

UCH-FC
DOC-12
D778
C-1

Examen de grado 02/06/2011



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PORFIRINAS SUSTITUIDAS CON
COMPLEJOS POLIPIRIDÍNICOS DE Ru (II)
DISEÑO DE ELECTRODOS MODIFICADOS PARA LA ELECTROCATÁLISIS
DE CO₂ Y NO₂, Y PARA EL ELECTROANÁLISIS DE OXOANIONES DE
AZUFRE (IV)**

Tesis

Entregada a la

Universidad de Chile

en cumplimiento parcial de los requisitos

para optar al grado de

Doctora en Química

Facultad de Ciencias

Por

Paulina Andrea Dreyse Silva

Mayo, 2011

Directores de Tesis:

Dr. Mauricio Isaacs Casanova

Dr. Marcelo Campos Vallete





FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE
INFORME DE APROBACION
TESIS DE DOCTORADO

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentada por la candidata:

Paulina Andrea Dreyse Silva

Ha sido aprobada por la comisión de Evaluación de la Tesis como requisito para optar al grado de Doctora en Química, en el examen de Defensa Privada de Tesis rendido el día:

Martes 15 de Marzo del 2011

Directores de Tesis:

Dr. Mauricio Isaacs Casanova

Dr. Marcelo Campos Vallete

Comisión de Evaluación de la Tesis:

Dr. Ernesto Clavijo

Dr. Juan Costamagna

Dra. Bárbara Loeb

Dra. Claudia Yañez



Paulina Dreyse nació el 7 de Diciembre de 1981. Egreso de cuarto medio, en el año 1999, del Colegio Instituto Santa María. En el año 2001, ingresó a la Universidad de Chile, Facultad de Ciencias, para realizar sus estudios de Licenciatura en Ciencias con mención en Química. Su Unidad de Investigación, fue realizada en el laboratorio de Química Analítica de la misma Facultad, bajo la tutela de la Prof. María Inés Toral. Paulina egresa de la carrera en Diciembre del 2005, recibiendo el reconocimiento de Mejor Labor Académica de la generación. En el año 2006, se integró al Programa de Doctorado en Química de la Universidad de Chile, desarrollando su trabajo de Tesis en el laboratorio de Química de Compuestos de Coordinación y Electrocatalisis, de la Facultad de Ciencias, bajo la dirección de los Doctores Mauricio Isaacs y Marcelo Campos. El exitoso desarrollo de su carrera como investigadora, se refleja hasta la fecha, en seis publicaciones de revistas indexadas y numerosas presentaciones a congresos nacionales e internacionales.



AGRADECIMIENTOS

En primer lugar agradezco a mi profesor guía, Dr. Mauricio Isaacs, por confiar en mí y por su apoyo incondicional. Su entrega de conocimientos, disciplina y cariño, han sido fundamental en mi desarrollo como investigadora y ser humano, sin lugar a dudas, más que un jefe ha sido un gran compañero y amigo. También agradezco a mi profesor guía, Dr. Marcelo Campos, por el apoyo, los consejos y la buena onda. A los profesores miembros de mi comisión: Dr. Ernesto Clavijo, Dra. Bárbara Loeb, Dr. Juan Costamagna y Dra. Claudia Yáñez, por aconsejarme y por la excelente disposición brindada durante el desarrollo de esta Tesis.

Quiero dar gracias a: Dra. María Jesús Aguirre, Dr. Diego Villagra y Dr. Rodrigo del Río, por la ayuda entregada para el análisis de datos de mi Tesis. Agradezco al Dr. Clifford Kubiak y a sus alumnos, de la Universidad de California San Diego, por darme la oportunidad de realizar una estadía de investigación, la cual fue de vital importancia para mi trabajo de Tesis. También agradezco a los profesores y funcionarios de la Universidad de Chile, que con una sonrisa, saludo, palabra de ánimo, enseñanza o favor, han sido participes de mi proceso de doctorado, en particular: Prof. María Inés Toral, Dr. Carlos Díaz, Dr. Nicolás Yutronic, Profesor Patricio Jara, Prof. Víctor Vargas, Dr. Renato Contreras, Dr. Patricio Iturriaga, Dr. Antonio Galdames, Inés Saavedra y Señora



Inés. Gracias a todos mis compañeros de laboratorio: Camilo, Karla, Maca, Negra, César, Joe, Carlos, Diego, Domínguez, Edith, Francesca y Cristian San Martín, por el compañerismo, preocupación, y constante ayuda. A mis amigos de la Universidad de Chile: Xime, Coté, Pía, Rafa, Meche, Vicky, Coco, Sandra, Cristián Poblete, Alvaro Aliaga y Nano, por los lindos momentos que hemos compartido, por demostrarme que creen en mí y por la amistad. Y a mis amigos de la vida: Cata, Pali, Andrea, Bárbara, Viviana, Sergio y Diego, por estar siempre conmigo.

Gracias a mi Berny por su apoyo y comprensión, por el esfuerzo que realiza para entender mi trabajo, y por acompañarme en los éxitos y caídas de estos últimos años de mi Tesis.

Finalmente, le agradezco a mi mamá Ana María, por su esfuerzo, cariño y constante paciencia, por darme la oportunidad de estudiar, y por enseñarme a ser libre. A mi papá Arnoldo, por su alegría y confianza, a mis hermanos Arnoldo y Natalia, que de maneras muy diferentes, me han entregado apoyo, amor y aliento. Gracias también para Florita, por su amor y bondad, y por el apoyo que siempre me brindó.

. La realización de esta Tesis ha sido posible gracias a la Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica (CONICYT), por las becas otorgadas para: Realización de Estudios de Doctorado D-21060919, Apoyo de Tesis AT-24080067 y Término de Tesis. También agradezco la beca entregada por Mecesus para realizar una estadia de Investigación en la Universidad de California San Diego, y a los proyectos FONDECYT 1100203 y Anillo de Ciencia y Tecnología-Banco Mundial Act 24.

TABLA DE CONTENIDOS



INDICE DE FIGURAS	ix
ÍNDICE DE TABLAS	xiii
LISTA DE ABREVIATURAS	xv
RESUMEN	xvii
ABSTRACT	xx
 CAPÍTULO 1	
INTRODUCCIÓN	1
1.1 Antecedentes Generales.....	1
1.2 Antecedentes Bibliográficos.....	8
1.2.1 Electrocatálisis de CO ₂	8
1.2.2 Electrocatálisis de NO ₂ ⁻	11
1.2.3 Electrocatálisis simultáneamente de CO ₂ y NO ₂ ⁻	15
1.2.4 Determinación de oxoaniones de S (IV) en vinos.....	17
1.2.5 Modificación de superficies electródicas – Electropolimerización.....	21
1.2.6 Electrocatalizadores útiles en transferencias multielectrónicas.....	27
1.3 Hipótesis.....	34
1.4 Objetivos.....	34
1.4.1 Objetivo General.....	34
1.4.2 Objetivos Específicos.....	35
 CAPÍTULO 2	
PARTE EXPERIMENTAL	37
2.1 Reactivos y Solventes.....	37
2.2 Material de vidrio y accesorios.....	38
2.3 Procedimiento de síntesis para la obtención del ligando 5-NO ₂ -fen.....	39
2.4 Procedimientos de síntesis para la obtención de los complejos de Ru (II).....	40
2.4.1 Síntesis de Ru(5-NO ₂ -fen) ₂ Cl ₂ x 2H ₂ O.....	40
2.4.2 Síntesis de [Ru(5-NO ₂ -fen) ₂ Cl(ACN)](PF ₆) x 2H ₂ O.....	41
2.5 Procedimiento de síntesis para la obtención de las MTPyP.....	42
2.6 Procedimientos de síntesis para la obtención de las PTR.....	43
2.6.1 Síntesis de [MTPyP{Ru(5-NO ₂ -fen) ₂ Cl} ₄](PF ₆) ₄ x nH ₂ O.....	44



2.6.2	Síntesis de $[\text{CoTPyP}\{\text{Ru}(5\text{-NO}_2\text{-fen})_2\text{Cl}\}_4](\text{PF}_6)_4 \times 8\text{H}_2\text{O}$	46
2.7	Técnicas, equipos y condiciones experimentales utilizadas para la caracterización de compuestos.....	46
2.7.1	Análisis Elemental.....	46
2.7.2	Resonancia Magnética Nuclear de Protones (RMN- H^1).....	47
2.7.3	Espectrofotometría UV-Vis.....	47
2.7.4	Espectroscopía FT-IR.....	47
2.7.5	Voltametría Cíclica (VC).....	47
2.8	Técnicas, equipos y condiciones experimentales utilizadas para la caracterización de los polímeros conductores.....	48
2.8.1	Voltametría Cíclica (VC).....	48
2.8.2	Modificación de superficies electródicas de Au (111).....	48
2.8.3	Espectroelectroquímica IR (IR-SEC).....	49
2.8.4	Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).....	49
2.8.5	Espectroscopía Raman.....	49
2.9	Técnicas, equipos y condiciones experimentales utilizadas para el estudio electrocatalíticos de reducción de CO_2	50
2.9.1	Voltametría Cíclica (VC) y Voltametría de barrido lineal (LSV).....	50
2.9.2	Electrólisis a potencial controlado.....	50
2.10	Técnicas, equipos y condiciones experimentales utilizadas para el estudio electrocatalíticos de reducción de NO_2^-	51
2.10.1	Voltametría Cíclica (VC) y Voltametría de barrido lineal (LSV).....	51
2.10.2	Electrólisis a potencial controlado.....	51
2.11	Técnicas, equipos y condiciones experimentales utilizadas para el estudio electrocatalíticos de reducción de CO_2 y NO_2^-	52
2.11.1	Voltametría Cíclica (VC) y Voltametría de barrido lineal (LSV).....	52
2.11.2	Electrólisis a potencial controlado.....	52
2.12	Técnicas, equipos y condiciones experimentales utilizadas para el estudio electroanalítico de oxoaniones de S (IV).....	53
2.12.1	Voltametría Cíclica (VC).....	53
2.12.2	Amperometría.....	53
2.13	Determinación de los productos de reducción de CO_2	54
2.13.1	Determinación de Formaldehído.....	54
2.13.2	Determinación de Ácido Fórmico.....	54
2.14	Determinación de los productos de reducción de NO_2^-	55
2.14.1	Determinación de Hidroxilamina.....	55
2.14.2	Determinación de Hidracina.....	56
2.14.3	Determinación de Amoniacó.....	56
2.15	Determinación de los productos de reducción de CO_2 y NO_2^-	58
2.15.1	Determinación de Urea.....	58



CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN	59
3.1 Caracterización del ligando 5-NO ₂ -fen.....	59
3.1.1 Espectroscopía UV-Vis.....	59
3.1.2 Espectroscopía FT-IR.....	61
3.1.3 Espectroscopía RMN-H ¹	62
3.1.4 Voltametría Cíclica (VC).....	64
3.2 Caracterización del complejo Ru(5-NO ₂ -fen) ₂ Cl ₂ x 2H ₂ O.....	65
3.2.1 Análisis Elemental.....	65
3.2.2 Espectroscopía UV-Vis.....	66
3.2.3 Espectroscopía FT-IR.....	68
3.2.4 Espectroscopía RMN-H ¹	70
3.2.5 Voltametría Cíclica (VC).....	72
3.3 Caracterización de las MTPyP por Espectroscopía UV-Vis.....	74
3.4 Caracterización de las PTR.....	75
3.4.1 Análisis Elemental.....	76
3.4.2 Espectroscopía UV-Vis.....	78
3.4.3 Espectroscopía FT-IR.....	81
3.4.4 Espectroscopía RMN-H ¹	84
3.4.5 Voltametría Cíclica (VC).....	87
3.5 Síntesis de los poli-PTR mediante Electropolimerización.....	91
3.6 Caracterización de los poli-PTR.....	96
3.6.1 Voltametría Cíclica (VC).....	96
3.6.2 Espectroelectroquímica Infrarroja (SEC-IR).....	98
3.6.3 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).....	100
3.6.4 Espectroscopía Raman.....	105
3.7 Estudio de la reacción electrocatalítica de reducción de CO ₂	108
3.7.1 Perfiles Voltamétricos.....	108
3.7.2 Curvas de Polarización.....	113
3.7.3 Determinación de los productos de reducción de CO ₂	117
3.7.4 Electrólisis a potencial controlado.....	119
3.8 Estudio de la reacción electrocatalítica de reducción de NO ₂ ⁻	125
3.8.1 Perfiles Voltamétricos.....	125
3.8.2 Curvas de Polarización.....	130
3.8.3 Determinación de los productos de reducción de NO ₂ ⁻	134
3.8.4 Electrólisis a potencial controlado.....	136
3.9 Estudio de la reacción electrocatalítica de reducción de CO ₂ y NO ₂ ⁻	142
3.9.1 Perfiles Voltamétricos.....	142
3.9.2 Curvas de Polarización.....	144
3.9.3 Determinación de los productos de reducción de CO ₂ /NO ₂ ⁻	146
3.9.4 Electrólisis a potencial controlado.....	147
3.10 Estudio electrocatalítico de los procesos redox de oxoaniones de S (IV)..	153
3.10.1 VC para la reducción de oxoaniones de S (IV) a pH 1,0.....	153

3.10.2	VC para la oxidación de oxoaniones de S (IV) a pH 1,0.....	154
3.10.3	VC para la reducción de oxoaniones de S (IV) a pH 3,5.....	156
3.10.4	VC para la oxidación de oxoaniones de S (IV) a pH 3,5.....	157
3.10.5	Amperometría - Determinación de oxoaniones de S (IV) a pH 1,0.....	159
3.10.6	Amperometría - Determinación de oxoaniones de S (IV) a pH, 3,5.....	163
3.10.7	Estudio de interferentes en la determinación de oxoaniones de S (IV).....	168
 CAPÍTULO 4		
	CONCLUSIONES	173
 CAPÍTULO 5		
	BIBLIOGRAFÍA	178





ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Ciclo del nitrógeno.....	12
Figura 2.	ITO modificado con poli-tetra-3-amino-fenil porfirina de Co (II) a -1,00 V. Línea continua: presencia de nitrito. Línea discontinua: ausencia de nitrito. Banda de TCML (transferencia de carga metal-ligando) de Co (I)--NO ₂ ⁻ a 550 nm.....	14
Figura 3.	Especies de azufre (IV) existentes a distintos valores de pH.....	18
Figura 4.	Estructura química de algunos polímeros conductores comúnmente utilizados. 1: poliacetileno, 2: polipirrol (X = NH), politiofeno (X = S), 3: polibenceno, 4: polianilina, 5: policarbazol, 6: poliazuleno, 7: poli(isotioaftaleno) y 8: poli(ditienotiofeno).....	23
Figura 5.	Voltamograma cíclico de la reacción de polimerización de anilina sobre un electrodo de Pt. Velocidad de barrido: 50 mV/s.....	23
Figura 6.	Oxidación electrocatalítica de N ₂ H ₄ 5x10 ⁻⁴ M en NaOH 0,10 M. Línea continua: mono-Fe (II) tetra-amino-ftalocianina. Línea discontinua: poli-Fe (II) tetra-amino-ftalocianina. Línea Punteada: electrodo de CV desnudo. Velocidad de barrido: 100 mV/s.....	24
Figura 7.	Estructura de las MPTR sintetizadas. M = Ni, Co, Zn y sin metal central.....	35
Figura 8.	Síntesis de 5-NO ₂ -fen.....	39
Figura 9.	Ruta sintética para la síntesis del complejo de Ru(5-NO ₂ -fen) ₂ Cl ₂ x 2H ₂ O.....	41
Figura 10.	Síntesis de [Ru(5-NO ₂ -fen) ₂ (Cl)](PF ₆) x 2H ₂ O.....	42
Figura 11.	Síntesis de las MTPyP, donde M: Ni (II) y Zn (II).....	42
Figura 12.	Síntesis de MPTR, M: Ni y Zn, y sin metal central.....	45
Figura 13.	Espectros UV-Vis del ligando 5-NO ₂ -fen (línea azul) y del ligando fen (línea negra), ambos registrados en metanol.....	59
Figura 14.	Espectro FT-IR del ligando 5-NO ₂ -fen registrado en un comprimido de KBr.....	61
Figura 15.	Espectros RMN-H ¹ medidos en CDCl ₃ de: A. fen y B. 5-NO ₂ -fen.....	63
Figura 16.	Perfiles voltamétricos de 1 mM de 5-NO ₂ -fen y de 1mM de fen. Todos con DMF, desde -1,20 V a 1,45 V, con 0,1 MPTEA, a 100 mV/s.....	64



Figura 17.	Espectros UV-Vis de los complejos $\text{Ru}(5\text{-NO}_2\text{-fen})_2\text{Cl}_2$ (línea negra) y $[\text{Ru}(5\text{-NO}_2\text{-fen})_2\text{Cl}(\text{ACN})](\text{PF}_6)$ (línea azul), ambos registrados en ACN.....	67
Figura 18.	Espectros FT-IR de: A. $\text{Ru}(\text{fen})_2\text{Cl}_2$, y B. $\text{Ru}(5\text{-NO}_2\text{-fen})_2\text{Cl}_2$, ambos registrados en comprimidos de KBr.....	68
Figura 19.	Espectros RMN- ^1H para: A. $\text{Ru}(\text{fen})_2\text{Cl}_2$ y B. $\text{Ru}(5\text{-NO}_2\text{-fen})_2\text{Cl}_2$ registrados en $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	71
Figura 20.	Perfiles voltamétricos de: 1 mM $\text{Ru}(\text{fen})_2\text{Cl}_2$ (línea negra) y 1 mM $\text{Ru}(5\text{-NO}_2\text{-fen})_2\text{Cl}_2$ (línea azul), ambos en DMF, con 0,1 M PTEA, electrodo de CV, de -1,20 a 1,45 V a 100 mV/s.....	72
Figura 21.	Espectros UV-Vis de: H_2TPyP (línea negra), NiTPyP (línea roja) y ZnTPyP (línea azul), todos medidos en CHCl_3	75
Figura 22.	Espectros UV-Vis de: H_2PTR (línea negra) NiPTR (línea roja) y ZnPTR (línea azul), todos medidos en trifluoretanol.....	79
Figura 23.	Espectros UV-Vis de: A. CoTPyP , registrado en CHCl_3 , y B. CoPTR , registrado en trifluoretanol.	80
Figura 24.	Espectros FT-IR de: A. H_2PTR , B. NiPTR y C. ZnPTR , todos registrados en comprimidos de KBr.....	82
Figura 25.	Estructura de la PTR. Posición para cada átomo de H.....	84
Figura 26.	Espectros RMN- ^1H para las PTR sintetizadas, registrados en $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	86
Figura 27.	Perfiles voltamétricos de 1 mM de las PTR/DMF, con 0,1 M PTEA, a 100 mV/s, desde 0 a 1,45 V y luego a -1,20 V.....	88
Figura 28.	Perfil voltamétrico de 1 mM de CoPTR /DMF, con 0,1 M PTEA, a 100 mV/s, desde 0 a 1,45 V y luego a -1,20 V.....	89
Figura 29.	25 ciclos potenciodinámicos continuos de 1 mM de: A. 5- $\text{NO}_2\text{-fen}$ y B. $[\text{Ru}(5\text{-NO}_2\text{-fen})_2\text{Cl}(\text{ACN})](\text{PF}_6)$. Ambos en DMF/0,1 M PTEA, de 0 a 1,45 V y luego a -1,20 V, a 500 mV/s.....	91
Figura 30.	Electropolimerización de 1 mM de las PTR/DMF, con 0,1 M PTEA, desde 0 a 1,45 V y luego a -1,20 V, 25 ciclos, a 500 mV/s... ..	93
Figura 31.	Perfiles voltamétricos de: electrodo de CV desnudo (líneas de puntos) y EM/poli-PTR (líneas continuas). Insertos. Estabilización del EM/poli-PTR, 20 ciclos. Todos en NaClO_4 0,1 M, desde -0,80 V a 1,20 V, a 100 mV/s.....	97
Figura 32.	SEC-IR de NiPTR en CD_3CN , con 0,1 M HTBA, electrodo de Pt. A. Entre 1515-1565 cm^{-1} . B. entre 1570-1630 cm^{-1}	99
Figura 33.	Imágenes de AFM en dos y tres dimensiones sobre superficies de Au (111), modificadas por: A. Drop-coating; una gota de NiPTR /DMF y B. electropolimerización de 1 mM NiPTR /DMF, con 0,1 M HTBA, desde 0 a 1,45 V y luego a -1,20 V, 25 ciclos, 500 mVs^{-1}	101



Figura 34.	Gráficas de los trazos indicados en las imágenes en dos dimensiones, de las superficies de Au (111) modificadas con NiPTR por: A. drop-coating, y B. electropolimerización.....	102
Figura 35.	Espectros Raman de NiTRP. A. Monómero, B. Superficie de Au (111) modificada por drop coating, y C. Superficie de Au (111) modificada mediante electropolimerización.....	105
Figura 36.	Perfiles voltamétricos de los EM/poli-PTR en NaClO ₄ 0,1 M/CO ₂ , de 0,25 a -1,00 V, a 100 mV/s.....	109
Figura 37.	Perfiles voltamétricos de los EM/poli-PTR en NaClO ₄ 0,1 M/CO ₂ , de 0,25 a -1,40 V, a 100 mV/s.....	111
Figura 38.	Curvas de polarización de los EM/poli-PTR, NaClO ₄ 0,1 M/CO ₂ , de 0,25 a -1,00 V, a 5 mV/s.....	114
Figura 39.	Curvas de polarización de los EM/poli-PTR, NaClO ₄ 0,1 M/CO ₂ , de 0,25 a -1,40 V, a 5 mV/s.....	116
Figura 40.	Curva de calibración de HCOOH.....	118
Figura 41.	Curva de calibración de HCHO.....	118
Figura 42.	Perfiles voltamétricos de los EM/poli-PTR em 0,01 M NaNO ₂ /0,1 M NaClO ₄ /Ar, de 0,25 a -1,00 V, a 100 mV/s.....	126
Figura 43.	Perfil voltamétrico Del EM/poli-NiPTR en 0,01 M NaNO ₂ /0,1 M NaHCO ₃ /Ar, de 0,25 a -1,00 V, a 100 mV/s.....	127
Figura 44.	Perfiles voltamétricos de los EM/poli-PTR en 0,01 M NaNO ₂ /0,1 M NaClO ₄ /Ar, de 0,25 a -1,40 V, a 100 mV/s.....	129
Figura 45.	Curvas de polarización de los EM/poli-PTR, 0,01 M NaNO ₂ /0,1 M NaClO ₄ /Ar, de 0,25 a -1,00 V, a 5 mV/s.....	131
Figura 46.	Curvas de polarización de los EM/poli-PTR, 0,01 M NaNO ₂ /0,1 M NaClO ₄ /Ar, de 0,25 a -1,40 V, a 5 mV/s.....	133
Figura 47.	Curva de calibración de NH ₂ OH.....	134
Figura 48.	Curva de calibración de N ₂ H ₄	135
Figura 49.	Curva de calibración de NH ₃	135
Figura 50.	Gráficas de E/V vs concentración/mM para los productos obtenidos en las electrólisis de NO ₂ ⁻	137
Figura 51.	Gráficas de E/V vs TOF/s ⁻¹ para los productos obtenidos en las electrólisis de NO ₂ ⁻	139
Figura 52.	Perfiles voltamétricos de los EM/poli-PTR en 0,01 M NaNO ₂ /0,1 M NaClO ₄ /CO ₂ , de 0,25 a -1,40 V, a 100 mV/s.....	143
Figura 53.	Curvas de polarización de los EM/poli-PTR, 0,01 M NaNO ₂ /0,1 M NaClO ₄ /CO ₂ , de 0,25 a -1,40 V, a 5 mV/s.....	145
Figura 54.	Curva de calibración de CO(NH ₂) ₂	146
Figura 55.	Perfiles voltamétricos de los EM/poli-PTR en 126 mg/L de Na ₂ SO ₃ /Sol MV, a pH 1,0, en el sentido de la reducción, a 100 mV/s.....	154



Figura 56.	Perfiles voltamétricos de los EM/poli-PTR en 126 mg/L de Na_2SO_3 /Sol MV, a pH 1,0, en el sentido de la oxidación, a 100 mV/s.....	155
Figura 57.	Perfiles voltamétricos de los EM/poli-PTR en 126 mg/L de Na_2SO_3 /Sol MV, a pH 3,5 en el sentido de la reducción, a 100 mV/s.....	156
Figura 58.	Perfiles voltamétricos de los EM/poli-PTR en 126 mg/L de Na_2SO_3 /Sol MV, a pH 3,5, en el sentido de la oxidación, a 100 mV/s.....	158
Figura 59.	Amperometría para la determinación de oxoaniones de S (IV), frente a la reducción (a -0,70 V) y oxidación (a 1,00 V), a pH 1,0. Alícuotas de 50 μL de 15 mM de Na_2SO_3 /Sol MV, cada 50 segundos.....	160
Figura 60.	Curva de calibración de oxoaniones de S (IV), en el sentido de la reducción a pH 1,0.....	161
Figura 61.	Curva de calibración de oxoaniones de S (IV), en el sentido de la oxidación a pH 1,0.....	162
Figura 62.	Amperometría para la determinación de oxoaniones de S (IV), frente a la reducción (a -0,70 V) y oxidación (a 1,00 V), a pH 3,5. Alícuotas de 50 μL de 15 mM de Na_2SO_3 /Sol MV, cada 50 segundos.....	164
Figura 63.	Amperometría para la determinación de oxoaniones de S (IV), frente a la reducción (a -0,70 V) a pH 3,5. Alícuotas de 50 μL de 15 mM de Na_2SO_3 /Sol MV, cada 50 segundos.....	166
Figura 64.	Curva de calibración de oxoaniones de S (IV), en el sentido de la oxidación a pH 3,5.....	168
Figura 65.	Estructura química del ácido gálico.....	169
Figura 66.	Perfiles voltamétricos del EM/poli-NiPTR en: 180 mg/L de Na_2SO_3 (línea negra), 1000 mg/L de ácido gálico (línea roja) y 1000 mg/L ácido gálico/180 mg/L Na_2SO_3 (línea azul). Todas las soluciones preparadas en Sol MV, a pH 3,5, en el sentido de la reducción, a 100 mV/s.....	170
Figura 67.	Perfiles voltamétricos del electrodo de CV desnudo(A) y EM/poli-NiPTR (B) en: 180 mg/L de Na_2SO_3 (línea negra), 1000 mg/L de ácido gálico (línea roja) y 1000 mg/L ácido gálico/180 mg/L Na_2SO_3 (línea azul). Todas las soluciones preparadas en Sol MV, a pH 3,5, en el sentido de la oxidación, a 100 mV/s.....	171

ÍNDICE DE TABLAS



Tabla 1.	Porcentajes de rendimientos para las MTPyP sintetizadas.....	43
Tabla 2.	Información de tiempos de reacción y porcentajes de rendimientos para las MPTR sintetizadas.....	44
Tabla 3.	Valores de longitud de onda para las bandas observadas en los espectros UV-Vis de los ligandos fen y 5-NO ₂ -fen.....	60
Tabla 4.	Valores de número de onda para las bandas observadas en los espectros FT-IR del ligando 5-NO ₂ -fen.....	62
Tabla 5.	Análisis elemental realizado para el complejo Ru(5-NO ₂ -fen) ₂ Cl ₂ x 2H ₂ O.....	65
Tabla 6.	Valores de longitud de onda para las bandas observadas en los espectros UV-Vis de la Figura 17.....	67
Tabla 7.	Valores de número de onda para las bandas observadas en los espectros FT- IR de la Figura 18.....	69
Tabla 8.	Valores de E _{1/2} para los procesos redox exhibidos en los perfiles voltamétricos de los complejos de Ru (II) de la Figura 20.....	72
Tabla 9.	Análisis elementales realizados para las PTR.....	76
Tabla 10.	Análisis elemental realizado para la CoPTR.....	78
Tabla 11	Valores de número de onda para las bandas observadas en los espectros FT- IR de las PTR.....	83
Tabla 12.	Valores de E _{1/2} de los procesos redox exhibidos de los perfiles voltamétricos de las PTR.....	89
Tabla 13.	Valores de E _{1/2} de los procesos redox exhibidos de los perfiles voltamétricos de los poli-PTR.....	96
Tabla 14.	Análisis de los datos obtenidos a partir de las imágenes de AFM para las superficies de Au (111) modificadas con NiPTR por drop-coating y mediante electropolimerización.....	104
Tabla 15.	Valores de concentración en mM, de los productos obtenidos en la reducción de CO ₂ , a -1,00 V, para los distintos catalizadores estudiados.....	119
Tabla 16.	Valores de TOF en s ⁻¹ , de los productos obtenidos en la reducción de CO ₂ , a -1,00 V, para los distintos catalizadores estudiados.....	122

Tabla 17.	Valores de concentración en mM, de los productos obtenidos en la reducción de NO_2^- , a -0,40, -0,80 y -1,20 V, para los distintos catalizadores estudiados.....	136
Tabla 18.	Valores de TOF en s^{-1} , de los productos obtenidos en la reducción de NO_2^- , a -0,40, -0,80 y -1,20 V, para los distintos catalizadores estudiados.....	138
Tabla 19.	Valores de concentración en mM, de los productos obtenidos en la reducción de $\text{CO}_2/\text{NO}_2^-$, a -1,00 V, para los distintos catalizadores estudiados.....	148
Tabla 20.	Valores de TOF en s^{-1} , de los productos obtenidos en la reducción de $\text{CO}_2/\text{NO}_2^-$, a -1,00 V, para los distintos catalizadores estudiados.....	150
Tabla 21.	Parámetros analíticos determinados para la reducción y oxidación de oxoaniones de S (IV) a pH 1,0.....	162
Tabla 22.	Parámetros analíticos determinados para la oxidación de oxoaniones de S (IV) a pH 3,5.....	167



LISTA DE ABREVIATURAS



Ac	Acetato
ACN	Acetonitrilo
AFM	Microscopía de fuerza atómica
bpy	2,2'-bipiridina
CoPTR	Porfirina Tetrarutenada de Co (II), [CoTPyP{Ru(5-NO ₂ -fen) ₂ Cl ₄ }(PF ₆) ₄]
CoTPyP	meso-tetra-(4-piridil)-porfirina de Co (II)
CV	Electrodo de trabajo de carbón vítreo
DMF	N,N'-dimetilformamida
dppb	1,4-bis(difenilfosfina)butano
dppe	1,2-bis(difenilfosfina)etano
dppm	bis(difenilfosfina)metano
EM	Electrodo de trabajo modificado
EtOH	Etanol
fen	1,10-fenantrolina monohidratada
HTBA	Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio
H₂PTR	Porfirina Tetrarutenada libre, [H ₂ TPyP{Ru(5-NO ₂ -fen) ₂ Cl ₄ }(PF ₆) ₄]
H₂TPyP	5,10,15,20-tetra-(4-piridil)- 21 <i>H</i> ,23 <i>H</i> -porfirina
IR-SEC	Espectroelectroquímica Infrarroja
ITO	Electrodo de trabajo Indium Tin Oxide
LSV	Voltametría de barrido lineal
MeOH	Metanol
MPTR	Metaloporfirinas Tetrarutenadas
MTPyP	meso-tetra-(4-piridil)-porfirina metalada
NiPTR	Porfirina Tetrarutenada de Ni (II), [NiTPyP{Ru(5-NO ₂ -fen) ₂ Cl ₄ }(PF ₆) ₄]
NiTPyP	meso-tetra-(4-piridil)-porfirina de Ni (II)
OCP	Open Circuit Potencial
PTEA	Perclorato de tetraetilamonio
PTR	Porfirinas tetrarutenadas
py	Piridina
Sol MV	Solución modelo de vino
TCML	Transferencia de carga metal ligando
TFMS	Trifluormetanosulfonato
TPyP	meso-tetra-(4-piridil)-porfirina

VC	Voltametría Cíclica
ZnPTR	Porfirina Tetrarutenada de Zn (II), [ZnTPyP{Ru(5-NO ₂ -fen) ₂ Cl ₄ }(PF ₆) ₄
ZnTPPS	tetra-sulfonatofenil-porfirina de Zn (II)
ZnTPyP	meso-tetra-(4-piridil)-porfirina de Zn (II)
δ	deformación en el plano
v	Estiramiento
v_a	estiramiento asimétrico
v_s	estiramiento simétrico
5-NH₂-fen	5-amino-1,10-fenantrolina
5,6-NH₂-fen	5,6-diamino-1,10-fenantrolina
5-NO₂-fen	5-nitro-1,10-fenantrolina



RESUMEN



Los métodos electrocatalíticos que permiten reducir al CO_2 y al ión NO_2^- , y ambas especies de manera simultánea, son una alternativa para poder disminuir las concentraciones de estas especies potencialmente contaminantes. Por otra parte, mediante técnicas electroanalíticas se pueden desarrollar métodos que permitan la cuantificación de oxoaniones de S (IV) en vinos, de manera confiable y precisa.

Tanto para los procesos electrocatalíticos, como electroanalíticos, el uso de catalizadores es de vital importancia, siendo los macrociclos constituidos por metales de transición, los que presentan interesantes características desde el punto de vista de promover transferencias electrónicas múltiples. Por consiguiente, con el uso de catalizadores metálicos, es posible llevar a cabo la reducción de especies contaminantes, y también, lograr el desarrollo de métodos de determinación de analitos, como por ejemplo, oxoaniones de S (IV).

En esta Tesis Doctoral, se trabajó en la síntesis de un tipo particular de macrociclos, denominados porfirinas tetrarutenadas. Los compuestos que se sintetizaron, consisten en tetrapiridilporfirinas con Ni (II), Zn (II) y sin metal en la cavidad central, y en la periferia de estas porfirinas se coordinaron complejos de Ru (II) con ligandos 5- NO_2 -fenantrolina.



Los compuestos sintetizados, se caracterizaron mediante técnicas espectroscópicas y por voltametría cíclica, donde se pudo corroborar la efectividad de los métodos sintéticos empleados para su obtención.

Con estas nuevas porfirinas tetrarutenadas, se modificaron electrodos de carbón vítreo mediante un proceso de electropolimerización. Las caracterizaciones realizadas para estos electrodos modificados, mediante voltametría cíclica, electroquímica IR, microscopía de fuerza atómica y espectroscopía Raman, revelaron la formación de polímeros conductores sobre estas superficies, a través de los grupos nitros presentes en la estructura de los complejos de Ru (II).

Los recubrimientos poliméricos obtenidos, no experimentaron procesos de desorción en solución acuosa, condición necesaria para ser utilizados como catalizadores en investigaciones concernientes con la electrorreducción de CO_2 y nitrito, y para el electroanálisis de especies de S (IV), en el medio señalado.

Con los catalizadores poliméricos obtenidos, se estudió la reducción de CO_2 , encontrándose que los tres recubrimientos presentan actividad catalítica. Mediante experimentos de electrólisis a potencial controlado, se recolectaron los productos de reducción, y se determinó ácido fórmico y formaldehído con el uso del catalizador polimérico de porfirina tetrarutenada sin metal central, y solo se detectó formaldehído en el caso de los catalizadores con Ni (II) y Zn (II).

También se estudió la reducción electrocatalítica del ión nitrito, y los resultados también mostraron que las tres superficies poliméricas son activas frente a la reducción de la especie en estudio. De acuerdo a los experimentos realizados por electrólisis a



potencial controlado, se determinaron como productos de reducción: hidroxilamina, hidracina y amoniaco. Con el uso de todos los catalizadores, siempre fue mayor la concentración de hidroxilamina.

El estudio de la reducción electrocatalítica de CO_2 y nitrito, de manera simultánea, mostró la efectividad que estos films poliméricos presentan para promover la formación de urea, en un potencial de $-1,0 \text{ V v/s Ag/AgCl}$.

Finalmente, se evaluó la capacidad que presentan los polímeros conductores derivados de estas nuevas porfirinas tetrarutenadas, para ser utilizados como sensores de oxoaniones de S (IV). Se encontró que el recubrimiento más efectivo para determinar a estas especies, corresponde al de Ni (II), con el cual se diseñaron dos posibles métodos de determinación: a pH 1,0 en el sentido de la reducción, y a pH 3,5 en el sentido de la oxidación. Los límites de detección obtenidos son comparables con los métodos que se encuentran descritos en literatura.

ABSTRACT



Electrocatalytic methods have been developed to perform CO_2 and NO_2^- reduction, either in a separate or simultaneous way. These methods are a novel alternative to deplete CO_2 and NO_2^- concentration. On the other hand, electroanalytical techniques can develop methods able to determine sulfite in wines, which is of vital importance in the production of this beverage.

Electrocatalytic and electroanalytical processes can be performed with different catalysts, being macrocycles containing transitional metal interesting models because they are able to promote multiple electronic transfers. Consequently, is possible to develop the electrochemical reduction of contaminating agents and also to determinate different compounds like sulfite, with the use of metallic catalysts.

In this Doctoral Thesis, new macrocycles were synthesized. These compounds consist of a tetrapyrridylporphyrin coordinated to four Ru (II) complexes. The ligands of the Ru (II) complexes are 5- NO_2 -phenanthroline and the metals coordinated in the central cavity of the porphyrins are Ni (II) and Zn (II). A protocol for the electrochemical preparation of a conducting polymer from this macrocycle was also developed. The polymeric growth was characterized by cyclic voltammetry, IR spectroelectrochemistry, atomic force microscopy and Raman spectroscopy.



Experimental results showed that the electropolymerization process takes place when nitro substituents are reduced. These polymeric films were evaluated in aqueous solution, and were very stable; therefore, these modified electrodes were used in the study of CO_2 and NO_2^- electroreduction, and also for sulfite determinations.

The electrochemical reduction of CO_2 was studied with the polymeric catalysts and it was observed that the three coatings present catalytic activity for CO_2 reduction. Controlled potential electrolysis experiments verify the production of formic acid and formaldehyde when polymeric metal free tetra-ruthenated porphyrin was used, and only formaldehyde when Ni (II) and Zn (II) macrocycles were used.

Also, the nitrite electroreduction was studied, the results also evidenced that the three conductive polymers are active for nitrite reduction. Controlled potential electrolysis experiments verified the production of hydrazine, hydroxylamine and ammonia. All modified electrodes were more selective toward hydroxylamine production.

The study of the simultaneous electrocatalytic reduction of CO_2 and nitrite, showed that these conductive polymers films promote the formation of urea at -1,0 V.

Finally, the conductive polymers of tetra-ruthenated porphyrins were evaluated in the electroanalysis of S (IV) oxoanions. The Ni (II) film was the most effective coating for sulfite determination. Two potential analytical methods were proposed one at pH 1,0 for sulfite reduction and other at pH 3,5 for sulfite oxidation, both methodologies present limits of detection comparable with current analytical methods.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN



1.1 Antecedentes Generales

Una parte de la radiación solar que incide sobre la superficie terrestre, es posteriormente emitida en forma de energía, la cual es retenida por los gases componentes de la atmósfera (CO_2 , N_2O , CH_4 , vapor de agua, entre otros) [1, 2]. Este fenómeno es denominado *Efecto Invernadero*, el cual se ha acentuado en los últimos 200 años, debido al incremento de la concentración de estos compuestos gaseosos, producto de la actividad económica humana, como por ejemplo el uso de combustibles fósiles (petróleo, gas natural y carbón) y los procesos de deforestación [1, 2]. El aumento de estos gases, principalmente de CO_2 , ha generado importantes cambios climáticos, proceso que se ha definido como *Calentamiento Global* [1, 2]. Dicho término se utiliza para referirse al fenómeno del aumento de la temperatura media global de la atmósfera terrestre y de los océanos, a partir del año 1850 [3]. Estudios tanto de instituciones públicas como privadas, manifiestan que el mencionado proceso generará efectos profundamente negativos (disminución de los glaciares, elevación del nivel de los mares, cambios meteorológicos, modificación en la distribución de la flora



y fauna del planeta, entre otros), tanto a nivel mundial como en regiones vulnerables específicas, perjudicando no solo al medio ambiente, sino también, provocando repercusiones económicas y biológicas que podrían afectar el bienestar general de la humanidad [4, 5].

La situación descrita, ha impulsado el estudio de la reacción de reducción de CO_2 , con la finalidad de disminuir las concentraciones atmosféricas de este gas, y también, como una manera alternativa para sintetizar combustibles y otros compuestos químicos de utilidad [6, 7].

Una forma de realizar la conversión de CO_2 , directamente a líquidos combustibles, es mediante procesos de reducción electrocatalítica [6, 7]. Dependiendo de los electrones transferidos en las reacciones de reducción, se pueden obtener diversos productos, siendo los de mayor interés, aquellos que requieren de la transferencia de más de dos electrones, como por ejemplo metano, metanol y etanol [8]. Conforme a lo descrito en literatura, candidatos excelentes para participar como electrocatalizadores en estos procesos de reducción, son aquellos compuestos que contienen múltiples centros metálicos, los cuales pueden promover de manera efectiva los procesos de transferencias multielectrónicas que se requieran [9-11].

Por otra parte, el NO_2 atmosférico a nivel de la Tropósfera, puede ser oxidado por radicales OH^\cdot , generándose como producto HNO_3 [12]. Este último compuesto, es uno de los principales componentes de la *Lluvia Ácida*, la cual al tener contacto con el suelo, provoca la formación de nitritos y nitratos, en concentraciones considerables [12]. La contaminación de aguas y de alimentos con nitratos, provoca consecuencias peligrosas en los seres humanos y animales que los ingieren, ya que estos aniones

forman de manera natural nitritos, los cuales provocan *Metahemoglobinemia*, una enfermedad poco común, pero no por ello de poca importancia [13, 14]. El nombre de la enfermedad deriva de la capacidad que presentan los nitritos para interactuar con la hemoglobina, por oxidación del Fe^{+2} , generando *Metahemoglobina*, el cual es un compuesto tóxico que ya no puede transportar el oxígeno, provocando síntomas de asfixia, e incluso la muerte [13, 14].

Los nitritos y nitratos también son utilizados en las prácticas de rutina de las industrias de alimentos, en particular de productos cárnicos, ya que actúan como preservantes para evitar el envenenamiento por microorganismos tales como *Clostridium botulinum* [15]. Sin embargo, sobre los niveles permisibles, pueden provocar consecuencias nocivas ya que estos aniones se convierten en nitrosaminas, compuestos que actúan como agentes carcinogénicos en el sistema humano digestivo [16].

Otra fuente de nitritos, se encuentra en los residuos radiactivos provenientes de los procesos nucleares [17, 18]. La posibilidad de erradicar los niveles de emisión de nitritos, es aún una problemática en dicho sector productivo, sin embargo, la idea de generar productos de reducción, es una iniciativa que ha tomado bastante relevancia, tanto para prevenir la generación de potenciales contaminaciones, como también, para el mismo beneficio de las plantas nucleares, ya que reduciendo nitritos, es posible obtener compuestos que sean potencialmente útiles como materias primas necesarias en procesos sintéticos [17, 18].

En base a los antecedentes expuestos, se han desarrollado diferentes alternativas para lograr la reducción de los iones nitrito, entre las cuales se destaca el

proceso de electroreducción [19]. Dicho proceso, no solo promueve la posibilidad de obtener compuestos intermediarios utilizables para la producción de nuevas especies, sino también, es de utilidad para el desarrollo de métodos de cuantificación del analito en cuestión, proporcionando una poderosa herramienta analítica, útil para la industria de alimentos [20, 21].

En consideración de las consecuencias negativas, que se desencadenan por la acumulación de CO_2 , y por la formación de nitritos, la conversión electroquímica simultánea de dichas especies, surge como una propuesta nueva y alentadora. En las investigaciones reportadas, se ha trabajado en el desarrollo de reacciones de reducciones simultáneas de CO_2 y NO_2^- o NO_3^- [22-24]. La finalidad de este tipo de reacciones está orientada a obtener, como productos de reducción mayoritarios, compuestos utilizables como materias primas, en particular, aquellos que contengan enlaces C-N como por ejemplo urea [22-24].

La urea $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$, es una especie química utilizada como fertilizante agrícola, y también, es el componente básico para la obtención de plásticos y resinas [25]. La urea es sintetizada comercialmente a partir de NH_3 y CO_2 , bajo condiciones de alta presión y temperatura [25]. Una manera diferente para realizar esta síntesis mediante condiciones suaves, es decir, a temperatura ambiente y presión atmosférica, es a través de reacciones de reducción simultáneas de CO_2 y NO_2^- [26, 27]. Sin embargo, los métodos que se han utilizados para promover dichas reacciones, presentan ciertas desventajas relacionadas con los altos sobrepotenciales para que la reacción proceda, y también, por la poca selectividad que existe en los productos obtenidos [26, 27].

Un segundo aspecto de interés abordado en esta Tesis, se relaciona con la determinación de oxoaniones de S (IV). Los sulfitos, son especies que se utilizan como conservante en una gran variedad de alimentos, tanto para prevenir la actividad enzimática, como para impedir el crecimiento de microorganismos durante su almacenamiento [28]. A pesar de sus capacidades como antioxidantes, estos aniones, en altas concentraciones, puede provocar alguna reacción adversa en personas asmáticas, por lo cual desde 1986, *Food and Drug Administration*, ha requerido etiquetar los productos que contienen más de 10 ppm de sulfito en comidas o bebidas, entre ellas el vino [28]. En cuanto a las características organolépticas de este brebaje, se ha encontrado que una alta concentración de sulfitos en vinos puede alterar el sabor, color y olor de los mismos [29].

En la actualidad, existen técnicas para analizar y cuantificar los niveles de sulfito que contienen los vinos, pero la posibilidad de mejorarlas, en cuanto a la sensibilidad y precisión, son sin duda un tema de interés para la industria vitivinícola. En este contexto, las técnicas electroanalíticas han sido exploradas como un método de cuantificación prometedor.

Las problemáticas expuestas (reducción simultánea de CO_2 y NO_2^- , y detección de oxoaniones de S (IV)), proporcionan la iniciativa para trabajar en la investigación de una nueva solución electroquímica, de mayor eficiencia electrocatalítica y electroanalítica.

Dentro del área de la electroquímica, se pueden utilizar electrodos de trabajo modificados (EM), los cuales se obtienen mediante la incorporación de compuestos químicos de características particulares [30]. Este procedimiento permite incrementar la

reactividad de las superficies electródicas en las reacciones redox en estudio [30]. Existen distintas alternativas para modificar un electrodo, una de ellas es el método de electropolimerización [30, 31]. En este proceso, se realizan barridos continuos de potencial, que procuran la oxidación o reducción de grupos electroactivos que producen especies radicalarias que reaccionan entre ellas, lo que permite el desarrollo de un crecimiento en cadena para generar la formación del polímero [30, 31].

La posibilidad de obtener una superficie que pueda participar de manera efectiva en determinados procesos redox, se relaciona directamente con el tipo de molécula que se adhiere sobre el electrodo [30]. Algunos complejos de metales de transición, permiten la modificación de superficies electródicas, y éstos, dependiendo de sus ligandos, pueden generar recubrimientos poliméricos altamente conductores [32]. Si las especies monoméricas que se utilizan son polinucleares (más de un átomo metálico), se pueden potenciar las propiedades electrocatalíticas de los recubrimientos conductores [32]. Existen reportes donde las especies modificadoras que se han utilizado, son un particular tipo de porfirinas, denominadas porfirinas tetrarutenadas (PTR), las cuales han mostrado resultados efectivos en los procesos de transferencias multielectrónicas [33-35]. Considerando que tanto el CO_2 , el NO_2^- y el SO_3^{-2} , requieren de reacciones redox que involucren la transferencia de más de dos electrones, dichos macrociclos pueden ser de utilidad en los procesos electrocatalíticos y electroanalíticos competentes.

Conforme a los argumentos expuestos, en este trabajo de Tesis Doctoral, se presentan los resultados obtenidos en la realización de procesos sintéticos convenientes, para la obtención de un nuevo tipo de PTR, con ligandos adecuados que permiten el desarrollo de películas poliméricas sobre las superficies de los electrodos de trabajo. Los

ligandos utilizados, corresponden a complejos de Ru (II), que se encuentran coordinados con ligandos del tipo 1,10-fenantrolina (fen), con un grupo nitro en la posición 5 del sistema aromático (5-NO₂-fen). En particular, el grupo nitro, sufre un proceso de reducción aproximadamente en -0,80 V. Al contar con el macrociclo tetrarutenado, es decir, cuando cuatro complejos de Ru (II) son incorporados en la periferia de la porfirina, el proceso redox del grupo nitro proporciona el desarrollo de un polímero conductor sobre el material electródico, obteniéndose recubrimientos estables frente a los estudios electrocatalíticos y electroanalíticos con las especies de interés descritas anteriormente.

De manera preliminar, la formación de los polímeros conductores sobre las superficies electródicas utilizadas, se explicaría por la capacidad que tiene el grupo nitro de reducirse a un anión radical, el cual luego podría reducirse a un di-anión, y finalmente a un radical hidroxilamina. Entonces, estas últimas especies podrían reaccionar, acoplándose con otros aniones radicales generando azo-compuestos [37, 38].

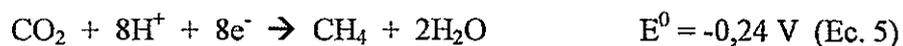
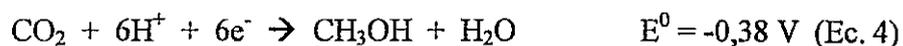
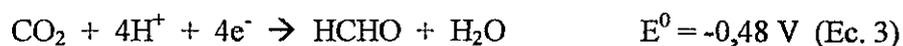
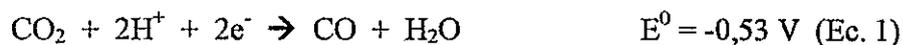
La coordinación en la cavidad central de la porfirina, con tres metales de transición diferentes (Co (II), Ni (II), Zn (II)), más el macrociclo sin metal central, proporcionan un set de recubrimientos, con el objetivo de discriminar cual de ellos presenta mayor actividad electrocatalítica. Por lo tanto, se evalúa la capacidad que ellos poseen para permitir los procesos redox de las especies en estudio, a un menor valor de potencial, y la efectividad en términos electroanalíticos, según la estabilidad y selectividad que presenten. El set de EM, también es de utilidad, para dilucidar de manera preliminar, de que forma influye el metal central en las reacciones redox que experimenten las moléculas de CO₂, NO₂⁻ y oxoaniones de S (IV).

1.2 Antecedentes Bibliográficos

1.2.1 Electrocatálisis de CO₂

La combustión de hidrocarburos fósiles para obtener energía, ha producido una emisión masiva de CO₂ [1, 2]. El CO₂ no es tóxico, pero puede absorber radiación de longitud de onda cercana al infrarrojo, emitida por la Tierra, debido a su comportamiento como molécula polarizable, provocando el aumento de la temperatura en el planeta, lo cual trae graves repercusiones [4, 5]. La conversión del CO₂ a nivel atmosférico, en especies inocuas para el medio ambiente, es una posible solución para disminuir las concentraciones de este gas [6, 7].

La reducción química de CO₂, se puede llevar a cabo vía un solo electrón, o bien, por medio de transferencias de dos o más electrones (Ec. 1-6, pH = 7, en solución acuosa vs. ENH, 25°C) [8]. En este último caso, se obtienen productos más estables (CO, HCO₂H, HCHO, CH₃OH y CH₄) en comparación con la reducción producida por la transferencia de un electrón, donde el producto generado es un anión radical (CO₂^{-•}) (Ec. 6) [38, 39].



Para la obtención del anión radical, se requiere una alta energía de reorganización, debido al cambio de geometría lineal a angular, que debe sufrir la molécula de dióxido de carbono. Sin embargo, si la especie radicalaria es exitosamente obtenida, ésta posteriormente puede volver a ser reducida para dar productos estables, como por ejemplo CH_3OH . [40].

La conversión electrocatalítica directa de CO_2 a combustibles, es un importante desafío en términos de diseñar un catalizador eficiente, que logre convertir a la molécula de dióxido de carbono en CO , luego en HCHO , y posteriormente a hidrocarburos o alcoholes, con una baja barrera cinética [41, 42]. De acuerdo a los antecedentes descritos en la literatura, existen diferentes estudios de reducción electroquímica de CO_2 , en donde se utilizan macrociclos con metales de transición como especies catalizadoras, como por ejemplo: metalo-porfirinas y metalo-ftalocianinas [43-54].

En 1974, *Meshitsuka y colaboradores*, reportaron el primer estudio electrocatalítico de CO_2 , usando ftalocianinas de níquel y cobalto [43]. Si bien, en este trabajo no se informan las eficiencias en corriente, ni tampoco se explica con claridad cuales son los productos de reducción obtenidos, esta investigación representa el primer paso en el entendimiento de la actividad electrocatalítica que poseen los complejos de metales de transición frente a la reducción de CO_2 [43]. Años más tarde, el grupo de *Savéant*, utilizó diferentes tipos de porfirinas de $\text{Fe}(0)$ para reducir CO_2 a CO , tanto en solvente orgánico (DMF), a $-1,80\text{ V}$ [44], como en presencia de un ácido de Bronsted débil, a $-1,50\text{ V}$ [45].

Los complejos macrocíclicos que contienen diferentes metales de transición, también pueden ser incorporados en la superficie de los electrodos de trabajos mediante distintos procedimientos, dentro de los cuales se pueden destacar: monocapas adsorbidas [46-48], membranas poliméricas [49-52] y polímeros conductores [53, 54]. Los resultados obtenidos con estos sistemas muestran la necesidad de tener al ión metálico central reducido (estado M (I)), para procurar la coordinación del CO₂ como ligando axial, de esta manera, se produce una transferencia bi-electrónica para generar CO como producto [55-58]. El CO, al ser una especie muy estable, impide la transferencia de 6 electrones más, vetando la posibilidad de obtener una especie más reducida, como por ejemplo CH₄, el cual sería potencialmente útil como combustible [55-58].

Magdesieva y colaboradores, estudiaron el comportamiento de la tetra-amino-ftalocianinas de Cu (II) en metanol [53]. En los resultados obtenidos para las experiencias de electrólisis a potencial controlado, a -1,80 V, se identificó que los productos de la reacción eran CO, CH₄, HCOOCH₃ y H₂, con eficiencias en corriente de 30%, 5%, 30% y 30%, respectivamente, lo cual nos indica la relación entre la cantidad de producto obtenido y la carga generada por equivalente electroquímico [59].

Utilizando EM con poli-tetra-3-amino-fenilporfirina de Co (II), los productos de reacción mayoritariamente obtenidos fueron CO e H₂ [54]. En ese reporte, mediante el uso de gráficas de Tafel, se logró identificar que el paso determinante en la reacción es la primera transferencia electrónica ([Co (II)---CO₂] → [Co (I)---CO₂⁻]) [54].

Con otros electrocatalizadores, en particular clusters trinucleares de Ni del tipo [Ni₃(μ₂-dppm)₃(μ₃-CN-R)(μ₃-I)]⁺ (dppm: bis(difenilfosfina)metano, R = molécula

orgánica), se ha podido llevar a cabo la reducción de CO_2 [60-63]. Los productos de reducción obtenidos son CO y CO_3^{-2} , en un rango de potencial entre $-1,18$ a $-1,08$ V vs, SCE [60-63]. De acuerdo a los resultados obtenidos en los estudios cinéticos, las velocidades de reacción de los clusters de Ni con la molécula de CO_2 , son principalmente influenciadas por los potenciales de reducción de los centros metálicos, y el tamaño y la geometría de los sustituyentes jugaría un rol secundario en el proceso electrocatalítico [60-63].

En base a los antecedentes expuestos, es posible deducir, que por medio del diseño de electrocatalizadores que contengan un gran sistema aromático, lo que confiere una alta deslocalización electrónica, acoplado con centros metálicos, que favorezcan la coordinación de la molécula de dióxido de carbono, es posible promover transferencias electrónicas múltiples, obteniéndose combustibles como productos de reducción, en menores valores de potencial.

1.2.2 Electrocatálisis de NO_2^-

El nitrógeno es uno de los elementos químicos más abundantes en la naturaleza, existiendo una diversidad de compuestos orgánicos e inorgánicos de este elemento, que están presentes tanto en sistemas biológicos, como en los procesos industriales [64]. En la naturaleza, los compuestos inorgánicos de nitrógeno están controlados por un ciclo de reacciones, llamado *Ciclo del Nitrógeno* [64].

Como se observa en la Figura 1, dentro de los compuestos que se generan en el *Ciclo del Nitrógeno*, están los nitratos y nitritos, los cuales se destacan ya que pueden producir serias consecuencias en la salud humana, como fue descrito en el punto 1.1. De

acuerdo a lo mencionado, un tema de relevancia medioambiental, es la posibilidad de convertir dichas especies contaminantes, en compuestos inofensivos o bien que sean de utilidad, como fertilizantes o combustibles. En este contexto, el rol que juegan los catalizadores es fundamental, pues dependiendo de éstos, se pueden obtener determinados productos.

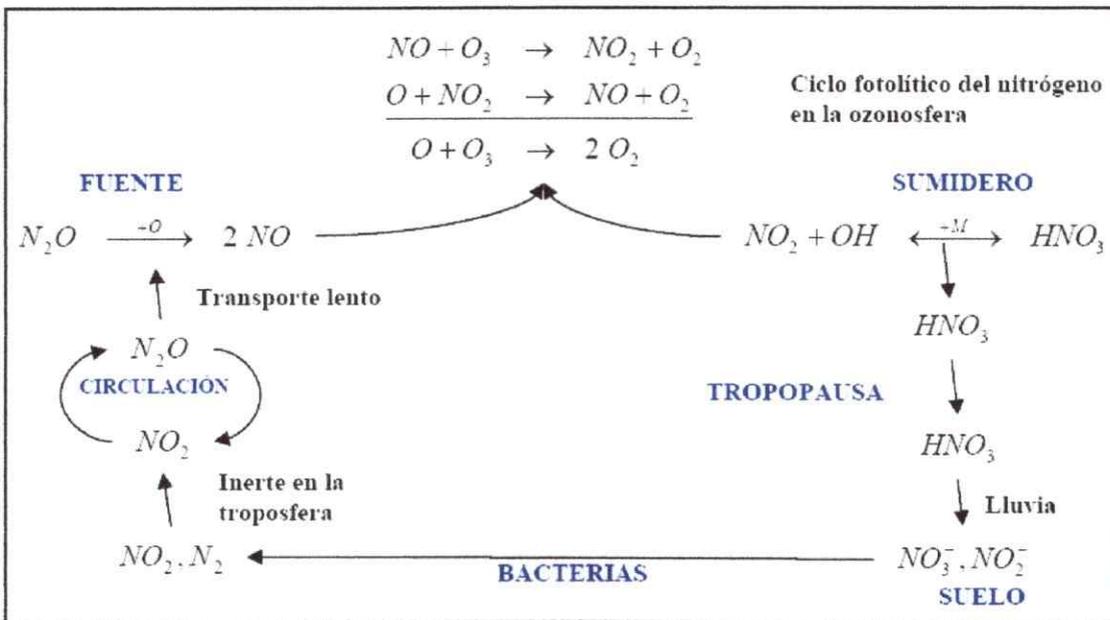


Figura 1. Ciclo del nitrógeno.

En la conversión de los compuestos de nitrógeno, el campo de la electro- y fotoelectroquímica, representa una gran alternativa, ya que permite la detección y caracterización de las diversas especies involucradas [16, 65]. En particular, muchos procesos de electroreducción de nitritos se han descritos en literatura, sin embargo, se presentan algunas dificultades asociadas con los altos valores de sobrepotencial, necesarios para llevar a cabo la reducción, tanto en medio neutro como alcalino [66].

Alternativamente, la reducción de nitrito puede ser realizada en medio ácido, pero bajo estas condiciones, el nitrito presenta un equilibrio ácido-base, permitiendo la formación de NO^+ , HNO_2 y NO_2^- , situación que proporciona una nueva desventaja práctica, tomando en cuenta las tres nuevas especies electroactivas que se deben determinar [67].

Zheng y colaboradores, estudiaron la reducción de nitrito a través de procedimiento fotoelectroquímicos [68]. La excitación de una superficie de plata rugosa, utilizada como electrodo de trabajo, permitió incrementar la reducción de nitrito en una solución acuosa de Na_2SO_4 a pH 7 [68]. Los experimentos de electrólisis a potencial controlado, desarrollados con una excitación de 413 nm, detectaron amoníaco como uno de los productos de reducción [68].

Estudios realizados con electrodos de grafito pirolítico, modificados con propotorfirina IX de hierro, también muestran resultados en los procesos de electroreducción de nitrito [69]. Si bien los autores no determinan los productos de reducción, se sugiere que el producto de reducción principal sería N_2O en medio neutro, e hidroxilamina en medio ácido [69].

En otros reportes relacionados, EM poliméricamente con tetra-3-amino-fenilporfirina de Co (II), han sido efectivos catalíticamente, demostrado en los resultados por voltametría cíclica (VC), donde en presencia de nitrito, existe un aumento en la corriente de la cupla redox de Co (II)/Co (I) a -1,00 V [70]. Mediante medidas de espectroelectroquímica UV-Vis, se observó que los electrodos de ITO (Indium Tin Oxide), modificados con la porfirina, no estabilizan el estado de oxidación de Co (I). Diferente fue lo observado cuando a la solución se le adicionó nitrito, ya que aparece una banda en 550 nm que estaría indicando la estabilización del estado de oxidación de

Co (I), probablemente debido a la formación de una especie intermedia entre el ión nitrito y el Co (I), como se puede observar en la Figura 2 [70].

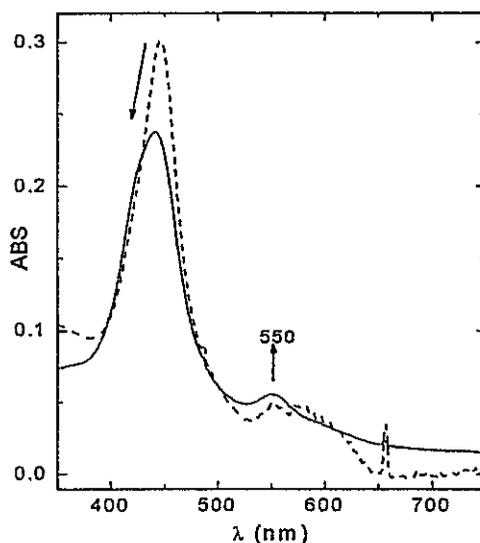


Figura 2. ITO modificado con poli-tetra-3-amino-fenil porfirina de Co (II) a -1,00 V. Línea continua: presencia de nitrito. Línea discontinua: ausencia de nitrito. Banda de TCML (transferencia de carga metal-ligando) de Co (I)---NO₂ a 550 nm.

Con los experimentos de electrólisis a potencial controlado, se pudo verificar que los productos de reducción obtenidos en este trabajo, fueron hidracina y amoniaco [70].

Chebotareva y Nyokong, estudiaron la reducción de nitrito con electrodos de carbón vítreo (CV) modificados con una serie de metalo-ftalocianinas en medio alcalino [71]. El macrociclo con Cu, resultó ser el electrocatalizador más efectivo, produciendo principalmente amoniaco a -1,30 V vs Ag/AgCl [71].

En base a los antecedentes comentados, nuevamente se destacan los complejos macrocíclicos con metales de transición, como catalizadores que pueden participar en reacciones redox de interés ambiental. Considerando este último punto, la idea de

realizar conversiones simultáneas de CO_2 y nitrito, con el objetivo de obtener productos de reducción de alto valor agregado, es desarrollada en mayor detalle en la siguiente sección.

1.2.3 Electrocatálisis simultánea de CO_2 y NO_2^-

Dentro del campo de la electroquímica, existen muchos estudios relacionados con la conversión de CO_2 y óxidos de nitrógeno. Sin embargo, el número de investigaciones se reduce cuando la búsqueda se centra en la conversión simultánea de dichas especies, en particular, de nitritos y nitratos junto al CO_2 .

Como fue explicado en secciones anteriores, el diseño de electrocatalizadores capaces de llevar a cabo la reducción simultánea de especies potencialmente contaminantes (CO_2 y NO_2^-), es sin duda un tema de interés, considerando que productos de utilidad como la urea, pueden ser obtenidos.

Respecto a investigaciones relacionadas con la síntesis de urea, uno de los compuestos químicos utilizados para llevar a cabo este proceso es el fosgeno (COCl_2) [72]. Este último, a temperatura ambiente, es un gas venenoso, más pesado que el aire, razón por la cual se propaga con gran rapidez por los suelos, provocando en bajas concentraciones irritación de los ojos y garganta, y en mayores niveles puede dilatar los pulmones, dificultando la respiración, provocando en algunos casos la muerte [72]. Bajo este contexto, formas alternativas para sintetizar urea, sin el uso de compuestos altamente peligrosos, se podrían estudiar a partir de la reducción de especies como el CO_2 y NO_2^- .

De acuerdo al trabajo de *Mei y colaboradores* [73], la síntesis de urea se ha llevado a cabo a través de un proceso térmico, mediante la reacción de CO y aminas aromáticas, por medio de un catalizador de Se [73].

Mediante procesos de electrosíntesis, se ha podido obtener ureas N,N'-disustituídas, para ello se lleva a cabo un proceso de carboxilación oxidativa, de aminas primarias, aromáticas o alifáticas, en presencia de CO, utilizando catalizadores de Pd (II), los cuales, al participar de la reacción se reducen a Pd (0) [74].

Se ha logrado también, la obtención de urea, como producto en la reacción de fotorreducción de CO₂ en presencia de NO₃⁻ [75]. Las dos especies químicas reaccionaron usando un catalizador de TiO₂ nanocristalino, en un soporte de SiO₂ [75]. En esta investigación, se logró determinar que la selectividad de la reacción está completamente influenciada por la polaridad del solvente, obteniéndose que en solventes con constantes dieléctricas más altas, la selectividad por la urea aumenta [75].

La reducción simultánea de CO₂ y NO₂⁻, en electrodos de difusión de gas, usando diferentes catalizadores metálicos (Cr, Mo, Mn, Ru, Co, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, In, Tl, Sn y Pb) [22-24], también ha permitido obtener urea como producto de reacción, entre otros productos, determinándose que el catalizador metálico que presenta mayor eficiencia para la producción de urea es el de Cd [22-24]. La misma reacción se ha realizado usando electrodos de difusión de gas modificados con ftalocianinas metálicas, y se pudo identificar que el mejor catalizador para la reacción corresponde al macrociclo que contiene Ni [76, 77]. Por lo tanto, la selectividad en la obtención de urea, está estrechamente relacionada con el tipo de catalizador metálico utilizado, el cual debe tener la capacidad de formar CO y NH₃, de manera in situ y simultáneamente, en la

superficie de la interfase electródica [76]. Experimentos donde se ha usado CO, obtenido de la reducción de CO₂, combinado con NH₃ en la solución, no dan urea como producto [77].

Conforme a la información descrita, en este trabajo de Tesis surge la iniciativa de trabajar con electrocatalizadores macrocíclicos poli-metálicos, que reduzcan simultáneamente nitrito y CO₂, actuando selectivamente hacia la formación de urea.

1.2.4 Determinación de oxoaniones de S (IV) en vinos

Para la determinación de oxoaniones de S (IV) en vinos, se utilizan diversos procedimientos. Uno de los métodos analíticos ampliamente utilizado en la industria vitivinícola, es el método de *Ripper*, el cual consiste en un proceso volumétrico clásico, donde el SO₃⁻² es titulado con I₂ [78]. A pesar de su extensiva utilización, este método presenta desventajas en la determinación de los puntos finales de las titulaciones, puesto que como indicador se utiliza almidón, perjudicando el análisis principalmente cuando las muestras examinadas corresponden a vinos tintos [78]. Otro método a destacar, es el de *Monier-Williams*, donde se realiza una valoración ácido-base de la muestra, la cual previamente es tratada con HCl, para convertir el SO₃⁻² en dióxido de azufre, y luego éste es oxidado en medio ácido para generar H₂SO₄ [79, 80]. Este método es seguro y económico, pero sus desventajas son la los largos tiempos de análisis y las pérdidas de muestra, lo cual se traduce en poca precisión [81].

Un factor primordial a considerar durante el proceso de determinación de oxoaniones de S (IV), es el valor de pH que existe en la solución de trabajo, ya que dependiendo de este, existirán diferentes especies, como se ilustra en la Figura 3 [82].

El vino tiene un rango de pH entre 3-4, donde la especie mayoritaria es el HSO_3^- , y en menor porcentaje también es posible encontrar SO_2 , por lo tanto, un método que determine la cantidad de sulfito adicionado en vinos, garantizando la exactitud y precisión correspondiente, debe proporcionar la cuantificación del total de las especies de S (IV) que se encuentren en solución, dependiendo del pH de la misma [82].

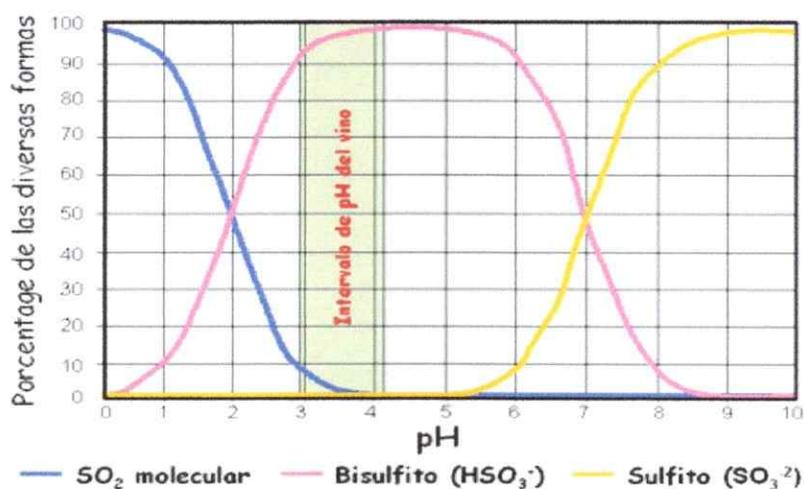


Figura 3. Especies de azufre (IV) existentes a distintos valores de pH.

Considerando que la industria del vino es una de las principales actividades económicas en Chile, la necesidad de encontrar nuevos métodos que permitan la detección de oxoaniones de S (IV) en vinos toma gran importancia, siendo de principal interés la búsqueda de procedimientos que compatibilicen de mejor manera la precisión, exactitud, rapidez y bajo costo. Bajo este contexto, los procesos electroquímicos se vislumbran como una poderosa herramienta, que ofrece una variedad de técnicas. A saber, se ha realizado la transformación química de SO_3^{2-} a SO_2 , y posteriormente, esta última especie se ha detectado mediante técnicas potenciométricas, usando electrodos de

difusión de gas, tanto para análisis estático, como por inyección de flujo [83-87]. Mediante técnicas amperométricas, EM con sulfito oxidasa, se han utilizado como posible alternativa [84, 88].

Un reporte reciente muestra resultados en la investigación sobre los aromas y sabores indeseables que presentan los vinos blancos y *Sake* (tradicional bebida alcohólica japonesa a base de arroz), producto de la degradación de ácidos grasos no saturados [89]. El sistema utilizado para testear el sabor de los brebajes mencionados consiste en membranas poliméricas lipídicas, de diversos tipos de lípidos y mezclas de éstos, encontrándose que el dióxido de azufre participa en la degradación de los ácidos grasos no saturados, generando un incremento en el mal sabor y olor de las muestras analizadas [89].

Al igual que en el caso de la reducción electroquímica de CO_2 y NO_2^- , los procedimientos electroquímicos que involucran el uso de electrodos de CV modificados con complejos macrocíclicos que contienen metales de transición, surge como posibilidad novedosa de análisis [90-94]. De acuerdo a la información descrita en literatura, estos tipos de electrodos tienen la ventaja de ser altamente selectivos, pero previamente es necesario procurar el proceso de transferencia de carga entre el analito coordinado y el centro activo del macrociclo (normalmente el ión metálico central), para formar un aducto [90-94]. Los potenciales a los cuales el aducto reacciona, dependen de la naturaleza del centro metálico, de los sustituyentes en la periferia del macrociclo y de la superficie electródica modificada por el complejo [90-94].

Estudios realizados con metalo-porfirinas, han demostrado que dichas especies son catalíticamente activas frente a las reacciones de oxidación de azufre (IV) en medio básico [95].

Estudios con protoporfirina de Ni (II), muestran que ésta, al encontrarse polimerizada, genera arreglos en formas de monocapas, que permiten la detección de sulfito de manera estacionaria o mediante análisis por inyección de flujo [96]. En este caso, los resultados muestran un rango lineal hasta los 9 $\mu\text{g/mL}$ y un límite de detección de 0,15 $\mu\text{g/mL}$, por consiguiente, este método demuestra la efectividad que los procedimientos electroquímicos proporcionan, en cuanto a la alta sensibilidad de los mismos [96].

La utilización de EM con PTR, también ha sido una vía explorada para la determinación de HSO_3^- , tanto a través de la oxidación, como reducción del analito [97, 98]. En particular, meso-tetra-(4-piridil)porfirinas de Co (II) (CoTPyP), coordinadas en la periferia con cuatro complejos del tipo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^+$ (bpy: 2,2'-bipiridina), fueron fijados en electrodos de CV, usando membranas de Nafión [97, 98]. Los EM mostraron actividad catalítica frente a la oxidación de HSO_3^- en soluciones de agua-etanol, logrando determinar al analito en un rango de concentración de 10 a 40 mg/L [97]. Con respecto a la reducción de sulfito, el rango de determinación es de 0,4 a 70 mg/L [98]. En ambas experiencias se destaca la alta reproducibilidad para el protocolo de modificación de los electrodos, y por ende, la estabilidad que ellos presentan frente a los procedimientos de análisis propuestos [97, 98].

Conforme a lo anteriormente expuesto, la síntesis de nuevas PTR, utilizables como especies catalizadoras de oxoaniones de S (IV), es una propuesta interesante para

permitir el desarrollo e incremento de los métodos analíticos que se requieren para lograr de manera eficiente, la detección de estos analitos en muestras reales de vinos.

1.2.5 Modificación de superficies electródicas - Electropolimerización

La electroquímica moderna, corresponde a una disciplina que puede ser dividida en dos grandes grupos: la electroquímica iónica y la electroquímica electródica [99]. La electroquímica electródica, trata de las transformaciones químicas que sufren las sustancias como consecuencia del intercambio de cargas (electrones) a través de la interfase electrodo/disolución [99]. En esta subdivisión de la electroquímica, existen diversas técnicas de identificación y cuantificación de especies, y la diferencia entre ellas se relaciona con la interpretación de las curvas *i-E* o curvas voltamperométricas, las cuales corresponden a las gráficas que representan la corriente que circula por un electrodo de trabajo, cuando es sometido a una variación de potencial [100, 101]. Dentro de las técnicas voltamperométricas, se destacan la voltametría de barrido lineal (LSV), la VC y las voltametrías con convección forzada (electrodo de disco rotatorio y de disco anillo) [102]. El desarrollo de estas técnicas, se ha incrementado en los últimos años, mediante la posibilidad de utilizar EM [103].

El término EM, comenzó a utilizarse a mediados de la década de los setenta por *Moses y colaboradores* [104]. Mediante la incorporación de un modificador superficial adecuado, se busca conseguir una disminución en los potenciales de oxidación y reducción de las especies que se encuentran en estudio, como también, aumentar la reactividad de las superficies electródicas para promover una reacción de transferencia de carga determinada, con el fin de preseleccionar o anticipar la respuesta del electrodo

[103]. La superficie del electrodo actúa como una fuente o pozo de electrones y además permite modular, mediante el potencial aplicado, diferentes estados de oxidación de un centro activo en la molécula inmovilizada [103]. La gama de especies modificadoras utilizadas es muy amplia, variando desde depósitos metálicos hasta el uso de materiales orgánicos, como por ejemplo enzimas o polímeros [102]. Un aspecto importante a considerar al escoger un compuesto que modifique un electrodo, es la capacidad que ellos presenten para permitir la comunicación electroquímica entre el material del electrodo subyacente y la disolución que contiene al compuesto químico con el cual se está experimentando [102].

Dentro de los procedimientos utilizados para modificar superficies electrónicas, se destaca el método de electropolimerización [102]. Este método de síntesis polimérica, presenta ventajas relacionadas con el uso de rutas sintéticas simples, limpias y eficientes, ya que utilizando técnicas electroquímicas, se puede controlar cuidadosamente la velocidad y la extensión del proceso de electropolimerización, mediante la aplicación de las condiciones electroquímicas adecuadas [105].

Existe un gran número especies monoméricas capaces de formar polímeros conductores, dado por la capacidad de ser electropolimerizables, como es el caso de pirroles, tiofenos, y también compuestos aromáticos sustituidos, como la anilina [106]. Ejemplos de algunos de estos materiales conductores, son presentados en la siguiente Figura.

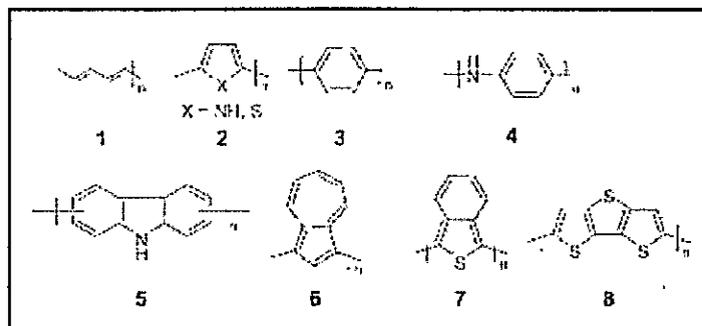


Figura 4. Estructura química de algunos polímeros conductores. 1: poliacetileno, 2: polipirrol ($X = NH$), politiofeno ($X = S$), 3: polibenceno, 4: polianilina, 5: policarbazol, 6: poliazuleno, 7: poli(isotiofenaftaleno) y 8: poli(ditienotiofeno).

En particular, la anilina se oxida a potenciales positivos para formar enormes conformaciones poliméricas (polianilina: PANI), las cuales generan capas insolubles, conductoras y electroactivas [106].

En términos generales, el proceso de electropolimerización se puede seguir y controlar, monitoreando los picos redox característicos de la película que se va formando y depositando, como se muestra en la Figura 5, para la formación de una película de PANI, sobre una superficie de platino en ácido sulfúrico diluido [107].

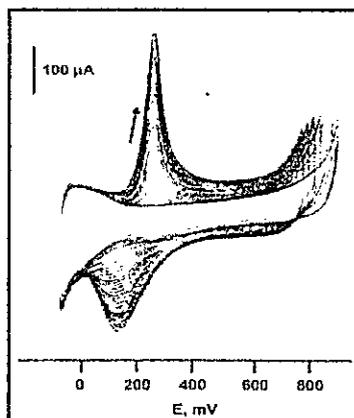


Figura 5. Voltamograma cíclico de la reacción de polimerización de anilina sobre un electrodo de Pt. Velocidad de barrido: 50 mV/s.

Los trabajos reportados, donde se compara el comportamiento de los EM con polímeros y sus análogos monoméricos, demuestran que las superficies modificadas por redes poliméricas se comportan como mejores catalizadores. Uno de los estudios representativos de esta situación, es el caso de la oxidación de hidracina, la cual fue realizada con electrodos de CV modificado con poli-tetra-amino-ftalocianina de Fe (II), como se ilustra en la Figura 6 [108].

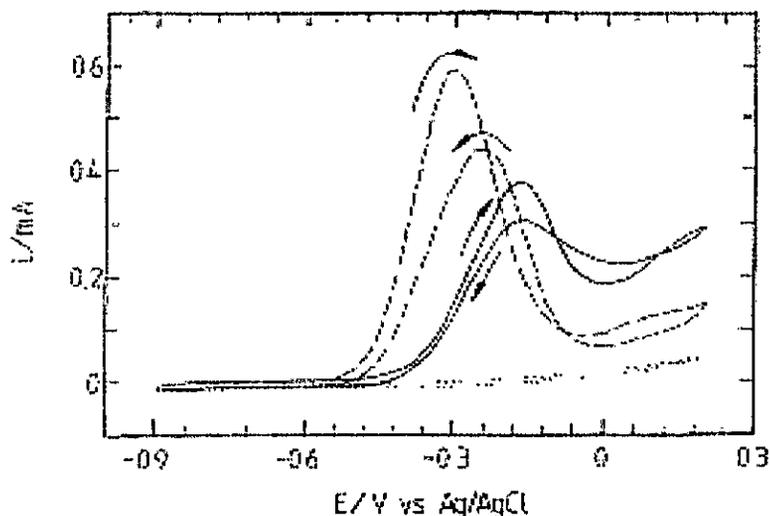


Figura 6. Oxidación electrocatalítica de N_2H_4 5×10^{-4} M en NaOH 0,10 M. Línea continua: mono-Fe (II) tetra-amino-ftalocianina. Línea discontinua: poli-Fe (II) tetra-amino-ftalocianina. Línea Punteada: electrodo de CV desnudo. Velocidad de barrido: 100 mV/s.

Los voltamogramas cíclicos de la Figura 6, muestran la respuesta del EM poliméricamente (línea discontinua), y utilizando el electrodo análogo monomérico (línea continua) [108]. De acuerdo a los valores de potenciales registrados para cada experiencia, se observa que existe un desplazamiento de 200 mV hacia potenciales más negativos, al usar el EM poliméricamente, en comparación con la superficie monomérica. También es posible observar, que existe un aumento de la corriente en aproximadamente

1,5 veces, lo cual efectivamente favorece al proceso desarrollado utilizando la película polimérica [108]. Cabe señalar, que la línea de puntos representa el voltamograma cíclico del electrodo de trabajo sin modificación, corroborando, en comparación con las otras señales, que necesariamente existe una especie adherida en la superficie del electrodo [108].

Como se mencionó, una forma de llevar a cabo un proceso de electropolimerización, es a través de la oxidación de la especie monomérica, siendo lo común y ampliamente usado para la preparación de polímeros conductores. Sin embargo, realizando procesos electrosintéticos reductivos de materiales adecuados, también es posible obtener films conductores. Dentro de los polímeros conductores producidos por esta vía, se destacan los poli(p-fenileno)vinileno y los poli(p-xileno) [109-113].

En el campo de la electrocatálisis y electroanálisis, la utilización de metalopolímeros obtenidos mediante procesos de electropolimerización, representa un interesante tópico de estudio puesto que dichos materiales, se caracterizan por combinar la conductividad electrónica de los polímeros junto con las propiedades de los complejos metálicos [114]. Un tipo de compuesto a destacar son las metaloporfirinas, por el especial interés que presentan en el diseño de dispositivos electrónicos y ópticos, debido a sus propiedades redox, fotoactivas y catalíticas [115, 116].

Una de las maneras para lograr la obtención de un polímero conductor a partir de una metaloporfirina, es mediante la unión por enlaces covalentes entre los fragmentos polimerizables que éstas posean, como por ejemplo pirroles, anilinas o tiofenos [117, 118]. Sin embargo, un reciente y novedoso estudio, muestra que es posible la obtención de film conductor usando una porfirina de Mg (II) carente de cualquier tipo de

sustituyente electropolimerizable [119]. En este trabajo, los resultados obtenidos demuestran que la formación de la poliporfirina, está basada en la construcción de una cadena molecular lineal producida por la unión meso-meso de las unidades de porfirinas vecinas [119].

Con el uso de otros compuestos de coordinación, también se han obtenido recubrimientos poliméricos estables sobre las superficies electródicas, tal es el caso de los complejos polipiridínicos que presentan cierto tipo de sustituyentes potencialmente electropolimerizables, como por ejemplo: 5-amino-1,10-fenantrolina (5-NH₂-fen) [120], 5,6-diamino-1,10-fenantrolina (5,6-NH₂-fen) [121] y 5,5'-diamino-2,2'-bipiridina [122]. La síntesis de una familia de complejos de Ru con ligandos del tipo 5-NH₂-fen fue desarrollada, encontrándose que los EM con las películas poliméricas de estos compuestos, resultan ser recubrimientos bastante gruesos y estables [31]. Los estudios de cinética de polimerización, permitieron establecer que el crecimiento de las películas de las polipiridinas, está estrechamente relacionada por el número de grupos aminos sustituyentes que presentan los ligandos coordinados al centro metálico [31].

La búsqueda de nuevos sustituyentes electropolimerizables, es también un tema de importancia, puestos que dependiendo de la reactividad que estos presenten, se pueden obtener nuevos polímeros conductores, ampliando la gama de aplicaciones de los mismos. En particular, los grupos funcionales del tipo -CN y -NO₂, pueden ser destacados [123, 124]. Los nitrilos presentan altas ventajas desde el punto de vista sintético para la preparación de un recubrimiento polimérico conductor [123]. Este grupo funcional, puede ser reducido a amina o bien puede ser hidrolizado a un ácido carboxílico, promoviendo procesos convenientes de electropolimerización [123]. En

relación al grupo nitro, se puede mencionar que ha sido ampliamente estudiado debido a la relevancia que presenta dentro de las área de la bioquímica y farmacología, en donde existen trabajos que describen el mecanismo de reducción que esta especie sufre, tanto en solución acuosa como en solventes orgánicos [124]. Sin embargo, la química redox que este grupo funcional experimenta, como especie precursora en procesos de electropolimerización, siendo parte de compuestos de coordinación, no ha sido descrita en los reportes relacionados.

En esta Tesis Doctoral se sintetizaron complejos de Ru (II), cuyos ligandos corresponden a 5-NO₂-fen. El desconocimiento respecto a la función de estos ligandos, en su rol como especies electropolimerizables, es un aspecto importante a destacar, lo cual se discute en detalles en las secciones posteriores.

1.2.6 Electrocatalizadores útiles en transferencias multielectrónicas

Es sabido, que los complejos de Ru (II) que contienen ligandos polipiridínicos, experimentan reacciones de transferencias de carga metal-ligando (TCML) [125-128]. Cuando las unidades de Ru (II) son covalentemente unidas en la periferia de anillos de porfirina, es posible obtener un material supramolecular capaz de llevar a cabo procesos de transferencia de energía intramoleculares de manera simultanea [35]. En los últimos años, se ha centrado un particular interés por este tipo de compuestos, ya que presentan propiedades electrocatalíticas [34, 129], electroanalíticas [130, 131], fotofísicas [132] y fotoelectroquímicas [133-135] inusuales.

Bajo este contexto, se puede destacar el trabajo de *Rani-Beeram y colaboradores*, en donde se utilizó una nueva porfirina del tipo 5,10-(4-piridil)-15,20-

(pentafluorofenil)porfirina [136]. Esta supramolécula al ser irradiada con luz visible (de una energía inferior a los 400 nm) en mezclas con ADN de timo de vaca, mostró una completa destrucción de las muestras de ADN, demostrando la efectividad que dichos macrociclos presentan en el campo de la terapia fotodinámica para tratamientos contra el cáncer [136].

Logrando la coordinación de cuatro complejos de Ru (II) en la periferia de las porfirinas, se han obtenido nuevos macrociclos denominados como PTR [35, 137]. Este tipo de supramoléculas han presentado resultados efectivos tanto en procesos electrocatalíticos homogéneos, como también utilizando superficies electrónicas modificadas [35, 137].

En una serie de trabajos de *Anson y colaboradores*, CoTPyP coordinadas en su periferia con complejos del tipo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{+2}$, fueron utilizadas para modificar electrodos de CV a través de un proceso de adsorción [33-35]. En particular, los estudios se basaron en la realización de la reducción electrocatalítica de oxígeno a agua [33]. Esta reacción pudo ser llevada a cabo mediante la transferencia simultánea de cuatro electrones, lo cual proporcionó una novedosa manera para obtener agua como producto de reacción, si se considera que la reducción electroquímica vía dos electrones, requiere de menor energía, para dar como producto de reducción H_2O_2 [33]. La reducción para dar agua como producto, necesita de la ruptura del enlace O-O, por lo tanto, este proceso multielectrónico de transferencia simultánea, se generó a partir de los cuatro complejos de Ru situados en la periferia del macrociclo, los cuales entregaron sus electrones al centro metálico de Co, que a su vez los transfirió en un solo paso al O_2 coordinado [33]. Esta situación fue posiblemente provocada, según lo postulado por los autores, por la

densidad electrónica que los sustituyentes penta-amino-rutenados lograron retrodonar a un mismo valor de potencial [33].

La reducción de O₂ también ha sido estudiada usando EM con complejos del tipo [CoTPyP{μ₃-O-Ru₃(Ac)₆(py)₂}₄]⁺⁴ (Ac: acetato y py: piridina) [138]. Con la utilización de esta supramolécula, fue posible observar también la reducción de O₂ vía cuatro electrones, y por otra parte, se pudo corroborar una influencia efectiva del Co (II) en el proceso catalítico, ya que mediante comparaciones con complejos análogos de Zn, se observó una respuesta similar a la que se obtiene con el electrodo sin modificar [138]. En cuanto a los clusters que participaron como ligandos [μ₃-O-Ru₃(Ac)₆(py)₂], se concluyó que presentan un efecto en el proceso catalítico, debido a que las velocidades de reacción medidas en estas experiencias, resultaron ser mayores a las obtenidas por Anson [33-35]. Dicha situación tendría relación con el mayor número de sitios redox activos que presentan este tipo de sistemas, considerando la alta nuclearidad, y también debido a las fuertes interacciones metal-metal, responsables de los desdoblamientos en las señales de los potenciales redox [139].

Existen otros trabajos que utilizan metalo-PTR (MPTR), con otros tipos de ligandos periféricos, como por ejemplo: [Ru(bpy)₂Cl]⁺ [132, 140, 1418]. En estas experiencias, también fue posible obtener transferencias multieléctricas, pero se presentaron desventajas relacionadas con la estabilidad de los recubrimientos adsorbidos en las superficie electródicas, ya que se observaron procesos de desorción, lo cual implica un obstáculo práctico en su uso como electrocatalizadores [132, 140, 141].

En relación a las investigaciones desarrolladas para la reducción de CO₂ en solventes orgánicos, se puede mencionar el uso de complejos del tipo

$[\text{NiTPyP}\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}\}_4]^{+4}$ [142, 143]. En estas experiencias se observó la cupla redox de Ni (II)/Ni (I), debido a la densidad electrónica aportada por los ligandos de Ru, ya que en las porfirinas de Ni sin rutenar no se observó la cupla del metal y sólo se formaron aniones radicales [142, 143]. El efectivo proceso de reducción de CO_2 se vio reflejado al observar que la corriente, correspondiente a la cupla de Ni (II)/ Ni (I), se incrementó casi tres veces en presencia de CO_2 , en comparación con la corriente obtenida para la misma cupla en ausencia del gas [142, 143].

En otras experiencias, se usaron porfirinas de Co mono, bi, tri y tetra rutenadas, para estudios en reacciones de oxidación de especies de azufre (IV), desarrollándose los análisis respectivos en soluciones modelo de vino (Sol. MV) [137]. Los complejos ligados en la periferia de la porfirina, corresponden a $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^+$, al igual que para la reducción de CO_2 , y se encontró que las respuestas electrocatalíticas frente a la oxidación de oxoaniones de S (IV), presentan diferencias en cuanto a las unidades de Ru coordinadas [137]. Se pudo observar, que al tener al menos dos unidades enlazadas, es posible incrementar la eficiencia en el sistema, concluyéndose que el centro de Co (II), no se encuentra directamente involucrado en el proceso de catálisis, si no más bien, son los complejos de Ru (II) los que permiten la transferencia electrónica [137]. La presencia de Co (II) es de importancia, porque permite la coordinación de los oxoaniones de azufre (IV), previo a la transferencia de los electrones [137].

En determinaciones de SO_2 , en muestras de vino comercial, usando la técnica de inyección de flujo, se trabajó con EM mediante multicapas alternadas de $[\text{CoTPyP}\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}\}_4]^{+4}$ y ZnTPPS (tetra-sulfonatofenil-porfirina de Zn (II)) [144]. Los resultados obtenidos demostraron que los electrodos diseñados de esta manera,

presentan una mayor estabilidad y reproducibilidad, y proporcionan un sistema analítico de mayor eficiencia, en comparación con el método de *Mornier-Williams*, el cual es usado comúnmente en la industria vitivinícola [144].

Para los iones NO_2^- y SO_3^{2-} , se han realizado estudios de oxidación electrocatalítica usando EM con $[\text{CoTPyP}\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}\}_4]^{+4}$ [145]. En los resultados obtenidos se pudo corroborar la eficiencia de estos recubrimientos, en comparación con los que se obtienen usando porfirinas sin rutenar [145]. Las señales obtenidas mediante VC, son mejoradas tanto en potencial, como en intensidad de corriente [145].

Importante es destacar de las experiencias comentadas, que cuando sólo se usaron películas de $[\text{CoTPyP}\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}\}_4]^{+4}$ para modificar las superficies electródicas, la estabilidad de los recubrimientos se logró usando concentraciones elevadas de un contra ión adecuado, como por ejemplo el trifluormetanosulfonato (TFMS), de lo contrario, las capas modificadoras no son estables, debido a que sufren procesos de disolución, en las soluciones acuosa utilizadas en los estudios catalíticos [140]. Con EM mediante capas alternadas, de compuestos diferentes, se impide el proceso de redisolución, lográndose una interacción electrostática, entre los distintos complejos utilizados, otorgando una mayor estabilidad [144, 145]. Los ensambles formados por $[\text{CoTPyP}\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}\}_4]^{+4}$ y ZnTPPS también han sido utilizados para la reacción de oxidación de nitrito a nitrato [146]. Los estudios cinéticos que se desarrollaron, señalan que el paso limitante de la velocidad, para este proceso de oxidación, corresponde a la transferencia de carga heterogénea en la interfase de los complejos de Ru (III) [146].

De acuerdo a los tipos de ligandos que se han utilizado en la obtención de los complejos de Ru (II), es necesario tener claridad acerca del ligando que proporciona la

menor brecha energética para promover la transferencia electrónica que permita los procesos redox [147]. Haciendo uso de la serie espectroquímica, es posible determinar que un ligando dador σ débil y dador π fuerte, promueve diferencias energéticas HOMO-LUMO menores, tal es el caso de las bpy o fen, por sobre los grupos NH_3 , ello debido a la deslocalización del extenso esqueleto carbonado presente en sus estructuras [147].

La variedad de PTR que se han sintetizado en los últimos años, se ha incrementado mediante la incorporación de nuevos complejos periféricos de Ru (II). El trabajo de *Gianferrara y colaboradores*, es uno de los actuales aportes al respecto, donde se sintetizaron dos nuevas porfirinas denominadas como “porfirinas de brazos extendidos”, consistentes en cuatro fragmentos de bpy enlazados en la posición meso del macrociclo, a través de conectores flexibles de diferentes longitudes e hidrofiliidad [148]. Las supramoléculas obtenidas mostraron efectos fototóxicos inhibiendo el crecimiento celular in vitro de células cancerígenas humanas [148]. Bajo este contexto, otro estudio a destacar, muestra la síntesis de tres nuevas TPyP coordinadas en la periferia con cuatro complejos del tipo $\text{RuCl}_3(\text{dppb})$ (dppb: 1,4-bis(difenilfosfina)butano) [149]. En este trabajo se describe la preparación de electrodos modificados con films conductores, derivados de las nuevas PTR, a través de la generación electroquímica in situ de especies de valencia mixta binucleares de Ru [149]. Los electrodos modificados con $\text{CoTPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})]_4$ presentan una alta estabilidad y pueden ser usados para detectar sustratos orgánicos tales como el catecol [149].

Por otra parte, es importante destacar las investigaciones relacionadas con la sustitución de los centros de Ru (II), por otro tipo de metales más económicos, como por

ejemplo Cu, tal es el caso del estudio realizado por *Schmittel y Kishore*, en donde fenantrolinas de Cu (I) fueron coordinadas en la periferia de sistemas de porfirinas, con el objetivo de sintetizar un nuevo complejos con interesantes características fotofísicas [150].

Considerando los antecedentes bibliográficos mencionados, es posible avalar que las nuevas MPTR, que se sintetizan en el trabajo experimental de esta Tesis, serán útiles como potenciales compuestos en el diseño de EM, mediante un proceso de electropolimerización. Los recubrimientos poliméricos obtenidos, tendrán la capacidad de electrocatalizar reacciones de transferencias multielectrónicas, para obtener productos de mayor valor agregado, en lo posible urea, a partir de la reducción simultánea de compuestos contaminantes, a saber el CO_2 y el NO_2^- , y para desarrollar un posible método de determinación, que consista en la oxidación o reducción, de oxoaniones de azufre (IV), presentes en soluciones modelo de vino, que para experiencias posteriores pueda ser aplicable a muestras de vino reales.

1.3 Hipótesis

“La modificación de electrodos con polímeros conductores, derivados de MPTR, se lograría de forma eficiente, considerando que los grupos nitro presentes en las fenantrolinas, permitirían la síntesis de las cadenas poliméricas, a través de un proceso de electropolimerización. Las películas generadas, serían efectivas en los procesos electrocatalíticos que involucran transferencias multielectrónicas, desde los compuestos periféricos de Ru (II), hacia el metal central de la porfirina, y éste a su vez, al analito de interés, con la finalidad de promover la reacción de reducción simultánea de CO_2 y NO_2^- , como también para las reacciones redox de especies de azufre (IV)”.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo General

Sintetizar y caracterizar MPTR, con la finalidad de diseñar EM con polímeros conductores, a partir de estos nuevos compuestos de coordinación. Con estos electrodos, se electrocatalizarán las reacciones de reducción simultánea de CO_2 y NO_2^- , y de oxidación y/o reducción de especies de azufre (IV), con el fin de crear un sistema electroquímico, que genere productos de reacción útiles como combustibles o materias primas, en particular urea, y que por otra parte, sea un método efectivo de cuantificación para los oxoaniones de azufre (IV) presentes en soluciones modelo de vino.

1.4.2 Objetivos Específicos

1. Síntesis y caracterización de las siguientes MPTR: H₂PTR, CoPTR, NiPTR y ZnPTR.

La Figura 7 presenta la estructura de los compuestos sintetizados.

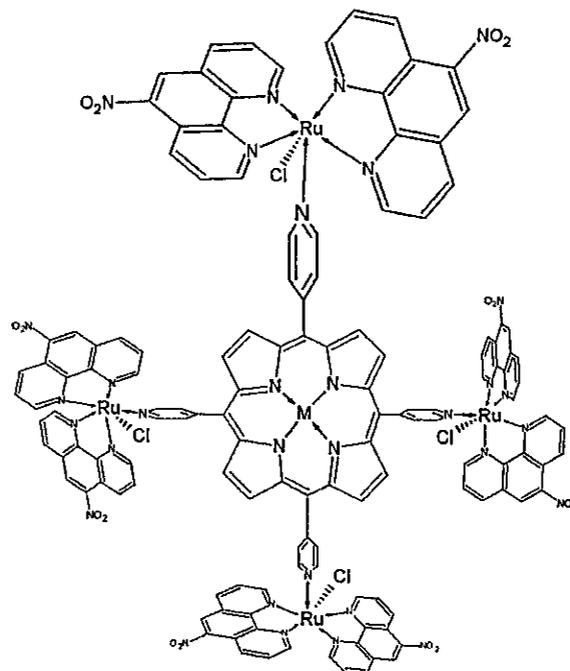


Figura 7. Estructura de las MPTR sintetizadas. M = Ni, Co y Zn, y sin metal central.

2. Síntesis de polímeros conductores por electropolimerización de las MPTR.
3. Caracterización de las propiedades electroquímicas y espectroelectroquímicas de las superficies modificadas con los polímeros conductores derivados de las MPTR.
4. Estudio de la reacción electrocatalítica de reducción de CO₂, utilizando los EM con polímeros conductores derivados de las MPTR.

5. Estudio de la reacción electrocatalítica de reducción de NO_2^- , utilizando los EM con polímeros conductores derivados de las MPTR.
6. Estudio de la reacción electrocatalítica de reducción simultánea de CO_2 y NO_2^- , utilizando los EM con polímeros conductores derivados de las MPTR.
7. Determinación de productos intermediarios y productos finales, para las reacciones electrocatalíticas mencionadas en los objetivos 4, 5 y 6, en los EM con polímeros conductores derivados de las MPTR.
8. Estudio electroanalítico frente a la detección de oxoaniones de azufre (IV), en soluciones modelo de vino, mediado a través de reacciones de oxidación y/o reducción, utilizando los EM con polímeros conductores derivados de las MPTR.
9. Determinación de los parámetros de calidad analítica (límite de detección, límite de cuantificación y rango de determinación), para el método de cuantificación de oxoaniones de azufre (IV), en soluciones modelo de vino, mediado a través de reacciones de oxidación y/o reducción, utilizando los EM con polímeros conductores derivados de las MPTR.

CAPÍTULO 2

PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Reactivos y Solventes

a.) *Sigma-Aldrich*: 5,10,15,20-tetra(4-piridil)-21*H*,23*H*-porfirina ($C_{40}H_{26}N_8$), 1,10-fenantrolina monohidratada ($C_{12}H_{10}N_2$), hidróxido de sodio (NaOH), hexafluorofosfato de plata ($AgPF_6$), acetato de níquel tetrahidratado ($[CH_3CO_2]_2Ni \times 4H_2O$), acetato de cobalto tetrahidratado ($[CH_3CO_2]_2Co \times 4H_2O$), óxido de aluminio (Al_2O_3), p-dimetilaminobenzaldehído ($C_9H_{11}NO$), fenol (C_6H_6O), solución de yodato (KIO_3), citrato de sodio tribásico dihidratado ($C_6H_5Na_3O_7 \times 2H_2O$), acetonitrilo deuterado (CD_3CN), 2,2,2-trifluoretanol (CF_3CH_2OH), ácido perclórico ($HClO_4$).

b.) *Merck*: acetato de Zn dihidratado ($[CH_3CO_2]_2Zn \times 2H_2O$), ácido L-(+)-tartárico ($C_4H_8O_6$), nitroprusiato de sodio dihidratado, sulfato de hidroxilamonio ($(HONH_3)_2SO_4$), Celita, cloruro de amonio (NH_4Cl), ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido nítrico (HNO_3), cloroformo ($CHCl_3$), acetonitrilo (CH_3CN), diclorometano (CH_2Cl_2), dietiléter ($C_4H_{10}O$), metanol (CH_3OH), acetona (C_3H_6O), ácido acético glacial ($C_2H_4O_2$), ácido clorhídrico (HCl), formaldehído (CH_2O), ácido fórmico (CH_2O_2).

c.) *Riedel-deHaën*: nitrito de sodio ($NaNO_2$), sulfito de sodio (Na_2SO_3), etanol absoluto (C_2H_5OH).

d.) *Otras marcas*: cloruro de litio (LiCl) (Fischer), cloruro de rutenio trihidratado ($\text{RuCl}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$) (Pressure Chemical Co.), perclorato de sodio monohidratado ($\text{NaClO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$) (Fluka), perclorato de tetraetilamonio ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NClO}_4$) (G. Frederick Smith Chemical Company), dimetilformamida (HCONC_2H_6) (J. T. Baker), hipoclorito de sodio (NaClO) (cloro comercial-Clorox), alúmina de 0,1 μm (AP-A suspensión, Struers), ácido cromotrópico ($\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_8\text{S}_2\text{Na}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$) (Bruxelles), Ureasa (*Canavalia ensiformis*) (Calbiochem).

2.2 Materiales de vidrio y accesorios

Baguetas, balones de 1 boca de 100, 250 y 500 mL, balón de dos bocas de 100 mL, celdas electroquímicas de vidrio Pyrex de uno y tres compartimientos, y de tipo H, columna cromatográfica, embudo de decantación de 1000 mL, matraz Kitazato, matraces de aforo 5, 10, 25, 50, 100, 250, 500 y 1000 mL, matraces Erlenmeyer de 250, 500 y 1000 mL, pipetas aforadas de 1, 5, 10 y 20 mL, pipetas graduadas de 1 y 10 mL, pipetas Pasteur, probeta de 10 y 100 mL, sistema de reflujo, termómetro, vasos precipitados 5, 10, 100 y 500 mL y viales de vidrio ámbar y transparentes de 10 mL.

Agitadores magnéticos, ampolleta de 100 W, balanza analítica, balanza granataria, baño de ultra sonido, bomba de vacío, cámara seca, celdas de cuarzo de 1 cm de paso óptico, celda espectroelectroquímica [151], cronómetro, espátulas, embudos de porcelana, contra electrodo de alambre de Pt, electrodos de referencia: Ag/AgCl (CH Instruments, 0,22 V vs ENH) y ferroceno/ferrocenio, electrodos de trabajo: carbón vítreo (CH Instruments, $r = 1,5 \text{ mm}$ y $0,25 \text{ cm}$) y Au (111), felpa Struers OP-NAP, gotarios,

jeringas de plástico 1, 5 y 10 mL, línea de Ar, N₂, O₂ y CO₂, manto calefactor, micropipetas de: 2-20 µL, 10-100 µL y 100-1000 µL, papel aluminio, papel pH, rotavapor.

2.3 Procedimiento de síntesis para la obtención del ligando 5-NO₂-fen

La síntesis de este compuesto se realizó en base a la modificación de un protocolo ya descrito en literatura [152]. La Figura 8 representa la ruta de síntesis utilizada.

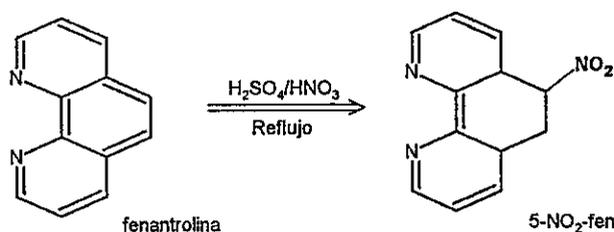


Figura 8. Síntesis de 5-NO₂-fen.

En un balón de dos bocas de 100 mL, se agregó 1,00 g de fen. Por otra parte, en un baño de hielo, se mezcló lentamente 10 mL de HNO_{3(C)} con 20 mL de H₂SO_{4(C)}. Una vez que la mezcla de ácidos adquirió la temperatura ambiente, ésta se adicionó sobre la fen, y la mezcla de reactivos se sometió a un sistema de reflujo, manteniendo la temperatura entre 115-120°C, durante 1 hora. Posteriormente, se detuvo la reacción, y se neutralizó con NaOH 6 M. Luego, se extrajo el producto en embudo de decantación; para ello, a la mezcla se le agregaron por separado, 3 porciones de 60 mL de CHCl₃,

recolectando en cada porción adicionada la fase orgánica. Luego se eliminó el solvente mediante evaporación bajo presión reducida y se obtuvo el compuesto deseado.

Aspecto: sólido de color amarillo pálido.

Rendimiento: 35,5%

2.4 Procedimientos de síntesis para la obtención de los complejos de Ru (II)

2.4.1 Síntesis de $\text{Ru}(\text{5-NO}_2\text{-fen})_2\text{Cl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$

Para obtener el complejo de Ru (II), se utilizó una ruta sintética basada en un procedimiento encontrado en literatura [153].

Se mezcló $\text{RuCl}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$, 5- NO_2 -fen y LiCl, en una proporción de 1:2:7 en 20 mL de DMF. Los materiales de partida se sometieron a un sistema de reflujo, en atmósfera inerte (Ar), durante 8 horas. Luego, la reacción se detuvo y se agregaron 100 mL de acetona, dejando la mezcla de reacción en reposo por 12 horas, a 0°C. Posteriormente, se filtró al vacío, se lavó con tres fracciones de 10 mL de H_2O bidestilada y luego con tres fracciones de 10 mL de dietiléter. Finalmente, los compuestos se secaron en desecadora durante 12 horas.

Aspecto: sólidos de color violeta oscuro.

Rendimiento: 23,0%

La Figura 9 representa la ruta sintética utilizada.

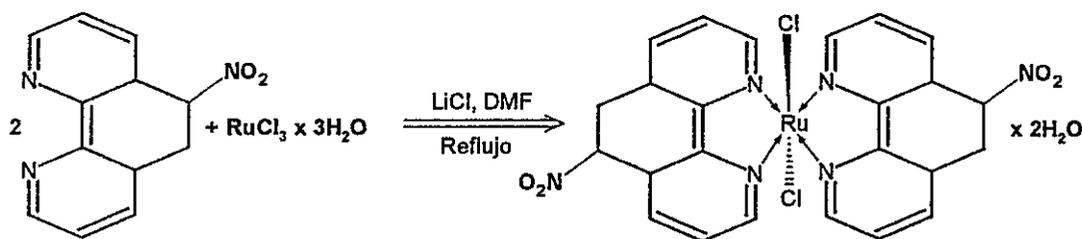


Figura 9. Ruta sintética para la síntesis del complejo de $\text{Ru}(5\text{-NO}_2\text{-fen})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

2.4.2 Síntesis de $[\text{Ru}(5\text{-NO}_2\text{-fen})_2\text{Cl}(\text{ACN})](\text{PF}_6) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

La sustitución de un cloruro por una molécula de solvente (ACN), se realizó en base información general reportada para la obtención de sustituyentes lábiles [154].

En un balón de 100 mL se mezclaron 0,26 g de $\text{Ru}(5\text{-NO}_2\text{-fen})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con 20 mL de ACN. La mezcla fue agitada y burbujeada con Ar durante 10 minutos en ausencia de luz (balón cubierto con papel aluminio). Por otra parte, en un frasco ámbar se mezclaron 0,11 g de AgPF_6 con 3 mL de ACN; esta mezcla fue agregada gota a gota en el balón de reacción, el cual se dejó en un sistema de reflujo durante 1 hora en atmósfera inerte (Ar). Luego la mezcla de reacción fue vertida en un vaso precipitado, exponiéndose a la presencia de luz natural, y al adquirir la temperatura ambiente, se agitó durante 30 minutos aplicando una luz de 100 W. Posteriormente, se filtró al vacío, usando una capa de Celita, se lavó con ACN caliente y se obtuvo el complejo deseado, eliminando el solvente bajo presión reducida.

Aspecto: sólido de color violeta oscuro.

Rendimiento: 96,2%.

En la Figura 10 se presenta un esquema de la reacción realizada.

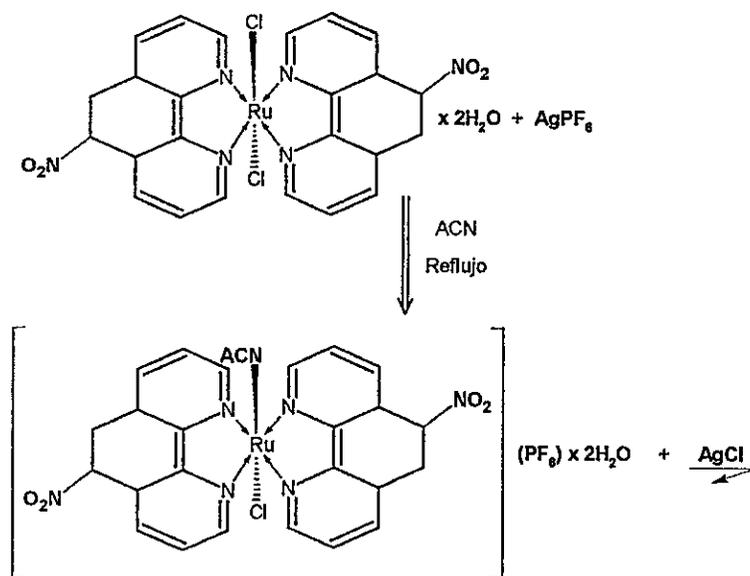


Figura 10. Síntesis de $[\text{Ru}(5\text{-NO}_2\text{-fen})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6) \text{x } 2\text{H}_2\text{O}$.

2.5 Procedimiento de síntesis para la obtención de las MTPyP

La reacción realizada es presentada en la Figura 11.

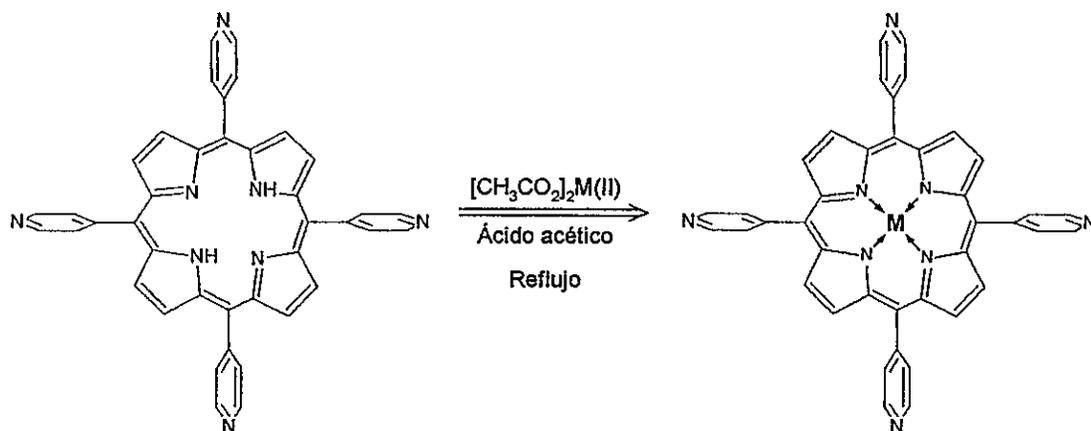


Figura 11. Síntesis de las MTPyP, donde M: Ni (II) y Zn (II).

La metalación de los macrocilos se realizó siguiendo procedimientos sintéticos informados en literatura [155, 156].

Un mol de H₂TPyP se mezcló con 25 mL de ácido acético glacial, más 1,10 mol del acetato del metal correspondiente (Ni y Zn). La mezcla resultante se sometió a un sistema de reflujo, en atmósfera inerte (Ar) durante 4 horas. Posteriormente, se agregaron fracciones de una mezcla de CH₂Cl₂/H₂O (1:1), realizando extracciones de la fase orgánica, para finalmente eliminar el solvente mediante evaporación bajo presión reducida, y obtener el producto sólido.

Aspecto: sólidos color violeta.

La tabla 1 muestra los rendimientos obtenidos para cada tipo de porfirina de acuerdo al tipo de metal coordinado.

Tabla 1. Porcentajes de rendimientos para las MTPyP sintetizadas.

MTPyP	% de rendimiento
NiTPyP	81,9
ZnTPyP	35,9

2.6 Procedimientos de síntesis para la obtención de las PTR

La síntesis de estas supramoléculas fue desarrollada en base a la información reportada para compuestos análogos [157].

Las descripciones de los procesos de síntesis se presentan a continuación.

2.6.1 Síntesis de $[MTPyP\{Ru(5-NO_2-fen)_2Cl\}_4](PF_6)_4 \times nH_2O$

Un mol de MTPyP, se mezcló con 4,10 moles de $[Ru(5-NO_2-fen)_2Cl(ACN)] \times 2H_2O$ en 25 mL de trifluoretanol. Los reactivos se sometieron a un sistema de reflujo, en atmósfera inerte (Ar), y el transcurso de la reacción se monitoreó mediante espectroscopía UV-Vis, hasta observar que la intensidad de la banda del ligando, con respecto a la banda de Soret, fuera cercana a 1, lo cual da un indicio de la coordinación de los cuatro complejos de Ru (II) [158, 159, 160]. Posteriormente, se filtró al vacío, se lavó con trifluoretanol caliente, y se evaporó el solvente bajo presión reducida.

Purificación: Se preparó una columna cromatográfica con alúmina neutra y ACN, luego se agregó el compuesto, posteriormente, se agregaron distintas mezclas de ACN/MeOH, partiendo desde 100% ACN, aumentando gradualmente el porcentaje de MeOH, hasta llegar a 100% MeOH. Cada fracción recolectada fue analizada mediante espectroscopía UV-Vis, y se seleccionaron las correspondientes al compuesto puro, las cuales fueron eluidas con mezclas ACN/MeOH 90%/10%.

Aspecto: sólidos brillantes de color negro.

Algunas diferencias en los tiempos de reacción, junto con los porcentajes de rendimientos para cada MPTR, son presentados en la tabla 2.

Tabla 2. Información de tiempos de reacción y porcentajes de rendimientos para las MPTR sintetizadas.

MPTR	Tiempo de reacción (hrs)	% de Rendimiento
$[H_2TPyP\{Ru(5-NO_2-fen)_2Cl\}_4](PF_6)_4 \times 12H_2O$	25	17,0
$[NiTPyP\{Ru(5-NO_2-fen)_2Cl\}_4](PF_6)_4 \times 4,5H_2O$	18	22,0
$[ZnTPyP\{Ru(5-NO_2-fen)_2Cl\}_4](PF_6)_4 \times 14H_2O$	20	21,0

La Figura 12, representa la ruta de síntesis utilizada.

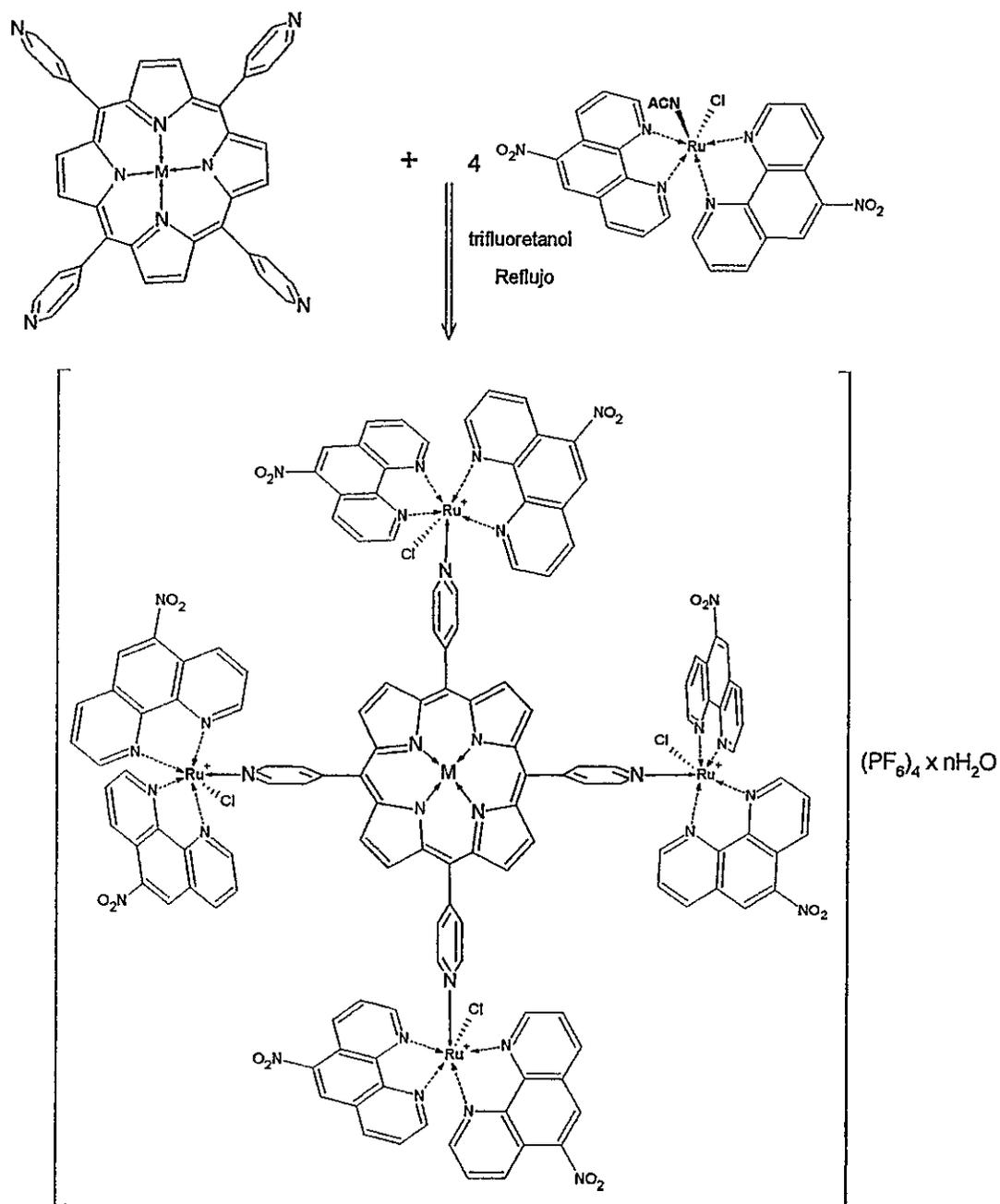


Figura 12. Síntesis de MPTR, M: Ni y Zn, y sin metal central.

2.6.2 Síntesis de $[\text{CoTPyP}\{\text{Ru}(5\text{-NO}_2\text{-fen})_2\text{Cl}\}_4](\text{PF}_6)_4 \times 8\text{H}_2\text{O}$

Se realizó la misma síntesis del punto 2.6.1, para obtener la H_2PTR , pero posteriormente, un mol de la H_2PTR obtenida, se mezcló con 1,10 moles de acetato de Co en 20 mL de una mezcla ACN/MeOH 95/5. La mezcla de reacción fue sometida a un sistema de reflujo durante 5 horas y media, y la CoPTR fue obtenida luego de eliminar el solvente mediante evaporación a presión reducida.

Purificación: Similar a la del punto 2.6.1, pero las fracciones correspondientes al compuesto puro, fueron las eluidas con mezclas ACN/MeOH 95/5.

Aspecto: sólido brillante de color negro.

De acuerdo a las caracterizaciones realizadas, este compuesto no fue obtenido de manera satisfactoria, los detalles al respecto son entregados en la sección de resultados y discusión.

2.7 Técnicas, equipos y condiciones experimentales utilizadas para la caracterización de compuestos

2.7.1 Análisis Elemental

Servicio proporcionado por el Centro de Instrumentación de la Pontificia Universidad Católica de Chile, realizado en un equipo AE 1108 CHNS-O FISONS INSTRUMENTS.

2.7.2 Resonancia Magnética Nuclear de Protones (RMN- H^1)

Servicio proporcionado por el Centro de Instrumentación de la Pontificia Universidad Católica de Chile, en un equipo Avance 400 Bruker con Probe inversa año 2002.

2.7.3 Espectrofotometría UV-Vis

Espectrofotómetro UV-vis MultiSpec 1501 Shimadzu. Celdas de cuarzo de 1 cm de paso óptico. Soluciones medidas en solventes adecuados.

2.7.4 Espectroscopía FT-IR

En primera instancia el servicio fue proporcionado por el Centro de Instrumentación de la Pontificia Universidad Católica de Chile, realizado un equipo Vector 22 Bruker. Posteriormente se utilizó un equipo a disposición en el laboratorio donde se realizó el trabajo de Tesis, consistente en un espectrómetro Perkin Elmer FT-IR System Spectrum BX. Muestras realizadas en pellets de KBr.

2.7.5 Voltametría Cíclica (VC)

Potenciostato CH Instruments 760C. Electrodo de trabajo de carbón vítreo de 1,5 mm de radio, electrodo de referencia de Ag/AgCl y contraelectrodo de alambre de Pt de 10 cm² de área. Soluciones preparadas a una concentración de 1 mM para cada compuesto, en DMF, con 0,1 M de PTEA. Barrido de potencial desde 0 hacia 1,45 V y luego hacia -1,20 V, a una velocidad de 100 mV/s.

2.8 Técnicas, equipos y condiciones experimentales utilizadas para la caracterización de los polímeros conductores

2.8.1 Voltametría Cíclica (VC)

Las diferentes superficies electródicas utilizadas en esta Tesis, fueron modificadas mediante un proceso de electropolimerización, generando el crecimiento de recubrimientos poliméricos de las distintas PTR, mediante dos equipos y set de condiciones experimentales diferentes:

- a) Potenciostatos CH Instruments modelo 760C. Electrodo de trabajo de CV de 1,5 mm de radio, electrodo de referencia de Ag/AgCl y contraelectrodo de alambre de Pt (área: 10 cm²). Soluciones: 1 mM de PTR/DMF, con 0,10 M de PTEA. 25 ciclos potenciodinámicos, partiendo desde 0 hacia 1,45 V y luego hacia -1,20 V vs Ag/AgCl, a una velocidad de 500 mV/s.
- b) Potenciostato BAS CV-50W Voltammetric Analyzer. Electrodo de trabajo de Au (111), electrodo de referencia de ferroceno/ferrocenio y contraelectrodo de alambre de Pt (área: 10 cm²). Soluciones: 1 mM de PTR/DMF para Au (111), con 0,10 M de HTBA, sometida a 25 ciclos potenciodinámicos continuos, partiendo desde 0 hacia 1,45 V y luego hacia -1,20 V a una velocidad de 500 mV/s.

2.8.2 Modificación de superficies electródicas de Au (111)

Las superficies electródicas de Au (111), se modificaron mediante electropolimerización (ver sección 2.8.1), y por adsorción de una gota del compuesto (1mM PTR/DMF), proceso denominado *drop-coating*.

2.8.3 Espectroelectroquímica IR (IR-SEC)

El modelo de la celda espectroelectroquímica se encuentra reportado [151]. Soluciones: 1 mM de PTR/CD₃CN con 0,10 M de HTBA. Todas las soluciones fueron preparadas en cámara seca antes de ser inyectadas en la celda espectroelectroquímica. Las medidas de IR-SEC fueron llevadas a cabo en un espectrofotómetro Bruker Equinox 55 acoplado a un bipotenciostato Pine modelo AFCBP1. Los espectros IR fueron registrados cada 0,05 V, en un rango de -1,20 a 1,50 V.

2.8.4 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Las muestras fueron preparadas sobre superficies de Au (111) como se describe en los puntos 2.8.1 b) y 2.8.2. Las medidas de AFM fueron realizadas en un equipo Veeco Multimode AFM con un controlador Nanoscope IIIa y un software versión 4.43r8.

2.8.5 Espectroscopía Raman

Tres tipos de muestras de la NiPTR fueron medidas por espectroscopía Raman, las cuales se detallan a continuación:

- a.) Sólido del monómero.
- b.) Electrodo de Au (111) modificado con el monómero mediante *drop-coating*.
- c.) Electrodo de Au (111) modificado por electropolimerización.

Los espectros Raman de las muestras fueron medidos con un sistema Renishaw micro-Raman (RM1000), usando una línea de excitación láser de 514,5 nm. El instrumento fue equipado con un microscopio Leica con un lente óptico de 20X. La resolución fue de 4 cm⁻¹. Los espectros se registraron en una región entre 200-1800 cm⁻¹, a temperatura ambiente.

Las técnicas, equipos y condiciones experimentales, de los puntos 2.8.1 b.), 2.8.3 y 2.8.4, se desarrollaron en el Departamento de Química y Bioquímica, de la Universidad de California San Diego, bajo la dirección del Prof. Dr. Clifford Kubiak.

2.9 Técnicas, equipos y condiciones experimentales utilizadas para el estudio electrocatalíticos de reducción de CO₂

2.9.1 Voltametría Cíclica (VC) y Voltametría de barrido lineal (LSV)

Potenciostato CH Instruments modelo 760C. Electrodo de trabajo modificado de CV de 1,5 mm de radio, electrodo de referencia de Ag/AgCl y contraelectrodo de alambre de Pt (área: 10 cm²). Soluciones de NaClO₄ 0,1 M saturadas con CO₂. Medidas registradas desde 0,25 a -1,00 V, y desde 0,25 a -1,40 V a 100 mV/s (para VC) y a 5 mV/s (para LSV).

2.9.2 Electrólisis a potencial controlado

Para determinar los productos de reducción obtenidos en la reacción electrocatalítica de CO₂, se realizaron experimentos de electrólisis a potencial controlado a -1,00 V, durante 6 horas. Se utilizó un potenciostato CH Instruments modelo 620B, un electrodo de trabajo de CV de 0,25 cm de radio, electrodo de referencia de Ag/AgCl y contraelectrodo de alambre de Pt (área: 10 cm²). En una celda tipo H, se colocaron 20 mL de NaClO₄ 0,1 M y se purgó con CO₂ durante 30 minutos, previo al desarrollo de los experimentos.

2.10 Técnicas, equipos y condiciones experimentales utilizadas para el estudio electrocatalíticos de reducción de NO_2^-

2.10.1 Voltametría Cíclica (VC) y Voltametría de barrido lineal (LSV)

Potenciostato CH Instruments modelo 760C. Electrodo de trabajo modificado de CV de 1,5 mm de radio, electrodo de referencia de Ag/AgCl y contraelectrodo de alambre de Pt (área: 10 cm^2). Soluciones de NaNO_2 0,01 M en NaClO_4 0,1 M, purgadas durante 20 minutos con Ar, previo al desarrollo de los experimentos. Medidas registradas desde 0,25 a -1,00 V, y desde 0,25 a -1,40 V a 100 mV/s (para VC) y a 5 mV/s (para LSV).

2.10.2 Electrólisis a potencial controlado

Para determinar los productos de reducción obtenidos en la reacción electrocatalítica de NO_2^- , se realizaron experimentos de electrólisis a potencial controlado a -0,40, -0,80 y -1,20 V, durante 6 horas. Se utilizó un potenciostato CH Instruments modelo 620B, un electrodo de trabajo de CV de 0,25 cm de radio, electrodo de referencia de Ag/AgCl y contraelectrodo de alambre de Pt (área: 10 cm^2). En una celda tipo H, se colocaron 20 mL de solución (NaNO_2 0,01 M en NaClO_4 0,1 M) y se purgó con Ar durante 20 minutos previo al desarrollo de los experimentos.

2.11 Técnicas, equipos y condiciones experimentales utilizadas para el estudio electrocatalíticos de reducción de CO₂ y NO₂⁻

2.11.1 Voltametría Cíclica (VC) y Voltametría de barrido lineal (LSV)

Potenciostato CH Instruments modelo 760C. Electrodo de trabajo modificado de CV de 1,5 mm de radio, electrodo de referencia de Ag/AgCl y contraelectrodo de alambre de Pt (área: 10 cm²). Soluciones de NaNO₂ 0,01 M en NaClO₄ 0,1 M, purgadas durante 20 minutos con CO₂, previo al desarrollo de los experimentos. Medidas registradas desde 0,25 a -1,00 V, y desde 0,25 a -1,40 V a 100 mV/s (para VC) y a 5 mV/s (para LSV).

2.11.2 Electrólisis a potencial controlado

Para determinar los productos de reducción obtenidos en la reacción electrocatalítica de CO₂ y NO₂⁻, se realizaron experimentos de electrólisis a potencial controlado a -1,00 V, durante 6 horas. Se utilizó un potenciostato CH Instruments modelo 620B, un electrodo de trabajo de CV de 0,25 cm de radio, electrodo de referencia de Ag/AgCl y contraelectrodo de alambre de Pt (área: 10 cm²). En una celda tipo H, se colocaron 20 mL de solución (NaNO₂ 0,01 M en NaClO₄ 0,1 M) y se purgó con CO₂ durante 30 minutos previo al desarrollo de los experimentos.

2.12 Técnicas, equipos y condiciones experimentales utilizadas para el estudio electroanalítico de oxoaniones de S (IV)

2.12.1 Voltametría Cíclica (VC)

Potenciostato CH Instruments modelo 760C. Electrodo de trabajo modificado de CV de 1,5 mm de radio, electrodo de referencia de Ag/AgCl y contraelectrodo de alambre de Pt (área: 10 cm²). Soluciones de Na₂SO₃ de 126 mg/L en solución modelo de vino (Sol MV: NaClO₄ 0,1 M, ácido tartárico 5 x 10⁻² M, 12% etanol/H₂O, a pH 3,5 ajustado con NaOH 6 M, y a pH 1,0 ajustadas con HClO_{4(C)}), purgadas durante 20 minutos con N₂, previo al desarrollo de los experimentos. Medidas registradas desde 0,20 a -0,80 V (para la reducción) y desde 0 a 1,20 V (para la oxidación), a 100 mV/s.

2.12.2 Amperometría

Potenciostato CH Instruments modelo 760C. Electrodo de trabajo modificado de CV de 1,5 mm de radio, electrodo de referencia de Ag/AgCl y contraelectrodo de alambre de Pt (área: 10 cm²). En una celda de un compartimento se colocaron 10 mL de Sol MV (pH 1,0 ó 3,5, dependiendo del caso), se purgó con N₂ durante 20 minutos, y se aplicó un tiempo de 200 segundos, para permitir el reordenamiento de la doble capa eléctrica. Transcurrido este tiempo, y con la solución en constante agitación, se comenzaron los experimentos amperométricos agregando alícuotas de 50 µL de soluciones de Na₂SO₃ de 15 mM, del pH correspondiente, cada 50 segundos, registrando los puntos necesarios agregando un total de 9 alícuotas.

2.13 Determinación de los productos de reducción de CO₂

2.13.1 Determinación de Formaldehído

Para determinar la cantidad de formaldehído producido en la reacción de reducción de CO₂, se utilizó un protocolo basado en métodos reportados [161-164].

Se fabricó una curva de calibración a partir de un estándar de formaldehído de 100 ppm disuelto en agua desionizada. Se prepararon soluciones entre un rango de 0,5 a 5 ppm, se tomaron 500 µL de cada una de estas soluciones, se agregaron 500 µL de ácido cromotrópico al 1% disuelto en agua desionizada, y luego 4 mL de H₂SO₄ concentrado. Las soluciones resultantes se calentaron durante 45 minutos a 80°C, luego se les agregó 2 mL de agua desionizada, se esperaron 20 minutos a temperatura ambiente, y finalmente, se midió el espectro UV-Vis de cada una de ellas, registrando el valor de la absorbancia en 575 nm.

Para el análisis de las muestras, se tomaron 500 µL de la solución de electrólisis y se realizó el mismo procedimiento utilizado para la obtención de la curva de calibración.

2.13.2 Determinación de Ácido Fórmico

Se desarrollo un procolo de determinación, en base a la información reportada al respecto [161, 162].

Se fabricó una curva de calibración a partir de un estándar de ácido fórmico de 100 ppm disuelto en agua desionizada. Se prepararon soluciones entre un rango de 0,5 a 5 ppm, se tomaron 500 µL de cada una de estas soluciones y se agregaron 500 µL de

HCl 2 N, posteriormente, se agregó una punta de espátula de Mg en polvo y se esperaron 10 minutos, en constante agitación, con el objetivo de procurar la reducción del ácido fórmico a formaldehído. Luego, a cada una de las soluciones resultantes se les agregó 500 μL de ácido cromotrópico al 1%, y luego 4 mL de H_2SO_4 concentrado. Las soluciones resultantes se calentaron durante 45 minutos a 80°C , luego se les agregó 2 mL de agua desionizada, se esperaron 20 minutos a temperatura ambiente, y finalmente, se midió el espectro UV-Vis de cada una de ellas, registrando el valor de la absorbancia en 575 nm.

Para el análisis de las muestras, se tomaron 500 μL de la solución de electrólisis y se realizó el mismo procedimiento utilizado para la obtención de la curva de calibración. Cabe destacar que la curva de calibración se encuentra expresada en términos de concentración de formaldehído, por lo tanto, la concentración de ácido fórmico se calcula por diferencia.

2.14 Determinación de los productos de reducción de NO_2^-

2.14.1 Determinación de Hidroxilamina

El procedimiento realizado para determinar hidroxilamina a partir de la reducción de nitrito, se realizó siguiendo un protocolo descrito en literatura [165].

Se preparó una curva de calibración, a partir de un estándar de 10 ppm de sulfato de hidroxilamonio, en un rango de 0,1 a 1 ppm. Cada punto de la curva se preparó a partir de diferentes volúmenes de estándar, los que se llevaron a 6 mL con agua desionizada, posteriormente se agregó 1 mL solución de yodato 0,047 M, 1 mL de

H₂SO₄ 3 M y se dejó reposar por 10 minutos. Transcurrido este tiempo, se agregó 2 mL del indicador rojo neutro $3,46 \times 10^{-4}$ M. Finalmente, se registró el espectro UV-Vis de las muestras, que presentaron un máximo de absorción en 525 nm.

Para el análisis de las muestras obtenidas de los experimentos de electrólisis a potencial controlado, se tomaron 50 µL de la solución de electrólisis y se realizó el mismo procedimiento para la obtención de para la curva de calibración.

2.14.2 Determinación de Hidracina

Para la determinación de hidracina se utilizó un procedimiento descrito en literatura [166].

Se preparó una curva de calibración, a partir de un estándar de 10 ppm de sulfato de hidracina, en un rango de 0,1 a 1 ppm. A cada volumen con el que se obtuvo la curva de calibración, se le agregó 500 µL de p-dimetil-aminobenzaldehído al 1% en H₂SO₄ 0,5 M. Luego se aforó a 5 mL con agua desionizada y se dejó reposar durante 15 minutos a temperatura ambiente. Finalmente, se registraron los espectros UV-Vis de las muestras, que presentaron un máximo de absorción en 455 nm.

Para el análisis de las muestras de los experimentos de electrólisis a potencial controlado, se tomaron 500 µL de la solución de electrólisis y se realizó el mismo procedimiento que para la curva de calibración.

2.14.3 Determinación de Amoniaco

Para realizar la determinación de amoniaco se utilizó un método estándar reportado para la determinación de amoniaco en aguas [167].

Lo primero que se realizó, fue preparar el siguiente stock de soluciones:

- a.) Solución de fenol: 5,00 g de fenol más 1,25 g de NaOH se aforaron a 50 mL con agua desionizada.
- b.) Solución de nitroprusiato de sodio: 0,50 g. de nitroprusiato de sodio se disolvieron en 100 mL de agua desionizada.
- c.) Solución de citrato alcalino: se prepararon 10 mL a partir de 2,00 g de citrato y 0,10 g de NaOH. Se aforó con agua desionizada.
- d.) Solución oxidante: a 2 mL de solución de citrato se le añadió 0,5 mL de hipoclorito de sodio al 5 % (esta solución se prepara y utiliza durante el día).

Se fabricó una curva de calibración a partir de un estándar de 10 ppm de NH_3 utilizando NH_4Cl , en un rango de 0 a 1 ppm. Cada punto de la curva se preparó a partir de diferentes volúmenes de estándar en matraces de 10 mL, a cada matraz se le añadió 200 μL de solución de fenol, 200 μL de nitroprusiato de sodio y 500 μL de solución oxidante. Por último, se aforó con agua desionizada, y se dejó en reposo durante 30 minutos, para lograr el desarrollo del color. Finalmente, se registraron los espectros UV-Vis de las muestras, los cuales presentaron un máximo de absorción en 640 nm.

Para el análisis de las muestras de las electrólisis, se tomaron 5 mL de la solución de electrólisis y se le agregaron 330 μL de H_2SO_4 3 M. De esta última solución, se tomaron 500 μL y se realizó el mismo procedimiento que para la curva de calibración.

2.15 Determinación de los productos de reducción de CO_2 y NO_2^-

Se realizaron los mismos procedimientos descritos en los puntos 2.13 y 2.14, más el procedimiento para la determinación de urea que se describe a continuación.

2.15.1 Determinación de Urea

Con la información encontrada en la literatura, relacionada con los métodos de detección de urea, se fabricó un protocolo de determinación de esta especie [168, 169].

Se realizó una curva de calibración a partir de un estándar de 10 ppm de urea, preparando soluciones entre un rango de 0,1 a 1,3 ppm. Cada punto de la curva se obtuvo con una alícuota adecuada de estándar de urea, luego se le agregó 2 mL de agua desionizada, luego 10 μL de ureasa, y se esperaron 20 minutos a 25°C. Posteriormente, a cada solución se le agregó 200 μL de solución de fenol, 200 μL de nitroprusiato de sodio y 500 μL de solución oxidante, y se aforó a 10 mL con agua desionizada, y se dejó en reposo durante 2 horas. Finalmente, se registraron los espectros UV-Vis de las muestras, registrando el valor de la absorbancia en 640 nm.

Para el análisis de las muestras de las electrólisis, se tomaron 500 μL de la solución de electrólisis y se procedió de igual manera que para la preparación de la curva de calibración, con respecto a la acción de la ureasa. Posteriormente, luego de los 20 minutos de reposo, se agregaron 33 μL de H_2SO_4 3 M, y se siguió el protocolo de la curva. Cabe destacar que la curva de calibración se encuentra expresada en términos de concentración de amoníaco, por lo tanto, la concentración de urea se calcula por diferencia.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización del ligando 5-NO₂-fen

3.1.1 Espectroscopía UV-Vis

En la Figura 13, se presenta el espectro UV-Vis registrado para el ligando sintetizado y para el ligando de partida (fen), medidos en metanol.

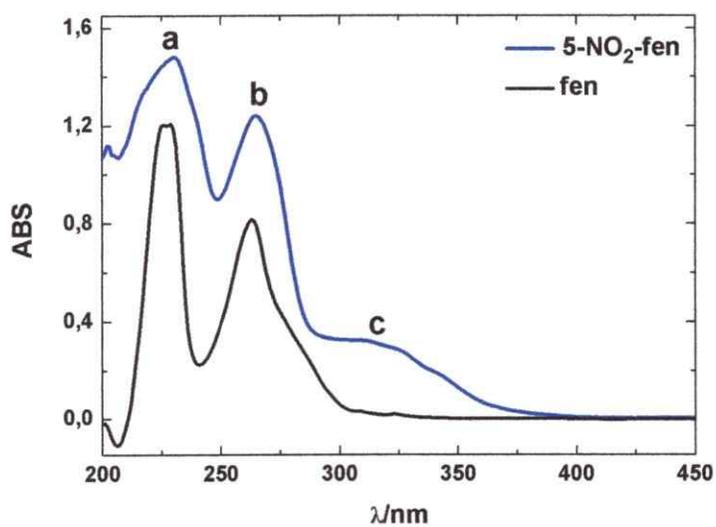


Figura 13. Espectros UV-Vis del ligando 5-NO₂-fen (línea azul) y del ligando fen (línea negra), ambos registrados en metanol.

En general, en los dos espectros se puede observar un patrón común de absorción. En un rango entre los 200 y 280 nm, aparecen dos fuertes bandas de absorción (bandas a y b), correspondientes a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$, asociada con los electrones π deslocalizados del sistema aromático de la fen. Estas bandas, en el espectro registrado para la 5-NO₂-fen, presentan un pequeño desplazamiento batocrómico, es decir, los máximos de absorción aparecen en longitudes de onda mayores en comparación con el espectro de la fen, situación que es provocada por la coordinación de un sustituyente de tipo cromóforo en una molécula orgánica [170].

En el espectro del ligando 5-NO₂-fen, es posible observar un hombro alrededor de los 300 nm (designado como banda c), que corresponde a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ asociada al cromóforo coordinado (-NO₂), lo cual se corrobora de manera evidente puesto que dicha banda de absorción no está presente en el espectro de la fen.

En la tabla 3, que se muestra a continuación, se presentan los valores de longitud de onda asignados para los procesos de absorción descritos.

Tabla 3. Valores de longitud de onda para las bandas observadas en los espectros UV-Vis de los ligandos fen y 5-NO₂-fen.

Ligando	λ/nm		
	banda a	banda b	banda c
fen	225	263	---
5-NO ₂ -fen	230	265	307

3.1.2 Espectroscopía FT-IR

La Figura 14 presenta el espectro IR del ligando 5-NO₂-fen, medido en un comprimido de KBr. Esta Figura, muestra las bandas esperadas para cada modo vibracional, correspondiente a los grupos funcionales que conforman la estructura del compuesto [171, 172]. En particular, se observan las bandas asociadas con el estiramiento simétrico y asimétrico del grupo nitro, y las bandas relacionadas con los enlaces C=C del sistema aromático de la fen (destacadas en un círculo azul).

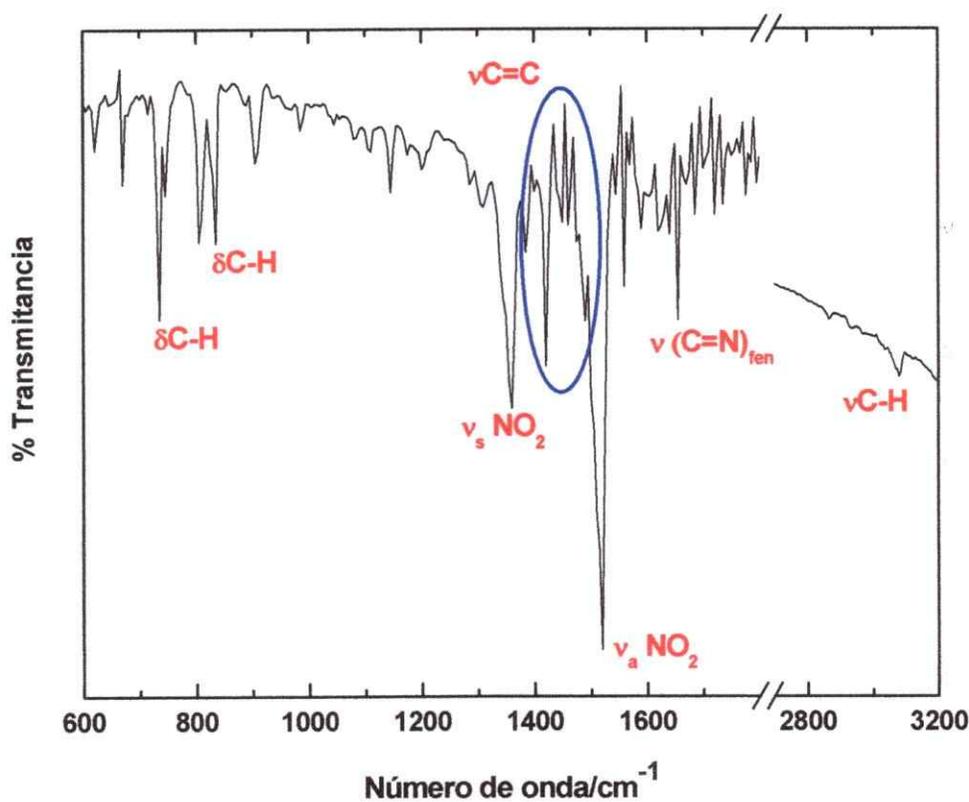


Figura 14. Espectro FT-IR del ligando 5-NO₂-fen registrado en un comprimido de KBr.

En la tabla 4 se muestran los valores de número de onda asignados para cada banda señalada en el espectro de la Figura 14.

Tabla 4. Valores de número de onda para las bandas observadas en los espectros FT-IR del ligando 5-NO₂-fen.

Grupo	número de onda (cm ⁻¹)
δC-H , 3 H adyacentes (piridina)	733
δC-H , 1 H adyacentes (benceno)	823
νC=C	1419, 1450, 1490
ν_sNO₂, ν_aNO₂ – aromático	1360, 1520
ν(C=N)_{fen}	1655
νC-H – aromático	3079

3.1.3 Espectroscopía RMN-H¹

Los espectros del ligando sintetizado y del material de partida (fen), fueron medidos en CDCl₃. Las señales del espectro RMN-H¹ del ligando 5-NO₂-fen, comparadas con las de la fenantrolina, confirman la validez de la síntesis realizada.

A continuación se presentan las asignaciones de las señales obtenidas.

- a.) *fen*: De acuerdo a la estructura del compuesto, presente en el inserto de la Figura 15.A, se pueden asignar las siguientes señales: 9,20 ppm (dd, H₃), 8,25 ppm (dd, H₁), 7,80 (s, H₄) y 7,65 (dd, H₂).
- b.) 5-NO₂-*fen*: En base a la estructura del ligando (inserto Figura 15.B), se pueden asignar las siguientes señales: 9,34 ppm (d, H₃), 9,30 ppm (d, H₃), 9,03 (dd, H₁), 8,44 (dd, H₁), 8,70 (s, H₄) y 7,80 (m, H₂).

Los espectros de cada uno de los compuestos se exhiben en la Figura 15.

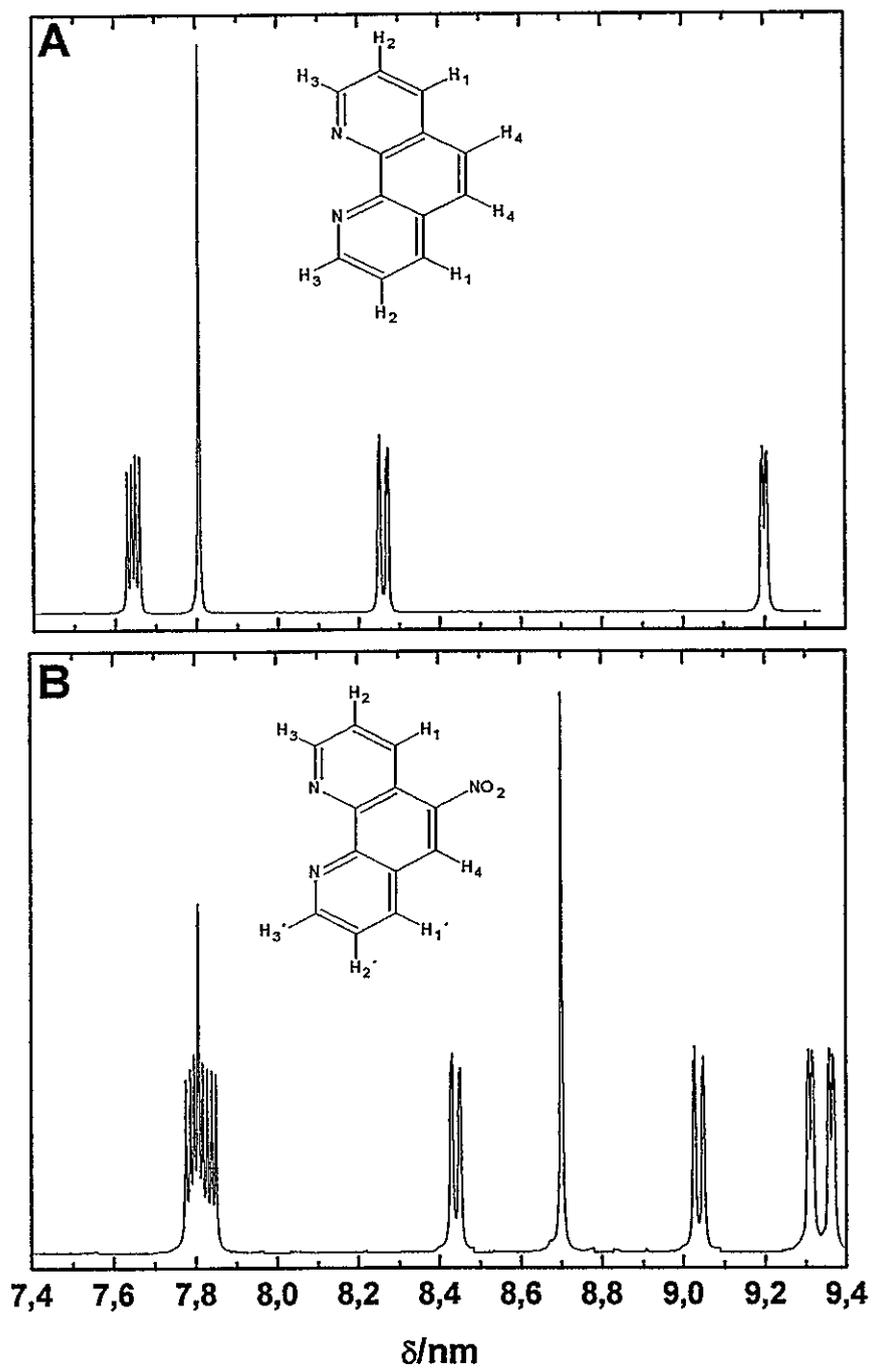


Figura 15. Espectros RMN- H^1 medidos en CDCl_3 de: A. fen y B. 5- NO_2 -fen.

Las señales del espectro del ligando 5-NO₂-fen, demuestran la pérdida de simetría de la molécula, al incluir un grupo nitro en el sistema aromático de la fen. Esta situación provoca un desplazamiento de las señales hacia bajo campo, producto del apantallamiento que sufren los protones vecinos por la coordinación de un grupo atractor de electrones [173].

3.1.4 Voltametría Cíclica (VC)

La Figura 16 presenta el perfil voltamétrico realizado para el ligando 5-NO₂-fen, junto con el perfil correspondiente al ligando de partida (fen).

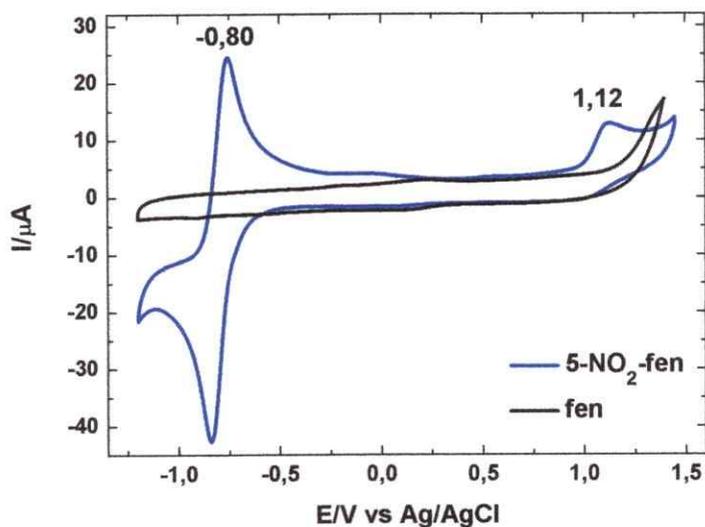


Figura 16. Perfiles voltamétricos de 1 mM de 5-NO₂-fen y de 1mM de fen. Todos con DMF, desde -1,20 V a 1,45 V, con 0,1 M PTEA, a 100 mV/s.

El perfil voltamétrico del ligando 5-NO₂-fen, presenta un par redox reversible centrado en -0,80 V, el cual corresponde a un proceso de reducción monoelectrónico del grupo nitro a un anión radical estable [174, 175]. Dicha asignación se sustenta bajo la información encontrada en literatura para nitro-compuestos de características similares, y también al comparar con el perfil voltamétrico del ligando fen, que carece de procesos redox. Luego, en 1,12 V se observa un pico de oxidación irreversible, el cual se podría atribuir a la formación de un catión radical del sistema aromático de la fen, que se favorece por la presencia del grupo nitro [176].

3.2 Caracterización del complejo Ru(5-NO₂-fen)₂Cl₂ x 2H₂O

3.2.1 Análisis Elemental

La tabla 5 muestra los % de C, N e H y la relación C/N, para el complejo Ru(5-NO₂-fen)₂Cl₂ x 2H₂O, obtenidos para un análisis elemental y también de manera teórica.

Tabla 5. Análisis elemental realizado para el complejo Ru(5-NO₂-fen)₂Cl₂ x 2H₂O.

% teóricos				% experimentales				% de error			
C	N	H	C/N	C	N	H	C/N	C	N	H	C/N
43,8	12,8	2,8	3,4	44,2	11,5	2,9	3,8	0,9	10,2	3,6	11,8

Las diferencias obtenidas entre los porcentajes teóricos y experimentales, se pueden atribuir en primera instancia, a la existencia de más moléculas de agua incluidas en la red cristalina o como agua de hidratación en el complejo [177]. Sin embargo,

existe un porcentaje de error de la relación C/N del 11,8%, razón que no debería alterarse por un aumento en las moléculas de agua. En este contexto, surge una segunda explicación relacionada con la presencia de algunas moléculas de acetona (no consideradas en el cálculo), ya que se utilizó para la precipitación del complejo durante su procedimiento de síntesis. De acuerdo a la información proporcionada mediante la técnica de espectroscopía FT-IR (ver sección 3.2.3, Figura 18), se puede observar una banda en 1692 cm^{-1} . Esta señal corresponde a un modo vibracional asociado con un enlace C=O, por lo tanto, necesariamente proviene de la presencia de moléculas de acetona incluidas en el complejo.

3.2.2 Espectroscopía UV-Vis

En la Figura 17 se presentan los espectros electrónicos de los complejos de Ru (II) sintetizados, registrados en acetonitrilo, y en la tabla 6 se asignan los valores de longitud de onda para cada una de las bandas observadas.

En la Figura 17, para los dos espectros registrados, se observa una banda designada como **a**, correspondiente a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ del ligando 5-NO₂-fen (ver Figura 13). En el espectro del complejo Ru(5-NO₂-fen)₂Cl₂ se exhibe una banda de menor intensidad (banda **c**), con un máximo de absorción en 545 nm, que corresponde a una banda de transferencia de carga metal ligando (TCML) [153, 178-180]. Esta banda también puede ser observada en el espectro en línea azul, correspondiente al mismo complejo pero con una molécula de acetonitrilo en lugar del átomo de cloruro, pero a una energía superior (banda **b**). Este sustancial corrimiento (72 nm), se atribuye

evidentemente a la coordinación de la molécula de solvente, en lugar del cloruro, provocando una estabilización mayoritaria de los orbitales d_{π} del Ru. De esta manera, la brecha energética de la transición electrónica es mayor, lo cual se condice con lo encontrado en la literatura para complejos de Ru de características similares [153, 178-180].

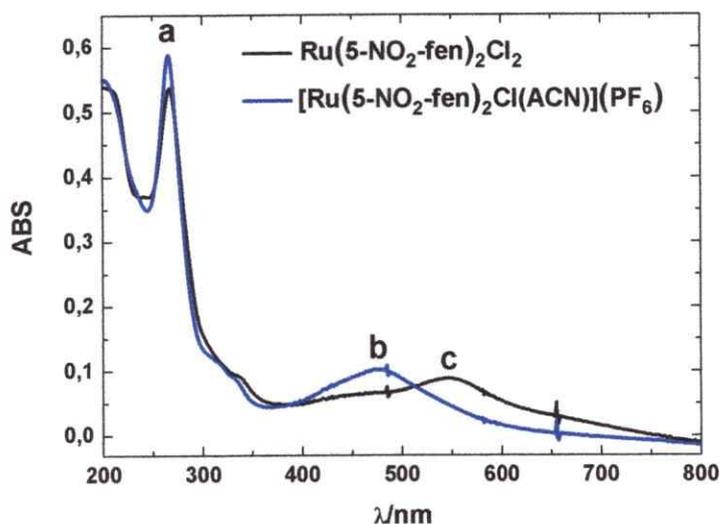


Figura 17. Espectros UV-Vis de los complejos $\text{Ru}(5\text{-NO}_2\text{-fen})_2\text{Cl}_2$ (línea negra) y $[\text{Ru}(5\text{-NO}_2\text{-fen})_2\text{Cl}(\text{ACN})](\text{PF}_6)$ (línea azul), ambos registrados en ACN.

Tabla 6. Valores de longitud de onda para las bandas observadas en los espectros UV-Vis de la Figura 17.

Complejo	λ/nm		
	banda a	banda b	banda c
$\text{Ru}(5\text{-NO}_2\text{-fen})_2\text{Cl}_2$	267	---	545
$[\text{Ru}(5\text{-NO}_2\text{-fen})_2\text{Cl}(\text{ACN})](\text{PF}_6)$	266	473	---

3.2.3 Espectroscopía FT-IR

Se realizaron medidas de espectroscopía FT-IR para los complejos de Ru (II) del tipo: $\text{Ru}(\text{fen})_2\text{Cl}_2$ y $\text{Ru}(5\text{-NO}_2\text{-fen})_2\text{Cl}_2$, en comprimidos de KBr, los cuales son presentados en la Figura 18.

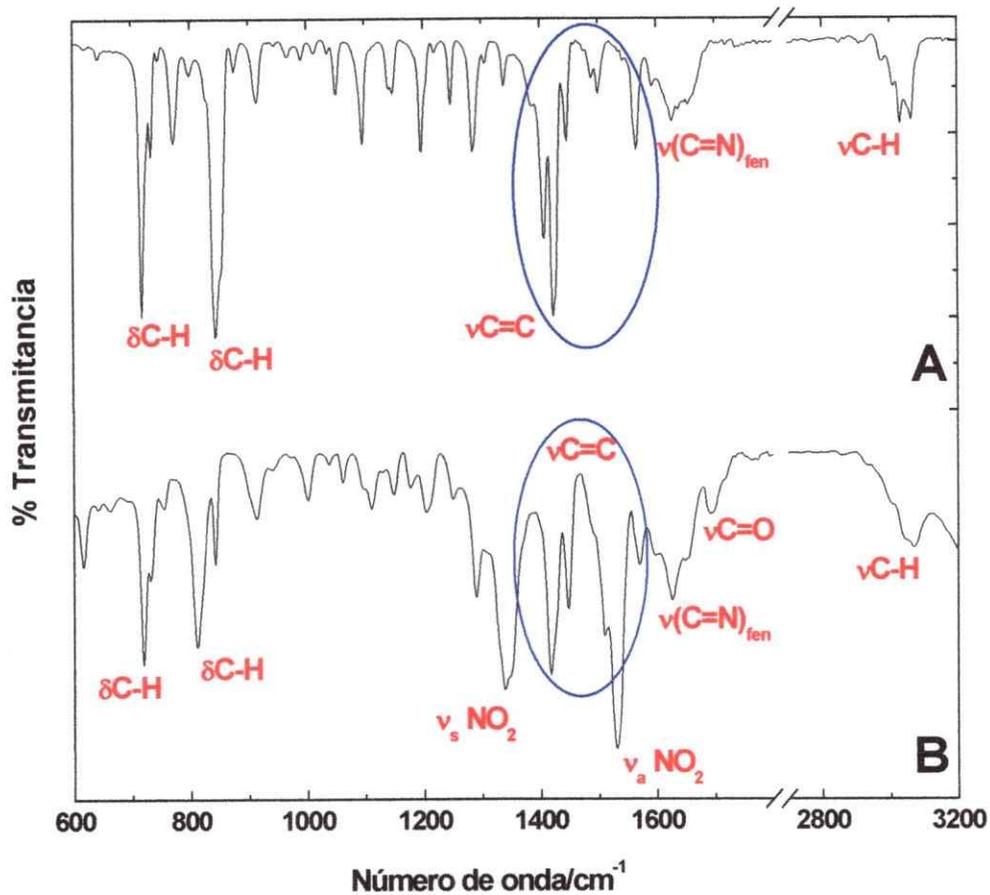


Figura 18. Espectros FT-IR de: **A.** $\text{Ru}(\text{fen})_2\text{Cl}_2$, y **B.** $\text{Ru}(5\text{-NO}_2\text{-fen})_2\text{Cl}_2$, ambos registrados en comprimidos de KBr.

En la tabla 7 se presentan los valores de número de onda asignados para cada banda observada en los espectros exhibidos en la Figura 18.

Tabla 7. Valores de número de onda para las bandas observadas en los espectros FT- IR de la Figura 18.

Grupo	número de onda (cm ⁻¹)	
	Ru(fen) ₂ Cl ₂	Ru(5-NO ₂ -fen) ₂ Cl ₂
δC-H , 3 H adyacentes (piridina)	717	719
δC-H , 1 H adyacentes (benceno)	843	810
νC=C	1422	1417
	1446	1447
	1499	1509
	1566	1570
ν_sNO₂, ν_aNO₂ – aromático	---	1339, 1531
ν(C=N)_{fen}	1627	1626
νC=O – acetona	---	1692
νC-H – aromático	3064	3070

De acuerdo a lo observado en la Figura 18, más la información otorgada por la tabla 7, se puede afirmar que efectivamente el complejo de Ru(5-NO₂-fen)₂Cl₂, se sintetizó de correcta manera. Las bandas características del grupo nitro (ver Figura 18. B), que no se presentan en el espectro del complejo Ru(fen)₂Cl₂, son la evidencia de lo mencionado. El resto de las bandas que fueron asignadas, corresponden a estiramiento y deformaciones de los grupos funcionales presentes en este tipo de complejos. Sin embargo, se indica la presencia de una banda C=O, solo en el complejo Ru(5-NO₂-fen)₂Cl₂, la cual está asociada con moléculas de acetona que pueden haber quedado incluidas en el complejo, ya que dicho solvente fue utilizado para procurar la precipitación del mismo, en el desarrollo de su síntesis. Esta evidencia experimental

sustenta los % de error obtenidos en el análisis elemental del complejo en discusión, como fue detallado en la sección 3.2.1.

3.2.4 Espectroscopía RMN- H^1

Los espectros de los complejos $Ru(fen)_2Cl_2$ y $Ru(5-NO_2-fen)_2Cl_2$ fueron medidos en $(CD_3)_2SO$. Las señales correspondientes a los distintos protones presentes en la estructura de estas moléculas son descritas a continuación.

a.) $Ru(fen)_2Cl_2$: De acuerdo a la estructura del compuesto, presente en la Figura 19.A, se pueden asignar las siguientes señales: 10,28 ppm (d, $2H_3$), 8,73 ppm (d, $2H_3$), 8,31 ppm (d, $2H_1$), 8,25 ppm (m, $2H_2$), 8,23 ppm (d, $2H_4$), 8,15 ppm (d, $2H_1$), 7,75 ppm (d, $2H_4$) y en 7,35 ppm (m, $2H_2$).

b.) $Ru(5-NO_2-fen)_2Cl_2$: En base a la estructura del complejo sintetizado (Figura 19.B), se pueden asignar las siguientes señales: 10,38 ppm (m, H_3'), 9,39 ppm (s, H_4), 9,25 ppm (s, H_4), 9,11 ppm (d, H_3'), 8,99 ppm (d, H_3), 8,66 ppm (d, H_3), 8,55 ppm (d, H_1'), 8,36 ppm (m, $1H_1'2H_1$), 8,06 ppm (m, $2H_2'$) y 7,48 ppm (m, $2H_2$).

Según lo que se observa en la Figura 19, el complejo de Ru (II) que presenta incluido al grupo nitro, muestra un aumento de las señales producto de la pérdida de simetría, en comparación con el complejo $Ru(fen)_2Cl_2$.

Los espectros de cada uno de los compuestos se exhiben en la Figura 19.

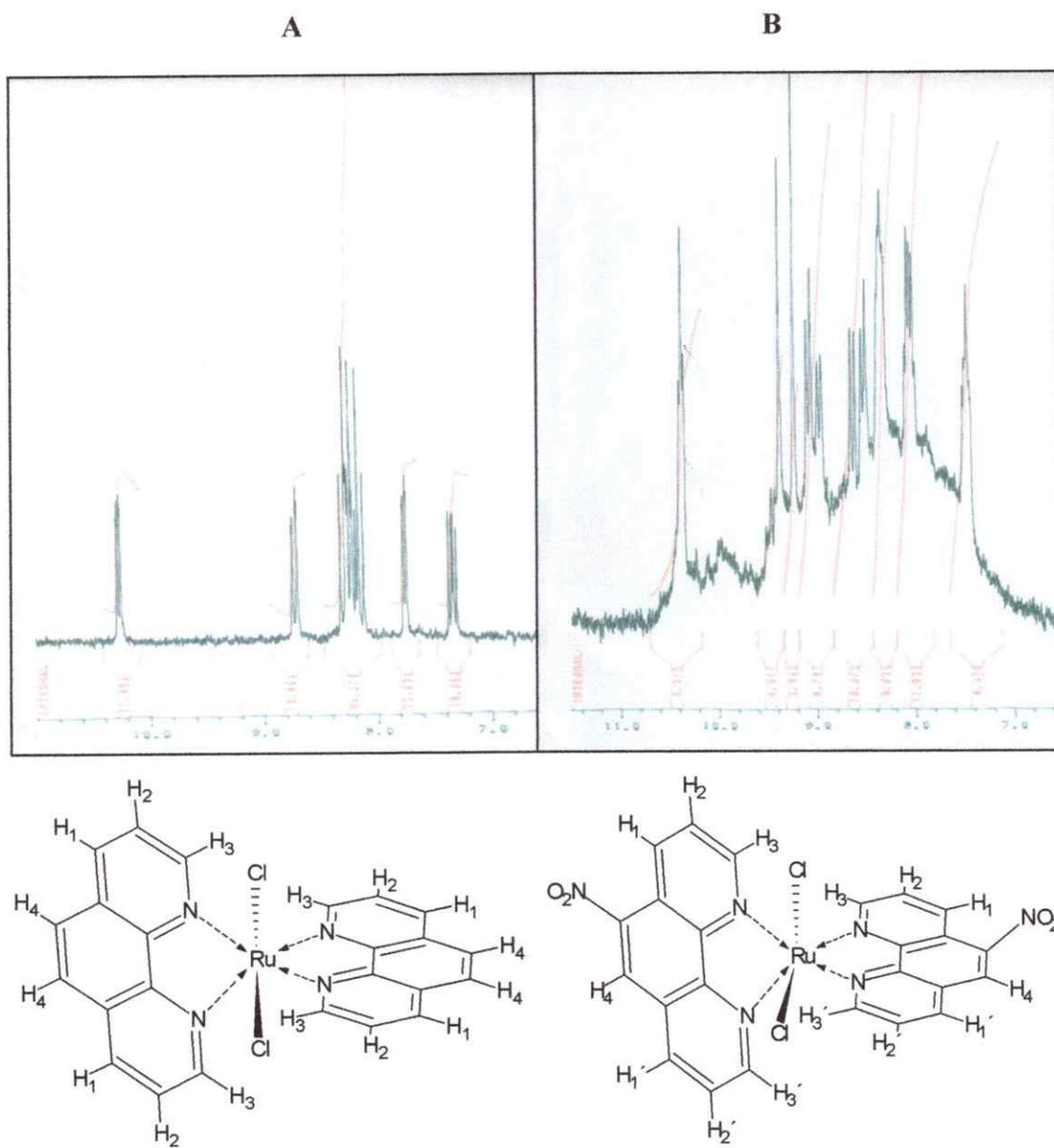


Figura 19. Espectros RMN- H^1 para: **A.** $Ru(fen)_2Cl_2$ y **B.** $Ru(5-NO_2-fen)_2Cl_2$ registrados en $(CD_3)_2SO$.

3.2.5 Voltametría Cíclica (VC)

En la Figura 20 se presentan los perfiles voltamétricos de los complejos $\text{Ru}(\text{fen})_2\text{Cl}_2$ y $\text{Ru}(5\text{-NO}_2\text{-fen})_2\text{Cl}_2$. En la tabla 8, se presentan los valores de $E_{1/2}$ asignados para cada uno de los procesos redox observados en la Figura 20.

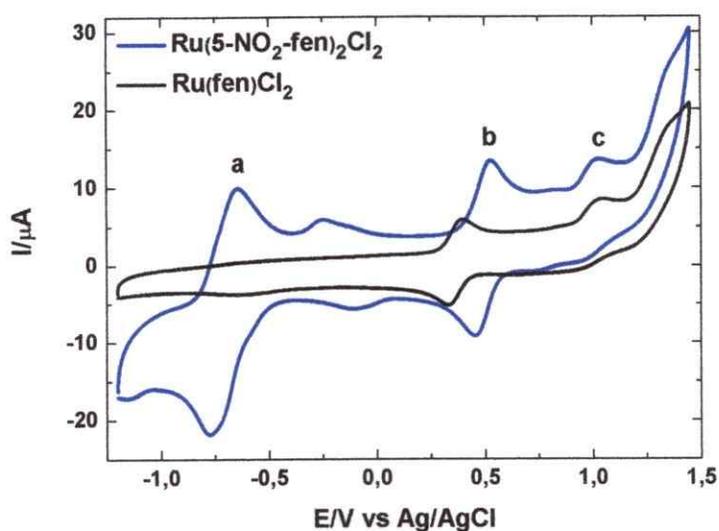


Figura 20. Perfiles voltamétricos de: 1 mM $\text{Ru}(\text{fen})_2\text{Cl}_2$ (línea negra) y 1 mM $\text{Ru}(5\text{-NO}_2\text{-fen})_2\text{Cl}_2$ (línea azul), ambos en DMF, con 0,1 M PTEA, electrodo de CV, de -1,20 a 1,45 V a 100 mV/s.

Tabla 8. Valores de $E_{1/2}$ para los procesos redox exhibidos en los perfiles voltamétricos de los complejos de Ru (II) de la Figura 20.

Complejo	$E_{1/2}/\text{V}$		
	a	b	c
$\text{Ru}(5\text{-NO}_2\text{-fen})_2\text{Cl}_2$	-0,71	0,49	1,02
$\text{Ru}(\text{fen})\text{Cl}_2$	---	0,36	1,02

En el perfil voltamétrico del complejo $\text{Ru}(\text{fen})_2\text{Cl}_2$ (línea negra), se observa un proceso centrado en 0,36 V, correspondiente a la cupla redox cuasi-reversibles de Ru (III)/Ru (II). La asignación realizada concuerda con lo descrito en la literatura para complejos análogos con ligandos bpy [181].

En el perfil voltamétrico del complejo $\text{Ru}(5\text{-NO}_2\text{-fen})_2\text{Cl}_2$ (línea azul), también se observa el proceso redox cuasi-reversible de la cupla Ru (III)/Ru (II), pero en 0,49 V. En un potencial de -0,71 V se exhibe otro proceso, asignado a la cupla redox reversible monoelectrónica, del grupo nitro a un anión radical, el cual ya fue descrito para el ligando libre, pero a -0,80 V (ver Figura 16).

De acuerdo a las asignaciones realizadas, se puede advertir que en el complejo $\text{Ru}(5\text{-NO}_2\text{-fen})_2\text{Cl}_2$, existe un desplazamiento hacia potenciales más positivos en la cupla de Ru (III)/Ru (II) (comparar con el perfil del complejo $\text{Ru}(\text{fen})_2\text{Cl}_2$). Esta situación indica, que dicho proceso requiere de mayor energía para ser promovido, debido al carácter atractor de electrones del grupo nitro, provocando la estabilización del estado Ru (II). Por otra parte, el par redox reversible del grupo nitro, aparece a potenciales menos negativos en comparación con el perfil voltamétrico del ligando (ver Figura 16). Esta situación indicaría que el proceso requiere de menor energía para ser promovido, situación propiciada por la alta densidad electrónica aportada por la estructura del complejo de Ru (II).

Comportamientos similares se han descrito para complejos $(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{L})$, en donde los potenciales redox de la cupla de Ru (III)/Ru (II) varían de acuerdo al ligando L coordinado, correspondiente a una familia de ligandos fosfina, con propiedades aceptores π [153].

Finalmente, para ambos complejos, se observa una onda irreversible en 1,02 V, la que se puede atribuir a un proceso de oxidación de Ru (III) a Ru (IV), ya que en experiencias realizadas con VC para la sal de RuCl₃ (material de partida en la síntesis de los complejos de Ru (II)), también se observó dicho peak. Por otra parte, dicho proceso también ha sido asignado para complejos de Ru (II) con ligandos bpy en acetonitrilo, y con ligandos dppe en diclorometano [182].

3.3 Caracterización de las MTPyP por Espectroscopía UV-Vis

El proceso sintético de metalación de las TPyP es corroborado con éxito, de acuerdo a los patrones de absorción de los espectros presentados en la Figura 21.

Una porfirina sin un metal central coordinado, presenta una simetría D_{2h}, exhibiendo bandas características de absorción, correspondientes a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ del anillo. Una de estas bandas es de gran intensidad, y se denominada Soret, y cuatro bandas de menor absorción son denominadas Q [183, 184]. La descripción mencionada concuerda con el espectro de la tetrapiridilporfirina en ausencia de metal central, exhibida en la Figura 21 (línea negra).

Cuando a una porfirina se le coordina un centro metálico, la simetría cambia a D_{4h}. Este cambio de simetría puede ser demostrado en el espectro de absorción de una porfirina, puesto que se observa la banda Soret, pero desplazada en longitud de onda con respecto a la porfirina sin centro metálico, y solo dos bandas Q [183, 184]. Esta situación es la que se puede apreciar para las tetrapiridilporfirinas de Ni (II) (línea roja) y Zn (II) (línea azul) sintetizadas.

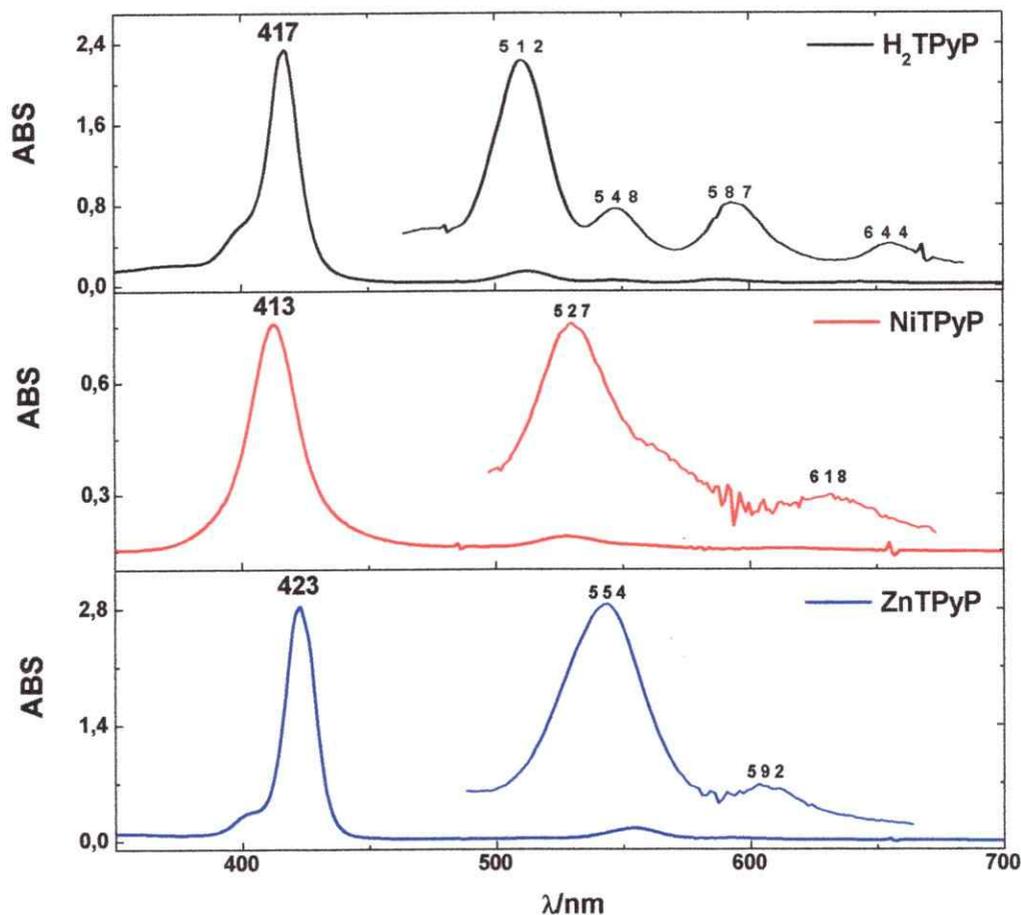


Figura 21. Espectros UV-Vis de: H₂TPyP (línea negra), NiTPyP (línea roja) y ZnTPyP (línea azul), todos medidos en CHCl₃.

3.4 Caracterización de las PTR

Se sintetizaron cuatro PTR diferentes, de las cuales tres fueron satisfactoriamente obtenidas, sin embargo, de acuerdo a los resultados en las caracterizaciones realizadas por Análisis Elemental, Espectroscopía UV-Vis y mediante VC, se evidenció que la

CoPTR no fue obtenida de manera satisfactoria. Esta situación se discute en las secciones correspondientes a cada tipo de caracterización señalada.

3.4.1 Análisis Elemental

La tabla 9 exhibe el % de C, N e H y las relaciones C/N, obtenidas para los análisis elementales y también de forma teórica, para las PTR sintetizadas.

Tabla 9. Análisis elementales realizados para las PTR.

[H₂TPyP{Ru(5-NO₂-fen)₂Cl₂}(PF₆)₂·12H₂O (H₂TRP)											
% teóricos				% experimentales				% de error			
C	N	H	C/N	C	N	H	C/N	C	N	H	C/N
44,3	11,9	2,8	3,7	42,4	11,6	2,5	3,7	4,3	2,5	10,7	0
[NiTPyP{Ru(5-NO₂-fen)₂Cl₂}(PF₆)₂·4,5H₂O (NiTRP)											
% teóricos				% experimentales				% de error			
C	N	H	C/N	C	N	H	C/N	C	N	H	C/N
44,2	12,1	2,5	3,7	45,2	12,2	2,8	3,7	2,3	0,8	12,0	0
[ZnTPyP{Ru(5-NO₂-fen)₂Cl₂}(PF₆)₂·14H₂O (ZnTRP)											
% teóricos				% experimentales				% de error			
C	N	H	C/N	C	N	H	C/N	C	N	H	C/N
42,3	11,6	2,8	3,6	41,4	11,5	2,9	3,6	2,1	0,9	3,6	0

Uno de los criterios utilizados para catalogar a un compuesto como puro, es considerar un porcentaje de error de C, N e H, inferior al 5%. Como se puede observar en la tabla 9, los porcentajes de error para C y N cumplen con el mencionado requisito.

Además del 5% de error, es importante considerar las relaciones de C/N que presentan los compuestos en discusión, considerando que los elementos que predominan en sus estructuras son C y N. En este contexto, los porcentajes de error de las relaciones de C/N obtenidas para cada PTR, no difieren entre lo teórico y lo experimental, siendo este un buen antecedente para considerar que los compuestos sintetizados están puros. Sin embargo, al observar el % de error de H, en dos de las tres porfirinas sintetizadas, el 5% de error es superado.

Con el objetivo de comprender el comportamiento descrito, se realizó un estudio exhaustivo de los resultados de análisis elementales, reportados para 16 compuestos de características similares [138, 145, 149, 157, 159, 185-188]. De acuerdo a la información recopilada, se pudo conocer que en este tipo de compuestos los porcentajes de error para C van entre 0,1 a 2,7%, para N entre 0,3 y 8,1%, y para el caso del H el rango es bastante superior (desde 5,7 a 33,0%), situación que es concordante con los altos contenidos de moléculas de agua que se presentan en este tipo de compuestos. Por lo tanto, en base a lo investigado, se puede considerar que las PTR sintetizadas presentan un adecuado grado de pureza.

A continuación, en la tabla 10 se muestra el resultado del análisis elemental realizado para la CoPTR. Los porcentajes teóricos de C, N e H, y la relación de C/N, también son presentados, con el fin de realizar las comparaciones correspondientes. Para realizar los cálculos teóricos, se consideró que la molécula analizada contiene 8 moléculas de agua. También, es importante señalar, que varios intentos de síntesis fueron realizados, obteniéndose en todos ellos, análisis elementales similares a los que se presentan en la tabla 10.

Tabla 10. Análisis elemental realizado para la CoPTR.

[CoTPyP{Ru(5-NO ₂ -fen) ₂ Cl ₂ }(PF ₆) ₂ ·8H ₂ O](CoTRP)											
% teóricos				% experimentales				% de error			
C	N	H	C/N	C	N	H	C/N	C	N	H	C/N
43,6	12,0	2,6	3,6	31,5	11,0	3,6	2,9	27,8	8,3	38,5	19,4

Los datos desplegados en la tabla 10, ponen en evidencia que la CoPTR no logró ser sintetizada favorablemente. Los porcentajes de error obtenidos son demasiado elevados y tampoco existe una concordancia entre las relaciones C/N experimentales y teóricas. El bajo porcentaje de C que se obtuvo, nos permite inferir que en lugar de una porfirina tetrarutenada, es posible que se haya favorecido la formación de una porfirina co-facial, es decir, dos unidades de CoPTR unidas mediante un puente por un átomo de oxígeno [189].

3.4.2 Espectroscopía UV-Vis

Los espectros UV-Vis de las PTR sintetizadas, se presentan en la Figura 22, en donde se puede observar un patrón de absorción común para los tres compuestos. A menor longitud de onda existe una banda de gran intensidad, asociada con una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ del sistema aromático del ligando 5-NO₂-fen, lo que se corrobora al comparar con los espectros presentados en las Figuras 13 y 17. Entre los 412 y 424 nm, se puede observar una banda de similar intensidad a la del ligando, que corresponde a la banda de Soret. En la zona comprendida entre los 511 y 643 nm, se observan las bandas Q.

La Figura 22, también muestra la relación que existe entre la absorbancia de la banda del ligando, y la absorbancia de la banda Soret. De acuerdo a las caracterizaciones

mediante espectroscopía UV-Vis de compuestos similares, la intensidad de las banda del ligando con respecto a la banda Soret, varía según el número de complejos de Ru (II) que se encuentran coordinados en la periferia de las TPyP [158, 159, 160]. En base a este antecedente, cuando existen cuatro complejos de Ru (II) coordinados, la relación de intensidades es cercana a uno, por lo tanto, se utilizó esta proporción como un parámetro para dar cuenta de la obtención de los complejos que se han sintetizado. En particular, se encontró que las razones de intensidad están entre un rango de 0,94 a 1,20, lo cual se ajusta con lo mencionado.

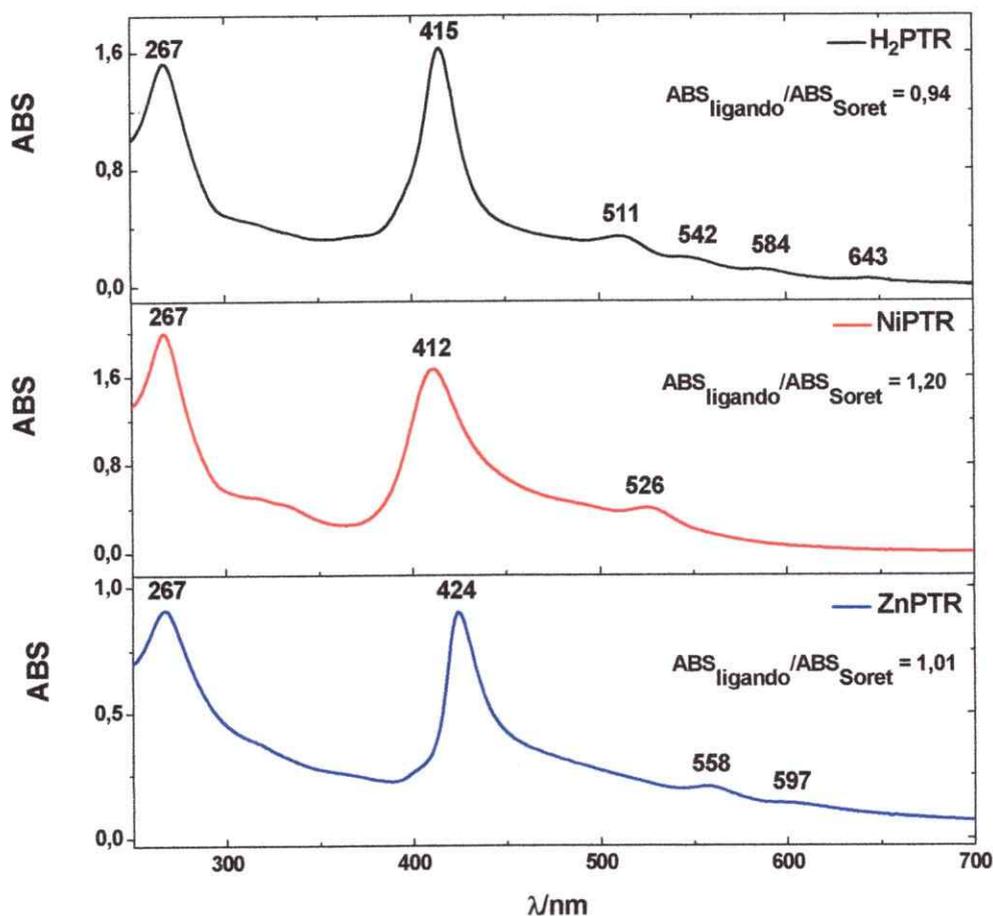


Figura 22. Espectros UV-Vis de: H₂PTR (línea negra) NiPTR (línea roja) y ZnPTR (línea azul), todos medidos en trifluoretanol.

A continuación en la Figura 23, se presenta el espectro UV-Vis correspondiente a la CoTPyP, registrado en cloroformo, y el de la CoPTR, registrado en trifluoretanol.

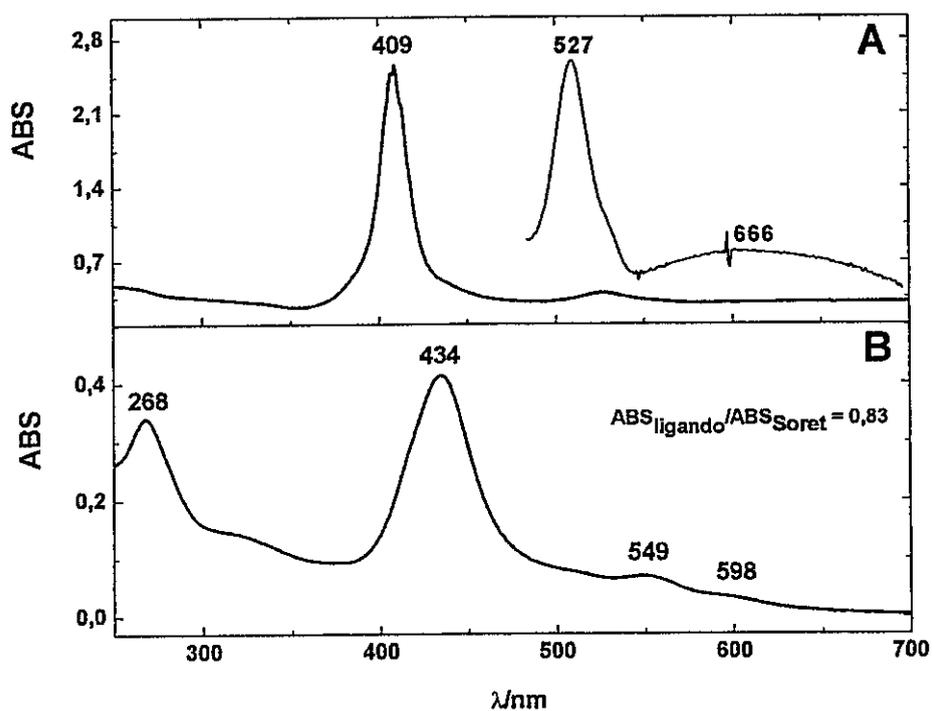


Figura 23. Espectros UV-Vis de: A. CoTPyP, registrado en $CHCl_3$, y B. CoPTR, registrado en trifluoretanol.

Los espectros de la PTR de Ni (II), Zn (II) y sin centro metálico (Figura 22), pueden ser comparados con los respectivos espectros de sus TPyP (Figura 21). Si bien, no se encuentran registrados en el mismo solvente, no se observan efectos solvatocrómicos considerables, por lo tanto, las longitudes de ondas asignadas para cada banda pueden ser relacionadas. Utilizando este mismo criterio, a continuación se analiza el espectro de la CoPTR.

En el espectro de la Figura 23.A, se observa una banda de Soret en 409 nm, y dos bandas Q, lo cual es concordante con la simetría D_{4h} de la molécula, las cuales aparecen en 527 y 666 nm.

En la Figura 23.B, aparentemente el espectro parece tener un perfil similar a los observados en la Figura 22, sin embargo, analizando con detalle cada banda y la longitud de onda a la cual aparecen, surgen discrepancias. De acuerdo a lo mencionado, en la Figura 23.B se puede observar que la banda de Soret aparece a los 434 nm, es decir, existe un corrimiento de 25 nm en comparación con el espectro de la CoTPyP, y para las bandas Q, se observan desplazamientos de hasta los 60 nm. Por otra parte, la relación entre las intensidades de la banda del ligando y la banda de Soret, es otro punto a destacar, observándose una razón de 0,83, lo cual se aparta del comportamiento que presentan el resto de las PTR.

Los puntos discutidos, nos permiten sospechar de la obtención efectiva de la CoPTR, donde la proporción de intensidades de la banda del ligando y la banda de Soret, indicaría que posiblemente existe una coordinación de menos de cuatro complejos de Ru (II) en la periferia de la TPyP.

3.4.3 Espectroscopía FT-IR

En la Figura 24 se exhiben los espectros IR de H_2PTR , $NiPTR$ y $ZnPTR$, registrados en comprimidos de KBr.

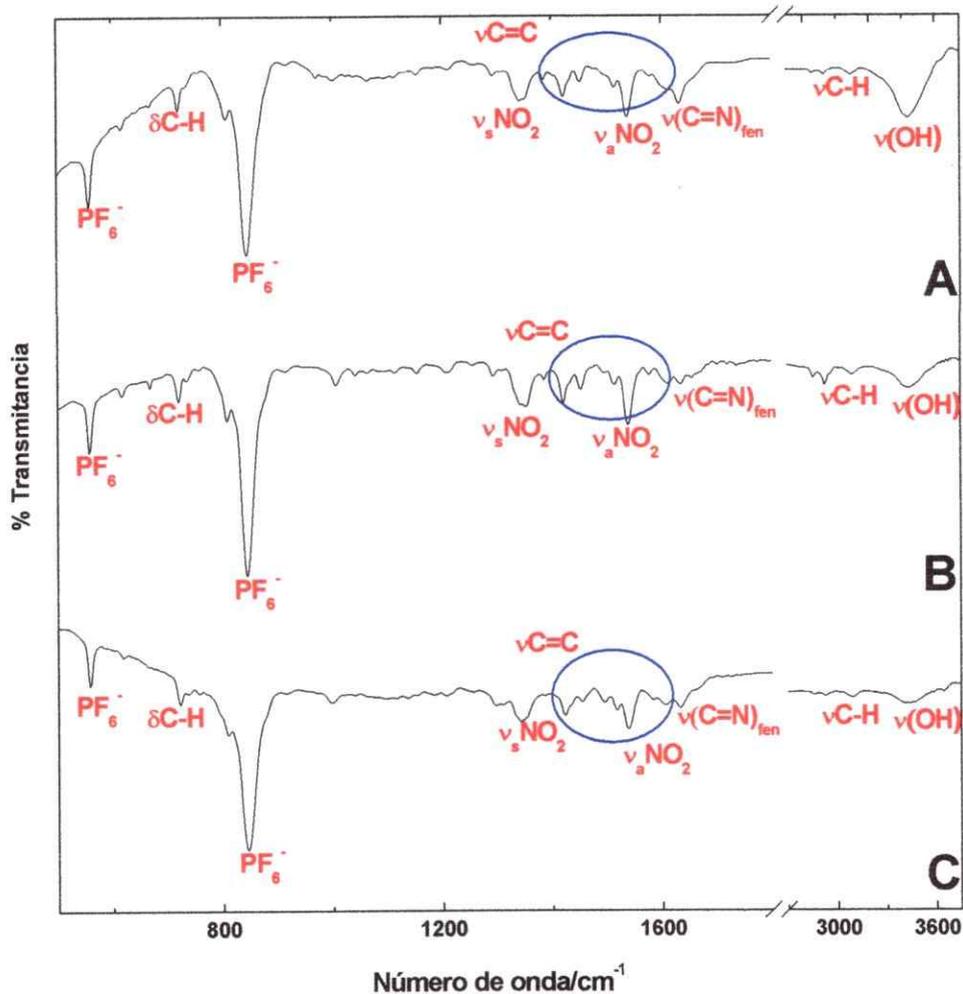


Figura 24. Espectros FT-IR de: **A.** H_2PTR , **B.** $NiPTR$ y **C.** $ZnPTR$, todos registrados en comprimidos de KBr .

La información aportada por la caracterización por espectroscopía IR, no nos permite discriminar entre los diferentes tipos de PTR sintetizadas. Las frecuencias a las cuales aparecen las bandas son bastante similares en los tres casos, y ninguna banda relacionada con los centros metálicos, coordinados en el anillo de porfirina, puede ser observada. Las señales que caracterizan las vibraciones de estiramiento Metal-N, por lo

general se observan a menores valores de frecuencia (entre 168-420 cm^{-1}) [171], y se debe considerar que la región abordada en los espectros presentados va entre los 350-4000 cm^{-1} . Sin embargo, es importante destacar la presencia de señales asociadas con los contraiones, en 550 y 840 cm^{-1} , aproximadamente. Dicho hecho revela la obtención de las supramoléculas sintetizadas, pues NH_4PF_6 se utilizó luego de la purificación por cromatografía, para lograr la precipitación de las PTR en los procesos de síntesis realizados. También, en los tres casos se observa la banda relacionada con el estiramiento O-H, asociada con las moléculas de agua que se han considerado parte de cada macrocilo sintetizado, como se determinó en la sección del análisis elemental.

En tabla que se presenta a continuación, se muestran los valores de número de onda asignados para las bandas observadas en los espectros de la Figura 24.

Tabla 11. Valores de número de onda para las bandas observadas en los espectros FT-IR de las PTR.

Grupo	número de onda (cm^{-1})		
	H ₂ PTR	NiPTR	ZnPTR
PF₆⁻	557	559	557
	845	846	845
δC-H , 3 H adyacentes (piridina)	720	720	720
νC=C	1420, 1451	1420, 1451	1422, 1453
	1515, 1612	1513, 1610	1515, 1606
ν_sNO₂, ν_aNO₂ – aromático	1341, 1538	1353, 1538	1341, 1538
ν(C=N)_{fen}	1633	1635	1631
νC-H – aromático	3092	3092	3090
ν(OH)	3437	3433	3427

3.4.4 Espectroscopía RMN- H^1

Los espectros de cada PTR, fueron registrados en $(CD_3)_2SO$. Las asignaciones de cada protón señalado en la molécula de la Figura 25, son descritas a continuación. Los espectros de cada uno de los compuestos son exhibidos en la Figura 26.

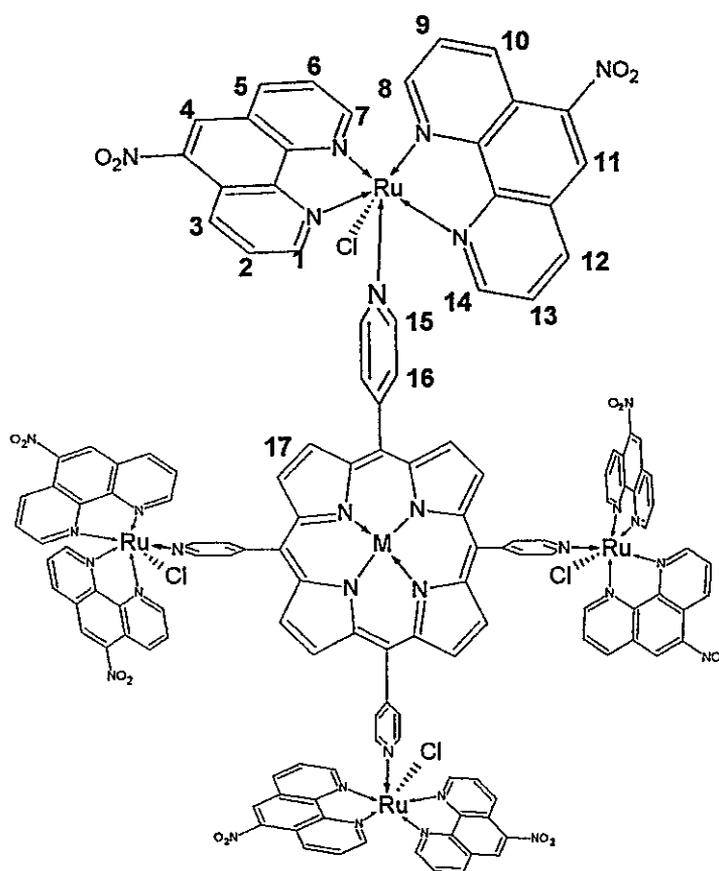


Figura 25. Estructura de la PTR. Posición para cada átomo de H.

a.) H_2PTR . $H_1 = 10.52$; $H_2 = 8.99$; $H_3 = 9.33$; $H_4 = 9.09$; $H_5 = 9.23$; $H_6 = 8.29$; $H_7 = 9.69$;
 $H_8 = 9.56$; $H_9 = 8.13$; $H_{10} = 8.92$; $H_{11} = 9.07$; $H_{12} = 8.74$; $H_{13} = 7.88$; $H_{14} = 8.59$; $H_{15} =$
 8.59 ; $H_{16} = 7.77$; $H_{17} = 7.10$; $H_{\text{internos}} = -3.17$.

b.) *NiPTR*. $H_1 = 10.46$; $H_2 = 7.93$; $H_3 = 9.31$; $H_4 = 9.00$; $H_5 = 9.20$; $H_6 = 7.93$; $H_7 = 9.66$; $H_8 = 9.61$; $H_9 = 7.93$; $H_{10} = 8.56$; $H_{11} = 8.98$; $H_{12} = 8.43$; $H_{13} = 7.93$; $H_{14} = 9.54$; $H_{15} = 8.80$; $H_{16} = 7.75$; $H_{17} = 6.97$.

c.) *ZnPTR*. $H_1 = 10.53$; $H_2 = 8.73$; $H_3 = 9.46$; $H_4 = 9.03$; $H_5 = 9.46$; $H_6 = 8.60$; $H_7 = 9.55$; $H_8 = 9.33$; $H_9 = 8.60$; $H_{10} = 8.84$; $H_{11} = 9.03$; $H_{12} = 8.84$; $H_{13} = 8.50$; $H_{14} = 9.20$; $H_{15} = 8.84$; $H_{16} = 8.23$; $H_{17} = 7.07$.

Como se puede observar en los espectros RMN de la Figura 26, existe un comportamiento similar para las tres PTR. Sin embargo, los espectros presentan un solapamiento de señales, lo cual se relaciona con la complejidad estructural de estas porfirinas tetrarutenadas, y con los posiciones de los peaks, semejantes para cada protón.

A pesar de lo comentado, este tipo de análisis permite conocer si efectivamente se coordinaron los centros metálicos, en las PTR correspondientes. Dicho comportamiento se evidencia por la señal obtenida en -3,17 ppm, correspondiente a los protones internos del anillo porfirínico, para la H_2 PTR, la cual no se presenta en los espectros de la *NiPTR* y *ZnPTR*.

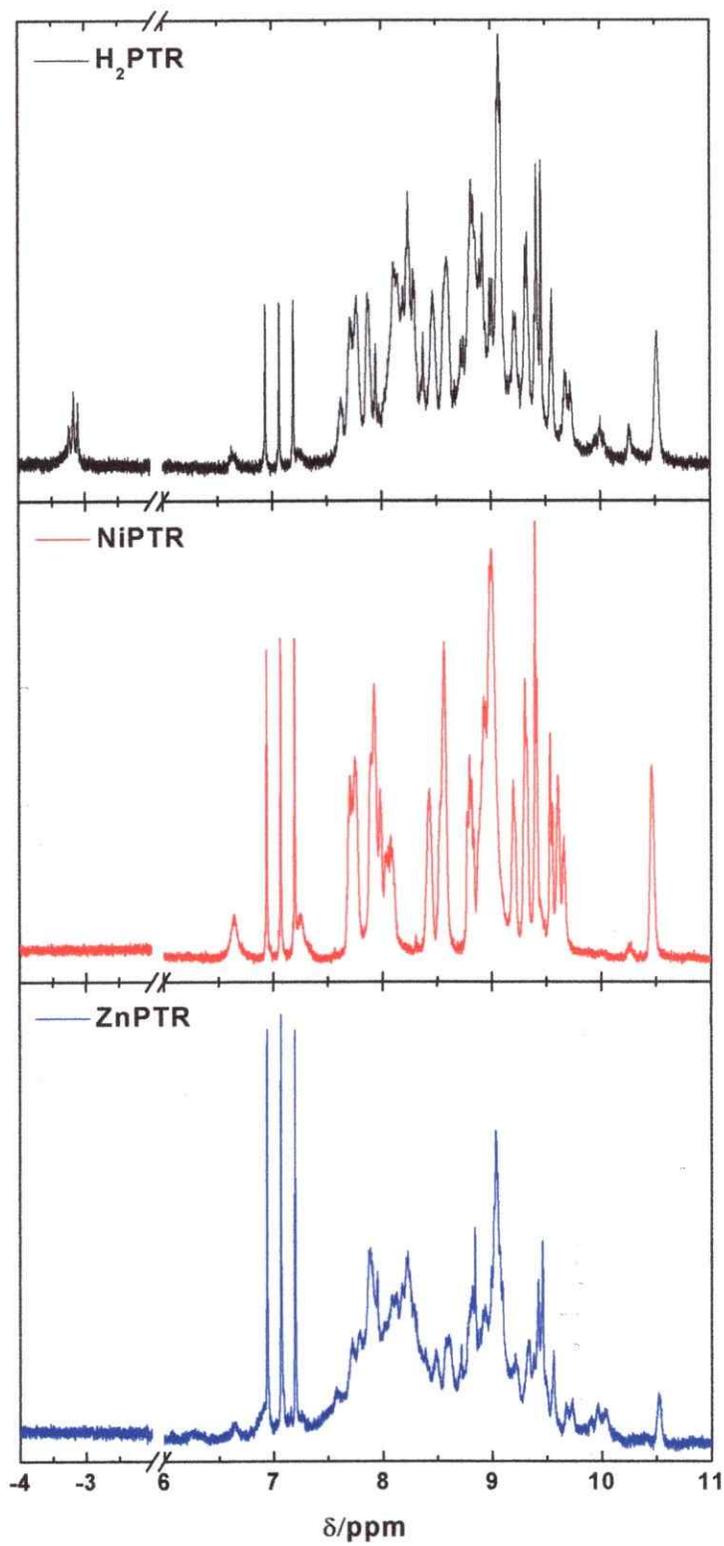


Figura 26. Espectros RMN- H^1 para las PTR sintetizadas, registrados en $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$.

3.4.5 Voltametría Cíclica (VC)

En la Figura 27 se muestran los perfiles voltamétricos, obtenidos para cada PTR. Los voltamogramas de la H₂PTR y NiPTR, presentan un inserto que corresponde al perfil voltamétrico de PTR sin grupo nitro, pero con las mismas características en la cavidad central del anillo de porfirina.

En todos los perfiles se observa en aproximadamente 1,00 V, la cupla redox cuasi-reversible de Ru (III)/Ru (II) (proceso a). En los insertos, en la zona de potenciales negativos, se observan dos pares de ondas correspondientes a una 1^{era} y 2^{da} reducción monoelectrónica del anillo de porfirina [157]. En -0,60 V aparece el proceso redox del anillo de porfirina \rightarrow π anión radical (proceso b), y en -1,00 V el proceso redox de un π anión radical \rightarrow porfirina dianiónica (proceso c) [157]. Si se compara este comportamiento, con el de las PTR con grupos nitro, se observa que en dicha zona existe una mezcla entre los dos pares de ondas mencionados y el proceso redox del grupo nitro. En las secciones anteriores, se observó que el grupo nitro sufre un proceso redox reversible en -0,76 V (ver Figura 16). En el caso del complejo de Ru (II) (ver Figura 20), el proceso redox del grupo nitro se encuentra en -0,71 V, pero cuando los complejos Ru(5-NO₂-fen)₂Cl₂ están coordinados en la porfirina, el proceso se hace irreversible (observándose solo la reducción), y se sobrepone con los procesos de reducción de la porfirina; por consiguiente, este hecho sugiere que el anillo de porfirina permite una sustancial deslocalización del electrón ganado durante el proceso de reducción, permitiendo estabilizar la formación de una especie de porfirina radicalaria. Finalmente, se puede observar que existe un pre-peak (proceso d), el cual se asocia con un producto fuertemente adsorbido, derivado de la reducción de las PTR [103].

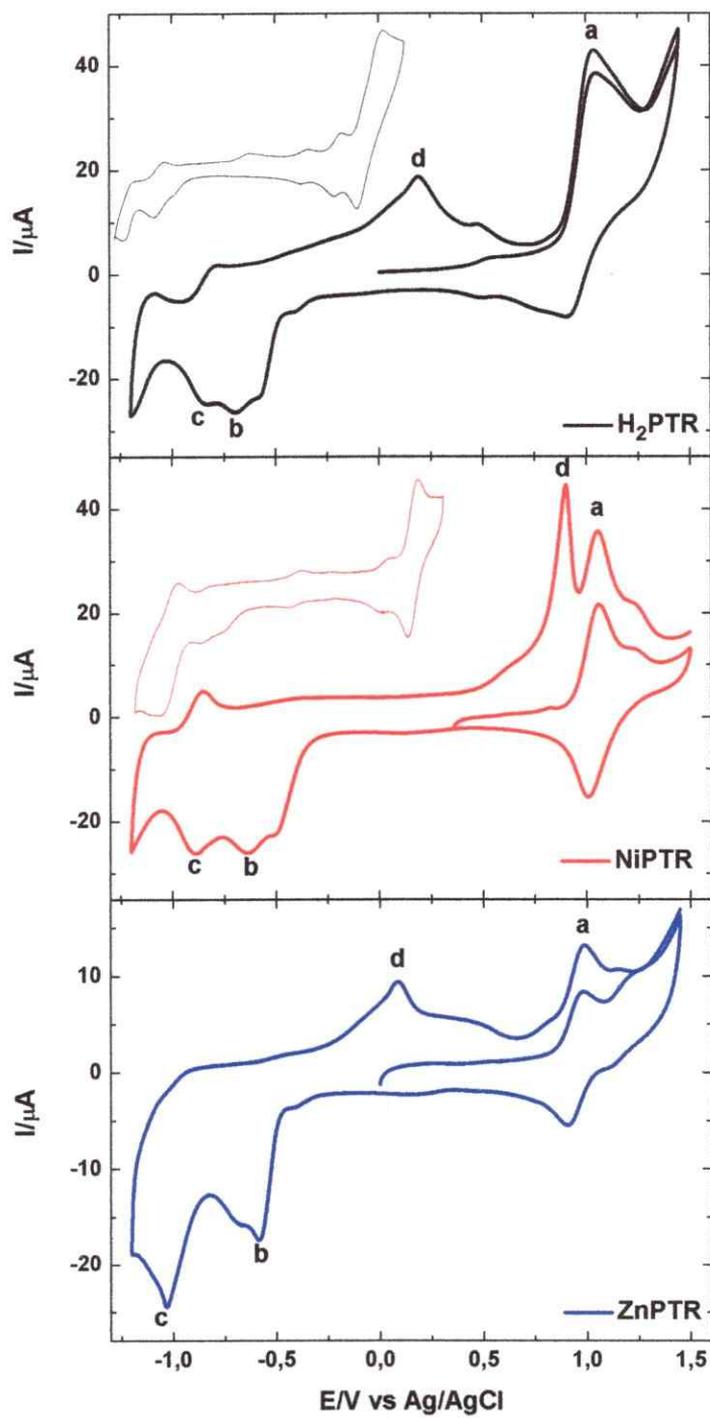


Figura 27. Perfiles voltamétricos de 1 mM de las PTR/DMF, con 0,1 M PTEA, a 100 mV/s, desde 0 a 1,45 V y luego a -1,20 V.

A continuación, se presenta la tabla 12, donde se indican los valores $E_{1/2}$, asignado para cada proceso redox señalado en la Figura 27.

Tabla 12. Valores de $E_{1/2}$ de los procesos redox exhibidos de los perfiles voltamétricos de las PTR.

PTR	$E_{1/2}/V$			
	a	b	c	d
H ₂ PTR	0,98	-0,69	-0,84	0,19
NiPTR	1,03	-0,64	-0,89	0,90
ZnPTR	0,94	-0,59	-1,03	0,08

En la Figura 28, que se presenta a continuación, se muestra el perfil voltamétrico realizado para la CoPTR obtenida.

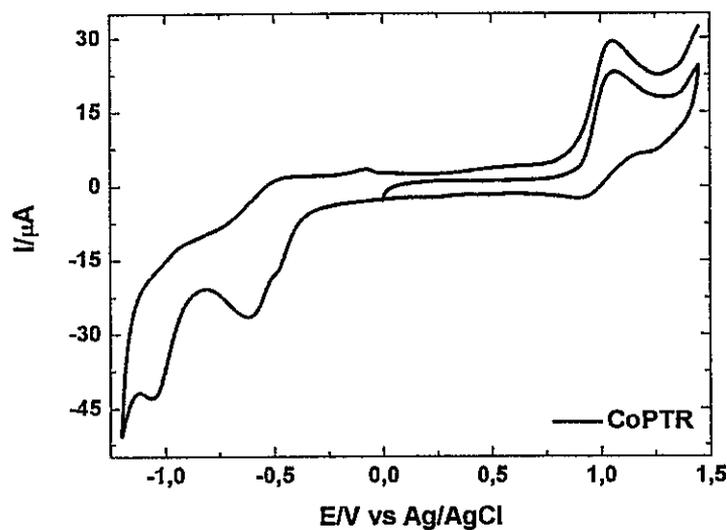


Figura 28. Perfil voltamétrico de 1 mM de CoPTR/DMF, con 0,1 M PTEA, a 100 mV/s, desde 0 a 1.45 V y luego a -1.20 V.

En el perfil voltamétrico de la CoPTR obtenida, se observa un proceso irreversible en 1,06 V, que corresponde a la oxidación del Ru (II) a Ru (III). El resto de las PTR sintetizadas, mostraron que dicho proceso es cuasi-reversible. Por otra parte, en la región de los potenciales negativos, se presentan dos procesos de reducción (en -0,62 y -1,06 V), que pueden ser asociados con el anillo de porfirina, pero a diferencia de otras PTR, no es posible confirmar que existe un solapamiento entre las ondas de reducción de la porfirina y del grupo nitro.

En base a los resultados de las caracterizaciones obtenidas para el macrociclo CoPTR, a través de Espectroscopía UV-Vis, Análisis Elemental y VC, se ha puesto en evidencia que esta supramolécula presenta un comportamiento diferente al esperado, y al del resto de las PTR obtenidas con éxito. Como ya se mencionó en las secciones anteriores, se puede inferir que en lugar de lo esperado, se formó un macrociclo, con tres complejos de Ru (II) coordinados. Otra posible hipótesis, se puede relacionar con la formación de un puente, a través de un átomo de oxígeno, entre átomos de Co, lo cual favoreció la formación de una porfirina co-facial [189].

Conforme a lo observado y discutido para los ligandos, complejos precursores y macrociclos finales sintetizados, las PTR de Ni (II), Zn (II) y sin centro metálico, son las utilizadas para el proceso de elaboración de polímeros conductores (poli-PTR), para obtener electrodos modificados aptos como electrocatalizadores, lo cual se describe a continuación.

3.5 Síntesis de los poli-PTR mediante Electropolimerización

Se intentó preparar un polímero conductor, sobre la superficie de un electrodo de CV, mediante un proceso de electropolimerización, a partir de ligando 5-NO₂-fen y del complejo [Ru(5-NO₂-fen)₂Cl(ACN)](PF₆). Los resultados de estas experiencias son presentados en la Figura 29.

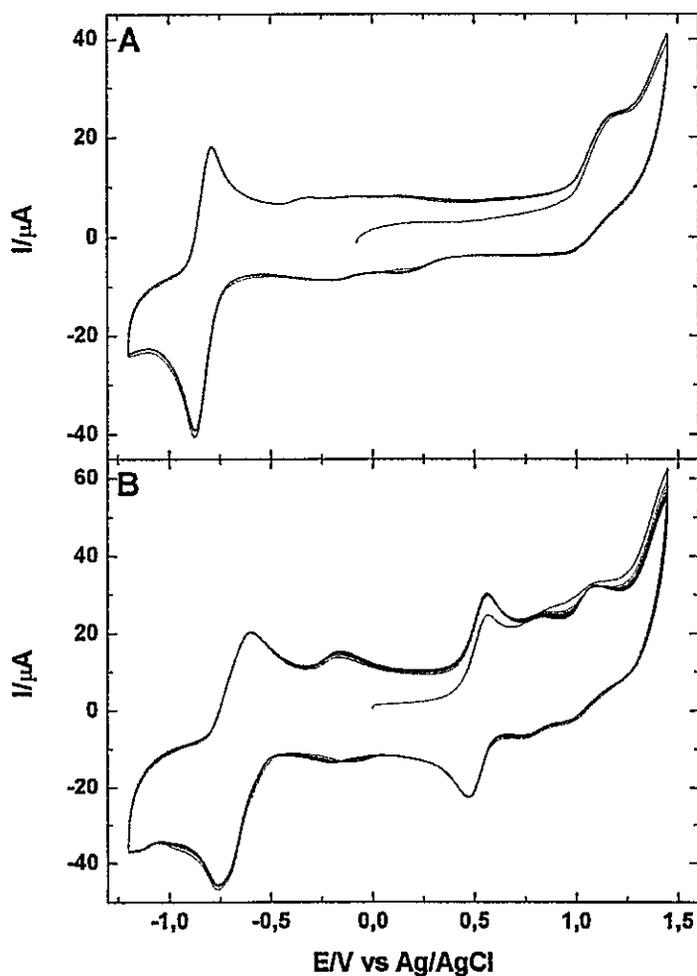


Figura 29. 25 ciclos potenciodinámicos continuos de 1 mM de: A. 5-NO₂-fen y B. [Ru(5-NO₂-fen)₂Cl(ACN)](PF₆). Ambos en DMF/0,1 M PTEA, de 0 a 1,45 V y luego a -1,20 V, a 500 mV/s.

Como se puede observar en la Figura 29, a partir del ligando y del complejo de Ru (II), no se logró obtener el comportamiento esperado para el crecimiento de un film polimérico. Sin embargo, con el uso de las PTR, si fue posible obtener polímeros conductores, lo cual se explica a continuación.

En la Figura 30, se presentan los procesos de electropolimerización, realizados para obtener los recubrimientos poliméricos de las diferentes PTR. En las tres porfirinas utilizadas, se observa que a medida que aumenta el número de ciclos potenciodinámicos, aumenta la respuesta en corriente en la zona de oxidación de la cupla redox de Ru (III)/Ru (II), mientras que en la zona de los potenciales negativos, donde se encuentran los procesos de reducción de la porfirina y del grupo nitro, se observa que la corriente disminuye a medida que aumenta el número de ciclos. El comportamiento descrito, estaría indicando que la especie producida en la zona de las reducciones, es consumida, generando el incremento de una nueva especie, evidenciado por el crecimiento de la cupla de Ru.

De acuerdo a lo observado, se puede decir, que existe la formación de un film, corroborado por el aumento de la corriente, en todas las experiencias, y también por la existencia de un cambio de color sobre la superficie del electrodo (color azul), observado luego de realizar los experimentos de electropolimerización, y también después del uso, en reacción de electrocatálisis, sin perder sustancialmente la respuesta en corriente y coloración. Dichas características concuerdan con lo reportado para superficies electródicas modificadas mediante la formación de recubrimientos poliméricos, a partir de monómeros de porfirinas, con y sin complejos de Ru (II) coordinados en la periferia [95, 149].

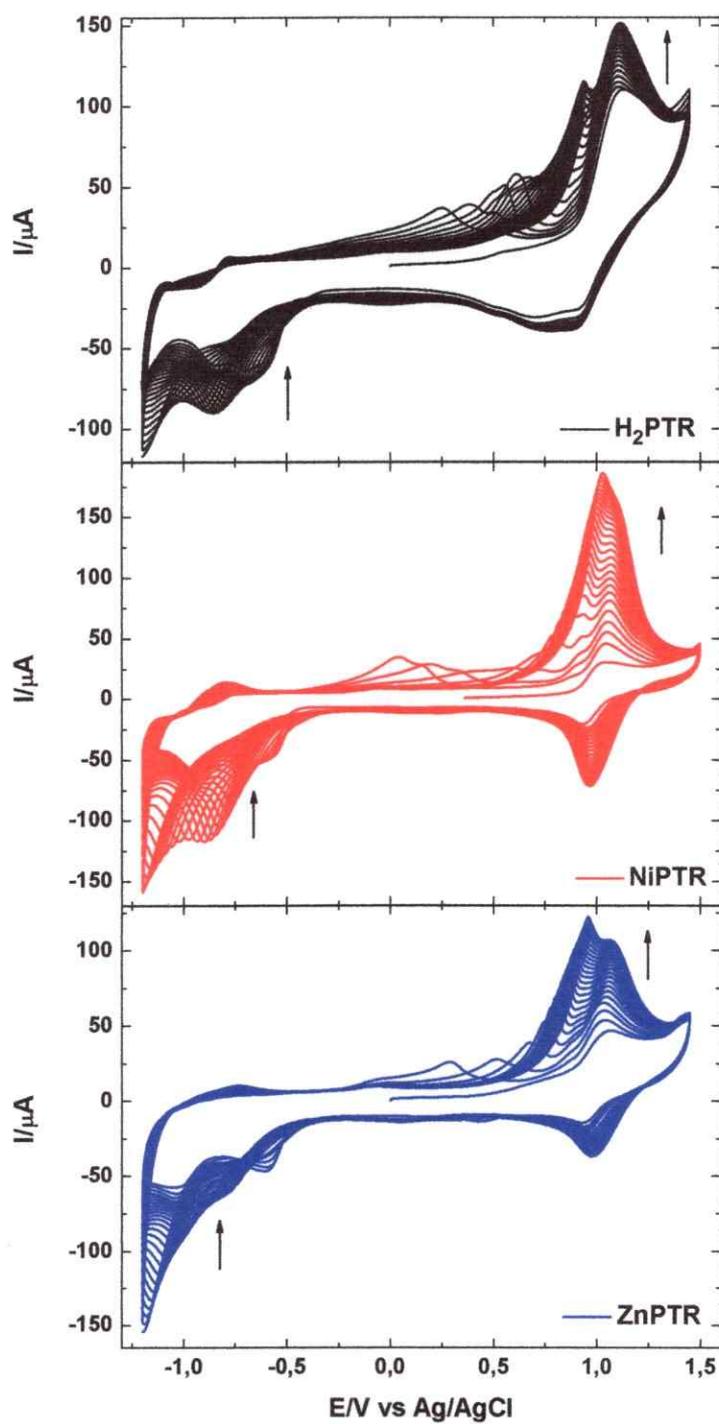
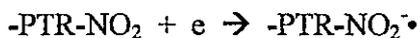


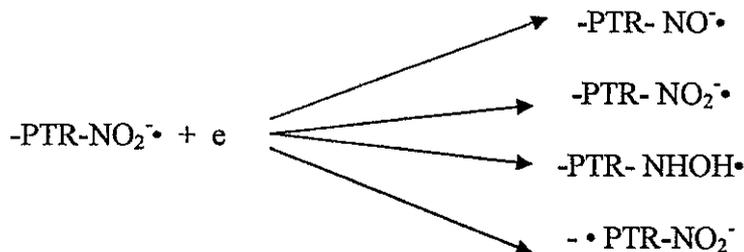
Figura 30. Electropolimerización de 1 mM de las PTR/ DMF, con 0,1 M PTEA, desde 0 a 1,45 V y luego a -1,20 V, 25 ciclos, a 500 mV/s.

Las experiencias de electropolimerización, fueron evaluadas a 100 y 500 mV/s. A 100 mV/s, se observó que la corriente aumenta ligeramente hasta completarse el ciclo número 20, y posteriormente disminuye. A 500 mV/s, el aumento de la corriente es considerable a medida que aumenta el número de ciclos potenciodinámicos, y se registra el incremento hasta completarse el ciclo número 25. Estos comportamientos indican, que a mayor velocidad, es posible capturar y/o estabilizar la especie radicalaria que da origen al crecimiento de un recubrimiento polimérico. Por lo tanto, 500 mV/s es la velocidad de barrido escogida para realizar los procesos de electropolimerización.

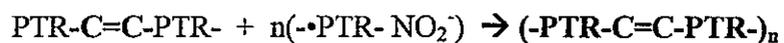
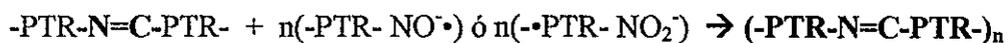
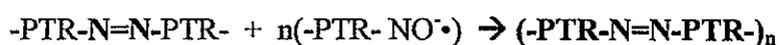
De acuerdo con los mecanismos propuestos en reportes relacionados, el proceso de electropolimerización comenzaría con la formación de un anión radical, producto de la reducción del grupo nitro:



Luego, el anión radical puede volver a ser reducido para dar diferentes especies radicalarias, centrada en el átomo de nitrógeno (derivado del grupo nitro), o bien, estas pueden ser estabilizadas en la estructura aromática del macrociclo:



Posteriormente, las especies radicalarias podrían reaccionar entre sí, a través de la formación de enlaces -N=N-, -C=N-, o bien -C=C-. Estas reacciones sucederían de manera consecutiva, generando la formación del polímero conductor de tres posibles maneras, como se ejemplifica a continuación:



3.6 Caracterización de los poli-PTR

3.6.1 Voltametría Cíclica (VC)

Los polímeros conductores obtenidos, se utilizarán en procesos de electrocatálisis y electroanálisis en solución acuosa, por consiguiente, se evaluó el comportamiento y estabilidad de los mismos en una solución de NaClO_4 0,1 M. En la Figura 31, se presentan los resultados de VC, obtenidos para las experiencias realizadas. En particular, se muestran los perfiles voltamétricos de los recubrimientos poliméricos, en comparación con el perfil del electrodo de CV desnudo, quedando claramente en evidencia la presencia de una especie depositada sobre la superficie electródica.

Los procesos redox que se observan en los voltamogramas corresponden a: una transferencia electrónica asociada con el sistema aromático de los ligandos 5- NO_2 -fen (peak a) [190], alrededor de 0 V; un pre-peak de adsorción (peak b) [103]; y la cupla redox de Ru (III)/ Ru (II) (peak c). Los valores de $E_{1/2}$, asignados para los procesos descritos de cada poli-PTR, se presentan en la tabla 13.

Tabla 13. Valores de $E_{1/2}$ de los procesos redox exhibidos de los perfiles voltamétricos de los poli-PTR.

PTR	$E_{1/2}/\text{V}$		
	a	b	c
H_2PTR	0,07	0,57	0,91
NiPTR	0,04	0,55	0,88
ZnPTR	0,03	0,60	0,85

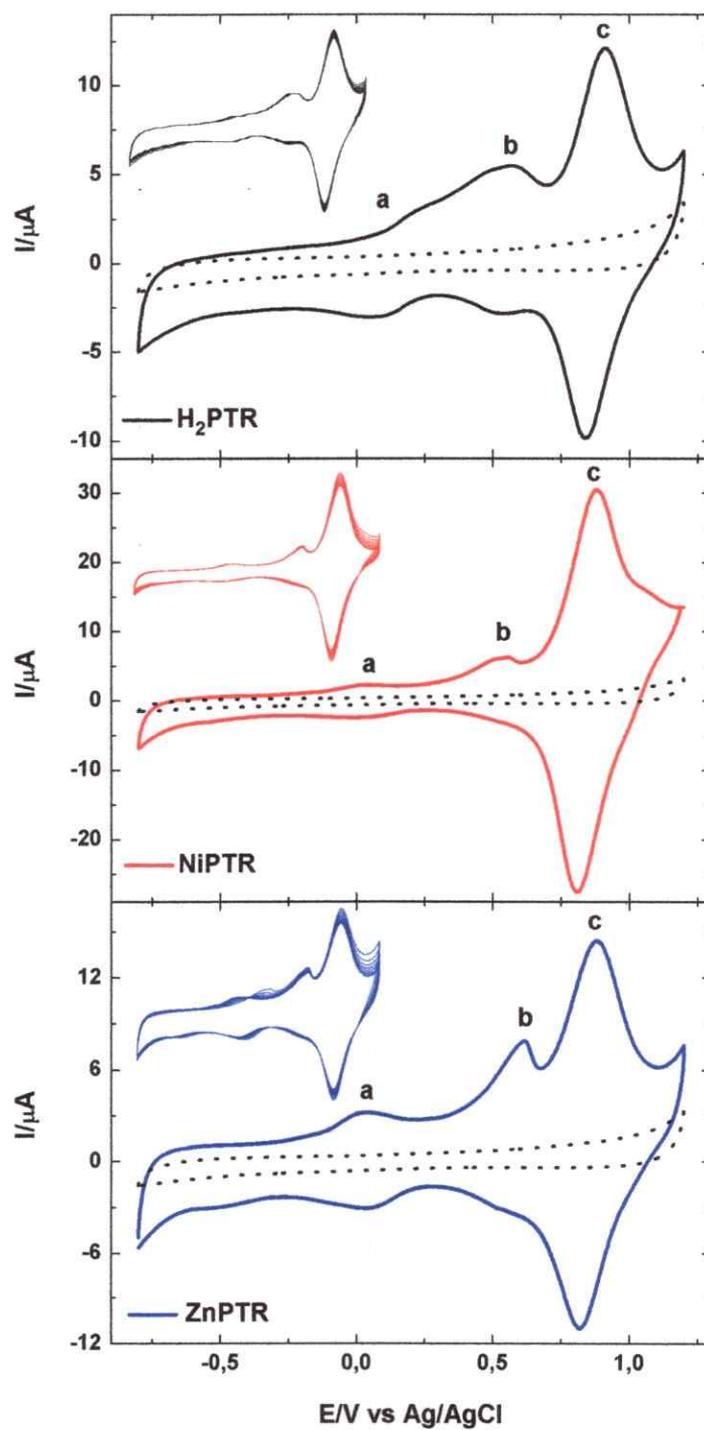


Figura 31. Perfiles voltamétricos de: electrodo de CV desnudo (líneas de puntos) y EM/poli-PTR (líneas continuas). **Insertos.** Estabilización de EM/poli-PTR, 20 ciclos. Todos en $NaClO_4$ 0,1 M, desde -0,80 V a 1,20 V, a 100 mV/s.

En los insertos de la Figura 31, se presenta el comportamiento obtenido en el test de estabilidad de los poli-PTR, el cual consistió en la realización de 20 ciclos potenciodinámicos continuos, entre -0,80 y 1,00 V. La carga bajo el peak voltamétrico para la oxidación de Ru (II) a Ru (III), fue evaluada antes y después de llevar a cabo el experimento, con el fin de analizar el porcentaje de carga perdida. Para considerar una buena estabilidad de los films poliméricos, se asignó de manera arbitraria, que una pérdida inferior al 7%, da cuenta de dicha característica. Los porcentjes encontrados fueron: 5,7% (poli-H₂TRP), 6,3 % (poli-NiTRP) y 6,2 % (poli-ZnTRP), resultados que indican un adecuado grado de estabilidad de los films conductores en medio acuoso, lo cual representa un buen augurio para utilizarlos en las reacciones que se desean estudiar, con las especies de CO₂, NO₂⁻ y oxoaniones de S (IV).

3.6.2 Espectroelectroquímica Infrarroja (SEC-IR)

La Espectroelectroquímica Infrarroja, es una técnica que consiste en la combinación in situ de Electroquímica y Espectroscopía Infrarroja, para identificar reacciones que suceden sobre capas delgadas de compuestos, en la superficie de un electrodo, o bien sobre especies generadas y adsorbidas sobre los mismos, lo cual proporciona una poderosa herramienta para la exploración de los procesos redox que suceden en la interfase electrodo-solución [151, 191, 192].

La técnica descrita, se utilizó para obtener información estructural de los monómeros de las PTR, a medida que el potencial aplicado fue variando. En la Figura 32 se presentan los resultados obtenidos para las medidas realizadas con la NiPTR.

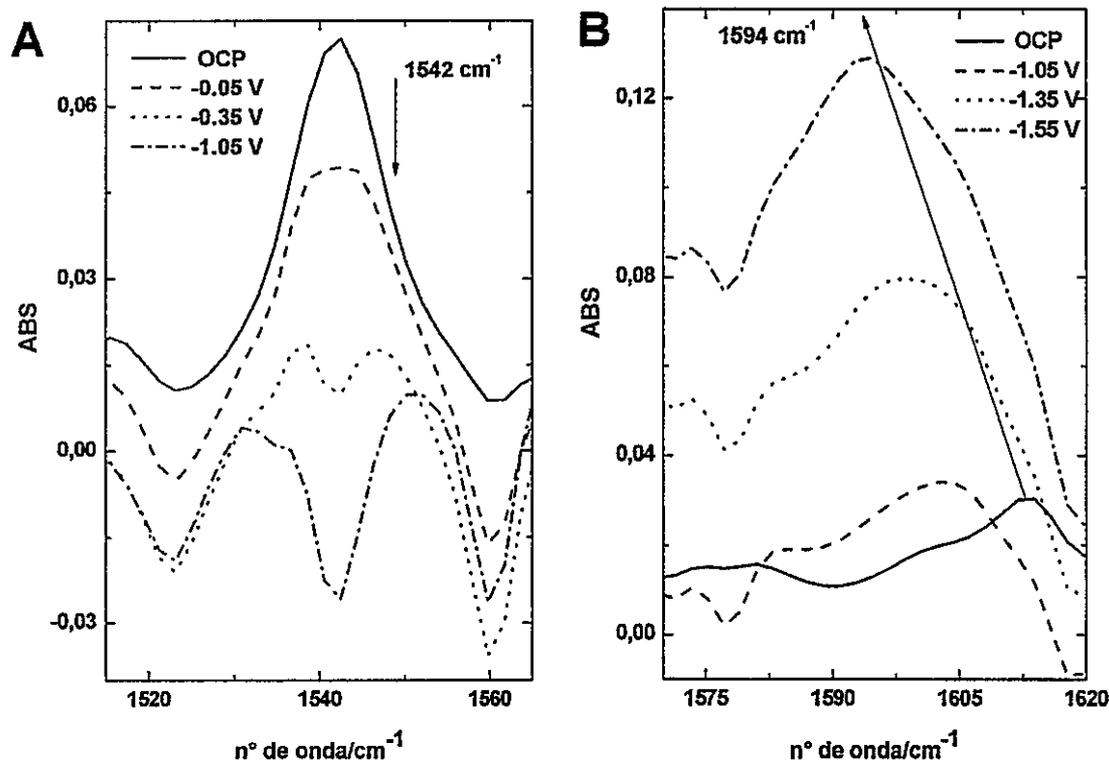


Figura 32. SEC-IR de NiPTR en CD_3CN , con 0,1 M HTBA, electrodo de Pt. A. Entre 1515-1565 cm^{-1} . B. Entre 1570-1630 cm^{-1} .

Los modos normales de vibración, característicos del grupo nitro, presente en la estructura de una molécula aromática, son $\nu_a(NO_2)$ y $\nu_s(NO_2)$, en la región entre 1570-1500, y entre 1370-1300 cm^{-1} , respectivamente [171]. Como se explicó en las secciones anteriores, el grupo nitro es posiblemente, el responsable de la formación de los films de las PTR, por consiguiente, se examinó el comportamiento de la banda ν_a de este grupo, con el fin de obtener más información acerca del proceso de electropolimerización.

La Figura 32, presenta los espectros IR medidos a potenciales negativos, partiendo desde OCP (Potencial de circuito abierto). A OCP es posible observar (ver Figura 32.A) la banda ν_a perteneciente a los compuestos nitro-aromáticos. A medida que el potencial negativo aplicado va en aumento, esta banda se divide, como consecuencia

de una pérdida de simetría. Aplicando -1,05 V, esta banda desaparece completamente, registrándose solamente la señal del solvente. Este hecho sugiere inmediatamente la pérdida del grupo nitro en la estructura del monómero.

En la Figura 32.B se observan los espectros registrados entre OCP y -1,55 V, en la región comprendida entre 1560-1620 cm^{-1} . En OCP, existe una banda en 1613 cm^{-1} , correspondiente a un modo vibracional ν (C=C), pero cuando se aplican -1,05 V, esta banda sufre un corrimiento hacia menor número de onda, el cual se intensifica a medida que aumenta el potencial negativo aplicado. Este desplazamiento, puede ser explicado por un cambio de densidad electrónica que experimenta la molécula, por la pérdida de un grupo aceptor de electrones, como es el caso del grupo nitro. Por lo tanto, este corrimiento hacia menor número de onda, nos indicaría que existe una estabilización del enlaces C=C, que se favorece energéticamente [193].

3.6.3 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

La morfología del monómero y polímero derivado de la NiPTR, fue evaluada en base a los resultados obtenidos mediante la técnica de AFM. En la Figura 33, se presentan las imágenes conformacionales de los depósitos obtenidos a partir de *drop-coating* (Figura 33. A) y mediante electropolimerización (Figura 33. B), sobre superficies de Au (111). Tanto en las imágenes del monómero como del polímero, se puede observar que existen agregados que proporcionan cierto grado de rugosidad, prediciendo una orientación al azar de las moléculas, sobre la superficie de oro.

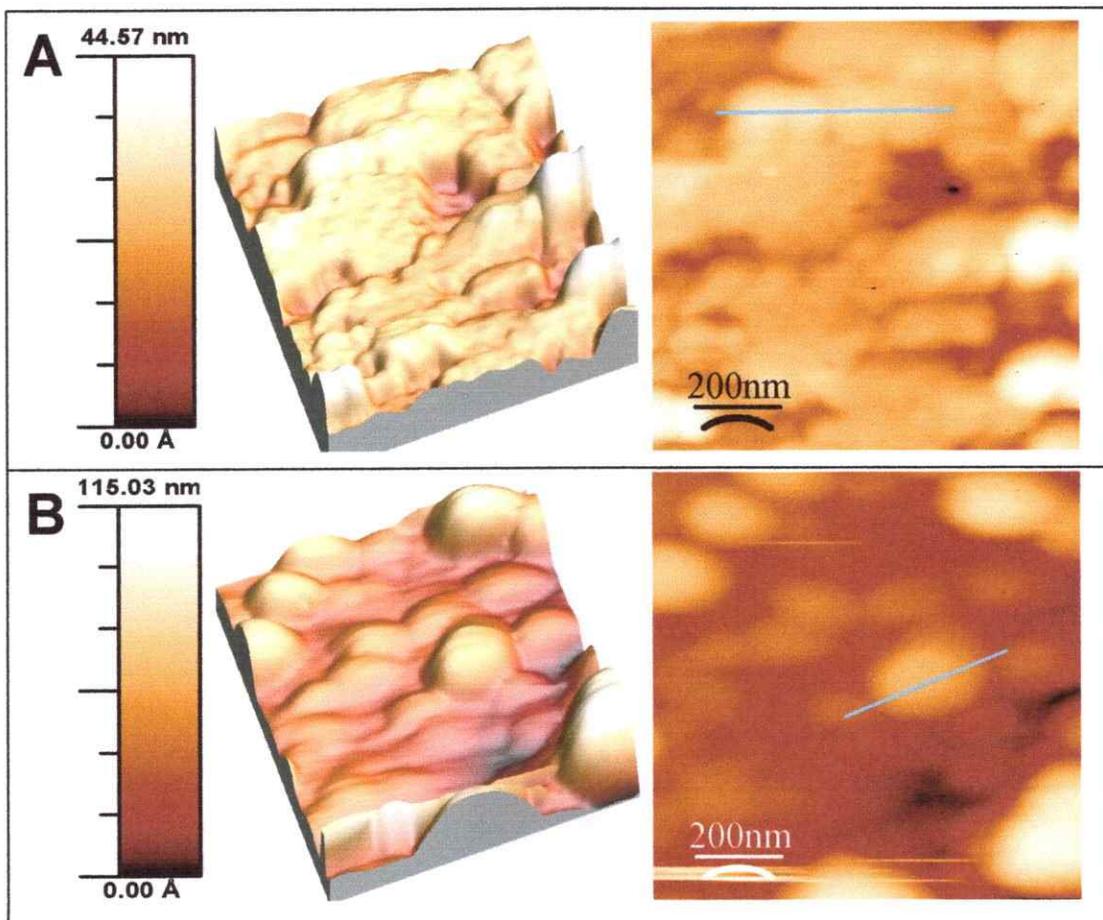


Figura 33. Imágenes de AFM en dos y tres dimensiones sobre superficies de Au (111), modificadas por: **A.** Drop-coating; una gota de NiPTR/DMF y **B.** electropolimerización de 1 mM NiPTR/DMF, con 0,1 M HTBA, desde 0 a 1,45 V y luego a -1,20 V, 25 ciclos, 500 mVs⁻¹.

En la Figura 33, se muestra la escala que representa la magnitud del eje Z, para ambas superficies analizadas. De acuerdo al rango que abordan, se demuestra que los conglomerados obtenidos mediante electropolimerización son 2,5 veces más grandes que los obtenidos por *drop-coating*.

Por otra parte, en las imágenes exhibidas en dos dimensiones, se puede observar que existe un trazo sobre un conglomerado de moléculas representativo para cada

superficie. Con los datos de cada medida, para los trazos indicados, se realizaron gráficas en dos dimensiones, que son presentadas en la Figura 34.

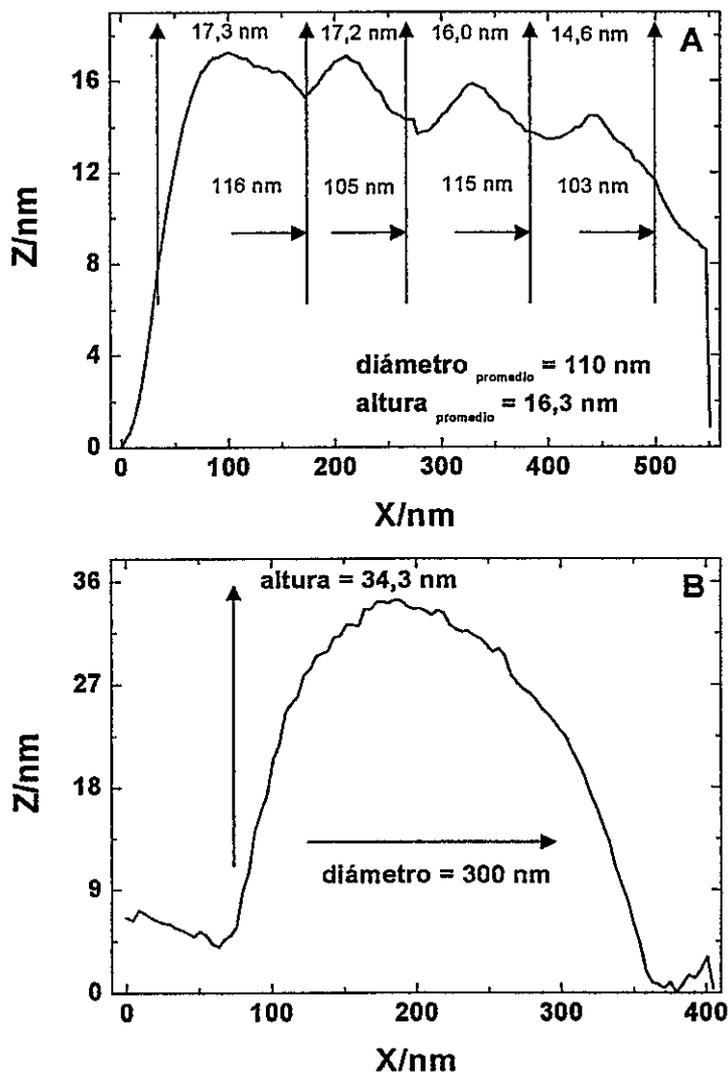


Figura 34. Gráficas de los trazos indicados en las imágenes en dos dimensiones, de las superficies de Au (111) modificadas con NiPTR por: A. drop-coating, y B. electropolimerización.

En la Figura 34.A, se presentan las magnitudes del eje x e y, de cuatro conglomerados consecutivos, incorporados en el trazo analizado. Con dicha información se calculó un diámetro y una altura promedio, con el objetivo de tener las dimensiones representativas de los conglomerados que forman parte del depósito generado mediante *drop-coating*. De igual manera, se determinó la altura y diámetro para el conglomerado correspondiente al trazo analizado en la Figura 34.B.

Se ha informado para porfirinas tetrarutenadas de características similares, en particular, porfirinas tetrarutenadas coordinadas en la periferia con complejos de Ru (II) que contienen ligandos del tipo bpy, que el diámetro de estas supramoléculas es aproximadamente 2,2 nm [194]. Considerando que una molécula de PTR puede ser representada por una geometría esférica, se calculó el volumen correspondiente a una molécula de PTR, el cual dió 5,58 nm³. La realización de estos cálculos, es de utilidad para determinar de manera aproximada, cual es el número de unidades de porfirinas que se encuentran en cada uno de los tipos de superficies analizadas mediante AFM.

Con la información de la Figura 34, se calcularon los volúmenes de los conglomerados analizados, representativos tanto para la superficie modificada por *drop-coating* y mediante electropolimerización, considerando la geometría de una sección de esfera. Los valores obtenidos se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 14. Análisis de los datos obtenidos a partir de las imágenes de AFM para las superficies de Au (111) modificadas con NiPTR por drop-coating y mediante electropolimerización.

	Altura promedio/nm	Diámetro promedio/nm	Volumen del conglomerado/nm ³	Unidades de PTR*
Monómero	16,3	110	41.372	7.414
Polímero	34,3	300	512.150	91.783

*Unidades de PTR = Volumen del conglomerado/volumen de una PTR (5,58 nm³)

Los resultados expuestos en la tabla 14, destacan que el mayor número de unidades de porfirina se encontró para el análisis del conglomerado obtenido mediante el proceso de electropolimerización, lo cual arroja un resultado casi 12 veces más grande que el calculado para el conglomerado obtenido mediante el proceso de *drop-coating*. Este mayor número de unidades de porfirina, es un antecedente que sugiere que a través de un proceso de electropolimerización, es posible obtener films consistentes, de crecimiento tri-dimensional, lo cual esta en concordancia con las morfología estudiadas para moléculas similares [195, 196].

3.6.4 Espectroscopía Raman

En la Figura 35, se presenta la caracterización realizada mediante espectroscopía Raman para la macromolécula de NiPTR.

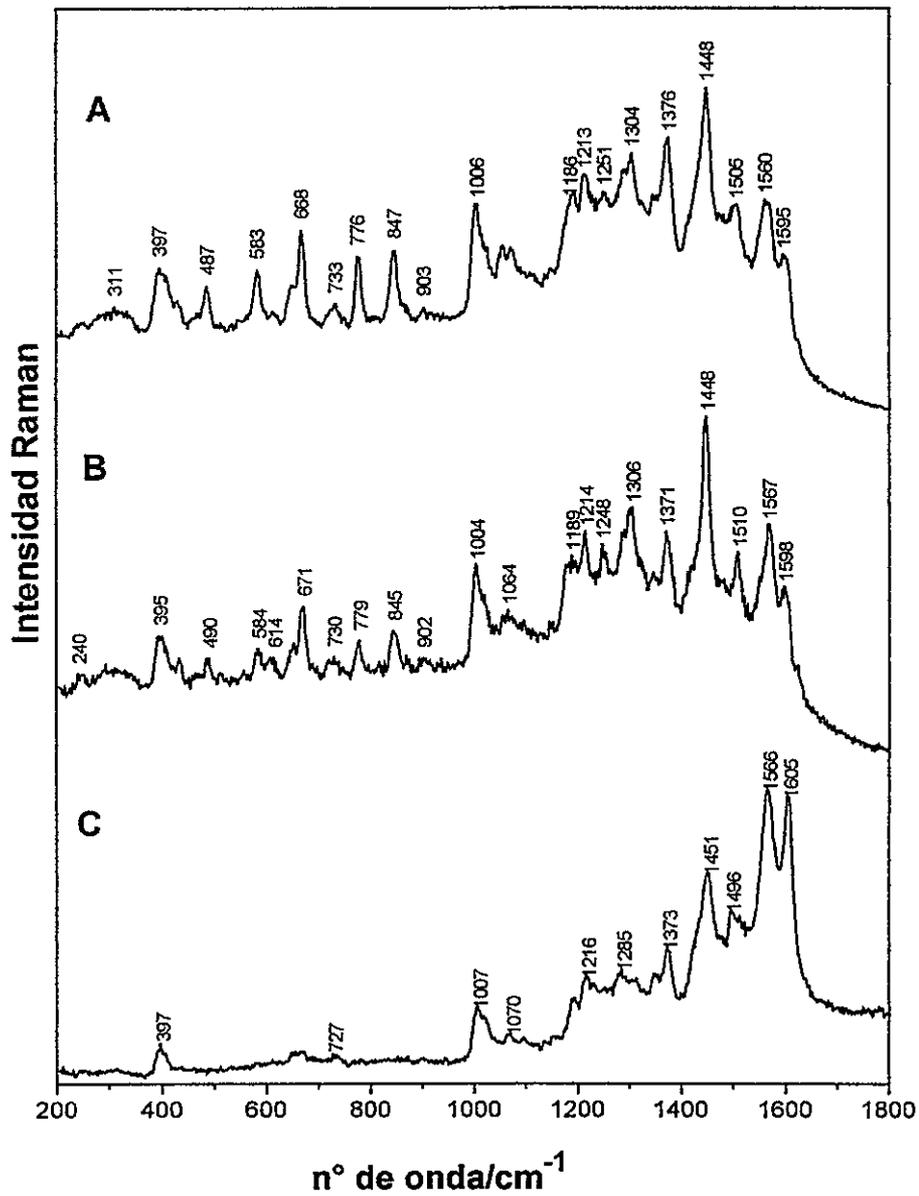


Figura 35. Espectros Raman de NiTRP. A. Monómero, B. Superficie de Au (111) modificada por drop coating, y C. Superficie de Au (111) modificada mediante electropolimerización.

El espectro A representa al sólido del monómero, el B al electrodo de Au (111) modificado con el monómero mediante *drop-coating*, y finalmente, el C al electrodo de Au (111) modificado por electropolimerización. Para los espectros exhibidos, se estudiaron ciertas bandas, características de la estructura de los macrocilos sintetizados, las cuales se analizan a continuación.

El espectro A muestra un grupo de bandas en 1376, 1251 y 397 cm^{-1} adjudicadas a modos vibracionales del anillo de porfirina. La banda en 1448 cm^{-1} está asociada con un modo vibracional de los fragmentos isoindólicos. Las bandas en 1213 y 1006 cm^{-1} (deformaciones CH del anillo) están relacionadas con modos vibracionales correspondientes a fuertes vibraciones de acoplamiento entre las piridinas y el anillo de porfirina. Las bandas en 1560 y 1595 cm^{-1} se asocian a las uniones entre las piridinas y fenantrolinas acopladas fuera del plano [197, 198]. La Figura 35.A también presenta bandas en 733 y 487 cm^{-1} que corresponden a modos vibracionales de los contraiones de PF_6^- [199]. Las dos bandas observadas en 1304 cm^{-1} y 1505 cm^{-1} corresponden al estiramiento simétrico y asimétrico, respectivamente, del grupo nitro [171, 200].

El espectro Raman de la superficie de Au (111) modificada con el monómero de NiTRP, mediante *drop-coating*, se muestra en la Figura 35.B. Los perfiles espectrales de la Figuras 35 A y B, presentan un comportamiento similar, hecho que corrobora que no existe ningún tipo de interacción entre el monómero depositado y la superficie de Au. Sin embargo, la única diferencia que se observa, se relaciona con la banda observada en 1560 cm^{-1} (espectro A), la cual cambia a 1567 cm^{-1} (espectro B), lo cual está relacionado con una conformación preferencial de la macromolécula sobre la superficie de Au [201].

En el caso del poli-NiPTR sobre la superficie de Au (Figura 35.C), es posible observar un comportamiento totalmente diferente. En primer lugar, la banda asociada con el estiramiento simétrico del grupo nitro, no aparece, y la banda del estiramiento asimétrico se corre a menor frecuencia ($\nu_a = 1496 \text{ cm}^{-1}$). De acuerdo a las caracterizaciones de los recubrimientos poliméricos ya descritas, dicho comportamiento surge como consecuencia del proceso de electropolimerización, donde el grupo nitro está involucrado [48]. Otros cambios observados, son el corrimiento hacia mayor frecuencia, de la banda en 1595 cm^{-1} (espectro A) a 1605 cm^{-1} . Las bandas en 1566 y 1605 cm^{-1} muestran un notorio incremento en la intensidad Raman, ya que la estructura del polímero se hace más rígida en la zona de los puentes generados entre las piridinas y los complejos de Ru (II) coordinados [201].

Finalmente, en la Figura 34.C, no se observan las bandas adjudicadas al contraión de PF_6^- , lo cual indica que debido a la formación del polímero los contraiones se desplazan de la superficie de Au. Por otra parte, se observa una disminución general en la intensidad, de las bandas examinadas entre el rango de los $200\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$, lo que está asociado con el cambio de simetría, proporcionada por la conformación del polímero, situación que también refleja el menor número de señales observada en comparación con los espectros del monómero.

3.7 Estudio de la reacción electrocatalítica de reducción de CO₂

3.7.1 Perfiles Voltamétricos

La reducción de CO₂ se estudió mediante VC, con el objetivo de identificar en que valor de potencial se presenta la reducción de esta especie, y verificar si con el uso de los EM con las poli-PTR, existe un efecto catalítico frente al proceso redox en cuestión.

En la Figura 36 se presentan los perfiles voltamétricos obtenidos para los EM con las poli-PTR frente a la reducción de CO₂, en una solución de NaClO₄ 0,1 M (pH 5,9), desde 0,25 a -1,00 V. En la Figura mencionada, se exhiben líneas de color negro, que corresponden al perfil voltamétrico del electrodo de CV desnudo, en ausencia de CO₂, y en color rojo en presencia CO₂. Como se observa, no existe ninguna diferencia entre ambas voltametrías, lo cual nos indica que en la zona de potencial seleccionado, el electrodo de CV desnudo no reduce a la especie bajo estudio. Las líneas de color verde, muestran el comportamiento de los EM con las poli-PTR en ausencia de CO₂, y en color azul en presencia de CO₂. Se puede observar en las voltametrías en línea azul, que para el caso de los EM con poli-NiPTR y poli-ZnPTR, a partir de aproximadamente -0,85 V, hay una ligera disminución en corriente, lo cual sugiere que existe actividad catalítica frente a la reducción de dióxido de carbono, proceso no exhibido en el caso del EM con poli-H₂PTR. Sin embargo, la disminución en corriente no es un efecto catalítico notorio, lo cual está en concordancia con lo reportado sobre el potencial de reducción de CO₂, el cual bordea los -1,20 V [55-57].

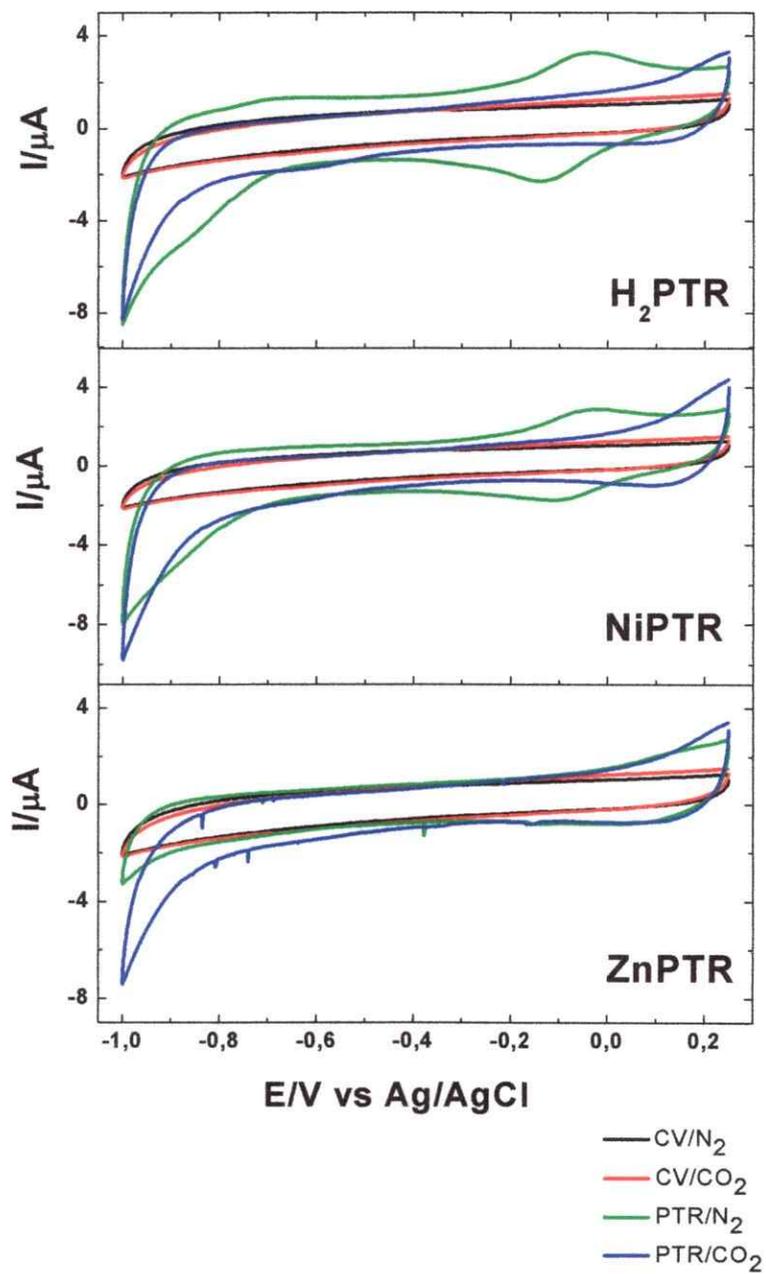


Figura 36. Perfiles voltamétricos de los EM/poli-PTR en NaClO_4 0,1 M/ CO_2 , de 0,25 a -1,00 V, a 100 mV/s.

Algo curioso que se puede destacar de la Figura 36, es que en ausencia de CO_2 , con el EM/poli-PTR (línea verde), aparece un proceso redox cuasi-reversible, en aproximadamente 0 V, el cual también fue observado en los perfiles de los films poliméricos en solución acuosa (ver Figura 31). Este es un proceso redox asociado con una transferencia electrónica del sistema aromático de los ligandos, y llama la atención que cuando el perfil voltamétrico del CV modificado es realizado en presencia de CO_2 (línea azul), dicho proceso desaparece. Se encuentra descrito en literatura [190] que complejos poliméricos que contienen fenantrolinas, pueden sufrir el proceso redox descrito, producido por el carácter hidrofílico de estos fragmentos aromáticos. Entonces, la desaparición de este proceso podría ser explicada en término de una inhibición, producto de un micromedioambiente (o hidrofobicidad local) aportada por la presencia de la molécula de dióxido de carbono.

Por otra parte, como ya fue mencionado, las investigaciones realizadas para la reducción de CO_2 , indican que dicho proceso toma lugar en aproximadamente -1,20 V, por lo tanto, tomando en consideración este antecedente, se realizaron perfiles voltamétricos extendiendo el rango del potencial negativo aplicado, para corroborar el efecto catalítico de los EM con poli-PTR. Esto se presenta en la siguiente figura.

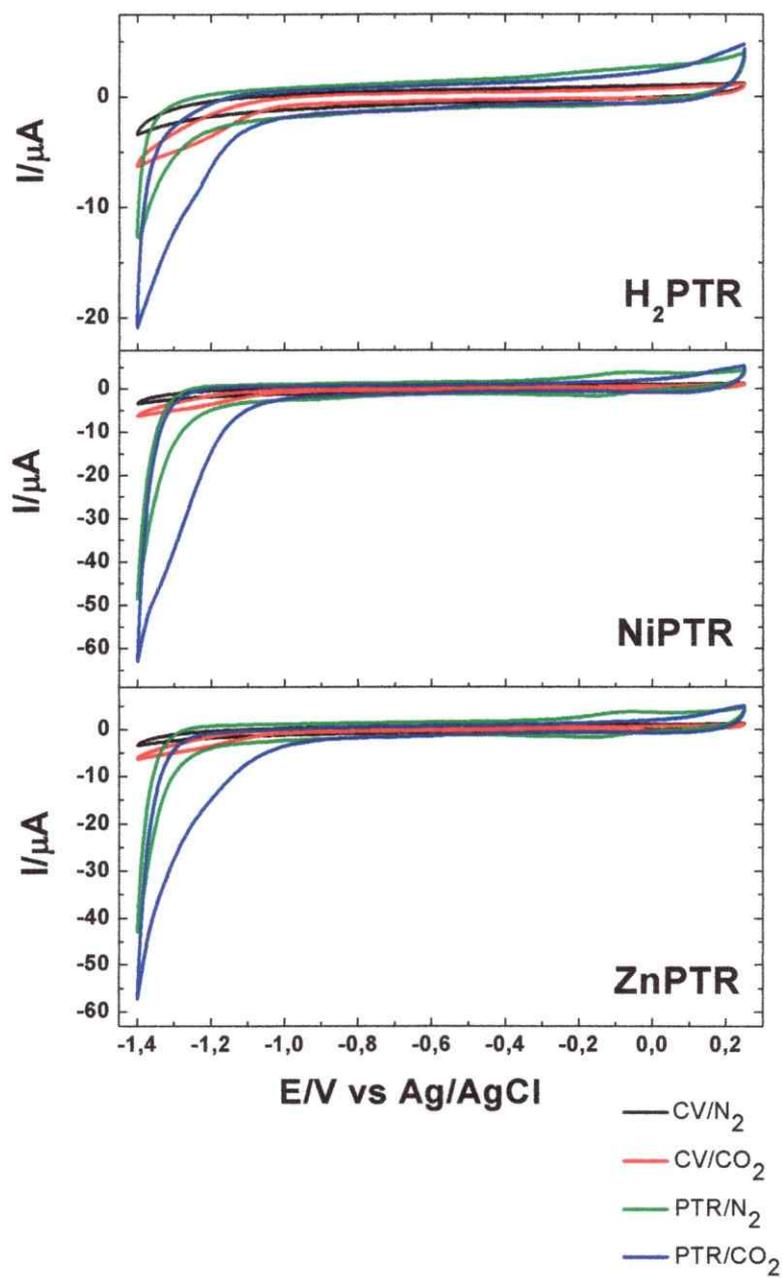


Figura 37. Perfiles voltamétricos de los EM/poli-PTR en NaClO_4 0,1 M/CO₂, de 0,25 a -1,40 V, a 100 mV/s.

En la Figura 37, se observa que en el perfil voltamétrico del CV desnudo, en presencia de CO_2 (línea roja), comienza el proceso de reducción de la especie en estudio a $-1,05$ V, lo cual se evidencia al comparar con el perfil voltamétrico del CV en ausencia de CO_2 (línea negra). Para los EM con poli-PTR, se verifica que existe actividad catalítica frente a la reducción de dióxido de carbono, ya que existe un desplazamiento del valor del potencial cuando comienza el proceso de reducción de CO_2 , en comparación con la actividad catalítica del CV desnudo. El potencial en el cual ocurre la catálisis, es dependiente de la naturaleza del centro metálico, para los EM con los polímeros de H_2PTR , NiPTR y ZnPTR los potenciales son: $-0,93$, $-0,87$ y $-0,81$ V, respectivamente.

Por otra parte, los máximos de corriente alcanzados por los EM/poli-PTR, son superiores con las MPTR en comparación con la H_2PTR . Esta situación permite inferir de manera preliminar, que usando metalo porfirinas, la actividad catalítica frente a la reducción del dióxido de carbono es superior, lo cual podría ser explicado por la interacción que tiene el centro metálico con el analito, formando un aducto transitorio que permita la transferencia de electrones, promoviendo en primera instancia la generación de un anión radical CO_2^- , para subsecuentemente, seguir reacciones de reducción que permitan obtener otros compuestos que involucren la transferencia de más electrones [55-57].

Cabe destacar, que la situación observada en la Figura 36, de la desaparición del proceso redox del sistema aromático de los ligandos 5- NO_2 -fen en 0 V, en presencia de CO_2 , también se presenta en estos perfiles.

3.7.2 Curvas de Polarización

Mediante voltametría de barrido lineal, se estudió el comportamiento voltamétrico de los EM con la poli-PTR, con el objetivo de obtener mayor información sobre el proceso de reducción de CO_2 . Usando esta técnica, se logra una condición de pseudo estado estacionario, en donde se obtienen ondas I vs E que reflejan los procesos redox que ocurren en la interfase electrodo-solución con mayor claridad, debido a el uso de bajas velocidades [102].

Las curvas de polarización obtenidas para los EM con las poli-PTR frente a la reducción de CO_2 , en una solución de NaClO_4 0,1 M (pH 5,9), desde 0,25 a -1,00 V se presentan en la Figura 38. Las líneas de color negro, corresponden a las curvas de polarización del electrodo de CV desnudo, en ausencia de CO_2 , y en color rojo en presencia CO_2 . Como se observa, al igual que para el caso de los perfiles voltamétricos (ver Figura 36), no hay diferencia entre ambas curvas, es decir, no hay actividad catalítica del CV desnudo frente a la reducción de CO_2 , en el rango de potencial estudiado. Las líneas de color verde, son las curvas de polarización de los EM con las poli-PTR en ausencia de CO_2 , y en color azul en presencia de CO_2 . En las curvas de polarización de los EM/poli-PTR en ausencia de CO_2 , se puede observar que el comportamiento difiere para los tres film poliméricos, sin embargo, dicha situación no parece afectar el comportamiento de los EM/poli-PTR en presencia de CO_2 , ya que se puede observar que en los tres casos se exhibe actividad catalítica frente a la reducción de CO_2 , reflejado en el aumento de la corriente a partir de -0,85 V aproximadamente.

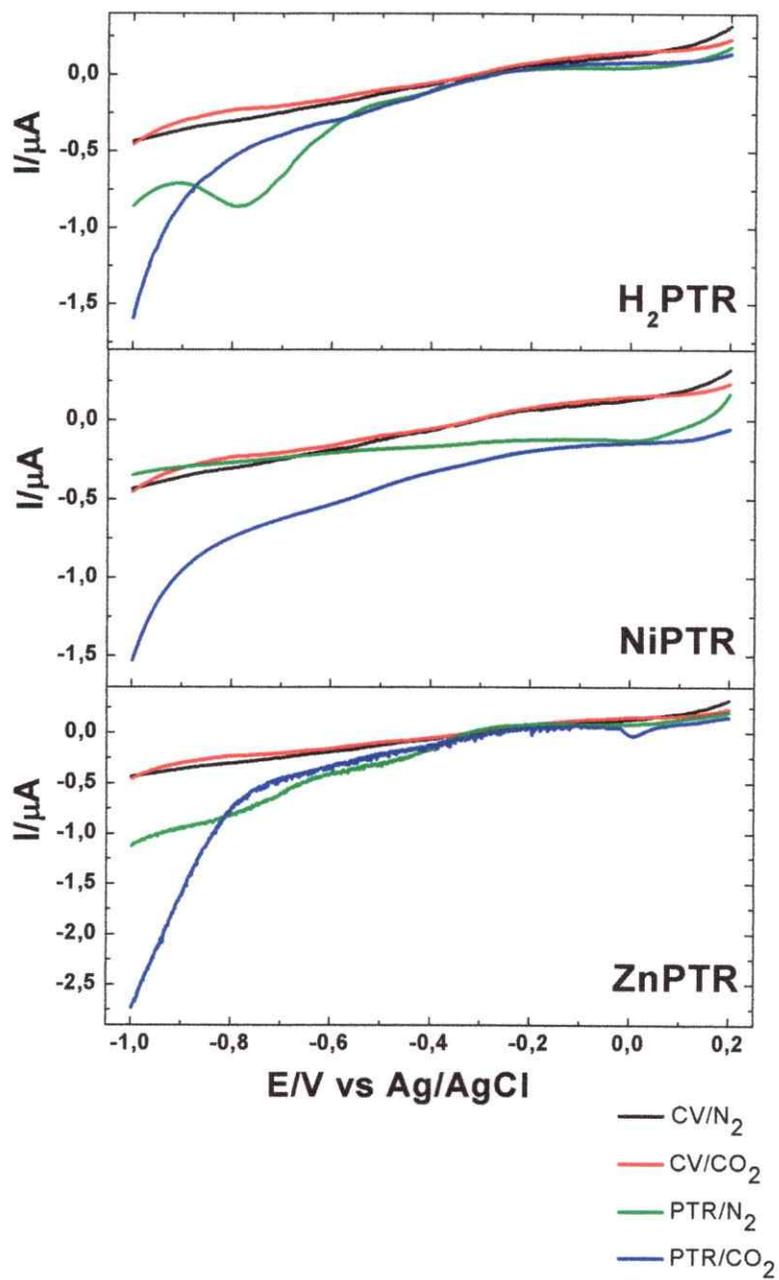


Figura 38. Curvas de polarización de los EM con las poli-PTR, NaClO₄ 0,1 M/CO₂, de 0,25 a -1,00 V, a 5 mV/s.

En la Figura 39, las curvas de polarización presentadas, abarcan un rango entre los 0,25 y -1,40 V, con el fin de estudiar el comportamiento de los EM/polí-PTR frente a la reducción de CO_2 , hacia potenciales más negativos. Por otra parte, para identificar si el proceso de reducción de CO_2 no envenena la superficie catalizadora, luego de medir las curvas de polarización de los EM con las poli-PTR en presencia de CO_2 , se realizó inmediatamente después, la misma experiencia pero en presencia de O_2 .

En la Figura mencionada, el proceso de reducción de CO_2 con el CV desnudo comienza en los -1,03 V y para los EM/polí-PTR en valores de potencial menores (poli- H_2 PTR = -0,90 V, poli-NiPTR = -0,87 V y para poli-ZnPTR = -0,80 V). Los desplazamiento de potencial que presentan las curvas de polarización de los EM, en comparación con el CV desnudo, indican la actividad electrocatalítica que presentan los recubrimientos poliméricos frente a la reducción de CO_2 .

Las curvas de polarización en presencia de O_2 (líneas rosadas), en los tres EM con las poli-PTR muestran un evidente proceso redox a partir de -0,20 V, el cual claramente está relacionado con la reducción de oxígeno. La función que cumplen estos experimentos, es demostrar que el catalizador poli-PTR frente a la reducción de CO_2 no se envenena, es decir, logra interactuar con la molécula de dióxido de carbono, procura la transferencia electrónica para reducirla, y posteriormente, se recupera en su forma original para ser nuevamente utilizado. Por lo tanto, el comportamiento obtenido en presencia de O_2 , permite inferir que no existe formación de algún tipo de complejo estable entre el la superficie catalizadora y el CO_2 , evidenciado por la capacidad que tienen los EM, para posteriormente reducir el O_2 .

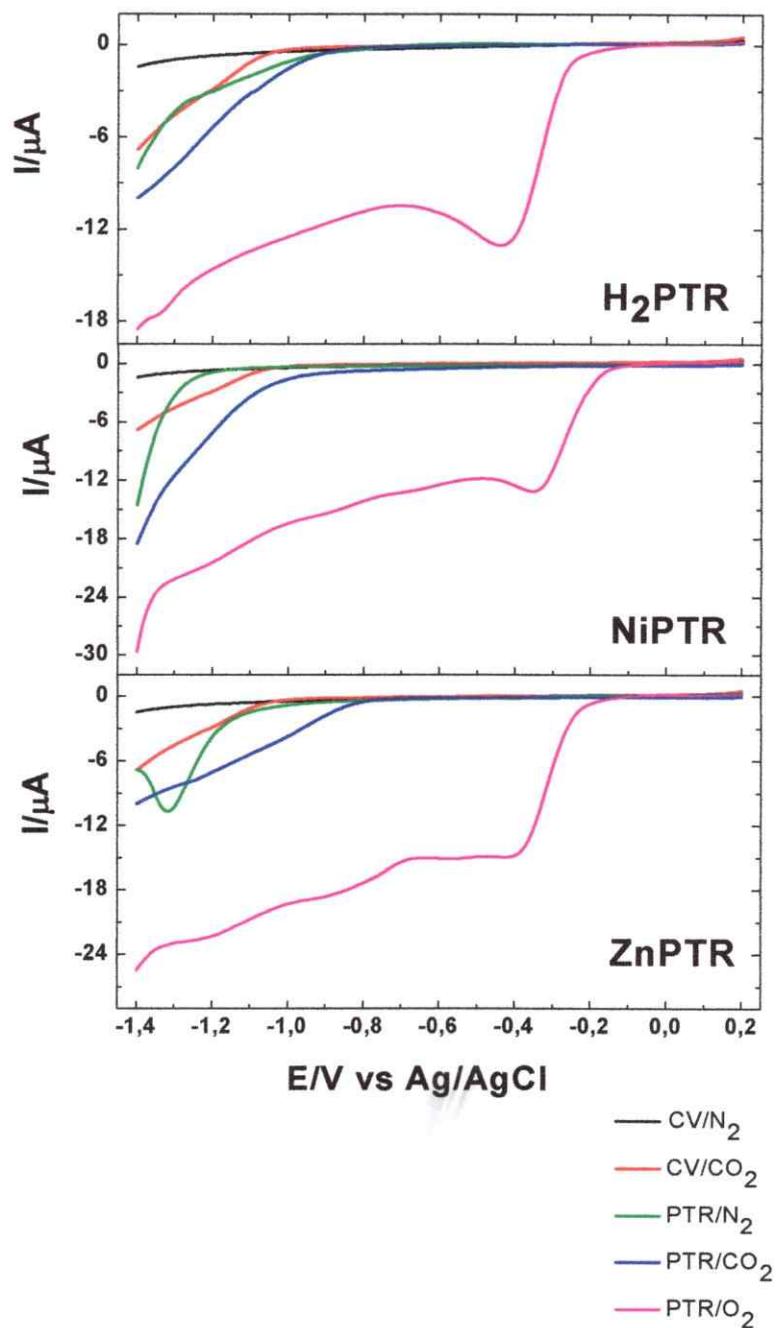


Figura 39. Curvas de polarización de los EM/poli-PTR, NaClO_4 0,1 M/ CO_2 , de 0,25 a -1,40 V, a 5 mV/s.

Los resultados presentados, demuestran que las PTR son electrocatalíticamente activas frente a la reducción de CO₂, por consiguiente, se recolectaron los productos de reducción, mediante experimento de electrólisis a potencial controlado, para determinar que tipos de productos se obtienen y en que cantidad, lo cual se describe en la siguiente sección.

3.7.3 Determinación de los productos de reducción de CO₂

Antes de proceder con los experimentos de electrólisis a potencial controlado, se investigó acerca de los productos de reducción de CO₂, y cuales de ellos pueden ser determinados tanto cualitativamente como cuantitativamente, en consideración del equipamiento a disposición. En este contexto, se decidió determinar ácido fórmico y formaldehído. Estos productos se obtienen por la transferencia de 2 y 4 electrones, respectivamente, de acuerdo a las ecuaciones 2 y 3 (ya exhibidas en el punto 1.2.1), que se presentan a continuación:



Para determinar estos productos de reducción, se fabricaron curvas de calibración (protocolos descritos en la secciones 2.13.1 y 2.13.2) a partir de estándares de los productos mencionados, utilizando soluciones de diferentes concentraciones entre un rango de 0,5-5,0 mg/L. Con el espectro UV-Vis de cada una de estas soluciones, se obtuvieron las curvas de calibración que se presentan a continuación, de acuerdo al valor de absorbancia registrado en 575 nm.

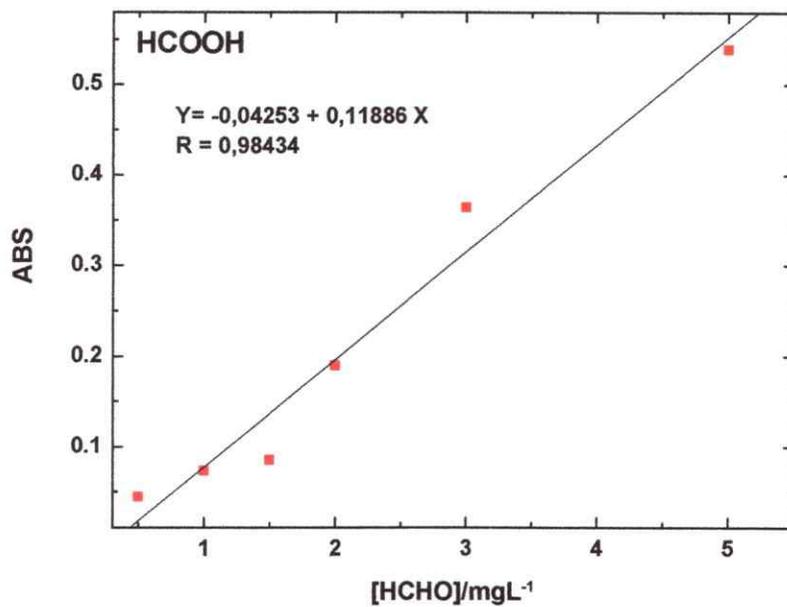


Figura 40. Curva de calibración de HCOOH.

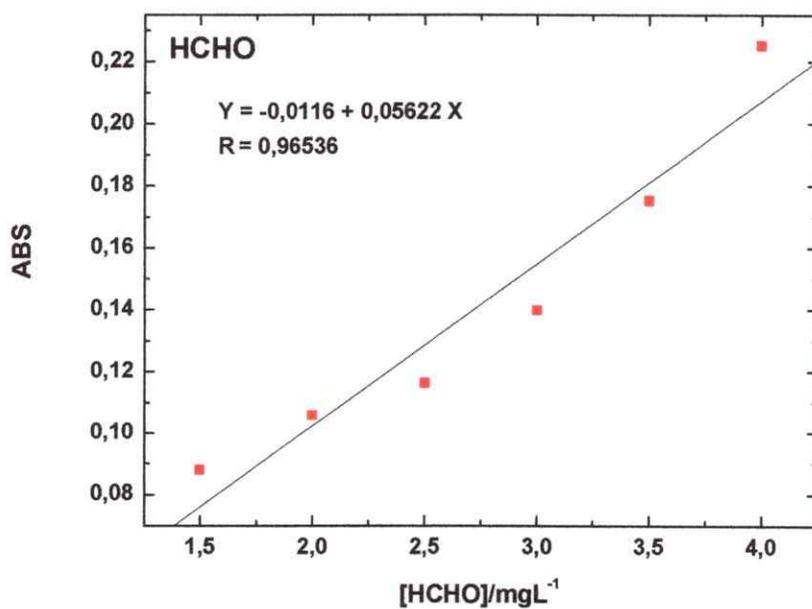


Figura 41. Curva de calibración de HCHO.

En las Figuras 40 y 41, se puede observar que las ecuaciones de la recta, realizadas para cada producto a determinar, presentan coeficientes de correlación cercanos a 1, lo que indica una correlación positiva, y por ende, curvas de calibraciones apropiadas para determinar los productos en muestras reales, en un apropiado rango de concentraciones [201].

3.7.4 Electrólisis a potencial controlado

Se realizaron electrólisis a potencial controlado, usando un electrodo de CV desnudo y también los EM/poli-PTR. El potencial escogido (-1,00 V), se decidió de acuerdo a los resultados analizados para los perfiles voltamétricos y curvas de calibración. Como se describió en las secciones anteriores, en aproximadamente -0,85 V, los EM/poli-PTR comienzan a tener actividad electrocatalítica frente a la reducción de CO₂, por lo tanto, considerando un desplazamiento de 100 mV con respecto del potencial al cual se registra el inicio del proceso redox, se optó por -1,00 V.

En la siguiente tabla se presentan las concentraciones obtenidas en las muestras de electrólisis, para cada producto determinado, de acuerdo al tipo de catalizador utilizado.

Tabla 15. Valores de concentración en mM, de los productos obtenidos en la reducción de CO₂, a -1,00 V, para los distintos catalizadores estudiados.

Producto	Catalizador			
	CV	H ₂ PTR	NiPTR	ZnPTR
HCOOH/mM	0,03	0,39	---	---
HCHO/mM	0,28	0,19	0,31	0,34

En la tabla 15 se puede observar que la mayor concentración de ácido fórmico es alcanzada con el EM con la poli-H₂PTR. Con respecto al formaldehído, las concentraciones obtenidas con los cuatro catalizadores son bastante similares, siendo la mayor concentración alcanzada con el catalizador de poli-ZnPTR.

De los resultados expuestos en la tabla 15, llama la atención que con el electrodo de CV desnudo es posible obtener productos de reducción, ya que solo se cuenta con una superficie electródica que presenta propiedades de adsorción, donde el principal producto de formación debería ser H₂ [203]. Para el caso del ácido fórmico, la cantidad obtenida es bastante inferior en comparación con la concentración alcanzada con el EM/poli-H₂PTR, pero la concentración de formaldehído es comparable con las obtenidas con los EM/poli-PTR. De acuerdo a la información encontrada en literatura, estudios de reducción electroquímica de CO₂ con electrodos de CV, muestran que modificando estas superficies mediante aplicación de pulso diferencial, se encontraron productos como monóxido de carbono y metanol [204]. Este antecedente, permite avalar los productos obtenidos en las electrólisis realizadas con el electrodo de CV desnudo, lo cual deja una posibilidad de discusión acerca de la pobreza catalítica atribuida a esta superficie.

En cuanto a los catalizadores con centro metálico, se destaca que no existe formación de ácido fórmico, lo que indicaría la capacidad que tienen estos catalizadores para promover especies más reducidas. Este tipo de comportamiento también se ha obtenido para un estudio de reducción de CO₂, en condiciones muy similares a las ocupadas en esta Tesis (solución de NaClO₄, electrodo de CV, potencial entre -1,01 a -1,10 V), donde se usaron EM con films poliméricos de complejos de vinilinterpiridinas con Co, Cr y Fe, y de igual manera solo se obtuvo formaldehído como producto [162].

Por otra parte, se determinó el número de moles de producto, formado por mol de catalizador, por unidad de tiempo por área, lo cual es conocido como Turnover Frequency (TOF), utilizando las siguientes ecuaciones:

$$(1) \quad \text{TOF} = \frac{\text{moles de producto}}{\text{moles de catalizador} \times t \times A}$$

Donde "t" = Tiempo de duración de las electrólisis, 21600 segundos en todas las experiencias y "A" = área del electrodo, 0,19 cm².

$$(2) \quad \text{moles de catalizador } (\Gamma) = Q / (n \times F \times A)$$

Donde: "Q" = Carga de la cupla redox de Ru (III)/Ru (II),
"n" = Número de electrones y "F" = Constante de Faraday (96500 C/mol).

De acuerdo a los valores obtenidos, se elaboró la tabla 16, donde se resumen los resultados, con el fin de identificar cual de los catalizadores genera mayor número de moles de producto, a partir de los moles obtenidos por los recubrimientos.

Tabla 16. Valores de TOF en s⁻¹, de los productos obtenidos en la reducción de CO₂, a -1,00 V, para los distintos catalizadores estudiados.

Catalizador	Q/C (10 ⁻³)	F/mol cm ⁻² (10 ⁻¹⁰)	TOF _{HCOOH} (s ⁻¹)	TOF _{HCHO} (s ⁻¹)
H ₂ PTR	1,441	1,901	9,58	4,81
NiPTR	7,251	9,567	---	1,51
ZnPTR	1,437	1,896	---	8,42

En la tabla 16, se destacan los máximos valores de TOF alcanzados. Si bien el ácido fórmico solo se obtuvo con el EM/poli-H₂PTR, el valor de TOF dado es comparable con el máximo obtenido para el caso del formaldehído, reflejando la selectividad que este catalizador presenta hacia la formación de HCOOH.

En cuanto a la producción de formaldehído, el catalizador más efectivo corresponde al poli-ZnPTR, puesto que presenta un valor superior de TOF. Dicha situación es particular, si se considera que el mayor número de moles de catalizador en la superficie del electrodo, se obtuvo con el poli-NiPTR, por lo tanto, no existe una relación directa entre moles de catalizador con los moles de HCHO generados.

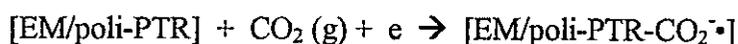
Se sabe que reducción de CO₂ se promueve de manera más efectiva, cuando el centro metálico de un catalizador logra formar un aducto con la molécula, dando paso a un estado de oxidación M⁺¹, situación más probable para el caso del catalizador de Ni que el de Zn (por ser de capa cerrada), sin embargo, existen estudios que utilizan meso-tetrafenilporfirinas de Zn para promover de manera efectiva la reducción de CO₂ con electrodos de difusión de gas [205]. En este trabajo se observó que a medida que

aumenta la concentración de dióxido de carbon, causada por el incremento de la presión de este gas, se incrementa la actividad de electroreducción de CO₂.

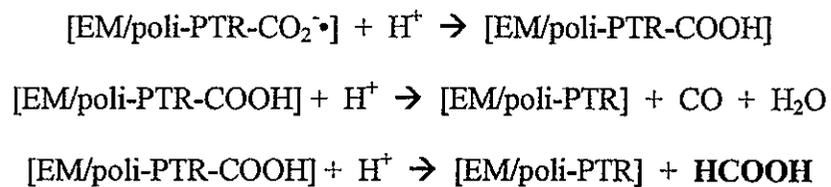
Finalmente, de los resultados obtenidos, se puede inferir que algún tipo de geometría particular de la PTR permite la fijación de la molécula de CO₂, y se ha informado que las porfirinas que contienen Zn en el interior del anillo, prefieren adoptar una geometría de pirámide cuadrada lo cual promueve la coordinación de un quinto ligando [141], razón que eventualmente puede explicar la efectividad del catalizador de poli-ZnPTR hacia la formación de HCHO.

Sobre la base de la información que existe acerca de las vías de reducción de CO₂, a continuación se plantean las posibles etapas involucradas en el proceso redox de la molécula en estudio:

Etapla 1. Para que la reacción de reducción tome lugar, necesariamente el primer paso requiere de la adsorción de CO₂ en la superficie del EM/poli-PTR, para ser reducido a un anión radical, como se representa en la siguiente reacción:



Etapla 2. Luego se produce un intermediario favorable, que permite la formación de monóxido de carbono y de ácido fórmico, como algunos de los productos reacción. En el caso de los EM/poli-PTR, solo se identificó ácido fórmico como producto, por ende, ese es el que se destaca.



Etapa 3. Posteriormente, la superficie del EM/poli-PTR puede reaccionar con el ácido fórmico generado, dando:



Etapa 4. Finalmente, la interacción que se pueda dar entre el EM/poli-PTR con la especie $[\text{EM/poli-PTR}]\text{-COH}$ formada, darían formaldehído como producto:



3.8 Estudio de la reacción electrocatalítica de reducción de NO_2^-

3.8.1 Perfiles Voltamétricos

En la Figura 42 se presentan los perfiles voltamétricos obtenidos para PTR frente a la reducción de NO_2^- , en una solución de NaClO_4 0,1 M (pH 5,9), desde 0,25 a -1,00 V.

De manera similar a la simbología utilizada en los perfiles voltamétricos registrados frente a la reducción de CO_2 , las líneas de color negro, corresponden al perfil voltamétrico del electrodo de CV desnudo, en ausencia de NO_2^- (solo con electrolito soporte, NaClO_4), y en color rojo en presencia NO_2^- . Como se observa, no existe ninguna diferencia entre ambas voltametrías, por ende, el electrodo de CV no reduce a la especie en estudio en el rango de potencial abarcado. Las líneas de color verde, muestran el comportamiento de los EM/poli-PTR en ausencia de NO_2^- , y en color azul en presencia de NO_2^- . Tanto en las voltametría con línea azul y verde, se observa que para los tres EM/poli-PTR evaluados, comienza una descarga de corriente en -0,70 V, por lo tanto, en primera instancia no se puede aseverar que estos EM presentan actividad electrocatalítica frente a la reducción de nitrito. Sin embargo, el incremento en la corriente, observado para los tres EM/poli-PTR en los perfiles voltamétricos en presencia de NO_2^- , en comparación con los perfiles registrados solo con electrolito soporte, podría dar cuenta de un efecto catalítico de la especie que se está analizando.

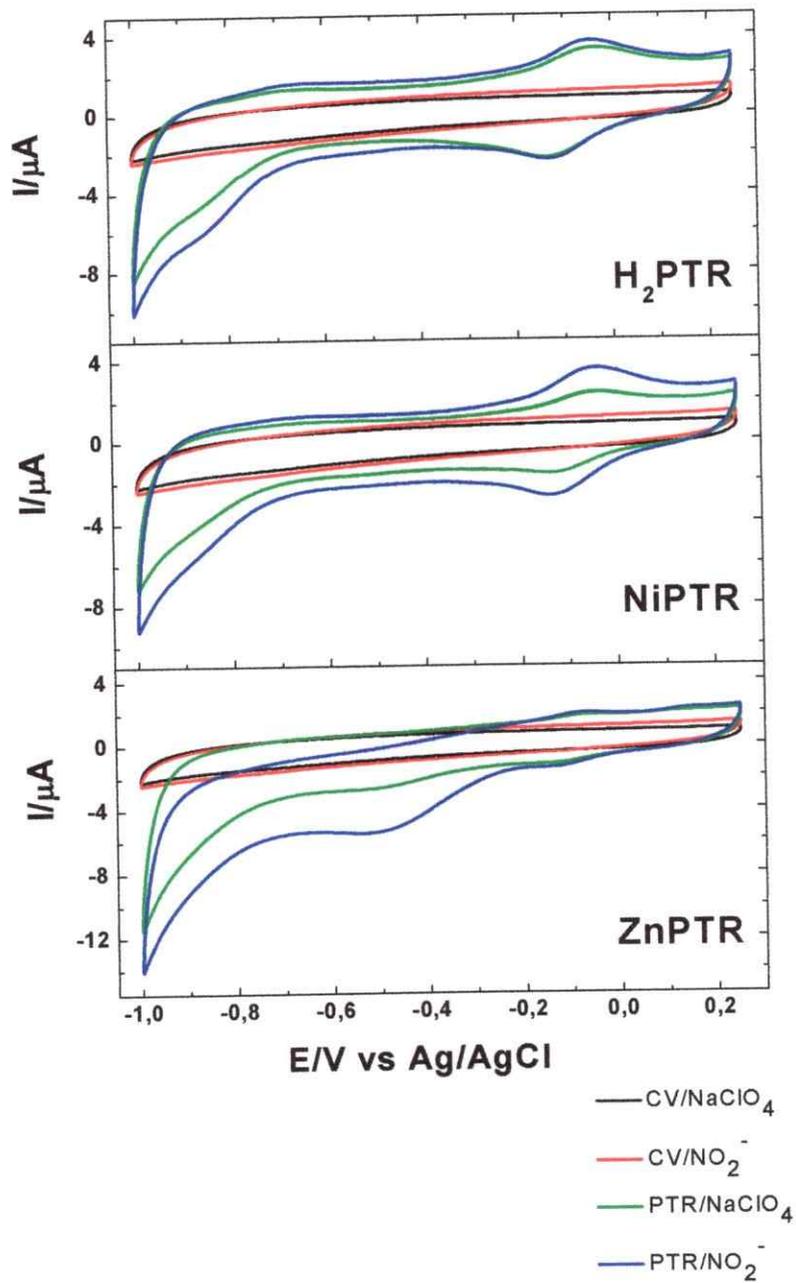


Figura 42. Perfiles voltamétricos de los EM/poli-PTR en 0,01 M NaNO₂/0,1 M NaClO₄/Ar, de 0,25 a -1,00 V, a 100 mV/s.

Como se comentó en Capítulo 1 (sección 1.2.2), la reducción de nitrito en medio alcalino o neutro, se ve favorecida en comparación con la reducción cuando es llevada a cabo en medio ácido, puesto que en dicho valor de pH, el ión nitrito se descompone en diferentes especies [66, 67].

Con el fin de escoger un medio adecuado para llevar a cabo la reacción electrocatalítica de la especie analizada, se registró la respuesta del EM/poli-NiPTR en una solución de NaHCO_3 0,1 M (pH 8,0). En la Figura 43 se comprueba que la actividad catalítica frente a la reducción de nitrito es deficiente a pH alcalino, en contraste con lo observado a pH 5,9, por cual se decidió realizar el estudio de reducción de NO_2^- en NaClO_4 0,1 M.

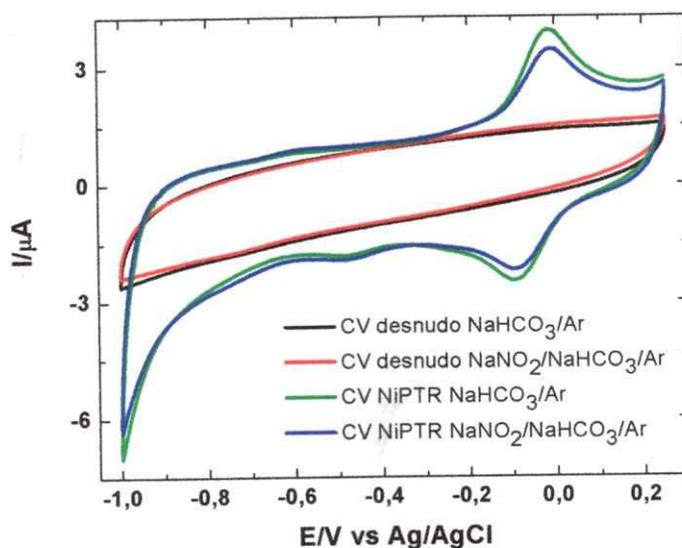


Figura 43. Perfil voltamétrico del EM/poli-NiPTR en 0,01 M NaNO_2 /0,1 M NaHCO_3 /Ar, de 0,25 a -1,00 V, a 100 mV/s.

Para verificar si existe actividad catalítica frente a la reducción de nitrito hacia valores de potencial más negativo, se registraron los perfiles voltamétricos de los EM/poli-PTR hasta un límite de -1,40 V, como se muestra en la Figura 44. En los perfiles voltamétricos del CV desnudo, en ausencia y presencia de nitrito, no se observan mayores diferencias, por lo tanto, el CV no presenta actividad catalítica frente a la reducción de NO_2^- . Para los EM con poli- H_2 PTR y poli-NiPTR, se observa una descarga de corriente a partir de los -0,70 V, tanto en línea verde y azul. En cuanto a los máximos de corriente alcanzados, los perfiles voltamétricos en presencia de nitrito muestran un incremento, en comparación con los perfiles en ausencia del ión. En base a esta observación, se verifica que estas superficies electródicas presentan actividad catalítica frente a la reducción NO_2^- . Para el caso del EM/poli-ZnPTR, se observa una descarga de corriente a partir de los -0,30 V (línea azul), que no se observa en línea verde, situación también observada en la Figura 42 para el mismo electrodo. Este hecho indica que este recubrimiento actúa como catalizador frente a la reducción de nitrito. Con respecto al valor de corriente alcanzado, se observa que es superior en ausencia del ión.

Cabe destacar, que tanto en la Figura 42 y 44, con mayor claridad para los EM/PTR libre y de Ni, se observa que el proceso redox del sistema aromático de los ligandos 5- NO_2 -fen en 0 V, permanece en ausencia y presencia de la especie que se reduce, situación contraria a lo observado en caso de la reducción del dióxido de carbono. En concordancia con explicación preliminar dada en la sección 3.7.1, se podría inferir que el proceso de reducción de nitrito, no proporciona un medio de hidrofobicidad que inhiba el proceso en cuestión.

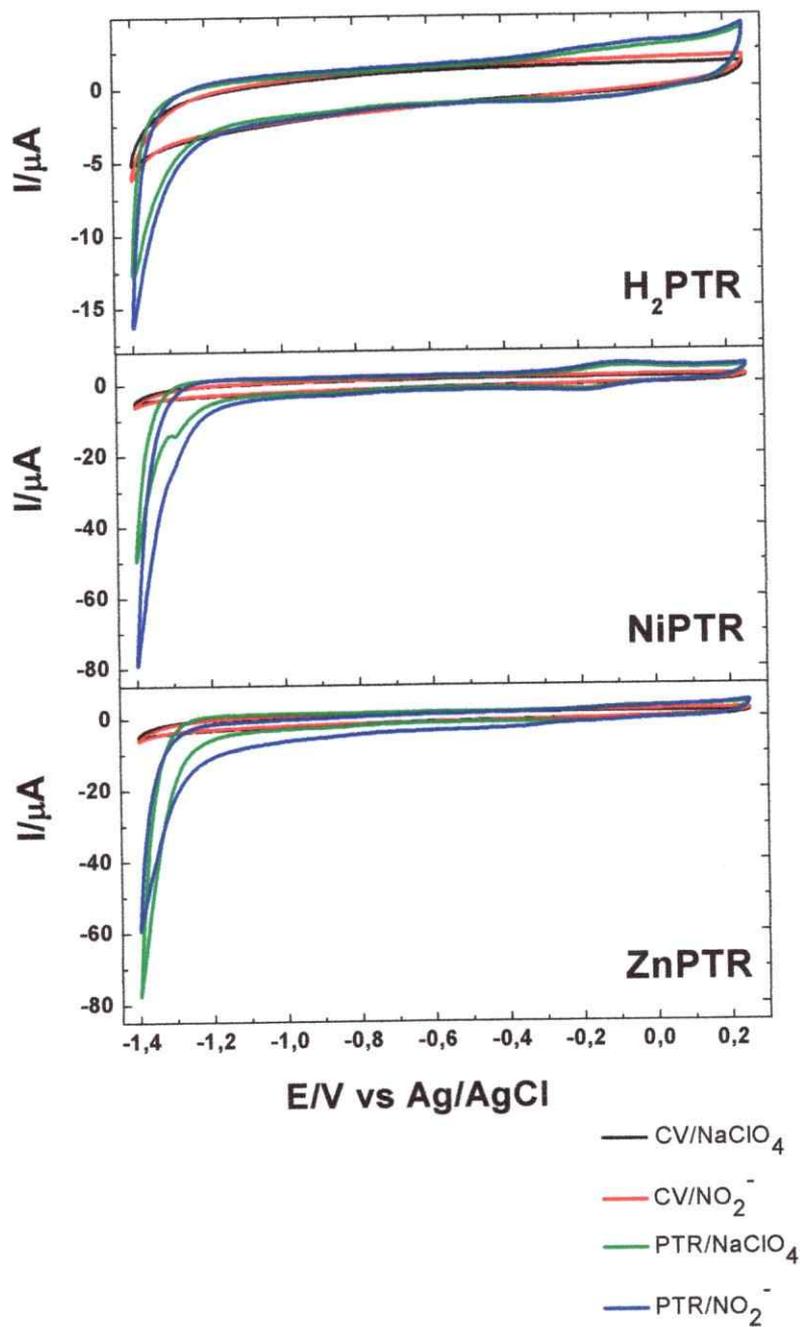
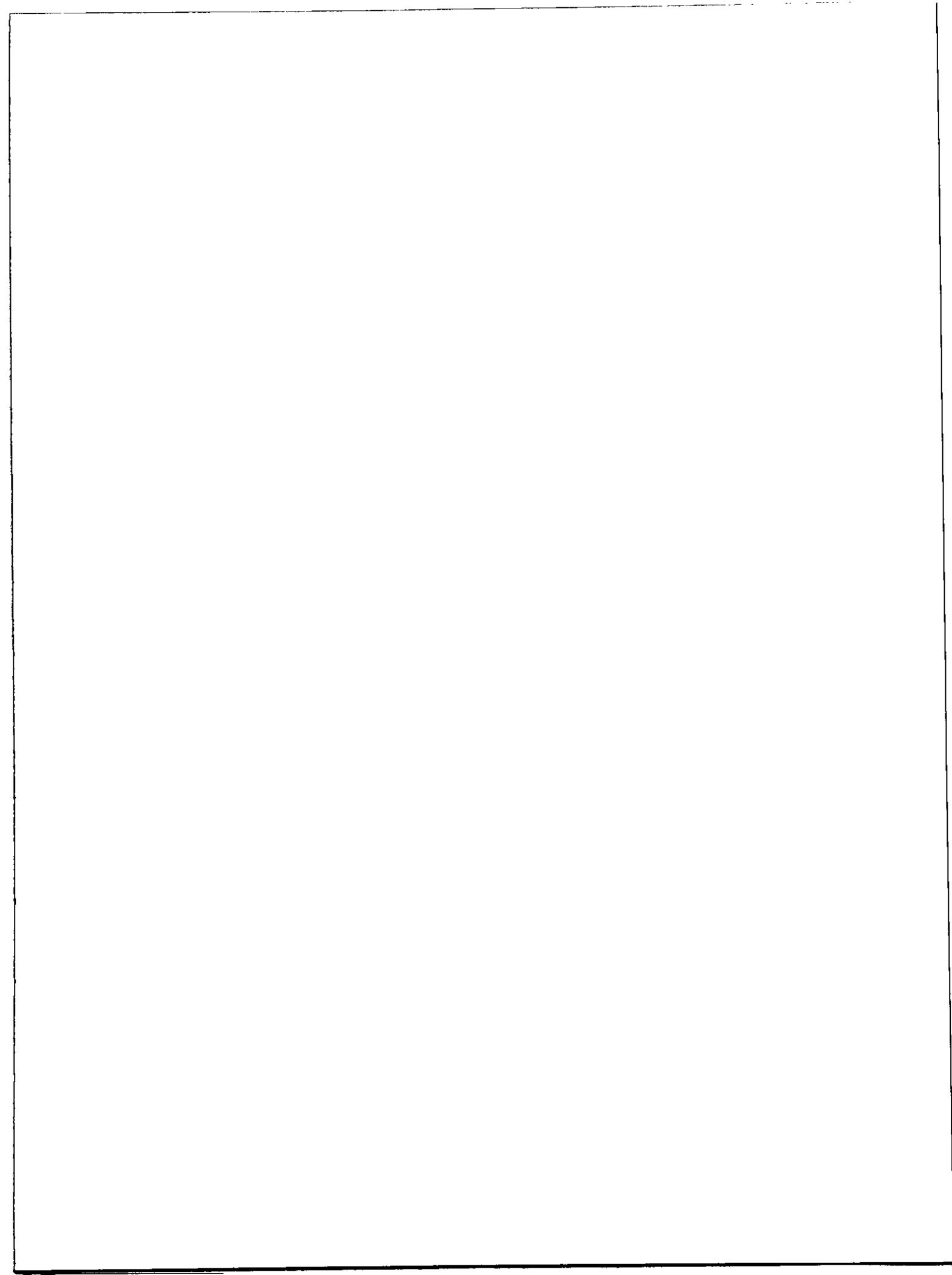


Figura 44. Perfiles voltamétricos de los EM/poli-PTR en 0,01 M NaNO₂/0,1 M NaClO₄/Ar, de 0,25 a -1,40 V, a 100 mV/s.



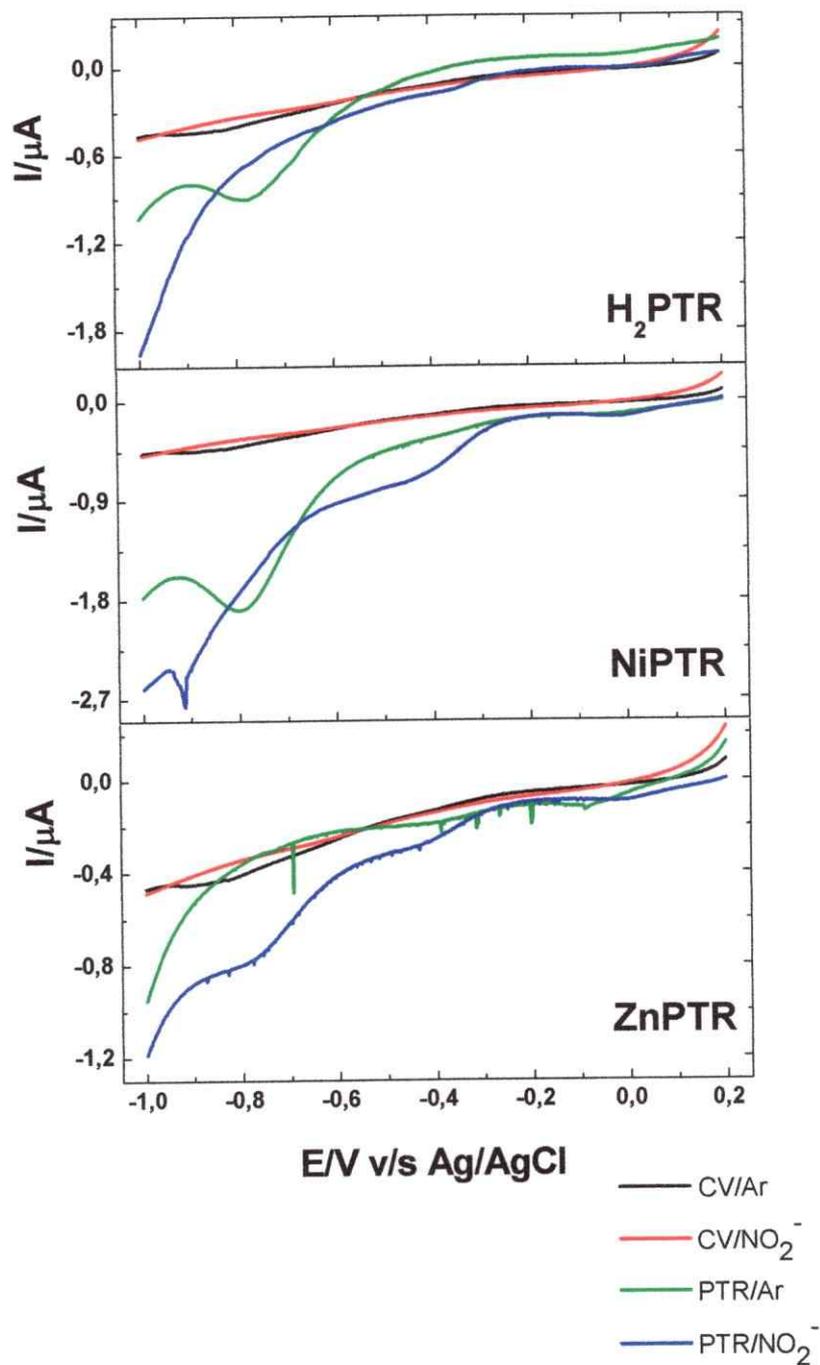


Figura 45. Curvas de polarización de los EM/poli-PTR, 0,01 M NaNO₂/0,1 M NaClO₄/Ar, de 0,25 a -1,00 V, a 5 mV/s.

Para observar con detalle que sucede con la reducción de nitrito hacia valores de potencial más negativo, se registraron curvas de polarización entre 0,25 a -1,40 V, las cuales se presentan en la Figura 46. De igual manera que las curvas de polarización realizadas para el estudio de la reducción de CO₂, luego de medir las curvas de polarización de los EM con poli-PTR en presencia de nitrito, se realizó inmediatamente después, la misma experiencia pero en presencia de O₂.

En la Figura mencionada se observa que el electrodo de CV desnudo en presencia de nitrito presenta una pequeña descarga en corriente a partir de -1,30 V, lo cual refleja una leve actividad catalítica que esta superficie electródica tiene frente a la especie en estudio. Para el caso de los EM/poli-PTR, se presentan también los procesos observados anteriormente en -0,40 y -0,80 V y descargas de corriente aproximadamente a partir de -0,60 V. Con respecto a los máximos en corriente alcanzados, el EM/poli-ZnPTR presenta la mayor respuesta.

Para las curvas realizadas en presencia de O₂, los tres catalizadores presentan un proceso en -0,20 V, de reducción de oxígeno, por lo tanto, al igual que en caso de la reducción de CO₂, el electrodo no sufre envenenamiento.

Finalmente, tanto con los resultados obtenidos por VC, como con los obtenidos mediante LSV, se demuestra que el EM/poli-H₂PTR tiene, al igual que los EM/poli-MPTR, actividad catalítica frente a la reducción de nitrito. Esta situación nos indica, de manera preliminar, que la reducción de nitrito no se realizaría a través del traspaso de electrones proporcionados por el metal central, como se ha descrito en otros mecanismos [76], si no que, probablemente, la transferencia electrónica toma lugar por medio de los átomos de Ru, o bien en algún sector del anillo porfirínico.

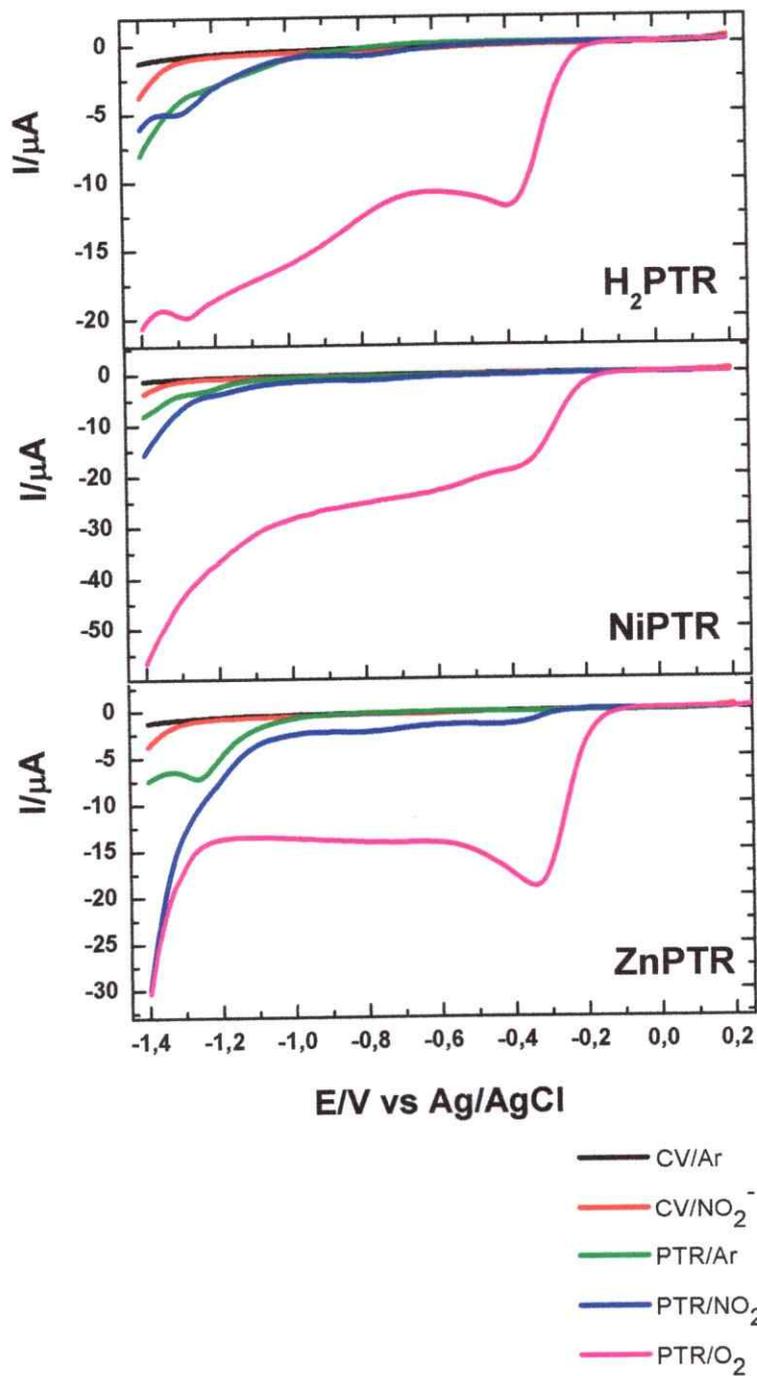
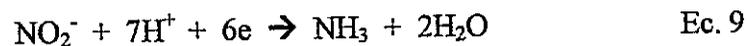


Figura 46. Curvas de polarización de los EM/poli-PTR, 0,01 M NaNO₂/0,1 M NaClO₄/Ar, de 0,25 a -1,40 V, a 5 mV/s.

3.8.3 Determinación de los productos de reducción de NO_2^-

Los productos de reducción de NO_2^- determinados fueron hidroxilamina, hidracina y amoníaco, correspondiendo a la transferencia de 4, 5, y 6 electrones, respectivamente, según las ecuaciones 7-9, que se presentan a continuación:



La concentración en la cual se encuentran estos productos, se determinó usando las curvas de calibración construidas de acuerdo a lo explicado en el Capítulo 2, dichas curvas se presentan a continuación:

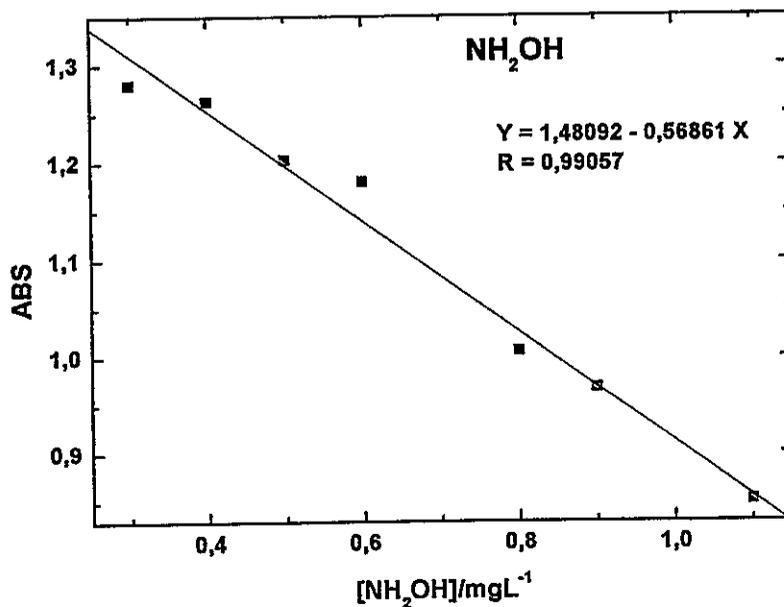


Figura 47. Curva de calibración de NH_2OH

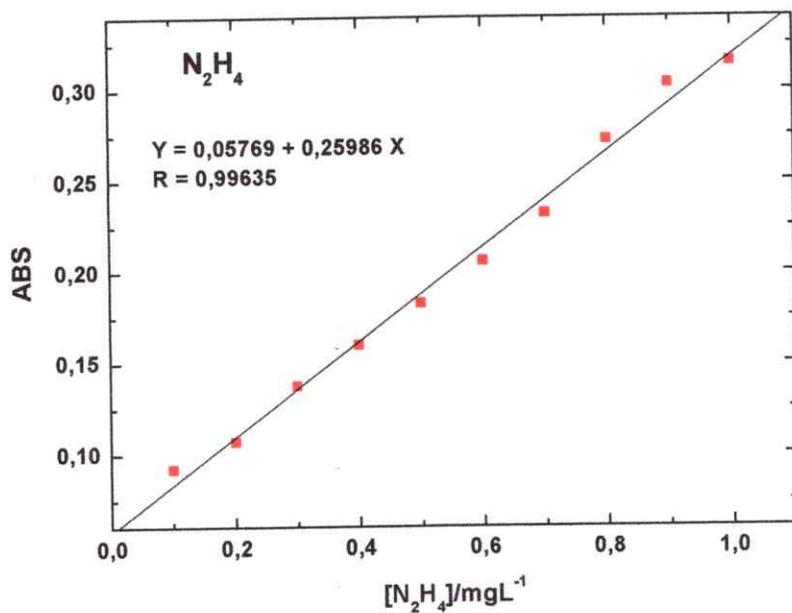


Figura 48. Curva de calibración de N₂H₄

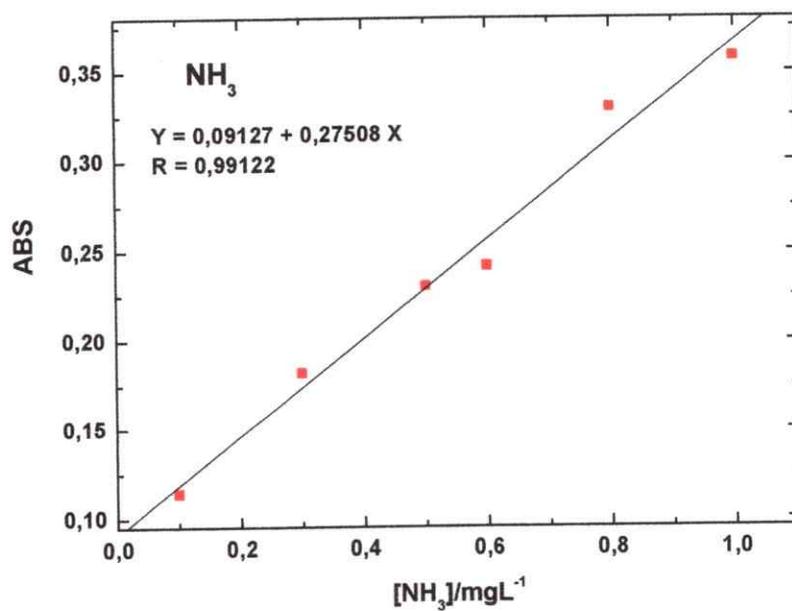


Figura 49. Curva de calibración de NH₃

Las curvas de calibración presentadas en las Figuras 47, 48 y 49 muestran ecuaciones de la recta con coeficientes de correlación cercanos a 1, ello indica una correlación positiva, por lo tanto, se pueden determinar los productos en las muestras de electrólisis, en un adecuado rango de concentraciones.

3.8.4 Electrólisis a potencial controlado

Se escogieron tres valores de potenciales distintos (-0,40, -0,80 y -1,20 V), en base a los resultados analizados tanto para las experiencias por VC y por LSV, con el fin de identificar a que potencial se genera la mayor concentración de un determinado producto. En la siguiente tabla se exponen los resultados obtenidos.

Tabla 17. Valores de concentración en mM, de los productos obtenidos en la reducción de NO_2^- , a -0,40, -0,80 y -1,20 V, para los distintos catalizadores estudiados.

Catalizador	$\text{NH}_2\text{OH}/\text{mM}$	$\text{N}_2\text{H}_4/\text{mM}$	NH_3/mM	Potencial/V
CV	1,25	0,88	1,00	-0,40
H_2PTR	5,68	0,94	0,23	
NiPTR	5,38	0,79	1,01	
ZnPTR	4,74	0,86	1,18	
CV	5,88	0,90	1,08	-0,80
H_2PTR	9,15	1,12	0,0027	
NiPTR	7,07	0,92	1,09	
ZnPTR	8,00	0,74	0,72	
CV	0,70	0,80	1,03	-1,20
H_2PTR	8,61	1,18	0,68	
NiPTR	4,93	0,76	0,45	
ZnPTR	6,71	0,71	0,90	

Las gráficas que se presentan a continuación corresponden a los resultados de concentraciones obtenidas para cada producto, con los catalizadores en estudio, según los datos mostrados en la Tabla 17.

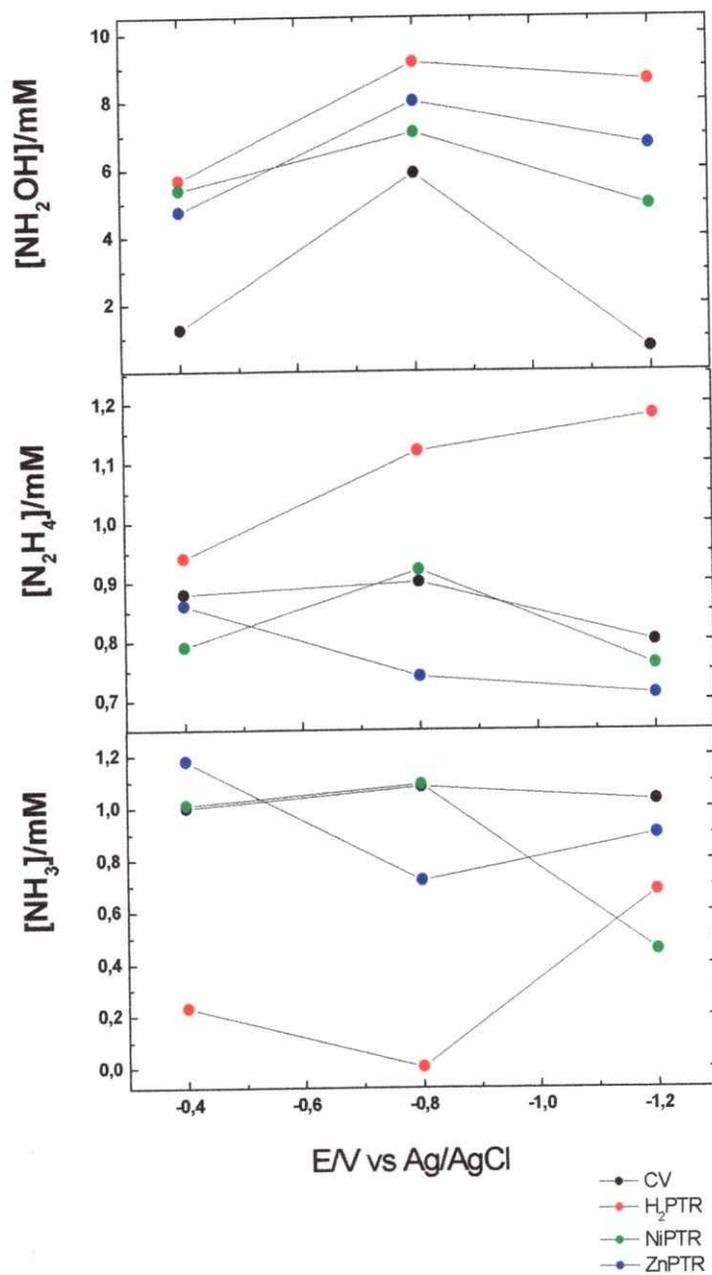


Figura 50. Gráficas de E/V vs concentración/mM para los productos obtenidos en las electrólisis de NO₂⁻.

De acuerdo a los resultados expuestos en la tabla 17 y en la Figura 50, se puede observar que la mayor concentración de hidroxilamina se obtiene con el EM con poli-H₂PTR a un valor de potencial de -0,80 V. En cuanto a la hidracina, la mayor concentración se alcanza a -1,20 V, también con el catalizador de H₂PTR. Finalmente, la mayor concentración de amoníaco se obtuvo con el EM con poli-ZnPTR a un valor de potencial de -0,40 V.

Para este estudio de reducción de nitrito también, se determinaron los TOF, según las ecuaciones (1) y (2), y los resultados obtenidos son resumidos en la siguiente tabla.

Tabla 18. Valores de TOF en s⁻¹, de los productos obtenidos en la reducción de NO₂⁻, a -0,40, -0,80 y -1,20 V, para los distintos catalizadores estudiados.

Catalizador	Q/C (10 ⁻³)	I/mol/cm ⁻² (10 ⁻¹⁰)	TOF _{NH₂OH} (s ⁻¹)	TOF _{N₂H₄} (s ⁻¹)	TOF _{NH₃} (s ⁻¹)	Potencial (V)
H ₂ PTR	1,627	2,15	124,58	20,62	5,04	-0,40
NiPTR	5,255	6,93	36,61	5,38	6,87	
ZnPTR	1,275	1,68	133,05	24,14	33,12	
H ₂ PTR	1,231	1,62	266,35	32,60	0,079	-0,80
NiPTR	9,281	12,20	27,33	3,56	4,21	
ZnPTR	1,660	2,19	172,26	15,93	15,50	
H ₂ PTR	1,203	1,59	255,36	35,00	20,17	-1,20
NiPTR	7,145	9,43	24,65	3,80	2,25	
ZnPTR	2,010	2,65	119,40	12,63	16,02	

A continuación en la Figura 51 se presentan las gráficas que reflejan el comportamiento de los TOF calculados.

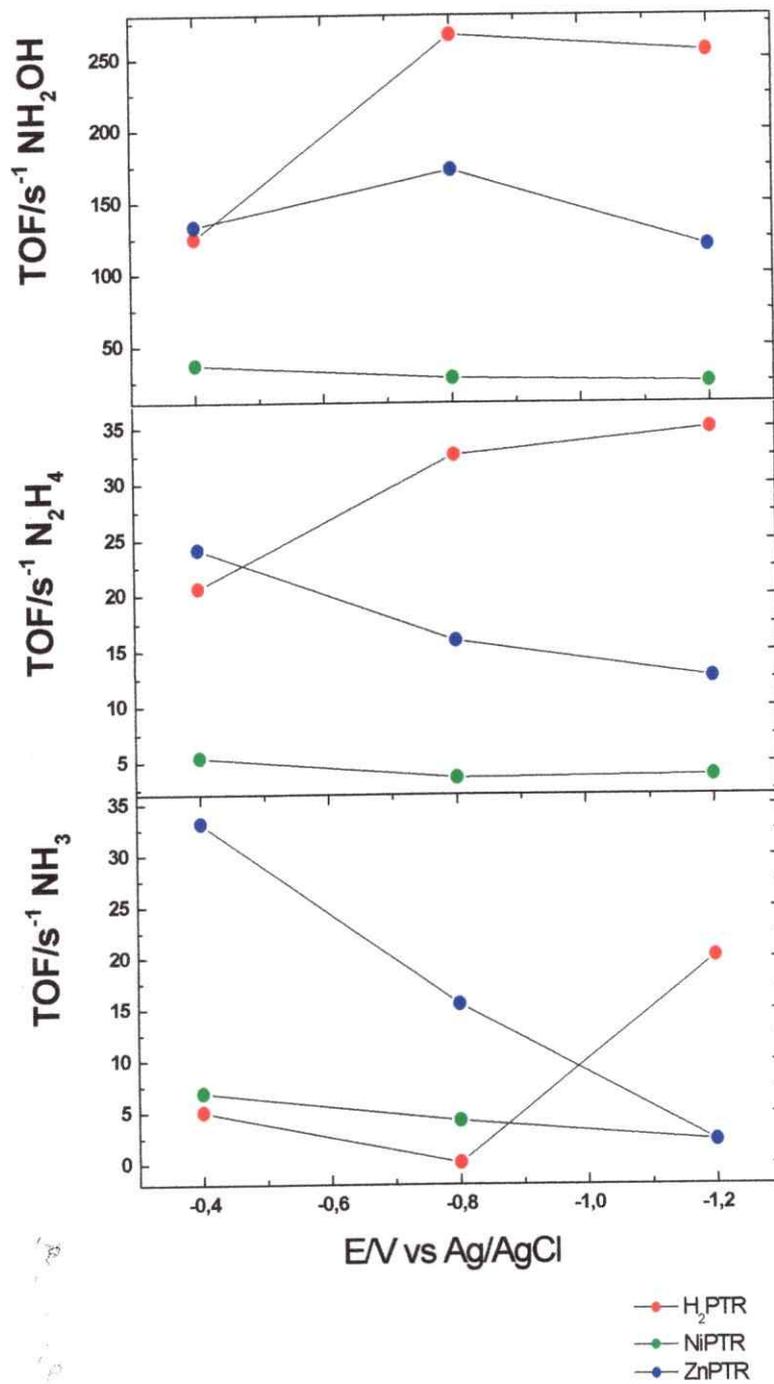


Figura 51. Gráficas de E/V vs TOF/s⁻¹ para los productos obtenidos en las electrólisis de NO₂⁻.

En base a los resultados de la tabla 18 y de la Figura 51, es posible observar que que tanto para la producción de hidroxilamina, como de hidracina, los máximos se alcanzan con el EM/poli-H₂PTR. Este hecho sugiere que este catalizador sería el más efectivo, puesto que con menor cantidad de recubrimiento, se obtienen resultados similares e incluso superiores, en comparación con la generación de productos observada para los dos catalizadores restantes.

En general, los EM/poli-PTR, son más activos hacia la producción de hidroxilamina. Este hecho ya ha sido observado por otros autores, en particular, *Taniguchi y colaboradores* reportaron un estudio de reducción de nitrito con un complejo metálico con ligando cyclam, especialmente un Co (III)-cyclam, el cual presenta efecto catalítico sobre la reducción de nitrito a hidroxilamina a -1,40 V vs. SCE [206]. *Li y colaboradores* también han usado este tipo de compuesto, pero incorporados en membranas de Nafión, sobre electrodos de oro, y se observó que las nuevas superficies presentan actividad catalítica frente a la reducción de nitrito para generar hidroxilamina como producto, en medio alcalino a un valor de potencial de -1.30 V vs. SCE [75].

Según las gráficas, con el EM/poli-H₂TRP se observa que la producción de hidroxilamina tiene un nivel máximo en -0,80 V y luego se presenta un comportamiento constante. Para el EM/poli-ZnTRP se observa una similar respuesta. Con el EM/poli-NiTRP, el comportamiento observado es una respuesta aproximadamente constante alrededor de los 40 s⁻¹ en los tres valores de potencial estudiados.

La producción de hidracina con el catalizador de poli-H₂TRP, muestra un incremento a medida que aumenta el potencial negativo aplicado, alcanzando su máximo

valor en -1,20 V. Con el EM/poli-ZnTRP, se observa una constante disminución en la zona de potencial estudiado y con el EM/poli-NiTRP, se observa un comportamiento constante.

Con respecto a la producción de amoníaco, el catalizador más efectivo es el EM/poli-ZnTRP, que presenta un máximo valor en -0,40 V y luego ya en -0,80 V la producción va disminuyendo. Con el catalizador de NiTRP, se observa una disminución de la producción desde -0,40 V, y con el catalizador de H₂TRP, desde -0,40 V a -0,80 V, la producción disminuye y luego, en -1,20 V se incrementa casi cuatro veces con respecto al valor en -0,40 V.

Aparentemente, la inserción de un metal de transición en la cavidad central de una porfirina tetrarutenadas, para obtener macrocilos con una configuración electrónica que permitan la coodinación de sustratos, tales como el nitrito, no provoca un efecto significativo en la distribución de los productos obtenidos, ni tampoco tiene algún tipo de incidencia en la selectividad. La situación que se menciona es la reflejada para el comportamiento del catalizador de NiPTR, por lo tanto, se puede deducir que el sitio activo de los electrocatalizadores analizados corresponden al macrocilos reducido.

A continuación, a modo de resumen, se identifica el mejor recubrimiento para la producción de un determinado producto, a un dado valor de potencial:

TOF _{NH₂OH} , E° -0,40 V	TOF _{NH₂OH} , E° -0,80 V	TOF _{NH₂OH} , E° -1,20 V
ZnPTR > H ₂ PTR > NiPTR	H ₂ PTR > ZnPTR > NiPTR	H ₂ PTR > ZnPTR > NiPTR

TOF _{N₂H₄} , E° -0,40 V ZnPTR > H ₂ PTR > NiPTR	TOF _{N₂H₄} , E° -0,80 V H ₂ PTR > ZnPTR > NiPTR	TOF _{N₂H₄} , E° -1,20 V H ₂ PTR > ZnPTR > NiPTR
TOF _{NH₃} , E° -0,40 V ZnPTR > NiPTR > H ₂ PTR	TOF _{NH₃} , E° -0,80 V ZnPTR > NiPTR > H ₂ PTR	TOF _{NH₃} , E° -0,40 V H ₂ PTR > ZnPTR > NiPTR

3.9 Estudio de la reacción electrocatalítica de reducción de CO₂ y NO₂⁻

3.9.1 Perfiles Voltamétricos

En la Figura 52, se presentan los perfiles voltamétricos registrados para los EM/poli-PTR, en soluciones de NaClO₄ 0,1 M, en presencia de NaNO₂ 0,01 M y CO₂, con el fin de estudiar la actividad catalítica que los recubrimientos poliméricos presentan frente a la reducción simultánea de CO₂ y NO₂⁻.

En la mencionada Figura se presenta el perfil voltamétrico de los EM/poli-PTR en presencia solo de nitrito, en línea negra, en presencia solo de CO₂, en línea roja, y en presencia de CO₂/NO₂⁻, en línea azul. De acuerdo al comportamiento que muestran los recubrimientos poliméricos, se puede afirmar que presentan actividad electrocatalítica frente a la reducción de las especies en estudio de manera simultánea. La evidencia que refleja dicha afirmación es el proceso de descarga de corriente que se muestra en los tres recubrimientos evaluados, a partir de -0,80 V.

Con el objetivo de tener mayor claridad sobre el potencial en el cual comienza el proceso de reducción de CO₂/NO₂⁻, se realizaron experimentos de voltametría de barrido lineal, y los resultados se presentan en la siguiente sección.

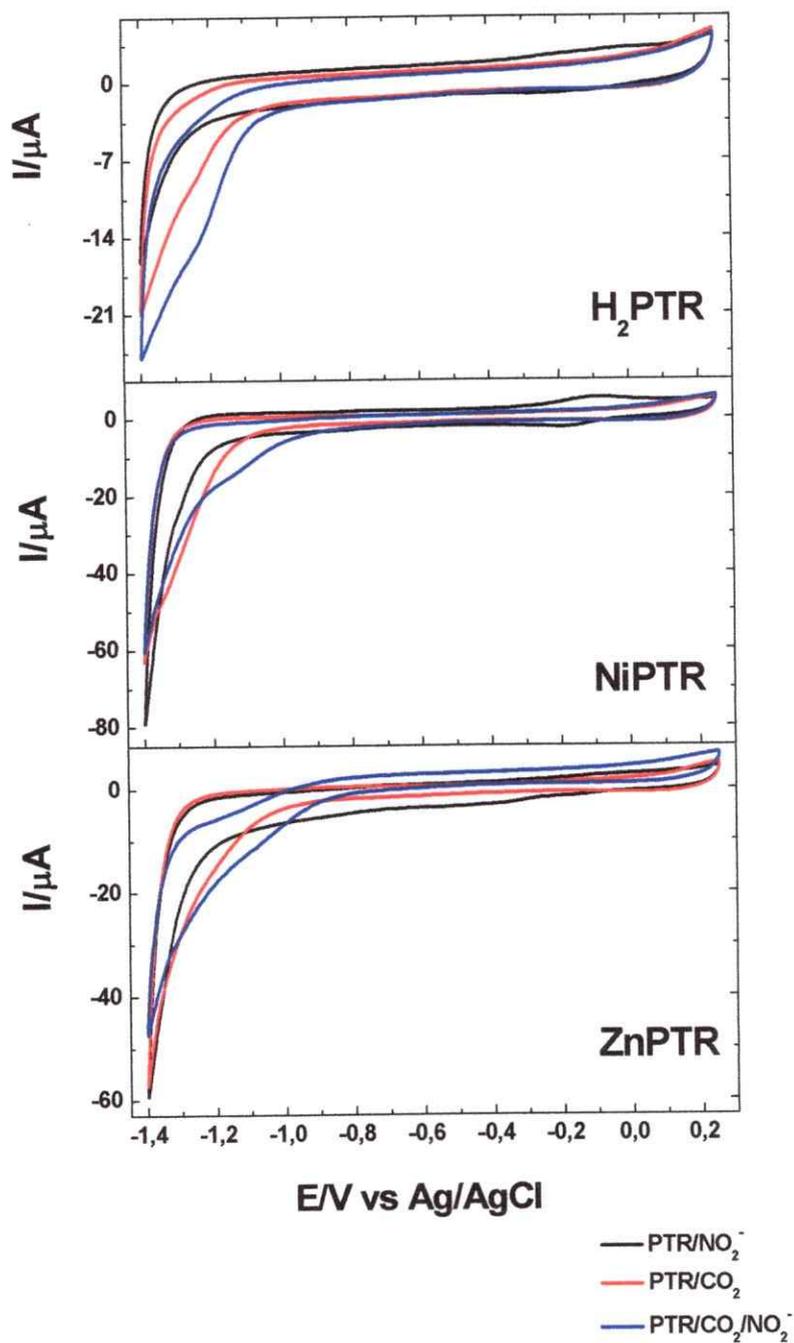


Figura 52. Perfiles voltamétricos de los EM/poli-PTR en 0,01 M NaNO₂/0,1 M NaClO₄/CO₂, de 0,25 a -1,40 V, a 100 mV/s.

3.9.2 Curvas de Polarización

Las curvas de polarización obtenidas para los EM/poli-PTR frente a la reducción de nitrito y CO_2 , en una solución de NaClO_4 0,1 M (pH 5,9), desde 0,25 a -1,40 V se presentan en la Figura 53.

La Figura 53 muestra las curvas de polarización de los EM/poli-PTR solo en presencia de nitrito en línea negra, solo en presencia de CO_2 en línea roja y en presencia de ambas especies en línea azul. De acuerdo al comportamiento que se observa, se corrobora que los tres recubrimientos poliméricos presentan actividad catalítica frente a la reducción simultánea de $\text{CO}_2/\text{NO}_2^-$. La descarga de corriente a partir aproximadamente en -0,80 V, se define con mayor claridad que lo observado por VC, sobre todo para el caso de los EM con los polímeros de H_2PTR y NiPTR . También, es interesante destacar el comportamiento que se observa en el caso de EM/poli- H_2PTR , ya que el máximo de corriente para la reducción simultánea es casi el doble que los máximos alcanzados para las reducciones de las especies de manera independiente.

Según lo reportado por *Shibata y colaboradores*, las mayores eficiencias en corriente, para la producción de urea, se alcanzaron cuando los experimentos se realizaron a -0,75 V, usando electrodos de difusión de gas cubiertos con Cu, y con metalofalocianinas [22-24]. De acuerdo a este antecedente, se puede considerar que el resultado obtenido con los recubrimientos poliméricos usados en esta Tesis, vislumbran un buen augurio para la obtención de urea.

Los productos que se obtienen bajo la reducción de nitrito y dióxido de carbono de manera simultánea, y las concentraciones de ellos, se muestran en los resultados de la siguiente sección.

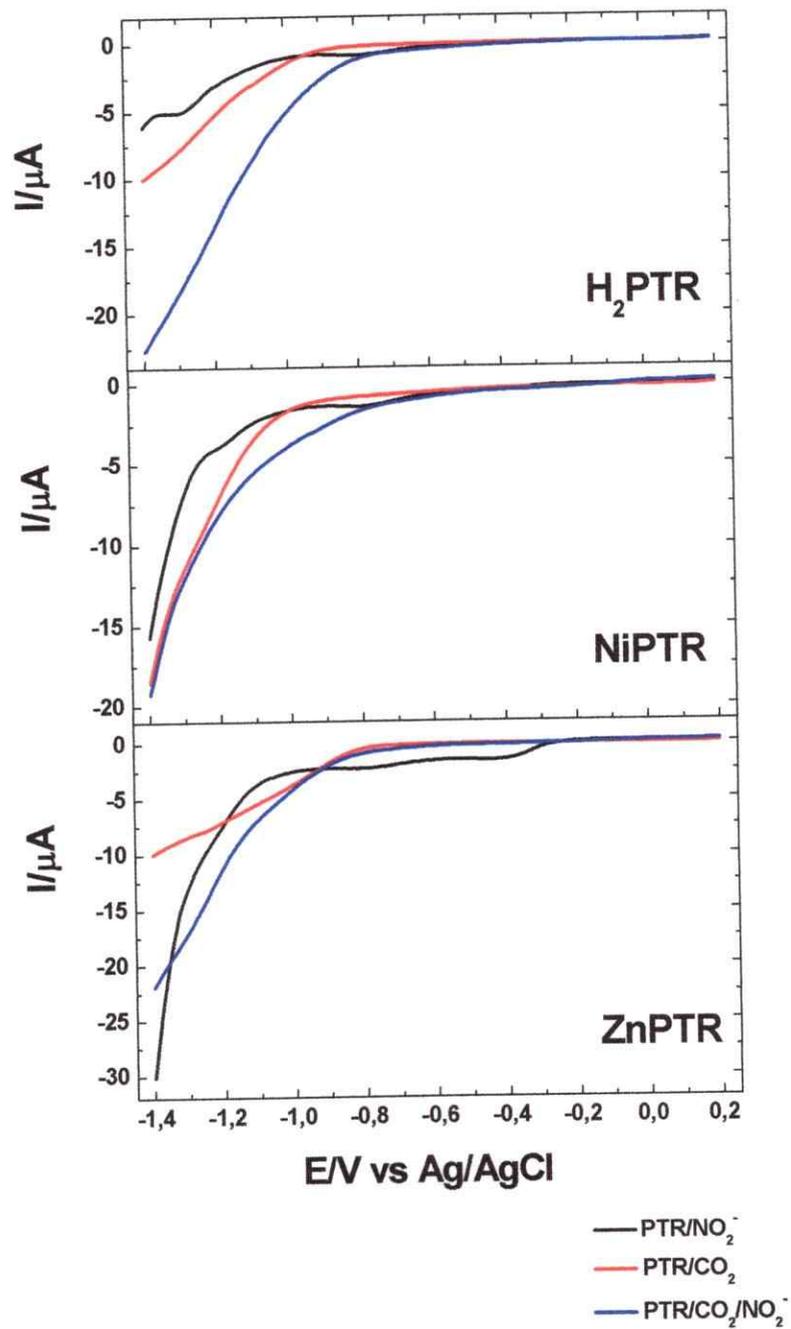


Figura 53. Curvas de polarización de los EM/ poli-PTR, 0,01 M $NaNO_2$ /0,1 M $NaClO_4/CO_2$, de 0,25 a -1,40 V, a 5 mV/s.

3.9.3 Determinación de los productos de reducción de $\text{CO}_2/\text{NO}_2^-$

Los productos determinados para la reducción de $\text{CO}_2/\text{NO}_2^-$ fueron: ácido fórmico, formaldehído, hidroxilamina, hidracina, amoníaco y urea. Para la determinación de todos los productos, menos de urea, se utilizaron las curvas de calibración presentadas en las secciones de reducción de CO_2 y NO_2^- , de manera independiente. Para la determinación de urea se fabricó una curva de calibración según lo decrito en el punto 2.15.1, y esta se presenta en la siguiente Figura:

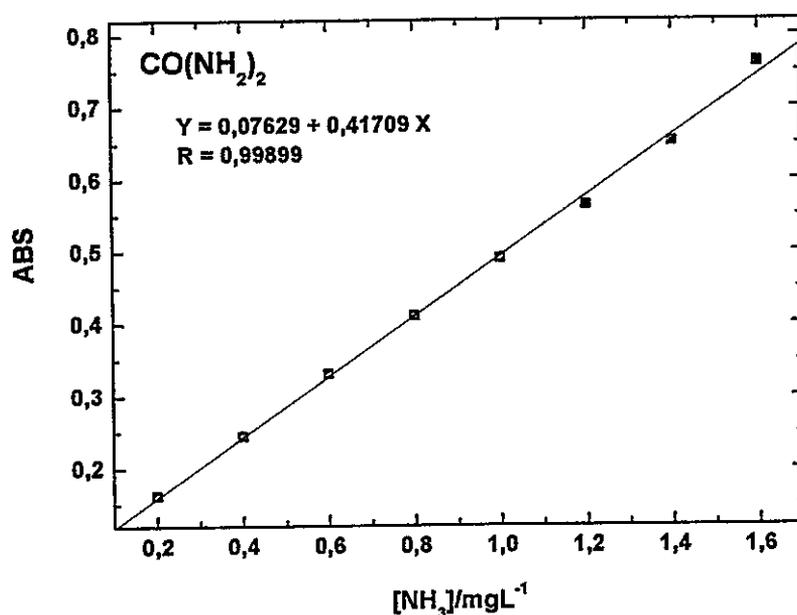


Figura 54. Curva de calibración de $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

La curva de calibración presentada en la Figuras 54 muestra excelente tendencia lineal en un rango de concentración entre 0,20-1,60 mg/L de amoníaco, con coeficiente de correlación cercano a 1, por ende, la mencionada curva permite la cuantificación de urea de manera efectiva.

3.9.4 Electrólisis a potencial controlado

Para realizar los experimentos de electrólisis a potencial controlado, fue necesario escoger un potencial en el cual las concentraciones de amoníaco y CO fuesen las óptimas, para promover la efectiva formación de urea. Bajo este contexto, la mayor concentración de amoníaco alcanzada en las electrólisis desarrolladas para la reducción sólo de nítrito, fue en $-0,40$ V, con el EM/polí-ZnPTR. Para escoger un potencial en donde exista mayor concentración de monóxido de carbono, se recurrió a los estudios realizados por *Shibata* [22-24], ya que este producto no fue determinado en las electrólisis realizadas para la reducción de CO_2 . En los estudios analizados, se muestra que la máxima eficiencia en corriente para la formación de CO, varían según el catalizador metálico utilizado. Cuando se trabajó con una ftalocianina de Fe el potencial fue de $-0,75$ V, con una de Co $-1,50$ V, y con una de Ni en $-1,50$ V. En consideración de lo planteado, escoger $-0,40$ V, no es un valor conveniente pues solo se promueve la producción de amoníaco, y no la de CO. Por lo tanto se escogió un potencial promedio para una producción adecuada de amoníaco y CO, el cual fue de $-1,00$ V.

Los resultados de los productos obtenidos, y las concentraciones que se alcanzaron de cada uno de ellos, se exhibidas en la tabla 19.

Tabla 19. Valores de concentración en mM, de los productos obtenidos en la reducción de CO_2/NO_2^- , a -1,00 V, para los distintos catalizadores estudiados.

Producto	Catalizador			
	CV	H ₂ PTR	NiPTR	ZnPTR
HCOOH/mM	---	---	---	---
HCHO/mM	1,59	2,82	0,86	1,08
NH ₂ OH/mM	2,69	3,95	2,41	1,88
N ₂ H ₄ /mM	0,95	0,87	0,79	0,97
NH ₃ /mM	0,09	---	0,13	0,15
CO(NH ₃) ₂ /mM	---	---	0,0035	0,0031

En la tabla 19, se destacan los máximos valores de concentración encontrados para cada producto. En primer lugar, se observa que con ningún tipo de catalizador se obtiene HCOOH. Para el caso de la hidroxilamina e hidracina, las mayores concentraciones se obtienen con el catalizador de H₂PTR, la hidracina y amoniaco alcanzan su máximo de concentración con el EM/poli-ZnPTR, y por último la mayor concentración de urea se obtiene con el EM/poli-NiPTR.

Los valores de concentración de los productos obtenidos a partir de la reducción de nitrito, se encuentran dentro del rango esperado, de acuerdo a los resultados obtenidos para las electrólisis de la especie de manera individual. Una situación totalmente contraria es la que sucede con los productos obtenidos a partir de la reducción de CO₂, los cuales dan concentraciones bastante superiores en comparación con las experiencias realizadas para las electrólisis de CO₂ en forma individual. Cuando se realizaron los test para determinar HCHO y HCOOH, se observó que se formaba un color amarillo intenso, que luego de adquirir temperatura pasaba a café. Al registrar los espectros UV-Vis, se

observó una banda en 480 nm de gran intensidad, y la banda esperada en 575 nm, correspondiente a una coloración violeta (la cual se espera en el test), se observa totalmente solapada con esta nueva absorción. De acuerdo a esta explicación, la absorbancia registrada a 575 nm, no son realmente las correctas, y la coloración amarilla se debe a la presencia de algún tipo de interferente. La misma situación puede explicar porque con ningún catalizador se produjo HCOOH. De manera preliminar se puede inferir que algún tipo de interacción entre por ejemplo, la especie $\bullet\text{CO}_2^-$ o $\bullet\text{COOH}$, y una molécula de amoníaco, generan alguna especie de ácido carbámico que provocó el cambio de color en los test realizados. De acuerdo a la información bibliográfica revisada para los test utilizados para la determinación de HCHO, se encontró en varios casos que podían existir interferentes, de acuerdo a los tipo de solventes utilizados, que originan otras coloraciones en el proceso de determinación [163].

Sin lugar a dudas, el resultado de mayor importancia de la tabla 19, es la obtención de urea a partir de la electroreducción simultánea de CO_2 y NO_2^- , encontrada solo cuando el proceso catalítico tomó lugar con la utilización de un EM/poli-PTR. Como se observa, las concentraciones alcanzadas son bastante inferiores en comparación con los otros productos. Dicha situación no es extraña si se considera la estequiometría de la molécula, puesto que para formar urea se requieren dos equivalentes de amoníaco por uno de CO, además siempre las concentraciones de amoníaco, obtenidas en las electrólisis de nitrito de forma individual, eran también bajas con respecto a los otros productos.

Para este estudio, también se determinaron los TOF, según las ecuaciones (1) y (2), y los resultados obtenidos son resumidos en la siguiente tabla.

Tabla 20. Valores de TOF en s⁻¹, de los productos obtenidos en la reducción de CO₂/NO₂⁻, a -1,00 V, para los distintos catalizadores estudiados.

Catalizador	Q/C (10 ⁻³)	F/mol·cm ⁻² (10 ⁻¹⁰)	TOF _{NH₂OH} (s ⁻¹)	TOF _{N₂H₄} (s ⁻¹)	TOF _{NH₃} (s ⁻¹)	TOF _{CO(NH₂)₂} (s ⁻¹)
H ₂ PTR	1,883	2,48	75,11	16,54	---	---
NiPTR	6,241	8,23	13,81	4,52	0,74	0,02
ZnPTR	4,797	6,33	14,00	7,23	1,12	0,02

En la tabla 20 se presentan los valores de TOF obtenidos para los productos determinados, con excepción de HCOOH y HCHO, ya que como se discutió anteriormente, no existe certeza de los valores de concentración obtenidos para cada uno de estos productos.

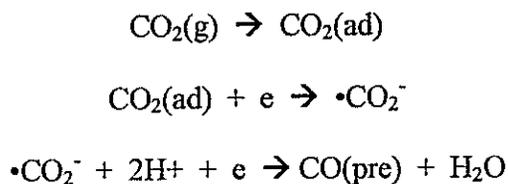
Conforme a los resultados expuestos en la tabla 20, se destaca que el catalizador más efectivo hacia la formación de hidroxilamina e hidracina corresponde al EM/poli-H₂PTR, y para la formación de amoníaco el EM/poli-ZnPTR, dichas tendencias concuerdan con lo observado para los valores de TOF obtenidos en las electrólisis de nitrito. En cuanto a la producción urea, los catalizadores que cuentan con centro metálico, son los más eficientes hacia la formación de este producto, lo cual concide con la producción de amoníaco, puesto que con el EM/poli-H₂PTR no se obtuvo una concentración dentro del rango abordado por el método de determinación.

Los valores de la tabla 20 reflejan que no existe una relación directamente proporcional entre el número de moles de catalizador en la superficie de los electrodos, y el número de moles de producto formado. Este hecho sugiere que la naturaleza de los film poliméricos, determina la formación de un producto en particular, independiente del número de moléculas que se encuentren disponibles para catalizar la reacción en estudio.

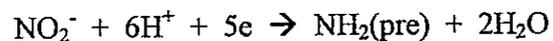
Por otra parte, de igual manera que lo concluido para las electrólisis de nitrito, no queda claro de que manera participa el centro metálico, frente a la electroreducción $\text{CO}_2/\text{NO}_2^-$, por lo que se puede inferir que la reducción de las especies toma lugar a través de los macrociclos reducidos.

Finalmente, un mecanismo propuesto por *Shibata y colaboradores* [76], que permite explicar la formación urea, podría explicar el comportamiento de los EM/polipTR frente a la formación del mismo producto, de acuerdo a las etapas que se describen a continuación:

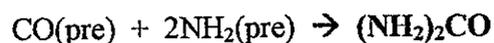
Etapas 1. La molécula de CO_2 debe ser previamente adsorbida en la superficie del electrodo, posteriormente, sufre un proceso de reducción por la transferencia de un electrón, para generar el anión radical. Luego, este anión radical puede ser nuevamente reducido, y se obtiene CO como especie precursora ($\text{CO}(\text{pre})$) para la formación de urea, de acuerdo a lo que se describe en las siguientes reacciones:



Etapas 2. La reducción del ión nitrito a través de una transferencia de 5 electrones, para generar una especie amino precursora ($\text{NH}_2(\text{pre})$) se daría de acuerdo a la siguiente reacción:



Etapa 3. La interacción de las especies precursoras obtenidas en las etapas 1 y 2, promueve la formación de urea según la siguiente reacción:



Si bien el mecanismo descrito, da una primera interpretación del proceso de electroreducción, es necesario realizar estudios más acabados que permitan entender de qué manera interactúan las especies a reducir con las superficies poliméricas que se utilizan como catalizadores.

3.10 Estudio electrocatalítico de los procesos redox de oxoaniones de S (IV)

Para examinar la efectividad que los EM/poli-PTR pueden tener como posibles sensores para los oxoaniones de S (IV), se estudió el comportamiento electrocatalítico que estos recubrimientos poliméricos presentan, tanto en el sentido de la reducción como de la oxidación de especies de azufre (IV), llevando a cabo experimentos de VC en dos valores de pH. A pH 1,0, donde la especie predominante es el dióxido de azufre y menor cantidad el ión bisulfito, y a pH 3,5, que corresponde al valor de pH de los vinos, donde la especie presente en mayor concentración es el ión bisulfito y en menor cantidad se puede encontrar el dióxido de azufre.

Las secciones que se presentan a continuación muestran los resultados obtenidos para las experiencias comentadas.

3.10.1 VC para la reducción de oxoaniones de S (IV) a pH 1,0

En la Figura 55 se presentan los perfiles voltamétricos realizados para el electrodo de CV desnudo y para los EM/poli-PTR. Como se puede observar en esta figura, existe un claro efecto catalítico de los recubrimientos poliméricos para el proceso de reducción de los oxoaniones de S (IV), ya que se observa un corrimiento de potencial de la onda de reducción del analito, y también, hay un evidente aumento en la corriente para el proceso en cuestión, el cual es bastante superior para el caso del EM/poli-NiPTR, por ende, esta superficie puede ser vislumbrada, de manera preliminar, como un sensor más eficiente para la determinación de la especie en estudio.

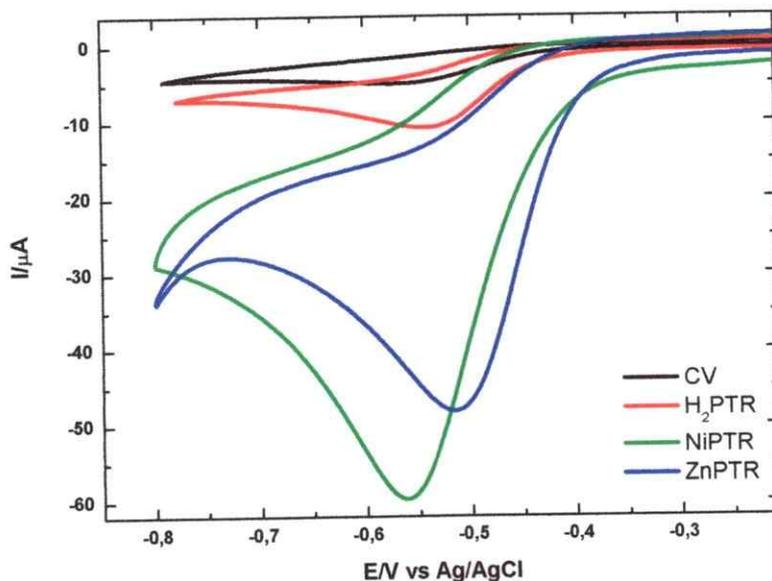


Figura 55. Perfiles voltamétricos de los EM/poli-PTR en 126 mg/L de Na_2SO_3 /Sol MV, a pH 1,0, en el sentido de la reducción, a 100 mV/s.

3.10.2 VC para la oxidación de oxoaniones de S (IV) a pH 1,0

En la Figura 56 se presentan los perfiles voltamétricos realizados para los EM/poli-PTR en presencia y en ausencia de Na_2SO_3 . Para el EM/poli- H_2PTR , no se observa un efecto catalítico frente a la oxidación de los oxoaniones de S (IV), a diferencia de lo que se observa para el caso de los EM/poli-MPTR. La evidencia de la actividad catalítica de los film, es reflejada por el aumento en la corriente en la cupla redox de Ru (III)/Ru (II), donde el EM/poli-NiPTR tiene una mayor respuesta en corriente en comparación con el film polimérico modificado con poli-ZnPTR. Las respuestas obtenidas, nuevamente hacen suponer que la superficie modificada con la NiPTR correspondería al recubrimiento más eficiente para la determinación del analito en estudio.

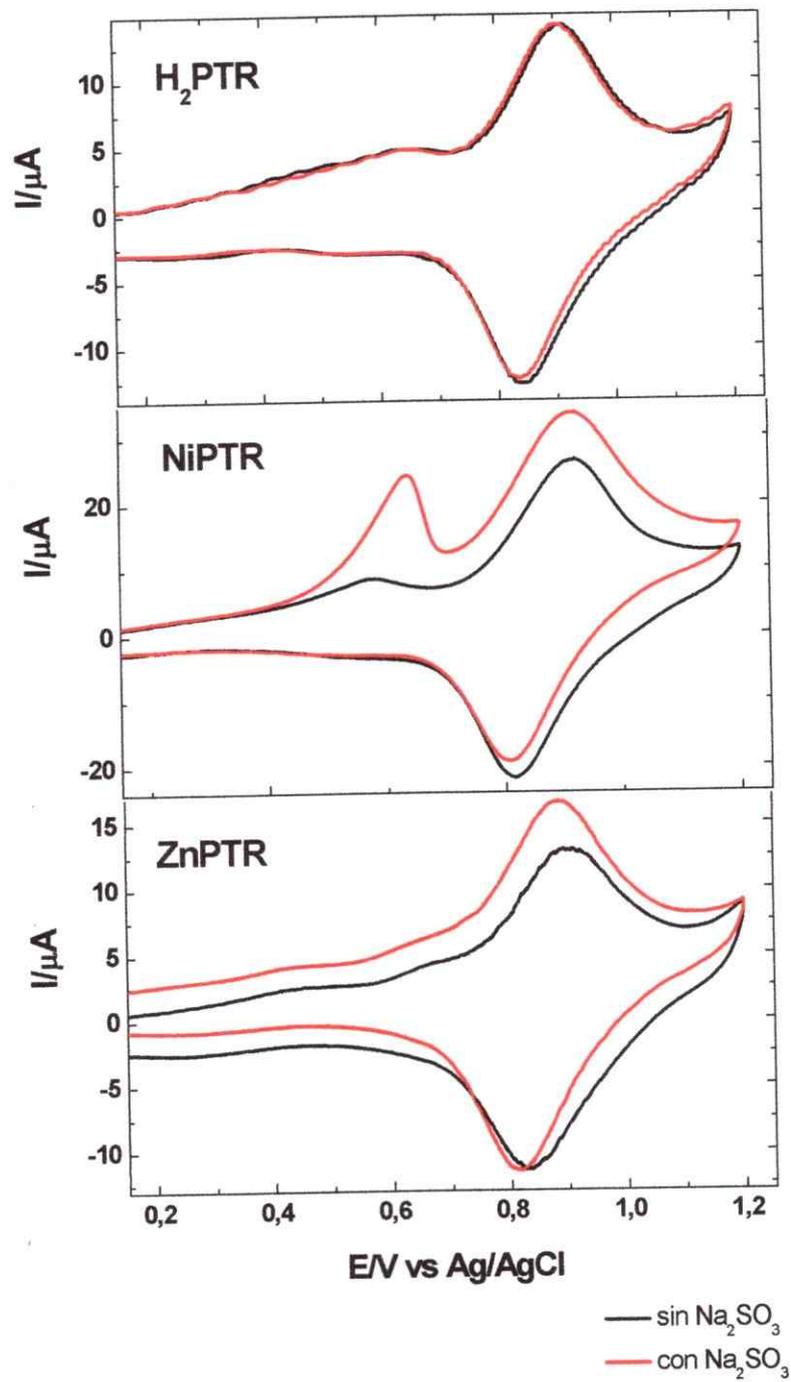


Figura 56. Perfiles voltamétricos de los EM/poli-PTR en 126 mg/L de Na₂SO₃/Sol MV, a pH 1,0, en el sentido de la oxidación, a 100 mV/s.

3.10.3 VC para la reducción de oxoaniones de S (IV) a pH 3,5

En la Figura 57 se presentan los perfiles voltamétricos realizados para el electrodo de CV desnudo y para los EM/poli-PTR. Como se puede observar en esta figura, existe un claro efecto catalítico de los recubrimientos poliméricos para el proceso de reducción de oxoaniones de S (IV), evidenciado por el corrimiento de potencial de la onda de reducción del analito, y también el aumento en la corriente, el cual es superior para el caso del EM/poli-NiPTR.

Comparando los comportamientos de los EM/poli-PTR, frente a la reducción de oxoaniones de S (IV), tanto a pH 1,0 como 3,5, se pueden obtener las siguientes conclusiones. A pH 1,0, existe una mayor actividad catalítica en el proceso de reducción, ya que toma lugar en un menor valor de potencial, que a pH 3,5, y el aumento en corriente es superior al incrementarse la acidez del medio.

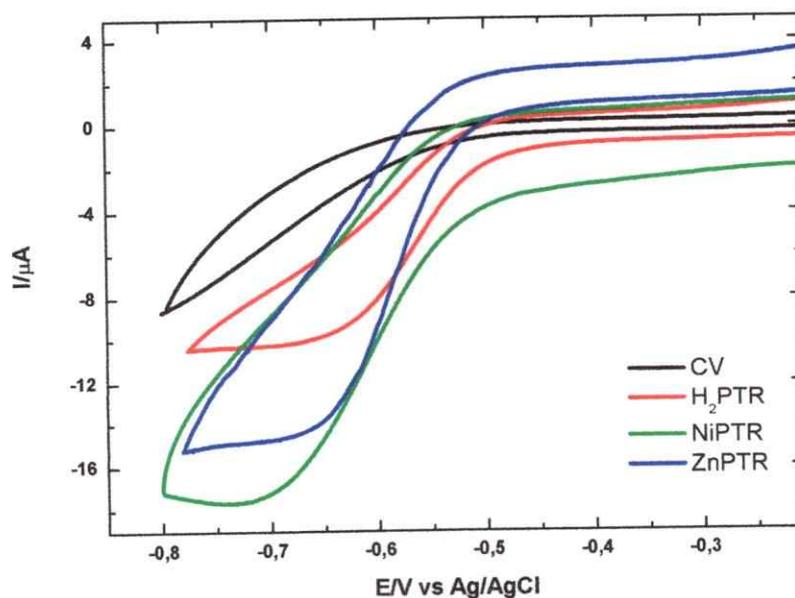


Figura 57. Perfiles voltamétricos de los EM/poli-PTR en 126 mg/L de Na_2SO_3 /Sol MV, a pH 3,5, en el sentido de la reducción, a 100 mV/s.

3.10.4 VC para la oxidación de oxoaniones de S (IV) a pH 3,5

En la Figura 58 se presentan los perfiles voltamétricos registrados para los EM/poli-PTR en presencia y en ausencia de Na_2SO_3 . En las tres superficies modificadas, se puede apreciar que la actividad electrocatalítica es considerable, reflejado en el aumento en corriente en la zona de la cupla redox de Ru (III)/Ru (II), y al igual que en pH 1,0, el EM/poli-NiPTR, presenta una mayor respuesta en corriente. Comparando los comportamientos, a pH 1,0 y 3,5, se puede concluir que a pH 1,0 existe menor actividad catalítica en el proceso de oxidación de oxoaniones de S (IV). Dicho comportamiento, se puede atribuir a que en pH 1,0, la especie predominante de azufre (IV) es el SO_2 , cuya concentración es difícil de controlar, debido a que esta especie se volatiliza fácilmente a temperatura ambiente, a diferencia de lo que sucede a pH 3,5, donde la especie predominante es HSO_3^- , la cual se encuentra en estado líquido a temperatura ambiente.

De acuerdo al estudio realizado por VC, tanto a pH 1,0 y 3,5, para los procesos de reducción y oxidación, se observó que siempre la respuesta electrocatalítica de mayor corriente fue la obtenida con el EM/poli-NiPTR. El tener una mayor respuesta en corriente, proporciona una respuesta más sensible al momento de querer cuantificar al analito en cuestión. Como se está buscando el mejor recubrimiento polimérico, que sea útil para determinar oxoaniones de S (IV), se escogió al EM con el polímero de NiPTR para cuantificar a la especie en estudio en los dos valores de pH que se han utilizado.

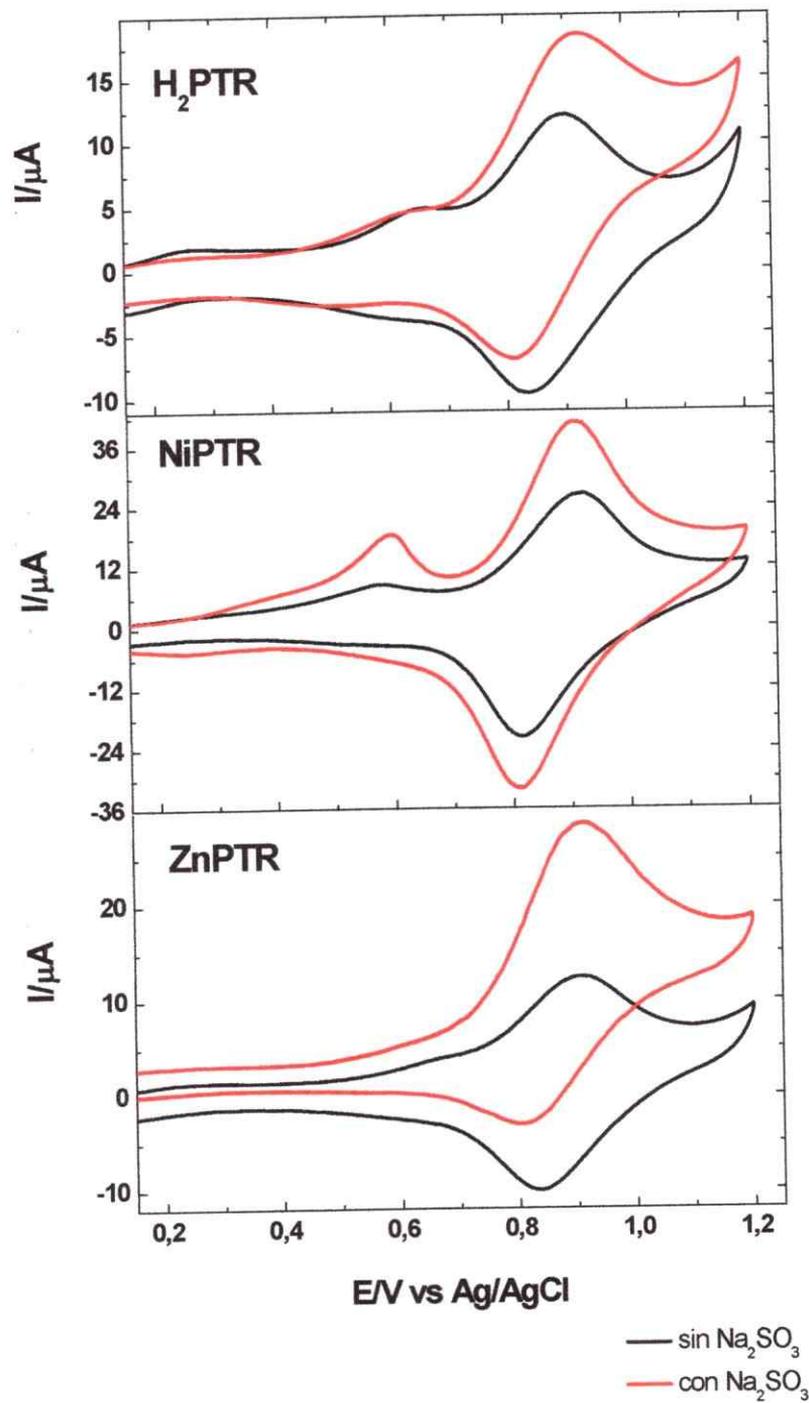


Figura 58. Perfiles voltamétricos de los EM/poli-PTR en 126 mg/L de Na_2SO_3 /Sol MV, a pH 3,5, en el sentido de la oxidación, a 100 mV/s.

3.10.5 Amperometría - Determinación de oxoaniones de S (IV) a pH 1,0

La amperometría es una técnica electroanalítica, que se basa en la medida de corriente electrolítica, que se relaciona con la concentración de las especies electroactivas en solución [102]. A pesar de que esta técnica implica paso de corriente, el consumo de materia por esta causa es realmente despreciable, por lo que las medidas amperométricas pueden repetirse tantas veces como sea necesario sin variación de los resultados por disminución de la concentración de los analitos. De acuerdo a estos antecedentes, la técnica de amperometría es una excelente herramienta para conocer directamente la concentración de una especie en disolución, previo al trazado de una curva de calibrado [102].

De acuerdo a lo explicado, se utilizó la técnica de amperometría para poder cuantificar a los oxoaniones de azufre (IV). Los resultados obtenidos tanto en el sentido de la reducción como oxidación, para el electrodo de CV desnudo y modificado con poli-NiPTR se presentan en la Figura 59. En la figura mencionada, se observa que las medidas amperométricas desarrolladas con el EM/poli-NiPTR presentan mayor corriente en comparación con la misma experiencia realizada con el electrodo de CV desnudo. Dicha situación era de esperarse de acuerdo a los resultados obtenidos por VC. Por otra parte si se compara el proceso de reducción con el de oxidación, se puede observar que valores mayores de corrientes se alcanzan a través de la reducción del analito, lo que podría indicar que mediante este proceso redox, se puede determinar con mayor precisión al ión que se estudia.

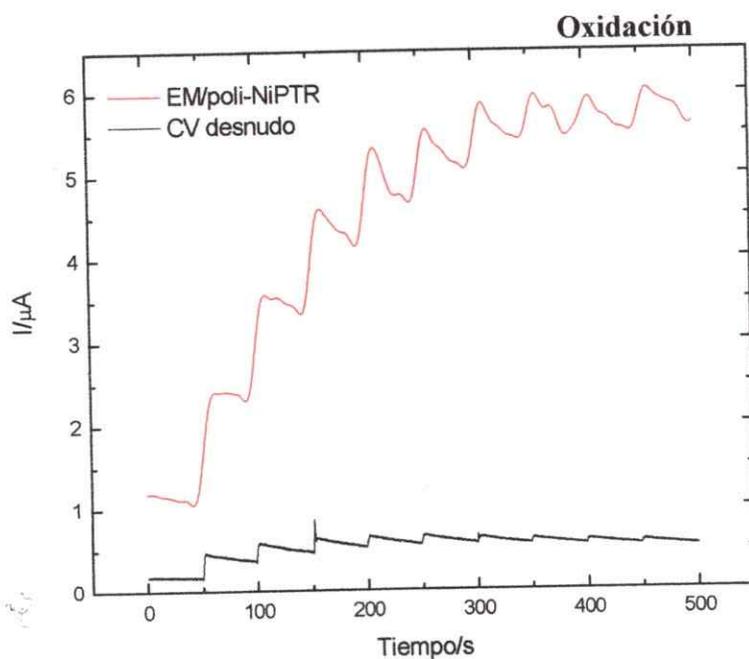
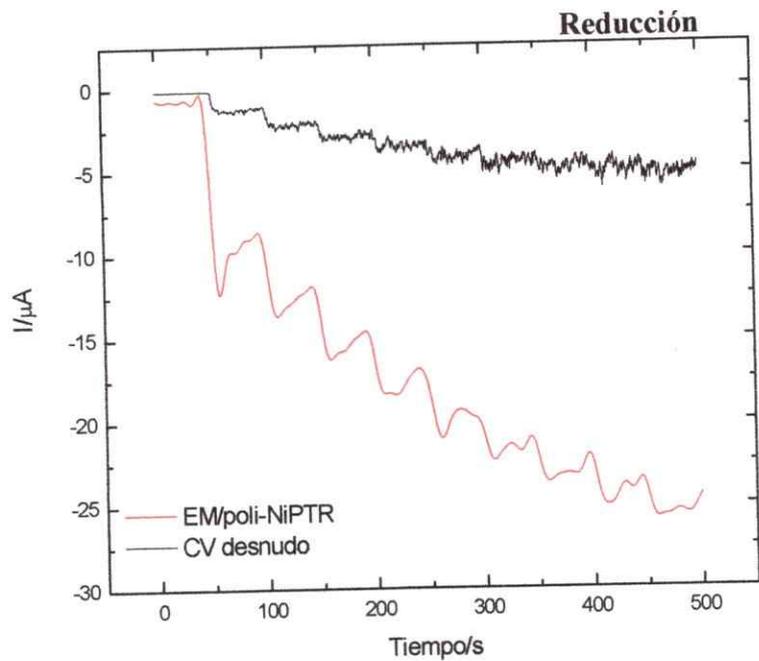


Figura 59. Amperometría para la determinación de oxoaniones de S (IV), frente a la reducción (a $-0,70\text{ V}$) y oxidación (a $1,00\text{ V}$), a pH 1,0. Alícuotas de $50\ \mu\text{L}$ de $15\ \text{mM}$ de Na_2SO_3 /Sol MV, cada 50 segundo.

Para diseñar un posible método de cuantificación de los oxoaniones de S (IV) a pH 1,0, se realizaron experimentos amperométricos por triplicado, tanto en el sentido de la reducción, como de la oxidación. Con la información proporcionada, se construyeron curvas de calibración de concentración vs corriente. A continuación en la Figuras 60, se presenta la curva de calibración obtenida en el sentido de la reducción.

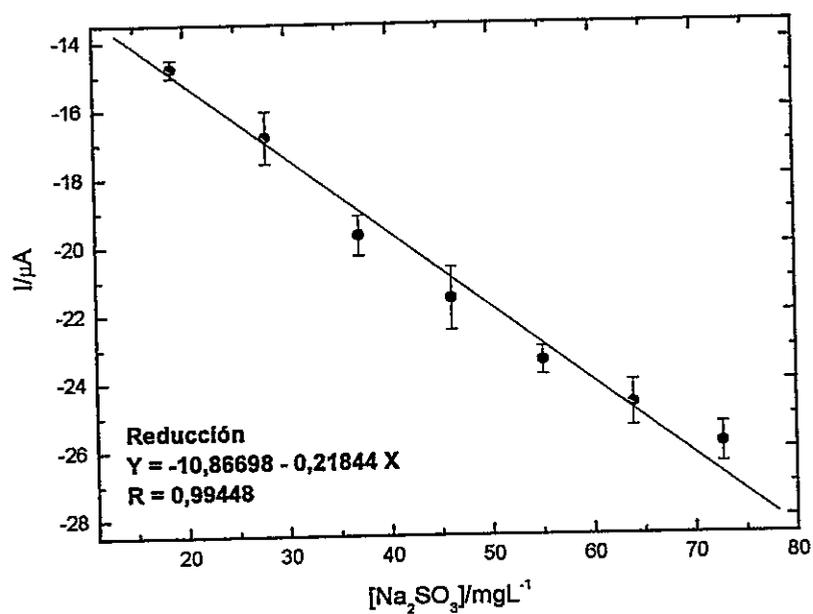


Figura 60. Curva de calibración de oxoaniones de S (IV), en el sentido de la reducción a pH 1,0.

De acuerdo a lo que se observa en la Figura 60, las respuestas en corriente, para cada valor de concentración, se ajustan a una tendencia lineal en un rango de 18,72-72,72 mg/L. Se determinó la desviación estándar (σ) y la pendiente (m) de la curva, con lo cual fue posible calcular los límites de detección (LD) y cuantificación (LC). Los resultados se presentan en la tabla 21.

Tabla 21. Parámetros analíticos para la reducción de oxoaniones de S (IV) a pH 1,0.

Parámetro	Reducción
σ	0,38497
m	-0,21844
LD/mgL ⁻¹	5,29
LC/mgL ⁻¹	17,62

La curva de calibración obtenida en el sentido de la oxidación se presenta en la siguiente figura.

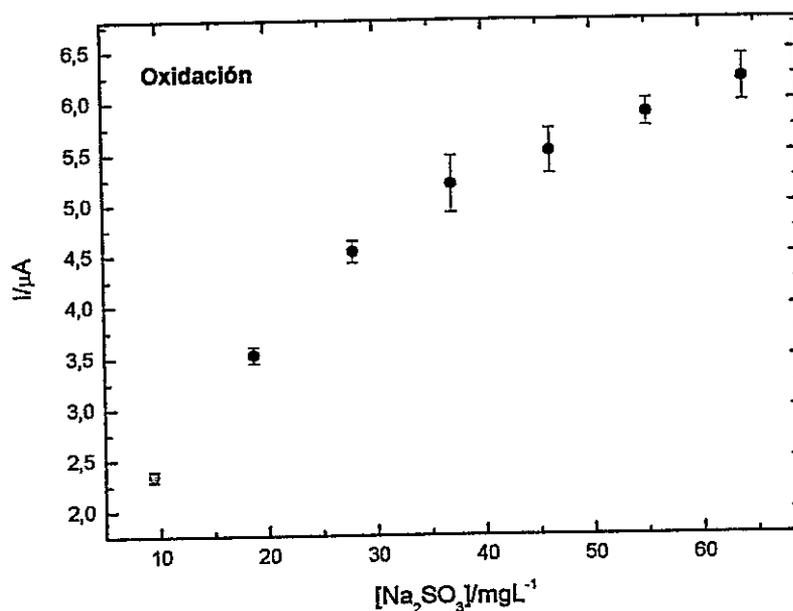


Figura 61. Curva de calibración de oxoaniones de S (IV), en el sentido de la oxidación a pH 1,0.

En la Figura 61, se puede observar que la respuesta en corriente sigue una tendencial lineal sólo en los cuatro primeros valores de concentración. Sobre 37,07 mg/L

del analito, la corriente aumenta a medida que aumenta la concentración, pero con menor pendiente.

En consideración del pequeño rango de concentraciones con respuesta lineal, en el sentido de la oxidación, se plantea que un posible método de determinación para oxoaniones de S (IV), a pH 1,0, es viable a través de un proceso de reducción. Dicha conclusión se sustenta de acuerdo a la tendencia lineal, observada en un rango más amplio de concentraciones, en el cual se encuentran las concentraciones de sulfitos en vinos [82].

Es importante destacar que para cada experimento amperométrico, es necesario modificar el electrodo nuevamente. Experimentos consecutivos de amperometrías, realizados con la misma superficie electródica, bajo las mismas condiciones experimentales, mostraron que las respuestas en corriente no se reproducen. Por consiguiente, el método de determinación, que se propone mediante un proceso de reducción, se debe llevar a cabo siempre, modificando previamente un electrodo de CV mediante electropolimerización, usando una solución de NiPTR 1mM/DMF (ver sección 2.8.1. a).

3.10.6 Amperometría - Determinación de oxoaniones de S (IV) a pH 3,5

Los resultados de las amperometrías realizadas tanto en el sentido de la reducción como oxidación, para el electrodo de CV desnudo y modificado con poli-NiPTR se presentan en la Figura 62.

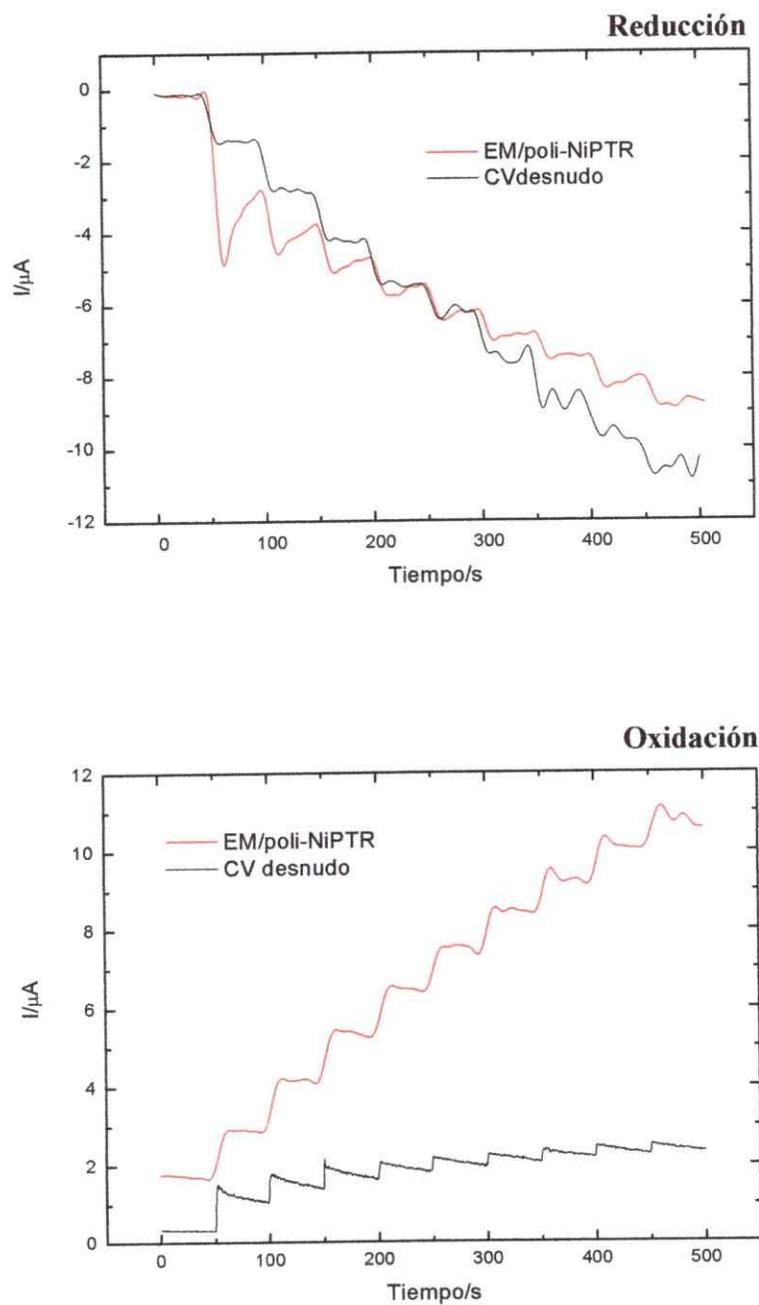


Figura 62. Amperometría para la determinación de oxoaniones de S (IV), frente a la reducción (a $-0,70\text{ V}$) y oxidación (a $1,00\text{ V}$), a pH 3,5. Alicuotas de $50\ \mu\text{L}$ de 15 mM de $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Sol MV}$, cada 50 segundo.

De acuerdo a lo que se observa en la Figura 62, se puede plantear que solo para el proceso de oxidación, existe mayor corriente para el experimento desarrollado con el EM/poli-NiPTR, en comparación con el de CV desnudo. También, si se confronta este proceso de oxidación, con el estudiado a pH 1,0, se puede ver que hay mayor descarga de corriente a pH 3,5, lo cual se relaciona con el estado físico en el cual se encuentra la especie de S (IV) de mayor abundancia, cuando se trabaja a pH de alta acidez. El comportamiento informado concuerda con lo observado también por VC para las mismas superficies electródicas analizadas.

Con respecto al comportamiento observado hacia la reducción del analito, llama la atención que con el EM/poli-NiPTR solo en las tres primeras alícuotas existe una corriente superior a la observada con el CV desnudo, y posteriormente, la corriente es similar e incluso menor. Con el objetivo de descartar que este tipo de respuesta corresponde a una tendencia específica del recubrimiento polimérico utilizado, se realizaron las mismas experiencias de amperometría en el sentido de la reducción, pero utilizando los EM con poli-H₂PTR y poli-ZnPTR. Las respuestas obtenidas son las que se presentan en la Figura 63.

Como se observa en la Figura 63, independiente del recubrimiento con el cual se realice la reducción del analito, a pH 3,5, la respuesta por amperometría siempre muestra una corriente comparable con la obtenida con el electrodo de CV desnudo.

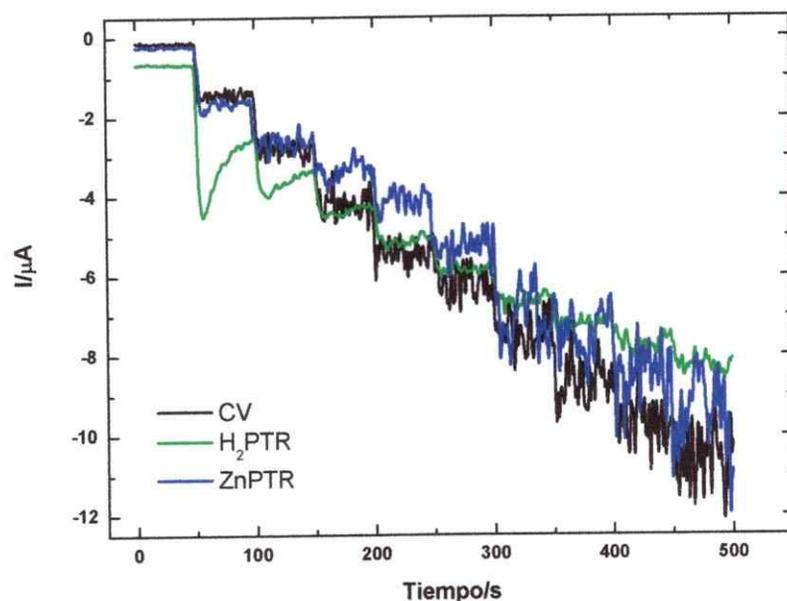
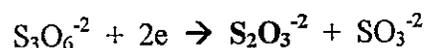
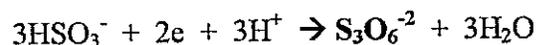


Figura 63. Amperometría para la determinación de oxoaniones de S (IV), frente a la reducción ($\alpha -0,70$ V) a pH 3,5. Alícuotas de $50 \mu\text{L}$ de 15 mM de $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Sol MV}$, cada 50 segundo.

Para entender el comportamiento hacia la reducción de oxoaniones de S (IV) a pH 3,5, se buscó información sobre las diferentes especies a las cuales se puede reducir el HSO_3^- , ya que corresponde al ión que se encuentra predominantemente en solución al valor de pH estudiado. Posiblemente, la conducta observada se relaciona con la incorporación en la red polimérica, de una especie intermediaria del proceso de reducción del bisulfito. Esta especie intermediaria inhabilitaría al film conductor para realizar consecutivas reducciones del analito, en otras palabras, el electrodo se envenena, por lo cual, a través de este proceso redox, no es posible cuantificar al analito. Los posibles intermediarios que pueden generarse a partir de la reducción de bisulfito, pueden ser tritionato o tiosulfato [207], de acuerdo a las siguientes ecuaciones:



Considerando la discusión realizada, la curva de calibración (Figura 64) y los parámetros analíticos (tabla 22) se determinaron solo en el sentido de la oxidación, cuyos resultados se exponen a continuación.

Tabla 22. Parámetros analíticos determinados para la oxidación de oxoaniones de S (IV) a pH 3,5.

Parametro	Oxidación
σ	0,11398
m	0,11332
LD/mgL ⁻¹	3,02
EC/mgL ⁻¹	10,1

En base a los resultados expuestos, se concluye que a pH 3,5, el proceso de oxidación de sulfito, ofrece la manera más correcta y precisa para permitir la detección y determinación del analito.

Como fue comentado en el Capítulo 1, usando electrodos modificados con protoporfirina de Ni (II), se han alcanzado LD de 0,15 mg/L [93]. Comparando con los LD que se han obtenido en esta Tesis (5,29 mg/L para la reducción a pH 1,0 y 3,02 mg/L para la oxidación a pH 3,5), se puede concluir que si bien estos valores son superiores, de todas formas los métodos desarrollados con el EM/poli-NiPTR, permiten la detección

de oxoaniones de S (IV) en dos valores distintos de pH, en el rango de concentraciones de los sulfitos adicionados en vinos [82].

Al igual que a pH 1,0, a pH 3,5, en el sentido de la oxidación, para cada experimento amperométrico es necesario modificar el electrodo nuevamente.

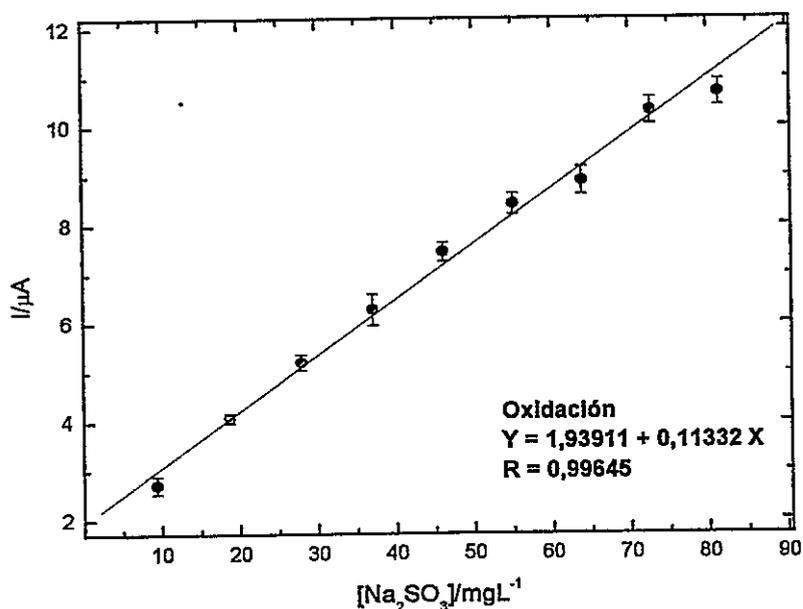


Figura 64. Curva de calibración oxoaniones de S (IV), en el sentido de la oxidación a pH 3,5.

3.10.7 Estudio de interferentes en la determinación de oxoaniones de S (IV)

La composición del vino es infinitamente compleja, debido a la existencia de diferentes componentes provenientes de la uva y del proceso de fermentación. De estos componentes, se destacan los polifenoles por sus potentes propiedades antioxidantes [208]. Con el objetivo de identificar, de que manera pueden interferir estas especies, en los posibles métodos de determinación de oxoaniones de S (IV), propuestos en las secciones anteriores, se evaluó el comportamiento voltamétrico de uno de ellos, en

particular del ácido gálico, ya que es el compuesto fenólico más bundante encontrado en los vinos [208].

El ácido gálico (3,4,5-trihidroxibenzoico) en un ácido fenólico con características de antioxidantes, proporcionadas por la presencia de un grupo *orto*-difenol fácilmente oxidable, como se puede observar en su estructura [209].

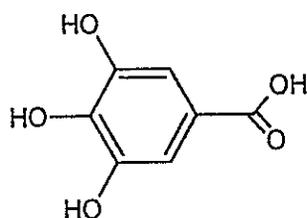


Figura 65. Estructura química del ácido gálico.

A continuación se presentan los resultados obtenidos en la caracterización mediante VC, realizada con EM/poli-NiPTR, en una solución con $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Sol MV}$, en presencia y ausencia de ácido gálico, en el sentido de la reducción y oxidación a pH 3,5.

En la Figura 66, se presentan los perfiles voltamétricos del EM/poli-NiPTR en presencia de: $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Sol MV}$ (línea negra), ácido gálico/Sol MV (línea roja) y ácido gálico/ $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Sol MV}$ (línea azul). Como ya fue observado en la Figura 57, a pH 3,5, el HSO_3^- presenta un proceso de reducción en -0,73 V, al igual como se observa en la Figura 66 (línea negra). En el perfil voltamétrico del electrodo modificado solo en presencia de ácido gálico, no se observan procesos redox, por consiguiente, al registrar la voltametría cíclica en presencia de Na_2SO_3 y ácido gálico, el proceso de reducción que se observa es netamente atribuido a la presencia de HSO_3^- . Se ha encontrado en literatura, que los oxoaniones de S (IV), pueden formar aductos con el ácido gálico, por

lo tanto, la disminución en corriente registrada en el perfil voltamétrico en presencia de Na_2SO_3 y ácido gálico, en comparación con el perfil en presencia solo de Na_2SO_3 , puede ser atribuida a la cantidad de HSO_3^- que se encuentra coordinada con el polifenol [210].

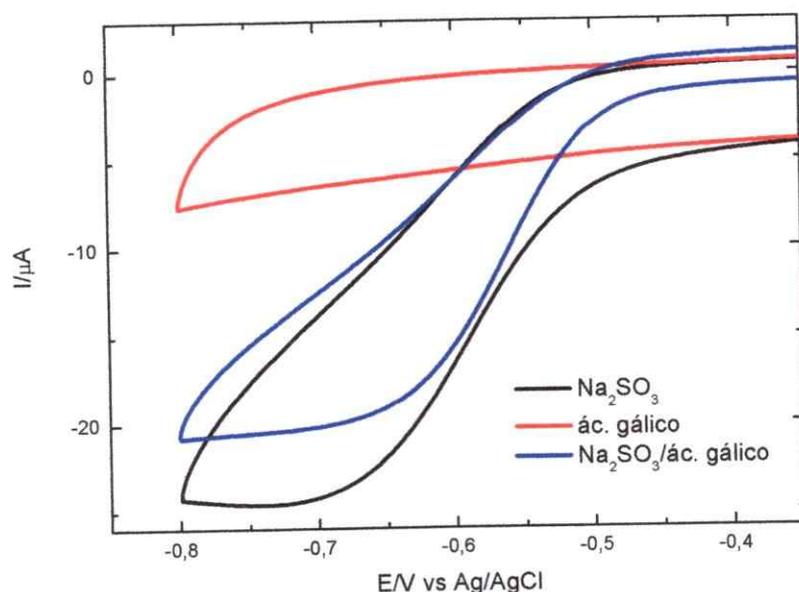


Figura 66. Perfiles voltamétricos del EM/poli-NiPTR en: 180 mg/L de Na_2SO_3 (línea negra), 1000 mg/L de ácido gálico (línea roja) y 1000 mg/L ácido gálico/180 mg/L Na_2SO_3 (línea azul). Todas las soluciones preparadas en Sol MV, a pH 3,5, en el sentido de la reducción, a 100 mV/s.

En base a los resultados expuestos en la Figura 66, se puede concluir que el ácido gálico no es una especie interferente, para la determinación de oxoaniones de S (IV), en el sentido de la reducción.

En la Figura 67, se presentan los perfiles voltamétricos del electrodo de CV desnudo (A) y del EM/poli-NiPTR (B), donde se ha utilizado la misma simbología señalada anteriormente.

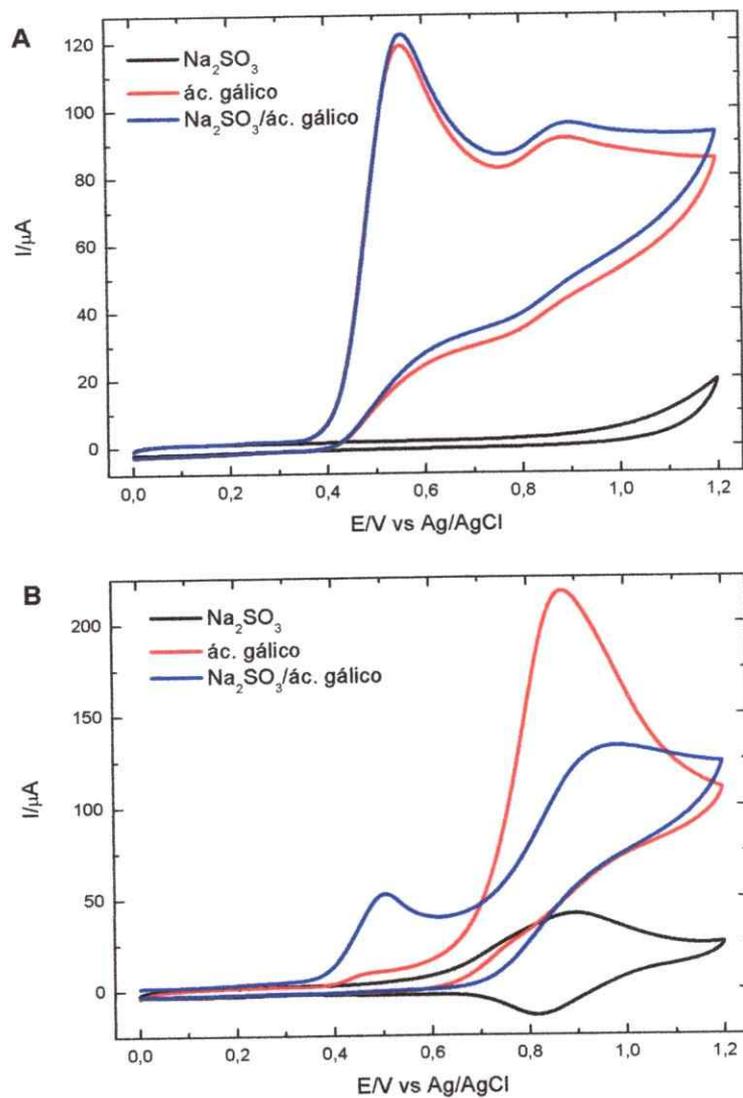


Figura 67. Perfiles voltamétricos del electrodo de CV desnudo (A) y EM/poli-NiPTR (B) en: 180 mg/L de Na_2SO_3 (línea negra), 1000 mg/L de ácido gálico (línea roja) y 1000 mg/L ácido gálico/180 mg/L Na_2SO_3 (línea azul). Todas las soluciones preparadas en Sol MV, a pH 3,5, en el sentido de la oxidación, a 100 mV/s.

La Figura 67.A, muestra que utilizando el electrodo de CV desnudo, el HSO_3^- no presenta procesos de oxidación, a diferencia del ácido gálico, que presenta un proceso en 0,56 V, correspondiente a la oxidación del grupo *orto*-difenoil, y otro en 0,88 V, correspondiente a la oxidación del grupo fenol adyacente al grupo *orto*-difenoil [209]. Los peaks descritos para el ácido gálico, también se observan en el perfil voltamétrico realizado con la mezcla Na_2SO_3 /ácido gálico, por ende, se atribuyen netamente a la presencia de ácido gálico. Utilizando el EM/poli-NiPTR (Figura 67.B), se observa la cupla redox de Ru (III)/ Ru (II), en 0,89 V, que permite la oxidación del HSO_3^- (línea negra). Para el caso del perfil voltamétrico del ácido gálico, se observa un solo proceso en 0,88 V, de mayor intensidad en corriente, en comparación con el perfil registrado con el electrodo de CV desnudo. Entonces, considerando que el potencial de oxidación de la cupla de Ru (III)/Ru (II), coincide con el potencial de la oxidación de uno de los sustituyentes del ácido gálico, se concluye que el EM/poli-NiPTR actúa como especie catalizadora para la oxidación del grupo fenol, reflejado por el incremento en la corriente.

En el perfil voltamétrico de la mezcla Na_2SO_3 /ácido gálico, se observa en 0,50 V el proceso de oxidación del grupo *orto*-fenol del ácido gálico, y en 0,96 V, se observa un peak que correspondería una mezcla entre: el proceso de oxidación de la cupla de Ru (III)/Ru (II) (que cataliza la oxidación de HSO_3^-) y del grupo fenol del ácido gálico.

En base a lo comentado de la Figura 67, el ácido gálico sería una especie que podría participar como interferente en un proceso de determinación de oxoaniones de S (IV), en el sentido de la oxidación. Cabe destacar, que este estudio de interferentes, es un trabajo preliminar, evaluado solo a pH 3,5, con la presencia de ácido gálico.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

Conforme a los resultados obtenidos a lo largo de este trabajo de Tesis Doctoral, se concluye lo siguiente:

1. Se logró optimizar las condiciones de síntesis y purificación, necesarias para obtener tres PTR diferentes, en particular: H₂PTR, NiPTR y ZnPTR. De acuerdo a los resultados obtenidos mediante las técnicas espectroscópicas de rutina, y por VC, se corrobora la eficiencia en la producción de estos nuevos macrociclos, con excepción de la CoPTR, que siempre presentó un comportamiento diferente al resto de los compuestos. Posibles explicaciones sugieren que: en lugar de obtener una PTR con centro de Co, solo tres complejos de Ru (II) existan coordinado en la periferia de la CoTPyP, o se propició un medio para obtener algún tipo de porfirina co-facial. Estas razones pueden indicar que quizás, para obtener este tipo de macrociclos, es necesario mayor tiempo de reacción, o bien, la utilización de una sal de Co (III) podría evitar la formación de uniones Co-O-Co.
2. Mediante la técnica de espectroscopía IR, fue posible identificar a los grupos funcionales característicos del macrociclo, y por medio de la espectroscopía UV-

Vis se encontraron las bandas características del ligando, banda de Soret y la relación entre ellas, que dan evidencia de que cuatro complejos de Ru (II) existen en los macrociclos. También, mediante VC, los procesos redox que se identificaron, son similares a los previamente reportados para una meso-tetra(4-piridil)porfirina coordinada con cuatro complejos del tipo $[\text{Ru}(\text{fen})_2\text{Cl}]^+$ [157], con la notable excepción de la reducción asociada con el grupo nitro, la cual proporciona el desarrollo de los procesos de electropolimerización.

3. Los recubrimientos obtenidos con cada uno de los macrociclos sintetizados, mostraron tener características de un polímero conductor. Como se pudo observar, los ciclos potenciodinámicos continuos incrementan su carga a medida que aumenta el número de barridos, siendo este comportamiento compatible para la generación de un film polimérico.
4. Los experimentos desarrollados mediante espectroelectroquímica IR, siguieron la intensidad de una banda característica del grupo nitro, revelando su desaparición cuando fueron aplicados potenciales negativos. Esto afirma que el proceso de electropolimerización toma lugar cuando los sustituyentes nitro son reducidos, generando especies radicalarias capaces de reaccionar a una velocidad de 500 mVs^{-1} , promoviendo el crecimiento en cadena de un film polimérico sobre la superficie de los electrodos.

5. La información morfológica adquirida mediante la técnica AFM, también muestra una topografía consistente con un film polimérico, y los análisis realizados para las imágenes bi-dimensionales, permitieron identificar de manera aproximada, cual es el número de moléculas de porfirina que forman parte de los recubrimientos poliméricos.
6. La espectroscopía Raman también proporcionó valiosa información para corroborar la formación efectiva de películas poliméricas, demostrado por la desaparición de la banda relacionada con el stretching simétrico del grupo nitro, y las bandas de los contra iones de PF_6^- .
7. El estudio electrocatalítico realizado para la reducción de CO_2 , evidenció la efectividad que los EM/poli-PTR presentan para reducir a la especie en estudio, a ácido fórmico y formaldehído, para el caso del EM/poli- H_2 PTR, y solo formaldehído para el caso de los EM con poli-MPTR. Estos resultados demuestran la selectividad hacia la formación de determinado tipo de productos, cuando los catalizadores contienen centros metálicos en su estructura.
8. El estudio electrocatalítico de reducción de nitrito, mostró que los EM/poli-PTR presentan actividad frente al proceso en estudio, donde principalmente se obtiene hidroxilamina como producto de reducción. La obtención de amoníaco también es un resultado destacable, ya que con el EM/poli-ZnPTR a $-0,40$ V, se obtuvo la

mayor concentración, siendo esta disminución energética inusual en comparación con los potenciales registrados.

9. Mediante los experimentos de electroreducción simultánea de $\text{CO}_2/\text{NO}_2^-$, se observó la actividad catalítica que los EM/poli-PTR presentan frente a la reacción en estudio. De acuerdo a los resultados obtenidos por los experimentos de electrólisis a potencial controlado, fue posible apreciar que con los recubrimientos poliméricos que contienen Ni (II) y Zn (II) promueven la formación de urea, a diferencia de lo sucedido con el EM/poli- H_2 PTR.

10. De acuerdo a los estudios electrocatalíticos realizados, se puede concluir que el centro metálico incluido en las porfirinas terarutenadas, no parece influir directamente en la reducción de las especies en estudio. Por consiguiente, se plantea que alguna especie reducida centrada en la estructura aromática del macrociclo, es la responsable de promover los procesos de reducción estudiados.

11. En el estudio desarrollado con los oxoaniones de S (IV), se observó que los recubrimientos poliméricos exhibieron actividad catalítica frente a la reducción y oxidación de las mencionadas especies, tanto en pH 1,0 como 3,5. Se seleccionó al EM/poli-NiPTR para realizar los estudios electroanalíticos, de acuerdo a los valores de corrientes obtenidos en los estudios por VC, y se proponen dos posibles métodos de determinación de oxoaniones de S (IV), en solución modelo de vino. Uno a pH 1,0, por medio de la reducción del analito, con un límite de

detección de $5,29 \text{ mgL}^{-1}$, y otro por medio de la oxidación a pH 3,5, con un límite de detección de $3,02 \text{ mgL}^{-1}$.

12. Por otra parte, un estudio preliminar de interferentes, para los métodos de determinación de oxoaniones de S (IV), fue realizado evaluando el comportamiento voltamétrico del ácido gálico a pH 3,5. Según lo observado en los resultado, el ácido gálico en el sentido de la reducción, no participa como una especie interferentes, a diferencia de lo observado en el sentido de la oxidación, donde la oxidación del grupo fenol adyacente al grupo *orto*-difenol, se superpone con la oxidación de la cupla de Ru (III)/ Ru (II).

13. Finalmente, si bien en esta Tesis se planteó que la posibilidad de generar EM, sería efectiva a través de procesos de electropolimerización por parte de los grupos amino, la obtención de los mismos, fue lograda a través de las reacciones en cadena, desarrolladas por los sustituyentes nitro. Este punto resulta ser de crucial importancia, primero porque aunque el sustituyente se ha cambiado, las cualidades de los recubrimientos obtenidos, son las esperadas, y en segundo lugar, el hecho de generar superficies poliméricas, a partir de la reducción de los grupos nitro, corresponde a un nuevo antecedente descubierto con relación a la existencia de sustituyentes electropolimerizables. De acuerdo a la revisión bibliográfica realizada, resultados de iguales características no han sido reportados, lo cual provee un importante e inesperado valor, al trabajo que se está realizando en esta investigación.

CAPÍTULO 5

BIBLIOGRAFÍA

1. Thomas, R. K. Kevin, E. T. 2003. *Modern Global Climate Change*, 302, p.1719-1723. [DOI: 10.1126/science.1090228].
2. Manahan, S. E. Frontmatter. 2001. *Fundamentals of Environmental Chemistry*. Boca Raton: CRC Press LLC. 2^{da} edición.
3. Schrag, D. P. *Science* 315 (2007) 812.
4. Kintisch, E. *Science* 317 (2007) 184.
5. Kintisch, E. *Science* 315 (2007) 1481a.
6. Zagal, J. H. Aguirre, M. J. Isaacs, M. Pavez, J. 2003. *Electroquímica y Electrocatálisis. Volumen 1a. Materiales: Aspectos Fundamentales y Aplicaciones. Capítulo 6: Electrocatálisis sobre electrodos modificados con complejos macrocíclicos: reducción de O₂ y CO₂*. Editado por: Vante, N. A. Buenos Aires. 1^{era} edición virtual, e-libro.net.
7. Behr, A. 1988. *Carbon Dioxide Activation by Metal Complexes*. VCH, Weinheim.
8. Benson, E. E. Kubiak, C. P. Sathrum, A. J. Smieja, J. M. *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 89.
9. Bian, Z-Y. Sumi, K. Furue, M. Sato, S. Koike, K. Ishitani, O. *Inorg. Chem.* (2008) 10801.
10. Tanaka, K. Ooyama, D. *Coord. Chem. Rev.* 249 (2005) 1316.
11. Toyohara, K. Nagao, H. Mizukawa, T. Tanaka, K. *Inorg. Chem.* 34 (1995) 5399.
12. Swann, P. J. *Sci. Food Agric.* 26 (1975) 1761.
13. ATSDR. 1991. *Case Studies in Environmental Medicine N°16: Nitrate/Nitrite Toxicity*. US Dept. of Health & Human Services, Atlanta-Georgia, USA.
14. García Roche, M. O. Cañas, R. 1994. *Nitratos, Nitritos y Compuestos de N-nitroso, Serie Vigilancia 13*. Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud, Metepec, Edo. De México, México.
15. Badea, M. Amine, A. Palleschi, G. Moscone, D. Volpe, G. Curulli, A. J. *Electroanal. Chem.* 509 (2001) 66.
16. Moorcroft, M. J. Davis, J. Compton, R. G. *Talanta* 54 (2001) 785.
17. Genders, J. D. Hartsough, D. Hobbs, D. T. J. *Appl. Electrochem.* 26 (1996) 1.
18. Coleman, D. H. White, R. E. Hobbs, D. T. J. *Electrochem. Soc.* 142 (1995) 1152.

19. Van de Moesdijk, C. G. M. *Chem. Ind.* 18 (1984) 189.
20. Strehlitz, B. Grundig, B. Schumacher, W. *Anal. Chem.* 68 (1996) 807.
21. Wu, Q. Storrier, G. D. Pariente, F. *Anal. Chem.* 69 (1997) 4856.
22. Shibata, M. Yoshida, K. Furuya, N. J. *Electrochem. Soc.* 145 (1998) 2348.
23. Shibata, M. Yoshida, K. Furuya, N. J. *Electroanal. Chem.* 387 (1995) 143.
24. Shibata, M. Yoshida, K. Furuya, N. J. *Electroanal. Chem.* 442 (1998) 67.
25. <http://www.fao.org/docrep/007/y5210s/y5210s07.htm>. Depósito de documentos de la FAO. Departamento de agricultura. Capítulo 3: Fertilizantes utilizados y su origen.
26. Vasudean, P. Phougat, N. Shukla, A. K. *Appl. Organometal. Chem.* 10 (1996) 591.
27. Scibioh, M. A. y Vijayaraghavan, V. R. *J. Sci. Ind. Res.* 3 (1998) 11.
28. Zhao, M. Hibbert, D. B. Gooding, J. J. *Anal. Chim. Acta.* 556 (2006) 195.
29. Zoecklein, B. Fugelsang, K. Gump, B. Nury, F. 2001. Análisis y producción de vino. Capítulo 9: Compuestos que contienen azufre. Acribia S.A. Zaragoza, España. 1^{ra} edición.
30. Bard, A. J. Stratmann, M. 2002. *Encyclopedia of Electrochemistry*, Volumen 10. Rubinstein, I. y Fujihira, M. Modified Electrodes. Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA. Weinheim.
31. Ellis, C. D. Margerum, L. D. Murray, R. W. Meyer, T. *Inorg. Chem.* 22 (1983) 1283.
32. Cameron, C. C. Pickup, P. G. *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 7710.
33. Anson, F. C. Shi, C. Steiger, B. *Acc. Chem. Res.* 30 (1997) 437.
34. Shi, C. Anson, F. C. *Inorg. Chem.* 31 (1992) 5078.
35. Steiger, B. Shi, C. Anson, F. C. *Inorg. Chem.* 32 (1993) 2107.
36. Vijay, M. Sahay, B. Gupta, M. Sharma, I. K. Verma, P. S. *Asian J. Exp. Sci.* 21 (2007) 377.
37. Vijay, M. Wadhvani, G. Agarwal, H. Sharma, I. K. Verma, P. S. *Asian J. Exp. Sci.* 21 (2007) 389.
38. Halmann, M. M. Steinberg, M. 1999. *Greenhouse Gas Carbon Dioxide Mitigation Science and Technology*, Lewis Publishers.
39. Sutin, N. Creutz, C. Fujita, E. *Comments Inorg. Chem.* 19 (1997) 67.
40. Barton Cole, E. Lakkaraju, P. S. Rampulla, D. M. Morris, A. J. Abelev, E. Bocarsly, A. B. *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 11539.
41. DuBois, D. L. 2006. *Encyclopedia of Electrochemistry*. 7a, 202.
42. Saveant, J. M. *Chem. Rev.* 108 (2008) 2348.
43. Meshitsuka, S. Ichikawa, M. Tamaru, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1974) 158.
44. Hammouche, M. Lexa, D. Mometeau, M. Saveant, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 8455.
45. Bhugum, I. Lexa, D. Saveant, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 1769.
46. Christensen, P. A. Hammnett, A. Muir, A. V. G. *J. Electroanal. Chem.* 241 (1988) 361.
47. Kapusta, S. Hackerman, N. J. *Electrochem. Soc.* 131 (1984) 1511.
48. Tanabe, H. Ohno, K. *Electrochim. Acta* 32 (1987) 1121.

49. Yoshida, T. Kamato, K. Tsukamoto, M. Iida, T. Schletwein, D. Wöhrle, D. Kaneko, M. J. *Electroanal. Chem.* 385 (1995) 209.
50. Abe, T. Yoshida, T. Taguchi, F. Imaya, H. Kaneko, M. J. *Electroanal. Chem.* 412 (1996) 125.
51. Abe, T. Taguchi, F. Yoshida, T. Tokita, S. Schnupfeil, G. Wöhrle, D. Kaneko, M. J. *Mol. Cat. A: Chem.* 112 (1996) 55.
52. Abe, T. Imaya, H. Yoshida, T. Tokita, S. Schletwein, D. Wöhrle, D. Kaneko, M. J. *Porhyrins Phthalocyanines I* (1997) 315.
53. Magdesieva, T. V. Zhukov, I. V. Kravchuk, D. N. Semeninkhin, O. A. Tomilova, L. G. Butin, K. P. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 51 (2002) 805.
54. Riquelme, A. Isaacs, M. Lucero, M. Trollund, E. Aguirre, M. J. *J. Chil. Chem. Soc.* 48 (2003) 89.
55. Furuya, N. Koide, S. *Electrochim. Acta* 36 (1991) 1309.
56. Isaacs, M. Canales, J. C. Aguirre, M. J. Estiú, G. Caruso, F. Ferraudi, G. Costamagna, J. *Inorg. Chim. Acta* 339 (2002) 224.
57. Isaacs, M. Canales, J. C.; Riquelme, A.; Lucero, M.; Aguirre, M. J.; Costamagna, J. *J. Coord. Chem.* 56 (2003) 1193.
58. Grodowski, J. Dhanasekaran, T. Neta, P. Hambricht, P. Brunschwig, B. S. Shinozaki, K. Fujita, E. *J. Phys. Chem. A.* 104 (2000) 11332.
59. IUPAC Compendium of Chemical Terminology. 1997. 2^{da} edición.
60. Simon-Manson, E. Kubiak, C. P. *Organometallics*, 24 (2005) 96.
61. Morgenstern, D. A. Ferrence, G. M. Washington, J. Henderson, J. I. Rosenhein, L. Heise, J. D. Fanwick, P. E. Kubiak, C. P. *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 2198.
62. Wittrig, R. E. *Comments Inorg. Chem.* 270 (1998) 111.
63. Ferrence, G. M. *Chem. Commun.* (1996) 1575.
64. Bothe, H. Ferguson, S. J. Newton, W. E. 2007. *Biology of the Nitrogen Cycle*. Elsevier. Amsterdam.
65. Bedioui, F. Trevin, S. Devynck, J. *Electroanalysis* 8 (1996) 1085.
66. Cattarin, S. J. *Appl. Electrochem.* 22 (1992) 1077.
67. Nishimura, K. Machida, K. Enyo, M. *Electrochim. Acta*, 36 (1991) 877.
68. Zheng, J. Lu, T. Cotton, T. M. Chumanov, G. J. *Phys. Chem. B*, 103 (1999) 6567.
69. de Groot, M. T. Merckx, M. Koper, M. T. M. *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 16224.
70. San Martín, C. Dreyse, P. García, C. Calfuman, K. Villagra, D. Isaacs, M. J. *Chil. Chem. Soc.* 52 (2007) 1305.
71. Chebotareva, N. Nyokong, T. J. *Appl. Electrochem.* 27 (1997) 975.
72. Mansuy, D. Beaune, P. Cresteil, T. Lange, M. Leroux, J-P. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 79 (1977) 513.
73. Mei, J. Yang, Y. Xue, Y. Lu, S. J. *Mol. Cat. A: Chem.* 191 (2003) 135.
74. Chiarotto, I. Feroci, M. J. *Org. Chem.* 68 (2003) 7137.
75. Liu, B. Torimoto, T.; Yoneyama, H. *J. Photochem. Photobiol. A* 115 (1998) 227.
76. Shibata, M. Furuya, N. *J. Electroanal. Chem.* 507 (2001) 177.

77. Shibata, M. Furuya, N. *Electrochim. Acta.* 48 (2003) 3953.
78. Ripper, M. J. *Prakt. Chem.* 46 (1892) 428.
79. Burroughs, L. F. Sparks, A. H. *Analyts* 89 (1964) 55.
80. Burroughs, L. F. Sparks, A. H. *J. Sci. Food Agric.* 15 (1964) 176.
81. CHEMetrics ® (2008) <http://www.Chemetrics.com/anlaytes/sulfite.html>. Accessed December 2008.
82. Margalit, Y. 2004. *Concepts in wine chemistry. The wine appreciation guild. Capítulo 7: Sulfur dioxide.* South San Francisco, USA. 2^{da} edición.
83. Shi, G. Luo, M. Xue, J. Jin, L. Jin, J. Y. *Talanta* 54 (2001) 773.
84. Abu-Nader, P. Sagrado-Vives, S. Mottola, H. J. *Electroanal. Chem.* 284 (1990) 323.
85. Falcone, F. Maxwell, K. C. *J. Agric. Food Chem.* 40 (1992) 1355.
86. Abass, A. K. Hart, J. P. Cowell, D. *Sens. Actuators B Chem.* 62 (2000) 148.
87. Linares, P. Luque de Castro, M. D. Valcarcel, M. *Anal. Chim. Acta* 225 (1989) 443.
88. Zhi, Z. Rios, A. Valcarcel, M. *Analyst* 120 (1995) 2013.
89. Fujita, A. Isogai, A. Endo, M. Utsunomiya, H. Nakano, S. Iwata, H. J. *Agrig. Food Chem.* 58 (2010) 4414.
90. Chen, S. M. Chiu, S. W. *Electrochem. Acta* 45 (2000) 4399.
91. Chen, S.M. *J. Mol. Catal. A Chem.* 112 (1996) 277.
92. Zhang, J. Pietro, W. J. Lever, A. V. P. *J. Electroanal. Chem.* 403 (1996) 93.
93. Daunert, S. Wallace, S. Florido, A. Bachas, L. G. *Anal. Chem.* 63 (1991) 1676.
94. Tse, Y. H. Janda, P. Lever, A. B. P. *Anal. Chem.* 66 (1994) 384.
95. Lucero, M. Ramírez, G. Riquelme, A. Azocar, I. Isaacs, M. Armijo, F. Förster, J. E. Trollund, E. Aguirre, M. J. Lexa, D. J. *Mol. Catal.* 221 (2004) 71.
96. Carballo, R. Campo Dall'Orto, V. Lo Balbo, A. Rezzano, I. *Sens. Actuators B Chem.* 88 (2003) 155.
97. Calfumán, K. Aguirre, M. J. Villagra, D. Yañez, C. Arévalo, C. Matsuhira, B. Isaacs, M. J. *Solid State Electrochem.* 14 (2010) 1065.
98. Calfumán, K. García, M. Aguirre, M. J. Matsuhira, B. Mendoza, L. Isaacs, M. *Electroanalysis* 22 (2010) 338
99. Bockris, J. O'M. Reddy, A. K. N. 1980. *Electroquímica moderna.* Reverté. Barcelona.
100. Charlot, G. Badoz-Lambling, J. Trémillon, B. 1969. *Las reacciones electroquímicas.* Toray-Masson, S.A. Barcelona.
101. Sánchez Batanero, P. 1981. *Química electroanalítica. Fundamentos y aplicaciones.* Alambra. Madrid.
102. Pingarrón, J. Sánchez, P. 2003. *Química Electroanalítica: Fundamentos y Aplicaciones.* Editorial Síntesis. Madrid.
103. Bard, A. J. Faulkner, L. R. 2001. *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications. Capítulo 14: Electroactive layers and modified electrodes.* John Wiley & Sons, Inc. New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto. 2^{da} edición.
104. Moses, P. Wier, P. Murray, R. *Anal. Chem.* 47 (1975) 1882.

105. Imisides, M. D. John, M. Riley, J. P. Wallace, G. G. *Electroanalysis* 3 (1991) 879.
106. Ivaska, A. *Electroanalysis* 3 (1991) 247.
107. LaCroix, J. C. Díaz, A. F. J. *Electrochem. Soc.* 135 (1989) 1457.
108. Ardiles, P. Trollund, E. Isaacs, M. Armijo, F. Canales, J. Aguirre, M. J. J. *Mol. Cat. A: Chemical.* 165 (2001) 169.
109. Wessling, R. A. J. *Polym. Sci., Polym. Symp.* 72 (1985) 55.
110. Gilch, H. G. Wheelwright, W. L. J. *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 4 (1966) 1337.
111. Louwet, F. Vanderzande, D. Gelan, J. Mullens, J. *Macromolecules* 28 (1995) 1330.
112. Schwalm, T. Rehahn, M. *Macromolecules* 40 (2007) 3921.
113. Utley, J. H. P. Gruber, J. J. *Mater. Chem.* 12 (2002) 1613.
114. Heinze, J. Frontana-Uribe, B. A. Ludwigs, S. *Chem. Rev.* 110 (2010) 4724.
115. Malinski, T. *Porphyrim Handb.* 6 (2000) 231.
116. Otsubo, T. Aso, T. Takimiya, K. *Mater. Chem.* 12 (2002) 2565.
117. Bedioui, F. Devynck, J. Bied-Charreton, C. *Acc. Chem. Res.* 28 (1995) 30.
118. Elemans, J. A. A. W. van Hameren, R. Nolte, R. J. M. Rowan, A. E. *Adv. Matter.* 18 (2006) 1251.
119. Vorotyntsev, M. A. Koneva, D. V. Devillersa, C. H. Bezverkhyyb, I. Heintzb, O. *Electrochim. Acta* 55 (2010) 6703.
120. Vol'pin, M. E. Novodarova, G. Kolosova, E. Guzhova, N. Kononenko, A. Lejkin, Y. *Inorg. Chim. Acta* 5 (1981) 21.
121. Bodige, S. MacDonnell, F. M. *Tetrahedron Lett.* 38 (1997) 8159.
122. Janiak, C. Deblon, S. Wu, H-P. Kolm, M. Klüfers, P. Piotrowski, H. Mayer, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* (1999) 1507.
123. Schweiger L. F. Ryder, K. S. Morris, D. G. Glidle, A. Cooper, J. M. J. *Mater. Chem.* 10 (2000) 107.
124. Núñez-Vergara, L. J. Santander, P. Navarrete-Encina, P. Squella, J. J. *Electroanal. Chem.* 580 (2005) 135.
125. Lear, B. J. Glover, S. D. Salsman, J. C. Londergan, C. H. Kubiak, C. P. J. *Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 12772.
126. Londergan, C. H. Salsman, J. C. Ronco, S. R. Kubiak, C. P. *Inorg. Chem.* 42 (2003) 926.
127. Salsman, J. C. Kubiak, C. P. J. *Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 2382.
128. Callahan, R. W. Keene, F. R. Meyer, T. J. Salmon, D. J. J. *Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 1064.
129. Mayer, I. Toma, H. E. Araki, K. J. *Electroanal. Chem.* 590 (2006) 111.
130. Quintino, M. S. M. Araki, K. Toma, H. E. Angnes, L. *Talanta* 68 (2006) 1281.
131. Quintino, M. S. M. Winnischofer, H. Araki, K. Toma, H. E. Angnes, L. *Analyst* 130 (2005) 221.
132. Prodi, A. Indelli, M. T. Kleverlaan, C. J. Alessio, E. Scandola, F. *Coord. Chem. Rev.* 229 (2002) 51.
133. Wasielewski, M. R. *Chem. Rev.* 92 (1992) 435.

134. Araki, K. Silva, C. A. Toma, H. E. Catalani, L. H. Medeiros, M. H. G. Di Mascio, P. J. *Inorg. Biochem.* 78 (2000) 269.
135. Winnischofer, H. Barboza Formiga, A. L. Nakamura, M. Toma, H. E. Araki, K. Nogueira, A. F. *Photochem. Photobiol. Sci.* 4 (2005) 359.
136. Rani-Beeram, S. Meyer, K. McCrate, A. Hong, Y. Nielsen, M. Swavey, S. *Inorg. Chem.* 47 (2008) 11278.
137. Rea, N. Loock, B. Lexa, D. *Inorg. Chim. Acta* 312 (2001) 53.
138. Araki, K. Dovidauskas, S. Winnischofer, H. Alexiou, A. D. P. Toma, H. E. J. *Electroanal. Chem.* 498 (2001) 152.
139. Zagal, J. H. Bedioui, F. Dolet, J-P. 2006. *N₄-Macrocyclic Metal Complexes. Capítulo 6: Araki, K. y Toma, H. Supramolecular Porphyrins as Electrocatalysts. Springer Science + Business Media, Inc., New York, USA. 1° edición.*
140. Toma, H. Araki, K. *Coord. Chem. Rev.* 196 (2000) 307.
141. Iengo, E. Zangrando, E. Alessio, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003) 2371.
142. Araki, K. Toma, H. *J. Chem. Res. (S)*. (1994) 290.
143. Araki, K. Toma, H. *J. Chem. Res. (M)*. (1994) 1501.
144. Azevedo, C. M. N. Araki, K. Toma, H. E. Angnes, L. *Anal. Chim. Acta.* 387 (1999) 175.
145. Araki, K. Angnes, L. Azevedo, C. M. N. Toma, H. E. *J. Electroanal. Chem.* 397 (1995) 205.
146. Caetano da Rocha, J. R. Demets, G. J-F. Bertotti, M. Araki, K. Toma, H. J. *Electroanal. Chem.* 526 (2002) 69.
147. Purcell, K. F. Kotz, J. C. 1979. *Química Inorgánica. Capítulo 5: El concepto dador-aceptor. Capítulo 9: Conceptos fundamentales para los complejos de los metales de transición.* Editorial Reverté. España.
148. Gianferrara, T. Bergamo, A. Bratsos, I. Milani, B. Spagnul, C. Sava, G. Alessio, E. *J. Med. Chem.* 53 (2010) 4678.
149. Dinelli, L. R. Von Poelhsitz, G. Castellano, E. E. Ellena, J. Galembeck, S. E. Batista, A. A. *Inorg. Chem.* 48 (2009) 4692.
150. Schmittel, M. Kishore, R. S. K. *Org. Lett.* 6 (2004) 1923.
151. Zavarine, I. S. Kubiak, C. P. *J. Electroanal. Chem.* 495 (2001) 106.
152. Amouyal, E. Chambron, J. C. Homsy, A. Sauvage, J. P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 6 (1990) 1841.
153. Sullivan, B. P. Salmon, D. J. Meyer T. *J. Inorg. Chem.* 17 (1978) 3334.
154. Hoveyda, A. H. Gillingham, D. G. Van Veldhuizen, J. J. Kataoka, O. Garber, S. B. Kinsbury, J. S. Harrity, J. P. *Org. Biomol. Chem.* 2 (2004) 8.
155. Rothmund, P. Menotti, A. R. *J. Am. Chem. Soc.* 70 (1948) 1808.
156. Fleischer, E. B. *Inorg. Chem.* 1 (1962) 493.
157. Araki, K. Araújo, A. L. Toyama, M. Franco, M. Acevedo, C. M. N. Angnes, L. Toma, H. E. *J. Porphyrins Phthalocyanines* 2 (1998) 467.
158. Marek, D. Narra, M. Schneider, A. Swavey, S. *Inorg. Chim. Acta.* 359 (2006) 789.
159. Kon, H. Tsuge, K. Imamura, T. Sasaki, Y. Kitamura, N. *Inorg. Chem.* 45 (2006) 6875.
160. Moyer, B. A. Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3601.

161. Parimal, P. Tyagi, B. Bilakhiya, A. K. Bhadbhade, M. M. Suresh, E. Ramachandraiah, G. *Inorg. Chem.* 37 (1998) 5733.
162. Ramos Sende, J. A. Arana, C. R. Hernández, L. Potts, K. T. Keshevarz-K, M. Abruña, H. D. *Inorg. Chem.* 34 (1995) 3339.
163. Aubrey, P. A. Miller, D. L. Sleva, S. F. *Anal. Chem.* 33 (1961) 621.
164. Bricker, C. E. Johnson, H. R. *Ind. Eng. Chem.* 17 (1945) 400
165. Afkhami, A. Madrakian, T. Maleki, A. *Anal. Sci.* 22 (2006) 329.
166. Caldiz, D. O. Lanfranchi, L. Fernández, L. V. Nasetta, M. *Revista latinoamericana de la Papa.* 11 (1999) 164.
167. Eaton, A. D. Chesceri, L. S. Rice, E. W. Greenberg, A. E. *Standard methods for the examination of water and waste water*, 20^a Ed.
168. Yuh-Ling, L. Chen, C. T. Lin, S. C. Lee, C. Kuo, H. S. Shih, C. M. Hsu, Y. H. Chin, Y. P. Chan, E. C. *Biotechnol. Lett.* 22 (2000) 1077.
169. Franz, R. A. Applegath, F. 28 de Diciembre del 1960. Nueva síntesis de urea a partir de la reacción de amonio, CO y Sulfuro. Contribution from the lion oil co., a division of the Monsanto chemical co.
170. Norman, L. Allinger. 1979. *Química Orgánica*. 2^{da} edición. Reverte.
171. Nakamoto. K. 1997. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 5th edition. John Wiley & Sons, Inc. New York.
172. De Gregori, I. Bedioui, F. Devynck, J. J. *Electroanal. Chem.* 238 (1987) 197.
173. Carey, F. 2002. *Organic Chemistry*. 4th Edition. Mc Graw Hill.
174. Gallardo, I. Guirado, G. Marquet, J. *Chem. Eur. J.* 7 (2001) 1759.
175. Gallardo, I. Guirado, G. Marquet, J. *Eur. J. Org. Chem.* 2002 (2001) 251.
176. Nyasulu, F. W. M. Mottola, H. A. J. *Electroanal. Chem.* 239 (1988) 175.
177. Wilkinson, G. 1987. *Comprehensive Coordination Chemistry*. Ed Pergamon. Volume 4. Capítulo 44.1.
178. Moucheron, C, Kirsch-De Mesmaeker, A. Choua, S. *Inorg. Chem.* 36 (1997) 584.
179. Boisdenghien, A, Maoucheron, C. Kirsch-De Mesmaeker, A. *Inorg. Chem.* 44 (2005) 7678.
180. Bachas, L. Cullen, L. Hutchins, R. S. Scout. D. L. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1997) 1571.
181. Roffa, S. J. *Electroanal. Chem.* 302 (1991) 157.
182. Parada, G. A. Fernández, D. Reyes, A. Suárez, M. F. Fadini, L. *Rev. Colomb. Quim.* 36 (2007) 199.
183. Rochford, J. Rooney, A. D. Pryce, M. T. *Inorg. Chem.* 46 (2007) 7247.
184. Shkirman, S. F. Solover, K. N. Kachura, T. P. Arabel, S. A. Skakovskil, E. D. J. *Appl. Spectrosc.* 66 (1999) 68.
185. Araki, K. Toma, H. J. *Coord. Chem.* 30 (1993) 9.
186. Winnischofer, H. "y col" *Anal. Chim. Acta.* 480 (2003) 97.
187. Mayer, I. Nakamura, M. Toma, H. E. Araki, K. *Electrochim. Acta.* 52 (2006) 263.
188. Liu, X. Liu, J. Jin, K. Yang, X. Peng, Q. Sun, L. *Tetrahedron.* 61 (2005) 5655.
189. Kadish, K. M. Ou, Z. Shao, J. Gros, C. P. Barbe, J-M. Jérôme, F. Bolze, F. Burdel, F. Guillard, R. *Inorg. Chem.* 41 (2002) 3990.

190. García, C. Villagra, D. Caruso, F. Rossi, M. Matsuhira, B. Mendoza, L. Aguirre, M. J. Isaacs, M. Inorg. Chem. Commun. 12 (2009) 392.
191. Visser, H. Dubé, C. E. Armstrong, W. H. Sauer, K. Yachandra, V. K. Anal. Chem. 73 (2001) 4374.
192. Graham, P. B. Curran, D. J. Anal. Chem. 64 (1992) 2688.
193. Kvarnström, C. Neugebauer, H. Ivaska, A. 2001. Infrared spectroelectrochemistry on conducting polymers and fullerenes. Vol 2, chapter 6, pp 139-170. Advanced Functional Molecules and Polymers edited by Nalwa, H. S., Godon and Breach Sci. Publ., Tokyo.
194. Toma, H. Araki, K. Coord. Chem. Rev. 196 (2000) 307.
195. Sarno, D. M. Matienzo, L. J. Jones, W. E. Mat. Res. Soc. Proc. 648 (2001) 1.
196. Hofkens, J. Latterini, L. Vanoppen, P. Faes, H. Jeuris, K. De Feyter, S. Kerimo, J. Barbara, P. F. De Schryver, F. C. Rowan, A. E. Nolte, R. J. M. J. Phys. Chem. B. 101 (1997) 10588.
197. Rywkin, S. Hosten, C. Lombardi, J. Birke, R. Langmuir, 18 (2002) 5869.
198. Cañete, P. Ríos, H. Vargas, V. Ronco, S. Isaacs, M. Urzúa, M. J. Colloid. Interface Sci. 318 (2008) 183.
199. Stergiopoulos, T. Bernard, M-C. Hugot-Le Goff, A. Falaras, P. Coord. Chem. Rev. 248 (2004) 1407.
200. Carrasco Flores, E. A. Campos-Vallette, M. M. Clavijo, R. E. Vib. Spectrosc. 37 (2005) 153.
201. Zagal, J. Bedioui, F. Dolet, J-P. 2006. N4-macrocyclic metal complexes. Campos, M. M. en: Vibrational Spectra and Surface-Enhanced Vibrational Spectra of Azamacrocycles. Springer, USA.
202. Harris, D. C. 2006. Análisis Químico Cuantitativo. Tercera edición, editorial Reverté S.A.
203. Chaplin, R. P. S. Wragg, A. A. J. Appl. Electrochem. 33 (2003) 1107.
204. Hernández, R. M. Marquez, J. Marquez, O. P. Choy, M. Ovalles, C. Garcia, J. J. Scharifker, B. J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 4131.
205. Sonoyama, N. Kirii, M. Sakata, T. Electrochem. Commun. 1 (1999) 213.
206. Taniguichi, I. Nakashima, N. Matsushita, K. Yasukouchi, K. J. Electroanal. Chem. 224 (1987) 199.
207. Drake, H. L. Akagi, J. M. J. Bacteriol. 136 (1978) 916.
208. Prasongsidh, B. C. Skurray, G. R. Food Chemistry, 62 (1998) 355.
209. Kilmartin, P. A. Zou, H. Waterhouse, A. L. J. Agric. Food. Chem. 49 (2001) 1957.
210. Francia-Aricha, E. M. Guerra, M. T. Rivas-Gonzalo, J. C. Santos-Buelga, C. J. Agric. Food. Chem. 45 (1997) 2262.