	64
2.3.1	Evaluación de la solubilidad.....	64
2.3.2	Síntesis de metaloporfirinas por vía química.....	64
	2.3.2.1 Síntesis de la 5,10,15,20-tetraquis(p- hidroxifenil)porfirina de Ni (Ni-TPPOH).....	64
	2.3.2.2 Síntesis de Ni-TPPOH asistida por ultrasonido.....	65
	2.3.2.3 Síntesis de Al-TPPOH-Cl.....	67
2.3.3	Electrosíntesis de metaloporfirinas.....	67
	2.3.3.1 Determinación del potencial de electrólisis...	67
	2.3.3.2 Electrosíntesis de Ni-TPPOH.....	68

2.3.3.3	Electrosíntesis de Ni-TPPOH asistida por ultrasonido.....	70
2.3.3.4	Electrosíntesis de Al-TPPOH-ClO ₄	71
2.3.3.5	Electrosíntesis de Al-TPPOH-ClO ₄ asistida por ultrasonido.....	71
2.3.4	Caracterización de los patrones comerciales y de los productos.....	72
2.3.4.1	Determinación cuantitativa de Ni y Al.....	72
2.3.4.2	Análisis Elemental.....	72
2.3.4.3	Caracterización espectroscópica.....	72
2.3.4.4	Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución	73
2.3.4.5	Comportamiento electroquímico.....	74
2.3.4.5.1	Voltamperometría cíclica.....	74
2.3.4.5.2	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica	74
2.3.5	Detección del 2,4-diclorofenol.....	75
3.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	76
3.1	Síntesis de metaloporfirinas de Níquel por vía química.....	76
3.1.1	Análisis y caracterización de los productos de síntesis	76
3.1.1.1	Espectroscopia UV-Visible.....	76
3.1.1.2	Espectroscopia de Infrarrojo.....	79
3.1.1.3	Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de protón.....	83

3.1.1.4	Determinación cuantitativa de Ni y Análisis Elemental.....	87
3.1.1.5	Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución.....	90
3.2	Electrosíntesis de metaloporfirinas de Ni.....	94
3.2.1	Determinación de las condiciones de electrosíntesis....	94
3.2.2	Electrosíntesis.....	104
3.2.2.1	Análisis y Caracterización de los productos de electrosíntesis.....	105
3.2.2.1.1	Espectroscopia UV-Visible.....	105
3.2.2.1.2	Espectroscopia de infrarrojo.....	108
3.2.2.1.3	Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear.....	113
3.2.2.1.4	Determinación cuantitativa de Ni	123
3.2.2.1.5	Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución.....	124
3.2.2.1.6	Comportamiento electroquímico	129
3.3	Síntesis de metaloporfirinas de Aluminio.....	131
3.3.1	Síntesis por vía química.....	131
3.3.1.1	Análisis y caracterización de los productos de síntesis.....	131
3.3.2	Electrosíntesis.....	135
3.3.2.1	Análisis y caracterización de los productos de electrosíntesis.....	138

3.3.2.1.1	Caracterización espectroscópica	138
3.3.2.1.2	Determinación cuantitativa de Al	141
3.3.2.2	Efecto del ultrasonido.....	142
3.4	Espectroscopia de Impedancia.....	147
3.5	Modificación de electrodos de CV con metaloporfirinas.....	152
4.	CONCLUSIONES.....	158
	REFERENCIAS.....	163
	APÉNDICES.....	172
	APÉNDICE A.- Nomenclatura de las porfirinas.....	173
	APÉNDICE B.- Espectros.....	175
	APÉNDICE C.- Cromatogramas.....	186
	APÉNDICE D.- Voltamperogramas	193

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
I	Condiciones para la metalación de porfirinas.....	38
II	Diseño de experimentos para la síntesis por vía química de metaloporfirinas de Ni.....	59
III	Diseño de experimentos para la síntesis por vía química de metaloporfirinas de Al.....	59
IV	Diseño de experimentos para la electrosíntesis de metaloporfirinas de Ni.....	60
V	Diseño de experimentos para la electrosíntesis de metaloporfirinas de Al.....	60
VI	Tiempos de reacción utilizados para la síntesis de metaloporfirinas asistida por ultrasonido.....	66
VII	Datos de ^1H RMN de TPPOH.....	84
VIII	Datos de ^1H RMN de los productos de síntesis en DMF.....	86
IX	Resultados del análisis por Absorción Atómica de los productos de síntesis química.....	87
X	Análisis Elemental de los productos de síntesis por vía química.....	88
XI	Rendimientos químicos de los productos de síntesis por vía química.....	89
XII	Resultados del análisis por HPLC de las metaloporfirinas de Ni obtenidas por vía química.....	93

XIII	Sistemas disolvente-electrolito soporte para la electrosíntesis de metaloporfirinas de Ni.....	94
XIV	Epc de formación de (TPPOH) ²⁻ y E aplicados para la electrosíntesis de metaloporfirinas de Ni; E vs Fc/Fc ⁺ (mV).....	103
XV	Datos de FTIR de los productos de electrosíntesis en DMF que contiene PTBA.....	109
XVI	Datos de ¹ H RMN de los productos de electrosíntesis en DMF.....	115
XVII	Asignación de las señales del espectro de ¹³ C RMN de Ni-TPPOH.....	118
XVIII	Análisis espectrométrico de los productos de electrosíntesis (Ni).....	123
XIX	Resultados de HPLC de las metaloporfirinas de Ni obtenidas por vía electroquímica.....	125
XX	Tiempos de reacción, eficiencias electrolíticas y rendimientos químicos para la electrosíntesis de metaloporfirinas de Ni.....	126
XXI	Resultados de la síntesis de metaloporfirinas de Al por vía química.....	131
XXII	Epc de formación de (TPPOH) ²⁻ y E aplicado para la electrosíntesis de metaloporfirinas de Al.....	136
XXIII	Eficiencias electrolíticas para la electrosíntesis de Al-TPPOH-ClO ₄	146
XXIV	Epc e i _{pc} de la detección del proceso de oxidación del 2,4-DCF con los electrodos de CV modificados.....	155

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Estructura de la porfina.....	2
2. Estructura de la 5,10,15,20-tetraquis(p-hidroxifenil)porfirina (TPPOH).....	6
3. Síntesis de tetrafenilporfirinas.....	30
4. Condensación o síntesis [2+2] o ruta de MacDonald.....	32
5. Tetrapirroles de cadena abierta: a) 1,19-dimetil- <i>a,c</i> -biladienos; b) 1,19-dimetil- <i>b</i> -bilenos.....	33
6. Obtención de porfirinas mediante la ciclación catalizada por Cu(II) de tetrapirroles de cadena abierta.....	33
7. Síntesis de metaloporfirinas asimétricas <i>meso</i> -sustituidas por vía directa.....	37
8. Excitación triangular potencial-tiempo empleada en voltamperometría cíclica.....	45
9. Voltamperograma típico para un proceso redox reversible $O + ne^- \rightleftharpoons R$	46
10. Aplicación de voltaje alterno y registro de corriente alterna.....	51
11. Representación de la impedancia \bar{Z} en el plano complejo.....	52
12. Gráfica de Nyquist de Impedancia.....	53
13. Diagrama de Nyquist de distintos elementos y combinaciones de elementos en circuitos equivalentes.....	54

14. Diagrama de Nyquist y circuito equivalente de una celda electroquímica y un proceso simple $O + ne^- \rightarrow R$. a) sin difusión, b) con difusión.....	55
15. Montaje experimental utilizado para la síntesis por vía química de metaloporfirinas de Ni asistida por ultrasonido.....	65
16. Celda voltamperométrica de tres electrodos.....	68
17. Celda utilizada para la electrólisis a potencial constante sin sonificación.....	69
18. Celda utilizada para la electrólisis a potencial constante con sonificación.....	70
19. Espectro UV-Visible de los productos de síntesis por vía química en DMF en condiciones silentes y con US.....	77
20. Espectro UV-Visible de la porfirina de base libre (TPPOH) en DMF	78
21. Espectro UV-Visible de Ni-TPPOH patrón en DMF.....	79
22. Espectro IR de la 5,10-15,20-tetraquis(<i>p</i> -hidroxifenil)porfirina (TPPOH).....	80
23. Espectros IR de Ni-TPPOH patrón y TPPOH.....	81
24. Espectros IR de los productos de síntesis química en condiciones silentes y de Ni-TPPOH patrón.....	82
25. Espectro de 1H RMN (200 MHz) de TPPOH en DMSO- d_6	83
26. Espectro de 1H RMN (200 MHz) en DMSO- d_6 del producto de síntesis química en DMF en condiciones silentes.....	85
27. Espectro de 1H RMN (200 MHz) en DMSO- d_6 del producto de síntesis por vía química en DMF con sonificación	85
28. Cromatograma de TPPOH.....	90
29. Cromatograma de Ni-TPPOH patrón.....	91
30. Cromatograma del producto de síntesis química en DMF en condiciones silentes.....	92

31. Voltamperograma cíclico de TPPOH en DMF con PTBA 0.1M a 0.5 V/s (E vs Fc/Fc ⁺); sentido del barrido: ←	95
32. Voltamperogramas cíclicos de TPP y TPPOH en DMF con PTBA 0.1M a 0.5 V/s (E vs Fc/Fc ⁺); sentido del barrido: ←	96
33. Estructura de la 5,10,15,20-tetrafenilporfirina (TPP)	97
34. Voltamperogramas cíclicos de TPP y TPPOH en DMF con PTBA 0.1M a 0.5 V/s (E vs Fc/Fc ⁺); sentido del barrido: →	99
35. Voltamperogramas cíclicos de TPPOH en DMF con PTBA 0.1M a 0.5 V/s (E vs Fc/Fc ⁺). Potencial de inversión : a) 1.729 V, b) 2.029 V y c) 2.529 V. Sentido del barrido: →	101
36. Espectros UV-Visible de los productos de electrosíntesis en DMF con PTBA 0.1M	105
37. Espectros UV-Visible de los productos de electrosíntesis en DMF con HFTBA 0.1M	106
38. Espectros UV-Visible de uno de los productos de electrosíntesis en DMF-PTBA y de Ni-TPPOH patrón	107
39. Espectros IR de los productos de electrosíntesis en DMF con PTBA 0.1M y de Ni-TPPOH patrón	108
40. Espectros IR de los productos de electrosíntesis en DMF con HFTBA 0.1M y de Ni-TPPOH patrón	110
41. Espectros IR de los productos de electrosíntesis en MeOH con PTBA 0.1M y de Ni-TPPOH patrón	111
42. Espectros IR de los productos de electrosíntesis en MeOH con HFTBA 0.1M y de Ni-TPPOH patrón	112
43. Espectro de ¹ H RMN (400 MHz) en DMSO-d ₆ del producto de electrosíntesis en DMF-PTBA sin sonicación	113
44. Espectro de ¹ H RMN (400 MHz) en DMSO-d ₆ de los productos de electrosíntesis obtenidos en MeOH y HFTBA	116
45. Espectro de ¹³ C RMN (400 MHz) en MeOH-d ₄ del producto de electrosíntesis obtenido en DMF y PTBA con sonicación	117

46. Espectro de heterocorrelación HMQC- ¹³ C (400 MHz) en DMSO- <i>d</i> ₆ del producto de electrosíntesis obtenido en DMF y PTBA con sonificación.....	120
47. Sección de las correlaciones ¹³ C- ¹ H en DMSO- <i>d</i> ₆ del espectro de HMQC (400 MHz) del producto de electrosíntesis en DMF y PTBA con sonificación	121
48. Sección del espectro de ¹³ C RMN (400 MHz) en MeOH- <i>d</i> ₄ del producto de electrosíntesis en DMF-PTBA con sonificación ...	122
49. Cromatograma de los productos de electrosíntesis (Ni).....	124
50. Voltamperogramas cíclicos de los productos de electrosíntesis a potencial impuesto y del patrón comercial en DMF con PTBA 0.1M a 0.5 V/s (E vs Fc/Fc ⁺); sentido del barrido: ←.....	129
51. Voltamperogramas cíclicos de los productos de electrosíntesis a potencial impuesto y del patrón comercial en DMF con PTBA 0.1M a 0.5 V/s (E vs Fc/Fc ⁺); sentido del barrido: →.....	130
52. Espectro UV-Visible (en MeOH) del producto de síntesis química (Al) obtenido en AN	132
53. Espectro UV-Visible (en AN) de Al-TPPOH-Cl patrón.....	133
54. Espectro IR del producto de síntesis química (Al) en AN	134
55. Espectro IR de Al-TPPOH-Cl patrón	135
56. Voltamperogramas cíclicos de TPPOH a 0.5V/s diferentes disolventes con PTBA 0.1M: a) DMF, b) MeOH, c) AN (E vs Fc/Fc ⁺); sentido del barrido: ←.....	137
57. Espectro UV-visible (en AN) del producto de electrosíntesis (Al) obtenido en AN en condiciones silentes.....	138
58. Espectro IR del producto de electrosíntesis (Al) obtenido en AN en condiciones silentes.....	139
59. Espectro de ¹ H RMN (400 MHz) en acetona- <i>d</i> del producto de electrosíntesis (Al) obtenido en AN sin sonificación	140

60. Sección del espectro de ^1H RMN (400 MHz) en acetona- <i>d</i> del producto de electrosíntesis (AI) obtenido en AN sin sonificación.....	141
61. Espectro UV-Visible en AN del producto de electrosíntesis (AI) obtenido en AN con sonificación.....	143
62. Espectro IR del producto de electrosíntesis (AI) obtenido en AN con sonificación	143
63. Espectro de ^1H RMN (400MHz) en DMSO- <i>d</i> ₆ del producto de electrosíntesis (AI) obtenido en AN con sonificación.....	144
64. Sección del espectro de ^1H RMN (400 MHz) en DMSO- <i>d</i> ₆ del producto de electrosíntesis (AI) obtenido en AN con sonificación	145
65. Diagrama de Nyquist y circuito equivalente de la película de Ni-TPPOH patrón sobre CV	147
66. Gráficos de Nyquist de los electrodos de CV modificados con las metaloporfirinas de Ni sintetizadas. a) Vía química sin US, b) Vía química con US, c) Electrosíntesis sin US y d) Electrosíntesis con US.....	149
67. Diagrama de Bode de los electrodos de CV modificados con Ni-TPPOH patrón y las metaloporfirinas de Ni sintetizadas	150
68. Diagrama de Bode, ángulo de fase (θ)-frecuencia de los electrodos de CV modificados con Ni-TPPOH patrón y las metaloporfirinas de Ni sintetizadas	150
69. Detección del 2,4-DCF en NaOH (pH 12) a 100 mV/s con electrodos de CV modificados. a) Metalocomplejo, b) Ni-TPPOH vía química sin US c) Ni-TPPOH vía química con US.	153
70. Detección del 2,4-DCF en NaOH (pH 12) a 100 mV/s con electrodos de CV modificados. a) Metalocomplejo, b) Ni-TPPOH electrosíntesis sin US c) Ni-TPPOH electrosíntesis con US	154
71. Capacidad electrocatalítica de los electrodos de CV sin modificar y modificados con metaloporfirinas en la detección del 2,4-DCF. a) Vía química sin US, b) Vía química con US, c) Electrosíntesis sin US, d) Electrosíntesis con US	156

NOMENCLATURA

A	Área del electrodo (cm^2)
C	Concentración (mM)
C	Capacitancia (μF)
C_{dl}	Capacitancia de la doble capa (μF)
D	Coefficiente de difusión (cm^2s^{-1})
E	Potencial (V)
E^0	Potencial estándar (V)
$E^{0'}$	Potencial formal (V)
E_{pa}	Potencial de pico anódico (mV)
E_{pc}	Potencial de pico catódico (V)
F	Constante de Faraday (C)
f	Frecuencia (Hz)
i	Corriente directa (A)
i_{pa}	Corriente de pico anódico (mA)
i_{pc}	Corriente de pico catódico (mA)
$I(t)$	Corriente instantánea (A)
$I(o)$	Amplitud de la corriente alterna
n	Número de electrones involucrados en la reacción electroquímica
Q	Carga (C)
R	Resistencia (Ω)
R_{ct}	Resistencia a la transferencia de carga (Ω)
R_e	Resistencia del electrolito (Ω)
R_s	Resistencia de la solución (Ω)
v	Velocidad de barrido (V/s)

V	Voltaje directo (V)
$V(t)$	Voltaje sinusoidal de CA (V)
$V(o)$	Amplitud de $V(t)$
\bar{Z}	Impedancia (Ω)
\bar{Z}'	Impedancia real (Ω)
\bar{Z}''	Impedancia imaginaria (Ω)
$ \bar{Z} $	Módulo de impedancia (Ω)
$\bar{Z}(\omega)$	Impedancia compleja (Ω)

Símbolos

α	coeficiente de transferencia catódico
δ	Desplazamiento químico (cm^{-1})
λ	Longitud de onda (nm)
θ	Ángulo de fase (grados)
ω	Frecuencia angular (rad)

Unidades

C	Culombio
cm	centímetro
F	faradio
g	gramo
Hz	Hertz
K	Kelvin
L	Litro
M	Molar

nm	nanómetro
ppm	partes por millón
rad	radianes
s	segundo
V	Volt

ABREVIATURAS

A/V	Área del electrodo/Volumen de la disolución
Al-TPPOH-Cl	Cloruro de la 5,10,15,20-tetraquis(p-hidroxifenil)porfirina de Aluminio
Al-TPPOH-ClO ₄	Perclorato de la 5,10,15,20-tetraquis(p-hidroxifenil)porfirina de Aluminio
AN	Acetonitrilo
CV	Carbón Vítreo
2,4-DCF	2,4-diclorofenol
DMF	N,N-dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
ECV	Electrodo de Carbón Vítreo
ECVR	Electrodo de Carbón Vítreo Reticulado
EI	Espectroscopia de Impedancia
EIE	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica
Fc/Fc ⁺	Ferroceno/ferricinio
FTIR	Infrarrojo de Transformadas de Fourier
HFTBA	Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio
HPLC	Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución
IR	Infrarrojo
MeOH	Metanol
Ni-THPP	5,10,15,20-tetraquis(p-hidroxifenil)porfirina de Níquel

OEP	Octaetilporfirina
PTBA	Perclorato de tetrabutilamonio
Py	Piridina
T _p TP	Tetra- <i>para</i> -tolilporfirina
THF	Tetrahidrofurano
TMP	Tetrametilporfirina
TPP	5,10,15,20-tetrafenilporfirina
TPPOH	5,10,15,20-tetraquis(p-hidroxifenil)porfirina
(TPPOH) ²⁻	Dianión de la 5,10,15,20-tetraquis(p-hidroxifenil)porfirina
¹³ C RMN	Resonancia Magnética Nuclear de ¹³ C
¹ H RMN	Resonancia Magnética Nuclear de Protón
US	Ultrasonido
VC	Voltamperometría Cíclica

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Porfirinas y metaloporfirinas

Las porfirinas son una de las unidades químicas vitales esenciales para la vida en la Tierra [1]. Estos compuestos participan en una serie de procesos biológicos de gran relevancia para los seres vivos, como son la catálisis bioquímica, la transferencia electrónica, el transporte y activación de oxígeno y la fotosíntesis [2-5]. Su alta ocurrencia en la naturaleza, aunado a la habilidad de sus derivados sintéticos y naturales para actuar como moléculas modelo para diferentes procesos biológicos, ha despertado el interés de los investigadores por estudiar y sintetizar estas moléculas [2-5].

La estructura básica de las porfirinas, la porfina (Figura 1), consiste de cuatro anillos pirrólicos conectados entre sí por puentes metino (=CH-) en las posiciones alfa [6]. Este sistema es el núcleo del que se derivan numerosos materiales de gran importancia biológica como la hemoglobina, la clorofila y la vitamina B₁₂ [7].

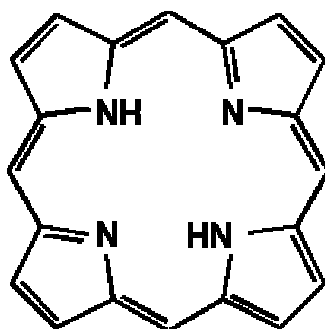


Figura 1. Estructura de la porfina

El anillo de la porfirina posee un sitio vacante en su centro, idealmente apropiado para la incorporación de un metal. Esta característica de las porfirinas les permite formar complejos estables con diferentes iones metálicos [7,8].

Las metaloporfirinas son complejos metálicos derivados de las porfirinas. Se caracterizan porque al menos un par de electrones de los nitrógenos centrales de la cavidad porfirínica se encuentran coordinados con el metal. Entre las metaloporfirinas que se encuentran en la naturaleza están, la hemina, que es la porfirina que contiene hierro, esencial para la sangre de los mamíferos, y la clorofila, que es la porfirina que contiene magnesio y que cataliza la fotosíntesis [6-9].

Las metaloporfirinas juegan roles importantes en muchos procesos biológicos y sistemas catalíticos. Son bien conocidas por actuar como mediadores de algunas transformaciones orgánicas importantes como son, la epoxidación, la ciclopropanación de alquenos, la hidroxilación y la aminación, entre otras [9-11]. La diversidad de sus funciones se debe, en parte, a la variedad de metales que se enlazan en la cavidad del sistema del anillo [12].

Las metaloporfirinas se usan ampliamente en numerosos procesos catalíticos, con fines médicos, y, recientemente, en la construcción de dispositivos moleculares [2,9,12]. Estas moléculas poseen una química muy activa en cuanto a transferencia de electrones, se han usado como componentes de biopolímeros, pueden ser manipuladas con frecuencia, mediante enlazamiento axial a un ion metálico y son potencialmente buenos catalizadores y fotosensibilizadores [13]. En esta última aplicación se usan para la terapia fotodinámica de cáncer [14] y una de sus aplicaciones más relevantes en el campo de los materiales ha sido como componentes electroactivos de las membranas de electrodos ion selectivo [15].

Las metaloporfirinas se sintetizan principalmente por dos vías [16,17]:

1. Síntesis por plantilla, mediante la formación del sistema ligante sobre una matriz metálica y reacción de los ligantes coordinados.
2. Síntesis química, mediante la interacción inmediata (directa) de las bases libres de la porfirina (o ligantes) y las fuentes de los centros metálicos (comúnmente sales).

Este último método, ha sido el más utilizado para la obtención de las metaloporfirinas y, en general, para la obtención de compuestos de coordinación.

La síntesis de metaloporfirinas a partir de su base libre y sales metálicas presenta ciertas desventajas como, condiciones de reacción drásticas, velocidades de reacción lentas, rendimientos, por lo general, bajos y productos de baja pureza [16,18]. Estas desventajas en la preparación de metaloporfirinas, ha despertado el interés en los investigadores por desarrollar nuevos protocolos para el desarrollo de procedimientos más efectivos para la síntesis de estos compuestos [19]. Una posible vía de obtención de las metaloporfirinas es la electroquímica.

La electrólisis con propósitos de síntesis, permite obtener compuestos altamente puros en condiciones suaves de reacción [16]. No obstante la reciente explotación de los métodos electroquímicos para la síntesis de compuestos de coordinación, se ha utilizado muy poco esta técnica para la síntesis de metaloporfirinas [20].

En el proceso de metalación de la porfirina, los nitrógenos del anillo porfirínico se desprotonan, forman en consecuencia un ligante aniónico, con pares de electrones solitarios, que pueden ser aceptados por los iones metálicos, que actúan como ácidos de Lewis, para formar la metaloporfirina [21]. Los estudios electroquímicos realizados a porfirinas y metaloporfirinas por voltamperometría cíclica muestran que las porfirinas y las metaloporfirinas

pueden reducirse u oxidarse por transferencia de uno o más electrones para formar radicales aniónicos o catiónicos π [22-24]. De acuerdo con esto, la aplicación de un campo eléctrico que permita generar el radical aniónico π de la porfirina y los iones metálicos de carga positiva, permitirá la obtención de las metaloporfirinas por la reacción química entre estos.

Por otra parte, en la literatura se reporta el efecto del ultrasonido en las reacciones electroquímicas, y, según Walton [25], la primera aplicación de una onda ultrasónica data de 1934, cuando Moriguchi demostró el mejoramiento de la hidrólisis del agua mediante sonificación. De acuerdo con esto, se puede predecir un gran número de efectos del ultrasonido en los sistemas electroquímicos. Entre ellos, el mejoramiento de la hidrodinámica y transporte de masa, tanto en sistemas acuosos como no acuosos, la alteración de los gradientes de concentración en varios puntos de los perfiles de concentración, con la consecuente modificación de los regímenes cinéticos y los productos de reacción, la limpieza de las superficies de los electrodos y la formación de especies electroactivas en condiciones en las que no pueden ser generadas en sistemas silentes.

Este trabajo se centra en la obtención de metaloporfirinas de Ni (II) y Al(III) con la 5,10,15,20-tetraquis(p-hidroxifenil)porfirina (TPPOH) (Figura 2) por reacción del radical dianión de la porfirina, formado *in situ*, y los iones Ni (II) y Al (III), electrogenerados en el proceso de electrólisis. Asimismo, se estudian los efectos de la aplicación de una onda ultrasónica de 20 kHz y de la naturaleza

del disolvente, en el proceso de metalación electroquímica de la porfirina y en las propiedades de los productos obtenidos.

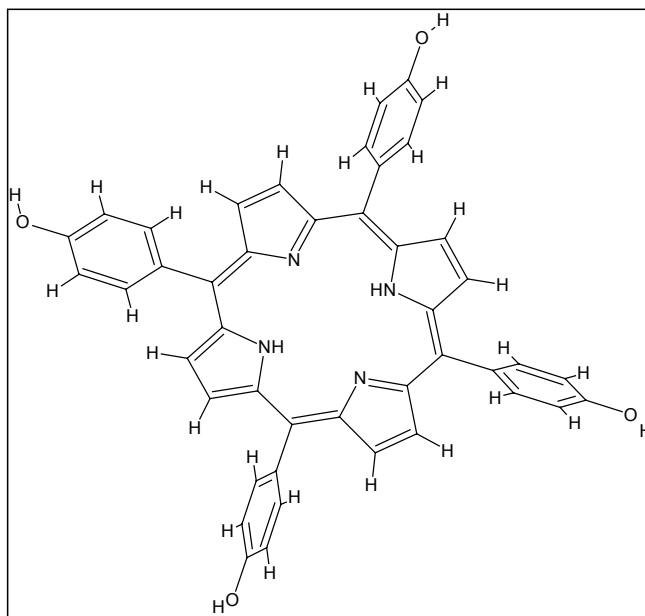


Figura 2. Estructura de la 5,10,15,20-tetraquis(*p*-hidroxifenil)porfirina (TPPOH)

1.2 Antecedentes

1.2.1 Síntesis de metaloporfirinas

La síntesis de porfirinas ha sido ampliamente estudiada desde que Fisher y Ziele en 1929 sintetizaron la hemina [5]. Desde entonces, las sales complejas de porfirinas se obtienen mediante la interacción directa de la base libre de la porfirina y la sal del metal en condiciones de reacción adecuadas.

En la literatura se sigue reportando la obtención de metaloporfirinas por interacción directa (vía química) para una aplicación o estudio específico [2,4,18,19,26-32]. En la mayor parte de los protocolos reportados, las metaloporfirinas se obtienen en disolventes con puntos de ebullición altos, a reflujo y en tiempos largos de reacción. Asimismo, los productos requieren un arduo trabajo de purificación, normalmente por cromatografía en columna y se forman comúnmente con rendimientos bajos. Algunos de estos trabajos se citan a continuación:

R. Guillard y cols. [26] (1990) sintetizaron 10 metaloporfirinas de Al(III) del tipo (P)AlCl y (P)Al(R) con la octaetilporfirina(OEP) y la tetrafenilporfirina (TPP), donde P es el dianión de OEP o de la TPP y R es CH₃, n-C₄H₉, C₆H₅ o C₆F₄H. Los complejos se obtuvieron mediante la metalación de (OEP)H₂ y (TPP)H₂ con AlCl₃ en benzonitrilo. Los rendimientos obtenidos fueron variables (entre el 20 y 75%). Por otra parte, todas las síntesis se efectuaron bajo atmósfera controlada de Ar.

D.F. Marsh y L.M. Mink [21] (1996) desarrollaron un método para la síntesis a microescala de tetrafenilporfirinas $H_2(TPP)$ y metaloporfirinas de $Zn^{II}(TPP)$ y $Ni^{II}(TPP)$. La metalación se llevó a cabo vía interacción directa de $H_2(TPP)$ con $NiCl_2$ y $ZnCl_2$ anhidro en DMF a reflujo por 30 minutos. La caracterización de las mezclas de reacción por espectroscopia UV-visible, indicó la obtención de las metaloporfirinas. Los rendimientos obtenidos fueron del 20%.

S. Tongshun y cols. [27] (1998) realizaron la síntesis de un complejo de Ni con la tetraquis(4-hidroxifenil)porfirina. El proceso se llevó a cabo vía directa, mediante la reacción a reflujo de la tetrafenilporfirina con $NiCl_2$ en una mezcla de CH_2Cl_2/DMF durante 2 h. No se reportan rendimientos.

T.N. Lomova y cols. [28] (1999) trabajaron en la síntesis de complejos tetrafenilporfirínicos de Al. Los complejos se obtuvieron por vía directa mediante la reacción de la tetrafenilporfirina (TPP) con $AlCl_3$ en Py y PhOH a ebullición. Los rendimientos reportados fueron de 60 y 81%, respectivamente.

M.A. Schiavon y cols. [2] (2000) sintetizaron metaloporfirinas de hierro con una nueva serie de meso-(nitrofenil) y meso-(carboxifenil)porfirinas para aplicarlas como catalizadores en la oxidación de hidrocarburos. Las metaloporfirinas se prepararon por reflujo de las porfirinas de base libre con $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ en DMF en atmósfera de nitrógeno. Las metaloporfirinas se obtuvieron con rendimientos superiores al 51%.

L. Michaudet y cols. [29] (2000) metalaron varias porfirinas de base libre (TPP, TMP, $TpTP$ y OEP) con sales de bismuto ($Bi(NO_3)_3$ y $Bi(SO_3CF_3)_3$) en

DMF y Py. La metalación se llevó a cabo a reflujo en DMF y Py. Los tiempos de reacción variaron de 0.5 a 5 h. Los rendimientos obtenidos estuvieron entre el 49 y 75%.

Gebauer y cols. [4] (2000) sintetizaron un complejo 21-tiaporfirínico de Li para estudiar sus propiedades catalíticas como conductor electrolítico en baterías poliméricas. El complejo se obtuvo mediante la interacción directa de la ditolildifenil-21-tiaporfirina (la cual se sintetizó por el método de Lyndsey) y la bis(trimetilsilil)amida, en THF, bajo agitación a temperatura ambiente por 4 h. No obstante el alto rendimiento obtenido (90%), el complejo fue inestable y se descompuso en pocos minutos a temperatura ambiente.

Zao Ying LI y cols. [30] (2001) describen la síntesis de metaloporfirinas solubles en agua, derivadas de la *meso*-tetra-4-piridil-porfirina para aplicaciones potenciales en terapia fotodinámica de cáncer. Como material de partida se utilizó la *meso*-tetraquis(4-hidroxifenil)porfirina. La reacción de ésta con el 1,4-dibromobutano en presencia de K_2CO_3 seco en DMF a 59-69°C, por un lapso de tiempo de 3 a 4 h, produjo la metaloporfirina de base libre soluble en agua (5,10,15,20-tetraquis[4-(4'-bromobutiloxi)fenil]porfirina). El tratamiento con acetatos metálicos $M(OAc)_2$, donde $M = Zn, Cu, Mn, Co, Ni$, en cloroformo, a 59°C, de 4 a 5 h, condujo a las metaloporfirinas correspondientes con rendimientos cuantitativos.

M.G. Ribeiro y col. [31] (2003) trabajaron en la síntesis de metaloporfirinas catiónicas para la formación de heterodímeros con metaloftalocianinas

aniónicas. Como materiales de inicio se utilizó una nueva serie de bencilpiridinio-il porfirinas. La reacción entre las bases libres y ZnCl_2 y $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ en agua, bajo agitación a temperatura de reflujo, produjo los correspondientes complejos de Zn y Pd, respectivamente. No se reportan rendimientos.

B.P. Bandgar y col. [32] (2008) describen la síntesis de una serie de *meso*-metaloporfirinas asimétricas sustituidas. Éstas fueron obtenidas a partir de 2 porfirinas asimétricas (la 5-[(4-hidroxi-3-metoxifenil)-10,15,20-tris(4-clorofenil)porfirina y la 5-[(4-hidroxi-3-metoxi)fenil]10,15,20-tris(2-clorofenil)porfirina), sintetizadas utilizando el método modificado de Adler. La interacción directa de las porfirinas de base libre con acetatos de diferentes sales $\text{M}(\text{OAc})_2\text{nH}_2\text{O}$ donde $\text{M}=\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ y $\text{Zn}(\text{II})$ bajo agitación, a 59°C , durante tiempos de 0.5 a 4 h, condujo a las correspondientes metaloporfirinas.

La obtención de metaloporfirinas por vía química, por lo general, se lleva a cabo en dos pasos: la síntesis de la porfirina de base libre, y su posterior reacción con sales metálicas en las condiciones adecuadas. En los últimos años, los investigadores se han enfocado al desarrollo de nuevas estrategias sintéticas para la obtención de metaloporfirinas por vía química en un solo paso. Entre los trabajos que se reportan están el D.S. Sharada y cols. (2005) [33] quienes desarrollaron una nueva metodología para la síntesis directa de metaloporfirinas de Pd a partir de acildipirrometanos. La formación de las metaloporfirinas se llevó a cabo mediante la autocondensación del 1-

acildipirrometano en etanol que contiene KOH y $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$ a reflujo y expuesto al aire. El rendimiento fue de 56%. Este método resultó ser más efectivo que el método tradicional para la síntesis de metaloporfirinas de Pd, el cual se realiza en 4 pasos.

Otro ejemplo, en cuanto a avances en la síntesis de metaloporfirina por vía química, es el trabajo reportado por A. Kumar y cols (2007) [34], quienes desarrollaron un método general para la síntesis de metaloporfirinas en un paso a partir de pirrol y aldehídos sustituidos usando sales de metales de transición. El método fue probado utilizando diferentes aldehídos sustituidos incluyendo los *orto*-sustituidos, los cuales producen porfirinas con rendimientos sumamente bajos.

En este trabajo, las condiciones de reacción se optimizaron con respecto al disolvente, cantidad de HCl, tiempo de reacción, uso de diferentes sales metálicas y concentración de los reactivos usados. Se encontró que el mejor disolvente para la reacción fue DMF. Los rendimientos fueron superiores a los obtenidos por los métodos tradicionales (métodos de Adler y Lyndsey). No obstante, la 5,10,15,20-tetraquis-(4-hidroxifenil)porfirina de Ni fue sintetizada sólo con un 14% de rendimiento.

1.2.1.1 Efectos del disolvente

El disolvente utilizado en la metalación de porfirinas debe ser cuidadosamente seleccionado y ofrecer solubilidad mutua, tanto a la sal del metal, como a la base libre de la porfirina. Los disolventes más difundidos en la

metalación de porfirinas han sido los hidrocarburos clorados, piridina, acetonitrilo, tetrahidrofurano o dimetilformamida (DMF) [18,19].

El tipo de disolvente utilizado en la síntesis de metaloporfirinas juega un papel determinante en los productos y rendimientos obtenidos. Por ejemplo, la DMF se descompone bajo reflujo y forma compuestos que actúan como nucleófilos, originando reacciones colaterales de la porfirina [19]. La piridina, por su parte, no favorece la formación de metaloporfirinas con iones metálicos de carga elevada y retarda el proceso de metalación de la porfirina [18,19].

Kadish y cols [35], encontraron que la reacción de acetato de cobalto con el dianión de la meso-tetraquis(pentafluorofenil)porfirina conduce a la formación de productos de metaloporfirina diferentes, en dependencia del disolvente utilizado para la obtención. La reacción en acetonitrilo produce la metalación esperada, mientras que en DMF el producto de la reacción es el complejo dimetilamino sustituido del anión. La formación de este complejo no fue única para los derivados del cobalto. Los mismos complejos se obtuvieron también con cobre y níquel.

L. Michaudett, y cols. [29] en un estudio de porfirinas de bismuto encontraron, que la metalación de algunas porfirinas con $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ en DMF, es más satisfactoria que en piridina y requiere cantidades menores de la sal de bismuto para obtener rendimientos similares.

Las propiedades espectroscópicas, redox y electroquímicas de las porfirinas también varían en función del disolvente. En un estudio de porfirinas

de níquel, K.M. Kadish y cols. [36] encontraron que éstas se pueden oxidar en 3 pasos de transferencia de un electrón, en dependencia de la naturaleza del disolvente.

La selección de los disolventes con propósitos de síntesis de compuestos de coordinación de algún tipo específico, debe tener en cuenta, además de la solubilidad de los ligantes y de la fuente del metal, las propiedades físicas del disolvente (fundamentalmente, constante dieléctrica, viscosidad, momento dipolar y puntos de ebullición y fusión), y las propiedades químicas (como actividad de solvatación, características ácido-base e interacción específica con el sistema) [37].

1.2.1.2 Selección de la fuente del metal

El tipo de sal metálica utilizada para la síntesis de metaloporfirinas depende de su disponibilidad y estabilidad. Usualmente, se prefieren sales con iones en estados de oxidación bajos y que no contengan enlaces fuertes metal-contraión [38].

La compatibilidad del anillo de la porfirina con el radio iónico de los cationes metálicos es un factor crucial para la formación de metaloporfirinas. La formación de complejos estables es posible cuando ambos tamaños son similares. La inestabilidad tiende a incrementarse cuanto más grande o más pequeño sea el tamaño del catión con respecto al tamaño de la cavidad de la porfirina [39].

La cavidad de la porfirina posee un diámetro aproximado de 3.7Å, espacio en el que se puede alojar el ion metálico. Entre los metales más comunes encontrados en metaloporfirinas están los que presentan estados de oxidación de 2⁺, 3⁺ y/o 4⁺ como Fe, Co, Mg, Ni y Mn [37,39].

El tipo de ion metálico central y su estado de oxidación tienen un efecto muy pronunciado sobre la geometría y las propiedades electrónicas de la porfirina [38,39]. El dianión porfirinato es idealmente apropiado para actuar como un ligante tetradentado con los iones metálicos. Así que, el número mínimo de coordinación de un ion metálico en una metaloporfirina es 4. Por lo tanto, un metal divalente cuyo tamaño se corresponda con el tamaño de la cavidad porfirínica, dará lugar a la formación de metalocomplejos neutros con geometría cuadrada plana. En metales con estados de oxidación mayores, la carga se balancea con los aniones, principalmente enlazados al metal. Esto hace posible la formación de complejos con números de coordinación mayores que 4 y geometrías diferentes. Por ejemplo, los cationes con estado de oxidación 3 forman complejos con geometría cuadrada piramidal (número de coordinación de 5). Los cationes con estados de oxidación 4 normalmente forman complejos tetragonales u octaédricos (número de coordinación 6) con este ligante.

Los aniones de la sal portadora del metal, también son importantes en la selección de las sales metálicas para la síntesis de metaloporfirinas. La modificación de los aniones de la sal portadora del metal, permite efectuar síntesis controladas con determinados tipos de compuestos de coordinación.

Así, por ejemplo, los haluros metálicos se utilizan ampliamente para la preparación de complejos moleculares π [16].

El uso de los acetatos metálicos, los cuales forman especialmente quelatos, está muy difundido porque crean un intervalo de pH óptimo, ($\approx 5-6$), para la obtención de compuestos de coordinación internos. Pueden usarse los haluros (fundamentalmente, cloruros) o nitratos de metales de transición, pero es necesario el ajuste del pH conveniente, lo cual, en el caso de adición de álcalis, puede dar lugar a la formación de hidróxidos con la consecuente contaminación de los productos finales de la reacción [16].

1.2.2 Electrosíntesis de metaloporfirinas

La síntesis de porfirinas y metaloporfirinas por vía electroquímica ha sido una ruta sintética muy poco explotada. Sin embargo, esta técnica es muy accesible y, generalmente, tiene lugar en una sola etapa para dar lugar a la formación del compuesto de coordinación [16].

La electrosíntesis de compuestos de coordinación se efectúa comúnmente con el uso de ánodos sacrificiales del metal formador del complejo. Los procesos tienen lugar en varios disolventes, con constantes dieléctricas de 3.5 a 63; los que más frecuentemente se usan son, el acetonitrilo ($\epsilon = 38$) y los alcoholes ($\epsilon \approx 30$).

Por otra parte, para incrementar la conductividad eléctrica de la disolución se utilizan electrolitos soportes en la mezcla de reacción; los de mayor difusión son LiClO_4 , NaBF_4 , R_4NX , donde R = Alquil, X= Br^- , ClO_4^- , BF_4^- [16].

Las celdas electrolíticas pueden ser divididas, con compartimientos anódico y catódico, o no divididas; el proceso de electrólisis se efectúa, generalmente, en atmósfera inerte y a temperatura ambiente. La duración de estas reacciones varía de algunos minutos a algunas horas [16].

Entre las ventajas de la aplicación de esta técnica con fines de síntesis se incluyen [16]:

- Rendimientos altos
- Alta pureza de los productos
- Condiciones suaves de reacción
- Tiempos cortos de reacción

Algunos de los trabajos en el que se reporta el empleo de la electrólisis con fines de síntesis para la obtención de metaloporfirinas y complejos metálicos de porfirinas se describen a continuación:

D. Jeyakumar y cols. [40] (1988) reportaron la obtención por vía electroquímica de porfirinas asimétricas a partir de a,c-biladienos. Las porfirinas se formaron mediante la electrólisis a potencial impuesto de a,c-biladienos asimétricos en presencia de un complejo de zinc ($\text{Zn}(\text{OAc})_2$) en DMF que contenía p-toluensulfonato de tetrabutilamonio como electrolito soporte. La

electrólisis se llevó a cabo a un potencial impuesto de 0.5V, en una celda tipo "H" con compartimientos divididos. Los rendimientos obtenidos fueron de 41% y el tiempo de reacción utilizado fue de 8 h.

Esta vía de síntesis resultó ser más satisfactoria que el método de obtención de porfirinas asimétricas tradicional (ciclización de a,c-biladienos catalizada por sales de cobre), el cual requiere condiciones de reacción vigorosas para la ciclización (Cu (II) en DMF a 140-149 °C). Durante el proceso de electrólisis se obtuvo la metaloporfirina de Zn(II) con un rendimiento de 40% en un tiempo de 6 h. Sin embargo, es de destacar que no se utilizó el ánodo sacrificial del metal, puesto que el proceso se efectuó entre electrodos de Pt inertes en el medio de reacción.

K. M. Kadish, y Q.Y. Xu [41] electrosintetizaron metaloporfirinas de Rh, Co, Ge y Si que contienen enlaces- σ metal-carbono. Las metaloporfirinas se obtuvieron mediante la electrogeneración *in situ* de las especies reactivas a potencial controlado, en una celda Schlenk modificada. Para la electrosíntesis de las metaloporfirinas de Rh se utilizó como material de partida un metalocomplejo tetrafenilporfirínico en presencia de un haluro de alquilo para formar complejos (P)M(R) o (P)M(RX). El potencial utilizado fue de 1.2 V. Los rendimientos fueron superiores al 80%. El mecanismo de formación de las metaloporfirinas se determinó por voltamperometría cíclica durante el proceso de electro-reducción.

L.M. Blanco y cols. [42] reportaron la síntesis electroquímica directa de un complejo de Ni (II) con la 5,10,15,20-tetraquis(p-hidroxifenil)porfirina. La electrólisis se realizó a una corriente impuesta de 20mA, en una celda no dividida. Como material de partida se utilizó una disolución de la TPPOH en AN que contenía PTBA como electrolito soporte y un ánodo sacrificial de níquel como especie portadora del metal. El proceso condujo a la formación de un complejo, y no a la metaloporfirina. con una eficiencia electrolítica de 87%, en un tiempo de reacción de 15 min. Los autores atribuyeron la formación del metalocomplejo a la reducción de los sustituyentes fenólicos de la porfirina, los cuales actuaron como ligantes.

La literatura muestra que la electrosíntesis de compuestos de coordinación y sus complejos puede llevarse a cabo a potencial impuesto o a corriente impuesta. Las electrólisis a potencial impuesto, permiten electrogenerar las especies necesarias para la formación del compuesto deseado. En el caso del trabajo de L.M Blanco y cols. [42], los procesos redox de la TPPOH están asociados con los grupos hidroxilos de los sustituyentes fenólicos, además de los del anillo de la porfirina.

Durante el proceso de electrólisis las porfirinas pueden ser oxidadas o reducidas. En la literatura se ha reportado que el macrociclo de la porfirina presenta 2 procesos de reducción y 2 procesos de oxidación, por transferencia de un electrón en cada uno de ellos [38]. Este hecho da origen a la formación

de especies aniónicas o catiónicas π [35,36,38,43], las cuales pueden ser generadas por vía electroquímica.

El estudio de las propiedades redox de las porfirinas y las metaloporfirinas por voltamperometría cíclica, ha sido de gran ayuda para entender los procesos de transferencia de carga asociados con el comportamiento químico de estas especies, particularmente en los procesos biológicos [38,43]. Dependiendo del tipo de porfirina y sus funciones específicas, sus transferencias electrónicas se reflejarán en el metal o en el anillo. Asimismo, se ha encontrado que los sustituyentes del anillo, ion metálico, ligantes axiales, disolventes o contraiones coordinados al metal, varían las propiedades espectroscópicas y electroquímicas de las porfirinas y las metaloporfirinas [38,43,44].

1.2.3 Uso del ultrasonido en los procesos químicos y electroquímicos

El primer reporte acerca del efecto del ultrasonido en las reacciones químicas data de 1927, cuando Recharls y Loomis aplicaron ultrasonido en estudios de velocidades de reacción, en la hidrólisis del sulfato de dimetilo y en la reacción de reducción de yodato de potasio por ácido sulfúrico [45]. En 1938 Porter y Young, reportaron que el ultrasonido incrementa la velocidad de rearreglo en algunas reacciones orgánicas [46] y Luo reporta que en 1949 Renaud preparó un compuesto organometálico usando ultrasonido [47]. Desde

entonces, el ultrasonido y su efecto han sido investigados en reacciones de síntesis orgánica.

Algunas de las ventajas que se reportan en la literatura en cuanto al uso del ultrasonido en la síntesis de compuestos orgánicos se mencionan a continuación [47]:

- El uso del ultrasonido puede ofrecer reacciones más limpias por el mejoramiento de los rendimientos de los productos y selectividades, y de la recuperación y calidad de los productos.
- El ultrasonido mejora las velocidades de reacción, particularmente aquellas que involucran radicales libres como intermediarios.
- La sonificación permite el uso de reactivos crudos o no activados, así como también sistemas de disolventes acuosos, por lo tanto, es amigable y no es tóxico.
- El ultrasonido mejora las reacciones tradicionales, sobre todo aquellas en las que se emplean reactivos caros, condiciones fuertemente ácidas, altas temperaturas, rendimientos insatisfactorios e incompatibilidad entre grupos funcionales.

Los efectos de la sonificación sobre las reacciones no han sido completamente entendidos. Se cree que está relacionado con las altas temperaturas y presiones que resultan de la cavitación acústica [25,47].

El tratamiento ultrasónico también se aplica en los procesos electroquímicos. Por ejemplo, en la electrodeposición de metales, el ultrasonido

mejora la calidad de los depósitos, afecta la adhesión y morfología, además de disminuir la cantidad de abrillantadores y otros aditivos, necesarios en sistemas silentes, como moléculas de tiourea, las cuales son altamente tóxicas [25]. Otros efectos del ultrasonido en fenómenos de fase incluye la emulsificación, la cual facilita, por ejemplo, la decoloración electrolítica de moléculas aromáticas policloradas [25].

Entre los últimos logros del uso del ultrasonido en la electroquímica, están el uso simultáneo de los procesos de electrosíntesis o electrooxidación y ultrasonido [48]. B.I. Kharisov y cols. han reportado el uso combinado de la electrosíntesis directa y del ultrasonido en la síntesis de compuestos de metales de transición y lantánidos [49,50].

1.2.4 Modificación de superficies electródicas con porfirinas y metaloporfirinas

Debido a su estabilidad inherente, propiedades ópticas únicas y versatilidad sintética, las porfirinas y las metaloporfirinas son excelentes candidatos para una variedad de aplicaciones en materiales como sensores [51]. La investigación en esta área se ha enfocado a la incorporación de porfirinas y metaloporfirinas dentro de una variedad de matrices de materiales, tales como polímeros, vidrios y películas Langmuir-Blodgett.

Se han realizado trabajos substanciales en las áreas de sensado de analitos en disoluciones y en fase gaseosa [12]. La incorporación de metaloporfirinas ancladas sobre las superficies de los electrodos

(especialmente porfirinas polimetalizadas) por diferentes métodos de inmovilización, ha recibido especial atención debido a sus propiedades electrocatalíticas en muchas reacciones químicas [52].

Los electrodos modificados por depósitos de capas de porfirinas se han empleado en forma creciente en química analítica ambiental, en vista de su aplicación en la activación electroquímica de contaminantes. Un ejemplo de ello se reporta para el caso de electrodos modificados por porfirinas de hierro y cobalto en la detección de contaminantes halogenados y fenólicos [53].

El análisis de la literatura, tanto en lo que respecta a la síntesis, como a la caracterización de las porfirinas y metaloporfirinas, denota el gran interés por estos compuestos, debido a su particular estabilidad y gran actividad química y electroquímica; de ahí el interés por buscar técnicas de síntesis que conduzcan a su formación en condiciones suaves, con rendimientos altos y pureza elevada. Sin embargo, este análisis de la literatura constata la presencia de un número muy reducido de investigaciones encaminadas a la aplicación de un campo eléctrico para la obtención de estos compuestos, no obstante las bondades ampliamente conocidas de este método de síntesis.

Es por esto que esta investigación se centra en la síntesis directa de metaloporfirinas por vía electroquímica con el propósito de proponer rutas alternativas para la obtención de estos compuestos. Puesto que el disolvente en el que se lleva a cabo la síntesis de la metaloporfirina, afecta la eficiencia del

proceso de electrosíntesis y el tipo de productos obtenidos, se estudiará el efecto del tipo de disolvente en la obtención de las metaloporfirinas.

Asimismo, dado que el tamaño del catión con respecto a la cavidad de la porfirina afecta la estabilidad de las metaloporfirinas, y su número de oxidación determina la geometría y propiedades electrónicas, se estudiará el efecto del cambio del ion metálico en el proceso de síntesis de las metaloporfirinas y en los productos obtenidos.

Finalmente, y teniendo en cuenta los posibles efectos de la aplicación simultánea del ultrasonido con el campo eléctrico para la obtención de metaloporfirinas, en este trabajo se pretende, además, usar la onda ultrasónica y evaluar sus efectos en los rendimientos característicos de los productos.

Las metaloporfirinas obtenidas se podrán evaluar para el desarrollo de electrodos químicamente modificados y su aplicación en la detección de contaminantes refractarios.

1.3 Hipótesis

1. La generación electrolítica *in situ* del radical dianión de la 5,10,15,20-tetraquis(p-hidroxifenil)porfirina y de los iones Ni^{2+} o Al^{3+} forma las metaloporfirinas correspondientes.
2. La aplicación de una onda ultrasónica en la electrosíntesis de estas metaloporfirinas incrementa el rendimiento químico y la eficiencia electrolítica del proceso de electrólisis.

1.4 Objetivo General

Obtener por electrólisis metaloporfirinas de níquel y aluminio en ausencia y presencia de una onda ultrasónica.

1.5 Objetivos Específicos

1. Obtener por síntesis química y electroquímica metaloporfirinas de níquel y aluminio con la 5,10,15,20-tetraquis(p-hidroxifenil)porfirina en varios disolventes y en ausencia y presencia de ultrasonido.
2. Caracterizar los productos de electrosíntesis y de síntesis por vía química por diversas técnicas de análisis.
3. Estudiar el efecto del tamaño del ion y de la naturaleza del disolvente en el proceso de obtención de las metaloporfirinas y en los productos obtenidos.
4. Evaluar el efecto de la asistencia de una onda ultrasónica en la síntesis y electrosíntesis de las metaloporfirinas de Ni y Al.

1.6 Fundamento Teórico

1.6.1 Propiedades de las porfirinas y metaloporfirina

1.6.1.1 Propiedades generales

Las porfirinas son compuestos aromáticos, obedecen la regla de Hückel al tener $4n+2$ ($n=4$) electrones π en un sistema conjugado plano y cíclico [6,7]. La aromaticidad del anillo de la porfirina se ve reflejada en el gran efecto de corriente en el anillo en los espectros de ^1H RMN ($\delta_{\text{NH}} \approx -5, \delta_{\text{meso-H}} \approx 10$ ppm), la estabilidad de sus iones moleculares en masas, las sustituciones electrofílicas sobre la periferia de su anillo, su planaridad y longitudes de sus enlaces intermedios en sus estructuras de Rayos X, así como su gran calor de combustión [38].

Las porfirinas son compuestos coloreados, que absorben en la región visible del espectro y son muy estables, ya que resisten el ataque de ácidos concentrados como H_2SO_4 . Asimismo, se consideran anfotéricos, ya que poseen en su estructura nitrógenos NH con comportamiento ácido y nitrógenos N que le confieren propiedades de bases. El tratamiento de las porfirinas con bases o ácidos conduce a la ionización de estos compuestos y la consecuente formación de formas aniónicas y catiónicas [7].

Otra característica de las porfirinas es la facilidad que tienen para ser metaladas y formar complejos estables con diferentes iones metálicos. Un gran

número de metales pueden ser insertados dentro de la cavidad de la porfirina para dar lugar a la formación de las metaloporfirinas correspondientes [6,7, 38].

1.6.1.2 Propiedades espectrales

Las técnicas espectroscópicas han sido de gran utilidad para el estudio de las propiedades fundamentales de las porfirinas, así como para su caracterización.

1.6.1.2.1 Espectroscopia UV-Visible. Las porfirinas y las metaloporfirinas presentan espectros electrónicos característicos. Alrededor de 400-420 nm hay una banda Soret muy intensa, debido a la transición $a_{1u} \rightarrow e_g$, y en la región de 490-690 nm se distinguen las bandas Q, transición $a_{2u} \rightarrow e_g$, cuatro para las porfirinas base libre y dos para las metaloporfirinas [38].

Los espectros de absorción de las metaloporfirinas se clasifican en tres tipos: regulares, hipso e hiper [38].

En la mayoría de las metaloporfirinas se observan los espectros regulares. Lo relevante de estos espectros, es que los orbitales π de la porfirina no interactúan significativamente con los orbitales π del metal (p_z o d_{xz} , d_{yz}).

Los espectros hipso, siguen el patrón de los regulares, sólo que están desplazados hacia el azul, debido a la retro-donación de los orbitales d del metal y los e_g (π^*) de la porfirina. Iones metálicos de este tipo están limitados a los Grupos VIII y I B en estados de bajo spin.

Los espectros hiper tienen bandas de transferencia de carga, además del desplazamiento significativo de las bandas de la porfirina por las transiciones π - π^* . Este tipo de espectros se subdivide en 3 clases de patrones:

- Patrones espectrales del tipo *p*, causados por las interacciones $a_{2u}(np_z)$ del metal $\rightarrow e_g(\pi^*)$ de la porfirina. Los presentan las metaloporfirinas de metales de los grupos principales en estados de oxidación bajos (IIIB M^I, IVB M^{II}, VB M^{III}). Los espectros consisten de tres bandas características en la región visible, aproximadamente en 370, 460(B) y entre 535-650 nm.
- Patrones espectrales del tipo *d*, causadas por las interacciones $a_{1u}(\pi)$, $a_{2u}(\pi)$ de la porfirina $\rightarrow e_g(d_{xz}, d_{yz})$ del metal. Los muestran los metales de los grupos VIA, VIIA y VIII (Fe, Os^{IV, VI}) en estados de oxidación altos. En estos se observan 4 o más bandas en la región aproximadamente en 350 nm, 440nm y dos bandas (Q) entre 550-600 nm.
- Patrones espectrales de metales prohibidos

1.6.1.2.2 Espectroscopia Infrarroja. Las metaloporfirinas muestran bandas de absorción de medias a fuertes en el IR debido a la deformación del anillo alrededor de 1149, 1059, 990, 759 y 690 cm^{-1} (modo E_u en el plano) y 849, 840 y 800 cm^{-1} (modo A_u fuera del plano) y bandas en el IR lejano alrededor de 400, 340 y 280 cm^{-1} (enlaces N-M) cuando $M=\text{Ni}^{II}$ y 220 y 159 cm^{-1} (anillo) [38].

1.6.1.2.3 Resonancia Magnética Nuclear. Los espectros de ^1H RMN de porfirinas se caracterizan por los grandes desplazamientos diamagnéticos de los protones internos ($\delta_{NH} \approx -4 \text{ ppm}$) y externos ($d_{\text{meso-H}} \approx 10 \text{ ppm}$, $d_{\beta\text{-H}} \approx -9 \text{ ppm}$). Las señales de ^{13}C RMN se observan en 144-149 ppm (C_α), 130-140 ppm (C_β), 95-125 (C_{meso}) [38] (Ver Apéndice A).

1.6.2 Síntesis de porfirinas y metaloporfirinas

1.6.2.1 Síntesis de porfirinas

La síntesis de porfirinas ha ganado especial atención en años recientes debido a su importancia en química bioorgánica y bioinorgánica, así como su aplicación en ciencias biomédicas y de los materiales [2].

Existen básicamente dos métodos generales para obtener porfirinas [6,54]:

- 1) Por modificación de una porfirina natural
- 2) Por síntesis total.

Aunque el primero es más conveniente, posee grandes limitaciones en la elección de los sustituyentes periféricos de las porfirinas, ya que estos no se modifican fácilmente. En muchos de los casos estos pueden ser resueltos por la síntesis total.

Existen docenas de ensayos que han sido utilizados para la síntesis de porfirinas. Entre los más usados se encuentran:

- Tetramerización de monopirroles
- Condensación de intermediarios dipirrólicos
- Ciclación de tetrapirroles de cadena abierta

1.6.2.1.1 Tetramerización de monopirroles. El método involucra la reacción entre un pirrol y un aldehído que proporcione los carbonos metinos puente. Se utiliza principalmente para sintetizar porfirinas con un solo tipo de sustituyente. Este método ha sido, sin duda, la ruta sintética más útil para la síntesis de tetraarilporfirinas [6,54]

La ruta fue primeramente desarrollada por Rothmund, mejorada por Adler, Longo y cols. y perfeccionada por el grupo de Lyndsey (Figura 3) [54,55].

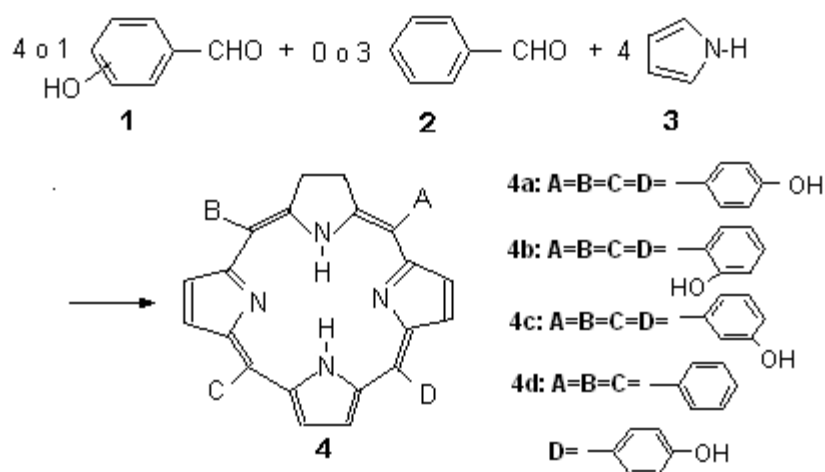


Figura 3. Síntesis de tetrafenilporfirinas [55]

1.6.2.1.2 Condensación de intermediarios dipirrólicos. Este método es útil para sintetizar porfirinas simétricamente sustituidas. Pueden usarse tres tipos de intermediarios dipirrólicos [6]:

- a) Dipirrometenos (Método de Fisher)
- b) Dipirrometanos (Síntesis de MacDonald)
- c) Dipirrocetonas

La condensación de dos dipirrometanos con los carbonos puente apropiados pueden producir tres posibles productos: los que resulten de la autocondensación de cada uno de ellos, y el producto de reacción entre ellos [54].

La síntesis de MacDonald (condensación [2+2]) es probablemente la vía más usada para sintetizar porfirinas [54]. En esta ruta el 1,9-diformildipirrometano (5) se condensa con un 1,9-dipirrometano no sustituido (6) o su ácido 1,9-dicarboxílico (7) en presencia de un catalizador ácido, para producir (8), usualmente, con buenos rendimientos.

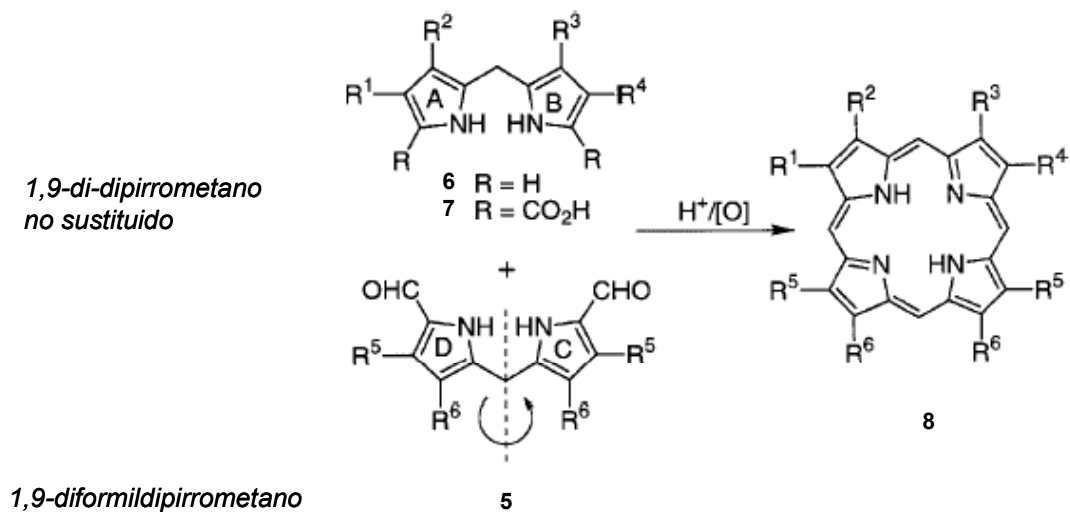


Figura 4. Condensación o síntesis [2+2] o ruta de MacDonald [54].

1.6.2.1.3 Síntesis a partir de 1,19-dimetil-*a,c*-biladienos. La ciclación de tetrapirroles de cadena abierta es otro método para preparar porfirinas completamente asimétricas [54]. Los tetrapirroles de cadena abierta más comúnmente usados son los 1,19-dimetil-*a,c*-biladienos (Figura 5a), aunque los 1,19-dimetil-*b*-bilenos (Figura 5b) también se han empleado con este fin. En este método la porfirina se forma mediante una reacción de ciclación oxidativa catalizada por Cu(II), el cual actúa como agente oxidante. La demetalación de la metaloporfirina produce la porfirina (Figura 6).

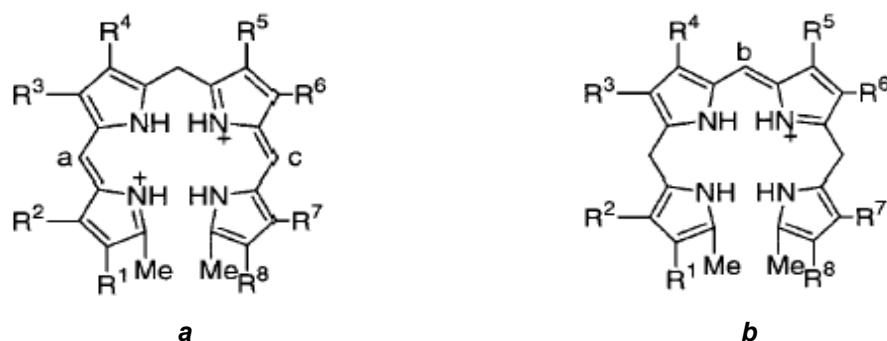


Figura 5. Tetrapirroles de cadena abierta: a) 1,19-dimetil-*a,c*-biladienos; b) 1,19-dimetil-*b*-bilenos

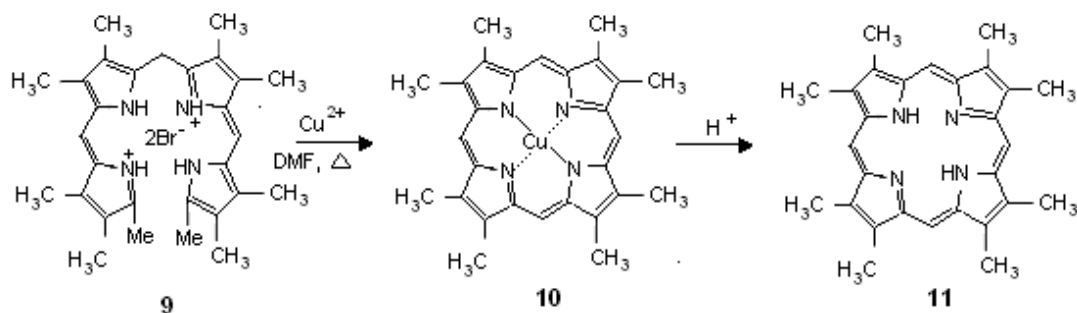


Figura 6. Obtención de porfirinas mediante la ciclación catalizada por Cu(II) de tetrapirroles de cadena abierta

La ciclación requiere condiciones vigorosas de reacción. Las porfirinas se obtienen con rendimientos de 20 a 69%. El uso de Cu(II) como agente oxidante puede sustituirse mediante el empleo de la oxidación electroquímica [40,56].

1.6.2.1.4 Síntesis por plantilla. La síntesis por plantilla se basa en la incorporación de un químico o agente “plantilla”, el cual organiza un conjunto de átomos con respecto a uno o más centro geométrico, para alcanzar un enlazamiento particular de los átomos [57]. Una vez que el agente plantilla dirige la formación del producto, se elimina para la obtención del producto, aunque algunas veces llega a estar estrechamente enlazado a la estructura que ayuda a crear. Esta técnica es muy utilizada para la síntesis de ligantes, principalmente cíclicos. Las porfirinas son un ejemplo de ligantes macrociclos que pueden ser obtenidos por esta vía.

Los cationes metálicos son los agentes plantillas más simples y se utilizan para inducir la ciclación [57]. Algunos agentes plantilla empleados en la obtención de porfirinas son el Cu(II), Ni(II), Zn(II) y Mg(II), entre otros.

Un reactivo o agente “plantilla” debe reunir las siguientes características [57]:

- a) Organizar un conjunto de átomos en un arreglo espacial específico.
- b) Favorecer la formación de un solo producto donde existe la posibilidad de formar más de uno
- c) Promover la interacción atractiva entre las unidades, las cuales se ordenan alrededor de él.

En la obtención de porfirinas, vía ciclación de tetapirroles de cadena abierta, el Cu(II), además de actuar como agente oxidante, actúa como agente plantilla.

1.6.2.1.5 Electrosíntesis. En la electrosíntesis se produce una transformación química por acción de la corriente eléctrica. El intercambio electrónico puede realizarse directamente en la interfase conductor electrónico-disolución (reacciones directas), o se realiza entre el conductor por electrones y un mediador, el cual posteriormente reacciona en el seno de la disolución con el producto inicial para formar el compuesto deseado (reacciones indirectas).

La electrosíntesis puede efectuarse a potencial controlado o a corriente impuesta. En las técnicas a potencial controlado, el potencial del electrodo se mantiene constante con respecto al electrodo de referencia. En las técnicas de corriente controlada, la corriente que pasa a través de la celda permanece constante (o algunas veces se programa para que cambie con el tiempo o en respuesta a una señal de un electrodo indicador) [58].

Los métodos de potencial controlado pueden aplicarse para sintetizar compuestos de coordinación [58,59]. Las electrólisis se efectúan con electrodos grandes en celdas divididas; los productos de la electrólisis que se obtienen en el electrodo donde se impone el potencial, se separan de los productos generados en el contra-electrodo, por un vidrio fritado poroso o una membrana semipermeable. El curso de la electrólisis a nivel preparativo puede monitorizarse por una variedad de técnicas: la disminución de la corriente, la cual puede medirse como una función del tiempo de electrólisis (cronoamperometría), el consumo de los materiales de inicio, o la generación de intermediarios estables, y la formación de productos que pueden seguirse por espectroscopia *ex situ* o métodos *in situ* como la voltamperometría cíclica.

Existen dos ventajas principales de los métodos de potencial controlado sobre los métodos de corriente impuesta [58,59].

- 1) Se puede alcanzar un control preciso del proceso termodinámico. En un electrolito apropiado la energía del electrodo (su poder oxidante o reductor) puede variarse alrededor de $\pm 3V$ con respecto al electrodo normal de hidrógeno.
- 2) Las oxidaciones o reducciones electroquímicas se pueden llevar a cabo de una forma limpia.

La electrólisis a potencial controlado también tiene sus desventajas: la oxidación o reducción heterogénea sobre una superficie electródica toma más tiempo que el correspondiente proceso químico homogéneo. No obstante, los tiempos de electrólisis pueden minimizarse por una eficiente agitación o maximización de la relación área del electrodo/volumen de la disolución (A/V) [58,59].

Los métodos de corriente impuesta en los que se impone una corriente directa sobre dos electrodos en una celda no dividida, también se aplican exitosamente para electrosintetizar un amplio número de compuestos de coordinación, principalmente por disolución anódica de un metal [58,59].

La obtención de porfirinas a partir de *a,c*-biladienos es uno de los métodos de obtención de porfirinas en los que se hace uso de la electrólisis [40]. En este método la ciclación oxidativa de sales del 1',8'-dimetil-*a,c*-biladieno, se lleva a cabo vía oxidación anódica para producir la porfirina. En el método

convencional [60], la ciclación oxidativa tiene lugar por la presencia de un agente oxidante (Cu(II)), para producir la metaloporfirinas de cobre, la cual es desmetalada con ácido para obtener la porfirina.

1.6.2.2 Síntesis de metaloporfirinas

Las porfirinas son generalmente metaladas con sales metálicas en un disolvente con alto punto de ebullición (100-249°C) (Síntesis directa) [38]. En la Figura 7 se ilustra un ejemplo.

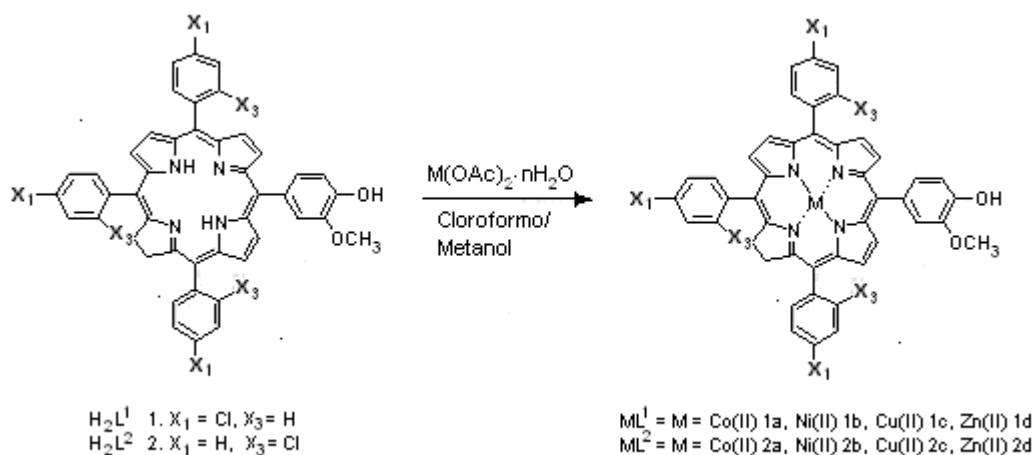


Figura 7. Síntesis de metaloporfirinas asimétricas *meso*-sustituidas por vía directa [32]

El mecanismo para explicar la metalación de las porfirinas, aún no ha sido concluyente. Se cree que la reacción procede vía intercambio de ligantes. Es por esto que, se prefieren especies portadoras del metal con enlaces metal-contraión débiles, así como bajos números de oxidación [38]. En la Tabla I se resumen las condiciones utilizadas para la metalación de porfirinas.

Tabla I. Condiciones para la metalación de porfirinas [38]

MX _n L _m /AcOH, 100°C	V, Mn, Zn, Rh, Ag, Au, In, Sn, Ir, Pd, Pt, Tl
MX _n /py, 115-185°C	Grupos IIA, IIIA, lantánidos y actínidos, VIB, VB, IB, IIB, TI, Sc
MX _n /PhOH, 150-240°C	Mo, Ta-Os (pueden obtenerse fenoxicomplejos)
MCl ₄ /PhCN, 190°C	Ti, Grupo VIA, Zr-Nb, Pd, In, Pt
MCl ₄ /DMF, 153°C	Grupos IIA, VB, IIB, V-Zn, Rh-Sb
M(acac) _n /solvente, 180-240°C	Grupos IIIA, lantánidos y actínidos, IVA, VIA, IIB, Sc-Zn (Grupo IIIA, Lu, An dará cis-M[(acac) ₂ (Por)])
MX _n (CO) _m /solvente, 80-200°C	Grupos VIA, VIIA, VIII [Tc, Rc da {M(CO) ₃ } ₃ (Por), Rh da {M(CO) ₂ } ₂ (Por)]
M(OR) _n /solvente 35-80°C	Grupos IA, IIA
MR _{nm} /solvente, 80-200°C	Mg, B, Al, Ti

Otras rutas sintéticas para obtener metaloporfirinas son la síntesis por plantilla y la electrosíntesis.

En la síntesis por plantilla, las metaloporfirinas son el resultado del efecto plantilla de un catión metálico en la obtención de la porfirina.

En cuanto al uso de la electrólisis, se ha limitado a la obtención de dímeros porfirínicos a partir de complejos porfirínicos y metaloporfirínicos. La aplicación de un campo eléctrico a una porfirina o metaloporfirina genera especies aniónicas o catiónicas por ganancia o pérdida de electrones. Estas especies interactúan con otras especies iónicas para formar complejos o monómeros [61].

La metalación electroquímica de porfirinas no ha sido reportada. Sin embargo, compuestos análogos, como las metaloftalocianinas se han obtenido por metalación electroquímica. Por ejemplo, C.H. Yang y cols. [62] obtuvieron metaloftalocianinas (PcM) de Cu, Ni, Co, Mg y Pb a partir de sales metálicas como fuentes de los átomos centrales. Por otra parte, M.A. Petit y cols. [63]

sintetizaron metalofalocianinas de Cu (PcCu) por la electroreducción de Pc utilizando una lámina de cobre o una capa electrodepositada de Cu sobre Pt como ánodo.

La aplicación simultánea del ultrasonido en la metalación electroquímica de porfirinas puede ofrecer mejoras en los rendimientos de los productos y las eficiencias del proceso de electrosíntesis.

1.6.3 Ultrasonido

1.6.3.1 Aspectos generales

Se define al ultrasonido (US) como una vibración acústica cuya frecuencia está por encima del límite perceptible por el oído humano, esto es, por encima de los 20 kHz [48,64,65].

Existen dos métodos básicos para aplicar un campo ultrasónico a un líquido: un baño ultrasónico en el cual hay transductores múltiples en la base y las paredes del baño, que se caracteriza por ser un sistema de baja intensidad. El otro consiste en un electrodo transductor, con una sonda que se sumerge en el líquido de interés [65].

Los efectos químicos producidos por el US son derivados de la creación, expansión y destrucción de burbujas pequeñas que aparecen cuando un líquido está sometido a US. Este fenómeno, llamado “cavitación”, genera temperaturas y presiones altas en el seno de un líquido. La temperatura de cavitación varía

desde 1000 hasta 10000 K, más frecuentemente en el intervalo de 4400-5390 K [48,64,65].

El US provee una forma de energía para la modificación de la reactividad de los procesos químicos, la cual es diferente a las que normalmente se usan, como el calor, la luz y la presión [65].

La cavitación es la fuente del efecto dramático del US sobre la reactividad química en un proceso.

1.6.3.2 Parámetros que afectan la eficacia del US en los procesos químicos.

Un número de parámetros externos influye en la eficacia de la radiación ultrasónica para promover la cavitación y, por lo tanto, en la reactividad química [48,65]:

1. El aumento de la frecuencia disminuye la producción e intensidad de la cavitación en los líquidos.
2. La cavitación se dificulta y produce efectos considerablemente menores en los líquidos viscosos o con tensiones superficiales más altas.
3. El incremento de la temperatura permite llevar a cabo la cavitación a intensidades acústicas más bajas. Eso es una consecuencia del aumento de la presión de vapor del disolvente con la temperatura.
4. La aplicación de gases en el disolvente, disminuye la intensidad de la cavitación, ya que estos crean un gran número de núcleos adicionales en el sistema.

5. El aumento de la presión externa conlleva al aumento de la intensidad de destrucción de burbujas de cavitación.
6. En general, el aumento de la intensidad del US fortalece los efectos producidos.

Algunos parámetros experimentales también deben ser considerados:

1. A frecuencias altas, el tiempo de duración para el crecimiento de las burbujas no es suficiente para que perturbe el líquido. La cavitación a altas frecuencias requiere de más poder, ya que gran parte de la energía se pierde en la agitación.
2. El primer requerimiento para que el US cause efectos químicos en las reacciones es que la energía acústica suministrada supere el límite de cavitación del medio. Una vez que ha sido excedido, la cavitación se incrementará con la intensidad y podría esperarse que la velocidad sonoquímica también se incremente.
3. La elección del disolvente y la temperatura de trabajo también son factores significativos. Cualquier incremento en la presión de vapor del disolvente podría decrecer la temperatura y la presión para el colapso máximo de burbujas. De aquí que para una reacción donde el colapso cavitacional es la causa primaria de la activación sonoquímica, se prefiere una temperatura baja, particularmente si se trabaja con disolventes de bajo punto de ebullición. Por el contrario, para una reacción que requiere altas temperaturas, un disolvente con punto de ebullición alto podría ser apropiado.

4. La aplicación de una presión externa al sistema de reacción, que incremente la presión hidrostática del líquido, conduce a un incremento de la energía requerida para iniciar la cavitación.

Algunos de los beneficios del uso del US en sistemas químicos son [65]:

- Incremento de las velocidades de reacción
- Las reacciones pueden realizarse en condiciones menos drásticas
- Reduce significativamente los periodos de inducción
- Permite el uso de reactivos crudos
- Las reacciones pueden ser iniciadas sin la necesidad de aditivos
- Reduce el número de etapas de una reacción
- En algunas ocasiones puede direccionar el curso de una reacción

1.6.3.3 Efectos del ultrasonido en los sistemas electroquímicos.

La colocación de una interfase sólida heterogénea como la superficie del electrodo, dentro de un medio líquido bajo sonificación, ofrece un número de efectos potenciales en los sistemas electroquímicos [64]. El US incrementa el movimiento de las especies, por lo tanto minimiza los efectos de concentración y disminuye el espesor de la capa de difusión, favoreciendo las reacciones electródicas. Asimismo, el US minimiza las diferencias de concentración alrededor de los electrodos, reduciendo el efecto de polarización de los electrodos y contribuye a disminuir la caída óhmica de la celda [65].

El tratamiento ultrasónico se aplica mucho en los procesos electroquímicos, principalmente para desgasear los electrodos durante la electrólisis, agitación

de la disolución por vía de la cavitación, transporte de iones a través de la doble capa hacia la superficie de los electrodos y limpieza de estos [64,65].

Algunos de los efectos de la aplicación del ultrasonido en los sistemas electroquímicos que se predicen son [64]:

- a) El mejoramiento general de la hidrodinámica y movimiento de las especies.
- b) La alteración de los gradientes de concentración en varios puntos en el perfil de reacción, y la modificación subsecuente de los regímenes cinéticos con efecto en el mecanismo y los productos de reacción.
- c) La limpieza y efecto de desgaste (picado) de las superficies electródicas, lo cual altera la naturaleza de los recubrimientos y modifica la forma de los electrodos.
- d) La reacción sonoquímica de especies intermediarias que se generan electroquímicamente.
- e) La formación sonoquímica de especies que reaccionan electroquímicamente en condiciones donde el sistema silente es electroinactivo.

Todos estos efectos combinados proporcionan mejoras en los rendimientos y las eficiencias de los procesos electroquímicos [64,65].

1.6.3.4 Beneficios del ultrasonido en los sistemas electroquímicos [65].

La irradiación ultrasónica produce un número de beneficios significativos en un amplio intervalo de sistemas electroquímicos. La disminución de la capa de

difusión ha conducido a velocidades de platinación más rápidas, además de mejorar la dureza y el brillo de los depósitos metálicos. Estos dos últimos se deben al impacto de las burbujas de la cavitación o al choque de las ondas en las superficies de los electrodos.

En la síntesis electroquímica, el US altera las propiedades de los recubrimientos y las proporciones de los productos, incrementa las eficiencias, disminuye los requerimientos de energía de las celdas y la contaminación o ensuciamiento de los electrodos.

En una reacción de electrodeposición, el US altera las propiedades de los depósitos, ya sea de metales, un semiconductor, un polímero o cualquier otro material electrogenerado.

El US puede influenciar sistemas multifases y es muy útil en reacciones en las que intervienen materiales inmiscibles. Estos efectos se han explotado, particularmente, en ciencias del medio ambiente y es de particular interés en la búsqueda de tecnologías limpias y el desarrollo de microemulsiones y sistemas similares para el reemplazo de disolventes orgánicos.

El US mejora los rendimientos y las eficiencias de las reacciones electroquímicas, en virtud de su habilidad para limpiar y formar nuevas superficies, agitar la disolución por vía de la cavitación y mejorar el transporte de masa.

1.6.4 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica es una técnica ampliamente usada para obtener información cualitativa de las reacciones electroquímicas. La VC provee información rápida de la termodinámica de los proceso redox, de la cinética de las reacciones heterogéneas de transferencia de carga, así como de reacciones químicamente acopladas o procesos de adsorción. Es, con frecuencia, el primer experimento en un estudio electroanalítico. En particular, la VC permite una rápida localización y evaluación de los potenciales redox de especies electroactivas [66].

1.6.4.1 Fundamento de la técnica.

La voltamperometría cíclica consiste en hacer un barrido lineal del potencial de un electrodo de trabajo estacionario en una disolución no agitada usando una onda de potencial de forma triangular (Figura 8).

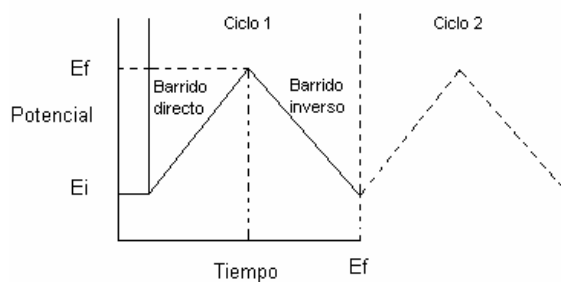


Figura 8. Excitación triangular potencial-tiempo empleada en voltamperometría cíclica

Dependiendo del tipo de información requerida, se pueden usar ciclos sencillos o múltiples. Durante el barrido de potencial, el potencióstato mide la corriente que resulta de la aplicación del potencial. La gráfica resultante de I-E se denomina *voltamperograma cíclico*. El voltamperograma cíclico es una función de un número de parámetros físicos y químicos que son dependientes del tiempo.

La Figura 9 ilustra la respuesta de un par redox reversible durante un ciclo de potencial, en la que se supone que sólo una forma oxidada está presente.

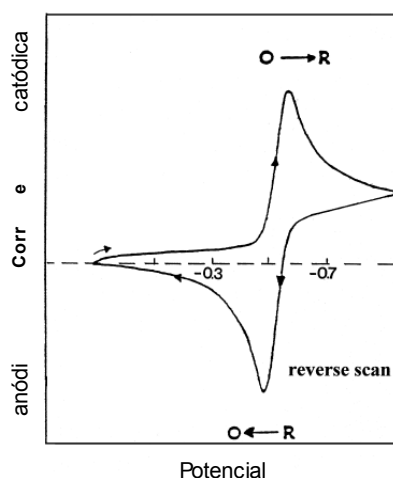


Figura 9. Voltamperograma típico para un proceso redox reversible

$$O + ne^- \rightleftharpoons R$$

Normalmente en VC, el barrido se inicia a un valor de potencial, en el cual no existe ningún proceso y en el cual el sistema está en equilibrio o en estado estacionario, llamado potencial de equilibrio, de reposo o potencial de circuito abierto ($i=0$). A partir de este valor se barre el potencial a una velocidad constante, hasta un potencial determinado, que puede ser mayor o menor con

respecto al inicial; y finalmente se regresa en la dirección contraria hasta un potencial final, el cual puede ser igual o diferente al potencial inicial. Durante el barrido, el potencial alcanza el potencial característico E° del proceso de oxidación o reducción, y una corriente anódica o catódica comienza a incrementarse, hasta que se forma un pico.

Los picos característicos en los voltamperogramas cíclicos se deben a la formación de una capa de difusión cercana a la superficie del electrodo, la cual, es resultado del continuo cambio de la concentración de la especie electroactiva en la superficie del electrodo y la expansión del espesor de la capa de difusión. De aquí que el pico resultante refleja el cambio continuo de un gradiente de concentración con el tiempo. Por lo tanto, un incremento en la corriente de pico corresponde a tener un control de la reacción por difusión.

1.6.4.2 Interpretación de los datos

Los parámetros que se obtienen del voltamperograma cíclico son la corriente y el potencial de pico. Estos parámetros permiten obtener información termodinámica y cinética de estos sistemas. Asimismo, los voltamperogramas cíclicos indican la reversibilidad de los sistemas electroquímicos.

Se definen tres tipos de sistemas en función de su reversibilidad; los *reversibles*, en los cuales la intensidad de las corrientes de pico de oxidación y reducción son prácticamente iguales y la diferencia de los potenciales de pico a 25°C es de $0.0582/n$ (V), donde n es el número de electrones implicados en la semi-reacción. Los *cuasirreversibles*, en los cuales gran parte de la especie que

se oxida o reduce regresa a su estado original y los *irreversibles*, donde no existe un proceso que regrese a la especie a su estado original.

Los criterios de reversibilidad de un sistema electroquímico son los siguientes:

1. El potencial formal del electrodo del electrodo está dado por la semisuma de los dos potenciales de pico, o sea,

$$E^{\circ'} = (E_{pa} + E_{pc}) / 2 \quad (1)$$

2. Las corrientes i_{pa} e i_{pc} se incrementan con la velocidad de barrido, en proporción a $v^{1/2}$.
3. Las corrientes de i_{pa} e i_{pc} se relacionan de la siguiente forma, si el barrido de potencial se inicia en la dirección positiva

$$i_{pc} / i_{pa} \approx 1 \quad (2)$$

siempre que el par redox reversible no presente complicaciones cinéticas en su mecanismo.

La ecuación de Randles-Sevcik da la relación entre la corriente de pico y la velocidad de barrido para un sistema reversible

$$i_p = 2.69 \times 10^{-5} n^{3/2} A D^{1/2} C^b v^{1/2} \text{ a } 25 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (3)$$

donde n es el número de electrones involucrados en la reacción, A es el área del electrodo en cm^2 , D es el coeficiente de difusión en cm^2/s , C^b es la concentración del analito en el seno de la disolución en mol/cm^3 y v es la velocidad de barrido en V/s [67].

Los sistemas irreversibles, por su parte, presentan una relación diferente entre la corriente de pico y la velocidad de barrido,

$$i_p = 2.69 \times 10^{-5} n(\alpha n_a)^{1/2} A D^{1/2} C^b v^{1/2} \quad \text{a } 25^\circ\text{C} \quad (4)$$

donde n_a representa el número de electrones que intervienen en el paso determinante del proceso electroquímico y α es el coeficiente de transferencia catódica (normalmente se encuentra en valores de 0.3-0.7) [67].

En sistemas irreversibles el potencial de pico de un proceso de reducción se desplaza cerca de 30 mV hacia la dirección negativa al aumentar 10 veces la velocidad de barrido, y del mismo modo, el potencial de pico de oxidación se desplaza hacia potenciales más positivos.

La característica de un sistema totalmente irreversible es la ausencia de un pico que corresponde al proceso inverso.

1.6.5 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

La EIE es una poderosa herramienta para la investigación de propiedades eléctricas de materiales e interfases de electrodos conductores. Los campos de aplicación de esta técnica son: cinéticas de cargas en disolución o en regiones interfaciales, la transferencia de carga de conductores iónicos, electrodos semiconductores, procesos de inhibición de corrosión, investigación de recubrimientos de metales, caracterización de materiales y electrolitos sólidos, así como dispositivos en estado sólido [68].

1.6.5.1 Fundamento de la técnica

La técnica de EI consiste en la aplicación a la muestra de interés de un voltaje sinusoidal (de CA) $V(t)$ de amplitud V_0 y frecuencia angular $\omega = 2\pi f$ (f es la frecuencia de la señal en Hz),

$$V(t) = V_0 \sin(\omega t) \quad (5)$$

y en la medición de la respuesta del material, que será la corriente alterna $I(t)$ de amplitud I_0 de la misma frecuencia ω (Figura 10),

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \theta) \quad (6)$$

donde θ es la diferencia de fase entre el voltaje y la corriente (ángulo de fase) que se presenta en todos los sistemas que no son puramente resistivos [69].

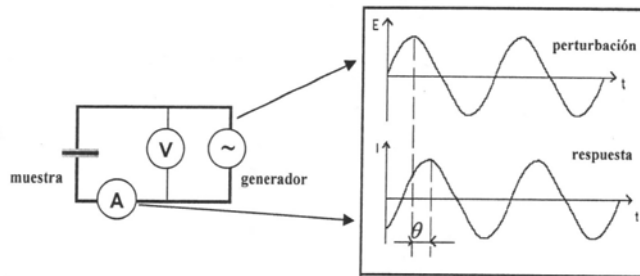


Figura 10. Aplicación de voltaje alterno y registro de corriente alterna

La impedancia es la oposición al paso de la corriente eléctrica en circuitos de corriente alterna (CA). En un circuito de corriente (CD) la relación entre la corriente (\bar{I}) y el potencial (\bar{E}) está dada por:

$$\bar{I} = \frac{\bar{E}}{\bar{Z}} \quad (7)$$

donde \bar{Z} representa la impedancia del circuito en ohms. Sin embargo, a diferencia de R, la \bar{Z} de un circuito de CA depende de la frecuencia de la señal aplicada, de tal manera que para obtener un espectro de impedancia basta variar la frecuencia f en el intervalo deseado [69].

El análisis de los resultados de los voltajes alternos aplicados y las corrientes alternas producidas solamente es posible con el apoyo matemático, que de manera exitosa se resuelve en términos de números complejos. Una

forma conveniente de presentar y procesar la información experimental de carácter eléctrico, es en términos de la impedancia compleja $\bar{Z}(\omega)$, que se define como [69]:

$$\bar{Z}(\omega) = \bar{Z}' + j\bar{Z}'' = |\bar{Z}(\omega)| \cdot (\cos \theta + j \text{sen} \theta) \quad (8)$$

donde \bar{Z}' es la impedancia real y \bar{Z}'' es la impedancia imaginaria. El módulo de la impedancia es $|\bar{Z}(\omega)| = \sqrt{(\bar{Z}')^2 + (\bar{Z}'')^2}$ y el ángulo de fase es $\theta = \tan^{-1} \frac{\bar{Z}''}{\bar{Z}'}$

(Figura 11).

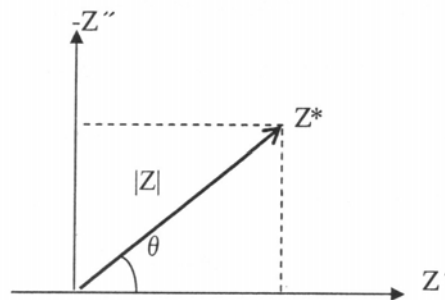


Figura 11. Representación de la impedancia \bar{Z} en el plano complejo

De esta manera, el formalismo de la impedancia compleja permite presentar los resultados de las mediciones en tres diferentes gráficas comunes:

- a) la gráfica de Nyquist de impedancia real contra la imaginaria, \bar{Z}' vs. $-\bar{Z}''$;

- b) la gráfica de Bode del módulo de la impedancia en función de la frecuencia, $|\bar{Z}|$ vs. f ;
- c) la gráfica del ángulo de fase en función de la frecuencia, θ vs. f .

Los diagramas de Nyquist (Figura 12) son muy útiles para obtener parámetros de los espectros de impedancia con arcos simples o múltiples en el plano complejo. Sin embargo, la información que presentan no es completa puesto que no reflejan la frecuencia a la que se midió el valor de la impedancia.

Por su parte, los diagramas de Bode suelen representar el ángulo de fase y el logaritmo de la magnitud de la impedancia frente al logaritmo de la frecuencia, aunque a veces representa el logaritmo de las partes real e imaginaria frente al logaritmo de la frecuencia. En cualquier caso, en el Diagrama de Bode sí se representa toda la información obtenida en las medidas de impedancia.

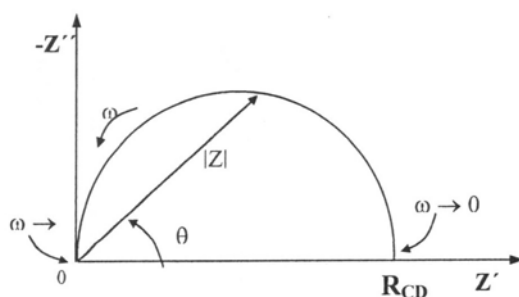


Figura 12. Gráfica de Nyquist de Impedancia

1.6.5.2 Interpretación de los espectros de impedancia

El tratamiento de los datos obtenidos se puede realizar de dos formas:

- Obteniendo la ecuación de la función de transferencia a partir de la información de los procesos involucrados.
- Mediante la obtención de un circuito equivalente que reproduzca el espectro de impedancia obtenido durante el experimento.

Un circuito equivalente está formado por elementos eléctricos como resistencias (R), capacitores (C), entre otros, que reproducen el comportamiento de los procesos reales como la resistencia del electrolito entre los electrodos de referencia y trabajo, la doble capa que se forma en la interfase electrodo/disolución o la transferencia de carga que ocurre durante un proceso faradaico. Los circuitos equivalentes de algunos elementos y las combinaciones de estos, así como su diagrama de Nyquist, se pueden observar en la Figura 13.

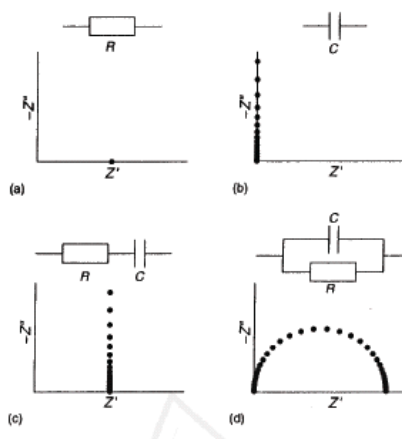


Figura 13. Diagrama de Nyquist de distintos elementos y combinaciones de elementos en circuitos equivalentes

La Figura 14 muestra el diagrama de Nyquist para una celda electroquímica en la que se produce una reacción faradaica.

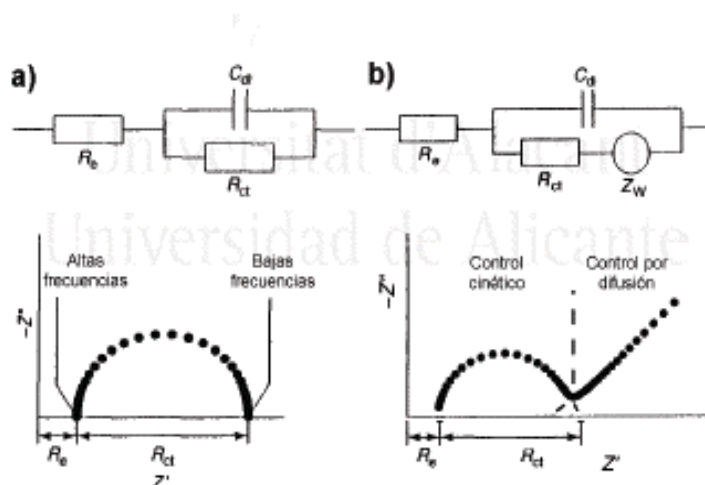


Figura 14. Diagrama de Nyquist y circuito equivalente de una celda electroquímica y un proceso simple $O + ne^- \rightarrow R$. a) sin difusión, b) con difusión

El circuito equivalente consiste en una resistencia R_e , correspondiente al electrolito en serie con la combinación en paralelo de un condensador C_{dl} , que corresponde a la doble capa y una resistencia R_{ct} , que corresponde a la impedancia faradaica en este caso. Al tener en cuenta el proceso de difusión el diagrama de Nyquist se hace más complejo, apareciendo en la zona de bajas frecuencias una línea con una pendiente cercana a los 44° . Para describir este efecto de la difusión se añade un nuevo elemento al circuito que recibe el nombre de Warburg que depende tanto de las concentraciones (C) y

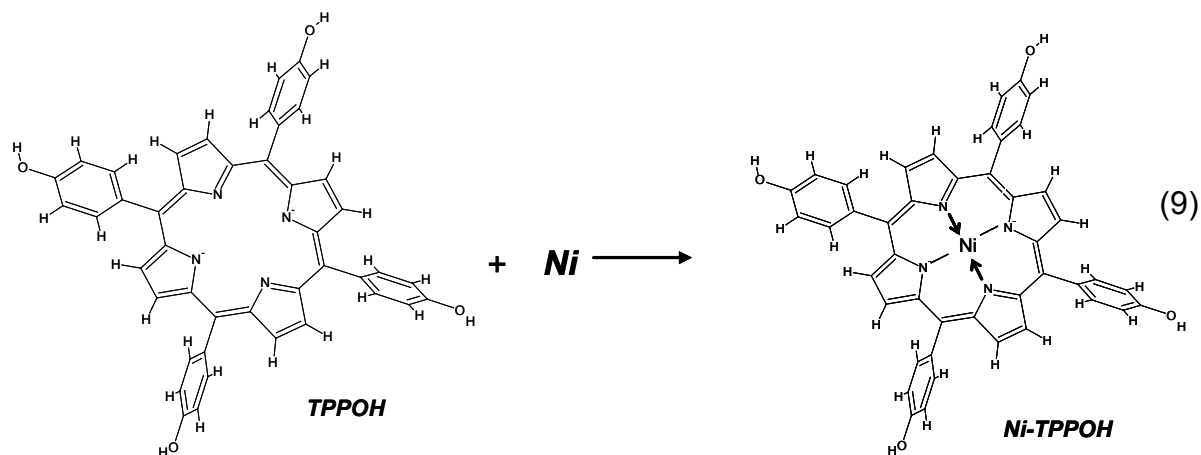
coeficientes de difusión de las especies oxidada y reducida (D), como del número de electrones involucrados en la reacción (n) o el área del electrodo (A). Este elemento tiene como característica que, tanto la parte imaginaria, como la real, tienen el mismo valor, por lo que en un diagrama de Nyquist es una línea recta con un ángulo de fase de 44° .

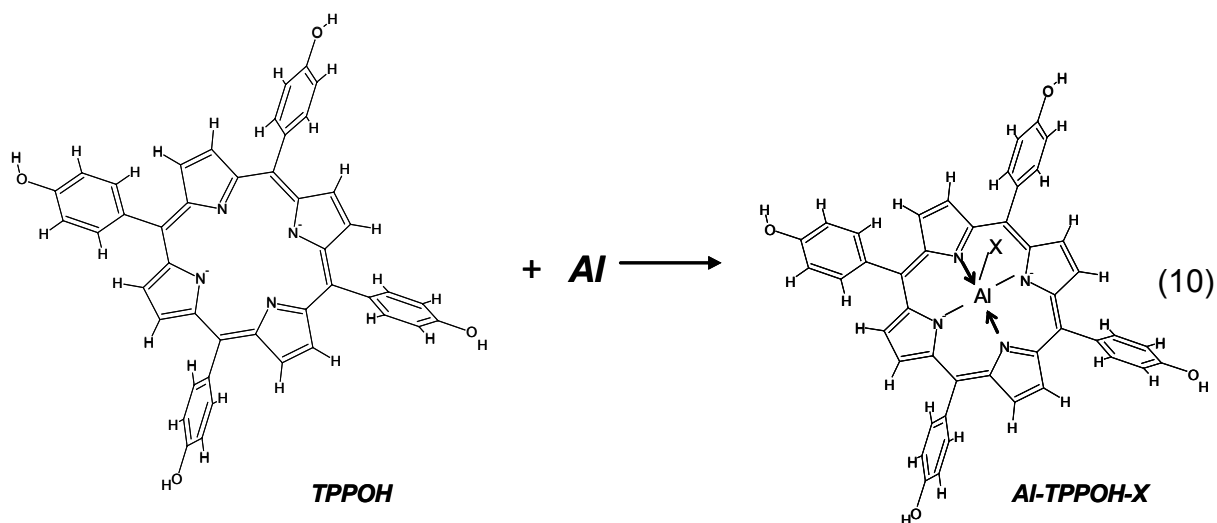
CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Introducción

El objetivo de este proyecto es obtener metaloporfirinas de Ni y Al con la 5,10,15,20-tetraquis(p-hidroxifenil)porfirina mediante la siguientes reacciones de complejación:





La síntesis de las metaloporfirinas se realizó tanto por vía química como electroquímica.

Para evaluar el efecto del disolvente y del US, los experimentos se realizaron en dos tipos de disolventes: próticos y apróticos, en condiciones silentes y en presencia de una onda ultrasónica de 20 kHz. La selección de los disolventes para la síntesis de las metaloporfirinas por vía química se realizó con base a la solubilidad mutua que presentaba la porfirina de base libre y la sal portadora del metal en los disolventes disponibles. Las Tablas II y III muestran los diseños de experimentos y los disolventes seleccionados para la síntesis de las metaloporfirinas por vía química.

TABLA II

DISEÑO DE EXPERIMENTOS PARA LA SÍNTESIS POR VÍA QUÍMICA DE METALOPORFIRINAS DE Ni

Experimento	Disolvente	Asistencia de la onda ultrasónica de 20 kHz
1	DMF	Sin
2		Con
3	MeOH	Sin
4		Con

TABLA III

DISEÑO DE EXPERIMENTOS PARA LA SÍNTESIS POR VÍA QUÍMICA DE METALOPORFIRINAS DE Al

Experimento	Disolvente	Asistencia de la onda ultrasónica de 20 kHz
1	Acetonitrilo (AN)	Sin
2	MeOH	Sin

Para comparar los resultados de ambas rutas sintéticas, la electrosíntesis de las metaloporfirinas se realizó en los disolventes seleccionados para la síntesis por vía química. Para la electrosíntesis de las metaloporfirinas se utilizaron dos electrolitos soportes: PTBA y HFTBA. La electrosíntesis se llevó a cabo a potencial impuesto, al valor del potencial de electrólisis para cada sistema de disolvente-electrolito soporte, el cual fue determinado previamente

por voltamperometría cíclica. En las Tablas IV y V se muestran los diseños de experimentos para la electrosíntesis de las metaloporfirinas de interés.

TABLA IV

DISEÑO DE EXPERIMENTOS PARA LA ELECTROSÍNTESIS DE METALOPORFIRINAS DE Ni

Experimentos	Variables		
	A. Disolvente	B. Electrolito soporte	C. Asistencia US
1	DMF	PTBA	Sin
2			Con
3		HFTBA	Sin
4			Con
5	MeOH	PTBA	Sin
6			Con
7		HFTBA	Sin
8			Con

TABLA V

DISEÑO DE EXPERIMENTOS PARA LA ELECTROSÍNTESIS DE METALOPORFIRINAS DE ALUMINIO

Experimento	Variables	
	Disolvente	Asistencia US
1	AN	Sin
2		Con
3	MeOH	Sin
4		Con

Los productos obtenidos se caracterizaron mediante técnicas espectroscópicas (Absorción atómica, UV-Visible, FTIR, ^1H RMN y ^{13}C RMN), análisis elemental y se revisó su comportamiento electroquímico por voltamperometría cíclica y espectroscopia de impedancia.

Los resultados se compararon con los datos obtenidos de la caracterización de un patrón de la 5,10,15,20-tetraquis(p-hidroxifenil)porfirina de Ni(II) y el cloruro de la 5,10,15,20-tetraquis(p-hidroxifenil)porfirina de Al(III) adquiridos comercialmente.

La pureza de los productos obtenidos se determinó por HPLC

Las metaloporfirinas de Ni obtenidas por vías química y electroquímica se inmovilizaron sobre ECV, para evaluar su capacidad en la detección y degradación del 2,4-diclorofenol.

2.2 Reactivos y Materiales

2.2.1 Reactivos

- 5,10,15,20-tetraquis(p-hidroxifenil)porfirina, Aldrich
- meso-Tetrafenilporfirina CAS 917-23-7
- 5,10,15,20-tetraquis(p-hidroxifenil)porfirina de Ni (II) 98%, Porphyrin System
- Cloruro de la 5,10,15,20-tetraquis(p-hidroxifenil)porfirina de Al(III) 98%, Porphyrin System
- Cloruro de Níquel (II) anhidro 99%, Alfa Aesar
- Cloruro de aluminio anhidro, 99%. Alfa Aesar
- N,N-Dimetilformamida, grado ACS (>99.9%), Jalmeck
- Metanol grado HPLC, Fluka
- Acetonitrilo grado GC (99.5%), Fluka
- Cloruro de metileno grado analítico, Jalmeck
- Ácido Nítrico, Laboratorio Casa Rocas
- Ferroceno 98/%, Aldrich
- Hidróxido de sodio 99%, Aldrich
- 2,4-diclorofenol 99%, Aldrich

2.2.2 Materiales

- Celda de vidrio, BAS, modelo VC-2
- Electrodo de carbón vítreo, BAS, código MF-2012, 3.0mm de diámetro
- Electrodo de platino, BAS
- Alambre de Plata (kit para preparar electrodo de referencia para sistemas no acuosos, marca BAS, código MF-2062)
- Kit de pulido marca BAS, modelo PK-4, código MF-2060
- Alúmina 0.3 μ m, BAS
- Electrodo de carbón vítreo reticulado, BAS
- Níquel 0.2mm de espesor 99% de pureza, Sigma-Aldrich
- Aluminio 0.2mm de espesor 99.97% de pureza, Puratronic

2.3 Métodos

2.3.1 Evaluación de la solubilidad

Para este propósito, se pesaron 2 mg de porfirina y se colocaron en un tubo de ensayo. Posteriormente, se agregó poco a poco el disolvente hasta la completa disolución de la porfirina. Disolventes ensayados: AN, DMF, MeOH, DMSO, CH₂Cl₂, CHCl₃ y éter etílico.

2.3.2 Síntesis de metaloporfirinas por vía química

2.3.1.1 Síntesis de 5,10,15,20-tetraquis(p-hidroxifenil)porfirina de Ni (Ni-TPPOH).

Se utilizó el método reportado por D.F. Marsh *et al.* para la síntesis a microescala de tetrafenilporfirinas [21]. En un matraz de fondo redondo de 50 mL conectado a un condensador se disolvieron 15 mg de la porfirina de base libre (TPPOH) en 30 mL de DMF o MeOH seco. A esta disolución se agregaron 130 mg de NiCl₂ anhidro. La mezcla se colocó a reflujo con agitación por espacio de 30 min. El disolvente de la mezcla de reacción fue eliminado en un evaporador rotativo. El sólido obtenido (polvo color rojo-púrpura) se purificó por precipitación por par de disolventes utilizando metanol y agua.

2.3.2.2 Síntesis de Ni-TPPOH asistida por ultrasonido.

En un matraz bola de dos bocas de 50 mL se colocaron 15 mg de la porfirina de base libre (TPPOH) y 130 mg de NiCl_2 anhidro en 30 mL de DMF o MeOH seco. Para llevar a cabo la reacción, se introdujo a la disolución un sonotrodo de 1/8 de pulgada de diámetro por una de las bocas del matraz (Figura 15). Se utilizó un Desmembrador Ultrasónico marca Fisher Scientific, Modelo 500 y se irradió el medio con una onda ultrasónica de 20 kHz y 45% de amplitud.



Figura 15. Montaje experimental utilizado para la síntesis por vía química de metaloporfirinas de Ni asistida por ultrasonido

Para determinar la intensidad de la onda ultrasónica necesaria para la formación de las metaloporfirinas, los experimentos se realizaron a diferentes amplitudes (de 20 a 60%). La cinética de formación de la metaloporfirinas se siguió por espectroscopia UV-Visible *in situ*. La intensidad de la onda ultrasónica se seleccionó con base al tiempo de reacción mínimo necesario para la obtención de la metaloporfirina. Los tiempos de reacción se estimaron considerando el tiempo de desaparición total de las señales de la porfirina de base libre (bandas Q) y aparición total de las señales de la metaloporfirina (Banda β).

Una vez concluido el tiempo de reacción, se eliminó el disolvente de la mezcla en un evaporador rotativo. Los sólidos obtenidos fueron purificados por precipitación por par de disolventes con metanol y agua. Los productos sólidos se decantaron y se secaron a vacío. En la Tabla VI se enlistan los tiempos de reacción estimados para las diferentes amplitudes ensayadas.

Tabla VI

TIEMPOS DE REACCIÓN UTILIZADOS PARA LA SINTESIS QUÍMICA DE METALOPORFIRINAS ASISTIDA POR ULTRASONIDO

Amplitud (%)	Tiempo (min)	
	DMF	MeOH
35	60*	75*
40	30	75*
45	30	60
50	25	45
60	25	45

* Indicios de formación de banda β

2.3.2.3 Síntesis de Al-TPPOH-Cl

En un matraz bola de 50 mL conectado a un condensador se colocaron 24.1 mg de la porfirina de base libre y 26.2 mg de AlCl_3 anhidro disueltos en 15 mL de AN o MeOH seco. La disolución se sometió a reflujo por espacio de 30 min en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción fue primero enfriada a temperatura ambiente y posteriormente colocada en un baño de hielo para obtener por precipitación un sólido verde azulado insoluble en agua. El sólido fue extraído del medio de reacción por decantación, secado a vacío y posteriormente lavado con CH_2Cl_2 para eliminar los residuos de la sal de aluminio sin reaccionar. Finalmente el producto obtenido se secó y almacenó en un desecador a vacío.

2.3.3 Electrosíntesis de metaloporfirinas

2.3.3.1 Determinación de los potenciales de electrólisis

Para este propósito se realizó el estudio electroquímico de TPPOH por la técnica de VC en los diferentes disolventes y electrolitos soportes seleccionados para la electrosíntesis (Ver Tablas IV y V). Se prepararon disoluciones 2mM de TPPOH 2 mM y 0.1M de electrolito soporte en 10 mL de los disolventes a ensayar. Se utilizó un sistema convencional de 3 electrodos, que consistió de un ECV como electrodo de trabajo, un electrodo de disco de platino como electrodo auxiliar (ambos de la marca BAS) y un alambre de plata como electrodo de pseudo-referencia (Figura 16). Las mediciones se llevaron a cabo en un Potenciostato/Galvanostato Epsilon (BAS). El estudio consistió en

hacer barridos de potencial a diferentes velocidades de barrido tanto en el sentido de la oxidación como de la reducción. Los barridos se efectuaron primero en el sentido de la reducción, buscando las condiciones de potencial que condujeran a la formación del radical dianión por reducción del anillo porfirínico (Ver sección 3.2.1).

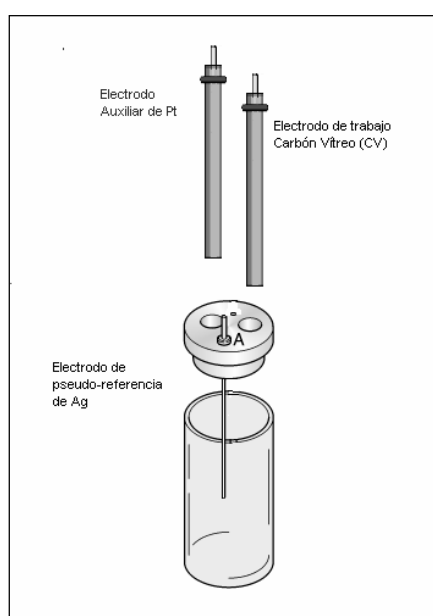


Figura 16. Celda voltamperométrica de tres electrodos

2.3.3.2 Electrosíntesis de Ni-TPPOH.

La electrosíntesis se realizó en una celda no dividida conformada por un ECVR de gran área superficial, una lámina de níquel de $2 \times 3 \text{ cm}^2$ y un alambre de plata como electrodo de pseudo-referencia (Figura 17). Se utilizaron 75 mL de una disolución 1mM de la porfirina de base libre y 0.1M del electrolito

soporte en el disolvente a ensayar como material de partida. La electrosíntesis se llevó a cabo a temperatura ambiente y a potencial constante (Ver Tabla XIV Capítulo 3). El seguimiento de la reacción se realizó mediante espectroscopia UV-Visible y la reacción se llevó a cabo en forma exhaustiva. Los productos electrosíntetizados se recuperaron del medio de reacción mediante la eliminación del disolvente en un evaporador rotativo y la precipitación de las metaloporfirinas con agua. Los productos sólidos obtenidos se lavaron con CH_2Cl_2 hasta la eliminación del electrolito soporte (sobrenadante cristalino) y se secaron a vacío.

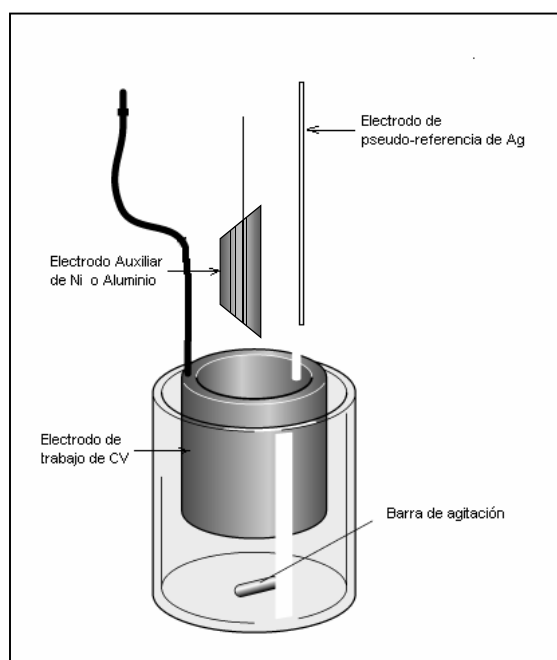


Figura 17. Celda utilizada para la electrolisis a potencial constante sin sonificación

2.3.3.3 Electrosíntesis de Ni-TPPOH asistida por ultrasonido.

A la celda de electrólisis se introdujo un sonotrodo de 1/8 de pulgada de diámetro (Figura 18). Se utilizó un Desmembrador Ultrasónico marca Fisher Scientific, Modelo 500 y se irradió el medio con una onda ultrasónica de 20 kHz y amplitud de 20%. Como material de partida se utilizó una disolución 1mM de la TPPOH y 0.1M del electrolito soporte, en 75 mL de disolvente seco. La electrosíntesis se llevó a cabo a potencial constante (Ver Tabla XIV Capítulo 3), y en forma exhaustiva. Los productos se recuperaron mediante la eliminación del disolvente en un evaporador rotativo y precipitación de las metaloporfirinas con agua. Los sólidos obtenidos se lavaron con CH_2Cl_2 hasta la eliminación del electrolito soporte (sobrenadante cristalino) y se secaron a vacío.

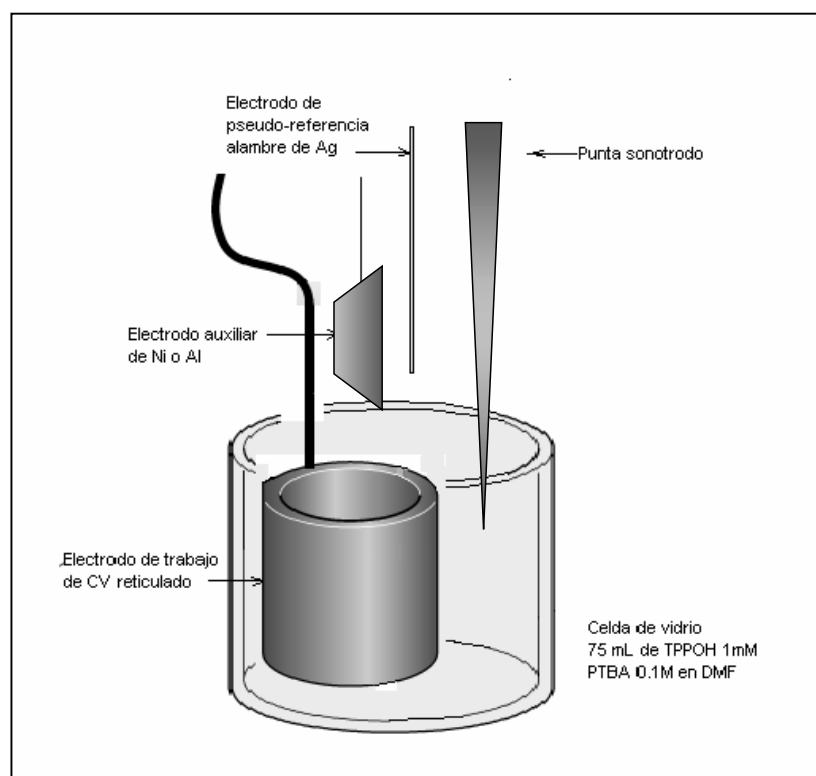


Figura 18. Celda utilizada para la electrólisis a potencial constante con sonificación

2.3.3.4 Electrosíntesis de Al-TPPOH-ClO₄

La electrosíntesis se realizó en una celda no dividida, como la utilizada para la electrosíntesis de Ni-TPPOH (Figura 17). Como electrodo de trabajo, se utilizó un ECVR de gran área superficial, una lámina de aluminio de 2 x 3 cm² como ánodo sacrificial y un alambre de plata como electrodo de pseudo-referencia. Se utilizaron 75 mL de una disolución 1mM de la porfirina de base libre y 0.1M PTBA en el disolvente en AN o MeOH. La electrosíntesis se llevó a cabo a temperatura ambiente y a potencial constante en forma exhaustiva (Ver Tabla XXII Capítulo 3). Puesto que los productos de electrosíntesis fueron insolubles en el medio de reacción, estos se recuperaron mediante la eliminación del disolvente por decantación. Los sólidos obtenidos se lavaron con acetonitrilo para eliminar los restos del electrolito soporte y se secaron a vacío.

2.3.3.5 Electrosíntesis de Al-TPPOH-ClO₄ asistida por ultrasonido.

Para la electrólisis asistida con US se utilizó el mismo montaje experimental de la Figura 18. Se utilizó un sonificador Fisher Scientific Modelo 500 y se irradió el medio con una onda ultrasónica de 20 kHz y amplitud de 20%. Como material de partida se utilizó una disolución 1mM de la TPPOH y 0.1M de PTBA en 75 mL de AN o MeOH. La electrosíntesis se llevó a cabo a potencial constante (Ver Tabla XXII Capítulo 3) y en forma exhaustiva. Los productos se decantaron y recuperaron. Los sólidos obtenidos se lavaron con acetonitrilo para eliminar los restos del electrolito soporte y se secaron a vacío.

2.3.4 Caracterización de los patrones comerciales y de los productos

2.3.4.1 Determinación cuantitativa de Ni y Al.

Ésta se realizó por espectroscopia de absorción atómica. Para este propósito, se prepararon disoluciones acuosas de los productos sólidos. Para eliminar toda la parte orgánica, los sólidos fueron previamente digeridos en HNO_3 concentrado. El análisis se llevó a cabo en un espectrofotómetro GBC, modelo 932AA.

2.3.4.2 Análisis Elemental.

El análisis elemental se realizó en un Analizador CHNS/O Perkin Elmer Serie II modelo 2400.

2.3.4.3 Caracterización espectroscópica

Los espectros UV-Visible fueron obtenidos en un Espectrofotómetro UV Cary 100 CONC marca Varian. Se prepararon disoluciones de 0.01mg/mL de Ni-TPPOH y Al-TPPOH-Cl patrón y de las metaloporfirinas obtenidas en el disolvente en el que se llevó a cabo la reacción. Se aplicó un barrido de longitudes de onda de 200 hasta 800nm.

El análisis por espectroscopia infrarroja se realizó en la región media del espectro en pastilla de KBr utilizando un espectrofotómetro IR Bruker Tensor 27.

Los espectros de RMN se obtuvieron en un Espectrómetro Varian Mercury 200 a 200 MHz para ^1H RMN (Centro de Investigaciones Químicas, UAEM) y en un Espectrómetro Bruker Modelo Avance DPX de 400MHz (Facultad de Medicina, UANL) a 400 MHz para ^{13}C RMN.

2.3.4.4 Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución.

Ésta se realizó para determinar la pureza de los patrones comerciales y de los productos de síntesis. Se prepararon disoluciones de 0.05 mg/L de los patrones comerciales y de los productos obtenidos por ambas vías en metanol grado HPLC.

El análisis se realizó en un equipo HPLC Varian Prestar 240 con detector de arreglo de diodos Varian 335. Las determinaciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente en una columna polar (C-18) de 4.6mm de diámetro y una longitud de 250mm. Como fase móvil se utilizó una mezcla de MeOH:H₂O. en una proporción inicial 65:35, v/v. Para correr la fase móvil se utilizó un programa en el que se varió la velocidad de fluído hasta obtener una proporción final de MeOH:H₂O de 30:70 v/v en un tiempo de 9 min. Las mediciones se efectuaron a una longitud de onda de 419nm y la cantidad de muestra inyectada fue de 5 μL .

2.3.4.5 Comportamiento electroquímico.

2.3.4.5.1 Voltamperometría cíclica. Se prepararon disoluciones 2mM de los analitos, que contienen 0.1M del electrolito soporte en 2 mL de disolvente. Se utilizó una celda equipada con tres electrodos como la de la Figura 16. Las mediciones se efectuaron en un Potenciostato/Galvanostato Epsilon (BAS). El estudio electroquímico se realizó tanto en el sentido de la oxidación como de la reducción a diferentes velocidades de barrido. Todos los potenciales se reportan con respecto al electrodo de pseudoreferencia de ferroceno/ferricinio (Fc/Fc^+).

2.3.4.5.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. Las metaloporfirinas obtenidas por ambas vías se inmovilizaron sobre la superficie de electrodos de carbón vítreo (ECV) mediante la técnica de Quimisorción. Para la modificación se utilizaron disoluciones 3mM en acetonitrilo de las metaloporfirinas y se ajustó el pH a 11 con una disolución de NaOH 0.01M. Se colocó una gota de cada disolución en la superficie del ECV (rigurosamente pulido), dejando evaporar el disolvente por espacio de 1 hora. Para comprobar la modificación de los ECV, se realizaron voltamperometrías cíclicas sumergiendo los electrodos modificados en una disolución acuosa de NaOH 0.1M (pH=12) a una velocidad de barrido de 100mV/s.

Una vez modificada la superficie de los ECV con las metaloporfirinas, se procedió a realizar el análisis de EIE. Las mediciones se realizaron con un

equipo de Impedancia Solatrón y un potenciostato PAR (CINVESTAV Saltillo), en una disolución 0.1M de PTBA en acetonitrilo. La frecuencia de la onda de la señal alterna de potencial se modificó de 10 kHz a 0.1 Hz. Las mediciones se realizaron a potencial de circuito abierto.

2.3.5 Detección del 2,4-diclorofenol

Con el propósito de determinar la aplicabilidad de las metaloporfirinas sintetizadas se procedió a sensar el 2,4-diclorofenol con los ECV modificados. Para esto, se aplicó la técnica de voltamperometría cíclica, sumergiendo los electrodos modificados dentro de una disolución del 2,4-diclorofenol (500ppm) en NaOH 0.1M (pH=12) a una velocidad de barrido de 100mV/s.

CAPITULO 3

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 Síntesis de Metaloporfirinas de Níquel por vía Química

La síntesis de las metaloporfirinas de Ni se realizó tanto en condiciones silentes, como en presencia de una onda ultrasónica de 20kHz. En todos los experimentos realizados se pudo apreciar un cambio en la coloración de la disolución de la porfirina de púrpura a rojo intenso. La eliminación del disolvente y posterior purificación del residuo condujo a la obtención de un sólido rojo marrón en todos los casos.

3.1.1 Análisis y caracterización de los productos de síntesis

3.1.1.1 Espectroscopia UV-Visible.

La Figura 19 muestra los espectros UV-Visible de los productos obtenidos en DMF en condiciones silentes y en presencia del US.

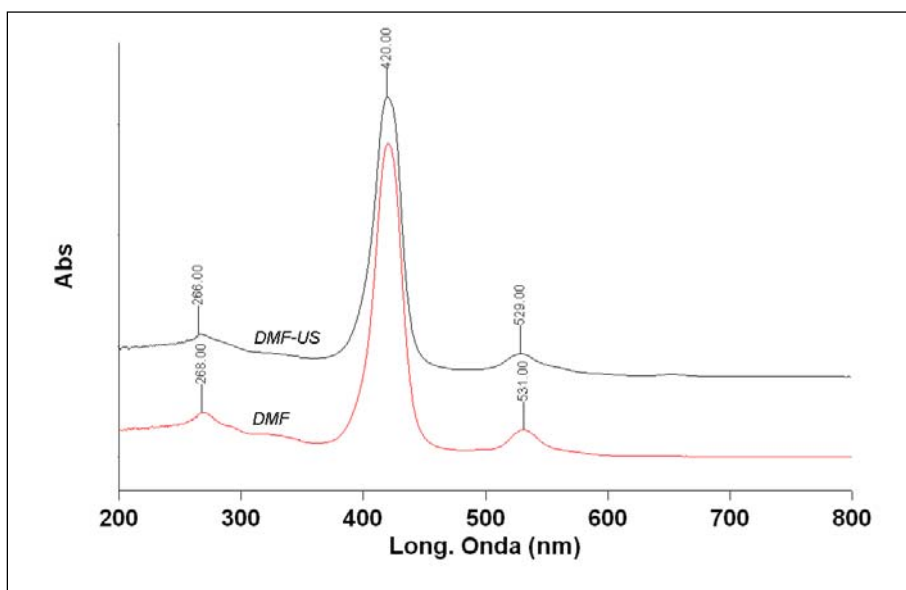


Figura 19. Espectro UV-Visible de los productos de síntesis por vía química en DMF en condiciones silentes y con US

Como se puede apreciar, ambos espectros exhiben dos bandas de absorción: una intensa que se conoce como Banda Soret –característica de los espectros UV-Visible de las porfirinas de base libre y de las metaloporfirinas- y una de menor intensidad que se denomina banda β . El espectro de la porfirina de base libre muestra una banda intensa (Banda Soret) y cuatro bandas menos intensas denominadas Bandas Q (Figura 20).

El cambio en el espectro (menor número de picos) de la porfirina metalada se explica por la pérdida de dos hidrógenos de la porfirina de base libre [21,38].

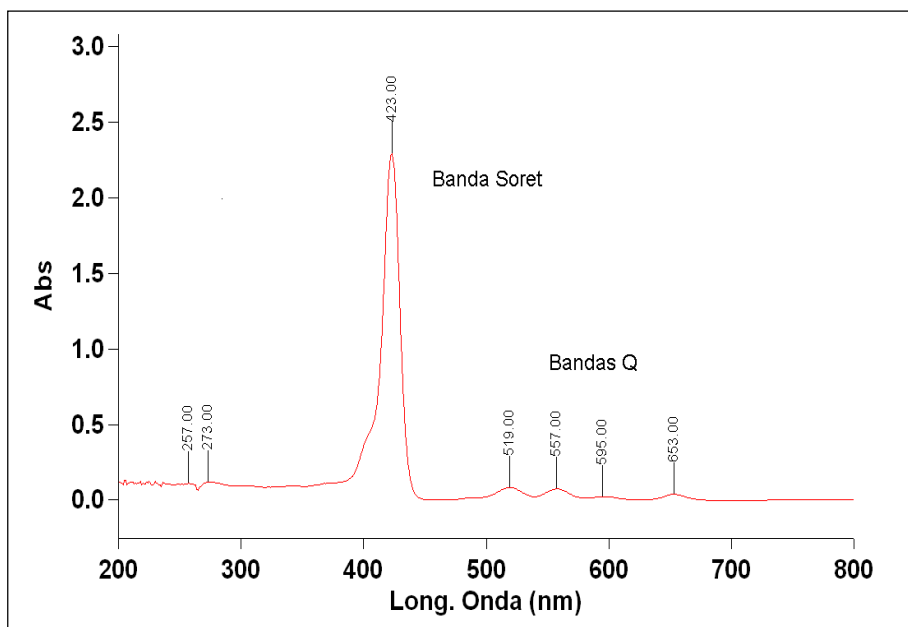


Figura 20. Espectro UV-Visible de la porfirina de base libre (TPPOH) en DMF

El espectro de la metaloporfirina de Ni adquirida comercialmente (Ni-TPPOH patrón) (Figura 21) muestra el mismo espectro de absorción que los productos obtenidos tanto en condiciones silentes como en presencia de US. Los espectros de absorción de los compuestos obtenidos en MeOH presentan el mismo comportamiento (Ver Apéndice B).

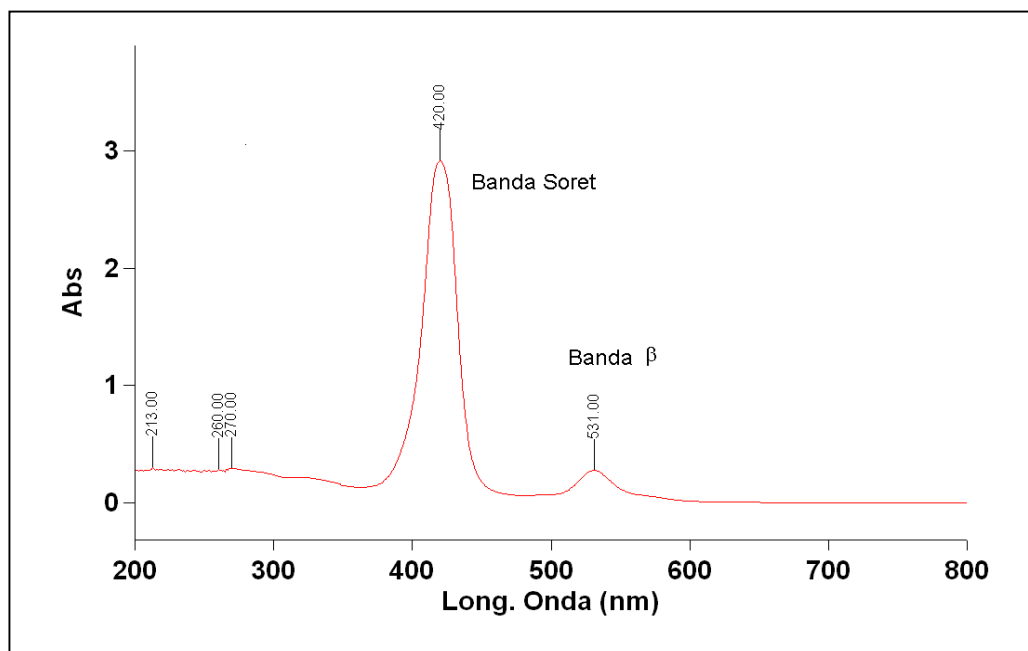


Figura 21. Espectro UV-Visible de Ni-TPPOH patrón en DMF

3.1.1.2 Espectroscopia de infrarrojo.

En la Figura 22 se presenta el espectro IR de la porfirina de base libre (TPPOH). Las vibraciones de estiramiento de los enlaces N-H del anillo porfirínico, así como las de tensión de los enlaces O-H de los fenoles aparecen solapadas entre 3200 y 3500 cm^{-1} . Asimismo, en 1100 y 804 cm^{-1} aparecen las vibraciones de torsión de los enlaces N-H en el plano y fuera del plano, respectivamente. Las vibraciones de intensidad media ubicadas en 1605 y 1505 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de estiramiento del doble enlace C=C.; las bandas intensas en 1345 y 1168 cm^{-1} están asociadas a los enlaces C=N del macrociclo, mientras que la banda de intensidad media centrada en 968 cm^{-1} corresponde a los estiramientos de los enlaces C-N de los grupos pirrólicos de la porfirina.

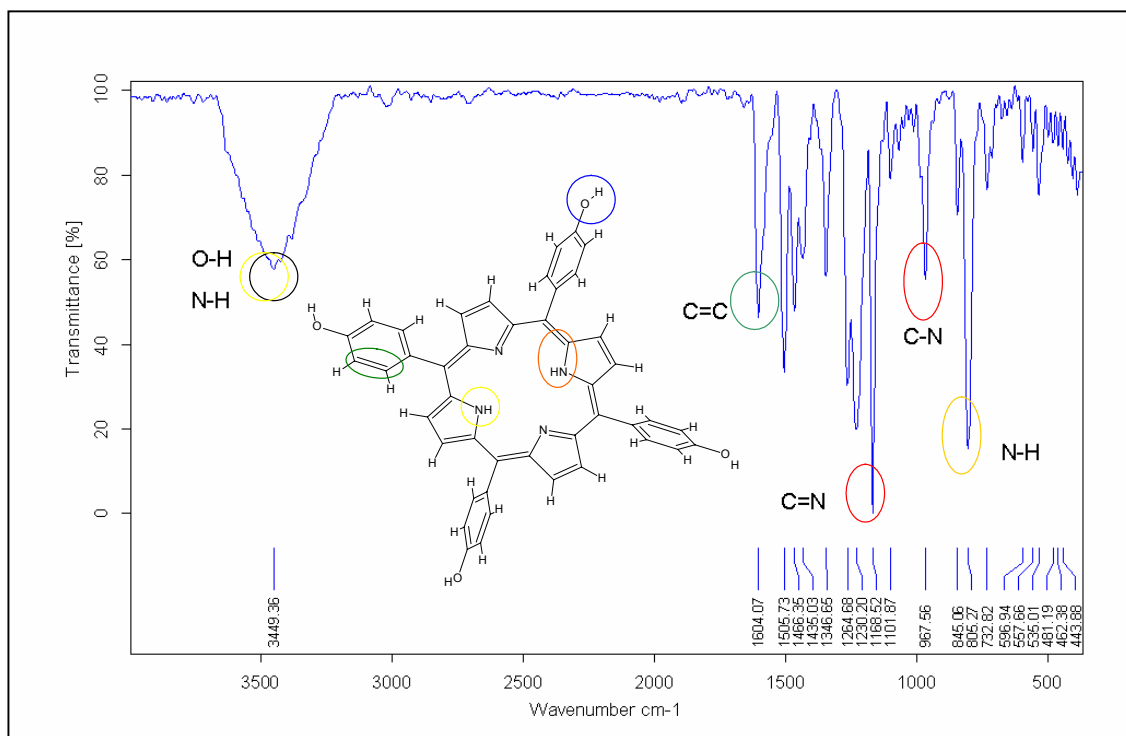


Figura 22. Espectro IR de la 5,10-15,20-tetraquis(*p*-hidroxifenil)porfirina (TPPOH)

La metalación del anillo porfirínico se efectúa a expensas de la desprotonación de los grupos amínicos de la cavidad del macrociclo y la desaparición de las señales de las tensiones de los enlaces N-H correspondientes. En el caso de la TPPOH, no es posible apreciar esto, ya que las señales de las vibraciones de estiramiento de los enlaces N-H del anillo porfirínico se solapan con las señales de estiramiento de los enlaces O-H de los fenoles. Sin embargo, la coordinación del ion metálico en la cavidad de la porfirina afecta la constante de fuerza de los enlaces C-N de los grupos pirrólicos que forman el macrociclo, provocando un corrimiento a frecuencias

menores de las señales de las vibraciones de los enlaces C-N de la porfirina de base libre con respecto a las de la porfirina metalada (aproximadamente en 30 cm^{-1}) (Ver Figura 23). Este hecho, y la permanencia de las señales de los estiramientos de los enlaces O-H, evidencian la inserción del Ni en la cavidad de la porfirina.

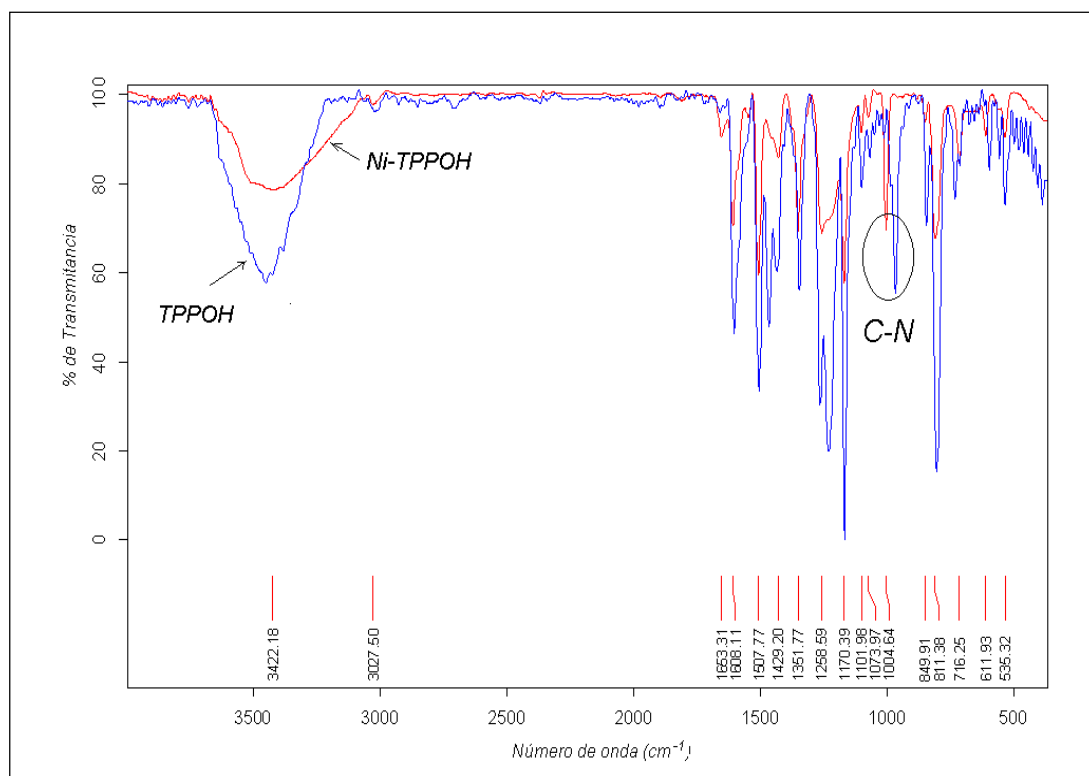


Figura 23. Espectros IR de Ni-TPPOH patrón y TPPOH

En la Figura 24 se pueden apreciar los espectros de los productos de síntesis por vía química en condiciones silentes en ambos disolventes, comparados con el Ni-TPPOH patrón. En todos los espectros se pueden apreciar las señales correspondientes a los estiramientos de los enlaces O-H,

así como la señal de los estiramientos de los enlaces C-N desplazadas con respecto a las de la porfirina de base libre. Estos resultados indican la posible obtención de la metaloporfirina de Ni.

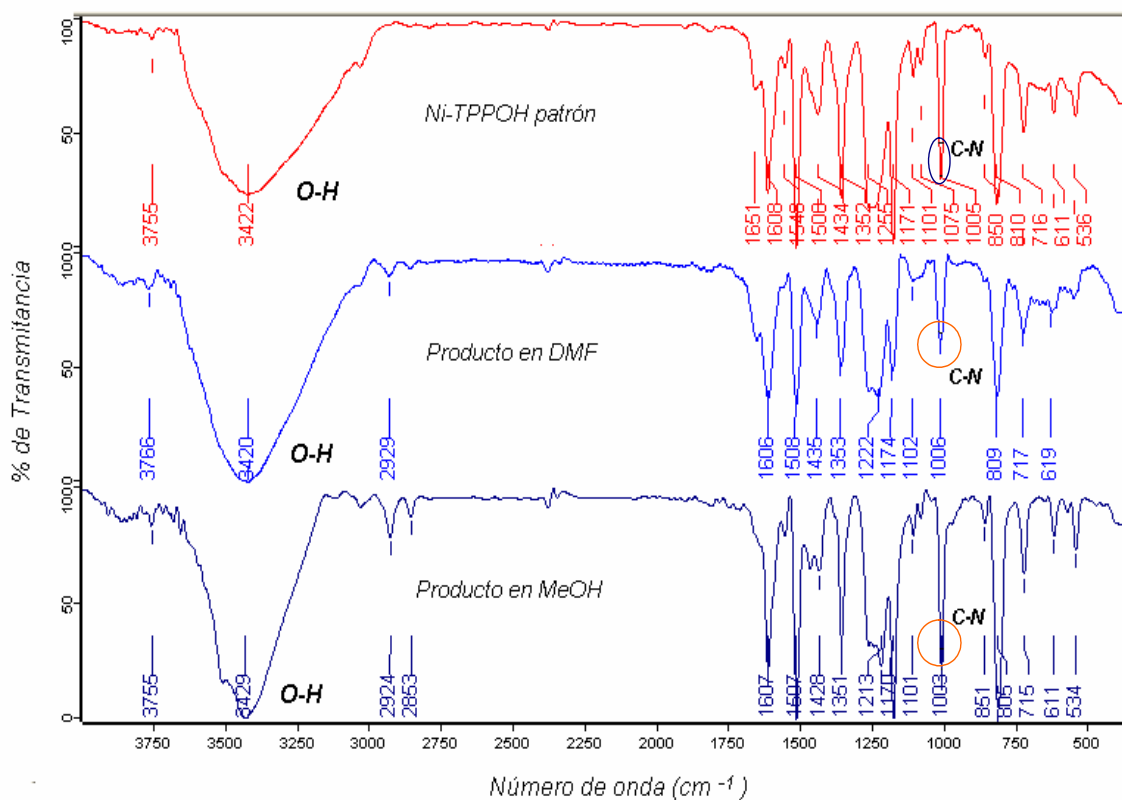


Figura 24. Espectros IR de los productos de síntesis química en condiciones silentes y de Ni-TPPOH patrón

Los espectros de los productos de síntesis obtenidos en presencia del US presentan el mismo patrón de absorción (Ver Apéndice B). Aparentemente, el tipo de disolvente no tiene efecto sobre los productos obtenidos. Asimismo, se puede inferir que la asistencia de la onda ultrasónica no modifica la composición molecular de los productos obtenidos.

3.1.1.3 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de protón.

La Figura 25 muestra el espectro de ^1H RMN de la porfirina de base libre (TPPOH).

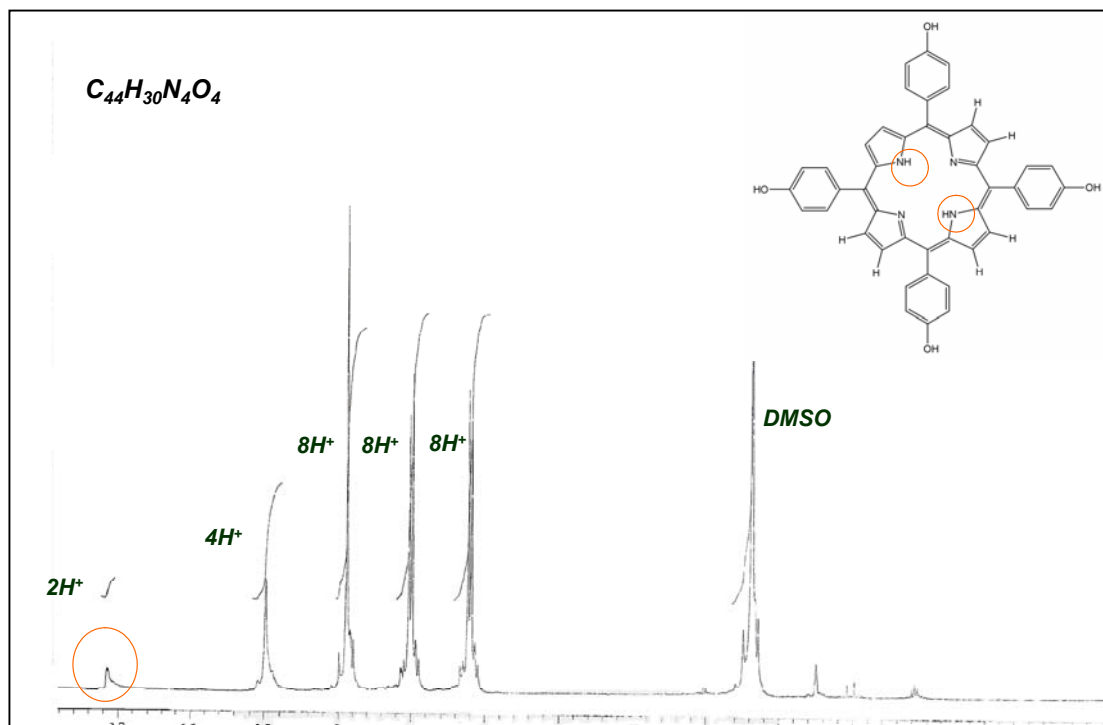
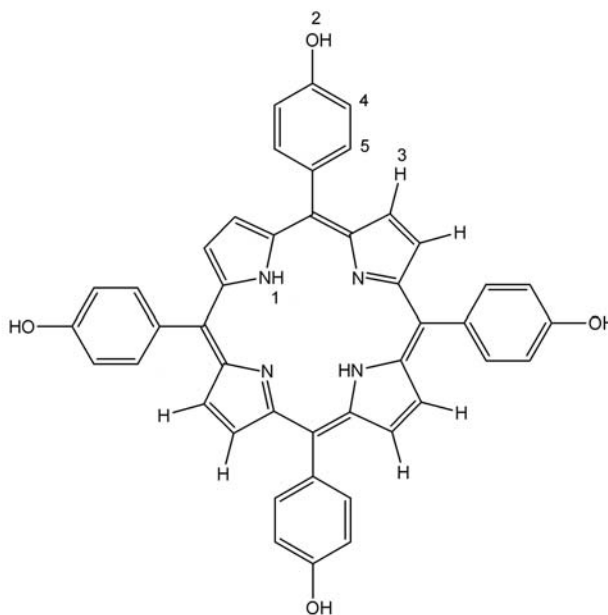


Figura 25. Espectro de ^1H RMN (200 MHz) de TPPOH en $\text{DMSO-}d_6$

En el espectro se observan cinco tipos de protones con diferentes ambientes químicos y, por lo tanto, diferentes desplazamientos químicos. En la Tabla VII se muestra la asignación de las señales. La suma de la integración de éstas da un total de 30 protones.

Tabla VII
DATOS DE ^1H RMN DE TPPOH

<i>Protón</i>	<i>Asignación</i>	δ (ppm)
1	NH	12.147
2	OH	9.986
3	H pirrol	8.882
4	H orto	8.035
5	H meta	7.239



En las Figuras 26 y 27 se muestran los espectros de ^1H RMN de los productos de síntesis obtenidos en DMF en condiciones silentes y en presencia del US.

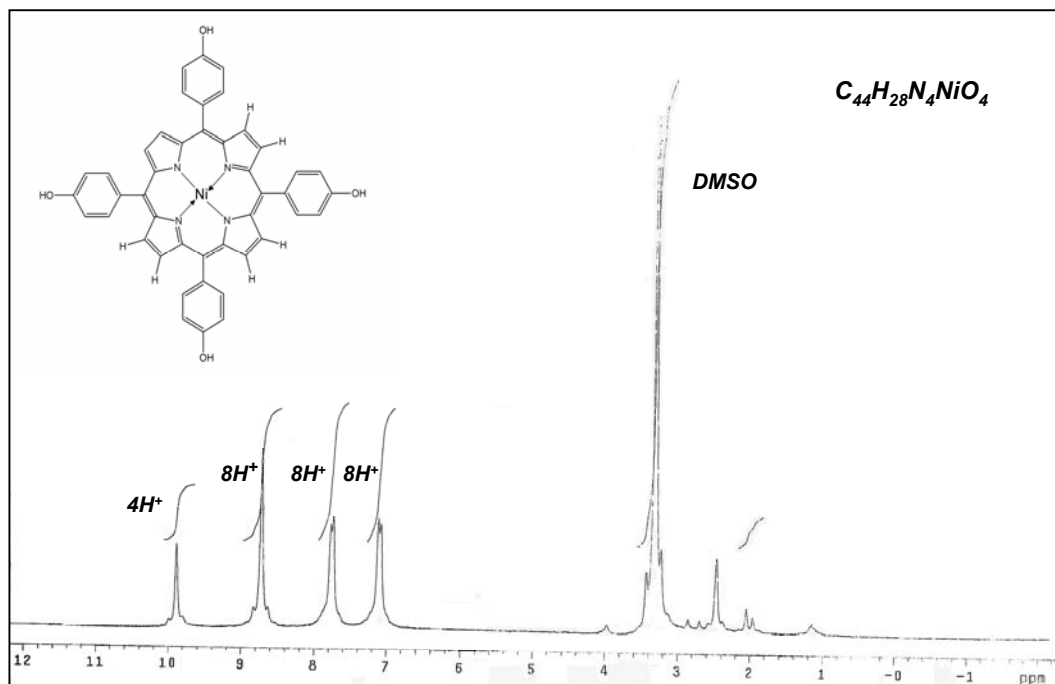


Figura 26. Espectro de 1H RMN (200 MHz) en $DMSO-d_6$ del producto de síntesis química en DMF en condiciones silentes

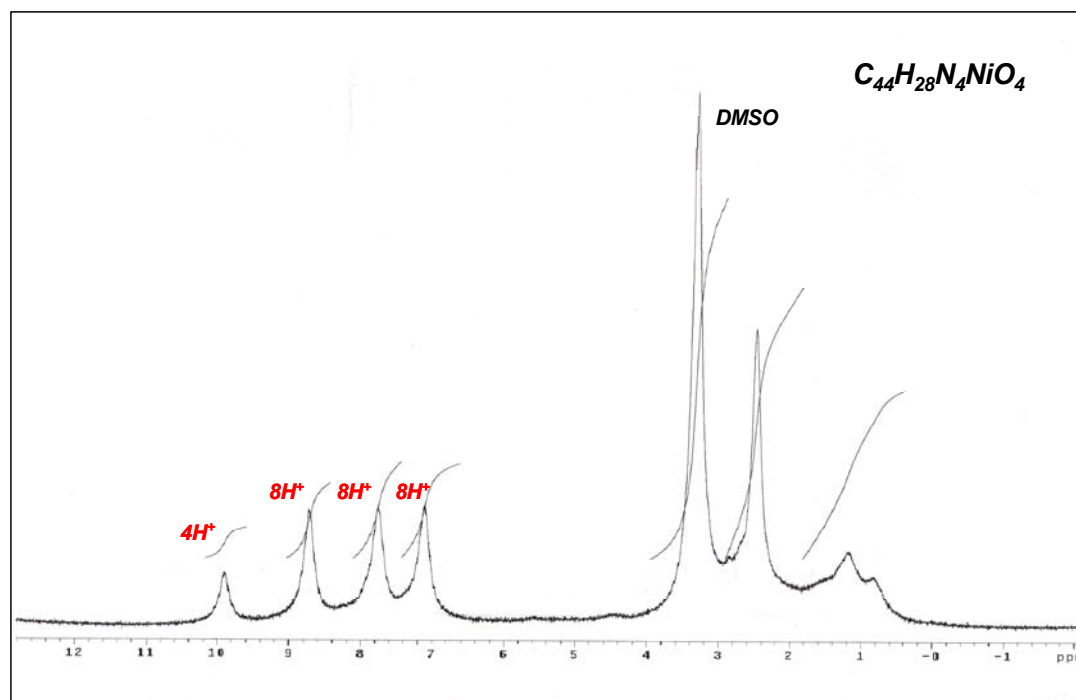


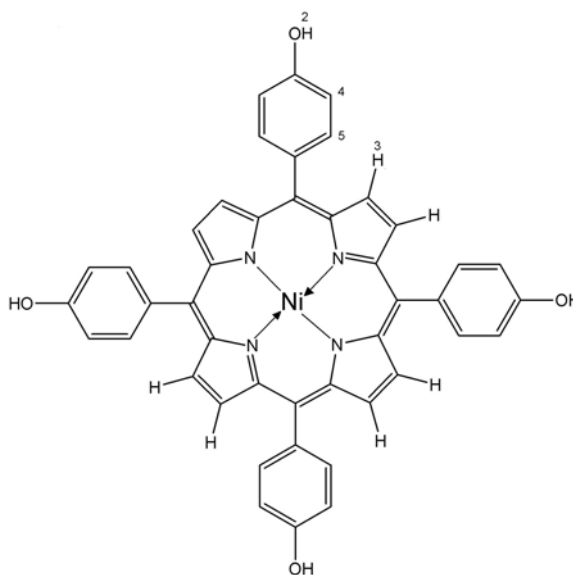
Figura 27. Espectro de 1H RMN (200 MHz) en $DMSO-d_6$ del producto de síntesis química en DMF con sonificación

En ambos espectros se puede apreciar la ausencia de las señales de los protones de los grupos N-H pirrólicos presentes en la porfirina de base libre, los cuales aparecen en 12.15ppm. La suma de la integración de estas señales da un total de 28 protones, valor que corresponde al número de protones presentes en la porfirina metalada. La asignación de las señales se reporta en la Tabla VIII.

Tabla VIII

DATOS DE ^1H RMN DE LOS PRODUCTOS DE SÍNTESIS EN DMF

<i>Protón</i>	<i>Asignación</i>	<i>δ (ppm)</i>	
		<i>Sin US</i>	<i>Con US</i>
1	NH	----	----
2	OH	9.921	9.900
3	H pirrol	8.741	8.730
4	H orto	7.797	7.762
5	H meta	7.140	7.107



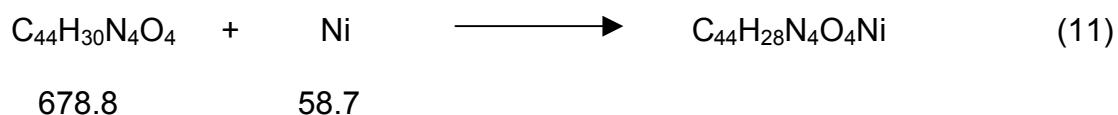
3.1.1.4 Determinación cuantitativa de Ni y Análisis Elemental.

Los resultados del análisis espectrométrico por Absorción Atómica se muestran en la Tabla IX.

TABLA IX
RESULTADOS DEL ANÁLISIS POR ABSORCIÓN ATÓMICA DE LOS PRODUCTOS DE SÍNTESIS QUÍMICA

Producto	Ni (%)	Relación M:L
Patrón	7.27	1:1
DMF	7.26	1:1
DMF-US	8.74	1:1
MeOH	9.68	1:1
MeOH-US	7.67	1:1

La cantidad de níquel presente en los productos sugiere una relación metal:ligante de 1:1, de acuerdo con el cálculo numérico según el factor gravimétrico



$$\%Ni = \frac{58.7}{737.5} \times 100 = 7.9$$

Estos resultados indican la coordinación de un átomo de Ni con la porfirina de base libre. La Tabla X muestra los porcentajes de carbono, hidrógeno y nitrógeno para cada uno de los productos de síntesis.

TABLA X
ANÁLISIS ELEMENTAL DE LOS PRODUCTOS DE SÍNTESIS POR VÍA QUÍMICA

<i>Producto</i>	<i>%C</i>	<i>%H</i>	<i>%N</i>	<i>Fórmula Molecular</i>
<i>Patrón</i>	65.4	4.5	6.9	$C_{44}H_{28}N_4NiO_4 \cdot 4H_2O$
<i>DMF</i>	64.6	3.5	5.9	$C_{44}H_{28}N_4NiO_4 \cdot 4H_2O$
<i>DMF-US</i>	61.1	4.5	8.4	$C_{44}H_{28}N_4NiO_4 \cdot 7H_2O$
<i>MeOH</i>	65.7	4.0	8.6	$C_{44}H_{28}N_4NiO_4 \cdot 4H_2O$
<i>MeOH-US</i>	65.2	4.2	7.5	$C_{44}H_{28}N_4NiO_4 \cdot 4H_2O$

De acuerdo con estos resultados, los productos de síntesis y el patrón comercial se ajustan a la fórmula molecular $C_{44}H_{28}N_4NiO_4 \cdot nH_2O$, la cual corresponde a la metaloporfirina de Ni con TPPOH. Sin embargo, es probable que existan diferencias en la pureza de los productos obtenidos, ya que no todos los resultados del análisis elemental se corresponden adecuadamente con los del patrón comercial. Los rendimientos químicos de los productos obtenidos se reportan a continuación (Tabla XI):

Tabla XI
RENDIMIENTOS QUIMICOS DE LOS PRODUCTOS DE SÍNTESIS POR
VÍA QUÍMICA

Disolvente	Asistencia US	Rendimiento (%)
DMF	Sin	57
	Con	81*
MeOH	Sin	72
	Con	92*

* Onda de 20 KHz y 45% de amplitud

Como se puede ver, el efecto de la aplicación de una onda ultrasónica favorece los rendimientos químicos de los productos en ambos disolventes. Esto es resultado del incremento de la reactividad del proceso que produce el US por el efecto de la cavitación. Asimismo, se puede apreciar que el incremento en el rendimiento químico por la aplicación de la onda de US fue mayor en MeOH que en DMF.

De acuerdo con la literatura, la cavitación, se dificulta y produce efectos considerablemente menores en los líquidos viscosos o con tensiones superficiales más altas [48,65]. En este caso, en DMF (un disolvente más viscoso que MeOH), el efecto de cavitación que produce el US es menor. Es por esto que, el rendimiento y el incremento obtenido por la aplicación de la onda US fueron mayores en MeOH.

En condiciones silentes, la síntesis de las metaloporfirinas de Ni en MeOH es más completa que en DMF. Esto pudiera explicarse por el efecto donador del disolvente, el cual facilita la coordinación de la porfirina de base libre con el ion metálico, como se explica más adelante.

3.1.1.5 Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución.

En las Figuras 28 y 29 se muestran los cromatogramas de TPPOH y Ni-TPPOH patrón, respectivamente.

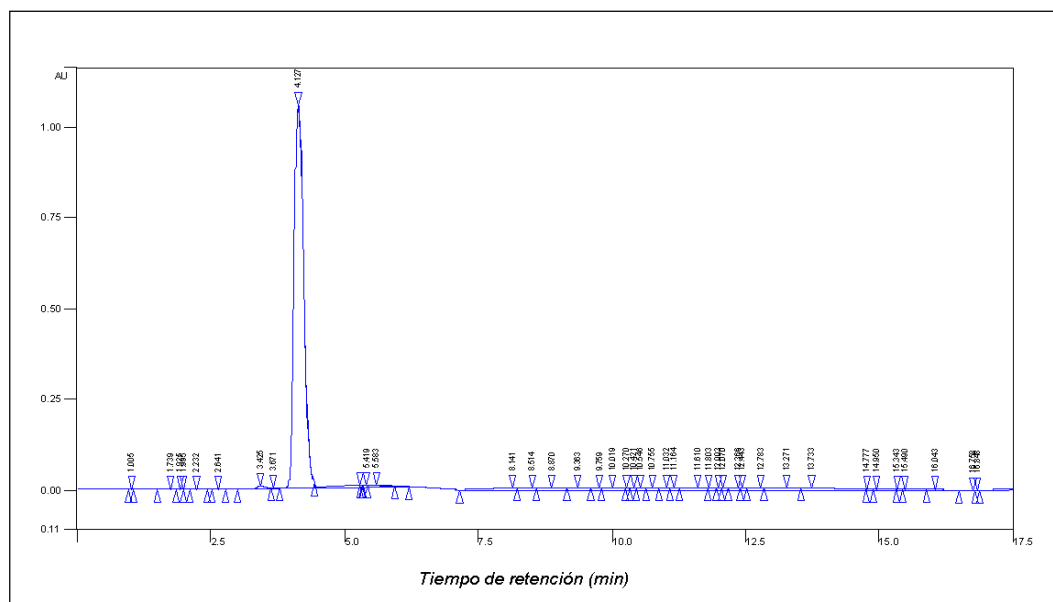


Figura 28. Cromatograma de TPPOH

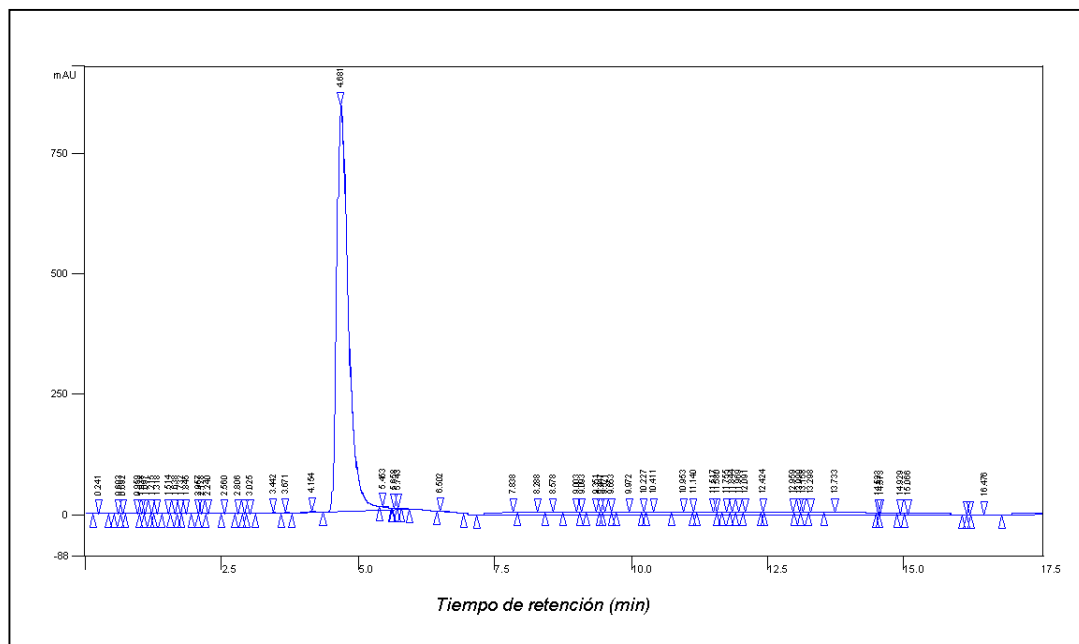


Figura 29. Cromatograma de Ni-TPPOH patrón

En el cromatograma de la Figura 28 se puede observar que el pico de absorción correspondiente a TPPOH aparece a un tiempo de retención de 4.13min, mientras que en la Figura 29 se puede apreciar que Ni-TPPOH presenta un pico de absorción en 4.68min. La relación de áreas entre los picos revela que el patrón comercial tiene un 90% de pureza.

La diferencia en los tiempos de retención son mínimas, sin embargo, muestran que el Ni-TPPOH tiene una menor afinidad por la columna (fase inversa) comparado con la TPPOH. Este resultado indica que la metalación de la TPPOH disminuye ligeramente su carácter polar.

En la Figura 30 se muestra el cromatograma del producto de síntesis química en condiciones silentes en DMF.

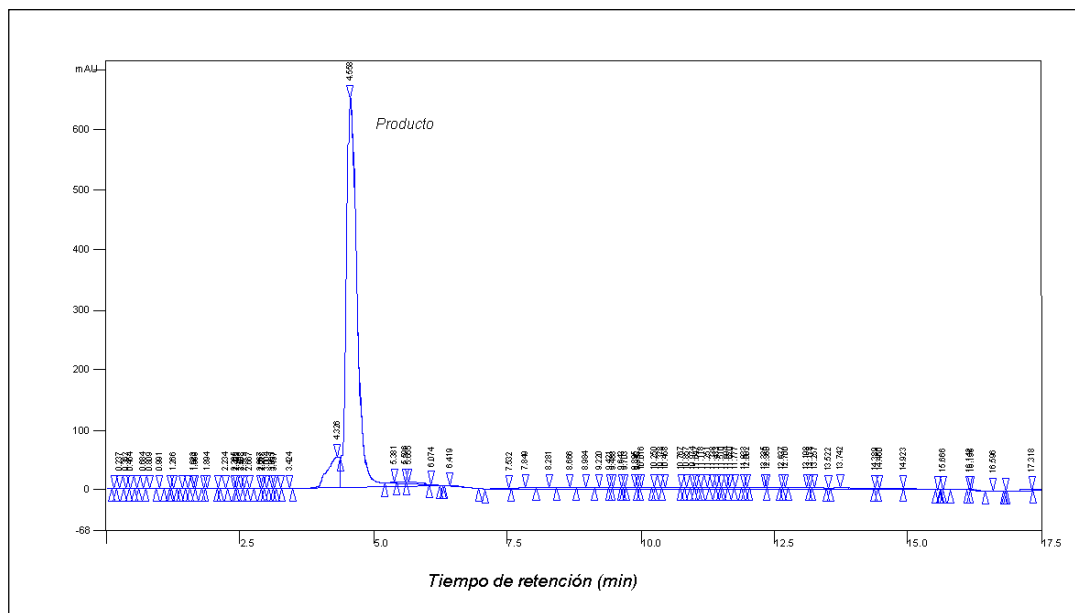


Figura 30. Cromatograma del producto de síntesis química en DMF en condiciones silentes

En el cromatograma se pueden identificar dos picos: el primero, a un tiempo de retención de 4.33min y el segundo a un tiempo de retención de 4.56min. El primer pico se corresponde con el tiempo de retención de la porfirina de base libre, mientras que el segundo pico corresponde al de la metaloporfirina de Ni. En los cromatogramas del resto de los productos se pueden apreciar también estos picos (Ver Apéndice C). Estos resultados indican que los productos contienen restos de TPPOH sin reaccionar, los cuales repercuten en su pureza.

En la Tabla XII se reportan los tiempos de retención y la pureza de los productos de síntesis química.

TABLA XII
RESULTADOS DEL ANÁLISIS POR HPLC DE LAS METALOPORFIRINAS
DE Ni OBTENIDAS POR VÍA QUÍMICA

Producto	Tiempo de retención (min)	Pureza (%)
Ni-TPPOH Patrón	4.68	90%
Ni-TPPOH /DMF	4.56	73%
Ni-TPPOH /DMF-US	4.55	75%
Ni-TPPOH /MeOH	4.69	85%
Ni-TPPOH /MeOH-US	4.68	82%

Los resultados revelan que la pureza de los productos se ve poco afectada por la asistencia de la onda ultrasónica cuando se trabaja en un mismo disolvente. Sin embargo, el cambio del disolvente, de aprótico a prótico, en este caso, conduce a productos de mayor pureza.

3.2 Electrosíntesis de Metaloporfirinas de Ni

3.2.1 Determinación de las condiciones de electrosíntesis

Para identificar el potencial de formación del radical dianión de la TPPOH y establecer el potencial de electrólisis para la obtención de las metaloporfirinas, se obtuvieron las voltamperometrías cíclicas de la TPPOH mediante un barrido de potencial en ambos sentidos, en los diferentes sistemas disolvente-electrolito soporte, dados en la Tabla XIII.

TABLA XIII
SISTEMAS DISOLVENTE-ELECTROLITO SOPORTE PARA LA ELECTROSÍNTESIS DE METALOPORFIRINAS DE Ni

<i>Sistema</i>	<i>Disolvente</i>	<i>Electrolito soporte</i>
1	DMF	PTBA
2	DMF	HFTBA
3	MeOH	PTBA
4	MeOH	HFTBA

En la Figura 31 se muestra el voltamperograma cíclico iniciado en dirección negativa de TPPOH en DMF, que contiene PTBA a 0.5 V/s.

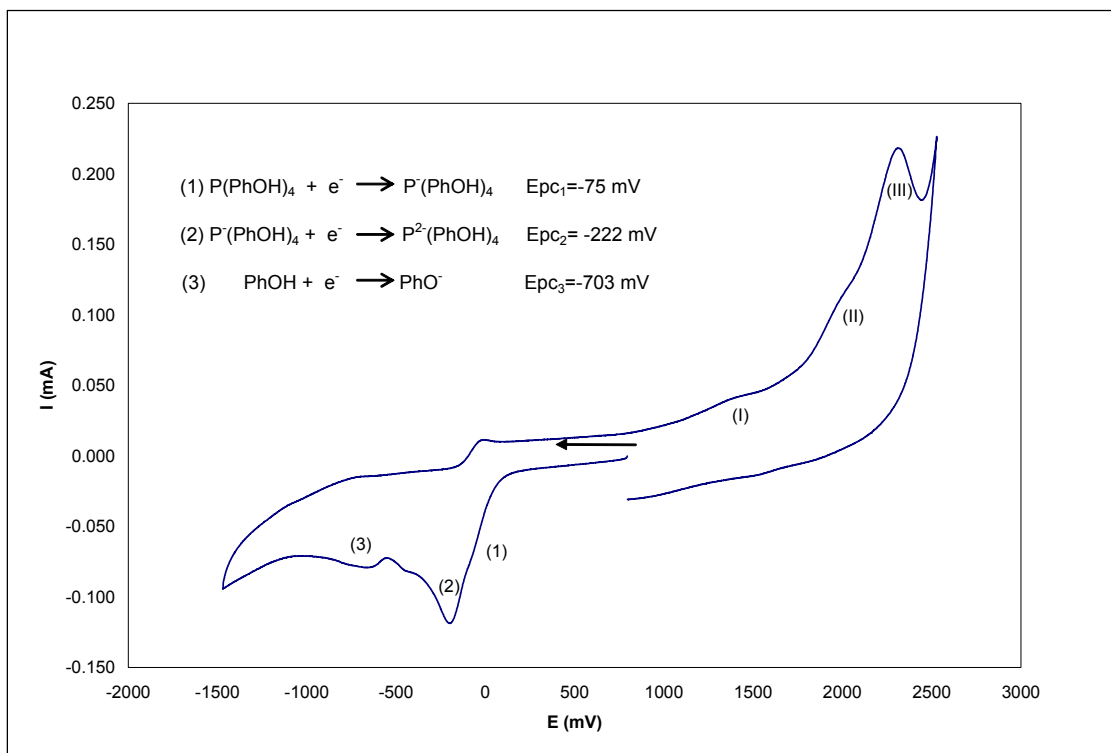


Figura 31. Voltamperograma cíclico de TPPOH en DMF con PTBA 0.1M a 0.5V/s (E vs Fc/Fc^+), sentido del barrido: ←

En esta figura se pueden observar tres procesos de reducción, los dos primeros en $E_{pc1} = -75$ mV y $E_{pc2} = -222$ mV (indicados como 1 y 2) y uno menos definido en $E_{pc3} = -703$ mV (indicado como 3). Asimismo, se observan tres procesos de oxidación, los cuales se señalan con los números I, II y III.

Según se ha reportado en la literatura [38], las porfirinas presentan dos reducciones y dos oxidaciones en el anillo por transferencia de dos electrones. Por lo tanto, los procesos observados en la TPPOH, probablemente estén asociados con la oxidación y reducción del anillo porfirínico. Sin embargo, en la

estructura química de la TPPOH, los grupos OH de los fenoles periféricos también pueden ser oxidados o reducidos.

Para identificar los procesos de reducción y oxidación correspondientes al anillo de la porfirina, y ubicar los picos correspondientes al proceso redox de los hidroxilos de la periferia de la molécula, se procedió a realizar la voltamperometría cíclica de la 5,10,15,20-tetrafenilporfirina (TPP) en DMF y PTBA, a la misma velocidad de barrido (Figura 32).

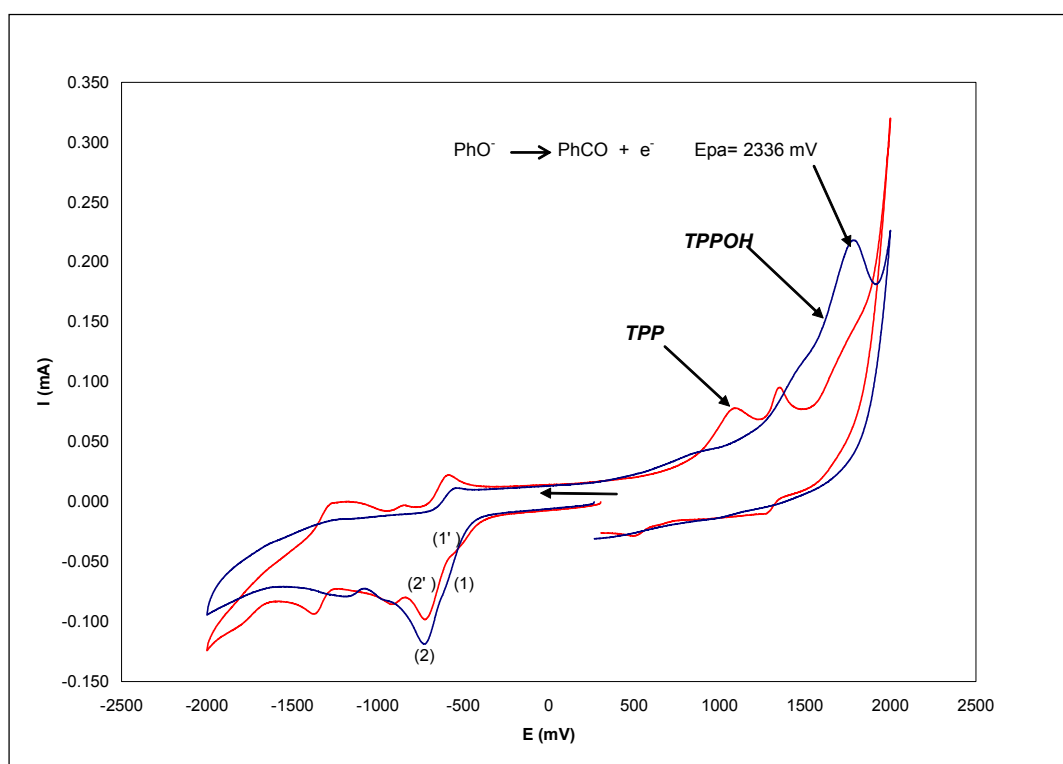


Figura 32. Voltamperogramas cíclicos de TPP y TPPOH en DMF con PTBA 0.1M a 0.5 V/s (E vs Fc/Fc^+); sentido del barrido: ←

Como se aprecia en esta figura, la TPP presenta dos procesos de reducción en $E_{pc1} = -20$ mV y $E_{pc2} = -219$ mV y dos procesos de oxidación en $E_{pa1} = 1.636$ V y $E_{pa2} = 1.914$ V. Estos procesos están relacionados con los procesos redox del anillo porfirínico, puesto que la TPP (Figura 33) no contiene en su estructura química otros sustituyentes que puedan ser reducidos u oxidados, como en el caso de la TPPOH.

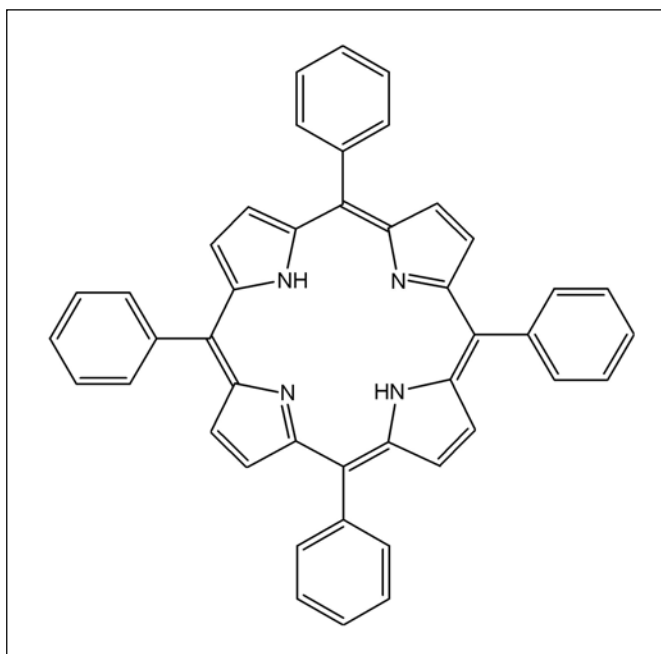


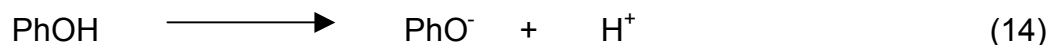
Figura 33. Estructura de la 5,10,15,20-tetrafenilporfirina (TPP)

Por lo tanto, los primeros dos procesos de reducción (1 y 2) que se observan en la TPPOH pueden atribuirse a los procesos de reducción que ocurren en el anillo porfirínico, de acuerdo con las siguientes ecuaciones:



En la Figura 32 también se puede observar, que a potenciales positivos, la TPPOH presenta un proceso de oxidación en $E_{pa} = 2.336 \text{ V}$, que no se presenta en la TPP y que debe estar asociado a los grupos fenólicos.

A barridos de potencial negativos, es probable que la reducción de cada hidroxilo conlleve a la formación del ion fenóxido, por pérdida de un protón, como se muestra en la ecuación 14.



Este proceso es de poca facilidad cinética, ya que casi no se aprecia en el voltamperograma cíclico de la TPPOH (Figura 32). Sin embargo, a barridos de potencial positivos, los iones O^- de los fenóxidos pueden oxidarse y formar quinonas. Este proceso, probablemente es el que se observa en el voltamperograma cíclico de la TPPOH en $E_{pa} = 2.336 \text{ V}$



En la Figura 34 se muestran los voltamperogramas cíclicos iniciados en la dirección positiva de ambas porfirinas en DMF que contiene PTBA a 0.5V/s.

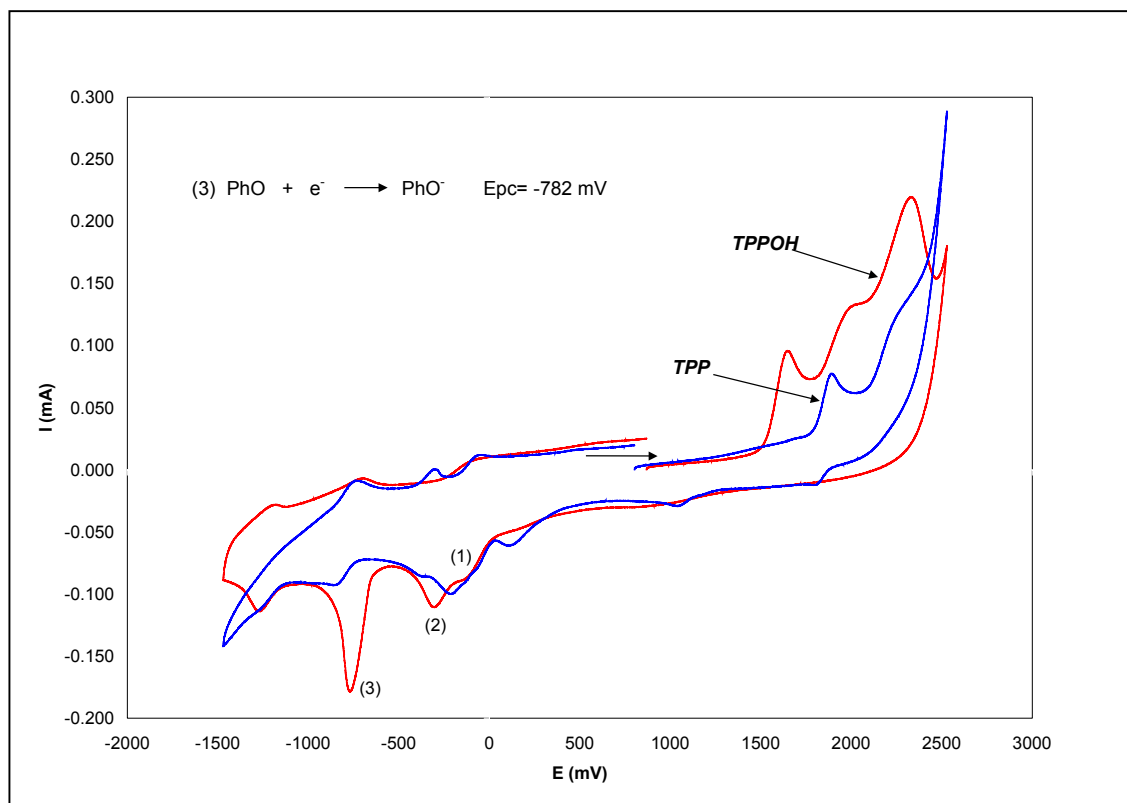


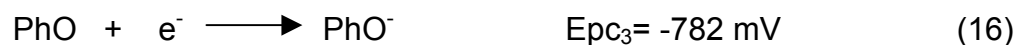
Figura 34. Voltamperogramas cíclicos de TPP y TPPOH en DMF con PTBA 0.1M a 0.5 V/s (E vs Fc/Fc^+); sentido del barrido: \rightarrow

En este gráfico se puede observar que la TPPOH presenta tres procesos de oxidación y tres procesos de reducción. Del análisis anterior, se puede inferir que los primeros dos procesos observados a barridos de potencial positivos, corresponden a la oxidación del anillo porfirínico de la TPPOH para dar lugar al radical π catión [31-33]. Estos dos procesos también se presentan en la TPP a barridos de potencial positivos.

El tercer proceso de oxidación, el cual no se observa en la TPP, corresponde a la electrooxidación de los grupos OH de los fenoles que dan lugar a grupos carbonilos [70].

A barridos de potencial negativos y después del barrido en la dirección positiva, la TPPOH presenta tres procesos de reducción a $E_{pc_1} = -141$ mV, $E_{pc_2} = -331$ mV y $E_{pc_3} = -782$ mV.

Este último proceso de reducción no se presenta para el caso de la TTP y puede ser atribuido a la reducción de los carbonilos de los sustituyentes fenólicos, electrogenerados al barrer el potencial al inicio en la dirección positiva, de acuerdo con la siguiente ecuación:



Para confirmar que los dos primeros procesos de reducción de la TPPOH están relacionados con la formación del radical dianión porfirínico, se procedió a realizar el barrido en el sentido positivo, desde el potencial de circuito abierto hasta un potencial, justamente después de la aparición de cada uno de los picos de oxidación. En la Figura 35 se ilustran los resultados de este estudio.

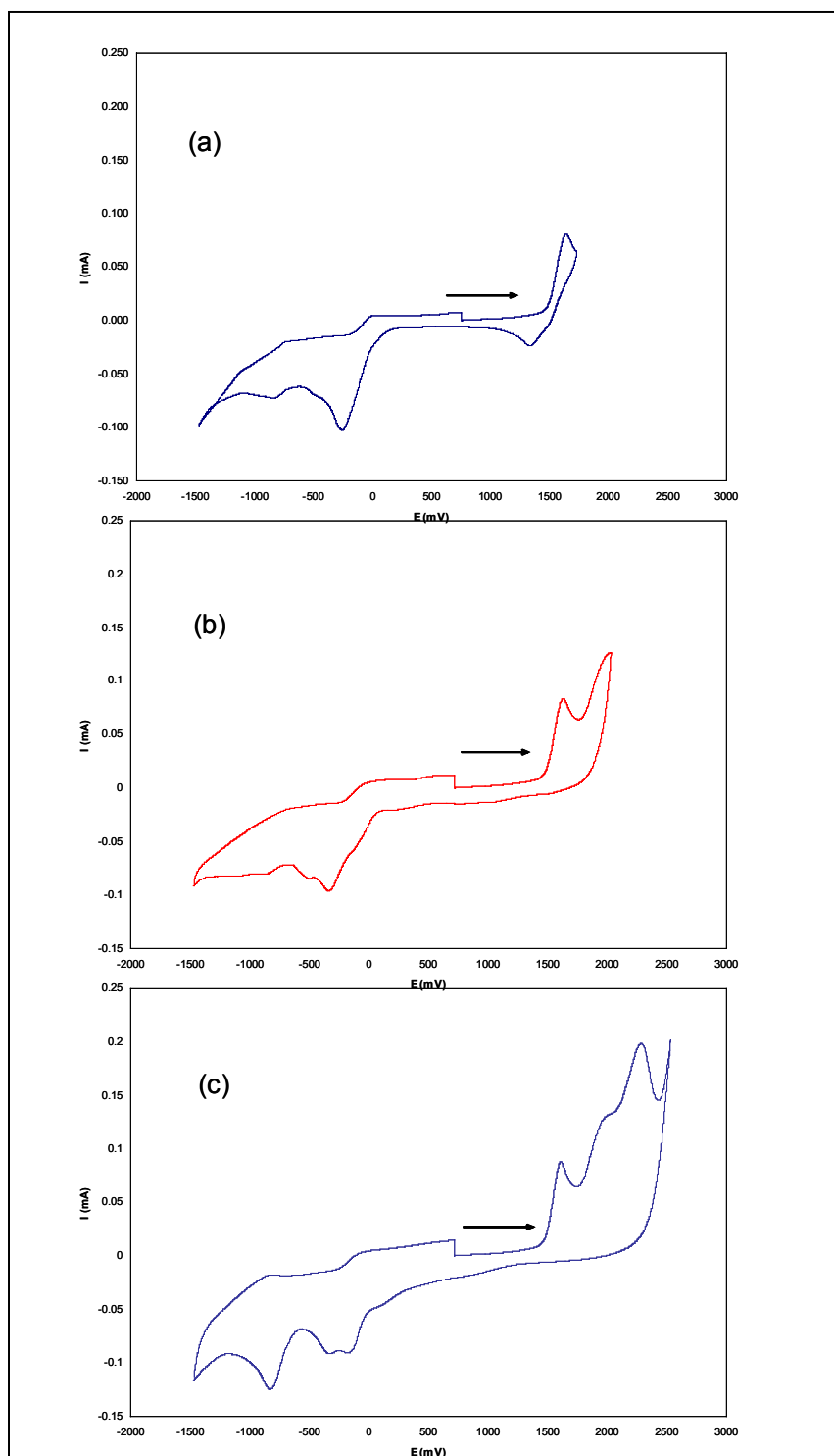


Figura 35. Voltamperogramas cíclicos de TPPOH en DMF con PTBA 0.1M a 0.5V/s (E vs Fc/Fc^+). Potencial de inversión: a) 1.729 V, b) 2.029 V y c) 2.529 V. Sentido del barrido: \longrightarrow

Como se puede ver en a), cuando el barrido se hace hasta obtener el primer pico y luego en b), después de la formación del segundo, el proceso de reducción con $E_{pc3} = -782$ mV no aparece. Por lo tanto, se puede afirmar que los dos primeros procesos de reducción corresponden a la generación del radical dianión porfirínico por transferencia de dos electrones, mientras que el tercer proceso está relacionado con la reducción de la forma oxidada de los sustituyentes fenólicos.

Del análisis de estos datos se puede inferir que se puede electrogenerar el radical dianión $(TPPOH)^{2-}$ a valores de potenciales ligeramente más negativos que el potencial de pico correspondiente a -222 mV, y esperar que tenga lugar la reacción con los iones metálicos con carga positiva electrogenerados por el ánodo sacrificial de Ni, para obtener la metaloporfirina de interés.

Este mismo comportamiento electroquímico se observó en el resto de los sistemas (Ver Apéndice D).

Para precisar el valor del potencial adecuado para la electrosíntesis, se realizó la voltamperometría lineal de reducción de la TPPOH en los diferentes sistemas. En la Tabla XIV se resumen los potenciales de formación del radical dianión $(TPPOH)^{2-}$ encontrados en las diferentes condiciones y los valores de potencial que se aplicaron para la electrosíntesis de metaloporfirinas de Ni en los sistemas seleccionados.

TABLA XIV

**E_{pc} DE FORMACIÓN DE (TPPOH)²⁻ y E APLICADOS PARA LA ELECTROSÍNTESIS DE METALOPORFIRINAS DE Ni;
E vs Fc/Fc⁺ (mV)**

<i>Disolvente</i>	<i>Electrolito soporte</i>	<i>E_{pc} (mV)</i>	<i>E aplicado (mV)</i>
<i>DMF</i>	<i>PTBA</i>	<i>-222</i>	<i>-235</i>
	<i>HFTBA</i>	<i>-73</i>	<i>-123</i>
<i>MeOH</i>	<i>PTBA</i>	<i>-46</i>	<i>-96</i>
	<i>HFTBA</i>	<i>-47</i>	<i>-97</i>

De acuerdo con estos resultados, la formación del radical (TPPOH)²⁻, es termodinámicamente más favorable en MeOH y en este medio es prácticamente independiente de la naturaleza del electrolito soporte, ya que requiere de valores de potencial menos negativos que en DMF y no se afecta con el electrolito.

El efecto del metanol pudiera explicarse por tratarse de un disolvente donador de protones. Cuando el disolvente es prótico, como el metanol, el radical anión de la TPPOH formado, originado inicialmente en el primer pico de reducción, se protonará rápidamente en la escala del tiempo del experimento, dando lugar a un radical anión neutro que es más fácil de reducir. Por otra parte, en dimetilformamida, disolvente aprótico, el radical anión inicialmente

formado no se protonará en la misma escala de tiempo y difundirá al seno de la disolución, para experimentar una segunda reducción con menor facilidad cinética. Este efecto de los disolventes donadores de protones, a diferencia de los apróticos, en la reducción de analitos de naturaleza orgánica, se ha reportado en [71].

3.2.2 Electrosíntesis

La electrosíntesis de metaloporfirinas de Ni se llevó a cabo en celda no dividida y a potencial constante, de acuerdo con los resultados de la voltamperometría cíclica (Ver Tabla XIV). Los experimentos fueron desarrollados en condiciones silentes y en presencia de una onda ultrasónica de 20 kHz y 20% de amplitud.

Durante el proceso de electrólisis, la coloración de la disolución cambió de púrpura a rojo intenso en todos los casos. El seguimiento de la reacción por espectroscopia UV-Visible *in situ*, demostró la formación de la metaloporfirina (desaparición de las bandas Q y aparición de la banda β). Los productos aislados del medio de reacción fueron sólidos de color rojo marrón.

3.2.1.1 Análisis y caracterización de los productos de electrosíntesis.

3.2.2.1.1 Espectroscopia UV-Visible. En la Figura 36 se muestra los espectros UV-Visible de los productos de electrosíntesis en DMF que contiene PTBA obtenidos en condiciones silentes y en presencia del US.

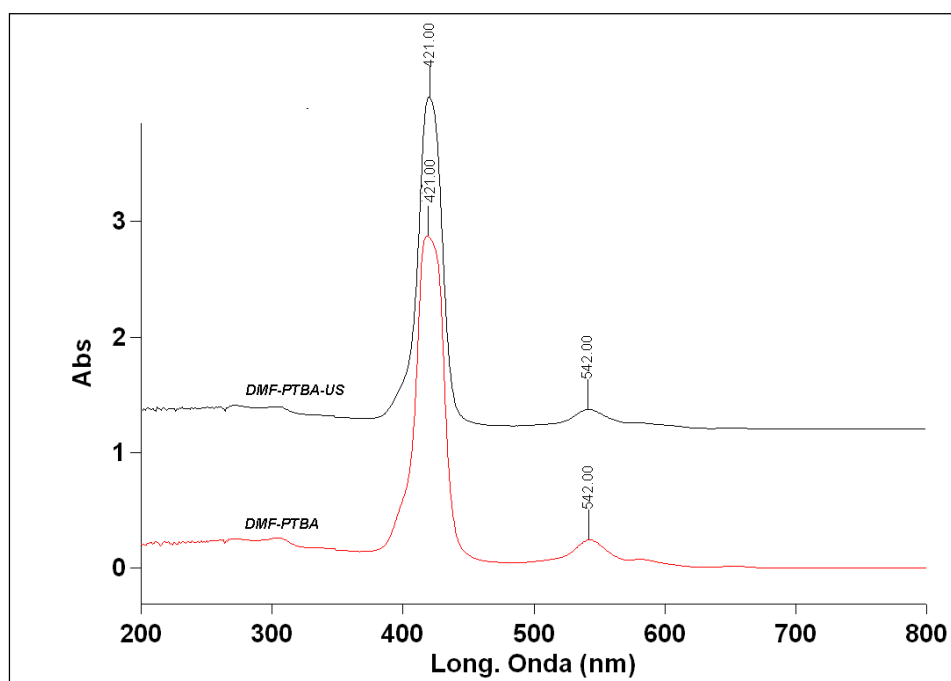


Figura 36. Espectros UV-Visible de los productos de electrosíntesis en DMF que contiene PTBA 0.1M

Ambos productos presentan el mismo espectro de absorción que Ni-TPPOH patrón: una banda intensa -la banda Soret- y una banda de absorción en el intervalo de longitudes de onda en que aparecen las bandas Q de la porfirina de base libre-Banda β -. Este hecho evidencia la probable inserción

del Ni en la cavidad de la porfirina. Este mismo comportamiento se observa en los productos de electrosíntesis obtenidos en DMF en presencia de HFTBA como electrolito soporte tanto en condiciones silentes como en presencia del US (Figura 37). Sin embargo, existe un ligero corrimiento batocrómico en la longitud de onda de absorción de la banda β de los productos con respecto a la del patrón (Ver Figura 38). Este mismo comportamiento se presenta en los productos obtenidos en MeOH con ambos electrolitos soporte (Ver Apéndice B).

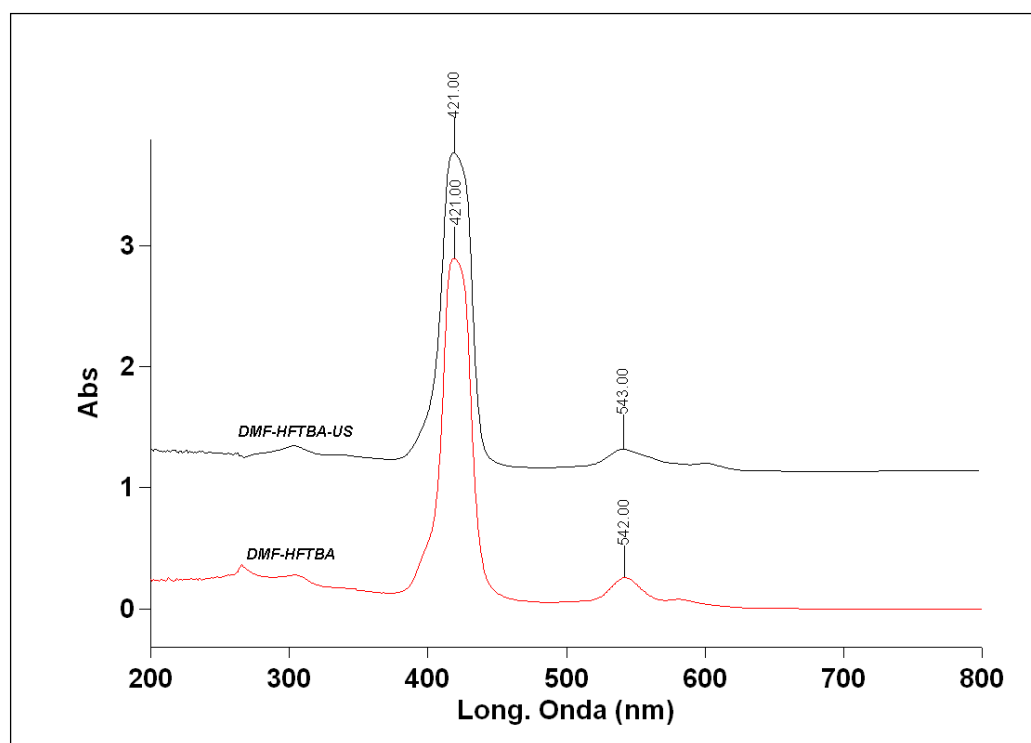


Figura 37. Espectros UV-Visible de los productos de electrosíntesis en DMF con HFTBA 0.1M

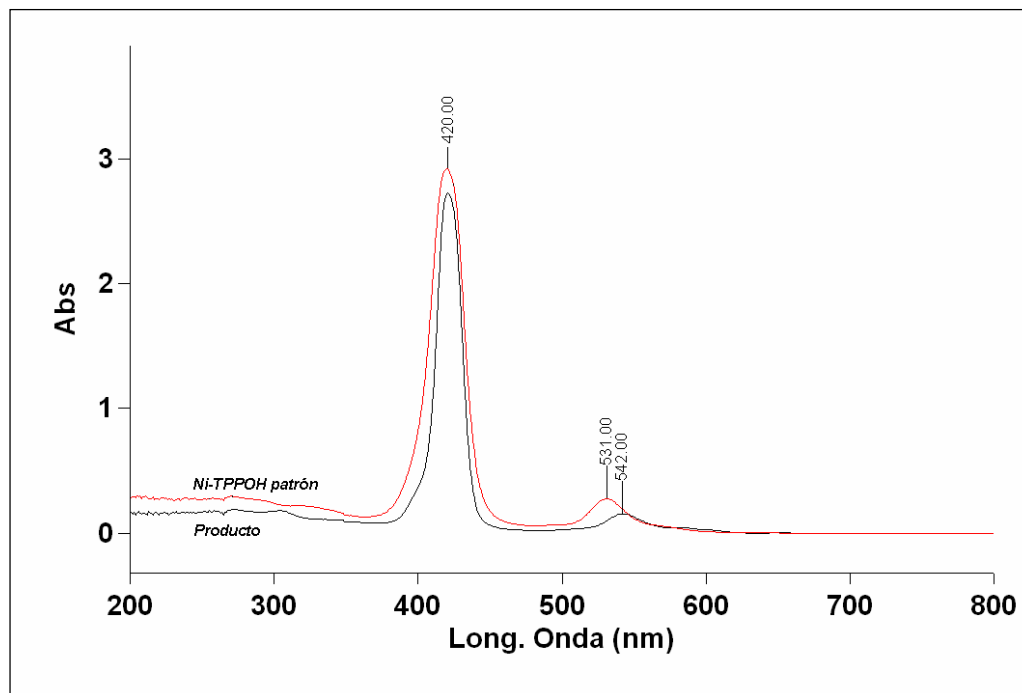


Figura 38. Espectros UV-Visible de uno de productos de electrosíntesis en DMF-PTBA y de Ni-TPPOH patrón

Las posibles causas que motivan este desplazamiento no están del todo aclaradas. Sin embargo, se puede constatar que la imposición del campo eléctrico para la metalación de la porfirina, causa este desplazamiento, ya que este efecto no se observa en los productos obtenidos por vía química.

No obstante, los resultados indican la metalación de TPPOH con Ni y la obtención del mismo producto en condiciones silentes y en presencia del US, independientemente del tipo de electrolito soporte utilizado para la electrosíntesis.

3.2.2.1.2 Espectroscopia de infrarrojo. La Figura 39 muestra los espectros IR de los productos de electrosíntesis en DMF que contiene PTBA en ausencia y en presencia del US comparados contra Ni-TPPOH patrón.

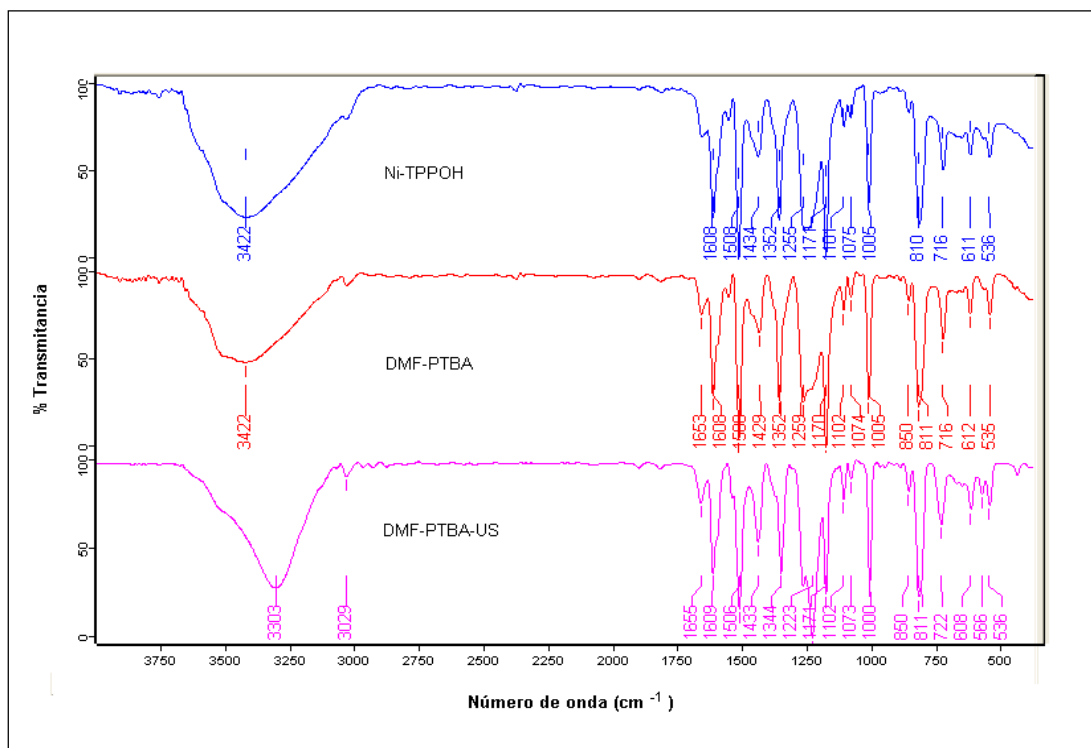


Figura 39. Espectros IR de los productos de electrosíntesis en DMF con PTBA 0.1M y de Ni-TPPOH patrón

En los espectros se pueden apreciar las absorciones de tensión características de los enlaces O-H (de 3200 a 3500 cm^{-1}), que evidencian que el Ni se coordinó en la cavidad de la porfirina y no con los grupos hidroxilos de los sustituyentes fenólicos, como se reporta en [42]. Asimismo, se puede observar que las absorciones de las vibraciones de los enlaces C-N del patrón y de los

productos de electrosíntesis se encuentran ligeramente desplazadas a frecuencias mayores en relación con las de la porfirina de base libre (de 968 a 1001 cm^{-1}), debido a cambios en la constante de fuerza de los enlaces C-N por la coordinación del ion metálico. En la Tabla XV se reportan los datos espectrales IR de los productos de electrosíntesis en DMF que contiene PTBA como electrolito soporte.

TABLA XV

DATOS DE FTIR DE LOS PRODUCTOS DE ELECTROSÍNTESIS EN DMF QUE CONTIENE PTBA

Vibración (cm^{-1})	Patrón	DMF-PTBA	
		Sin US	Con US
<i>O-H</i>	3422	3422	3303
<i>C=C</i>	1606	1607	1609
<i>C=N</i>	1170	1170	1170
<i>C-N</i>	1005	1001	1000

En el espectro IR del producto de electrosíntesis en DMF-PTBA con sonificación (Figura 39), los valores de las frecuencias de absorción de las vibraciones de los enlaces C=C, C=N y C-N corresponden con los de Ni-TPPOH patrón. Sin embargo, existe una diferencia notable en la frecuencia de las tensiones de los enlaces O-H entre el patrón comercial (3422 cm^{-1}) y el

producto de electrosíntesis con sonificación (3303 cm^{-1}). Esta diferencia también se presenta en los productos de electrosíntesis en DMF que contiene HFTBA en condiciones silentes y con sonificación (Figura 40). La causa de esta diferencia, pudiera ser atribuida al grado de pureza que presentan los productos.

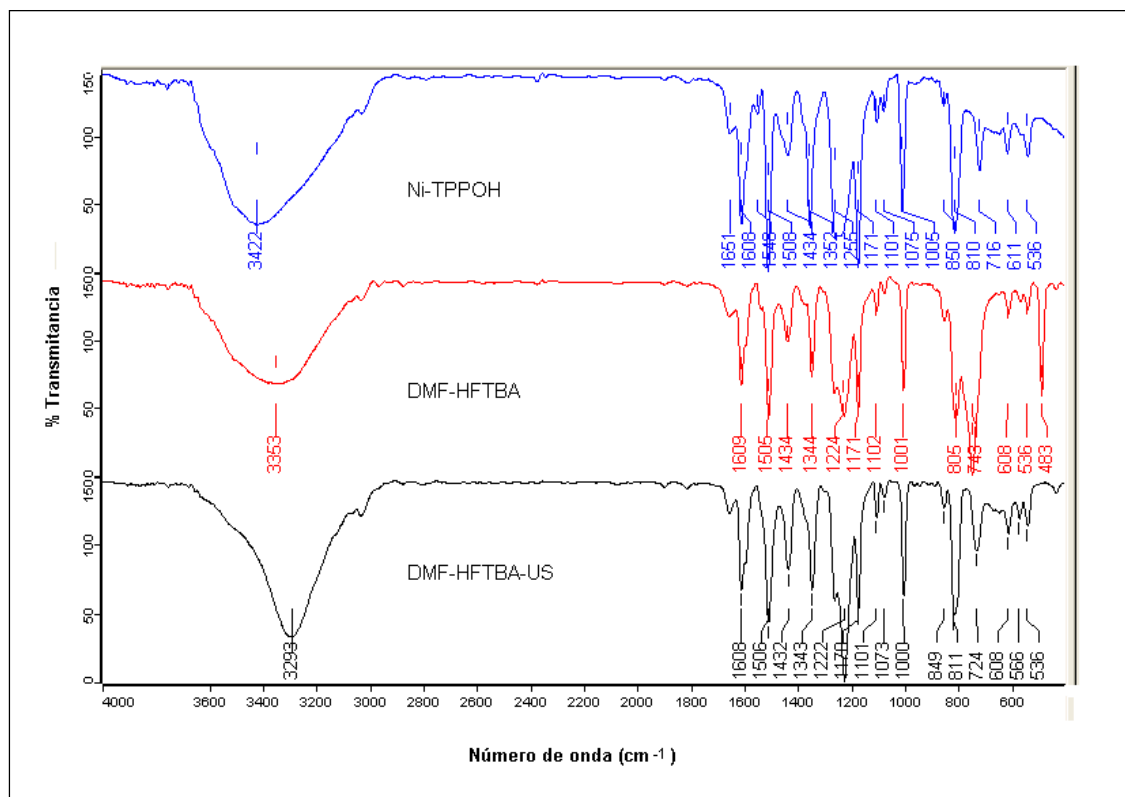


Figura 40. Espectros IR de los productos de electrosíntesis en DMF con HFTBA 0.1M y de Ni-TPPOH patrón

La Figura 41 muestra los espectros de los productos de electrosíntesis obtenidos en MeOH y PTBA como electrolito soporte.

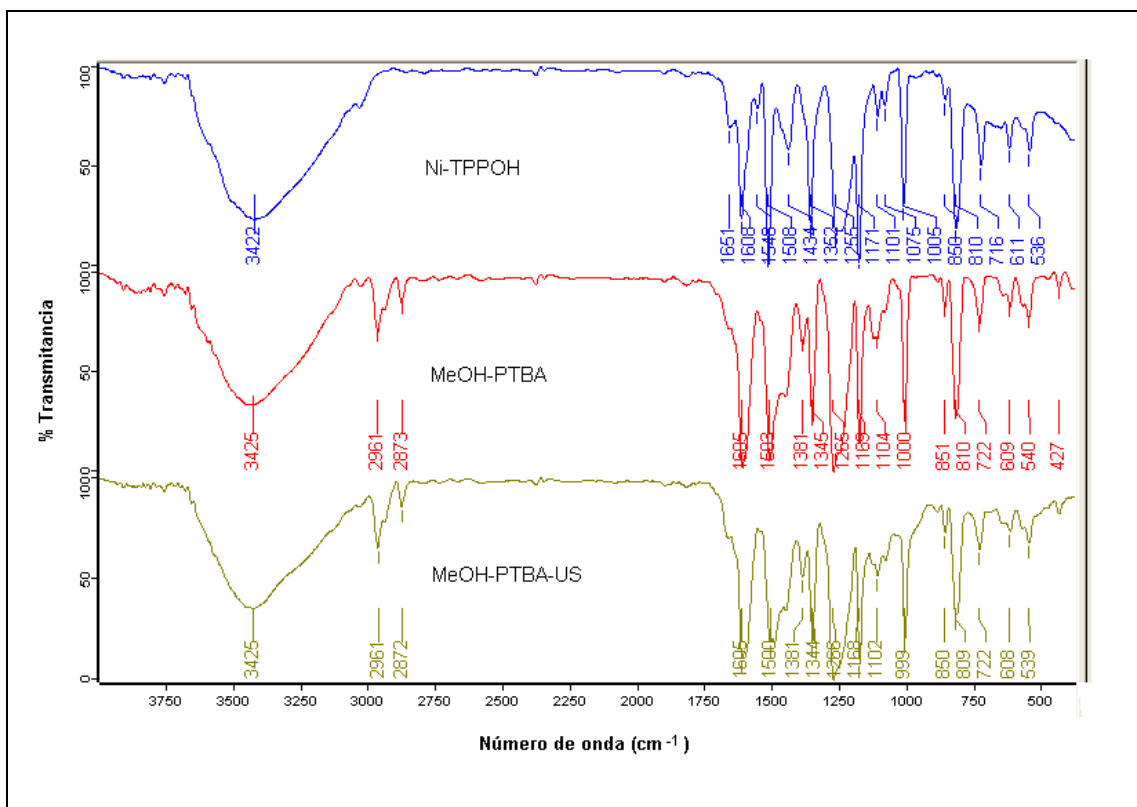


Figura 41. Espectros IR de los productos de electrosíntesis en MeOH con PTBA 0.1M y de Ni-TPPOH patrón

Como se puede apreciar en condiciones silentes, existe una alta correspondencia entre el espectro del patrón comercial y los de los productos de electrosíntesis obtenidos en MeOH y PTBA, tanto en condiciones silentes como en presencia del US. Estos resultados indican que el tipo de disolvente utilizado en la electrosíntesis de las metaloporfirinas de Ni cuando se trabaja con PTBA como electrolito soporte, así como la asistencia de la onda ultrasónica de 20kHz al proceso de electrólisis, no modifica, o afecta, el mecanismo de metalación de la porfirina.

Este no es el caso de los espectros de los productos obtenidos en MeOH y HFTBA como electrolito soporte (Figura 42), donde se puede apreciar la presencia de un pico adicional agudo situado a 3500cm^{-1} , tanto en los espectros obtenidos en condiciones silentes como en presencia del US.

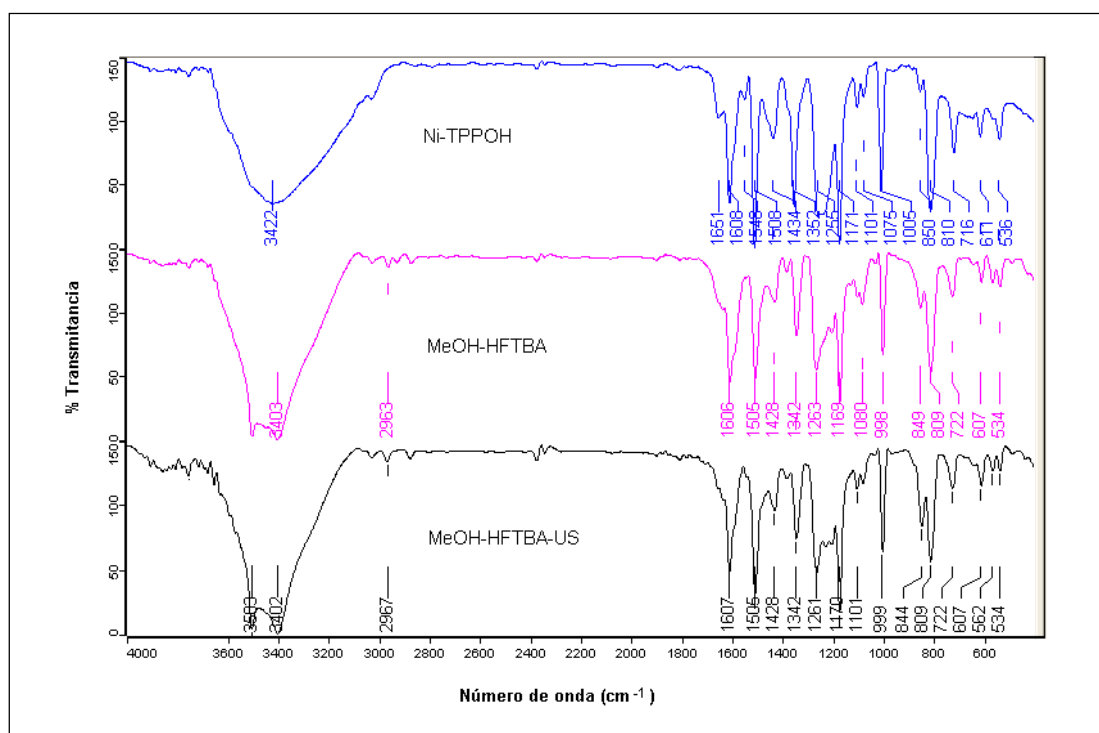


Figura 42. Espectros IR de los productos de electrosíntesis en MeOH con HFTBA 0.1M y de Ni-TPPOH patrón

La presencia de dos bandas de absorción entre 4000 y 3200cm^{-1} en los espectros de los productos pudieran indicar la presencia de grupos OH sin asociación [72].

3.2.2.1.3 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear. En la Figura 43 se puede ver el espectro de ^1H RMN del producto de electrosíntesis sin ultrasonido en el sistema DMF-PTBA. En el espectro se pueden apreciar la ausencia de la señal de los protones correspondientes a los grupos NH del anillo de la porfirina de base libre (los cuales aparecen a δ de 12.147ppm), así como las señales de los protones correspondientes a los O-H de los grupos fenólicos de TPPOH que aparecen a δ de 9.867ppm, los hidrógenos β pirrólicos de la porfirina que aparecen a δ de 8.812ppm, los protones *orto* y *meta* fenólicos que aparecen a δ de 7.948 y 7.181ppm, respectivamente.

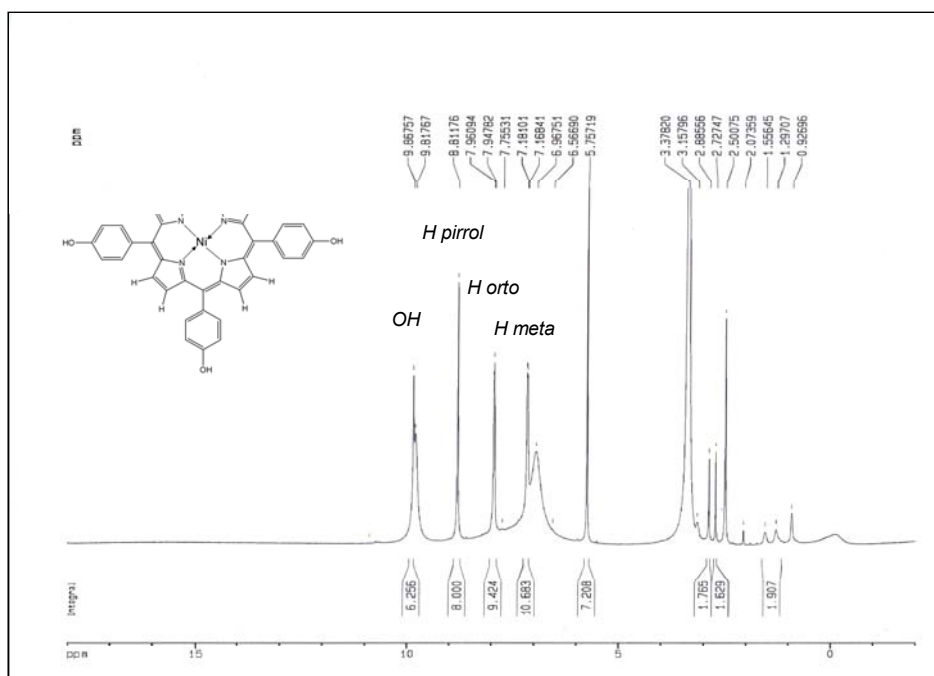


Figura 43. Espectro de ^1H RMN (400 MHz) en $\text{DMSO}-d_6$ del producto de electrosíntesis en DMF-PTBA sin sonificación

La suma de la integración de las señales de los protones da un total de 33 protones y no de 28, valor que corresponde al número de protones presentes en la metaloporfirina de Ni esperada.

En el espectro de la Figura 43, se puede ver un pico ancho ubicado a δ de 6.567ppm prácticamente solapado con las señales correspondientes a los protones meta fenólicos de la porfirina. El espectro de intercambio de Deuterio, indica que esta señal corresponde a restos de agua (probablemente del disolvente), lo cual justifica el incremento en el número de protones en el resultado de la integración. Asimismo, se pueden apreciar a campos altos, protones de carbonos alifáticos (de metilos y metilenos) que indican la presencia de restos del electrolito soporte en el producto, así como señales de protones residuales de cloruro de metileno a δ de 5.757ppm. El producto de electrosíntesis obtenido en DMF con sonificación presenta el mismo espectro, así como los productos obtenidos en DMF en presencia de HFTBA (Ver Apéndice B).

En la Tabla XVI se reportan los datos espectrales de ^1H RMN de los productos de electrosíntesis obtenidos en DMF.

TABLA XVI
DATOS DE ¹H RMN DE LOS PRODUCTOS DE ELECTROSÍNTESIS
EN DMF

Señal	PTBA	PTBA-US	HFTBA- US
NH	---	---	---
OH	9.867	9.872	9.873
H pirrol	8.812	8.818	8.819
H orto	7.961	7.954	7.956
H meta	7.181	7.183	7.179

La ausencia de las señales de los protones de los grupos NH de la porfirina en los espectros de los productos, indican la metalación de la TPPOH. Por otra parte, la alta similitud entre los espectros, sugiere la obtención del mismo producto.

. Estos resultados indican que la aplicación de una onda ultrasónica al proceso de electrólisis y el cambio de electrolito soporte, no conducen a cambios estructurales en los productos obtenidos.

La Figura 44 muestra el espectro de ¹H RMN de los productos de electrosíntesis obtenidos en MeOH y HFTBA como electrolitos soporte.

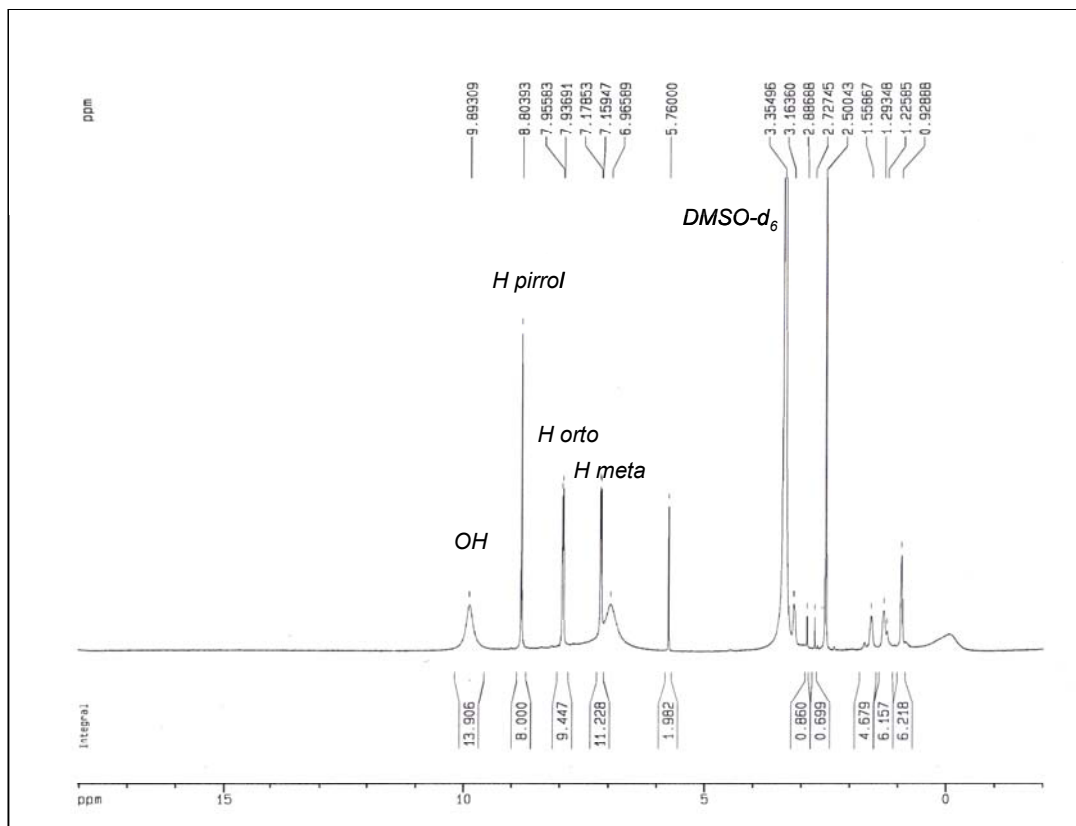


Figura 44. Espectro de ^1H RMN (400 MHz) en $\text{DMSO-}d_6$ de los productos de electrosíntesis obtenidos en MeOH y HFTBA

Se puede observar que el producto presenta el mismo espectro que los productos obtenidos en DMF. Este resultado y los obtenidos de la caracterización espectroscópica por UV-Visible, sugieren la obtención del mismo compuesto. Por lo tanto, el tipo de disolvente utilizado para la obtención de Ni-TPPOH por electrosíntesis no interviene en el mecanismo de formación de las metaloporfirinas.

Para corroborar que la aplicación de la onda ultrasónica de 20 kHz no modifica la estructura de los productos sintetizados por vía electroquímica, se corrieron los espectros de ^{13}C RMN y de heterocorrelación HMQC- ^{13}C de los productos obtenidos en DMF-PTBA con sonicación.

En la Figura 45 se puede ver el espectro de ^{13}C RMN del producto de electrosíntesis obtenido en DMF y PTBA con US.

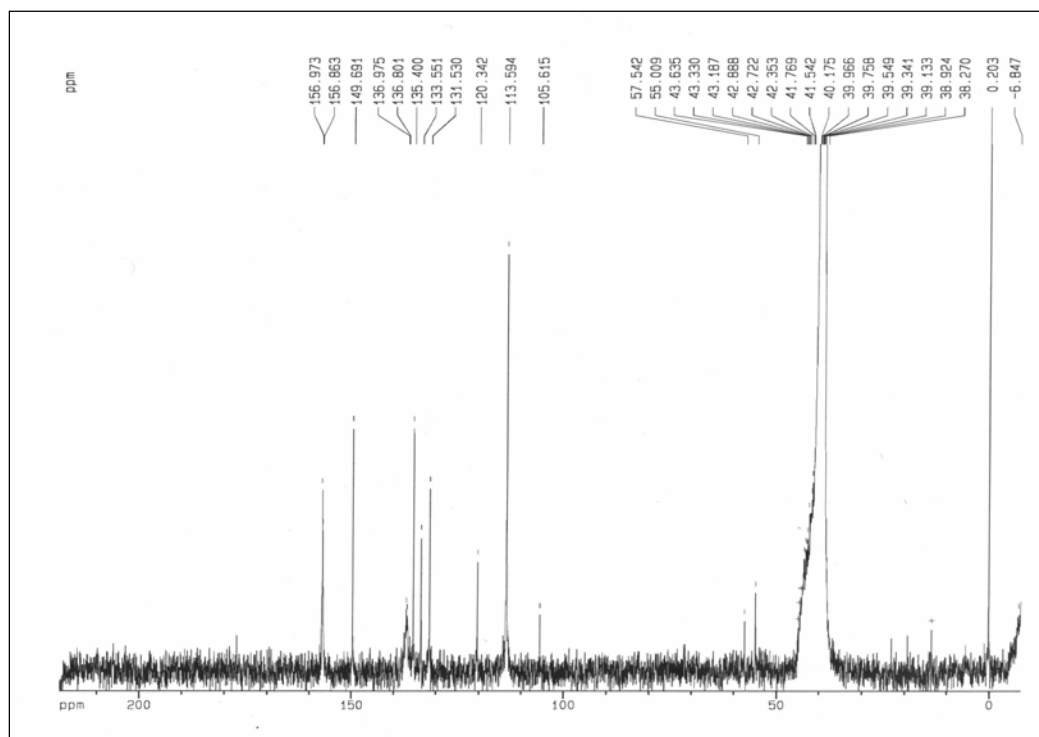


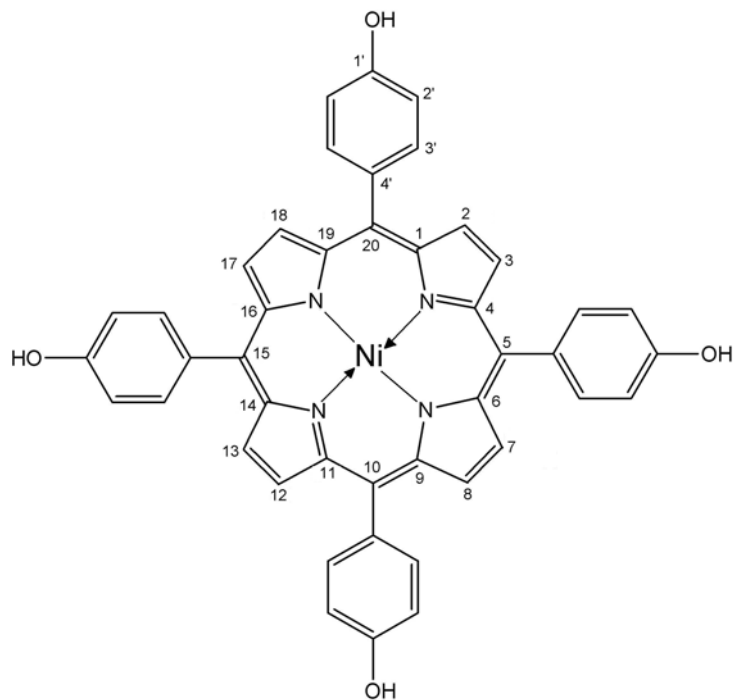
Figura 45. Espectro de ^{13}C RMN (400 MHz) en $\text{MeOH-}d_4$ del producto de electrosíntesis obtenido en DMF y PTBA con sonicación

A campos bajos se pueden observar las señales de los carbonos que conforman la estructura de la porfirina (a δ superiores de 100 ppm), mientras que a campos altos se pueden apreciar las señales de los carbonos correspondientes al disolvente (MeOH) y a restos del electrolito soporte utilizado para la electrosíntesis.

La estructura de la metaloporfirina Ni-TPPOH posee 7 tipos de átomos de carbono. La asignación de las señales se muestra en la Tabla XVII.

TABLA XVII
ASIGNACIÓN DE LAS SEÑALES DEL ESPECTRO DE ^{13}C RMN DE Ni-TPPOH

<i>Asignación</i>	<i>Carbono</i>
C α -pirrol	1,4,6,9,11,14,16,19
C β -pirrol	2,3,7,8,12,13,17,18
C <i>meso</i>	5,10,15,20
C-OH	1'
C <i>ar-orto</i>	2'
C <i>ar-meta</i>	3'
C-Ar	4'



En el espectro de heterocorrelación a un enlace de HMQC- ^{13}C (Figuras 46 y 47) se pueden identificar los átomos de carbono unidos a hidrógeno (CH), esto es, los carbonos arilo de las posiciones *orto* y *meta* de los fenoles, los cuales aparecen a δ de 135 y 113 ppm, respectivamente, y los átomos de los carbonos de las posiciones β -pirrónicas del anillo porfirínico con δ de 131 ppm.

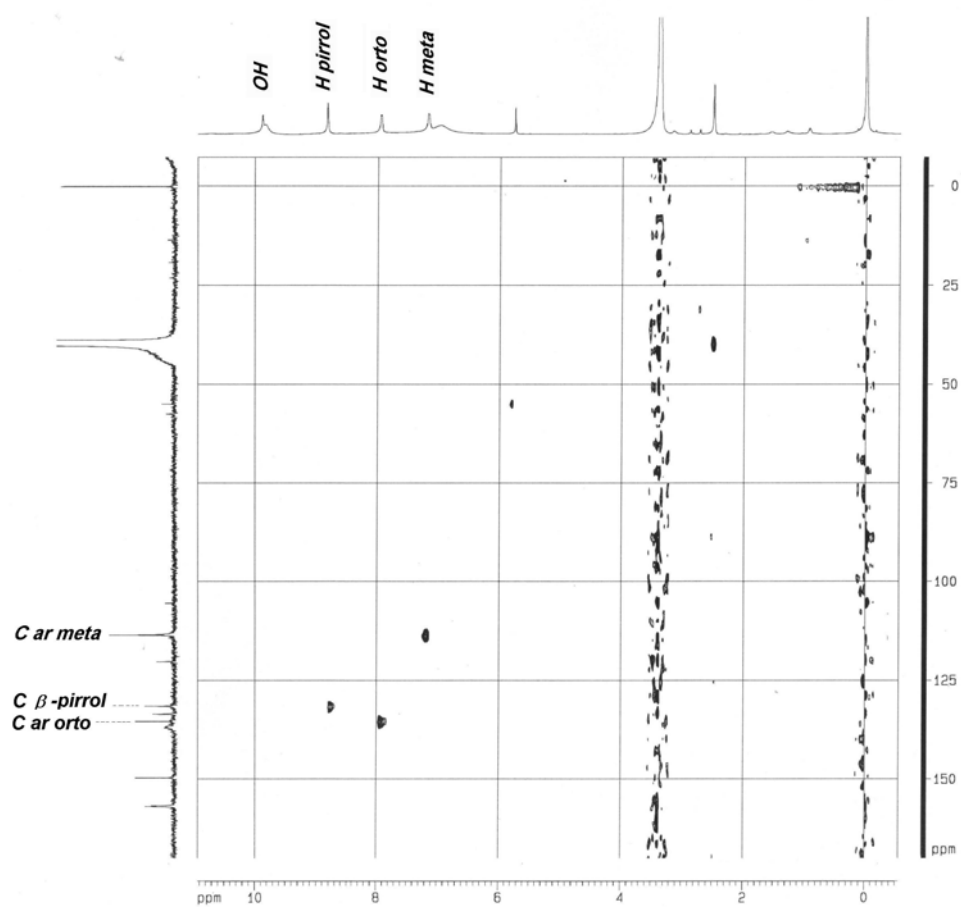


Figura 46. Espectro de heterocorrelación HMQC-¹³C (400 MHz) en DMSO-*d*₆ del producto de electrosíntesis obtenido en DMF y PTBA con sonicación

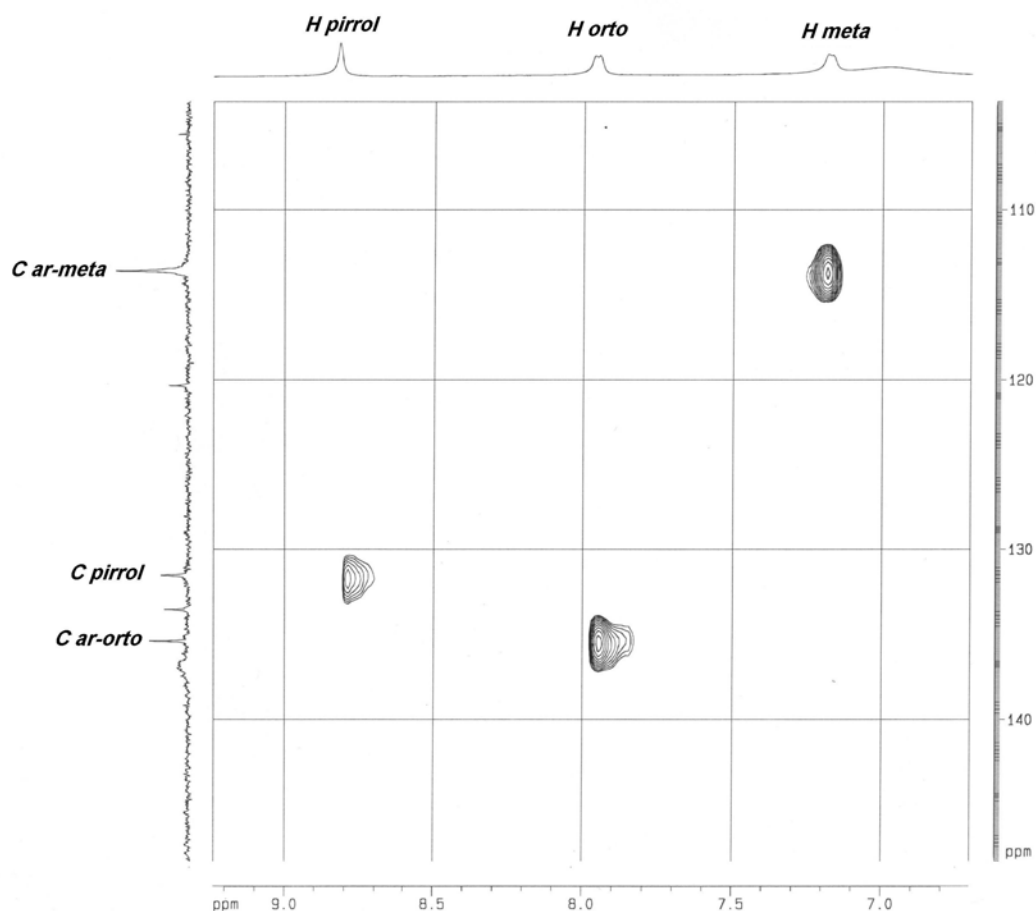


Figura 47. Sección de las correlaciones ^{13}C - ^1H en $\text{DMSO-}d_6$ del espectro de HMQC (400 MHz) del producto de electrosíntesis en DMF y PTBA con sonificación

Las señales que aparecen a δ de 157ppm corresponden a los átomos de carbonos unidos a los grupos OH, los cuales se espera que aparezcan a campos bajos, ya que se encuentran altamente desprotegidos y afectados por la electronegatividad de los oxígenos; mientras que las señales que aparecen a δ de 149 ppm corresponden con las reportadas en la literatura para átomos de carbono de las posiciones meso del anillo porfirínico [73]. Las señales de los

átomos de carbonos unidos al anillo porfirínico aparecen a δ de 120 ppm, valor que corresponde con lo reportado en la literatura para átomos de carbono de compuestos aromáticos [72]. En la Figura 48 se muestra la sección del espectro de ^{13}C RMN donde aparecen las señales correspondientes a la estructura del producto de electrosíntesis en DMF-PTBA con sonificación, así como la asignación de las señales.

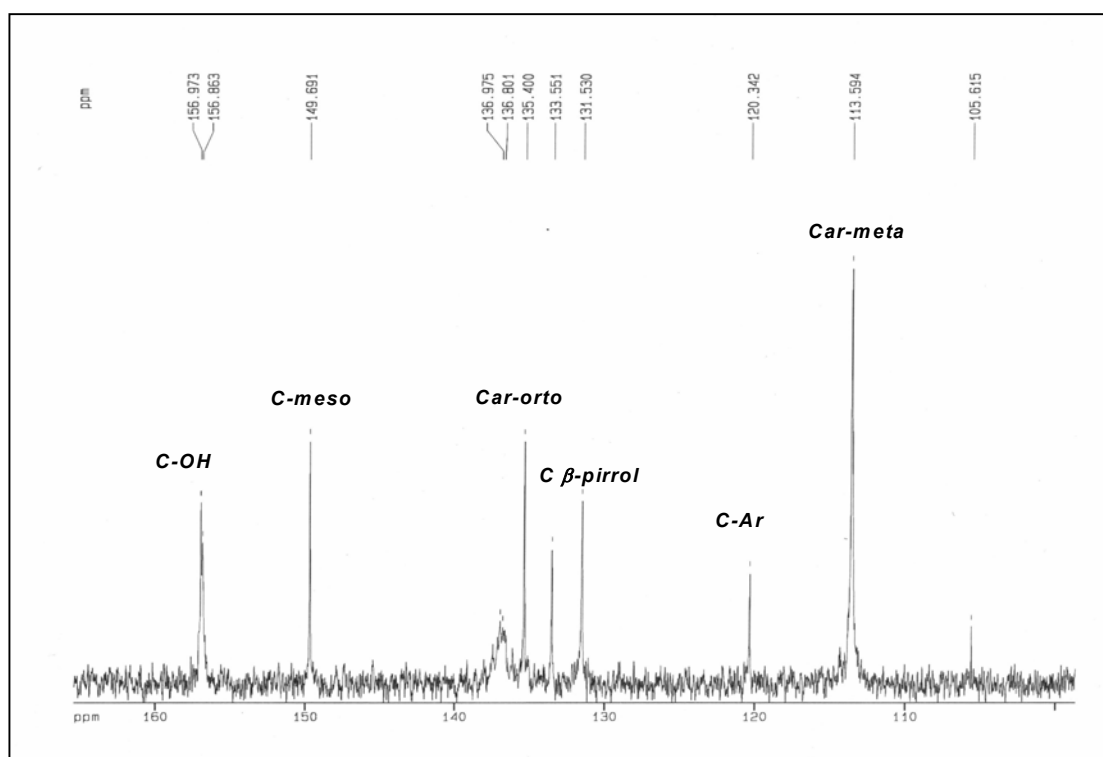


Figura 48. Sección del espectro de ^{13}C RMN (400 MHz) en $\text{MeOH-}d_4$ del producto de electrosíntesis en DMF-PTBA con sonificación

Los resultados indican la obtención de la metaloporfirina de Ni esperada y confirman que el proceso de electrosíntesis asistido por ultrasonido no modifica el mecanismo de formación de la metaloporfirina.

Los espectros de ^1H RMN, evidencian la presencia de restos de electrolito soporte en los productos obtenidos por esta vía sintética.

3.2.2.1.4 Determinación cuantitativa de Ni. La Tabla XVIII muestra los resultados del análisis espectrométrico por Absorción Atómica de los productos obtenidos en condiciones silentes y de los asistidos por ultrasonido.

TABLA XVIII
ANÁLISIS ESPECTROMÉTRICO DE LOS PRODUCTOS DE ELECTROSÍNTESIS (Ni)

Producto	Condiciones silentes		Asistida por ultrasonido	
	% Ni	Relación M:L	% Ni	Relación M:L
<i>DMF-PTBA</i>	7.93	1:1	8.20	1:1
<i>DMF-HFTBA</i>	7.74	1:1	7.81	1:1
<i>MeOH-PTBA</i>	5.96	1:1	5.76	1:1
<i>MeOH-HFTBA</i>	5.76	1:1	6.76	1:1

Los resultados indican la presencia de Ni en los productos obtenidos en ambos disolventes y electrolitos soporte, tanto en condiciones silentes como en

presencia del US. El contenido de níquel en los productos sugiere una relación metal:ligante de 1:1, de acuerdo con el cálculo numérico según el factor gravimétrico, dado por la ecuación 11. Este resultado indica la coordinación de un átomo de Ni con la porfirina de base libre.

3.2.2.1.5 Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución. La Figura 49 muestra uno de los cromatogramas de los productos obtenidos por vía electroquímica. El pico intenso que aparece a un tiempo de retención de 4.915 min corresponde a la metaloporfirina de interés.

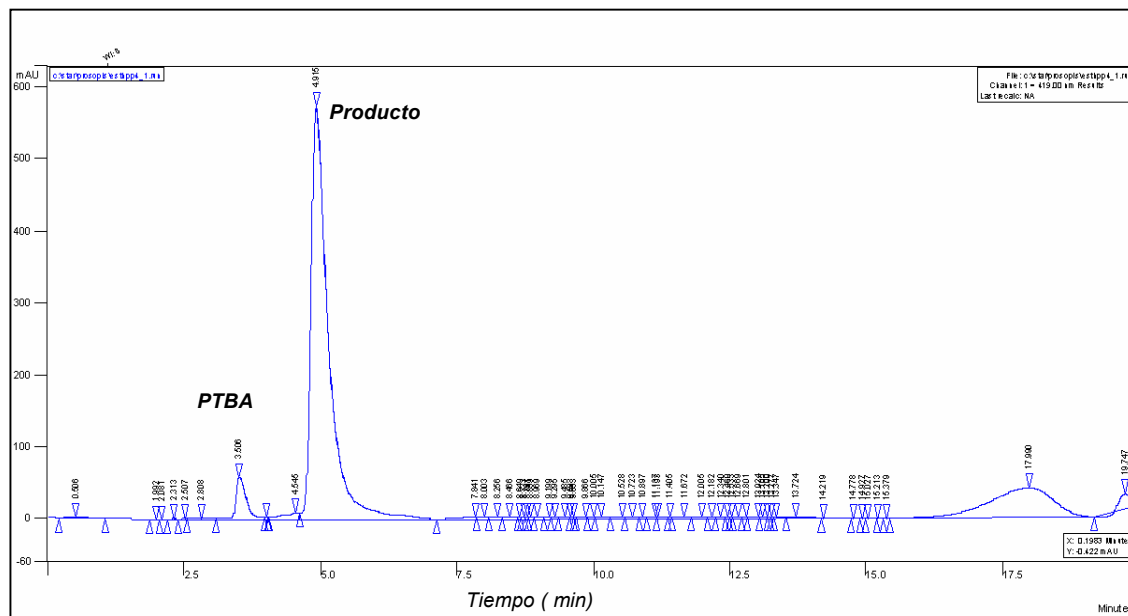


Figura 49. Cromatograma de los productos de electrosíntesis (Ni)

En el cromatograma de la Figura 49, también se puede apreciar un pico pequeño a un tiempo de retención a 3.506 min, el cual corresponde al electrolito soporte utilizado para el proceso de electrólisis, presente en el producto obtenido como principal impureza. Los resultados de la determinación de la pureza por HPLC de los productos de electrosíntesis se reportan en la Tabla XIX.

TABLA XIX
RESULTADOS DE HPLC DE LAS METALOPORFIRINAS DE Ni OBTENIDAS
POR VÍA ELECTROQUÍMICA

<i>Electrosíntesis en DMF</i>			<i>Electrosíntesis en MeOH</i>		
<i>Experimento</i>	<i>Tiempo de retención (min)</i>	<i>Pureza (%)</i>	<i>Experimento</i>	<i>Tiempo de retención (min)</i>	<i>Pureza (%)</i>
<i>PTBA</i>	<i>4.92</i>	<i>70%</i>	<i>PTBA</i>	<i>4.91</i>	<i>55%</i>
<i>PTBA-US</i>	<i>4.84</i>	<i>64%</i>	<i>PTBA-US</i>	<i>4.97</i>	<i>63%</i>
<i>HFTBA</i>	<i>4.99</i>	<i>62%</i>	<i>HFTBA</i>	<i>4.8</i>	<i>35%</i>
<i>HFTBA-US</i>	<i>4.95</i>	<i>54%</i>	<i>HFTBA-US</i>	<i>4.81</i>	<i>61%</i>

Estos resultados muestran que los productos obtenidos en DMF son, en la mayoría de los casos, de mayor pureza que los obtenidos en MeOH, para un mismo electrolito soporte.

En la Tabla XX se reportan los tiempos de reacción, las eficiencias electrolíticas y los rendimientos químicos obtenidos para la electrosíntesis de las metaloporfirinas de Ni con TPPOH en los sistemas estudiados.

TABLA XX
TIEMPOS DE REACCIÓN, EFICIENCIAS ELECTROLÍTICAS Y RENDIMIENTOS QUÍMICOS PARA LA ELECTROSÍNTESIS DE METALOPORFIRINAS DE Ni

<i>Disolvente</i>	<i>Electrolito soporte</i>	<i>Asistencia US</i>	<i>Tiempo de reacción</i>	<i>Eficiencia electrolítica</i>	<i>Rendimiento químico</i>
<i>DMF</i>	<i>PTBA</i>	<i>Sin</i>	<i>2 h</i>	<i>82%</i>	<i>62 %</i>
		<i>Con</i>	<i>2 h</i>	<i>99%</i>	<i>68 %</i>
	<i>HFPTBA</i>	<i>Sin</i>	<i>4.5 h</i>	<i>82%</i>	<i>37 %</i>
		<i>Con</i>	<i>4.5 h</i>	<i>58 %</i>	<i>42 %</i>
<i>MeOH</i>	<i>PTBA</i>	<i>Sin</i>	<i>1.5 h</i>	<i>92%</i>	<i>70 %</i>
		<i>Con</i>	<i>0.5 h</i>	<i>95%</i>	<i>75%</i>
	<i>HFPTBA</i>	<i>Sin</i>	<i>0.5 h</i>	<i>95%</i>	<i>82%</i>
		<i>Con</i>	<i>0.25 h</i>	<i>90%</i>	<i>37%</i>

Los resultados muestran que los tiempos de reacción para la síntesis por vía electroquímica de las metaloporfirinas de Ni son menores en MeOH que en DMF, por lo que se puede decir que la metalación electroquímica con Ni de TPPOH es cinéticamente más favorable en disolventes próticos que apróticos.

Estos resultados coinciden con los obtenidos en el estudio electroquímico (Ver comentario anterior sobre efecto de disolventes próticos (Pág.103)).

Por otra parte, la aplicación de la onda ultrasónica favorece las eficiencias electrolíticas y los rendimientos químicos de los productos de electrosíntesis, tanto en DMF como en MeOH, cuando el proceso de electrólisis se lleva a cabo en presencia de PTBA como electrolito soporte.

Por el contrario, las eficiencias electrolíticas y los rendimientos químicos de los productos de electrosíntesis obtenidos en presencia de HFTBA como electrolito soporte, en ambos disolventes, son menores cuando el proceso de electrosíntesis se efectúa en presencia de una onda ultrasónica.

Esto permite concluir que la asistencia por una onda ultrasónica del proceso de electrosíntesis, favorece la eficiencia electrolítica del proceso de electrólisis, tanto en disolventes próticos como apróticos. Sin embargo, el tipo de electrolito soporte utilizado para la electrólisis puede revertir este efecto, lo cual debe ser motivo de profundización en investigaciones futuras.

Los resultados indican que la electrosíntesis de las metaloporfirinas de Ni es más completa en MeOH que en DMF para ambos electrolitos soporte. Asimismo, los rendimientos de los productos obtenidos por vía electroquímica fueron en su mayoría mayores que los obtenidos por la vía química. En el caso de los productos obtenidos en MeOH y HFTBA, el aislamiento de la metaloporfirina de Ni de la mezcla de reacción, fue particularmente difícil. Esto se ve reflejado en el rendimiento obtenido, el cual es bajo, comparado con el

resto de los productos. Esto es consecuencia de la obtención de productos de la electrosíntesis solubles en los disolventes seleccionados.

Los tiempos de reacción para la electrosíntesis de las metaloporfirinas de Ni en DMF y PTBA fueron iguales que los que se reportan en la literatura (2 h a reflujo) [27]. En el resto de los sistemas estudiados los tiempos de reacción fueron mucho menores. Sólo en el caso de DMF en HFTBA se consumieron 4.5 h.

En un proceso de electrólisis a potencial constante, las reacciones de oxidación o reducción electroquímica ocurren sobre la superficie del electrodo (proceso heterogéneo) [58,59]. De acuerdo con esto, la oxidación o reducción heterogénea sobre la superficie del electrodo tomará más tiempo que el correspondiente proceso químico homogéneo.

Por otra parte, la imposición de un potencial a un electrodo por un periodo largo de tiempo puede provocar la pasivación de éste y la consecuente disminución de la eficiencia del proceso de electrólisis.

Los tiempos de electrólisis pueden ser minimizados mediante una eficiente agitación o maximización de la relación área del electrodo/volumen de la disolución (A/V) [58,59].

3.2.2.1.6 Comportamiento electroquímico. Las Figuras 50 y 51 muestran el comportamiento electroquímico de los productos de electrosíntesis en DMF y PTBA en el sentido de la reducción y la oxidación, respectivamente.

Ambos productos presentan los mismos procesos de oxidación y reducción que la Ni-TPPOH patrón. Estos resultados confirman, nuevamente, la obtención de la metaloporfirina y que la metalación electroquímica en presencia de una onda ultrasónica conduce a la formación de la misma metaloporfirina obtenida sin la asistencia de ésta.

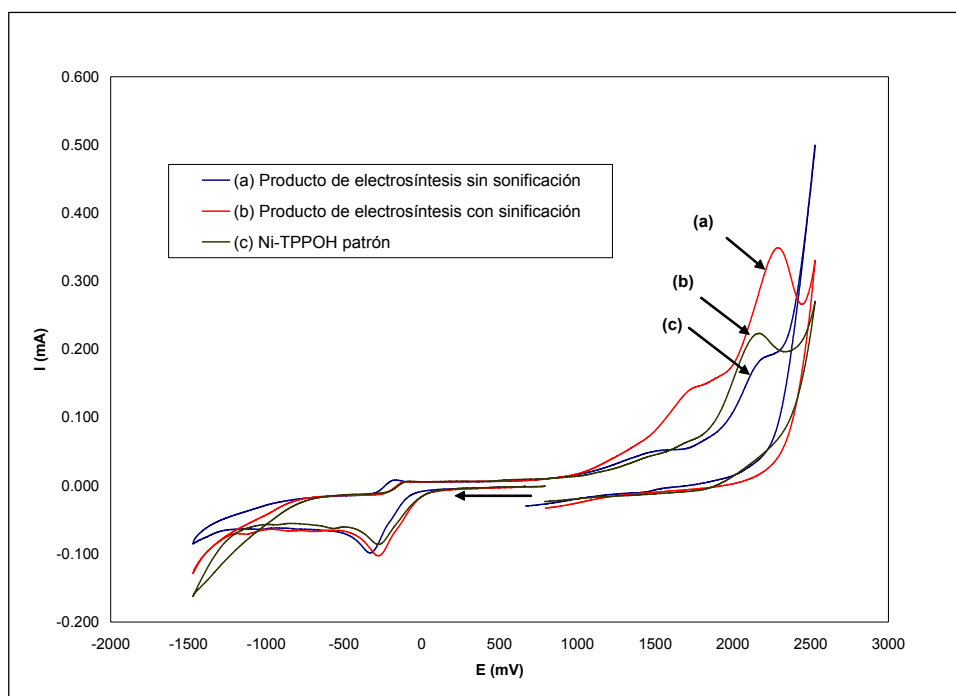


Figura 50. Voltamperogramas cíclicos de los productos de electrosíntesis a potencial impuesto y del patrón comercial en DMF con PTBA 0.1M a 0.5 V/s (E vs Fc/Fc^+); sentido del barrido: ←

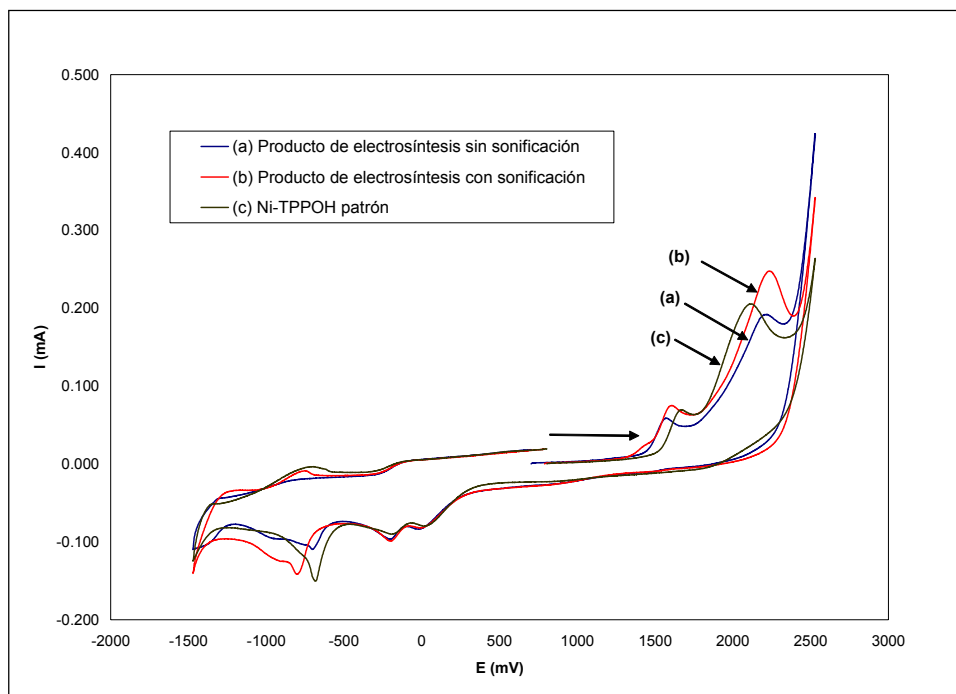


Figura 51. Voltamperogramas cíclicos de los productos de electrosíntesis a potencial impuesto y del patrón comercial en DMF con PTBA 0.1M a 0.5 V/s (E vs Fc/Fc^+); sentido del barrido: \longrightarrow

3.3 Síntesis de Metaloporfirinas de Aluminio

3.3.1 Síntesis por vía química

3.3.1.1 Análisis y caracterización de los productos de síntesis.

La síntesis de las metaloporfirinas de aluminio por vía química se llevó a cabo en condiciones silentes en dos tipos de disolventes: AN y MeOH. El cambio en el disolvente aprótico se debió a la gran dificultad de eliminación que presenta la DMF para el aislamiento de los productos. El producto de síntesis fue un sólido color verde azulado insoluble en el medio de reacción. La Tabla XXI muestra los resultados de los experimentos realizados.

TABLA XXI

RESULTADOS DE LA SÍNTESIS DE METALOPORFIRINAS DE AI POR VÍA QUÍMICA

<i>Disolvente</i>	<i>Asistencia US</i>	<i>Tiempo de reacción</i>	<i>Rendimiento</i>
<i>AN</i>	<i>Sin</i>	<i>60 min</i>	<i>76%</i>
<i>MeOH</i>	<i>Sin</i>	<i>60 min</i>	<i>77%</i>

Como se puede apreciar los rendimientos químicos obtenidos en ambos disolventes son prácticamente los mismos.

El análisis espectrométrico por absorción atómica reveló que el contenido de Al en los productos de síntesis fue de 3%, y corresponden a una relación metal:ligante de 1:1, de acuerdo con la siguiente ecuación:



La caracterización espectroscópica por UV-Visible e IR muestra una alta correspondencia entre Al-TPPOH-Cl patrón y los productos de síntesis. En el espectro UV-Visible del producto de síntesis en AN (Figura 52) se puede apreciar la banda Soret centrada a 418 nm y las 4 bandas Q ubicadas a 516, 554, 593 y 649nm. Este patrón de absorción se presenta también en Al-TPPOH-Cl patrón (Figura 53).

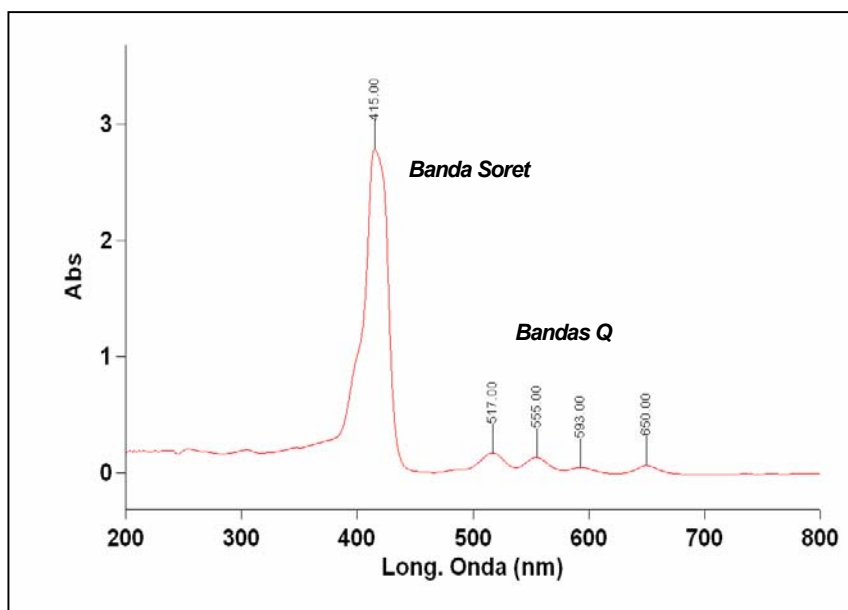


Figura 52. Espectro UV-Visible (en MeOH) del producto de síntesis química (Al) obtenido en AN

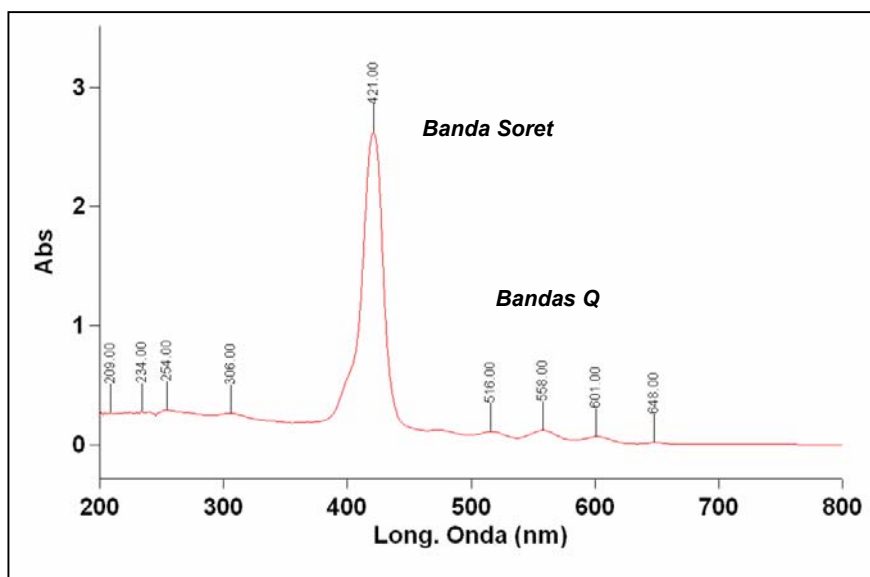


Figura 53. Espectro UV-Visible (en AN) de Al-TPPOH-Cl patrón

De acuerdo con la literatura [26], los espectros de los complejos de metaloporfirinas Al(P)Cl presentan una banda sencilla Soret y se clasifican como espectros de metaloporfirina normal. Esto contrasta con los espectros de los derivados porfirínicos (P)Al(R), los cuales tienen bandas Soret desdobladas.

La Figura 54 muestra el espectro IR del producto de síntesis en AN. En el espectro se pueden apreciar las señales de los enlaces O-H, que indican que los grupos fenólicos no se modificaron durante la reacción de metalación. Asimismo, se puede ver la aparición de las señales correspondientes a los enlaces C=C y C=N a 1603 y 1171 cm^{-1} , así como también una disminución considerable en la intensidad de las señales correspondientes a los enlace C-N ubicada en 967 cm^{-1} , debida probablemente a la coordinación del Al y la ausencia de las señales de las tensiones de los enlaces N-H de los grupos

amínicos del macrociclo de la porfirina, las cuales aparecen en 1100 y 805 cm^{-1} . Estos resultados corresponden con los del Al-TPPOH-Cl patrón (Figura 55) y se presentan también en los productos de síntesis en MeOH (Ver Apéndice B).

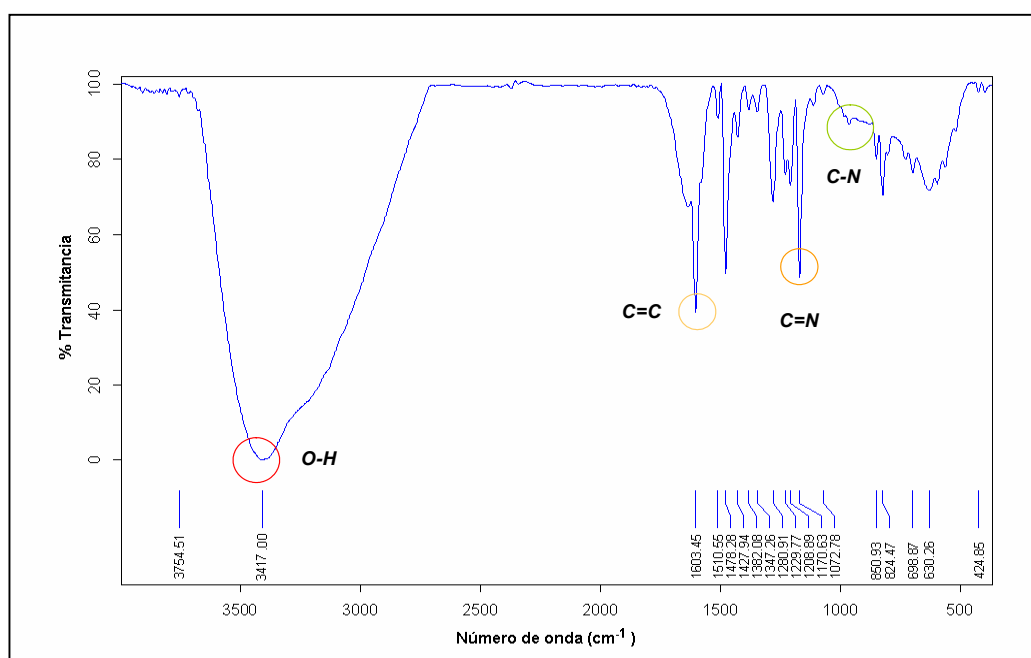


Figura 54. Espectro IR del producto de síntesis química (Al) obtenido en AN

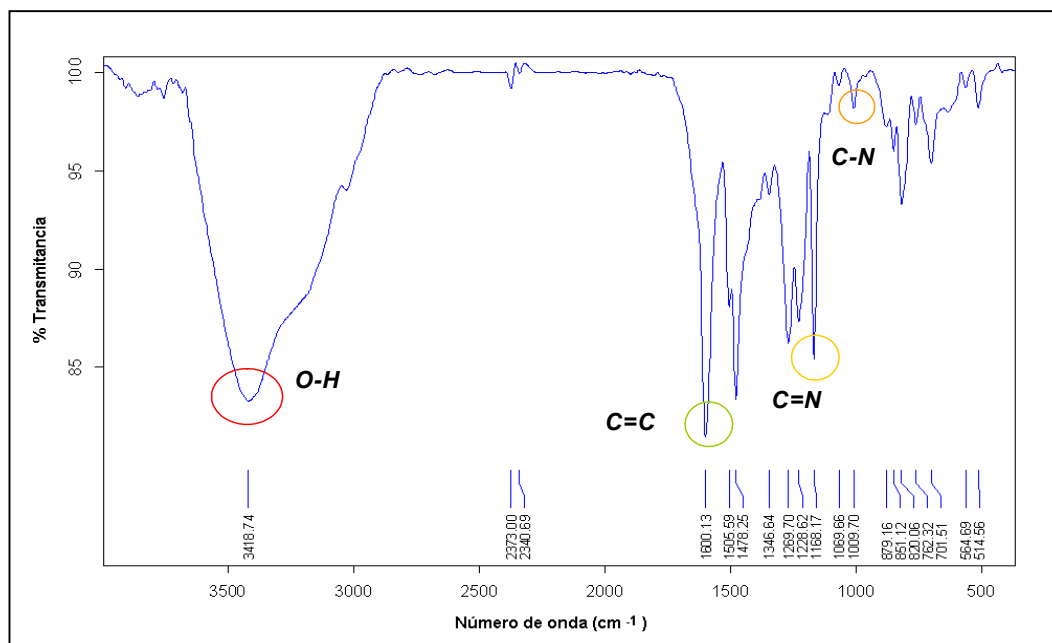


Figura 55. Espectro IR de Al-TPPOH-Cl patrón

3.3.2 Electrosíntesis

La electrosíntesis de metaloporfirinas de Al se realizó en MeOH y AN. Las electrólisis se llevaron a cabo en celda no dividida, a potencial controlado, utilizando PTBA como electrolito soporte. Los experimentos se realizaron tanto en condiciones silentes, como en presencia de una onda ultrasónica de 20kHz y 20% de amplitud.

En la Tabla XXII se reportan los potenciales de formación del radical (TPPOH)²⁻ y los potenciales impuestos para la electrosíntesis de las metaloporfirinas de Al.

TABLA XXII

Epc DE FORMACIÓN DE (TPPOH)²⁻ Y E APLICADO PARA LA ELECTROSÍNTESIS DE METALOPORFIRINAS DE AI

<i>Disolvente</i>	<i>Electrolito soporte</i>	<i>Epc (mV)</i>	<i>E aplicado (mV)</i>
<i>Acetonitrilo</i>	<i>PTBA</i>	<i>-585 mV</i>	<i>-600 mV</i>
<i>MeOH</i>	<i>PTBA</i>	<i>-46 mV</i>	<i>-96 mV</i>

Como se puede apreciar, la formación del radical (TPPOH)²⁻ es termodinámicamente más favorable en MeOH (disolvente prótico). (Ver Tabla XIV y comentario anterior sobre efectos de los disolventes próticos en estas reacciones de formación de radicales aniónicos).

En la Figura 56 se muestran los voltamperogramas cíclicos de TPPOH en DMF, MeOH y AN. Es evidente que la facilidad cinética de formación de (TPPOH)²⁻ es mucho más alta en AN que en MeOH y DMF. Este resultado pudiera traducirse en tiempos de reacción más cortos para la obtención de las metaloporfirinas en AN.

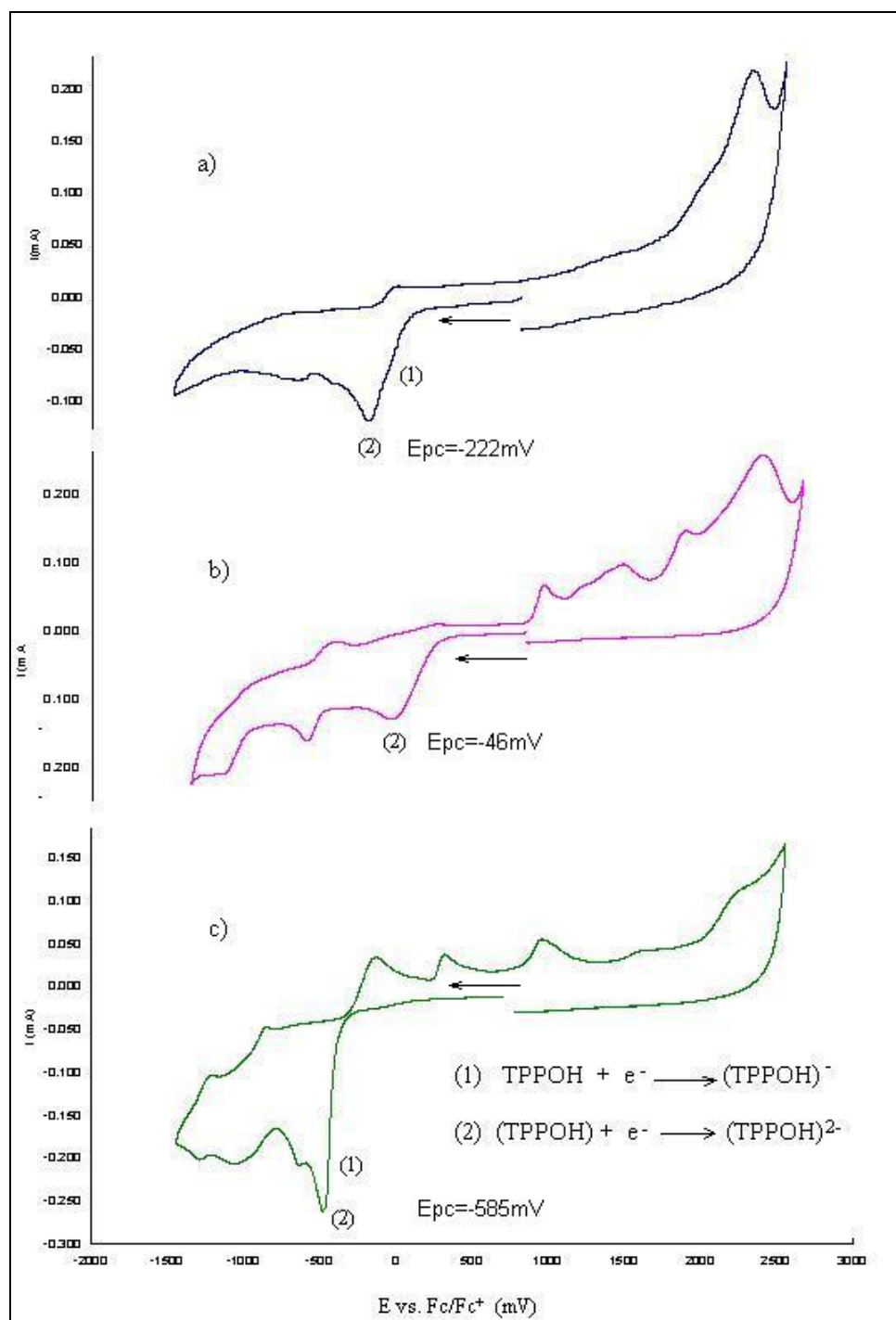


Figura 56. Voltamperogramas cíclicos de TPPOH a 0.5V/s en diferentes disolventes con PTBA 0.1M: a) DMF, b) MeOH, c) AN (E vs Fc/Fc^+); sentido del barrido: ←

3.3.2.1 Análisis y caracterización de los productos de electrosíntesis.

3.3.2.1.1 Caracterización espectroscópica. La Figura 57 muestra el espectro UV-Visible del producto de electrosíntesis en AN en condiciones silentes. Al igual que en los productos obtenidos por vía química, el producto de electrosíntesis muestra una Banda Soret y 4 bandas Q. a diferencia de la metaloporfirina de Ni, la cual presenta únicamente dos bandas Q.

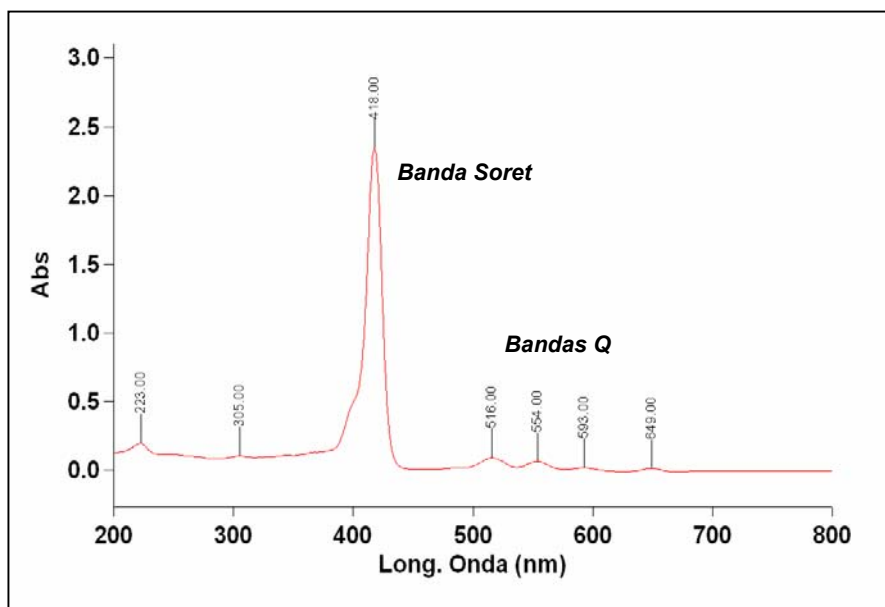


Figura 57. Espectro UV-Visible (en AN) del producto de electrosíntesis (Al) obtenido en AN en condiciones silentes

La Figura 58 muestra el espectro IR del producto de electrosíntesis en condiciones silentes. En el espectro se puede apreciar la permanencia de las señales de tensión de los enlaces O-H centrada a 3450cm^{-1} que indica que los

grupos fenólicos no se coordinaron con el Al en el proceso de electrólisis. Asimismo, se pueden ver las señales características de los enlaces C=C, C=N y C-N ubicadas a 1606, 1169 y 969 cm^{-1} . Las bandas localizadas en 1092 y 639 cm^{-1} pertenecen a los iones ClO_4^- , los cuales provienen del electrolito soporte y completan la esfera de coordinación del complejo de Al obtenido, el cual se espera que posea un número de coordinación igual a 5.

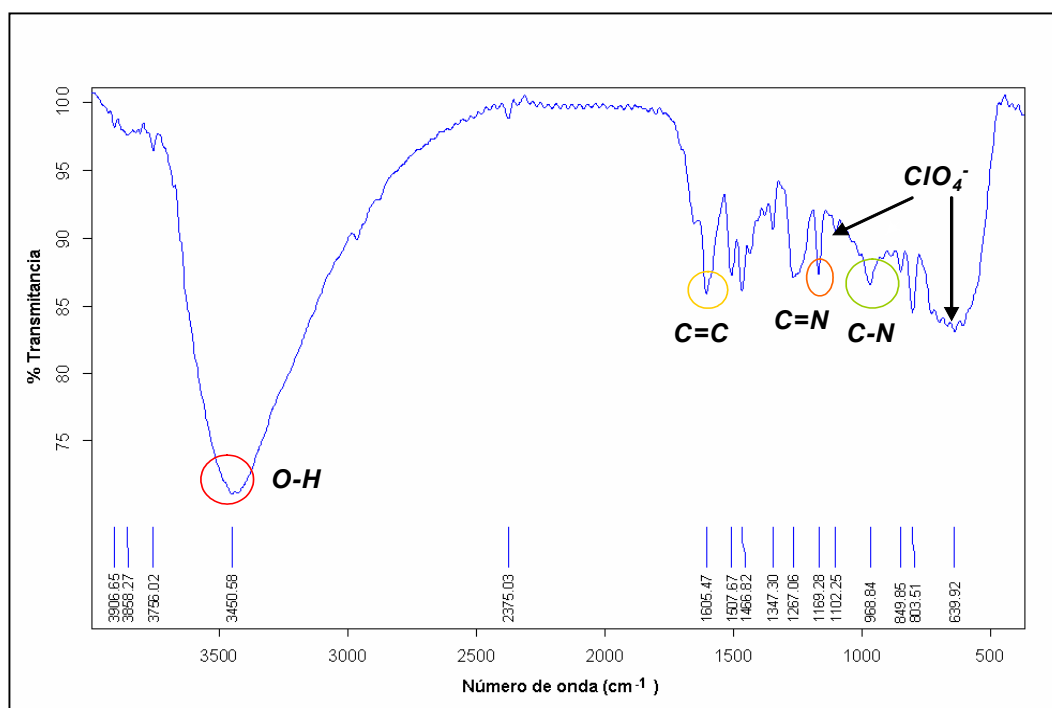


Figura 58. Espectro IR del producto de electrosíntesis (Al) obtenido en AN en condiciones silentes

En el espectro de ^1H RMN del producto de electrosíntesis en las mismas condiciones (Figuras 59 y 60) se puede apreciar la ausencia de las señales de los protones de los grupos N-H de los pirroles que forman el macrociclo de la

porfirina de base libre, los cuales aparecen a δ de 12.15 ppm para TPPOH. Este resultado indica el desplazamiento de los protones de los grupos NH de los pirroles del macrociclo de la porfirina por la coordinación del ion aluminio en la cavidad de la porfirina. La señales correspondientes a los protones de los grupos OH de los fenoles, los protones β -pirrólicos, así como las de los protones *orto* y *meta* fenólicos aparecen a δ de 8.98, 8.92, 8.07 y 7.31ppm, respectivamente.

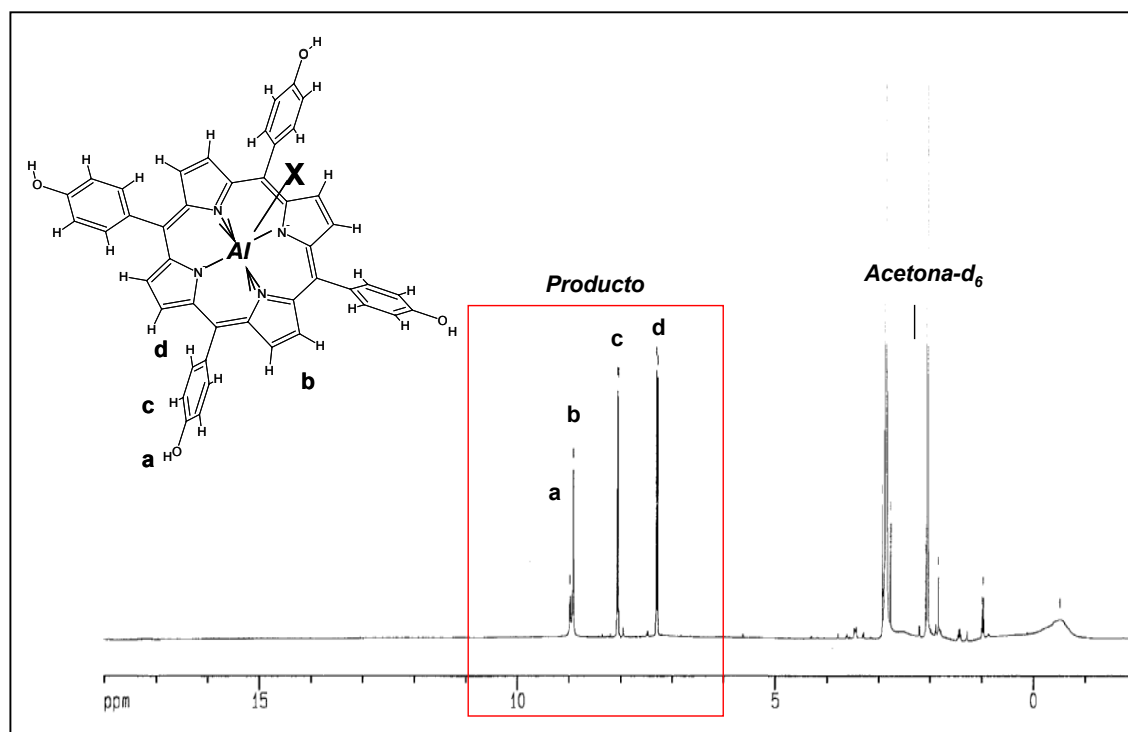


Figura 59. Espectro de ^1H RMN (400 MHz) en acetona- d_6 del producto de electrosíntesis (Al) obtenido en AN sin sonicación

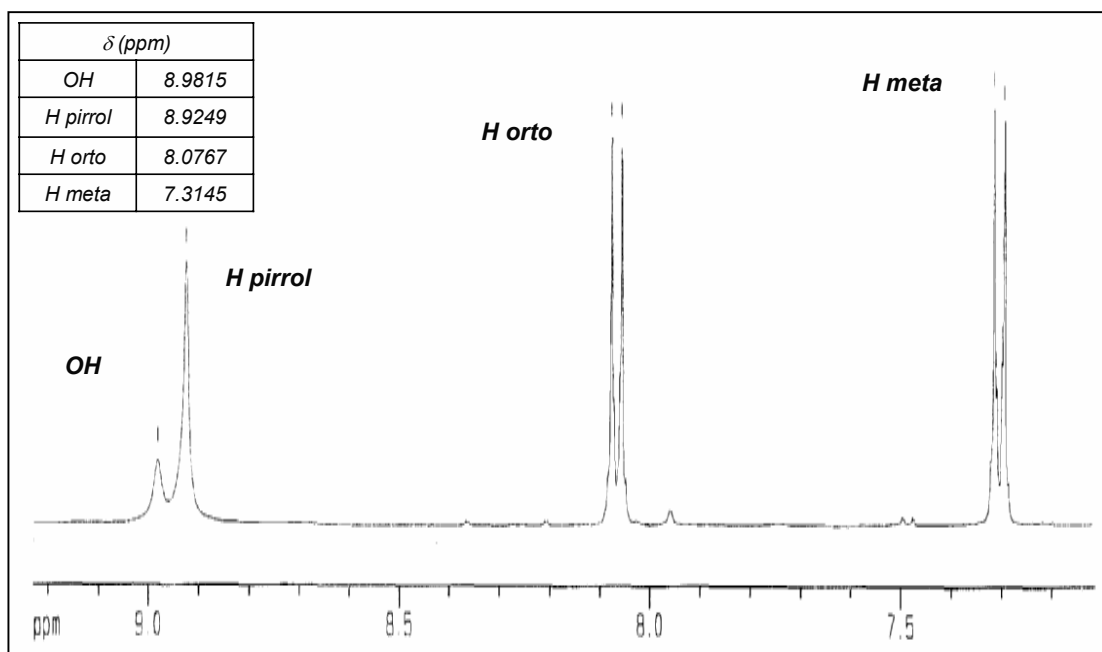
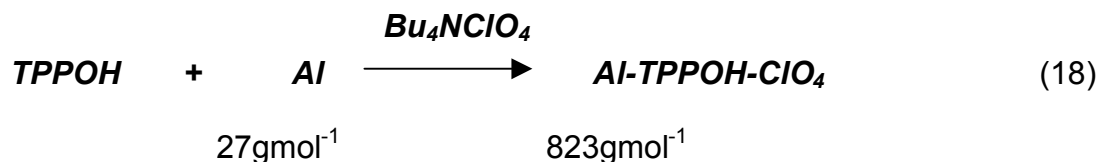


Figura 60. Sección del espectro de ^1H RMN (400 MHz) en acetona- d_6 del producto de electrosíntesis (Al) obtenido en AN sin sonificación

Los espectros UV-Visible e IR y de de los productos de electrosíntesis en MeOH presentan el mismo patrón de absorción que los productos de electrosíntesis en AN (Ver Apéndice B).

3.3.2.1.2 Determinación cuantitativa de Aluminio. La metalación electroquímica de TPPOH utilizando ánodo sacrificial de Al en presencia de PTBA dio lugar a la formación de una metaloporfirina de Al de acuerdo con la siguiente ecuación:



De acuerdo con la ecuación 18 la relación metal:ligante esperada es de 1:1. Por lo tanto, por cada 823.16g de metaloporfirina, 27g corresponden al Aluminio, lo que constituye un 3.28 % según el siguiente cálculo:

$$\frac{100\%}{823.16\text{g}} \frac{27\text{g}}{1} = 3.28\% \text{ de Al} \quad (19)$$

El porcentaje de Al presente en los productos de electrosíntesis en condiciones silentes determinado por espectrometría de Absorción Atómica fue de 3.13% para los productos obtenidos en AN y de 2.62% para los productos obtenidos en MeOH. Estos resultados corresponden a una relación metal:ligante de 1:1.

3.3.2.2 Efecto del ultrasonido.

En las Figuras 61 y 62 se presentan los espectros UV-Visible e IR de los productos de electrosíntesis asistida por ultrasonido en AN y PTBA. Como se puede ver, los productos obtenidos en presencia de la onda ultrasónica de 20KHz y 20% de amplitud, presentan el mismo patrón de absorción que los

productos obtenidos en condiciones silentes, por lo que se puede inferir la obtención del mismo producto.

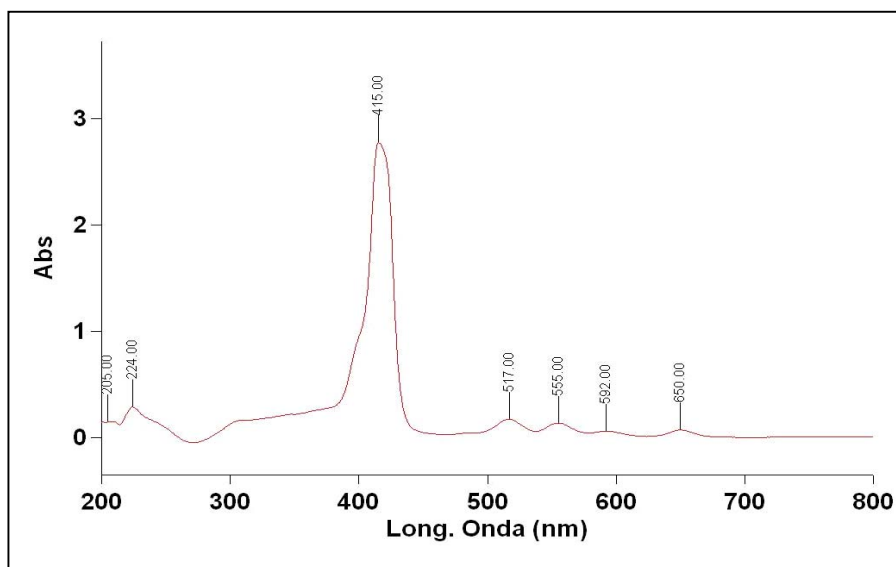


Figura 61. Espectro UV-Visible en AN del producto de electrosíntesis (AI) obtenido en AN con sonicación

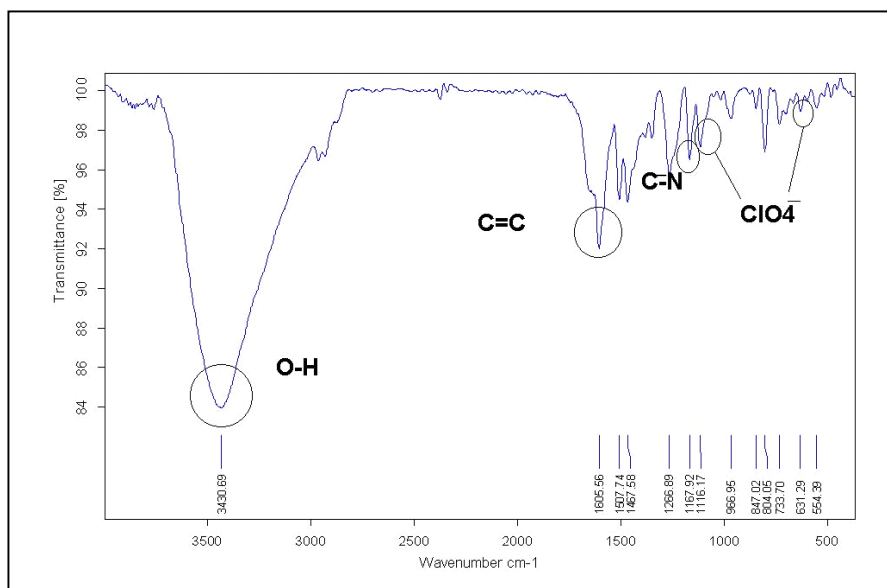


Figura 62. Espectro IR del producto de electrosíntesis (AI) obtenido en AN con sonicación

En el espectro de ^1H RMN en $\text{DMSO-}d_6$ del producto de electrosíntesis en AN y PTBA con sonificación (Figuras 63 y 64), no se alcanzan a apreciar los protones correspondientes a los grupos OH de los sustituyentes fenólicos, los cuales aparecen a δ de 8.98ppm. Este resultado pudiera indicar la modificación de los grupos OH durante el proceso de electrosíntesis asistida por ultrasonido. Sin embargo, la presencia de las tensiones de los enlaces O-H en el espectro IR del producto con sonificación, confirma lo contrario.

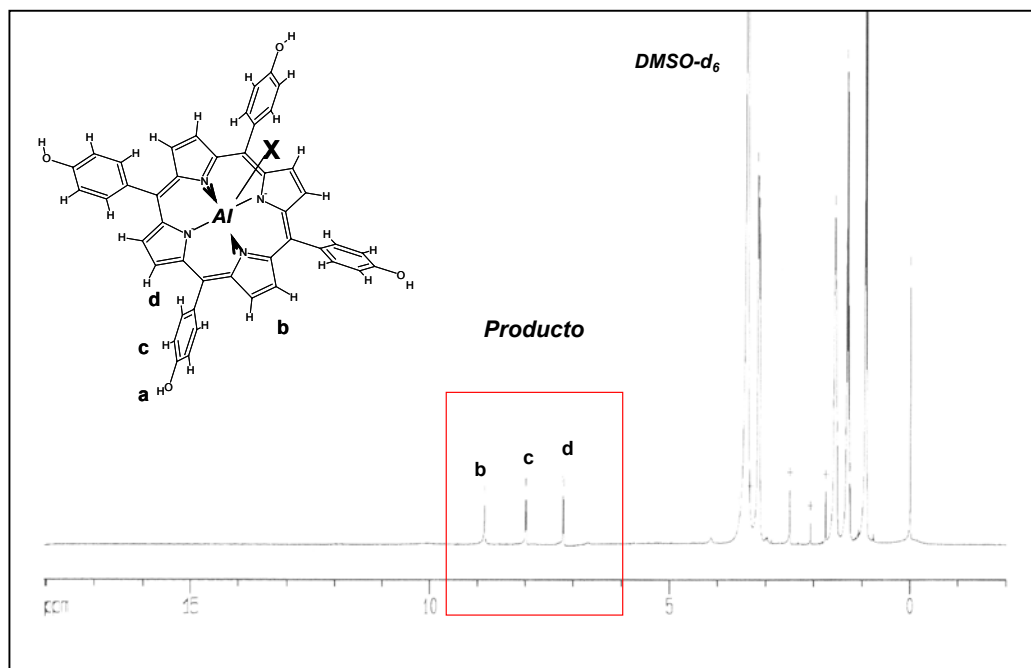


Figura 63. Espectro de ^1H RMN (400MHz) en $\text{DMSO-}d_6$ del producto de electrosíntesis (Al) obtenido en AN con sonificación

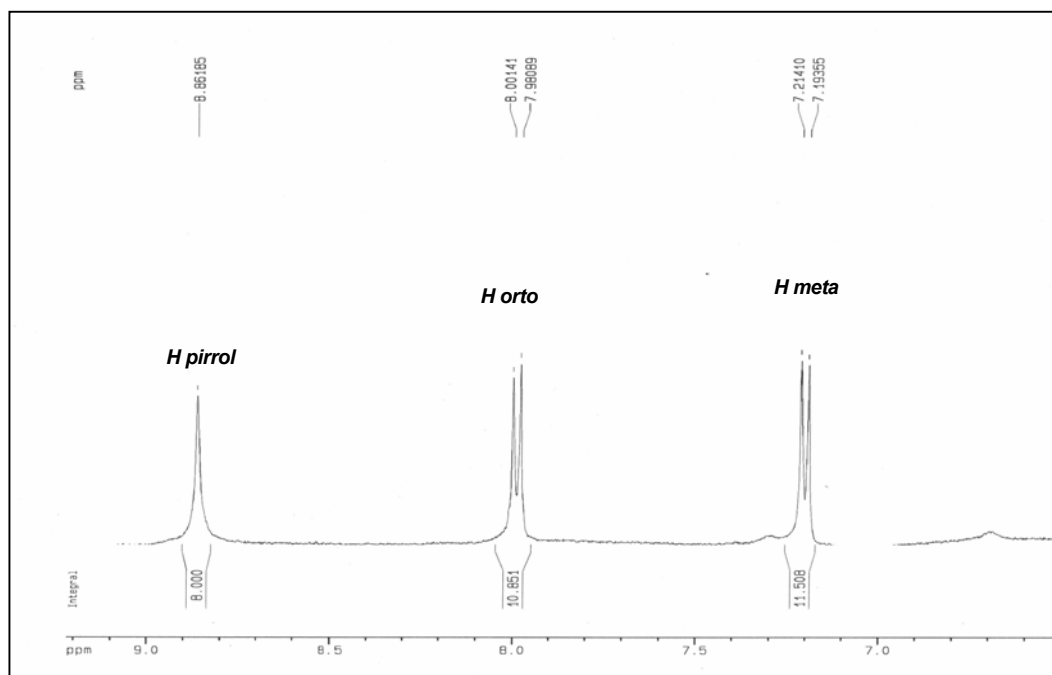


Figura 64. Sección del espectro de ^1H RMN (400 MHz) en $\text{DMSO-}d_6$ del producto de electrosíntesis (Al) obtenido en AN con sonicación

Por otra parte, el análisis espectrométrico por Absorción Atómica de los productos de electrosíntesis con sonicación revela que el porcentaje de Al presente en los productos es de 3.19 y 2.94%, para los productos obtenidos en AN y MeOH, respectivamente. Este resultado sugiere una relación metal:ligante de 1:1 e indica que un solo átomo de Al está coordinado con el ligante.

Las eficiencias electrolíticas de los procesos de electrólisis en las diferentes condiciones ensayadas se reportan en la Tabla XXIII.

TABLA XXIII
EFICIENCIAS ELECTROLÍTICAS PARA LA ELECTROSÍNTESIS DE
Al-TPPOH-ClO₄

<i>Experimento</i>	<i>Disolvente</i>	<i>Asistencia US</i>	<i>Eficiencia electrolítica (%)</i>
1	AN	Sin	66.63
2	AN	Con	82.02
3	MeOH	Sin	74.14
4	MeOH	Con	80.05

Puede verse, que la asistencia por una onda ultrasónica del proceso de electrosíntesis favorece la eficiencia electrolítica del proceso de electrólisis de las metaloporfirinas de Al en disolventes próticos y apróticos. Asimismo, los resultados indican que la electrosíntesis de las metaloporfirinas de Al es más cuantitativa en MeOH que en AN.

3.4 Espectroscopia de Impedancia

Se realizaron estudios de Espectroscopia de Impedancia a electrodos de CV modificados con Ni-TPPOH patrón y con las metaloporfirinas de Ni obtenidas por ambas vías. Las mediciones se realizaron al potencial de circuito abierto, en una disolución de AN que contenía PTBA 0.1M. El intervalo de frecuencia fue de 10 kHz a 0.1 Hz.

La Figura 65 muestra el espectro de impedancia en el plano de Nyquist para el electrodo de CV modificado con Ni-TPPOH patrón, así como el circuito equivalente al que se ajustan los resultados experimentales.

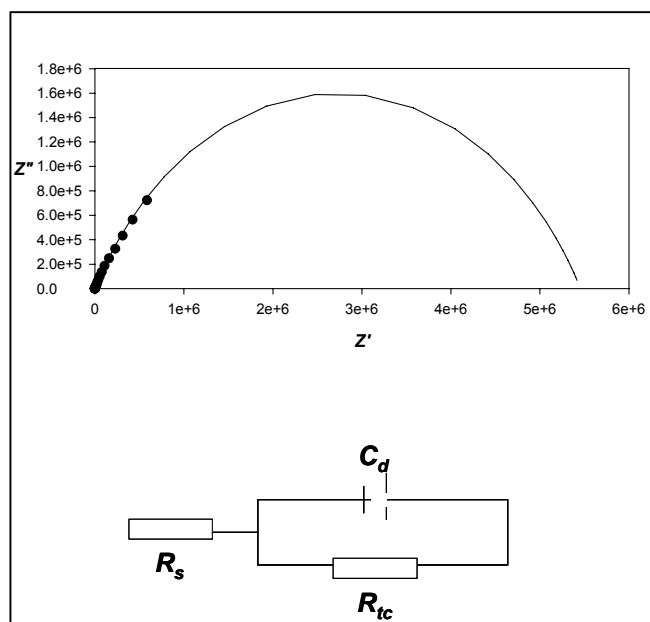


Figura 65. Diagrama de Nyquist y circuito equivalente de la película de Ni-TPPOH patrón sobre CV

Este espectro, se ajusta al modelo de circuito equivalente R(QC), de acuerdo con el resultado obtenido con el programa de simulación utilizado. La línea continua representa el ajuste obtenido al circuito equivalente.

El circuito equivalente (CE) de la Figura 65, considera una R_s , asociada a la resistencia de la disolución, una capacitancia (C_d) asociada a la película de la metaloporfirina inmovilizada en el electrodo de CV, la cual se evalúa a través de un elemento de fase constante (Q), de acuerdo con la ecuación 20 y su respectiva resistencia de transferencia de carga (R_{tc}).

$$C_d = R_s^{(1-n)/n} Q^{(1/n)} \quad n = \text{constante} \quad (20)$$

Los electrodos modificados con las metaloporfirinas sintetizadas presentan también este tipo de diagrama (Figura 66).

En las Figuras 67 y 68 se presentan los espectros de impedancia de las película de Ni-TPPOH y de las metaloporfirinas sintetizadas bajo estudio en el plano de Bode, $\log|\bar{Z}|$ -frecuencia y ángulo de fase (θ)-log frecuencia.

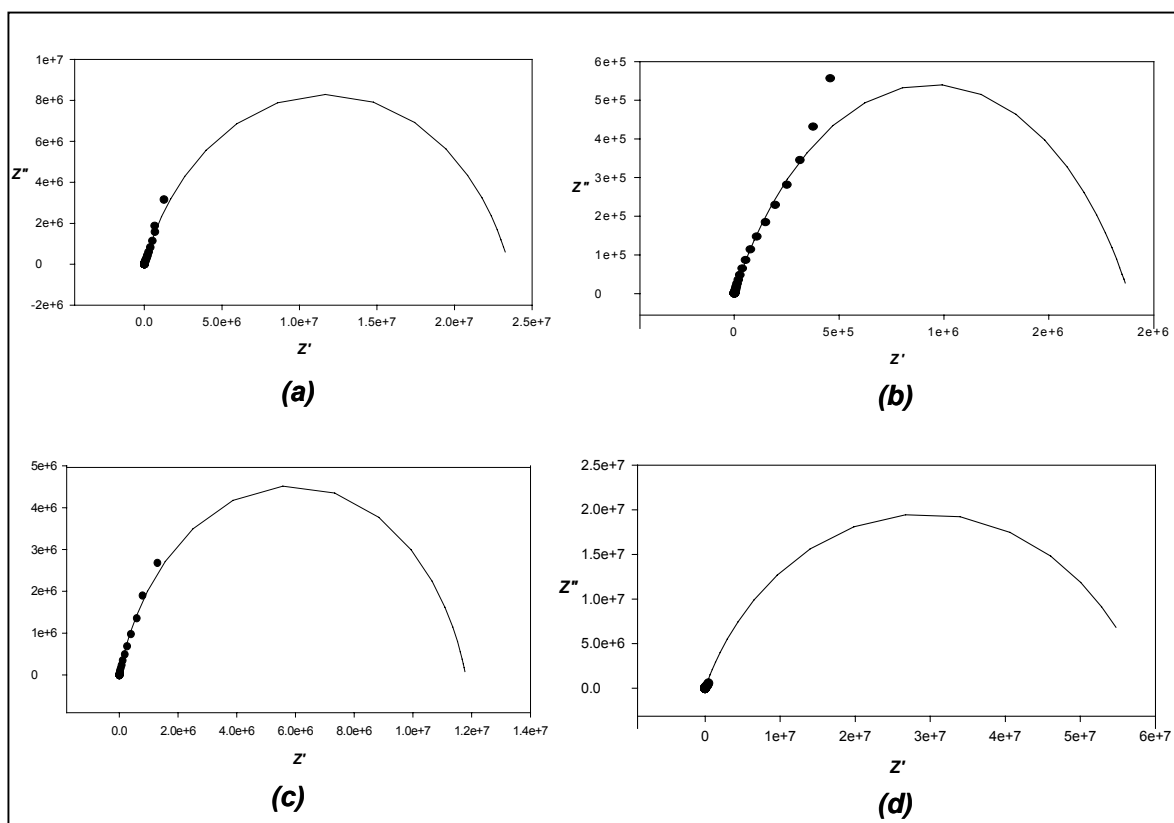


Figura 66. Gráficos de Nyquist de los electrodos de CV modificados con las metaloporfirinas de Ni sintetizadas. a) Vía química sin US, b) Vía química con US, c) Electrosíntesis sin US y d) Electrosíntesis con US.

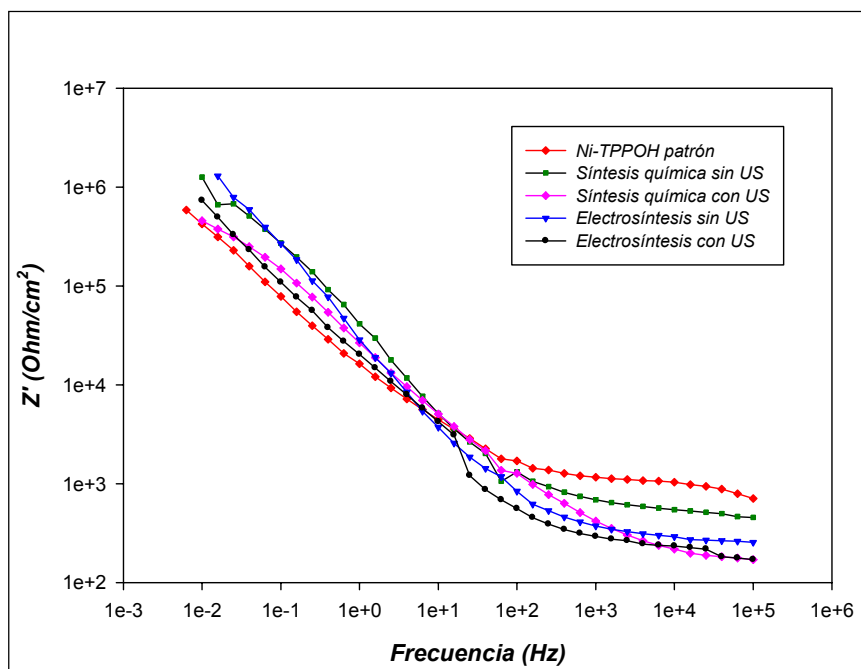


Figura 67. Diagrama de Bode de los electrodos de CV modificados con Ni-TPPOH patrón y las metaloporfirinas de Ni sintetizadas

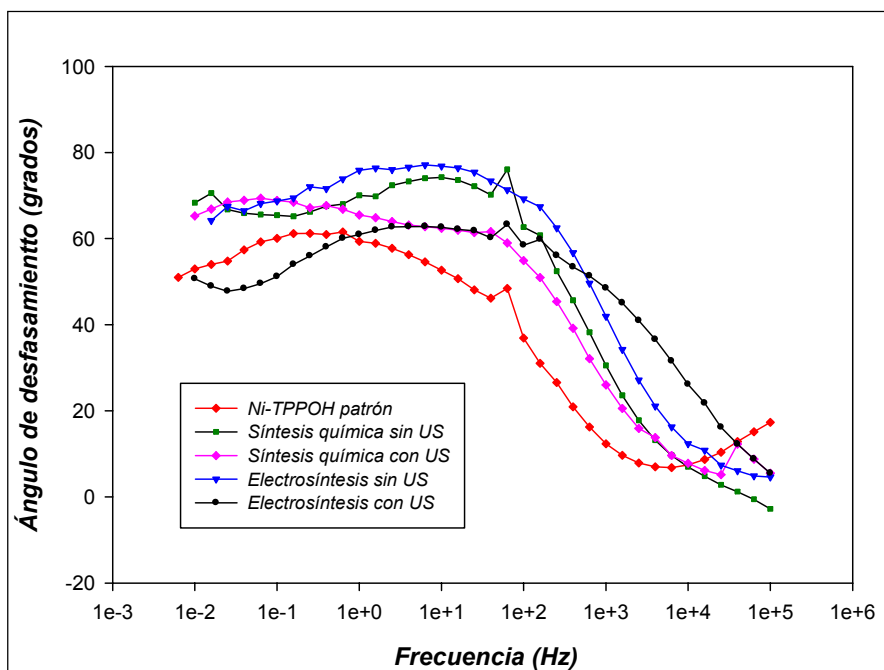


Figura 68. Diagrama de Bode, ángulo de fase (θ)-frecuencia de los electrodos de CV modificados con Ni-TPPOH patrón y las metaloporfirinas de Ni sintetizadas

Como se puede apreciar en estos gráficos, las metaloporfirinas sintetizadas presentan el mismo comportamiento electroquímico que Ni-TPPOH patrón, lo cual es de esperarse, si hablamos de la obtención del mismo producto en todos los casos.

Los espectros de la Figura 68, muestran la presencia de una sola constante de tiempo, lo cual implica una sola componente RC en el circuito equivalente.

3.5 Modificación de Electroodos de CV con Metaloporfirinas

Las metaloporfirinas, metaloftalocianinas y macrociclos, en general, de Ni y Co, se conocen por ser catalizadores eficientes en la reducción y oxidación de varios tipos de contaminantes presentes en disolución acuosa y, por ello, se trabaja actualmente en la modificación de electrodos convencionales, por deposición sobre su superficie de capas de estos compuestos [52,53].

Con el propósito de evaluar la aplicabilidad de las metaloporfirinas obtenidas en este trabajo, en la detección electroquímica de contaminantes orgánicos poco biodegradables, se procedió a inmovilizar las metaloporfirinas de Ni sintetizadas por ambas vías sobre conductores electrónicos de CV, mediante la técnica de quimisorción, y evaluar la capacidad de detección de éstas del 2,4-diclorofenol en disolución acuosa.

Para la modificación de los electrodos de CV con las metaloporfirinas sintetizadas, se ajustó el pH de las disoluciones a 11, valor que, de acuerdo con [42], el metalocomplejo de Ni formado con la TPPOH (relación metal:ligante 2:1) puede detectar y electrocatalizar la oxidación del 2,4-diclorofenol.

La deposición de una gota de la metaloporfirina de Ni sobre la superficie del electrodo de CV, forma una película de color púrpura en toda la superficie del electrodo. La detección de 2,4-diclorofenol con los electrodos modificados se realizó en una disolución acuosa de NaOH 0.1M a pH=12. En las Figuras 69 y 70 se muestran las señales de respuesta de los electrodos de CV modificados

con las metaloporfirinas sintetizadas por vía química y por electrosíntesis, respectivamente, comparadas con la señal respuesta del ECVM con el metalocomplejo de Ni que obtuvieron L.M. Blanco y cols. [42].

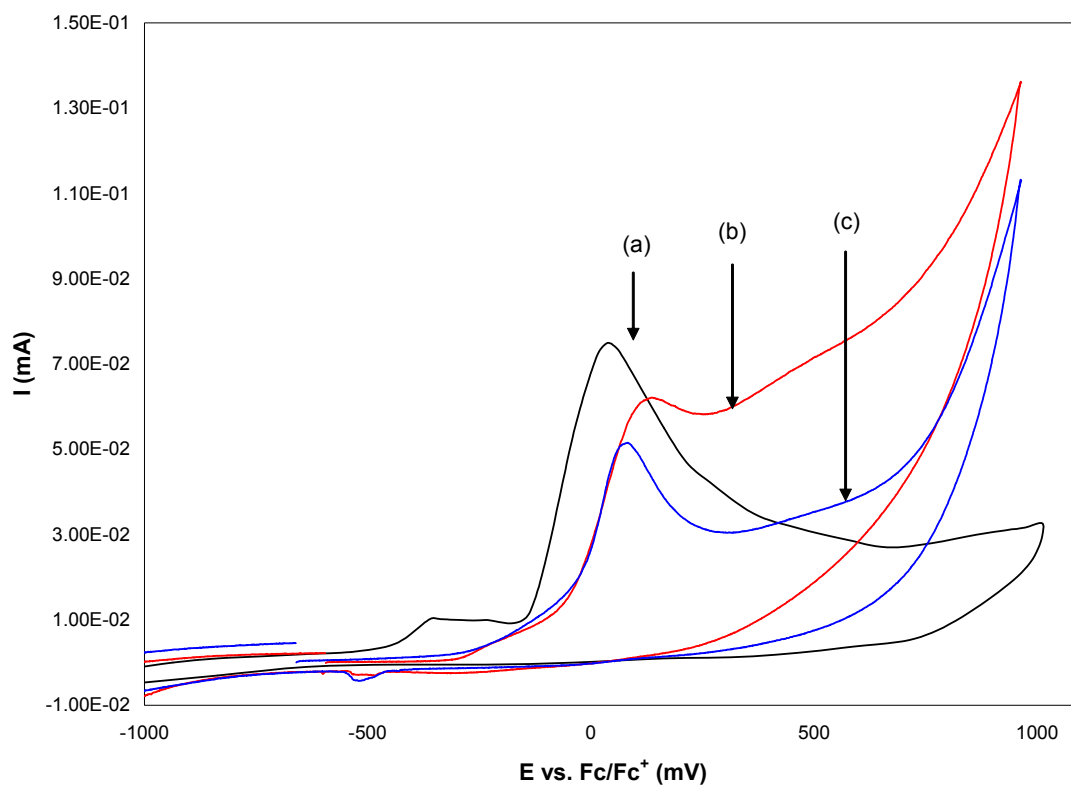


Figura 69. Detección del 2,4-DCF en NaOH (pH 12) a 100 mV/s con electrodos de CV modificados. a) Metalocomplejo, b) Ni-TPPOH vía química sin US c) Ni-TPPOH vía química con US

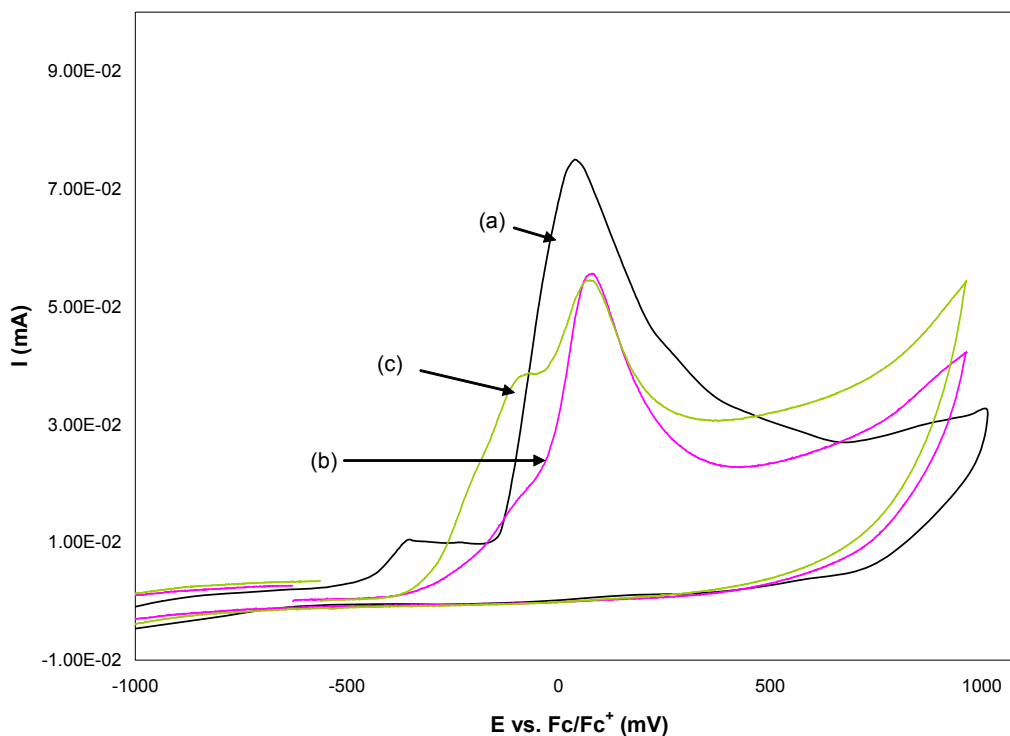


Figura 70. Detección del 2,4-DCF en NaOH (pH 12) a 100 mV/s con electrodos de CV modificados. a) Metalocomplejo, b) Ni-TPPOH electrosíntesis sin US, c) Ni-TPPOH electrosíntesis con US

Como se puede observar, en la mayoría de los voltamperogramas de los electrodos de CV modificados con las metaloporfirinas de Ni aparece un proceso de oxidación. Este proceso se puede atribuir a la detección de la oxidación del 2,4-DCF, puesto que se corresponde con la señal que detecta el electrodo modificado con el metalocomplejo de Ni con la TPPOH que obtuvieron Blanco y cols. a pH=7 y que corresponde a la oxidación del OH del 2,4-DCF [42]. En el electrodo de CV modificado con Ni-TPPOH, obtenida por electrosíntesis con US, se puede apreciar, además, una pequeña onda

solapada con el proceso de oxidación del 2,4-DC, la cual puede corresponder al proceso de oxidación de Ni(II) a Ni(III) presente en la superficie del CV por la metaloporfirina inmovilizada.

Los valores de potencial y las corrientes de pico detectados por los electrodos modificados se reportan en la Tabla XXIV.

TABLA XXIV

E_{pc} e i_{pc} DE LA DETECCIÓN DEL PROCESO DE OXIDACIÓN DEL 2,4-DCF CON LOS ELECTRODOS DE CV MODIFICADOS

<i>Metaloporfirina inmovilizada</i>	<i>E_{pc} (mV)</i>	<i>i_{pc} (mA)</i>
<i>Metalocomplejo</i>	39	0.075
<i>Síntesis química sin US</i>	139	0.062
<i>Síntesis química con US</i>	90	0.051
<i>Electrosíntesis sin US</i>	83	0.055
<i>Electrosíntesis con US</i>	87	0.056

Para determinar si los electrodos modificados con las metaloporfirinas, además de detectar el contaminante clorado, pueden electrocatalizar la oxidación de dicho compuesto, se procedió a comparar los E_{pc} y las i_{pc} asociados a la oxidación del 2,4-DCF en los electrodos modificados con

metaloporfirinas, con el E_{pc} e i_{pc} correspondientes a este proceso en el electrodo de carbón vítreo sin modificar (ECV). Los resultados se presentan en la Figura 71.

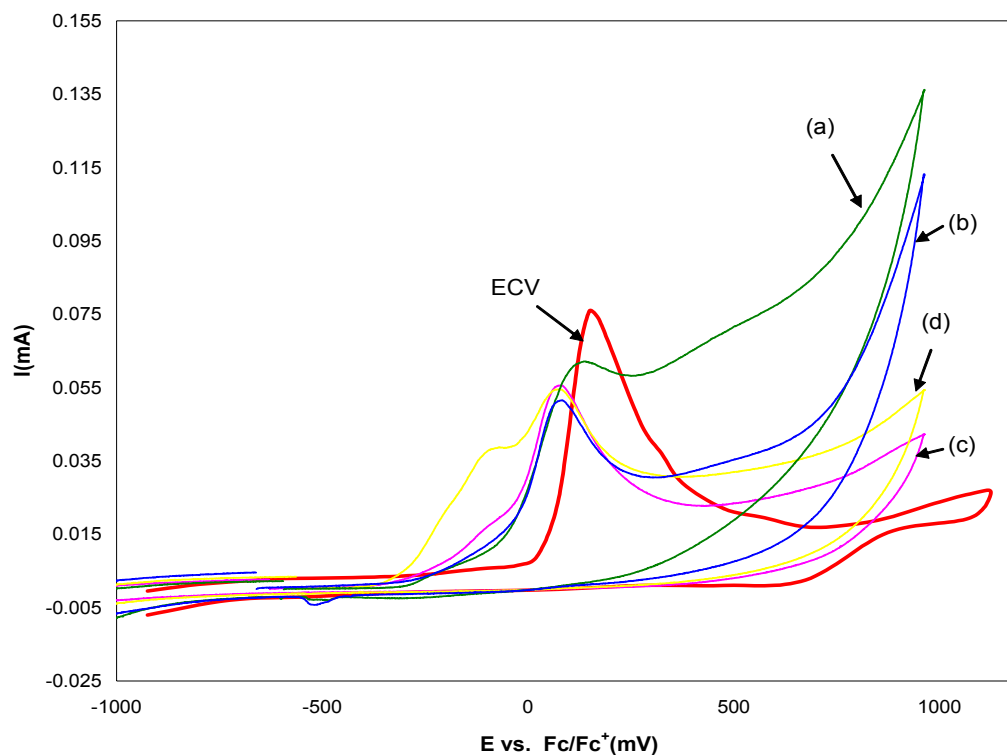


Figura 71. Capacidad electrocatalítica de los electrodos de CV sin modificar y modificados con metaloporfirinas en la detección del 2,4-DCF. a) Vía química sin US, b) Vía química con US, c) Electrosíntesis sin US, d) Electrosíntesis con US

Como se puede ver, la señal del diclorofenol se desplaza a potenciales menos positivos cuando se utilizan para su detección los electrodos modificados con las metaloporfirinas. Sin embargo, las corrientes de pico son

menores que las correspondientes detectadas con el ECV sin modificar. Sobre la base de estos resultados, se puede concluir que las metaloporfirinas de Ni modificaron la superficie del electrodo de CV y pueden detectar la presencia del contaminante a un pH de 11. Los resultados comparativos con el electrodo de CV sin modificar, permiten plantear que desde el punto de vista termodinámico la detección se favorece con los electrodos modificados, al aparecer la señal de oxidación del compuesto clorado a potenciales menos positivos, o de más baja energía eléctrica, sin embargo, la facilidad cinética de este proceso es menor en los modificados que en el de CV sin modificar.

De acuerdo con lo anterior, estos electrodos modificados podrían usarse, en las condiciones investigadas, como sensores del 2,4-diclorofenol, y no para electrocatalizar la oxidación de este compuesto fenólico clorado. Adicionalmente, se considera conveniente encontrar las condiciones que permiten el incremento de la facilidad cinética de este proceso, explorando, por ejemplo, la modificación de la técnica de inmovilización de la película.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

1. La generación electrolítica *in situ* del radical dianión de la TPPOH y de los iones Ni^{2+} y Al^{3+} , condujo a la obtención de las correspondientes metaloporfirinas por vía electroquímica, con eficiencias electrolíticas superiores al 60%.
2. La aplicación de la onda ultrasónica de 20 kHz y 20% de amplitud en la electrosíntesis de las metaloporfirinas, mejoró las eficiencias electrolíticas del proceso de electrosíntesis y los rendimientos químicos de los productos obtenidos tanto por vía química como electroquímica.
3. La aplicación de la onda ultrasónica y el tipo de disolvente seleccionado no afectan el mecanismo de formación de las metaloporfirinas por las dos vías de síntesis aplicada. Los resultados del análisis y la caracterización espectroscópica de los productos revelaron la obtención de las mismas metaloporfirinas en disolventes próticos y apróticos, en condiciones silentes y en presencia del US.

4. El tipo de disolvente utilizado para la electrosíntesis de las metaloporfirinas afecta la cinética de la reacción. Esto se ve reflejado en los tiempos de formación de las metaloporfirinas, los cuales fueron menores en disolventes próticos que apróticos.

5. Las eficiencias electrolíticas de los procesos de electrosíntesis y los rendimientos químicos de las metaloporfirinas obtenidas por las vías química y electroquímica, fueron mayores y más cuantitativos en disolventes próticos. Los disolventes donadores de protones facilitan la reducción de la TPPOH, por el incremento en la densidad de carga positiva que genera la protonación del radical anión de la porfirina y que da origen, a un radical anión neutro que es más fácil de reducir que el radical anión formado inicialmente. Esto se ve reflejado en los resultados obtenidos del estudio electroquímico de la TPPOH por VC, en los se puede ver que la facilidad de reducción de la TPPOH es mayor en disolventes próticos que apróticos.

6. El tipo de electrolito soporte utilizado para la electrosíntesis no afecta el proceso de obtención de las metaloporfirinas de Ni. No obstante, la pureza de las metaloporfirinas de Ni obtenidas se vió afectada por el cambio en el electrolito soporte. Las metaloporfirinas de Ni obtenidas en PTBA fueron de mayor pureza que las obtenidos en HFTBA.

7. La pureza de las metaloporfirinas de Ni obtenidas por electrosíntesis fue menor que las correspondientes obtenidas por vía química. Los resultados de ^1H RMN, ^{13}C RMN y HPLC evidenciaron la presencia de restos de electrolito como principal impureza en las metaloporfirinas de Ni obtenidas por vía electroquímica. Esto es consecuencia de la obtención de productos de la electrosíntesis solubles en los disolventes seleccionados y la correspondiente dificultad para su purificación.
8. Los resultados de la caracterización espectroscópica de los productos de electrosíntesis mediante el uso de un ánodo sacrificial de Al, revelaron la obtención de un metalocomplejo de Al con iones ClO_4^- como contraion.
9. El tipo de ion metálico no afecta la factibilidad de obtención de las metaloporfirinas por vía electroquímica. Los resultados del análisis espectrofotométrico revelan la presencia de Ni y Al en los productos de electrosíntesis en una relación metal:ligante de 1:1. La factibilidad de obtención de las metaloporfirinas está regida por la electrogeneración del radical dianión durante el proceso de electrólisis.
10. Los electrodos de carbón vítreo químicamente modificados con las metaloporfirinas de Ni obtenidas funcionaron como sensores del 2,4-diclorofenol presente en disolución acuosa con factibilidad termodinámica mayor que la correspondiente al electrodo de carbón vítreo sin modificar.

Sin embargo, la facilidad cinética del proceso fue menor que la de este electrodo en las mismas condiciones.

11. Los rendimientos químicos de las metaloporfirinas obtenidas por vía de electrosíntesis no fueron mayores que los obtenidos por vía química en todos los casos. No obstante, bajo ciertas condiciones, la electrosíntesis de metaloporfirinas puede ser una ruta alterna para obtener estos compuestos en condiciones más suaves y con mejores rendimientos que otras vías de síntesis.

RECOMENDACIONES

1. Trabajar en la obtención de monocristales de los diferentes productos, a fin de precisar la estructura cristalina de las metaloporfirinas de Ni y Al con la TPPOH.
2. Trabajar en los parámetros de diseño de la celda de electrólisis (relación A/V) en aras de mejorar la eficiencia del proceso de electrólisis.
3. Encontrar el sistema de disolvente/electrolito soporte que permita la obtención de los productos de electrosíntesis de las metaloporfirinas de Ni insolubles en el medio de reacción.
4. Determinar las condiciones de trabajo bajo las cuales los electrodos modificados con las metaloporfirinas sintetizadas puedan favorecer la facilidad cinética de la reacción de oxidación del 2,4-diclorofenol y de otros contaminantes refractarios de naturaleza similar.

REFERENCIAS

1. K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard, In: K. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard (eds.), *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, New York, **2000**, Vol.9,vii.
2. M.A. Schiavon, L.S. Iwamoto, A.G. Ferreira, Y. Iamamoto, M. Zanoni, M.J. D.Assis, *Synthesis and Characterization of a Novel Series of meso (Nitrophenyl) and meso (CarboxyPhenyl) Substituted Porphyrins*, J. Braz.Chem.Soc. **2000**, 11(5), 458.
3. S. Richeter, C. Jeandon, J-P. Gisselbrecht, R. Ruppert, H.J. Callot , *Synthesis and Optical and Electrochemical Properties of Porphyrin Dimers by Metal Ions*. J. Am. Chem. Soc. **2002**, 124, 6168.
4. A. Gebauer, J. Schmidt, A. John, *Synthesis, Characterization, and Properties of a Lithium 21-Thiaporphyrin Complex*. Inorg. Chem. **2000**, 39, 3424.
5. A.N. Cammidge and O. Ozturk, *Selective Synthesis of meso-Naphthylporphyrins*. J. Org. Chem. **2002**, 67, 7457.
6. S.H. Pine, J.B. Hendrickson, D.J. Cram, G.S. Hammond, *Química Orgánica*, 4 Ed., McGraw-Hill Inc., USA, **1980**, pp567-568.
7. B. Meunier, A. Robert, G. Pratviel, J. Bernadou, In: K. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard (eds.), *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, San Diego, **2000**, Vol.4, 31,pp 119.
8. J.W. Buchler, *The Porphyrins*, D. Dolphin (Ed.), Academic, New York, **1978**, vol i, Part A.

9. G.-Y. Gao, Y. Chen, X.P. Zhang, *General Synthesis of meso-Amidoporphyrins via Palladium-Catalyzed Amidation*, *Org. Lett.*, **2004**, 6, 1837.
10. E.K. Woller, S.G. Dimagno, *2,3,7,8,12,13,17,18-Octafluoro-5,10,15,20-tetraarylporphyrins and Their Zinc Complexes: First Spectroscopic, Electrochemical, and Structural Characterization of a Perfluorinated Tetraarylmetalloporphyrin*. *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 1588.
11. E. Gallo, A. Caselli, F. Ragaini, S. Fantauzzi, N. Masciocchi, A. Sironi, S. Cenini, *Structural Determination of Ruthenium-Porphyrin Complexes Relevant to Catalytic Epoxidation of Olefins*. *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 2039.
12. K.S. Suslick, N.A. Rakow, M.E. Kosal, J-H Chou, *The Materials Chemistry of Porphyrins and Metalloporphyrins*. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, **2000**, 4, 407.
13. A. Bettelheim, B.A. White, S.A. Raybuck, R.W. Murray, *Electrochemical Polymerization of Amino-, Pyrrole-, and Hydroxy-Substituted Tetraphenylporphyrins*, *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 1009.
14. R.K. Pardey, G. Zheng, In: K. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard (eds), *The Porphyrins Handbook*, Academic Press, New York, **2000**, Vol.6,125.
15. C. Poriel, J. Ferrand, P. Le Maux, P. Rault-Berthelot, G. Simonneaux, *Organic Cross-Linked Electropolymers as Supported Oxidation Catalyst: Poly(tetrakis(9,9' -spirobifluorenyl)porphyrin)manganese) Films*, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 5086.
16. A.D. Garnovskii, I.S. Vasilchenko, D.A. Garnosvskii, In: A.D. Garnovskii, B.I. Kharisov (eds), *Main Methods of the Synthesis of Coordination Compounds*, Synthetic Coordination and Organometallic Chemistry. Marcel Dekker, USA, **2003**.
17. O. Costisor, W. Linert, *Metal Mediated Template Synthesis of Ligands*, Word Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, **2004**.

18. N. Jain, A. Kumar, S.M.S. Chauhan, *Synthesis of Transition Metal Porphyrins from Free-Base 5,10,15,20-Tetraarylporphyrins Under Microwave Irradiation in Ionic Liquids*, *Synthetic Communications*, **2005**, 35, 1223.
19. R. Singh and Geetanjali, *Novel Synthetic Methodology for Metalloporphyrins in Ionic Liquid*, *J. Braz. Chem. Soc.*, **2005**, 16(3B), 666.
20. J.S. Banait and P.K. Pahil, *Electrochemical Synthesis of Inorganic and Organometallic Compounds of Copper*, *B. Electrochem.*, 5(4), **1989**, 265.
21. F.D. Marsh, L.M. Mink, *Microscale Synthesis and Electronic Absorption Spectroscopy of Tetraphenylporphyrin $H_2(TPP)$ and Metalloporphyrins $ZnII(TPP)$ and $Ni II(TPP)$* , *J. Chem. Educ.*, **1996**, 73(12), 1188.
22. K.M. Kadish, D. Sazou, Y.M. Liu, A. Saoiabi, M. Ferhat, R. Guilard, *Electrochemical and Spectroelectrochemical Studies of Nickel(II) Porphyrins in Dimethylformamide*, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1198.
23. K.M. Kadish, E.V. Caemelbecke, P. Boulas, F. D'Souza, E. Vogel, M. Kisters, C.J. Medforth, K.M. Smith, *First Reversible Electrogeneration of Triply Oxidized Nickel Porphyrins and Porphycenes. Formation of Nickel(III) π Dications*, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 4177.
24. R. Guilard, E. Caemelbecke, K.M. Kadish. *First Reversible Electrogeneration of Triply Oxidized Nickel Porphyrins and Porphycenes. Formation of Nickel(III) π Dications*. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 32, 4111.
25. D.J. Walton, *Sonoelectrochemistry – The Application of Ultrasound to Electrochemical Systems*, *ARKIVOC* **2002**, iii, 198.

- 26.R. Guillard, A. Zrineh, A. Tabard, A. Endo, B.C. Han, C. Lecomte, M. Souhassou, A. Habbou, M. Ferhat, K.M. Kadish, *Synthesis and Spectroscopic and Electrochemical Characterization of Ionic and s-Bonded Aluminum(III) Porphyrins. Crystal Structure of Methyl(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphinato)aluminum(III), (OEP)Al(CH₃)*, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 4476.
- 27.S. Tongshun, W. Liu, W. Guofa, S. Wang, *Synthesis of Tetrakis(4-hydroxyphenyl)porphyrin Complexes*, *Yingqiyong Huaxue*, **1998**, 15(3), 73.
- 28.T.N. Lomova, S.V. Zaitseva, O.V. Molodkina, T.A. Ageeva, *Aluminum(III) Tetraphenylporphine Complexes: Synthesis and Coordination Properties*, *Koord. Khim.*, **1999**, 25, 397.
- 29.L. Michaudet, D. Fasseur, R. Guilar, Z. Ou, K.M. Kadish, S. Dahaoui, C. Lecomte, *Synthesis, Characterization and Electrochemistry of Bismuth Porphyrins. X-ray Crystal Structure of (OE P)Bi(SO₃CF₃)*, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, **2000**, 4, 261.
- 30.Z. Ying LI, Y.N. Zhang, Z.T. Gao, Y. Liu, X. J. Zhu, *Synthesis, Characterization and Biological Activities of Novel Water-soluble Metalloporphyrins*, *Chinese Chemical Letters*, **2001**, 12(12), 1085.
- 31.M.G. Ribeiro, G.C. Azzellini, *Synthesis of New Cationic Metalloporphyrins and Heterodimer Formation with Anionic Metallophthalocyanines*, *J. Braz. Chem. Soc.*, **2003**, 14(6), 914.
- 32.B.P. Bandgar, P.B. Gujarathi, *Synthesis and Characterization of New Meso-Substituted Unsymmetrical Metalloporphyrins*, *J. Chem. Sci.*, **2008**, 120(2), 259.
- 33.D.S. Sharada, A.Z. Muresan, K. Muthukumaran, J.S. Lindsey, *Direct Synthesis of Palladium Porphyrins from Acyldipyrromethanes*, *J.Org.Chem.*, **2005**, 70, 3500.
34. A. Kumar, S. Maji, P. Dubey, G.J. Abhislash, S. Pandey, S. Sarkar. *One-pot General Synthesis of Metalloporphyrins*, *Tetrahedron Letters*, **2007**, 48, 7287.

35. K.M. Kadish, C. Araullo-McAdams, B.C Han, M.M. Franzen, *Synthesis and Spectroscopic Characterization of $(T(p\text{-Me}_2\text{N})F_4PP)H_2$ and $(T(p\text{-Me}_2\text{N})F_4PP)M$ where $T(p\text{-Me}_2\text{N})F_4PP$ is the Dianion of meso-Tetrakis(o,o,m,m-tetrafluoro-p-(dimethylamino)phenyl)-porphyrin and $M=\text{Co(II)}$, Cu(II) , or Ni(II) . Structures of $(T(p\text{-Me}_2\text{N})F_4PP)\text{Co}$ and (meso-Tetrakis(pentafluorophenyl)porphinato)-cobalt(II), $(TF_5PP)\text{Co}$. J. Am. Chem. Soc., **1990**, 112, 8364.*
36. K.M. Kadish, E.V. Caemelbecke, P. Boulas, F. D'Souza, E. Vogel, M. Kisters, C.J. Medforth, K.M. Smith, *First Reversible Electrogeneration of Triply Oxidized Nickel Porphyrins and Porphycenes. Formation of Nickel (III) π Dications*, Inorg. Chem., **1993**, 32, 4177.
37. Y.Y. Fialkov, *Solvent as a Medium for Controlling a Chemical Process*, Chemistry, Leningrad, 1990, 160 pp.
38. G. Wilkinson, *Comprehensive Coordination Chemistry*. 1st. Ed.. Pergamon Press, Vol 2, **1987**, pp814-892.
39. J.W. Buchler, *Porphyrins and Metalloporphyrins*, K.M. Smith (Ed.), Elsevier, Amsterdam, **1975**, pp157.
40. D. Jeyakumar, K.M. Show, K.M. Smith, *Electrosynthesis of Porphyrins from a,c-Biladienes*, J. Am. Chem. Soc., **1988**, 110, 8562.
41. K.M. Kadish, Q.Y. Xu, J.E. Anderson, *Electrosynthesis and Electrochemistry of Metalloporphyrins Containing a Metal-Carbon σ -Bond*, A.C.S. Symposium Series, **1988**, 378, 451.
42. L.M. Blanco, L.T. González, B.I. Kharisov, E.N. Aguilera, A.D. Garnovskii, F.E. Longoria, J. Costamagna, G.S. Borodkin, M.S. Korobov, *Direct Electrochemical Synthesis of a Nickel Complex with 5,10,15,20-tetrakis(p-hydroxyphenyl)porphyrin*, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., **2008**, 38, 503.

43. K.M. Kadish, L.R. Shiue, R.K. Rhodes, L.A. Bottomley, *Reactions of Metalloporphyrin π Radicals. 1. Complexation of Zinc Tetraphenylporphyrin Cation and Anion Radicals with Nitrogenous Bases*, *Inorg. Chem.*, **1981**, 20, 1274.
44. E. Van Caemelbeke, A. Derbin, P. Hambright. *Electrochemistry of $[(TMpyP)MII]^{4+}(X)_4$ ($X = Cl$ or BPh^4^-) and $[(TMpyP)MIICl]^{4+}(Cl)_4$ in N,N -Dimethylformamide where M Is One of 15 Different Metal Ions*. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 44, 3789.
45. W.T. Richards, A.L. Loomis. *The Chemical Effects of High Frequency Sound Waves I. A Preliminary Survey*, *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, 49, 3086
46. C.W. Porter, L. Young, *A Molecular Rearrangement Induced by Ultrasonic Waves*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 1497.
47. Y. Luo, *Ultrasound in Organic Synthesis*, 3rd Year Seminar Abstract, May 8th, 2003.
48. B.I. Kharisov, U.O. Méndez, *Uso del ultrasonido en procesos químicos*, *Ingenierías*, Septiembre-Diciembre **1999**, Vol. II No. 5, 13-20.
49. B.I. Kharisov, L.M. Blanco, A.D. Garnosvkii et al., *Synthesis of Transition Metal Complexes with Heteroazomethinic Ligands: a Comparison of Traditional and Electrochemical Methods* *Polyhedron*, **1998**, 17(2-3), 381.
50. B.I. Kharisov, L.M. Blanco, A. García-Luna, *Direct Electrochemical Synthesis of Metal Complexes. Lanthanide Phthalocyanines: Optimization of the Synthesis*, *Rev. Soc. Quím. Méx.*, **1999**, 43(2), 50.
51. C. Poriel, J. Ferrand, P. Le Maux, P. Rault-Berthelot, G. Simonneaux, *Organic Cross-Linked Electropolymers as Supported Oxidation Catalyst: Poly(tetrakis(9,9'-pirofluorenyl)porphyrin)manganese* *Films*, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 5086.

52. Armijo, E. Trollund, M. Reina, M.C. Arévalo, M.J. Aguirre, *Preparation and Characterization of Electrodes Modified with Metalloporphyrins. Application to Reduction of Nitrite*, Collect. Czech. Chem. Commun., **2003**, 68, 1723.
53. J. Manríquez Rocha, *Electrocatalisis de la óxido-reducción de especies contaminantes por complejos y macrociclos de níquel y cobalto inmovilizados sobre electrodos de carbón vítreo*. Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Guanajuato, Marzo de **1999**.
54. K.M. Smith, *Synthesis and Chemistry of Porphyrins*, J. Porphyrins Phthalocyanines, **2000**, 4, 319.
55. Z. Jing, G. Yang, C. Shaokui, Z. Wennan, W. Dongmei, C. Huifang, L. Tianxuan, *A Modified Adler Method for the Synthesis of meso-Hydroxyl Substitued Tetraphenylporphyrins*, CJI, **2002**, 4(8), 39.
56. P.A. Liddell, M.M. Olmstead, K.M. Smith, *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*, J. Am. Chem. Soc., **1990**, 112, 2038.
57. F. Diederich, P.J. Stang (Eds), *Templated Organic Synthesis*, WILEY-VCH, Germany, **2000**, pp 1-29.
58. A.J. Bard y L.R. Faulkner. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. New Wiley and Sons, Inc. 2nd. Ed., **2001**, pp 417-425.
59. G. Wilkinson, *Comprehensive Coordination Chemistry*. 1st. Ed.. Pergamon Press, Vol 1, **1987**, pp475-477.
60. K.M. Smith, G.W. Craig, *Porphyrin Synthesis through Tripyrrin: An Alternate Approach*, J. Org. Chem., 1983, 48(23), 4302.

- 61.A. Giraudeau, L. Ruhlmann, M. Gross. *Electrosynthesis and Characterization of Symmetrical and Unsymmetrical Linear Porphyrin Dimers and Their Precursor Monomers*. J. Am. Chem. Soc. **1996**, 118, 2969.
- 62.C.H. Yang, S.F. Lin, H.L. Chen, C.T. Chang, *Electrosynthesis of the Metal Phthalocyanine Complexes*, Inorg. Chem., **1980**, 19, 3541.
63. M.A. Petit, V. Plichon, H. Belkacemi. *Electrosynthesis de Phthalocyanines*. New J. Chem., 1989, 13, 459.
- 64.D.J. Walton, *Sonoelectrochemistry – The Application of Ultrasound to Electrochemical Systems*, ARKIVOC **2002**, iii, 198.
- 65.T.J. Mason, J. P. Lorimer, *Applied Sonochemistry. The Use the Power Ultrasound in Chemistry and Processing*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **2002**, pp 75-124, 225-263.
- 66.J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, 2nd. Ed. Wiley-VCH, **2001**, pp 28-40.
- 67.P.T. Kissinger and W.R. Heineman, *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2^a. Ed. Ed. Dekker, **1996**.
- 68.F. Scholz, *Electroanalytical Methods. Guide to Experiments and Applications*, Springer, **2002**, Berlin, pp149-165
- 69.J.R. Macdonald, *Impedance spectroscopy. Emphasizing solid materials and systems*, Jonh Wiley and Sons, 1987.
- 70.T. Evans, S. Srivatsa, T. Traylor, *Redox Chemistry of Tetrakis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)porphine and its Zinc(II) Complex in Dimethylformamide*, Inorg. Chem. **1985**, 24, 4733.
71. O. Hammrich, *Organic Electrochemistry*, 4th ed., H. Lund and O. Hammerich, Editors, Marcel Dekker, New York, **2001**.

72. R.M. Silverstein, G.C. Bassier, T.C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley and Sons, USA, **1981**, pp 87-89.
73. H. García Ortega. *Porfirinas Solubles en Agua: Síntesis, Homoasociación y Propiedades Fotofísicas de Porfirinas Sulfonadas 5,10-Difenilsustituidas*, Tesis Doctoral, Universidad de Barcelona, Abril **2003**.

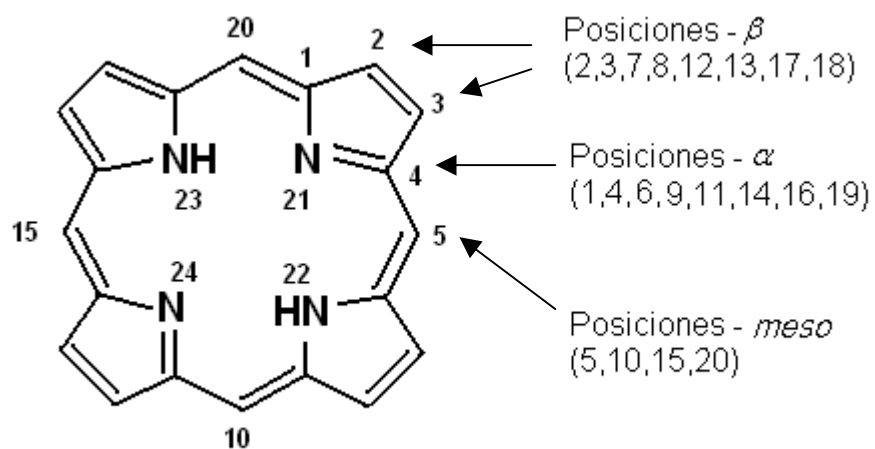
APÉNDICES

APÉNDICE A**NOMENCLATURA DE LAS PORFIRINAS**

APÉNDICE A

NOMENCLATURA DE LAS PORFIRINAS

Se sigue el sistema de nomenclatura de la IUPAC, en la cual se comienza nombrando todos los sustituyentes en la periferia del anillo, añadiéndole la palabra porfirina. La numeración del anillo y sus posiciones más comunes se muestran a continuación:

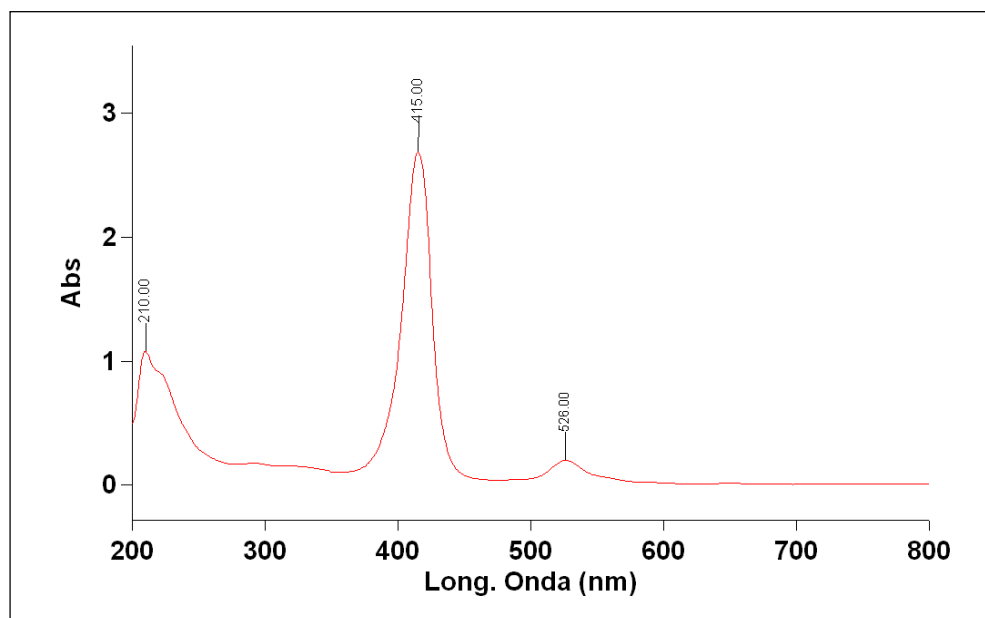


APÉNDICE B**ESPECTROS**

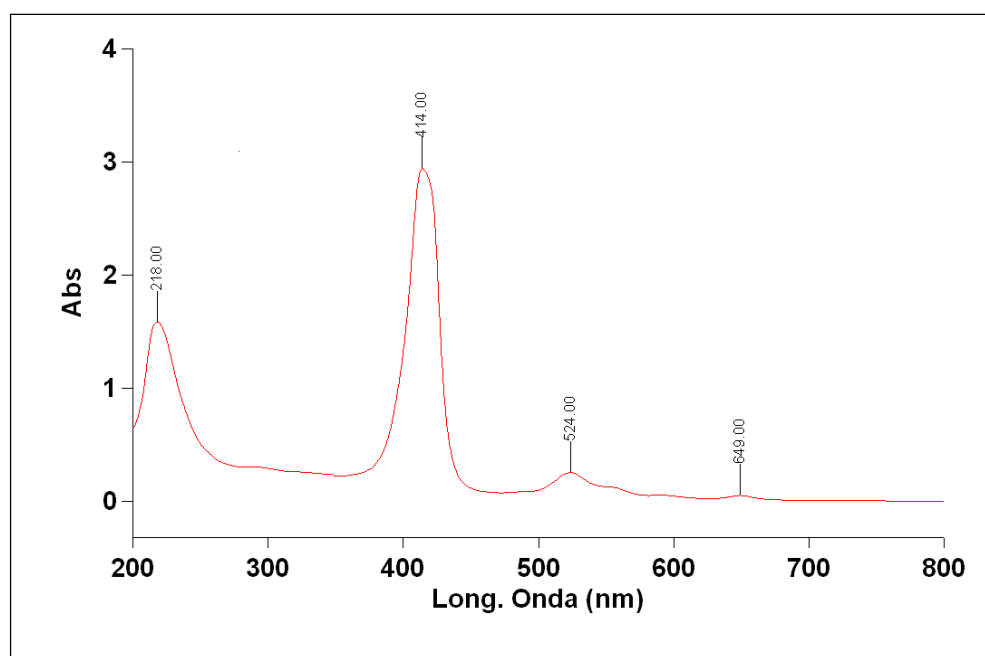
APÉNDICE B

Espectro 1	UV-Visible en MeOH del producto de síntesis química (Ni) obtenido en condiciones silentes en MeOH
Espectro 2	UV-Visible en MeOH del producto de síntesis química (Ni) obtenido con US en MeOH
Espectro 3	UV-Visible de Ni-TPPOH en MeOH
Espectro 4	UV-Visible del producto de electrosíntesis (Ni) obtenido en MeOH con PTBA en condiciones silentes
Espectro 5	UV-Visible del producto de electrosíntesis (Ni) obtenido en MeOH con PTBA y sonificación
Espectro 6	UV-Visible del producto de electrosíntesis (Ni) obtenido en MeOH con HFTBA en condiciones silentes
Espectro 7	UV-Visible del producto de electrosíntesis (Ni) obtenido en MeOH con HFTBA y sonificación
Espectro 8	UV-Visible en MeOH del producto de electrosíntesis (Al) obtenido en MeOH en condiciones silentes
Espectro 9	UV-Visible en MeOH del producto de electrosíntesis (Al) obtenido en MeOH con US
Espectro 10	IR del producto de síntesis química (Ni) obtenido en DMF con sonificación
Espectro 11	IR del producto de síntesis química (Ni) obtenido en MeOH con sonificación
Espectro 12	IR del producto de síntesis química (Al) obtenido en MeOH en condiciones silentes

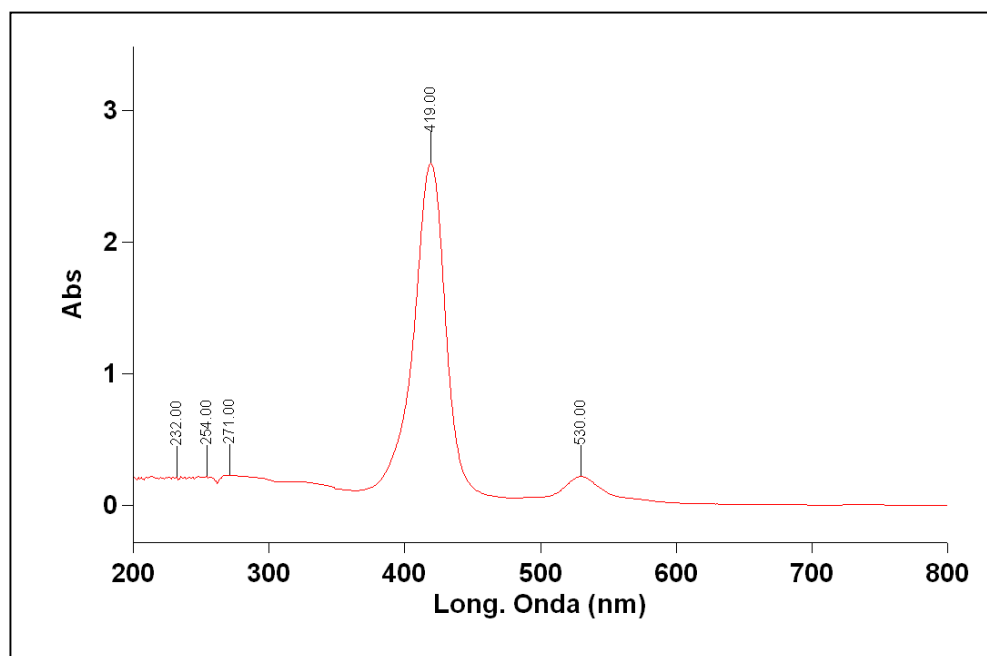
- Espectro 13 IR del producto de electrosíntesis (Al) obtenido en MeOH en condiciones silentes
- Espectro 14 IR del producto de electrosíntesis (Al) obtenido en MeOH con US
- Espectro 15 ^1H RMN (400 MHz) en $\text{DMSO-}d_6$ del producto de electrosíntesis (Ni) en DMF-PTBA con sonificación
- Espectro 16 ^1H RMN (400 MHz) en $\text{DMSO-}d_6$ del producto de electrosíntesis (Ni) en DMF-HFTBA con sonificación



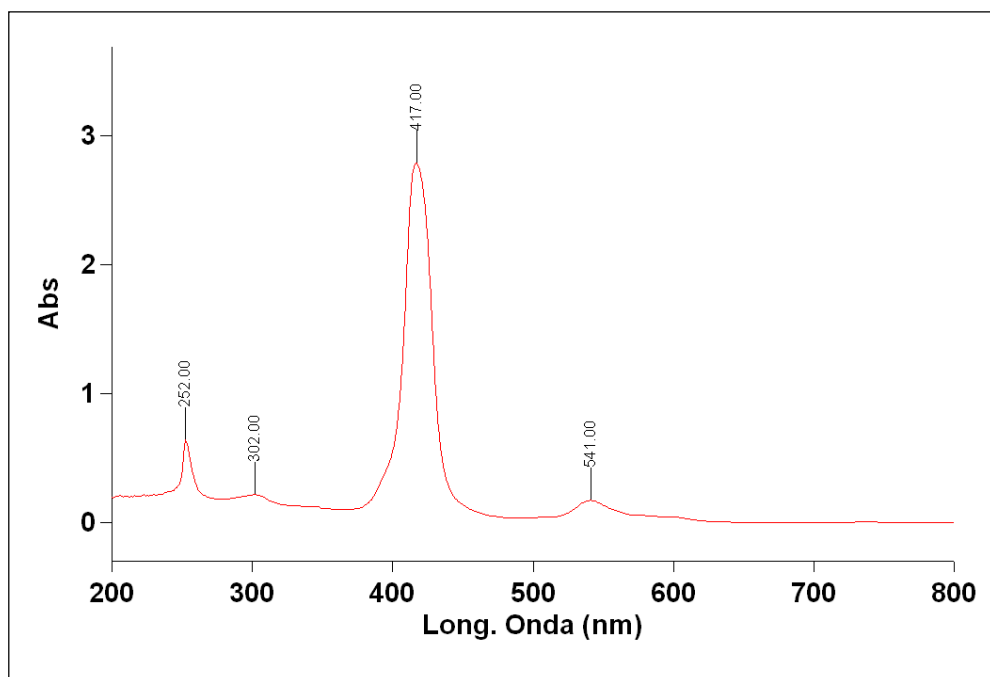
Espectro 1. UV-Visible en MeOH del producto de síntesis química (Ni) obtenido en condiciones silentes en MeOH



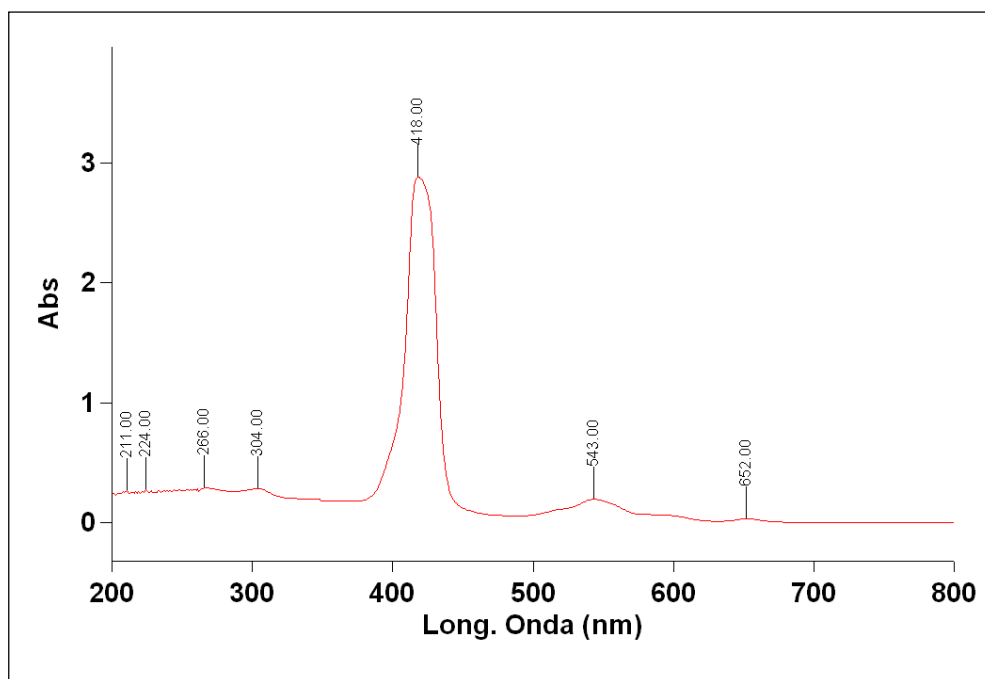
Espectro 2. UV-Visible en MeOH del producto de síntesis química (Ni) obtenido con US en MeOH



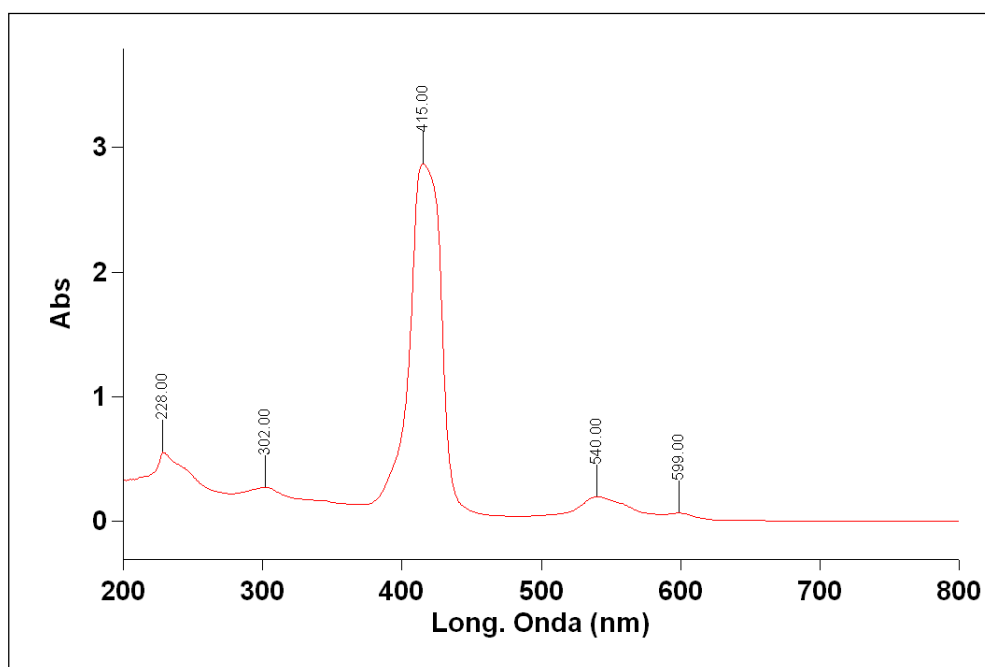
Espectro 3. UV-Visible de Ni-TPPOH en MeOH



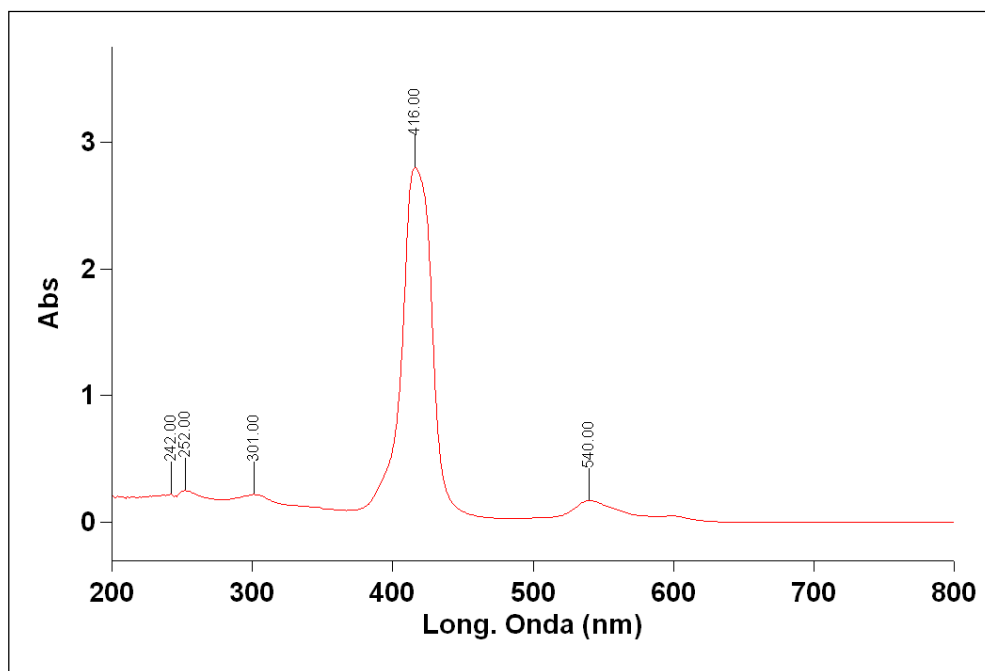
Espectro 4. UV-Visible del producto de electrosíntesis (Ni) obtenido en MeOH con PTBA en condiciones silentes



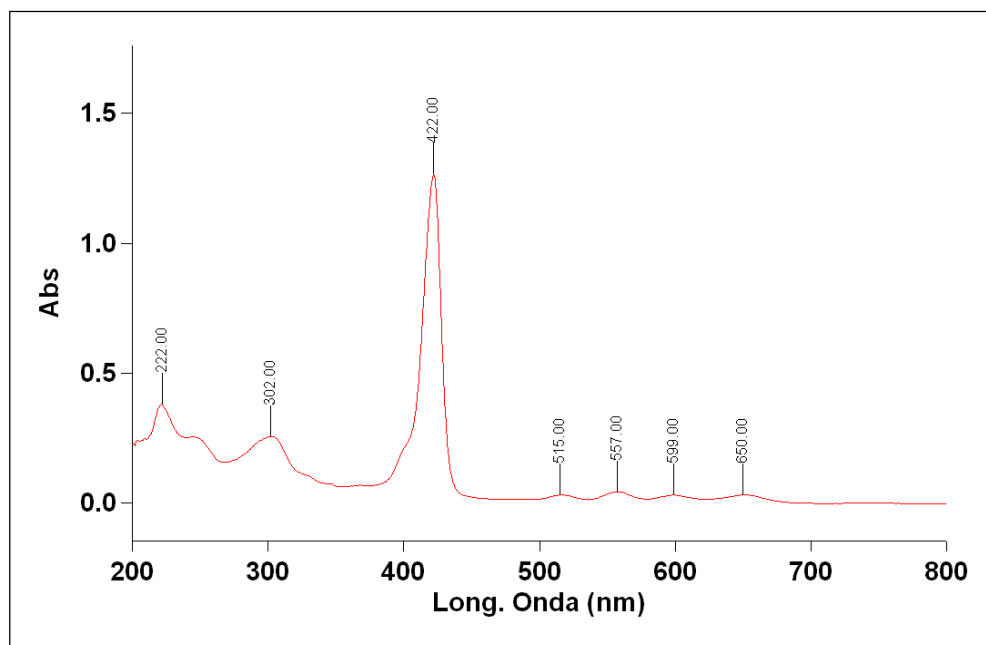
Espectro 5. UV-Visible del producto de electrosíntesis (Ni) obtenido en MeOH con PTBA y sonificación



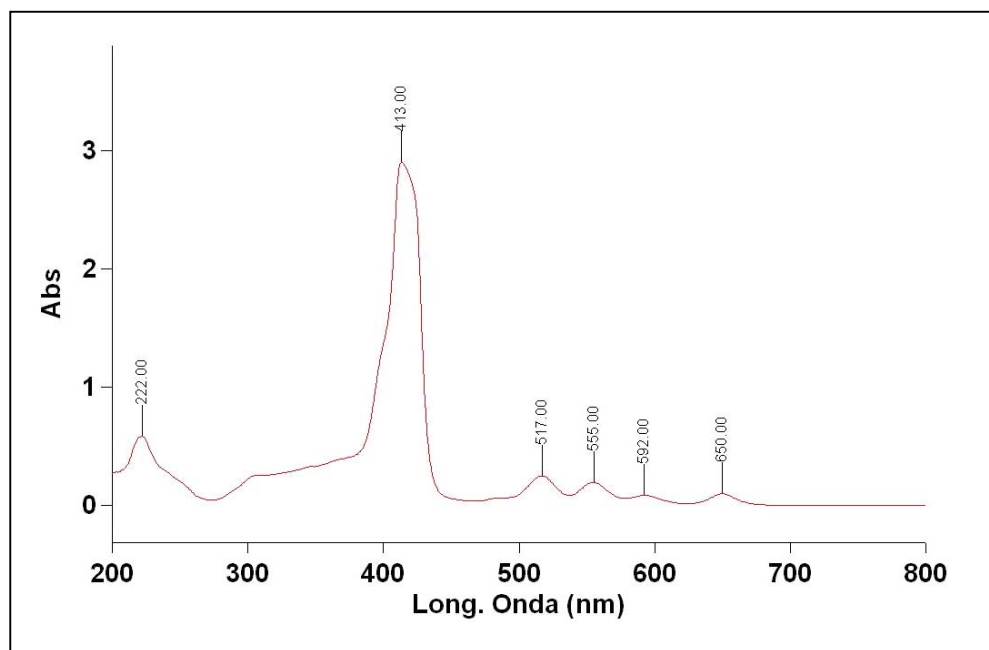
Espectro 6. UV-Visible del producto de electrosíntesis (Ni) obtenido en MeOH con HFTBA en condiciones silentes



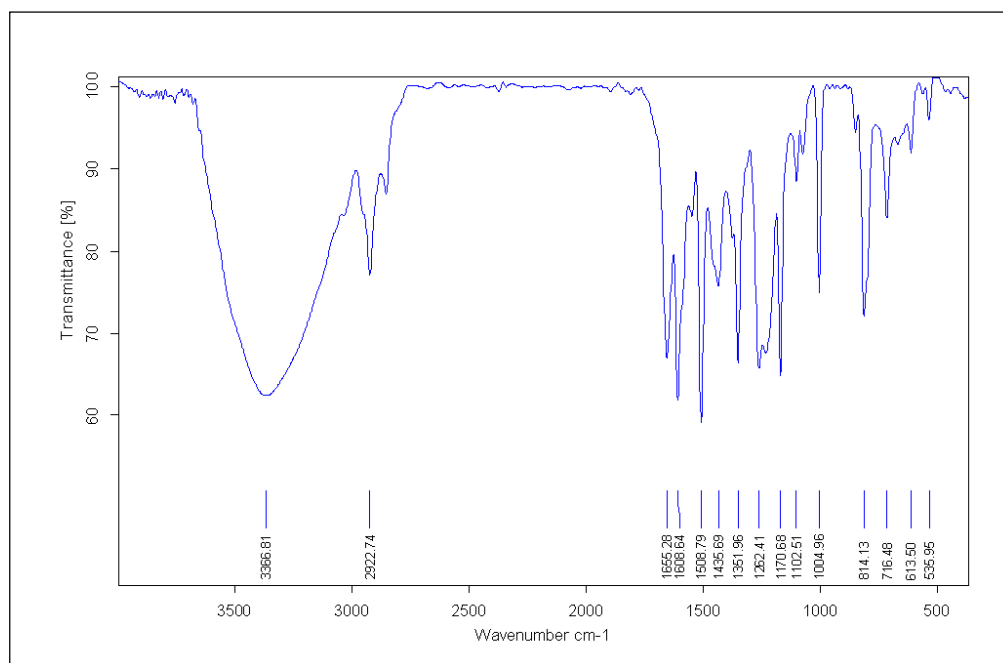
Espectro 7. UV-Visible del producto de electrosíntesis (Ni) obtenido en MeOH con HFTBA y sonificación



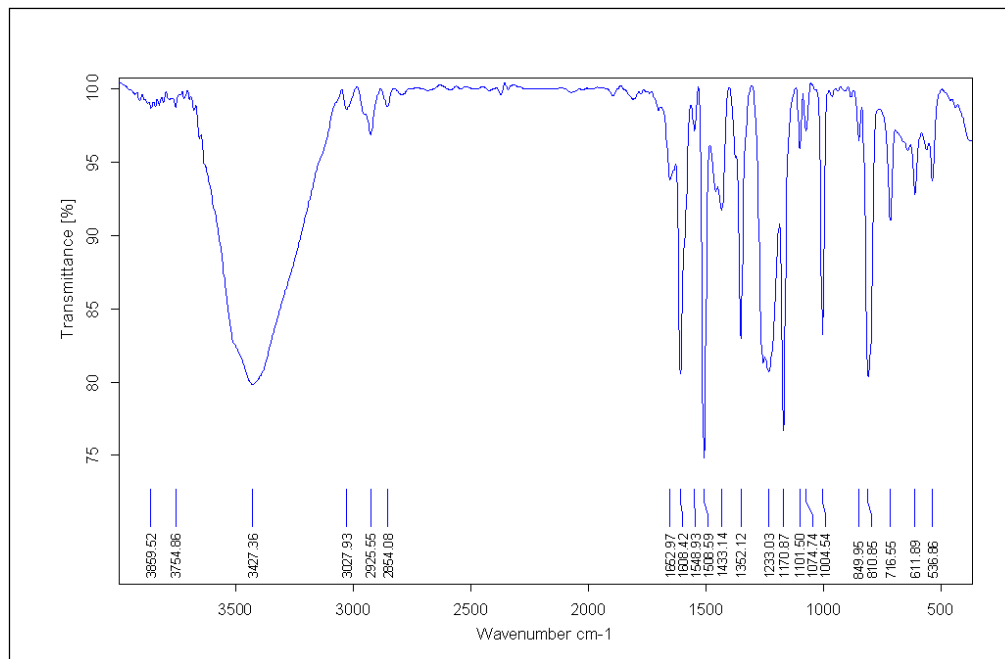
Espectro 8. UV-Visible en MeOH del producto de electrosíntesis (Al) obtenido en MeOH en condiciones silentes



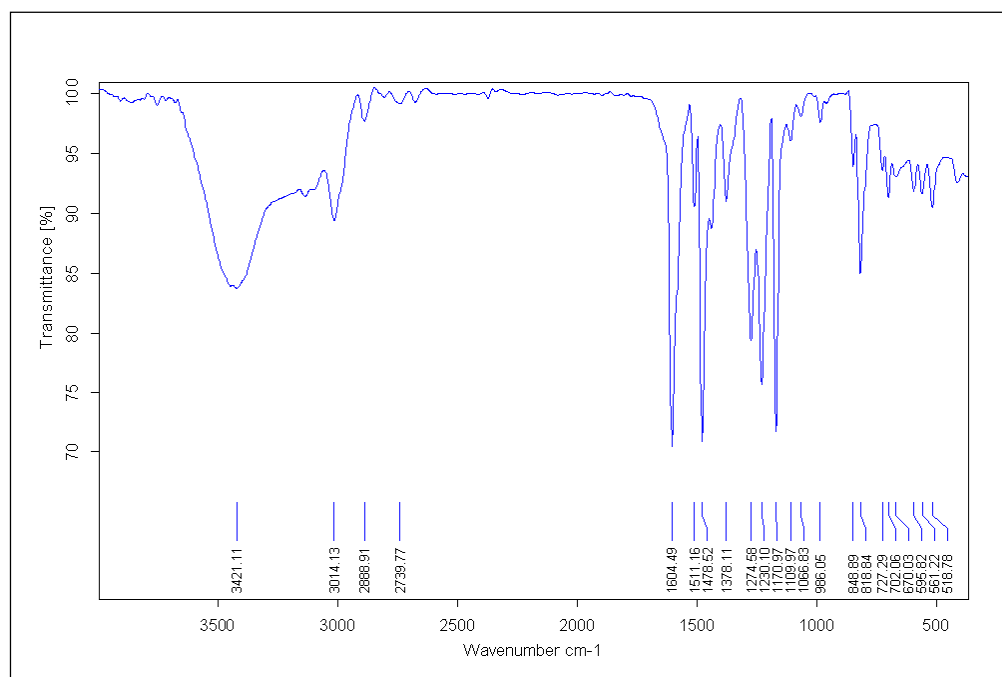
Espectro 9. UV-Visible en MeOH del producto de electrosíntesis (Al) obtenido en MeOH con US



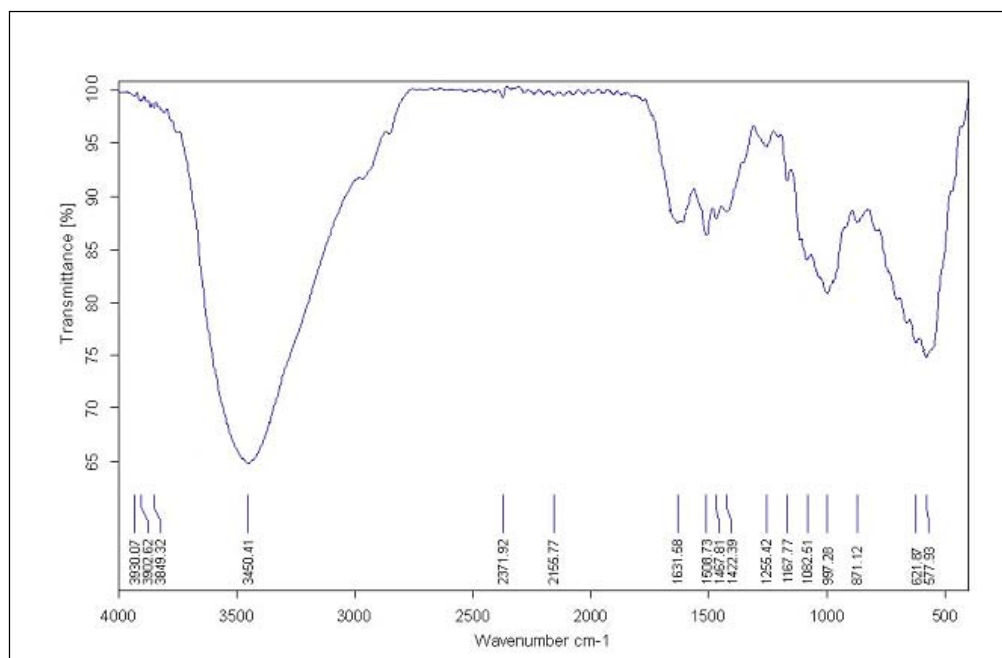
Espectro 10. IR del producto de síntesis química (Ni) obtenido en DMF con sonificación



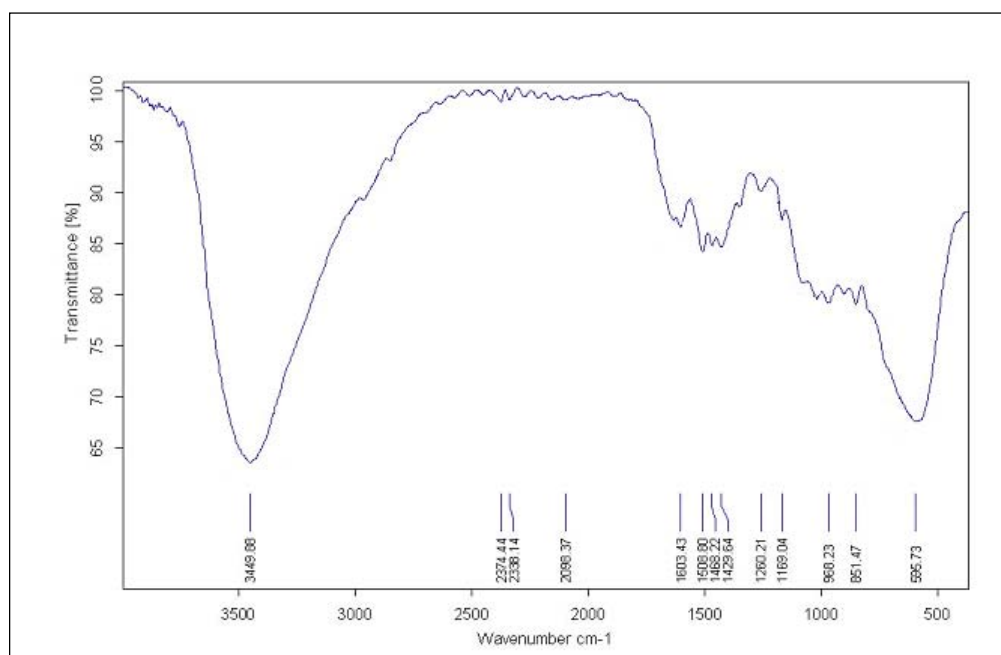
Espectro 11. IR del producto de síntesis química (Ni) obtenido en MeOH con sonificación



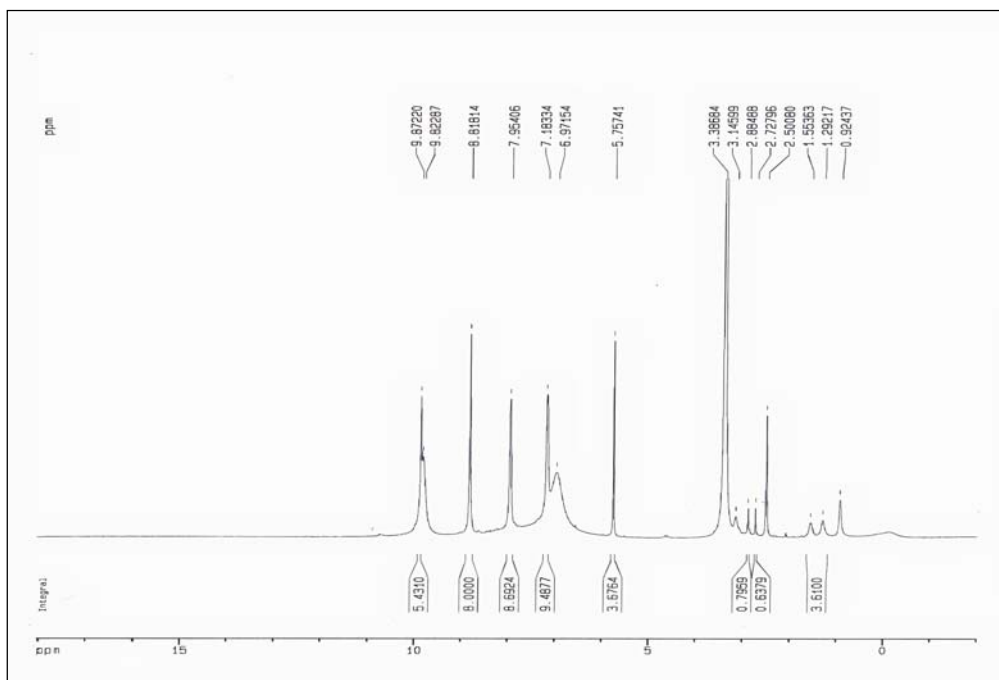
Espectro 12. IR del producto de síntesis química (Al) obtenido en MeOH en condiciones silentes



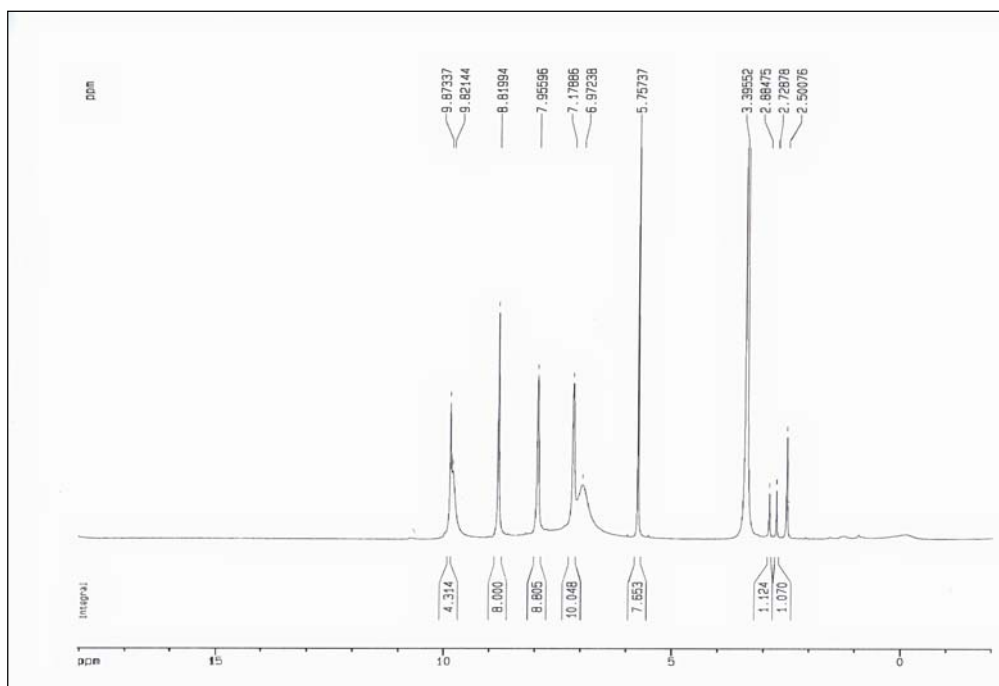
Espectro 13. IR del producto de electrosíntesis (Al) obtenido en MeOH en condiciones silentes



Espectro 14. IR del producto de electrosíntesis (Al) obtenido en MeOH con US



Espectro 15. ^1H RMN (400 MHz) en $\text{DMSO-}d_6$ del producto de electro-síntesis (Ni) en DMF-PTBA con sonicación

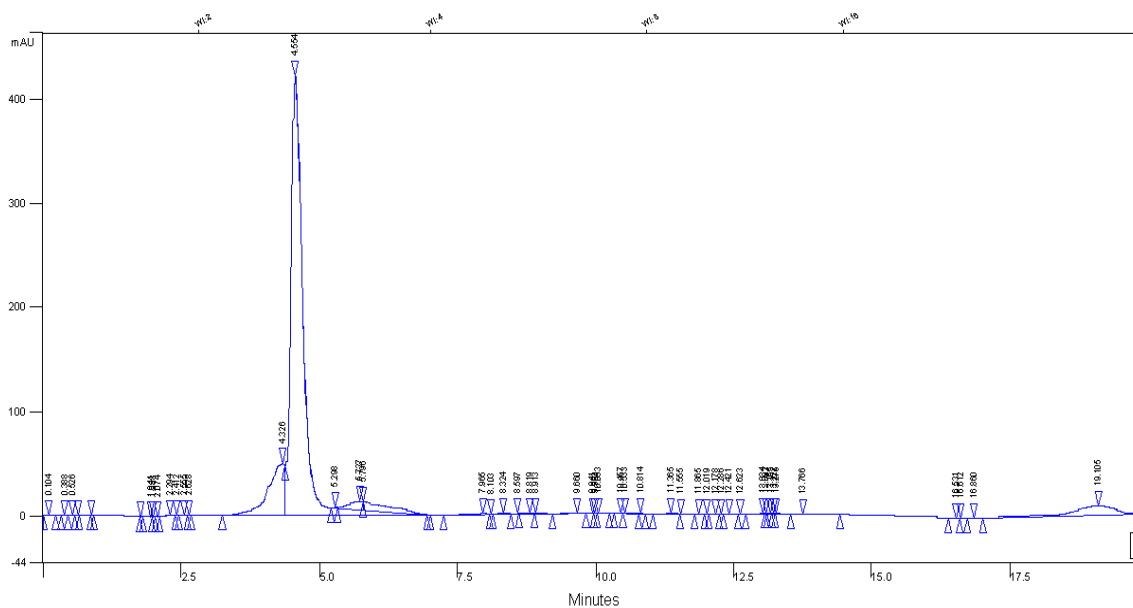


Espectro 16. ^1H RMN (400 MHz) en $\text{DMSO-}d_6$ del producto de electro-síntesis (Ni) en DMF-HFTBA con sonicación

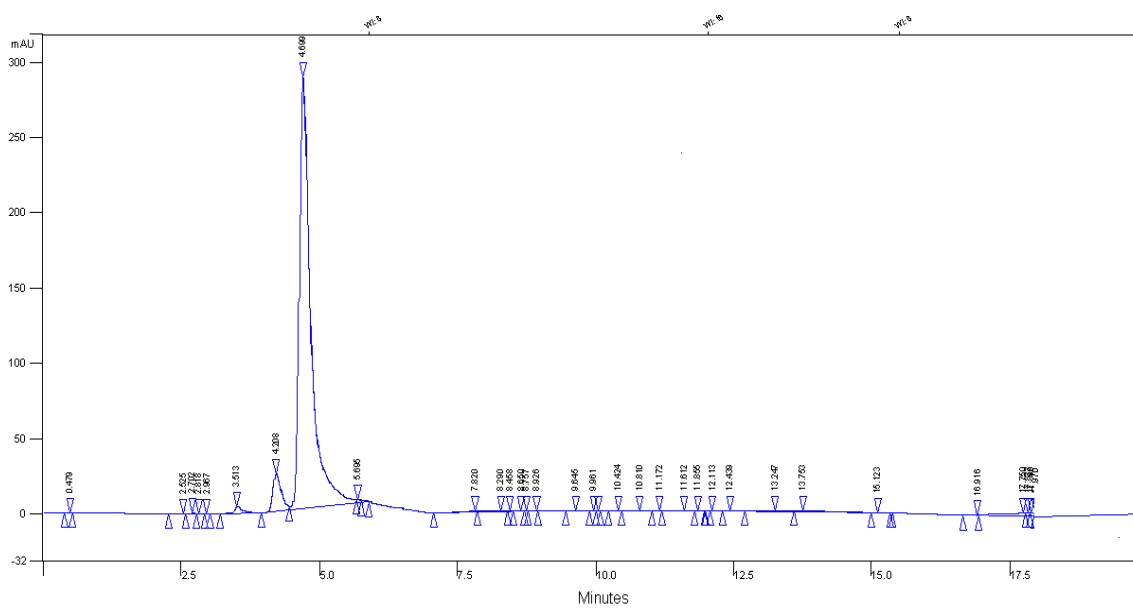
APÉNDICE C**CROMATOGRAMAS**

APÉNDICE C

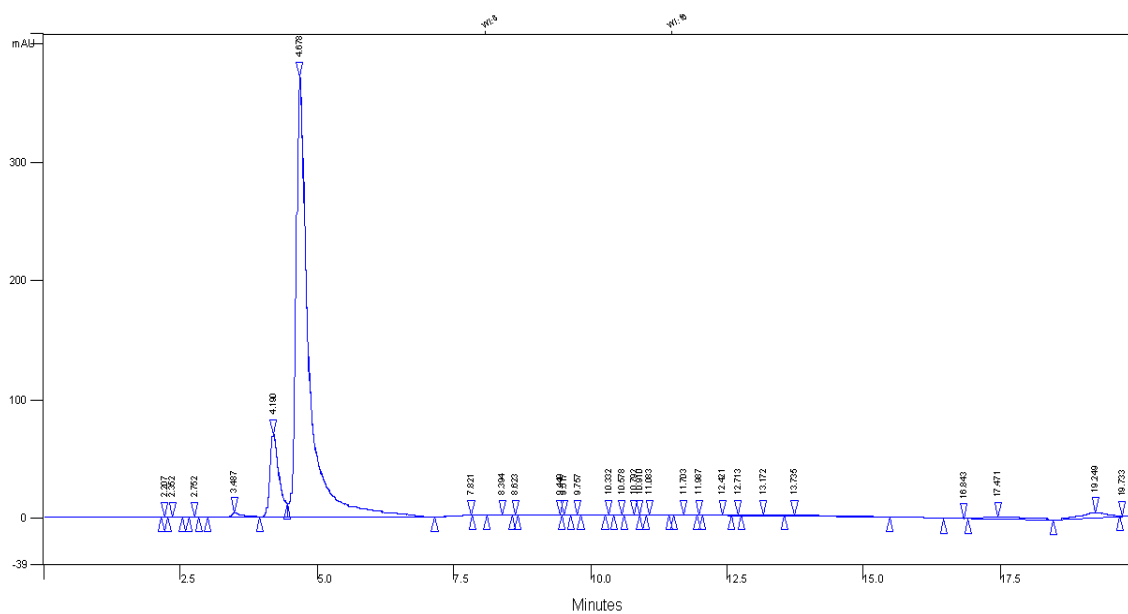
Cromatograma 1	Producto síntesis química (Ni) en DMF con US
Cromatograma 2	Producto síntesis química (Ni) en MeOH en condiciones silentes
Cromatograma 3	Producto síntesis química (Ni) en MeOH con US
Cromatograma 4	Producto de electrosíntesis (Ni) obtenido en DMF con PTBA en condiciones silentes
Cromatograma 5	Producto de electrosíntesis (Ni) obtenido en DMF con PTBA y US
Cromatograma 6	Producto de electrosíntesis (Ni) obtenido en DMF con HFTBA en condiciones silentes
Cromatograma 7	Producto de electrosíntesis (Ni) obtenido en DMF con HFTBA y US
Cromatograma 8	Producto de electrosíntesis (Ni) obtenido en MeOH con PTBA en condiciones silentes
Cromatograma 9	Producto de electrosíntesis (Ni) obtenido en MeOH con PTBA y US
Cromatograma 10	Producto de electrosíntesis (Ni) obtenido en MeOH con HFTBA y US



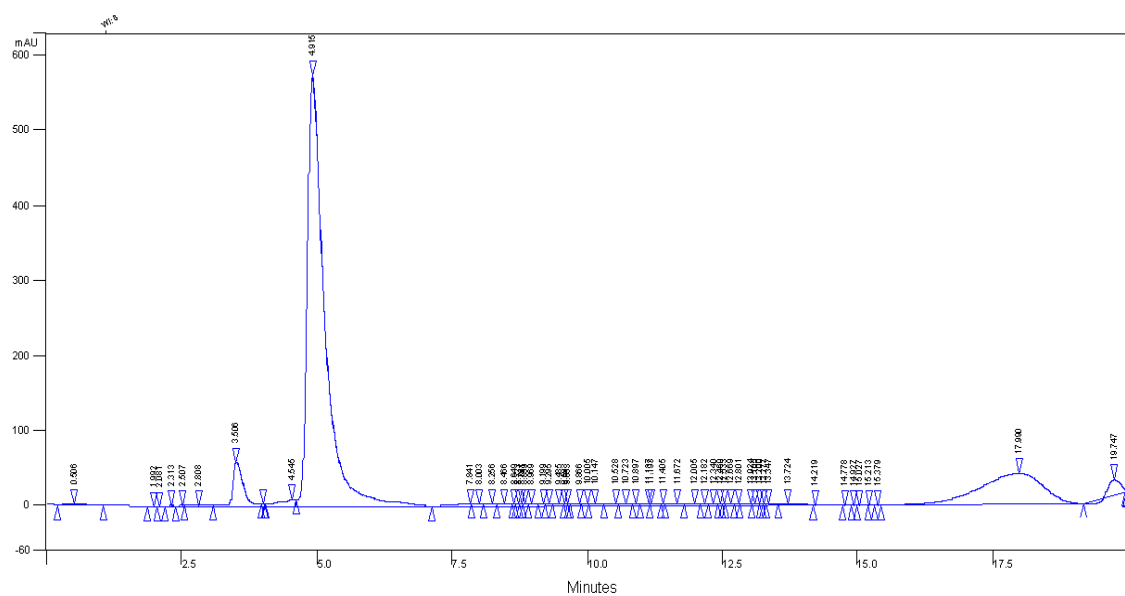
Cromatograma 1. Producto síntesis química (Ni) en DMF con US



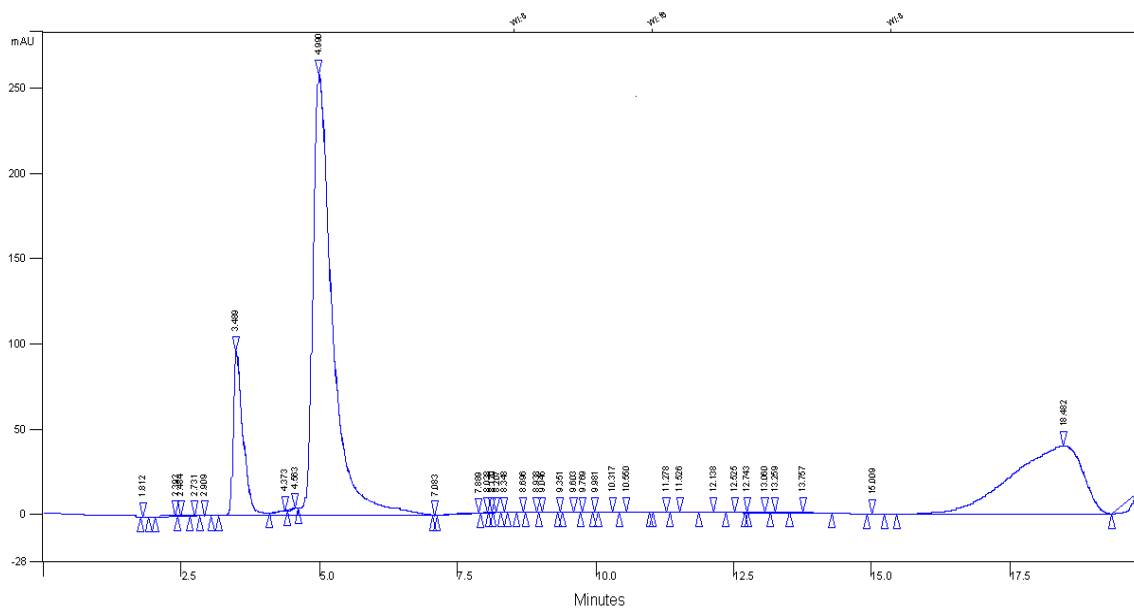
Cromatograma 2. Producto síntesis química (Ni) en MeOH en condiciones silentes



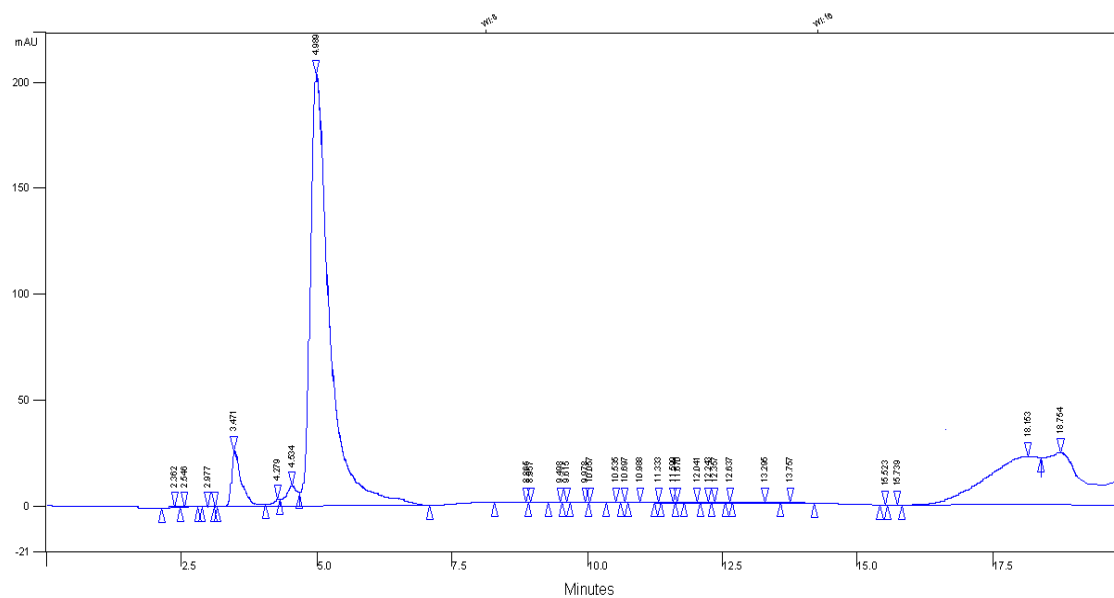
Cromatograma 3. Producto síntesis química (Ni) en MeOH con US



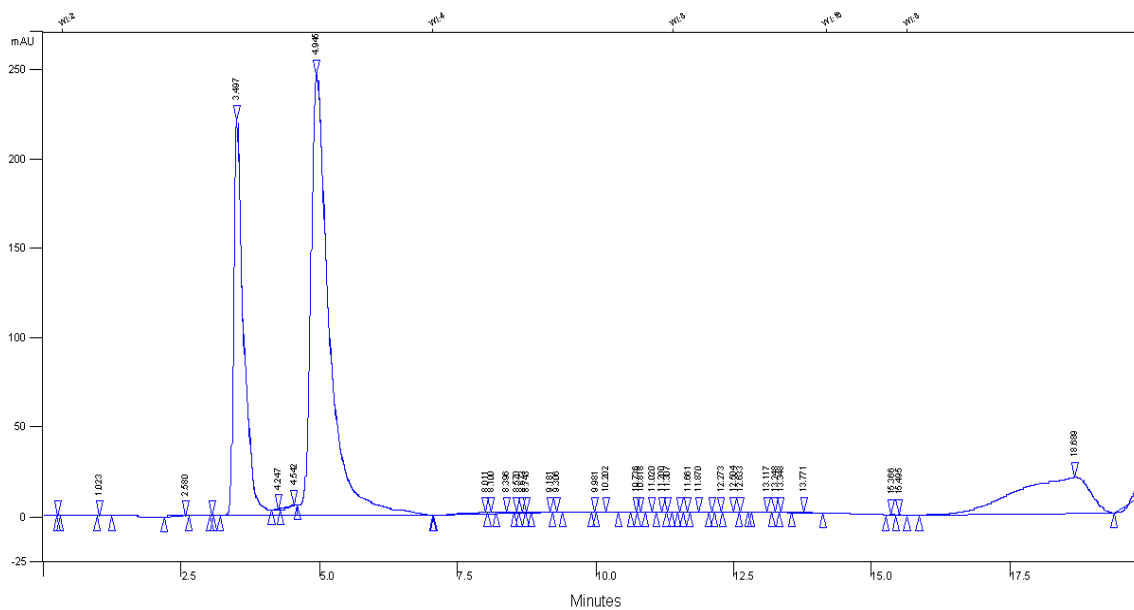
Cromatograma 4. Producto de electrosíntesis (Ni) obtenido en DMF con PTBA en condiciones silentes



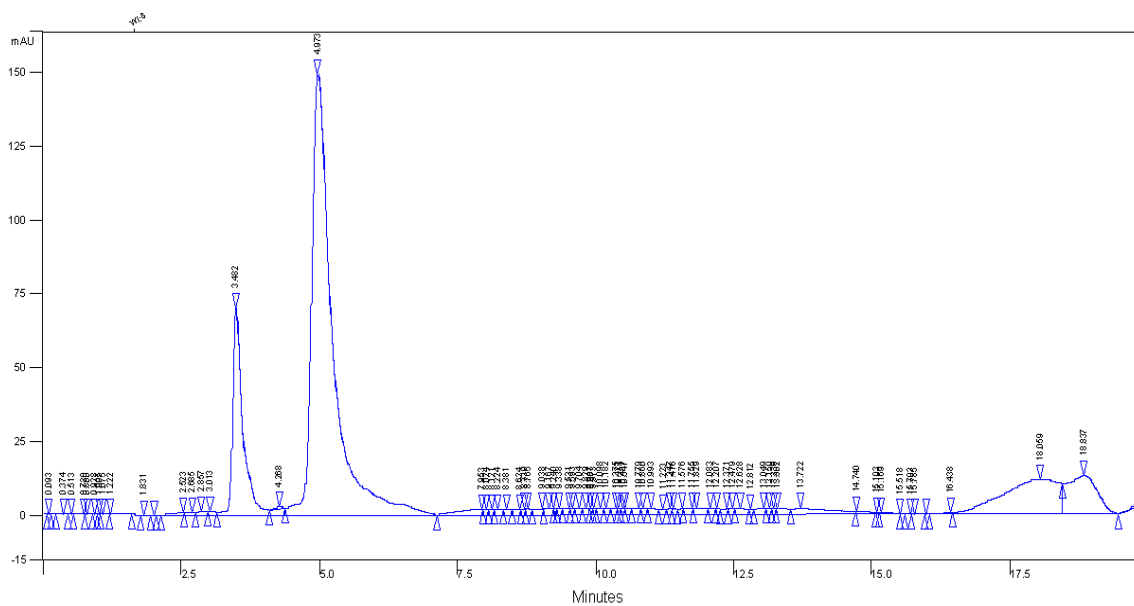
Cromatograma 5. Producto de electrosíntesis (Ni) obtenido en DMF con PTBA y US



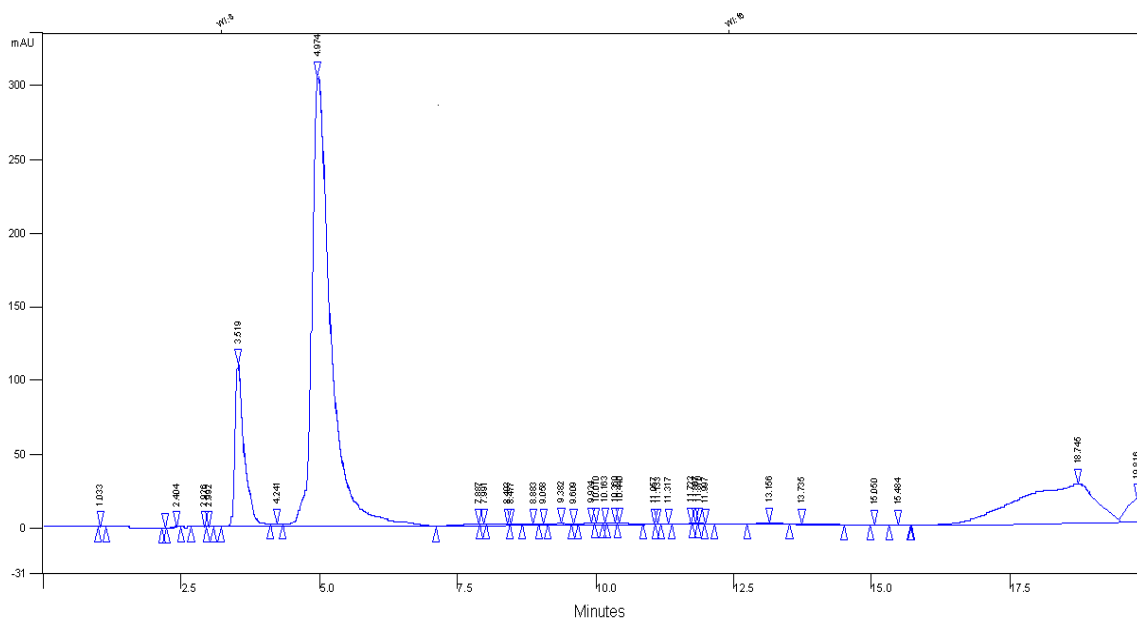
Cromatograma 6. Producto de electrosíntesis (Ni) obtenido en DMF con HFTBA en condiciones silentes



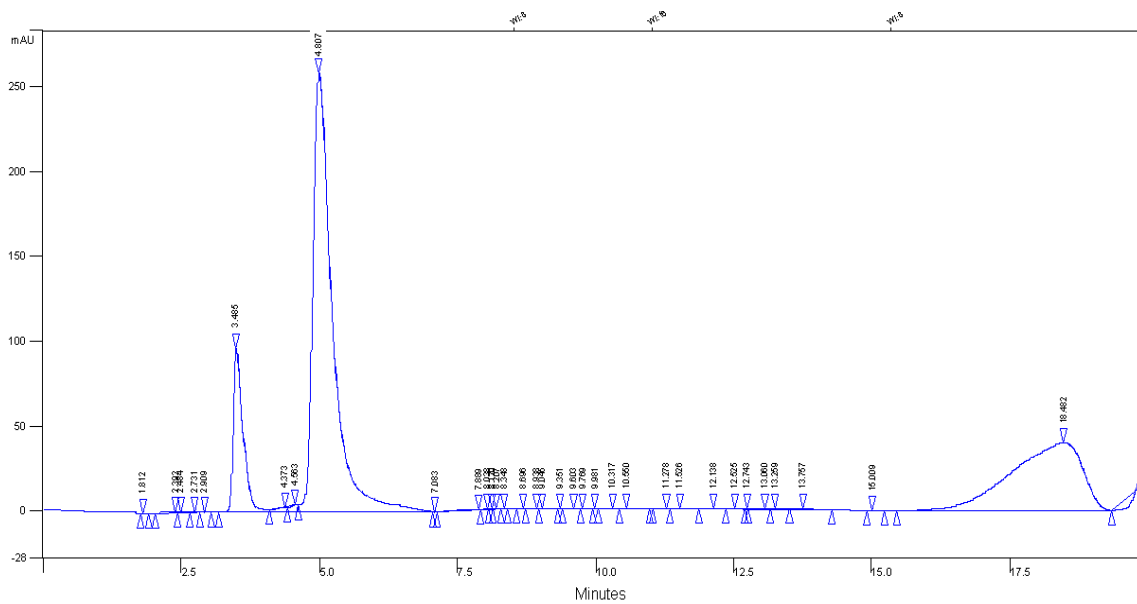
Cromatograma 7. Producto de electrosíntesis (Ni) obtenido en DMF con HFTBA y US



Cromatograma 8. Producto de electrosíntesis (Ni) obtenido en MeOH con PTBA en condiciones silentes



Cromatograma 9. Producto de electro-síntesis (Ni) obtenido en MeOH con PTBA y US



Cromatograma 10. Producto de electro-síntesis (Ni) obtenido en MeOH con HFTBA y US

APÉNDICE D
VOLTAMPEROGRAMAS

APÉNDICE D

- Gráfico 1 Voltamperograma cíclico de TPPOH en DMF con HFTBA 0.1M a 0.5V/s (E vs Fc/Fc⁺), sentido del barrido: ←
- Gráfico 2 Voltamperograma cíclico de TPPOH en MeOH con PTBA 0.1M a 0.5V/s (E vs Fc/Fc⁺), sentido del barrido: ←
- Gráfico 3 Voltamperograma de reducción de TPPOH en MeOH con HFTBA 0.1M a 0.5V/s (E vs Fc/Fc⁺)
- Gráfico 4 Voltamperograma cíclico de TPPOH en AN con PTBA 0.1M a 0.5V/s (E vs Fc/Fc⁺), sentido del barrido: ←

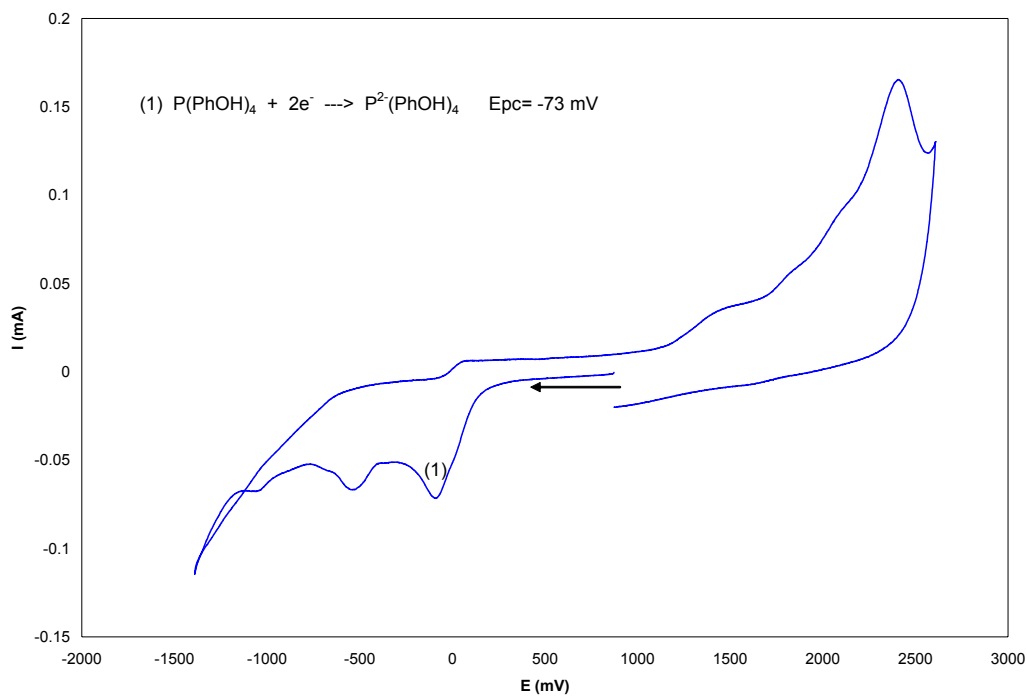


Gráfico 1. Voltamperograma cíclico de TPPOH en DMF con HFTBA 0.1M a 0.5V/s (E vs Fc/Fc^+), sentido del barrido: ←

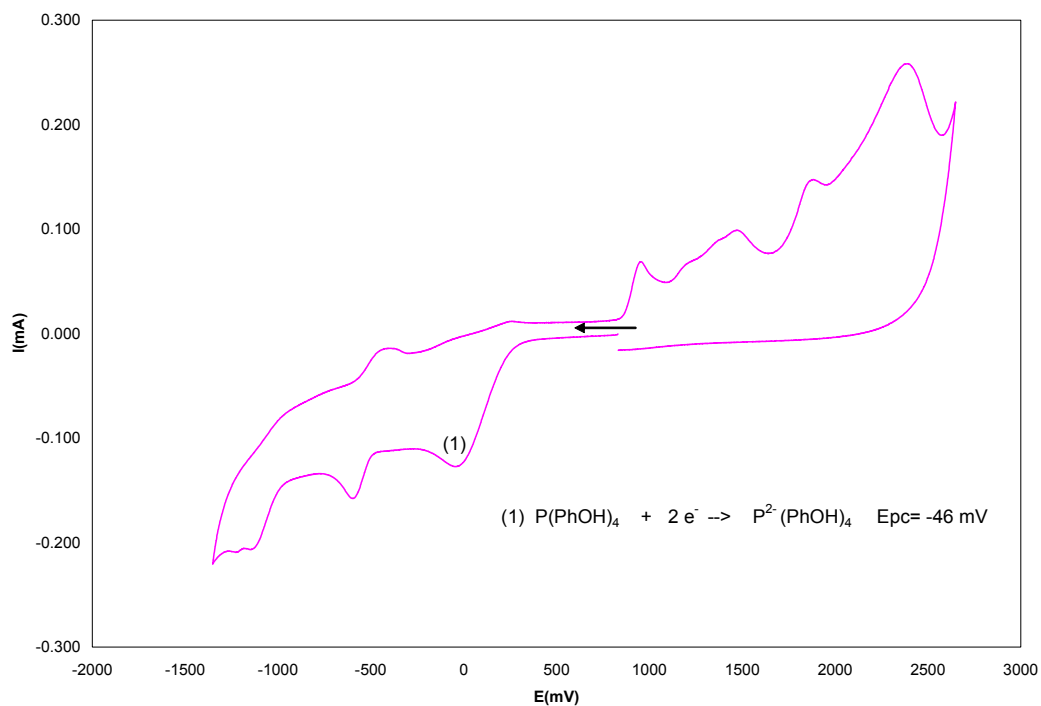


Gráfico 2. Voltamperograma cíclico de TPPOH en MeOH con PTBA 0.1M a 0.5V/s (E vs Fc/Fc^+), sentido del barrido: ←

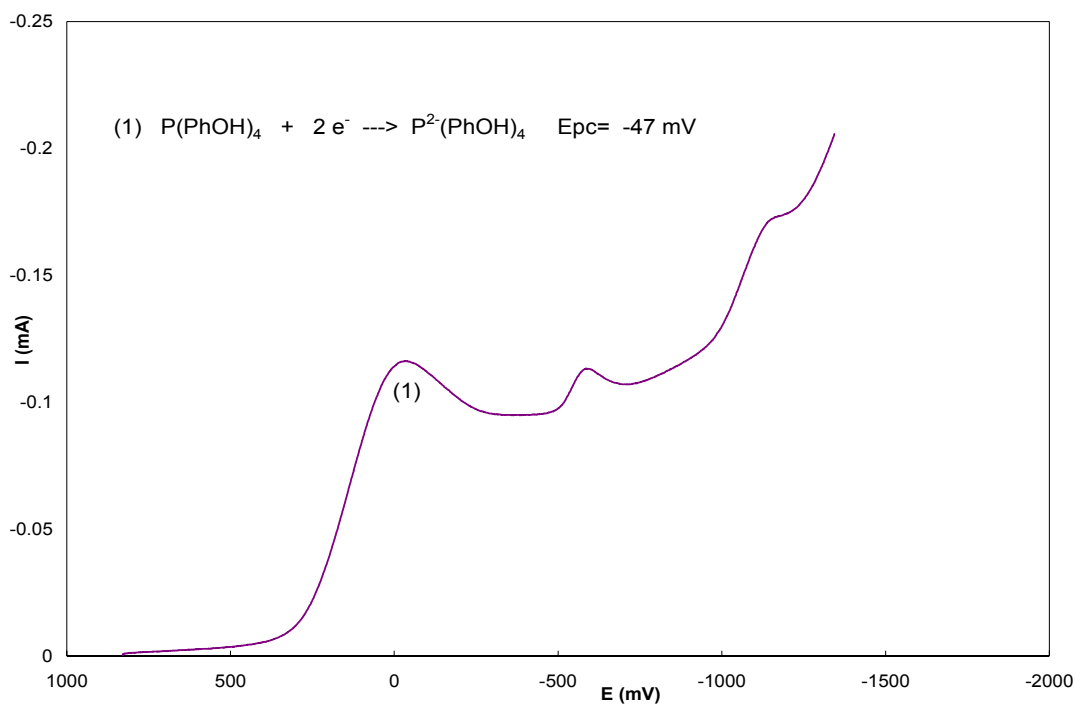


Gráfico 3. Voltamperograma de reducción de TPPOH en MeOH con HFTBA 0.1M a 0.5V/s (E vs Fc/Fc⁺)

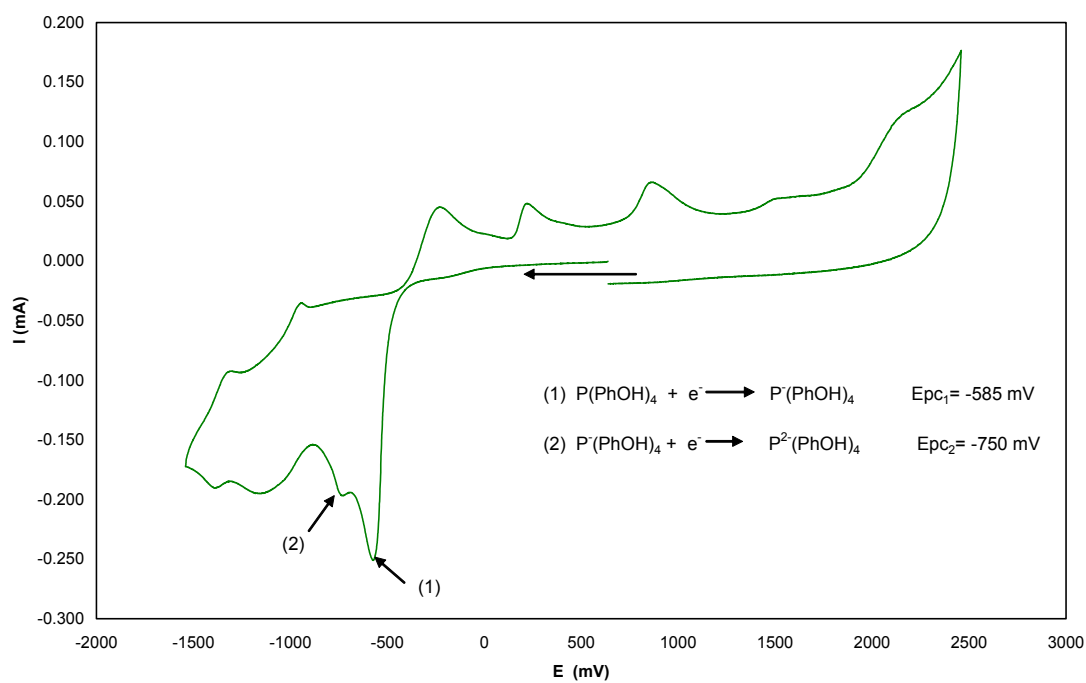


Gráfico 4. Voltamperograma cíclico de TPPOH en AN con PTBA 0.1M a 0.5V/s (E vs Fc/Fc⁺), sentido del barrido: ←

RESUMEN AUTOBIOGRAFICO

Elsa Nadia Aguilera González

Candidato para el Grado de
Doctora en Ciencias con Especialidad en Química Inorgánica

Tesis: ELECTROSÍNTESIS DE METALOPORFIRINAS DE NÍQUEL Y ALUMINIO ASISTIDA POR ULTRASONIDO

Campo de Estudio: Química Inorgánica

Biografía:

Datos Personales: Nacida en Saltillo, Coahuila el 9 de Mayo de 1969, hija de José Manuel Aguilera Charles y Elsa González Macías. Casada en 1995 con Martín Soriano Soriano, con quien procreó tres hijos.

Educación: Egresada del Centro de Investigación y Estudios Avanzados, IPN Unidad Saltillo, en el año de 1994. Grado obtenido Maestro en Ciencias en Metalurgia No Ferrosa con especialidad en Metalurgia Extractiva.

Experiencia Profesional: Auxiliar de Investigación, CINVESTAV-Saltillo 1994, Investigador Técnico, CIDCE, S.C de 1995-1997 y Grupo Calider de 1998-1999, Asesor de Sistemas de Aseguramiento de Calidad, CIDCE, S.C de 1999 a 2000, Asesor de Sistemas de Aseguramiento de Calidad independiente, de 2000 a 2004.