

UCH-FC
DOC-Química
8216
c.1



**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN
ESPECTROSCÓPICA Y ELECTROQUÍMICA DE
METALOPORFIRINAS TETRACROMADAS.
DISEÑO DE ELECTRODOS MODIFICADOS COMO
POSIBLES ELECTROCATALIZADORES PARA
REACCIONES DE INTERÉS TECNOLÓGICO Y
AMBIENTAL.**

Tesis

**Entregada A La
Universidad De Chile
En Cumplimiento Parcial De Los Requisitos
Para Optar Al Grado De**

Doctor en Química

Facultad De Ciencias

Por

Camilo Andrés García Sanhueza

Noviembre, 2011

**Directores de Tesis: Dr. Mauricio Isaacs Casanova, Dr. Paulo Araya
Figueroa**

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 el candidato:

Camilo Andrés García Sanhueza

Ha sido aprobada por la comisión de Evaluación de la tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Química, en el examen de Defensa Privada de Tesis rendido el día 2 de Septiembre de 2011.

Directores de Tesis:

Dr. Mauricio Isaacs Casanova

Dr. Paulo Araya Figueroa

Comisión de Evaluación de la Tesis

Dr. Víctor Manríquez

Dr. Rodrigo Del Río

Dr. Renato Contreras

Dr. Francisco Javier Gil



The right side of the document features four handwritten signatures in blue ink, each positioned above a horizontal dotted line. A circular stamp is located in the center of this section, containing the text 'FACULTAD DE CIENCIAS', 'BIBLIOTECA CENTRAL', and 'U. DE CHILE' around its perimeter. The signatures are those of the thesis directors and the evaluation commission members listed on the left.

Dedicatoria



*A mis padres, Catalina y Nicolás
Mis Hermanos, Nicolás y Cristián
Mi eterna Carolina, a nuestro Agustín Ignacio
A Mi Familia y Amigos*

“Nacer, morir, renacer y progresar incesantemente, esa es la ley”

“Allan Kardec”

Cemetery of Pere-Lachaise, París, Francia

Biografía Camilo Andrés García Sanhueza

Camilo Andrés García Sanhueza, nace el 15 de Diciembre de 1983, en el Hospital Félix Bulnes de Quinta Normal. Sus padres son Catalina de las Mercedes Sanhueza Ramírez y Nicolás Camilo García Fuentes. Tiene dos hermanos, Nicolás Antonio y Cristián Alexi. Sus estudios de enseñanza básica los completa en la escuela D88 Salvador Sanfuentes, en la comuna de Santiago, donde se destaca por estar siempre en los primeros lugares en calificaciones, así como salir elegido 3 años distintos como mejor compañero. Sus estudios de enseñanza media los realiza en el Liceo A°10 Manuel Barros Borgoño, entre los años 1998 a 2001. El año 2002 ingresa a estudiar Licenciatura en Ciencias con mención en Química en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile, donde egresa el año 2006. En el verano del 2007 y a la edad de 23 años trabaja como ayudante de investigación del proyecto Fundación Andes C14060-40, en marzo del mismo año ingresa a estudiar el Doctorado en Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile, becado por CONICYT. El año 2009 se adjudica la beca apoyo de tesis de CONICYT, con lo recibió financiamiento para desarrollar la investigación propuesta en esta Tesis. El año 2010 obtiene una beca de la Vicerrectoría de postgrado y Postítulo de la Universidad de Chile, para realizar una pasantía de investigación en la Universidad de Notre Dame, Indiana, Estados Unidos. Por otra parte ha participado activamente en variadas actividades académicas tales como ayudantías en los cursos de Química de aguas, entre los años 2008 a 2010, así como análisis instrumental el año 2007. El año 2011 participa como profesor de laboratorio en el curso de Análisis Instrumental en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile.

A lo largo de su doctorado y hoy con 27 años, ha publicado 5 artículos científicos en revistas indexadas, bajo la tutela del Dr. Mauricio Isaacs, así como variados trabajos en congresos nacionales e internacionales.

Este año además se prepara para recibir junto con Carolina Leal, a Agustín Ignacio, su primer hijo.

(Foto: Touchdown Jesus, Biblioteca de la Universidad de Notre Dame).



Agradecimientos

En este largo y sinuoso camino que significa ser doctor de alguna disciplina, donde no sólo se debe lidiar con problemas de tipo científico, esos que nos parten el cerebro, sino que la vida a veces nos lleva a estar entre la espada y la pared, con situaciones que escapan de la razón, quiero agradecer muy profundamente a mis padres Catalina de las Mercedes y Nicolás Camilo. Ellos son el mejor ejemplo de perseverancia que me ha enseñado la vida, y los principales artífices de que sea científico. Gracias por motivarme a seguir adelante frente a la adversidad.

También quiero agradecer a mis familiares y amigos, a todos aquellos que me apoyaron por las penas que viví durante mi doctorado, esa lista es interminable, si lees esta tesis y no esta tú nombre, y sabes que estuviste conmigo, gracias de corazón, sin tu compañía no habría aprendido a convivir con la pena, y con la alegría que tengo. Esta ambivalencia, se hace más complicada si te levantas cada día y recuerdas a tu ser querido con mucho pesar, y además le sumas experimentos, redacción de informes, papers, trabajos en congresos, correcciones de informes, de pruebas, etc, uff!!!! Te cuestionas todo, te vuelves ególatra y llegas incluso a pensar ¿por qué a mí? bueno la vida a veces es injusta, pero si trabajas con todas tus fuerzas para que todo funcione bien, tarde o temprano la vida te va a dar recompensar. Gracias por acompañarme en las buenas y en las malas, y por motivarme a seguir adelante, entre ellos destaco a mi pareja Carolina, mis compadres Ana y Cristián, mi abuelita Ana Luisa, mis hermanos Nicolás y Cristián. Mis amigos candidatos a Doctor en Química Macarena García (makis y/o Sra Cuicos), Olimpo García. A la(os) Doctores en Química Alvaro Aliaga (compare

alvarotskÿ), Karla Calfumán (karluchi) y Paulina Dreyse (La Pauli), a los licenciados en Química César Cáceres (Cesita), Carlos Díaz (*Charly Day*), Diego Quezada, Natalia Arancibia (Negra), Cristián San Martín, Francesca Fuenzalida (La Fran). A los Académicos de la Facultad de Ciencias, Ms Víctor Vargas (Profe Victor), al Lic. Patricio Jara (Profe Pato), Dr. Irma Crivelli y Prof. María Inés Toral Ponce, Dr. Marcelo Campos Vallete, Dr. Nicolás Yutronic quienes me han apoyado a lo largo de mi carrera como investigador, además de ser gente muy humana con quién se puede conversar de temas extra-académicos, lo cual hace más ameno el lugar de trabajo. A la Funcionaria María Inés Polanco, quién con su alegría y buena disposición ayuda a hacer el lugar de trabajo mucho más ameno. A mis Directores de tesis Doctores Mauricio Isaacs (PUC) y Paulo Araya (Ingeniería), cuyos consejos, guía y buena disposición para resolver dudas me ayudaron a finalizar esta tesis doctoral, además recibí el apoyo de ellos en cualquier proyecto en el cual me embarqué por esta tesis. Al Dr. Guillermo Ferraudi (profe guille) y Guillermina Estiu (la guille) por cobijarme en mi pasantía en la Universidad de *Notre Dame*. Gracias por ayudarme a mejorar este trabajo. También mis agradecimientos a los Drs. Eduardo Carrasco y Paulo Cabral de Coutto, y a la Dra. Basak Isin, por ser mis amigos allá por esos lares de Indiana. También quisiera agradecer a la beca de estancias cortas de investigación en el extranjero que otorga la Vicerrectoría de Postgrado y Postítulo de la Universidad de Chile, quién brindo ayuda para realizar mi pasantía en *Notre Dame*.

A CONICYT por las becas que sustentaron mis estudios de doctorado, beca doctorado nacional 21070732, Convocatoria 2007, beca Apoyo de Tesis 24090099 1ª Convocatoria 2009, Fondecyt regular 1100203.

Resumen

En esta tesis doctoral se sintetizó $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$, $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ y $[\text{2HTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_2][\text{PF}_6]_4$, donde TPyP = 5,10,15,20-tetrapiridilporfirina, fen = 1,10-fenantrolina, los cuales fueron caracterizados mediante espectroscopía UV-visible, FT-IR, análisis elemental, espectrometría de masas *MALDI-TOF*, voltametría cíclica, electroquímica UV-visible resuelta en el tiempo y fotólisis de pulso.

Películas de $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ y $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ adsorbidas sobre electrodos de carbón vítreo demostraron oxidar electrocatalíticamente H_2O tanto en soluciones neutras así como en soluciones alcalinas.

Los macrociclos catiónicos $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}$, $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}$ y $[\text{2HTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_2]^{4+}$ forman ensambles electrostáticos con $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ sobre electrodo ITO ó carbón vítreo. Estos electrodos modificados fueron caracterizados mediante espectroscopia UV-visible, voltametría cíclica y microscopia electrónica de barrido (SEM).

Se estudiaron las propiedades electrocatalíticas de los ensambles electrostáticos capa por capa $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ y $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ en la reducción de O_2 , CO_2 y H^+ , observándose que $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ y $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ reducen O_2 mediante 4 electrones para producir H_2O a $\text{pH}=2$, y reducen CO_2 en $\sim -0.98\text{V}$. Sólo $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ presentó actividad electrocatalítica en reducción de H^+ .

Abstract

This work describes the preparation of $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{phen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$, $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{phen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ and $[2\text{HTPyP}(\text{Cr}(\text{phen})_2\text{Cl})_2][\text{PF}_6]_4$, where TPYP = 5,10,15,20-tetrapyrrolylporphyrin, phen = 1,10-phenanthroline. These compounds were characterized by UV-Vis spectroscopy, FT-IR, elemental analysis, MALDI-TOF mass spectrometry, cyclic voltammetry, time resolved UV-Vis spectroelectrochemistry and flash photolysis.

Films of $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{phen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ and $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{phen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ adsorbed onto glassy carbon electrodes showed electrocatalytic activity in water oxidation in both neutral and alkaline solutions.

The cationic macrocyclics $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{phen})_2\text{Cl})_4]^{8+}$, $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{phen})_2\text{Cl})_4]^{8+}$ and $[2\text{HTPyP}(\text{Cr}(\text{phen})_2\text{Cl})_2]^{4+}$ generate electrostatic assemblies with $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ onto both ITO or glassy carbon electrodes. These modified electrodes were characterized by UV-Vis spectroscopy, cyclic voltammetry and scanning electronic microscopy (SEM).

Electrocatalytic properties of the layer by layer electrostatic assemblies $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{phen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ and $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{phen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ were studied. The tested reactions were the electrocatalytical reduction of O_2 , CO_2 and H^+ , where it was observed that $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{phen})_2\text{Cl})_4]/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ and $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{phen})_2\text{Cl})_4]/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ can reduce O_2 consuming 4 electrons to yield H_2O , and they can reduce CO_2 at $\sim -0.98\text{V}$. Only $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{phen})_2\text{Cl})_4]/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ showed electrocatalytic reduction of H^+ .

Tabla de contenido

Biografía Camilo Andrés García Sanhueza	iii
Agradecimientos	iv
Resumen	vi
Abstract	vii
Lista de Abreviaturas y Símbolos	xiii
Introducción	1
<i>Problemática de la tesis, una visión general.</i>	1
Capítulo 1. Análisis bibliográfico de las Reacciones Electroquímicas abordadas en esta tesis	5
1.1 Reducción de O ₂ en medio acuoso.	6
1.2 Obtención de Hidrógeno.	8
1.3 Oxidación de agua.	9
1.4 Efecto invernadero, Calentamiento Global y Reducción de CO ₂ .	10
Capítulo 2. Marco teórico	12
2.1 Transferencias multielectrónicas.	13
2.2 Retrodonación entre porfirinas y metales de transición.	14
Esquema 1.	15
2.3 Ensamblajes electrostáticos.	16
Capítulo 3. Hipótesis y Objetivos	17
3.1 Hipótesis:	18
3.2 Objetivos.	18
Capítulo 4. Materiales y Métodos	20
4.1 Reactivos.	21
4.2 Equipos y metodología.	22
4.3 Síntesis.	26
Esquema 2.	27
Esquema 3.	28
Esquema 4.	29
Esquema 5.	30
Resultados y Discusión	32
Capítulo 5. Síntesis y Caracterización de porfirinas tetracromadas	32
5.1- Síntesis.	33
5.2 Espectroscopía UV-Visible.	34
Figura 1.	35
Figura 2.	35
Tabla 1.	36

Figura 3.	39
5.3 Espectrometría de masas MALDI-TOF	40
Tabla 2.	41
Tabla 3.	41
5.4- FT-IR en KBr.	42
Tabla 4.	42
5.5- Voltametría cíclica.	43
Figura 4.	44
Figura 5.	44
Figura 6.	47
Tabla 5.	47
Figura 7.	48
5.6- Espectroelectroquímica UV-Vis resuelta en el tiempo.	49
Figura 8.	50
Figura 9.	50
Figura 10.	52
Figura 11.	53
Figura 12.	53
Figura 13.	56
Figura 14.	56
Figura 15.	57
Figura 16.	58
Tabla 6.	59
5.7- Fotólisis de pulso.	60
Figura 17.	61
Esquema 7.	62
Tabla 7.	64
Figura 18.	66
Figura 19.	68
Figura 20.	71
Capítulo 6. Propiedades electroquímicas de porfirinas tetracromadas	72
6.1- Blancos de electrodos modificados con macrociclos y $H_4SiW_{12}O_{40}$.	73
<i>Efecto de tiempo de inmersión</i>	73
Tabla 8.	74
Figura 21.	75
<i>Efecto de pH</i>	76
Figura 22.	77

<i>Blancos en solución saturada con O₂</i>	78
Figura 23.	80
<i>Blancos en solución saturada con CO₂</i>	81
Figura 24.	81
Figura 25.	82
6.2 Oxidación de agua.	83
Figura 26.	85
Figura 27.	85
Figura 29.	87
Figura 30.	89
Figura 31.	89
Figura 32.	91
Figura 33.	91
Figura 34.	93
Figura 35.	93
Capítulo 7. Caracterización de ensambles electrostáticos	94
7.1 Espectroscopia UV-visible sobre electrodo ITO	95
Figura 36.	96
Figura 37.	96
Figura 38.	99
Figura 39.	99
7.2- Microscopía electrónica de barrido sobre electrodo ITO.	100
Figura 40.	101
Figura 41.	102
Figura 42.	102
7.3- Voltametría cíclica de ensambles electrostáticos.	103
Figura 43.	104
Figura 44.	104
Figura 45.	106
Capítulo 8. Propiedades electrocatalíticas de ensambles electrostáticos en reducción de O ₂	107
8.1- Reducción de Oxígeno mediante [NiTPyP(Cr(fen) ₂ Cl)] ⁸⁺ /SiW ₁₂ O ₄₀ ⁴⁻	108
Figura 46.	108
Figura 47.	109
Figura 49.	111
Figura 50.	111
8.2 Reducción de O ₂ mediante [FeTPyP(Cr(fen) ₂ Cl) ₄] ⁸⁺ /SiW ₁₂ O ₄₀ ⁴⁻	114
Figura 51.	115

Figura 52.	115
Figura 53.	117
Figura 54.	119
Capítulo 9. Propiedades electrocatalíticas de ensambles electrostáticos en reducción de CO ₂	120
9.1 Reducción de CO ₂ mediante [NiTPyP(Cr(fen) ₂ Cl) ₄]/SiW ₁₂ O ₄₀ ⁴⁻ .	121
Figura 55.	122
Figura 56.	123
Figura 57.	123
Figura 58.	126
Figura 59.	126
9.2 Reducción de CO ₂ mediante [FeTPyP(Cr(fen) ₂ Cl) ₄] ⁸⁺ /SiW ₁₂ O ₄₀ ⁴⁻ .	127
Figura 60.	129
Figura 61.	129
Capítulo 10. Propiedades electrocatalíticas de ensambles electrostáticos en reducción de H ⁺	130
10.1 Reducción H ⁺ mediante [FeTPyP(Cr(fen) ₂ Cl) ₄] ⁸⁺ /SiW ₁₂ O ₄₀ ⁴⁻ .	131
Figura 62.	132
Figura 63.	132
Capítulo 11. Discusión general	133
<i>Respecto a la caracterización de metaloporfirinas tetracromadas.</i>	134
<i>Respecto al diseño de electrodos modificados.</i>	135
<i>Respecto a las propiedades electrocatalíticas.</i>	136
Esquema 8.	137
Capítulo 12. Conclusión	140
Capítulo 13. Perspectivas	144
Capítulo 14. Bibliografía	146
Capítulo 15. Anexos	157
Anexo 1. Equipos	158
Esquema 9.	158
Esquema 10.	159
Anexo 2. Ecuaciones.	160
<i>Variación de E_p con la velocidad de barrido sistemas irreversibles</i>	160
<i>Ecuación de Koutecky-Levich</i>	160
<i>Curvas de Tafel</i>	161
Anexo 3. Espectroscopia UV-Visible.	162
Figura 64.	162
Figura 66.	163
Figura 67.	164

Tabla 9.	165
Anexo 4. Voltametría cíclica.	165
Figura 68.	165
Figura 69.	166
Anexo 5. Espectros de Masas <i>Maldi-Tof</i>	166
Figura 70.	166
Figura 71.	167
Figura 72.	167
Anexo 6. Espectros FT-IR.	168
Figura 73.	168
Figura 74.	168
Figura 75.	169

Lista de Abreviaturas y Símbolos

Símbolos

A = área de electrodo (cm^2) ó absorbancia.

α = coeficiente de transferencia electrónica.

Å = angstrom.

C = concentración.

Cb = coulomb.

cm = centímetros.

D = Constante de difusión en cm/s.

E = potencial eléctrico ó tensión eléctrica.

E° = potencial estándar.

E_{pa} = potencial de pico anódico.

E_{pc} = potencial de pico catódico.

$E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$.

F = constante de Faraday, 46500 Cb/MolK.

e^- = mol de electrón.

ϵ = coeficiente de extinción ó absorptividad molar.

g = gramo.

i = corriente.

I_{lim} = corriente límite.

I_{lev} = corriente de Levich.

I_k = corriente faradaica o cinética.

J = Joule.

k° = constante heterogénea estándar (cm/s).

K = Kelvin (Temperatura absoluta).

λ = longitud de onda.

mV = milivolt.

μ A = microampere.

μ m = micrómetro.

M = concentración molar.

n_{α} = número de electrones de la etapa determinante.

n = número de electrones transferidos.

nm = nanómetro.

π = orbital enlazante.

π^* = orbital antienlazante.

R = constante de los gases ideales, 8.134 J/molK.

r.p.m = revoluciones por minuto.

s = segundo.

T = temperatura.

Γ = recubrimiento superficial (mol/cm²).

τ = tiempo de vida.

Q = transición π - π^* .

Q_c = carga catódica.

v = velocidad de barrido (mV/s).

ν = viscosidad cinemática cm/s electroquímica, número de onda, FT-IR cm⁻¹.

V= Volt.

ω = velocidad angular (r.p.m).

Abreviaturas

Abs = absorbancia.

ACN = acetonitrilo.

E.N.H = electrodo normal de hidrógeno.

FT-IR: espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.

fen = 1,10-fenantrolina.

FeTPyP = 5,10,15,20-tetrapiridilporfirina de Fe(II).

ITO: sigla en inglés que significa *Indium tin oxide*. Electrodo de vidrio transparente de óxido de estaño e indio.

MALDI-TOF espectrometría de masas en tiempo de vuelo, con ionización por laser asistida por matriz.

MeOH = metanol.

NiTPyP = 5,10,15,20-tetrapiridilporfirina de Ni(II).

2HTPyP = 5,10,15,20-tetrapiridilporfirina.

PEMFC = celda de combustible de membrana electrónica polimérica.

POM = $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$.

PTBA= perclorato de tetrabutilamonio.

$\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ = silicontungtato.

SEM= sigla en inglés “scanning electronic microscopy”. Microscopía electrónica de barrido.

TEAO = trietanolamina.

UV = ultra violeta.

Introducción

Problemática de la tesis, una visión general.

En esta tesis doctoral se pretendió preparar nuevos materiales para su posible utilización en reacciones electroquímicas que tienen importancia desde el punto de vista tecnológico y medioambiental.

Las reacciones estudiadas fueron la reducción electroquímica de O_2 , la cual es importante en los dispositivos conocidos como celdas o pilas de combustible, la reducción electroquímica de CO_2 , el cual es un gas de efecto invernadero y uno de los responsables más importantes del llamado cambio climático, la oxidación de H_2O , y la obtención electroquímica de H_2 .

Hoy en día es muy común escuchar en los medios de comunicación que nuestro país tendrá una necesidad energética en un futuro inmediato, para dar el anhelado paso al desarrollo. Sin embargo, y en un sentido más global, la alta demanda energética que aún sigue arrastrando la revolución industrial, hace que los recursos de energías tradicionales, entre ellas las fuentes fósiles, hayan entrado a lo que se conoce como la era de la insuficiencia. Por lo tanto es indispensable optimizar y hacer más versátil, las fuentes de conversión de energía que no dependan de fuentes fósiles ¹.

Desde un punto de vista energético, la electroquímica proporciona un nexo para la conversión de energía química en energía eléctrica. La obtención de electricidad desde fuentes limpias tales como hidrógeno, es altamente eficiente en los dispositivos electroquímicos conocidos como celdas o pilas de combustible, debido a que su funcionamiento no está limitado por el ciclo de Carnot², como si sucede en los motores de combustión interna.

Su descubrimiento data del siglo XIX, cuando *Christian Friedrich Schönbein*, reportó un sencillo experimento:

“si se burbujean dos gases tales como hidrógeno y oxígeno en una fuente conteniendo una solución de ácido fosfórico y un par de electrodos inmersos en está, es posible generar electricidad al cerrar el circuito”.

Por lo tanto, las celdas de combustible son dispositivos que convierten energía química en energía eléctrica, al igual que las pilas y las baterías en general. Sin embargo, una diferencia fundamental entre las baterías convencionales y las celdas de combustible es que estas últimas no contienen los materiales activos. A medida que los reactantes son suministrados a la celda, ésta produce electricidad. En las celdas, el combustible es oxidado continuamente en uno de los electrodos (el ánodo) mientras se reduce oxígeno en el otro electrodo (el cátodo). La reacción se completa con la circulación de los electrones a través del circuito externo que realiza, de esta manera, el trabajo eléctrico. Desde este punto de vista, la reacción que tiene lugar en la celda es una verdadera reacción de combustión^{2,3}.

Hoy en día existen variadas aplicaciones tecnológicas, pero conservando los mismos conceptos descritos anteriormente. Debido a que es un sistema que convierte energía química de manera limpia, las celdas de combustible se han utilizado en las misiones espaciales Gemini, Apollo y Space Shuttle, donde la utilización de motores de combustión interna se hace poco conveniente ^{2,3}.

La obtención electroquímica de H₂ es importante debido a que es un proceso limpio, en el cual no se generan gases nocivos para el medio ambiente. Se encuentra muy relacionado con la temática de las celdas de combustible, debido a que es el combustible con que estas funcionan. De manera transversal, se ha producido un interés científico y político, por llevar adelante lo que se conoce hoy en día como la economía del hidrógeno ⁴. Este concepto propone que el H₂ será el sustituto de los combustibles fósiles, por lo tanto se han implementado, y se implementarán, medidas para llevar a cabo esto.

La obtención de H₂ mediante métodos electroquímicos sigue siendo muy poco utilizada a nivel industrial, debido a que la reacción requiere un alto gasto energético (sobrepotencial). En el mismo sentido, mediante la electrólisis de soluciones acuosas, en el cátodo ocurre la reducción de H⁺ mientras que en el ánodo se produce la oxidación de H₂O para producir O₂, lo que se conoce como la reacción de evolución de oxígeno. Esta última se encuentra ligada con la economía del hidrógeno, debido a que puede ser utilizada de manera conjunta con la luz solar para disminuir los costes energéticos en la economía del hidrógeno, según Bockris ⁴.

Por otra parte, la reducción electroquímica de CO_2 , gas de efecto invernadero, es interesante debido a que mediante métodos electroquímicos se pueden generar productos con mayor valor agregado, de manera de disminuir o al menos mantener las concentraciones de CO_2 en la atmósfera. Alguno de estos productos son CO , HCOOH , y CH_4 en los casos más eficientes.

De manera general, la mayoría de las reacciones mencionadas requieren altos sobrepotenciales, por lo que se requiere el uso de catalizadores para disminuir esta barrera energética. En los casos más eficientes encontrados en la literatura, se utilizan electrocatalizadores que generalmente contienen metales nobles, como por ejemplo, Pt, Rh, Ru entre otros, cuya escasez, como se mencionó antes, hace inviable cualquier cambio tecnológico masivo ^{3,5}.

En contraste a este panorama, los sistemas biológicos utilizan metales de transición abundantes tales como Fe, Cu, Mo, Mn y Co para la catálisis de procesos de conversión de energía, como por ejemplo, la reacción de evolución de oxígeno desde el agua, reducción de oxígeno, fijación de nitrógeno, reducción de sulfatos, entre otras ⁶.

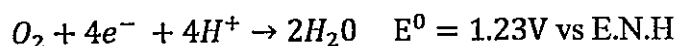
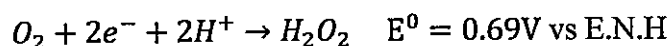
Bajo estos antecedentes, el mundo científico ha trabajado en la búsqueda de nuevos materiales que no utilicen metales nobles, tal como la naturaleza nos enseña. La palabra clave asociada con esta búsqueda es la de catalizadores sin metales preciosos ó catalizadores sin metales nobles ⁷⁻⁹.

El aporte de esta tesis doctoral trató de seguir esa filosofía científica, de manera transversal en todas las reacciones en estudio: reducción de O_2 , CO_2 , H^+ y oxidación de H_2O .

Capítulo 1. Análisis bibliográfico de las Reacciones Electroquímicas abordadas en esta tesis

1.1 Reducción de O₂ en medio acuoso.

La reducción de oxígeno se puede llevar a cabo consumiendo dos electrones para producir H₂O₂, ó mediante cuatro electrones para producir H₂O:



Esta última reacción es la que tiene importancia en la tecnología de celdas de combustible, pues se obtiene el máximo de eficiencia energética en estos dispositivos. Debido a que se requiere una gran cantidad de electrones, necesita la aplicación de un alto sobrepotencial, lo que se traduce en un alto gasto energético. Para utilizar esta reacción en celdas de combustible del tipo PEMFC, se requiere llevar a cabo esta reacción a bajas temperaturas, por lo que se utilizan catalizadores para disminuir esta barrera energética ¹⁰. Los catalizadores más utilizados en esta reacción consisten en platino disperso en diferentes soportes de carbono. El uso de este tipo de catalizador es uno de los factores más importantes que eleva el valor de estos dispositivos de conversión energética, lo que hace que la búsqueda de nuevos materiales siga siendo explorada ^{3,6}.

Siguiendo con el punto anterior, se ha reportado en la literatura la capacidad que poseen las metaloporfirinas para llevar a cabo la reducción de O₂. Cuando estas no poseen sustituyentes en la periferia del macrociclo, sólo son capaces de catalizar la reducción de

oxígeno para formar H_2O_2 . Sin embargo, cuando se logra coordinar en la periferia de estas metaloporfirinas, metales de transición, estos sistemas son capaces de reducir O_2 mediante 4 electrones para generar H_2O .

Este cambio en las propiedades electrocatalíticas se explica por el efecto antena que ejerce el metal periférico sobre la metaloporfirina central, el cual puede ser modulado por el potencial que se aplica sobre el electrodo, ya sea para oxidar o para reducir especies de interés ¹¹. Sin embargo, las porfirinas coordinadas en la periferia con metales de transición más estudiadas en reducción de O_2 , suelen llevar metales nobles tales como Ru(II), Os(II), Pt(II), entre otros ¹²⁻¹⁴.

Esto último es una de las razones que motivó la síntesis de un macrociclo que contuviera un metal abundante en la periferia del macrociclo, como es el caso de Cr(III), el cual, como se expone más adelante en el marco teórico, puede efectivamente realizar el efecto antena antes mencionado.

1.2 Obtención de Hidrógeno.

Como se mencionó, el hidrógeno es uno de los principales combustibles que utilizan las pilas de combustible. Al ser el H_2 un vector energético, varios gobiernos y grupos de investigación han propuesto políticas para llevar a cabo la sustitución de los combustibles fósiles por hidrógeno ¹⁵⁻²¹, concepto que es conocido como economía del hidrógeno ⁴.

Actualmente, la producción de hidrógeno a escala industrial, se obtiene principalmente mediante la reformación del gas natural, sin embargo, estos procesos tienden a generar CO_2 en la atmósfera (gas de efecto invernadero). Un método alternativo, y mucho más inocuo, es la electrólisis de soluciones acuosas para obtener hidrógeno de manera renovable, y sin generar productos que dañen el medio ambiente tales como los gases de efecto invernadero, concepto que se discutirá más adelante ²².

La preparación vía electroquímica de hidrógeno y oxígeno, mediante la electrólisis de agua, es un proceso muy antiguo, el cual puede tener aplicaciones tecnológicas masivas bajando el costo de la electricidad. Debido a que este proceso requiere un potencial de -1.23 V, se requiere la utilización de catalizadores. Por esto último, muchos grupos de investigación se han enfocado en buscar nuevos electrocatalizadores, que disminuyan esta barrera energética, lo que ayudará a disminuir los costos de operación mediante este procedimiento ¹.

1.3 Oxidación de agua.

La luz del sol es la única fuente renovable y neutra de carbono en escala suficiente para reemplazar los combustibles fósiles. La variación de la luz entre el día y la noche, demanda un almacenaje efectivo de la luz solar para su utilización a gran escala ³.

La naturaleza nos muestra un ejemplo claro de la capacidad de almacenaje de luz solar en la forma de combustibles químicos. A grandes rasgos, la fotosíntesis natural consiste en la absorción de luz y su conversión en pares electrón/hueco. Los agujeros de esta corriente sin cableado son capturados por el complejo de evolución de oxígeno, para oxidar agua a oxígeno, al mismo tiempo los electrones son capturados por el fotosistema I, para reducir NADP^+ a NADPH (hidrógeno en la naturaleza). Por lo tanto, el proceso global de la fotosíntesis consiste en almacenar la energía en un combustible, por el arreglo de los enlaces químicos del agua para formar O_2 y H_2 (NADPH) ^{23, 24}.

Hoy en día se estudia la catálisis de la oxidación de agua para actividad biológica así como también en el diseño de un modelo fotosintético artificial ²⁴.

Los electrocatalizadores estudiados en esta reacción son muy versátiles en su estructura química, alguno de ellos consisten en el diseño de compuestos similares al centro de evolución de oxígeno, el cual es un *cluster* tipo cubano de $\text{Mn}_4\text{O}_4\text{Ca}$ ²³, metales nobles tales como Pt, y complejos de Ru(II) soportados en distintas matrices conductoras ²⁵, ftalocianinas y porfirinas. Estas últimas permiten la coordinación axial con el metal central donde se pueden producir múltiples reacciones redox. Se ha reportado que estos sistemas son capaces de oxidar OH^- en soluciones alcalinas ²⁶.

Existen muy pocos ejemplos donde se muestren electrocatalizadores capaces de oxidar agua en soluciones neutras, por lo que en la actualidad sigue siendo un desafío científico, debido a que es imprescindible este tipo de catalizadores para la creación sistemas que simulen la fotosíntesis ²³.

1.4 Efecto invernadero, Calentamiento Global y Reducción de CO₂.

La luz solar que entra en la atmósfera terrestre, aumenta la temperatura de la superficie del planeta, generando ondas infrarrojas que irradian hacia el espacio exterior. Durante el Cenozoico, la incesante actividad volcánica generó una gran capa de gases, tales como CO₂, NO_x, CH₄, etc, los cuales absorben esta radiación infrarroja, favoreciendo que se mantenga una temperatura apta para favorecer la vida en la planeta tierra ²⁷, fenómeno conocido como “Efecto Invernadero” ²⁸.

Sin embargo, desde la revolución industrial, la concentración de estos gases se ha incrementado a niveles críticos, cuyo aumento tiene un origen altamente antropogénico ²⁸, como por ejemplo, el uso de combustibles fósiles (petróleo, gas natural y carbón) y los procesos de deforestación.

El aumento de la concentración de los gases de efecto invernadero, ha producido el aumento de la temperatura media del planeta, fenómeno conocido como “Calentamiento Global”. Existe evidencia, tanto climática así como epidemiológica de que el aumento de la temperatura media del planeta afectará la salud humana y el paisaje global ²⁹.

Al ser el CO₂ uno de los gases de efecto invernadero que se encuentra en mayor concentración en la atmósfera, resulta interesante encontrar métodos para mantener la concentración de este constante o disminuirla, mediante la transformación electroquímica de este gas en compuestos que tengan valor agregado, como por ejemplo su reconversión en combustibles ³.

Desde el punto de vista electroquímico, la reducción monoelectrónica de CO₂ es viable según la siguiente ecuación:



El alto sobrepotencial que se requiere para obtener este producto, se asocia con el cambio de geometría que tiene que realizarse en el CO₂, cuya especie neutra es una molécula lineal, hacia una geometría angular en el radical anión.

Esto justifica la búsqueda de electrocatalizadores que ayuden a disminuir esta barrera energética, y que además sean capaces de favorecer que este radical anión se siga reduciendo, lo que finalmente puede generar productos tales como CO, HCOOH, e incluso CH₄, los cuales pueden ser utilizados en otras reacciones de interés sintético ó energético ^{30, 31}.

Capítulo 2. Marco teórico

2.1 Transferencias multielectrónicas.

Todas las reacciones mencionadas en el capítulo anterior requieren un electrocatalizador que tenga la capacidad de favorecer las transferencias multielectrónicas.

Cuando estas se generan, se disminuye los potenciales donde ocurre una reacción electroquímica, al mismo tiempo que las corrientes generadas por estas reacciones aumentan, facilitando el proceso de electrocatálisis.

En este sentido, las propiedades químicas y físicas de las metaloporfirinas se han explorado ampliamente, donde se destacan en funciones primordiales en el metabolismo tales como: el transporte de oxígeno vía Fe (II), contenido en la hemoglobina y mioglobina, energía y transporte mediados por varios pigmentos de magnesio y clorofilas libres de base en la fotosíntesis, porfirina de cobalto (II) de la vitamina B₁₂ que sirve como un ejemplo raro de química organometálica en sistemas biológicos, entre otros³².

La alta utilidad de estas porfirinas metaladas se puede resumir en sus siguientes propiedades: la química de coordinación y química redox del ión metálico coordinado a la porfirina actúa concertadamente con la nube electrónica π de la porfirina, (2) el número reducido de enlaces dobles en el macrociclo, y en los sustituyentes periféricos afectan la química redox de la porfirina y del ión metálico, y por ende la química de coordinación del metal central, (3) el entorno modula las propiedades de las porfirina y del centro metálico.

Controlando alguna de estas propiedades, se puede conseguir diferentes estructuras moleculares que presenten algún interés catalítico, por lo que cada estructura que se

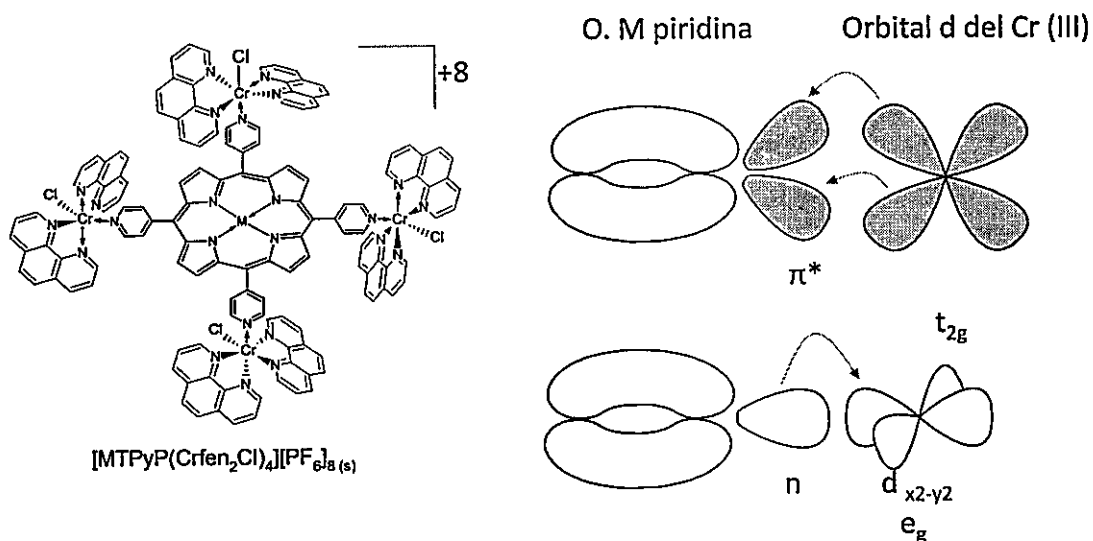
logre sintetizar, merece ser estudiada ampliamente, pues el solo hecho de cambiar el metal central, o modificar los grupos periféricos, conlleva a un cambio total en las propiedades de estos compuestos ³².

2.2 Retrodonación entre porfirinas y metales de transición.

La coordinación en la periferia de metales de transición tales como Ru(II) ó Pt (II) en metalotetrapiridilporfirinas, ha demostrado aumentar las propiedades electrocatalíticas de estos macrociclos. Koiti Araki e Henrique Toma ¹¹ demostraron que la retrodonación del metal de transición coordinado en la periferia de estos macrociclos explica esta mejora en las propiedades electrocatalíticas.

El Cr (III) resalta como un candidato para profundizar estos estudios, pues es capaz de coordinarse con la piridina, actuando esta última como un aceptor π ³³. Esta interacción es entre los electrones del metal ubicados en los orbitales t_{2g} (estado basal), y los orbital es π^* de la piridina (ver esquema 1).

La interacción por retrodonación entre Cr (III) y la piridina, favorecerá que Cr (III) done densidad electrónica, en primera instancia hacia la piridina, y esta a su vez, por el sistema altamente conjugado de la porfirina, pueda donar carga al metal coordinado en el centro del macrociclo.



Esquema 1. Orbitales aproximados implicados en el efecto de retrodonación entre Cr(III) y tetrapiridilporfirina. M= Fe (II), Ni(II).

Por otra parte, las metalotetrapiridilporfirinas sintetizadas en esta tesis presentan dos grupos cromóforos que permiten estudios fotofísicos y fotoquímicos de las mismas. El sistema π extendido de la porfirina es un conocido cromóforo, el cual se encuentra coordinado a otro cromóforo como lo son los complejos polipiridínicos de Cr(III). Esta última clase de compuestos genera estados excitados altamente oxidantes ³⁴. Esta propiedad puede ser utilizada tanto en sondas fluorescentes, así como también en el campo de terapia fotodinámica contra el cáncer ³⁵.

Los estados excitados que genera Cr(III) permiten estudiar la transferencia electrónica intramolecular entre la unidad periférica de $[\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl}]^{2+}$ y la tetrapiridilporfirina mediante fotólisis de pulso. Esta técnica ha demostrado ser eficiente en estudios de la transferencia electrónica inter e intramolecular, llegando incluso a estudiar transferencia electrónicas en la escala del orden de los nano y femtosegundos ³⁶.

2.3 Ensamblajes electrostáticos.

La mayoría de las metaloporfirinas catiónicas, grupo al que pertenecen los macrociclos sintetizados en esta tesis, requieren soportes que adsorban estos macrociclos en las superficies electródicas ^{11,37}, con el fin de evitar su redisolución en medios acuosos.

Una metodología ampliamente utilizada para obtener esta estabilidad, ha consistido en generar películas de compuestos que posean cargas de signo contrario de manera alternante. Los primeros ejemplos de esta modificación de electrodos consistieron en polielectrolitos catiónicos y aniónicos ³⁸. Otros ejemplos que guardan más relación con el trabajo de esta tesis, consisten en la generación de ensamblajes electrostáticos entre películas de porfirinas catiónicas y aniónicas, con lo cual se logra evitar la redisolución del catalizador en los medios acuosos, manteniendo así las propiedades electrocatalíticas de las metaloporfirinas ^{11,37}.

En esta tesis se utilizó un anión que siguiera el concepto de un catalizador sin metal noble. De estos resalta el polioxometalato $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$, debido a que puede ser obtenido de manera comercial, a un precio mucho menor que las porfirinas tetraaniónicas y polielectrolitos, alta estabilidad en solución, y además porque se ha demostrado que interacciona fuertemente con metaloporfirinas catiónicas mejorando ó manteniendo las propiedades electrocatalíticas de estas últimas ^{39, 40}, pues permiten la conducción electrónica a través de estos ensamblajes electrostáticos, mediante el salto de electrones a través de sus sitios metálicos, desde o hacia el sistema π de las porfirinas, ó entre sistemas con apilamientos tipo π ⁴¹.

Capítulo 3. Hipótesis y Objetivos

3.1 Hipótesis:

La presencia de Cr (III) favorecerá las transferencias multielectrónicas de los macrociclos $[\text{MTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}$ (M= Ni (II), Fe(II)), los cuales tendrán propiedades electrocatalíticas en las reacciones de reducción de CO_2 , O_2 , H^+ y oxidación de H_2O .

La modificación de diferentes superficies electródicas mediante la metodología de crecimiento electrostático de películas capa por capa, entre los macrociclos propuestos y $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ debe ser posible, debido a que estas dos especies poseen cargas diferentes.

3.2 Objetivos.

General

Síntesis y caracterización de tetrapiridilporfirinas tetracromadas metaladas y libre (sin metal de transición en el centro del macrociclo). Obtenidos estos macrociclos, se diseñaron diferentes electrodos con películas de estos, cuyo número se aumentó por interacción electrostática con $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$. Las superficies generadas, se probaron en la electrocatálisis de reducción de oxígeno en soluciones ácidas, en la reducción de CO_2 en soluciones acuosas, así como en la obtención electroquímica de H_2 a partir de H_2O .

Específicos

1.- Síntesis, caracterización espectroscópica y electroquímica de los siguientes complejos: $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$, $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ y $[\text{2HTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_2][\text{PF}_6]_4$, donde TPyP= 5,10,15,20-tetrapiridilporfirina, fen = 1,10-fenantrolina.

2.- Estudio de propiedades electrocatalíticas de electrodos modificados con películas de estos macrociclos en reducción de CO_2 , O_2 , H^+ y oxidación de agua.

3.- Modificación de diferentes superficies con películas de número variable, y con distinta identidad de la capa más externa con los compuestos $[\text{MTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$, donde M = Fe (II), Ni(II).

4.- Caracterización de las diferentes bicapas mediante SEM, voltametría cíclica y espectroscopia UV-Visible.

5.- Estudio de la electrocatalisis de las diferentes bicapas en la reducción de O_2 y CO_2 .

6.- Estudio de la electrocatalisis de las diferentes bicapas, en la obtención vía electroquímica de H_2 .

Capítulo 4. Materiales y Métodos

4.1 Reactivos.

5, 10, 15, 20 tetra (4-piridil)-21*H*,23*H*-porfirina (grado ACS), $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (grado analítico), $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (grado analítico), 1,10-fenantrolina monohidrato (grado analítico), correspondiente $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (grado analítico), $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (grado analítico) fueron obtenidos desde Sigma-Aldrich y utilizados tal como fueron recibidos. El $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{ClNO}_4$ (PTBA), NaClO_4 , $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, fueron obtenidos desde Fluka. El acetonitrilo (ACN, grado analítico) y metanol (MeOH, grado analítico) fueron adquiridos desde MERCK.

El ACN fue secado reflujiéndolo con CaH_2 durante 20 minutos y retirando el líquido condensado en un recipiente separado bajo atmósfera de N_2 ⁴². El solvente destilado fue guardado en un frasco que contenía tamices moleculares (4Å). PTBA fue utilizado como electrolito soporte en los estudios electroquímicos en una concentración 0.1M en ACN seco.

En los estudios de fotólisis de pulso, la concentración utilizada para todos los macrociclos fue $2.0 \times 10^{-5}\text{M}$. Antes de cada medición, las soluciones fueron filtradas.

Los gases utilizados fueron N_2 y O_2 (Indura), CO_2 (AGA); todos con 99.98% pureza (calidad analítica).

La solución tampón Britton-Robinson consiste en una solución 0.04 M H_3BO_3 (Sigma-Aldrich), 0.04 M H_3PO_4 (MERCK) y 0.04 M CH_3COOH (MERCK), la cual fue ajustada con una solución de NaOH 0.1M para obtener el pH deseado.

4.2 Equipos y metodología.

4.2. a) Espectroscopía UV-Visible

Se utilizó una celda de cuarzo de paso óptico 1 cm. Los solventes y las concentraciones para las diferentes caracterizaciones fueron las adecuadas para cumplir la ley de Beer. El equipo utilizado fue un espectrofotómetro *Shimadzu Multispec 1501 Photodiode*.

4.2. b) Espectroscopía IR

Los respectivos espectros fueron obtenidos en un equipo FTIR Perkin-Elmer Spectrum-BX utilizando KBr como soporte en un rango de 350 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} .

4.2. c) Electroquímica

Se utilizó una celda electroquímica de un compartimiento, con tres electrodos: Electrodo de trabajo: disco de platino ó carbón vítreo ambos de diámetro 3 mm. Electrodo de referencia: Ag/AgCl. Electrodo auxiliar: alambre de platino. Un potenciostato CH-Instrument 620b ó 760c fue utilizado para los estudios de voltametría cíclica.

4.2. d) Espectroelectroquímica UV-Visible

Se utilizó un espectrofotómetro Shimadzu Multispec 1501 Photodiode acoplado con un potenciostato CH-Instrument 760c. Se utilizó una celda electroquímica de un compartimiento adaptada en su parte inferior con una cubeta de cuarzo de paso óptico 1 mm. En esta última atraviesa el haz de luz del espectrofotómetro. Dentro de esta celda UV queda inmersa un electrodo de platino en forma de malla. El electrodo de referencia y auxiliar se ubican en la parte superior de la celda, por donde no pasa la luz.

4.2. e) Análisis elemental

Fue obtenido en un analizador elemental EAGER-200.

4.2. f) Espectrometría de masa MALDI-TOF

Las muestras enviadas se disolvieron en acetonitrilo.

Obtención de espectros: Se inyectaron en forma directa *ca.* 100 μ L de cada solución de estándar utilizando una bomba de jeringa (Cole-Parmer, IL-USA) a un flujo de 3.0 μ L/min. Los espectros se obtuvieron en un espectrómetro de masas de tipo electrospray-trampa iónica Esquire 4000 ESI-IT (Bruker Daltonik GmbH, Alemania). El proceso de ionización (nebulización) mediante electrospray se realizó utilizando nitrógeno a una temperatura de 325°C, presión de 10 psi y flujo de 5 L/min. La adquisición de espectros

se realizó en polaridad positiva. El control del espectrómetro se realizó a través del programa esquire Control 5.2 (Bruker Daltonik GmbH, Alemania).

4.2. g) Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

El equipo utilizado fue un JSM-5410 *Scanning electron microscope*. Las micrografías de distintos ensambles electrostáticos fueron tomadas sobre electrodo ITO. Se utilizó un *sputtering* de Au, Pd para mejorar la resolución de las muestras. El haz de electrones fue focalizado en un ángulo de 15° respecto la muestra. Esto último se realiza de manera rutinaria cuando se trabaja con películas muy delgadas. La energía utilizada en el haz de electrones fue 20kV.

4.2. h) Fotólisis de pulso

Se utilizó un laser *Lambda Physik SLL-200 excimer*, irradiando en 351nm con un pulso de luz de 50 ns. Los espectros de los distintos transientes fueron estudiados en un rango de tiempo de 50 ns hasta 100µs. La región espectral a longitudes de onda mayores que 380nm fue seleccionada con los filtros de luz apropiados para la irradiación del fotolito. Las soluciones estudiadas fueron preparadas con una concentración $2.0 \times 10^{-5} \text{M}$ para todos los complejos. Antes de cada experimento las soluciones fueron filtradas y saturadas con nitrógeno extra puro. Las concentraciones de los complejos fueron ajustadas para obtener densidades ópticas menores o iguales a 0.2 en el máximo de

absorción de cada complejo, para obtener soluciones homogéneas que permitieran el paso de la luz al fotomultiplicador, en el volumen de solución irradiada.

Estos estudios fueron realizados en el *Notre Dame Radiation Laboratory* de la *University of Notre Dame, Indiana, U.S.A.* Un esquema simplificado del equipo se presenta en el Anexo 1 de esta tesis.

4.2 i) Modificación de electrodos

❖ *Dip coating*

Un electrodo de carbón vítreo (ó ITO, 0.5cmx2cm) fue sumergido en una solución $2.0 \times 10^{-4} \text{M}$ del macrociclo en cuestión. Se trabajo con el electrodo modificado que generó mayor especie electroactiva, lo que permitió realizar los estudios electroquímicos.

❖ *Ensambls electrostáticos*

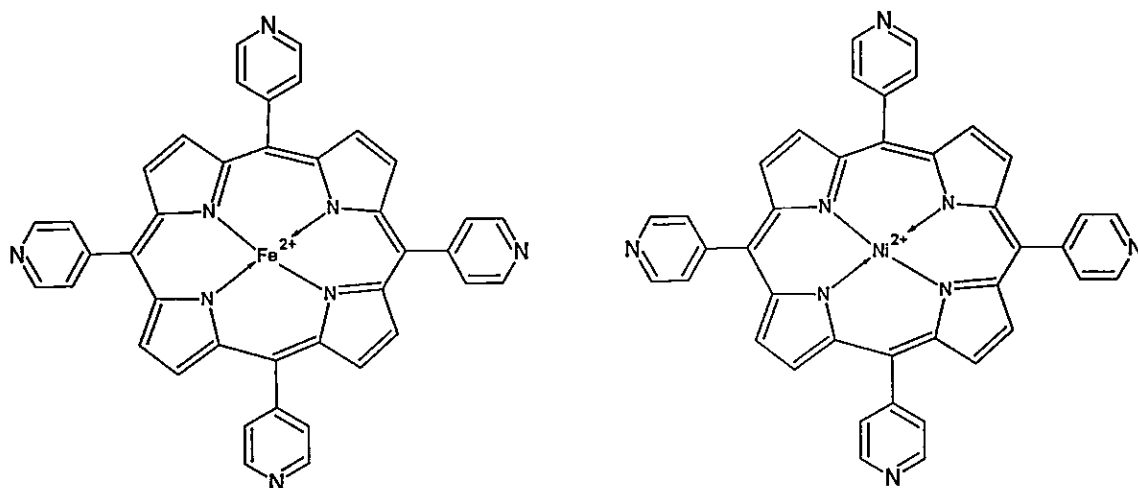
Un electrodo de carbón vítreo (ó ITO, 0.5cmx2cm) fue sumergido durante 3 minutos en una solución $2.0 \times 10^{-4} \text{M}$ del macrociclo en cuestión. Luego el electrodo se deja secar con la superficie electródica hacia arriba durante 2 minutos. Posteriormente el electrodo se lava con agua desionizada (Resistencia =18.2M Ω) y se sumerge en una solución 0.5 mM de $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ durante 2 minutos. El electrodo se lava con agua desionizada, y se deja secar durante 4 minutos. Luego de esta modificación se comienza a alternar el número de capas hasta obtener el número deseado de ensambls, dejando en la capa más externa el $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$. Para la modificación de los electrodos se utilizó un sistema mecánico que

permite introducir los electrodos en un ángulo de 90° con respecto a la solución, y con una velocidad de inmersión de 0.083cm/s (10RPM, $r=0.5\text{cm}$). El sistema consistió en una bobina que fue conectada a un inversor de polaridad, el cual según el contacto que se hace, permite subir o levantar los electrodos a una velocidad constante (ver Anexo 1).

4.3 Síntesis.

4.3.1 Síntesis de Tetrapiridilporfirina de Ni (II) y Fe (II)

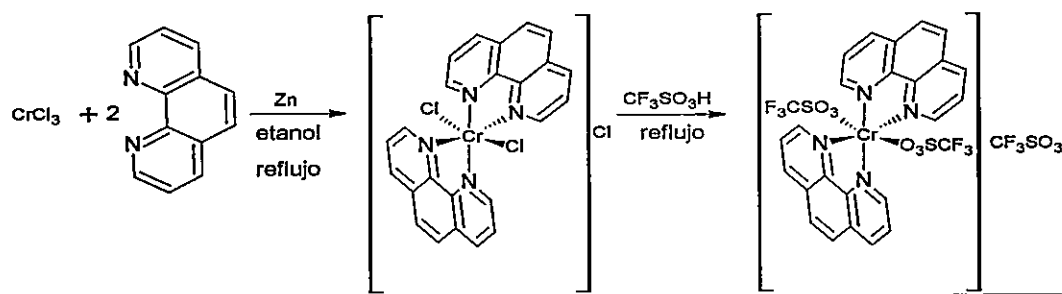
0.59 mmol de tetrapiridilporfirina y 0.65 mmol de la sal correspondiente $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ó $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (según sea el caso) fueron agregados en 25 mL de ácido acético. El sistema se sometió a reflujo durante 3 horas. Finalizado este tiempo se agrega metanol y se evapora el solvente bajo presión reducida. El sólido púrpura obtenido se disuelve en cloroformo y se hacen extracciones $\text{H}_2\text{O}:\text{CHCl}_3$ 1:1. Se recoge la fase orgánica y se evapora el solvente bajo presión reducida. El sólido es lavado con metanol caliente y filtrado. El precipitado obtenido corresponde a la tetrapiridilporfirina metalada deseada. Rendimiento 60%. La coordinación del metal en la cavidad de la porfirina fue comprobada mediante espectroscopía UV-Visible y voltametría cíclica (anexo 3 y 6 respectivamente).



Esquema 2. Estructura de los macrociclos FeTPyP y NiTPyP.

4.3.2 Síntesis de $[Cr(fen)_2(CF_3SO_3)_2]CF_3SO_3$

4.0 g de $[Cr(fen)_2Cl_2]Cl$ ⁴³ se agregan en 25.0 mL de CF_3SO_3H . A través de esta solución se burbujea N_2 y se agita a temperatura ambiente hasta que la evolución de HCl haya cesado (más de 12 horas). Luego a esta solución se le agrega gota a gota dietileter previamente enfriado, hasta obtener un precipitado rosado. Este precipitado es filtrado, lavado y secado con abundante dietileter ⁴⁴. El precipitado color rosado es secado al vacío y utilizado en las diferentes síntesis sin previa purificación. La correcta coordinación del anión triflato puede ser seguida por espectroscopia FT-IR, donde el triflato muestra una fuerte absorción cercana a 1000 cm^{-1} .



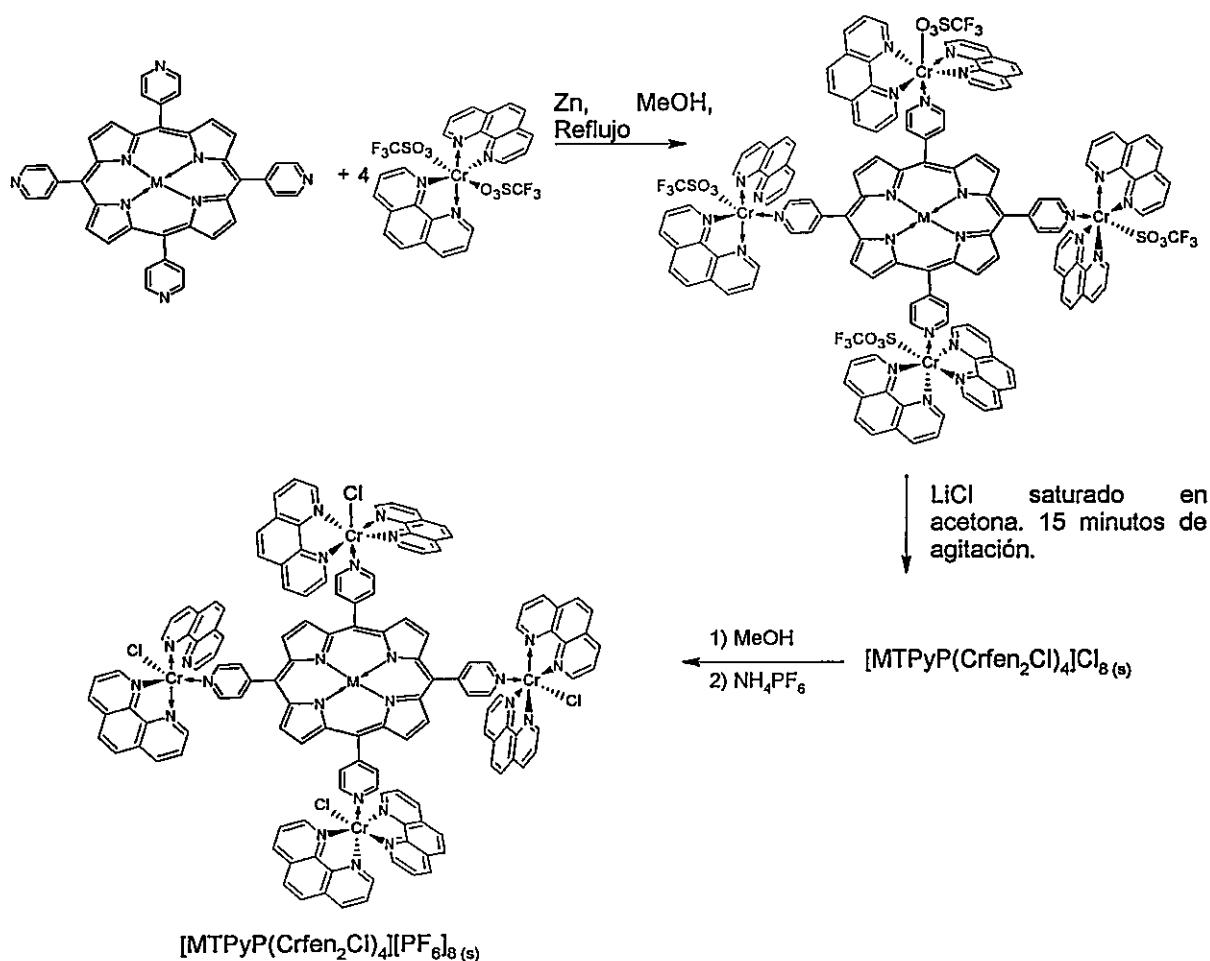
Esquema 3. Ruta sintética para la obtención de $[\text{Cr}(\text{fen})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]\text{CF}_3\text{SO}_3$.

4.3.3 Síntesis de $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ y $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$

Una solución de 780.0mg (0.91 mmol) de $[\text{Cr}(\text{fen})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ⁴⁴ en 15.0mL de metanol, conteniendo algunas granallas de Zn, fue agregada desde un embudo de goteo, durante una hora, hacía una suspensión caliente conteniendo 0.22mmol de MTPyP, donde M = Fe(II) ó Ni(II) en 15.0 mL de metanol. Todo el sistema fue dejado en una atmósfera de N_2 . Se sometió a reflujo el sistema durante 4 horas en total. Luego el sistema de reacción en caliente fue dejado en contacto con el aire durante dos minutos. El crudo de síntesis aún caliente es luego filtrado al vacío en una frita de vidrio. El filtrado obtenido es concentrado en 5.0 mL y agregado a una solución de LiCl saturado en acetona, y agitado durante 15 minutos.

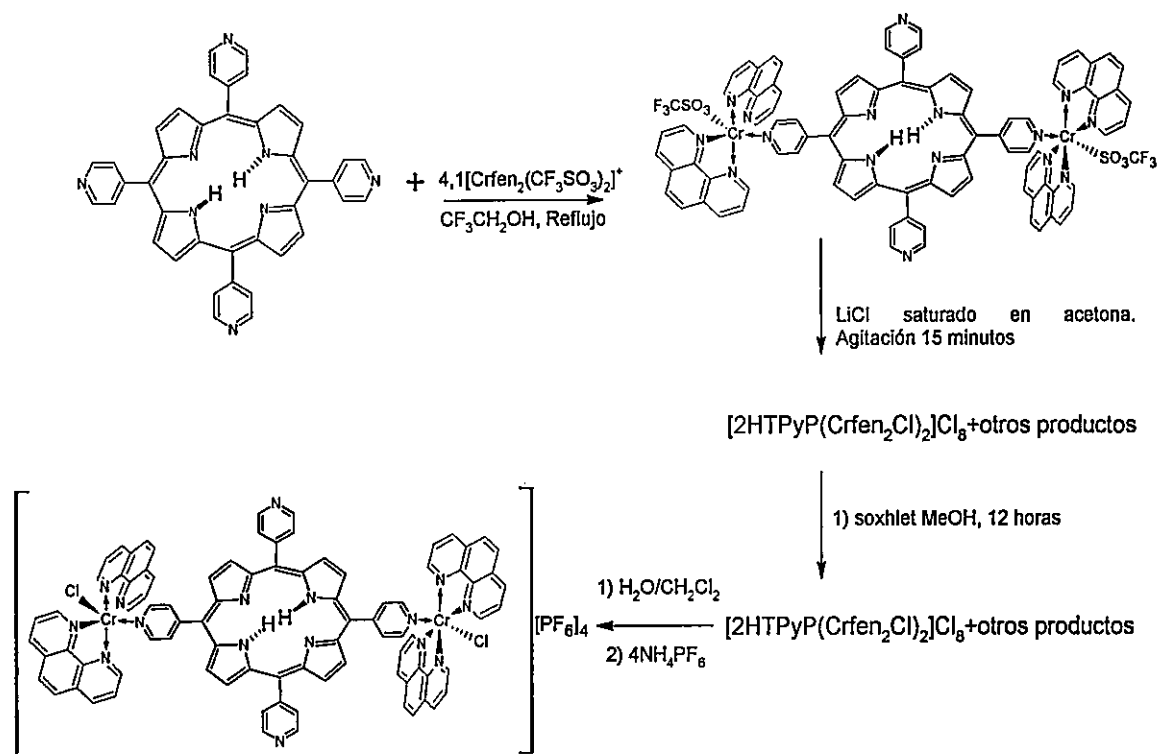
Un nuevo precipitado es generado, el que corresponde a la porfirina deseada con cloruro como contraanión. Este precipitado oscuro es filtrado y disuelto en un mínimo volumen de metanol y precipitado con NH_4PF_6 . El nuevo sólido obtenido es filtrado y lavado con abundante metanol frío, diclorometano y éter etílico. El sólido obtenido es secado al vacío a 120°C . Los posibles productos secundarios de esta síntesis son $\text{NH}_4\text{CF}_3\text{SO}_3$,

LiCF₃SO₃, NH₄Cl, los cuales son solubles en MeOH. Rendimiento [FeTPyP(Cr(fen)₂Cl)₄][PF₆]₈ 40 %. Análisis elemental: calculado: C: 42.54, N: 8.75, H: 2.94. *Obtenido:* C: 43.14, N: 8.93, H: 2.95. Fórmula calculada: FeC₁₃₆H₈₈N₂₄Cl₄Cr₄P₈F₄₈•12H₂O. Rendimiento [NiTPyP(Cr(fen)₂Cl)₄][PF₆]₈ 30 %. Análisis elemental: Calculado C: 43.15, N: 8.63, H: 3.05. *Obtenido:* C: 42.99, N: 8.28, H: 3.13. Fórmula calculada: NiC₁₃₆H₈₈N₂₄Cl₄Cr₄P₈F₄₈•12H₂O. Ambos resultados están dentro del 5% del error.



Esquema 4. Ruta sintética para obtención de metaloporfirinas tetracromadas, $[\text{MTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}$, donde M= Ni (II), Fe(II). En algunos pasos se omiten los aniones.

4.4.4 Síntesis de $[2\text{HTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_2][\text{PF}_6]_4$



Esquema 5. Ruta de Síntesis de 5,10,15,20-tetrapiridilporfirina-bis [cloro di-1,10-fenantrolina Cr (III)] $[2\text{HTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_2][\text{PF}_6]_4$.

En un balón de tres bocas se mantiene una solución de tetrapiridilporfirina (400.0 mg) en 25.0 mL de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ en atmósfera de N_2 . Cuando se alcanza la temperatura de reflujo se agregaron 4.1 equivalentes de $[\text{Cr}(\text{fen})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]\text{CF}_3\text{SO}_3$ respecto al macrociclo disueltos en 10.0 mL de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$. El sistema se somete a reflujo durante 6 horas (73.6°C). Se concentra el crudo de la reacción y se agrega a una solución de LiCl saturado en acetona. Al precipitado obtenido (color café) se somete a una extracción soxhlet con metanol durante 12 horas. Este extracto es evaporado a presión reducida y el sólido obtenido es disuelto en diclorometano y se hace una extracción con $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 1:1. La fase orgánica se evapora y se disuelve en 10.0 mL de metanol, el cual se satura con NH_4PF_6 . Se obtiene un precipitado púrpura el que es filtrado y lavado con MeOH frío, cloroformo y dietileter. Rendimiento 60%. Análisis elemental calculado C: 47.41, N: 9.62, H: 3.72. Obtenido C: 47.22, N: 10.05, H: 3.81. Resultado concordante con la siguiente estructura $[\text{2HTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_2][\text{PF}_6]_4 \cdot 4\text{MeOH} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, dentro del 5% de error. Datos IR (ν / cm^{-1}): (1632, C-N fenantrolina); (1597, $\text{C}=\text{C}$ tetrapiridilporfirina); (844, contraión PF_6^-); (557, contraión PF_6^-). Datos espectrometría de masas MALDI-ToF donde M = peso molecular del complejo (2330 g/mol, ion molecular m/z): ($M - 3\text{PF}_6 - 4\text{MeOH} - 6\text{H}_2\text{O} = 1638$), ($M - 4\text{PF}_6 - 4\text{MeOH} - 6\text{H}_2\text{O} = 1501$).

Resultados y Discusión

Capítulo 5. Síntesis y Caracterización de porfirinas tetracromadas

5.1- Síntesis.

La obtención de las porfirinas tetracromadas sintetizadas en esta tesis es uno de los primeros aportes científicos de este trabajo. Debido a que el Cr(III) es inerte cinéticamente a la sustitución de ligantes, se requirió la búsqueda experimental y bibliográfica para conseguirlo.

J. Endicott utilizó el intermediario $[\text{Cr}(\text{fen})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]\text{CF}_3\text{SO}_3$ ⁴⁴, en el cual sustituyó los ligandos triflato por el anión que él deseaba cambiar en la estructura de este compuesto. Al ser el triflato un ligante débil, facilita su sustitución por un nuevo anión. De manera similar, este concepto ha sido utilizado en diferentes reportes científicos para sintetizar complejos heterolépticos polipiridínicos de Cr(III)^{45, 46}.

Sin embargo, en esta tesis, se demostró que es posible coordinar Cr(III) al grupo piridilo de las metalotetrapiridilporfirinas de Fe(II) y Ni(II); solo si se genera la especie $[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{fen})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]^0$ in situ, lo que se consigue utilizando granallas de Zn en un embudo de goteo, donde se reduce el Cr(III) a Cr(II).

Cr(II) es más lábil a la sustitución que la especie Cr(III), lo que finalmente permite una correcta sustitución del ligando triflato antes mencionado.

Cuando se utilizó el complejo $[\text{Cr}(\text{fen})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]\text{CF}_3\text{SO}_3$, solo fue posible obtener un macrociclo bisustituido.

5.2 Espectroscopía UV-Visible.

De manera general, las porfirinas tetracromadas presentan dos zonas claramente distinguibles en sus espectros de absorción. La zona visible del espectro electromagnético presenta bandas de absorción asociadas a transiciones π - π^* del macrociclo central, mientras que en la zona UV se observan transiciones centradas en el ligando periférico de $[\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl}]^{+2}$.

Los espectros electrónicos de los macrociclos $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$, Figura 1, y $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$, Figura 2, en acetonitrilo, muestran cambios solo de la absorbancia respecto a la concentración, manteniendo constante el número de transiciones para cada macrociclo, lo que descarta la formación de aglomeraciones en solución ⁴¹, y confirmando que los grupos piridilos de las porfirinas tetracromadas se encuentran totalmente ocupados con las unidades periféricas de $[\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl}]^{2+}$. Debe recordarse que el metal central en las metaloporfirinas puede permitir la formación de estructuras supramoleculares ³², mediante el grupo piridilo de las tetrapiridilporfirinas y el metal central de otra metaloporfirina, como las utilizadas en esta tesis, lo que queda descartado con los espectros de las Figuras 1 y 2.

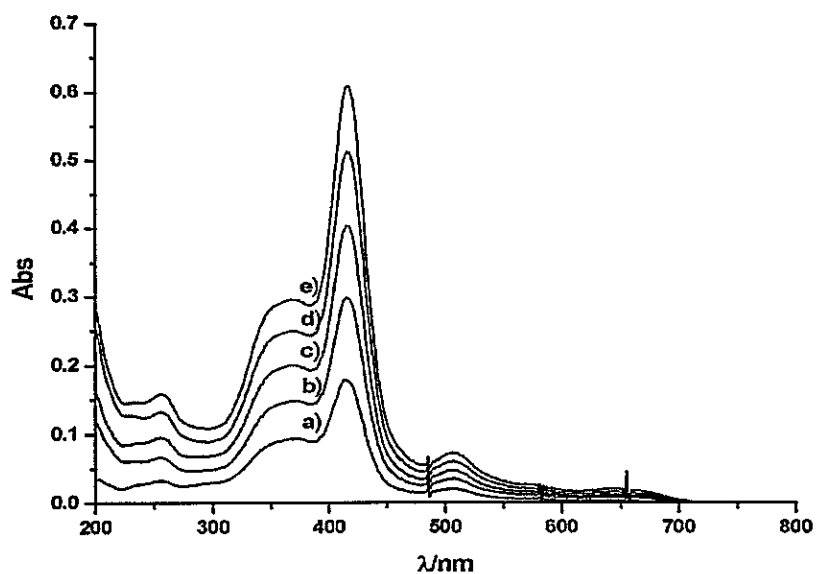


Figura 1. Espectros UV-visible de $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ en ACN.
 a) $4.5 \times 10^{-7} \text{M}$, b) $6.9 \times 10^{-7} \text{M}$, c) $9.2 \times 10^{-7} \text{M}$, d) $1.2 \times 10^{-6} \text{M}$, e) $1.4 \times 10^{-6} \text{M}$.

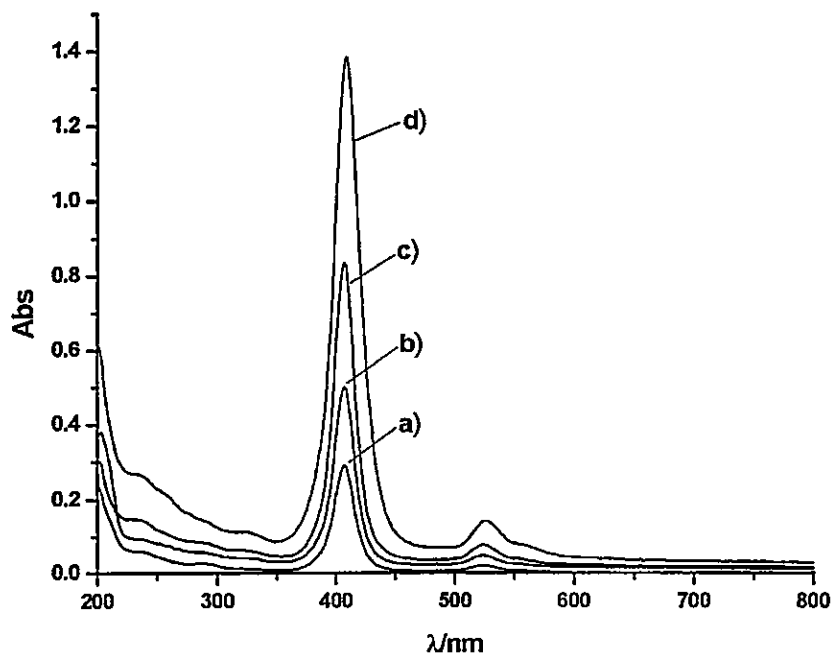


Figura 2. Espectros UV-visible de $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ en ACN.
 a) $7.8 \times 10^{-6} \text{M}$, b) $5.2 \times 10^{-6} \text{M}$, c) $2.6 \times 10^{-6} \text{M}$, d) $1.3 \times 10^{-4} \text{M}$.

Además a partir del cambio de absorbancia respecto a la concentración, se puede utilizar la ley de Beer, para determinar los coeficientes de extinción molar de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\text{Abs} = \varepsilon * l * C \quad \text{Ec. (1)}$$

Donde ε , es la absortividad molar en $M^{-1}cm^{-1}$, l es el paso óptico en cm y C es la concentración molar.

A partir de la pendiente del gráfico de absorbancia vs concentración, se obtienen los coeficientes de extinción, en cada máximo de absorción, resumidos en la Tabla 1.

Compuesto	λ/nm	$\varepsilon/10^3 M^{-1} cm^{-1}$	Asignación
[FeTPyP(Cr(fen) ₂ Cl) ₄][PF ₆] ₈	256	137.9	$\pi-\pi^*$, fen
	364(h)	218.2	TCLM
	414	466.7	$\pi-\pi^*$, Soret
	507	56.1	$\pi-\pi^*$, Q ₁
	644	17.7	$\pi-\pi^*$, Q ₂
[NiTPyP(Cr(fen) ₂ Cl) ₄][PF ₆] ₈	238	27.8	$\pi-\pi^*$,
	257	26.8 (h)	$\pi-\pi^*$,
	327	13.1	TCLM
	406	149.1	$\pi-\pi^*$, Soret
	527	16.2	$\pi-\pi^*$, Q ₁
	560	6.8	$\pi-\pi^*$, Q ₂
[2HTPyP(Cr(fen) ₂ Cl) ₂][PF ₆] ₄	269	160	$\pi-\pi^*$,
	300	65.5	$\pi-\pi^*$,
	333	26.3	$\pi-\pi^*$,
	351	36.6	TCLM
	418	238.6	$\pi-\pi^*$, Soret
	513	14.5	$\pi-\pi^*$, Q ₁
	547	6.7	$\pi-\pi^*$, Q ₂
	585	3.2	$\pi-\pi^*$, Q ₃
	642	1.2	$\pi-\pi^*$, Q ₄

Tabla 1. Coeficientes de extinción y máximos de absorción en ACN. 25°C.

Como se describe en la Tabla 1, las porfirinas tetracromadas presentan transiciones electrónicas características en la zona del visible, como la banda de Soret, la cual es la transición $\pi-\pi^*$ con el mayor coeficiente de extinción, siendo la más intensa para ambos macrociclos. Además, el coeficiente de extinción de esta banda es mayor en el complejo de Fe. Esta diferencia sugiere que existe un fuerte acoplamiento electrónico entre los orbitales π^* del macrociclo y los orbitales no enlazantes d de Fe(II).

Otras transiciones $\pi-\pi^*$ son observadas en la zona visible del espectro electromagnético, y descritas como bandas Q. $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ tiene dos bandas Q descritas como Q_1 y Q_2 en $\lambda_{\text{max}} = 507 \text{ nm}$ y $\lambda_{\text{max}} = 644 \text{ nm}$.

De manera similar, $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ tiene dos bandas Q_1 en $\lambda_{\text{max}} = 527 \text{ nm}$ y Q_2 en $\lambda_{\text{max}} = 560 \text{ nm}$.

El número de bandas Q es consistente con la coordinación de los iones Fe(II) y Ni(II) en el centro del macrociclo, pues la coordinación de los iones metálicos en la cavidad central de una porfirina, genera un aumento en su simetría, mientras que una porfirina con un número de bandas Q igual a 4 indica una simetría menor, y por lo tanto la no coordinación de la cavidad central del macrociclo.

Como es de esperarse, debido a los grandes coeficientes de extinción de las transiciones $\pi-\pi^*$ centradas en la metaloporfirina, no es posible observar bandas asociadas con transiciones electrónicas d-d en el Cr(III) en la región visible, pues estas últimas son prohibidas por la regla de Laporte⁴⁷.

En la región UV, se observan transiciones asociadas con la unidad periférica de $[\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl}]^{+2}$. El espectro de $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ tiene dos bandas en longitudes de onda más cortas que 400 nm.

Un hombro con $\lambda_{\text{max}} = 364$ nm, es asignado a una banda de transferencia de carga ligando metal, debido principalmente a que esta banda de absorción es muy sensible al cambio de solvente, variando su máximo de absorción y coeficiente de extinción en metanol, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, etc. En metanol, el coeficiente de extinción de esta transición es cercano al coeficiente de extinción de la banda de Soret, sin embargo, no se observa formación de agregados, de manera similar a lo observado en ACN.

Por otra parte, el espectro de $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ tiene bandas de absorción con $\lambda_{\text{max}} = 238$ nm, $\lambda_{\text{max}} = 327$ nm y un hombro en $\lambda_{\text{max}} = 257$ nm. Estas transiciones poseen coeficientes de extinción menores que el análogo de Fe(II). El hombro en 257 nm es solo visible en altas concentraciones, como por ejemplo 1.3×10^{-4} M.

Ante esta complejidad, es de vital importancia la comparación de los espectros electrónicos de las porfirinas tetracromadas con los espectros del complejo $[\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl}_2]^+$ y del ligando fenantrolina en el mismo solvente, acetonitrilo (ver anexo 3). En base a estos últimos, la zona UV, con transiciones en $\lambda_{\text{max}} = 238$ nm y $\lambda_{\text{max}} = 257$ nm, pueden ser asociadas con transiciones $\pi-\pi^*$ en la fenantrolina, mientras que la banda en 327 nm corresponde a una banda de transferencia de carga ligando metal.

Finalmente, el espectro electrónico de $[2\text{HTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_2][\text{PF}_6]_4$, Figura 3, también presenta dos zonas muy características. En longitudes de onda más largas que 400 nm, aparecen transiciones electrónicas $\pi-\pi^*$ con un $\lambda_{\text{max}} = 418$ nm. Esta banda corresponde a la banda de Soret. En la misma zona visible, se observan 4 bandas Q con λ_{max} en 512 nm, 547 nm, 585 nm, 642 nm. Hacia longitudes de onda más cortas que 400 nm, se observan una serie de transiciones electrónicas con λ_{max} en 269 nm, 300 nm (hombro), 333 nm y 351 nm. Estas últimas bandas son halladas a longitudes de onda muy cercana a las que posee el complejo $[\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl}_2]^+$ y la fenantrolina (ver sección anexo 3). El macrociclo obtenido muestra una alta solubilidad en acetonitrilo, a diferencia de la tetrapiridilporfirina. Este cambio en la solubilidad puede ser explicado por el aumento de la carga del macrociclo por la coordinación del Cr (III) a la tetrapiridilporfirina.

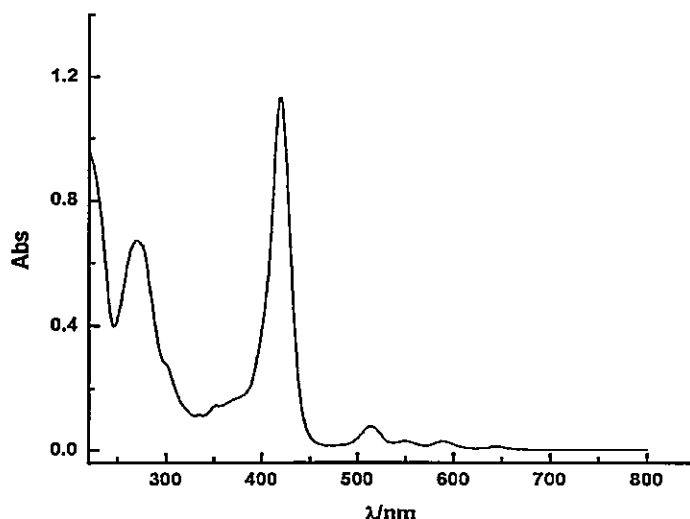


Figura 3. Espectro UV-visible 1.0×10^{-5} M de $[2\text{HTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_2][\text{PF}_6]_4$ en ACN.

5.3 Espectrometría de masas MALDI-TOF

Este tipo de espectrometría de masa, de manera general, permite su aplicación en la determinación del peso molecular de macromoléculas tales como proteínas y enzimas.

Los patrones de fragmentación para $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ y $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ se describen en las tablas 2 y 3 (ver espectros en anexo 5).

Los iones moleculares observados se encuentran libres de sus contraiones, que en todos los casos es PF_6^- , además, la especie catiónica observada contiene cargas menores a la del macrociclo catiónico inicial. Por ejemplo, en el caso de $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ y $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ el primer ión molecular observado contiene una carga de +4, por el desprendimiento de 8 PF_6^- y 2 $[\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl}]^{+2}$ (ver Tabla 2 y 3).

Se pueden encontrar ejemplos en la literatura donde los patrones de fragmentación son similares a los encontrados en esta tesis, donde tetrametil-piridilporfirinas catiónicas, genera iones moleculares por el rompimiento de enlaces metal piridina, e incluso piridina- CH_3 ^{48, 49}.

Por otra parte el patrón de fragmentación en el caso de $[\text{2HTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_2]^{4+}$ muestra un caso más normal donde solo se desprenden los aniones de la sal (ver síntesis de $[\text{2HTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_2][\text{PF}_6]_4$, espectro en anexo 5).

La pérdida de moléculas de agua es consistente con el análisis elemental y espectro IR obtenido para ambos complejos, donde un gran número de agua de cristalización queda ocluida en el anillo aromático de 1,10-fenantrolina^{50, 51}.

[FeTPyP(Cr(fen) ₂ Cl) ₄][PF ₆] ₈	P. M. calculado (g/mol)	P. M. observado (m/Z)
M-8PF ₆ -2Cr(fen) ₂ Cl	1784.4	1783.9
M-8PF ₆ -2Cr(fen) ₂ Cl-3H ₂ O	1730.4	1733.9
M-8PF ₆ -2Cr(fen) ₂ Cl-4H ₂ O	1712.4	1708.9
M-8PF ₆ -2Cr(fen) ₂ Cl-9H ₂ O	1622.4	1622.8
M-8PF ₆ -2Cr(fen) ₂ Cl-12H ₂ O	1568.4	1569.5
M-8PF ₆ -3Cr(fen) ₂ Cl-12H ₂ O	1120.4	1124.6
M-8PF ₆ -3Cr(fen) ₂ Cl-12H ₂ O-fen	940.2	944.4
M-8PF ₆ -3Cr(fen) ₂ Cl-12H ₂ O-fen-Cl	904.7	905.0
M-8PF ₆ -3Cr(fen) ₂ Cl-12H ₂ O-2fen-Cl	724.5	722.1
M-8PF ₆ -4Cr(fen) ₂ Cl-12H ₂ O	672.3	672.2

Tabla 2. Fragmentación mediante espectrometría de masas *MALDI-TOF* para [FeTPyP(Cr(fen)₂Cl)₄][PF₆]₈

[NiTPyP(Cr(fen) ₂ Cl) ₄][PF ₆] ₈	P.M. calculado (g/mol)	P. M. W observado (m/Z)
M-8PF ₆ -2Cr(fen) ₂ Cl-8H ₂ O	1690.4	1692.1
M-8PF ₆ -2Cr(fen) ₂ Cl-9H ₂ O	1672.4	1672.1
M-8PF ₆ -3Cr(fen) ₂ Cl-12H ₂ O	1171.2	1171.1
M-8PF ₆ -3Cr(fen) ₂ Cl-12H ₂ O-fen	991.0	992.1
M-8PF ₆ -3Cr(fen) ₂ Cl-12H ₂ O-fen-Cl	955.3	955.5

Tabla 3. Fragmentación mediante espectrometría de masas *MALDI-TOF* para [NiTPyP(Cr(fen)₂Cl)₄][PF₆]₈.

5.4- FT-IR en KBr.

El espectro infrarrojo para cada macrociclo muestra varias vibraciones características las que son resumidas en la Tabla 4 (espectros en anexo 6) y se describen a continuación: 1634cm⁻¹, doble enlace C=N imino de la fenantrolinas para [FeTPyP(Cr(fen)₂Cl)₄][PF₆]₈ y [NiTPyP(Cr(fen)₂Cl)₄][PF₆]₈, 1500 cm⁻¹ y 1506 cm⁻¹, doble enlace C=C aromático de la tetrapiridilporfirina, 1352 cm⁻¹ and 1354 cm⁻¹, doble enlace C=C aromático de la fenantrolina para [FeTPyP(Cr(fen)₂Cl)₄][PF₆]₈ y [NiTPyP(Cr(fen)₂Cl)₄][PF₆]₈ respectivamente, y banda diagnóstico P-F en 841 cm⁻¹ y 559 cm⁻¹ para todos los complejos, mostrando la presencia del anión esperado. No se observaron vibraciones intensas asociadas con el anión triflato en 1100 cm⁻¹ y 1266 cm⁻¹, lo que confirma la sustitución total del ligando CF₃SO₃⁻ por Cl⁻. Esto último fue corroborado por el análisis elemental de cada macrociclo, donde no se observó la presencia de S.

Compuesto	v/cm ⁻¹	Asignación
[FeTPyP(Cr(fen) ₂ Cl) ₄][PF ₆] ₈	3420 (aguda)	Agua en red cristalina
	2798 (aguda)	Agua en red cristalina
	1634 (aguda)	C=N imino fenantrolina
	1500	C=C anillo porfirina aromático
	1352	C=C fenantrolina aromático
	1005 (aguda)	C=C fenantrolina aromático
	841	P-F vibración stretching
	559	P-F vibración stretching
[NiTPyP(Cr(fen) ₂ Cl) ₄][PF ₆] ₈	3436 (ancha)	Agua en red cristalina
	2159 (ancha)	Agua en red cristalina
	1634 (aguda)	C=N imino fenantrolina
	1506	C=C anillo porfirina aromático
	1354	C=C fenantrolina aromático
	1101(aguda)	C=C fenantrolina aromático
	841	P-F vibración stretching
	559	P-F vibración stretching

Tabla 4. Señales características del espectro infrarrojo de [NiTPyP(Cr(fen)₂Cl)₄][PF₆]₈ y [FeTPyP(Cr(fen)₂Cl)₄][PF₆]₈ en pastillas de KBr. 25°C.

5.5- Voltametría cíclica.

La voltametría cíclica de $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ y $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ en ACN, utilizando Pt como electrodo de trabajo, se presenta en las Figuras 4 y 5 respectivamente. Se observan tres reducciones asignadas con los nombres I, II y III en ambos macrociclos. Los potenciales de pico catódicos en $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ son $E_{\text{pc I}} = -0.29\text{V}$, $E_{\text{pc II}} = -0.74\text{V}$ y $E_{\text{pc III}} = -0.89\text{V}$, mientras que en $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ son $E_{\text{pc I}} = -0.39\text{V}$, $E_{\text{pc II}} = -0.94\text{V}$, $E_{\text{pc III}} = -1.16\text{V}$. Los procesos de oxidación asociados con estas mismas reducciones son asignadas como I', II' y III'. En $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ aparecen estos tres procesos, con picos anódicos en $E_{\text{pa I}'} = -0.12\text{V}$, $E_{\text{pa II}'} = -0.59\text{V}$, $E_{\text{pa III}'} = -0.74\text{V}$. Las diferencias en los potenciales de pico ΔE_p ($E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}$) son mayores a las esperadas para un proceso reversible monoelectrónico, 0.17V, 0.15V, y 0.15V para cada cupla respectivamente. Debido a que aparecen los procesos inversos en potenciales cercanos en $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$, pero con un $\Delta E_p > 0.060\text{V}/n$, con $n=1$, las cuplas I/I', II/II' y III/III' son asignadas como procesos cuasirreversibles.

Por otra parte, en la voltametría cíclica de $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ aparecen solo dos potenciales de pico anódico con un $E_{\text{pc I}'} = -0.25\text{V}$, $E_{\text{pa II}'} = -0.72\text{V}$. Sin embargo, no existe el proceso inverso asociado con la reducción III, por lo tanto esta última tiene un carácter irreversible en $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$.

De manera similar en $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ las cuplas I/I' y II/II' son cuasirreversibles, con un $\Delta E_p = 0.14\text{V}$ y 0.22V respectivamente, el cual es mayor al esperado para un proceso reversible monoelectrónico.

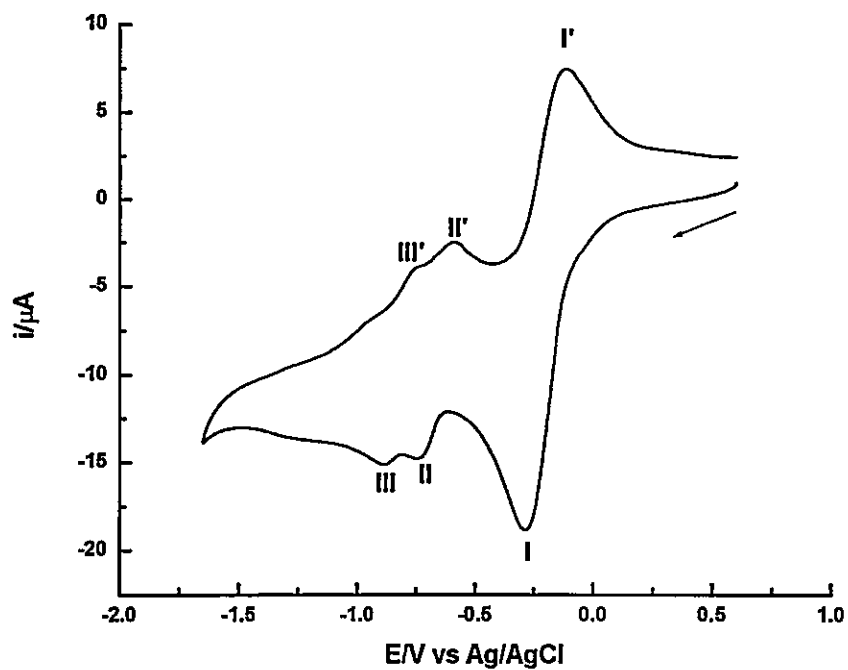


Figura 4. Voltametría cíclica de $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ 1mM en ACN. Velocidad de Barrido 100mV/s. Electrolito soporte PTBA 0.1M.

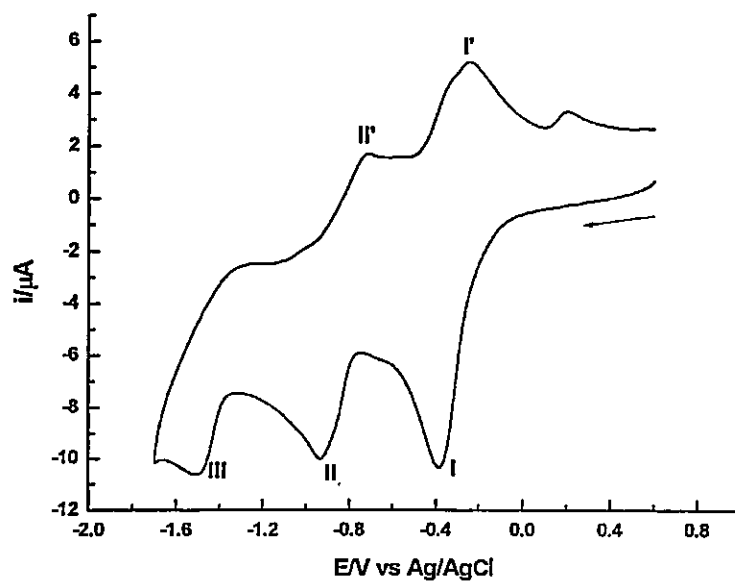


Figura 5. Voltametría cíclica de $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ 1mM en ACN. Velocidad de Barrido 100mV/s. Electrolito soporte: PTBA 0.1M.

La carga obtenida a partir de un voltamograma cíclico es útil para determinar el número de electrones totales que requieren estos macrociclos para ser completamente reducidos. Mediante integración del voltamograma cíclico de $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$, se calculó la carga catódica de cada proceso, la cual fue comparada con la carga catódica de un proceso monoelectrónico estándar, como lo es la cupla $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$ del ferroceno ($Q_c = 2.32\mu\text{Cb}$) en las mismas condiciones experimentales.

Las cargas de cada reducción de $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ son Q_{cI} ($8.12\mu\text{Cb}$); Q_{cII} ($2.04\mu\text{Cb}$); Q_{cIII} ($2.66\mu\text{Cb}$), que comparadas con la carga del ferroceno dan la razón: 3.5:0.9:1.2, lo que correspondería a 4:1:1 electrones. Este resultado indica que se requieren aproximadamente 6 electrones para reducir completamente $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$.

Por otra parte, las cargas catódicas obtenidas a partir del voltamograma cíclico de $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ son: Q_{cI} ($7.0\mu\text{Cb}$), Q_{cII} ($4.62\mu\text{Cb}$) y Q_{cIII} ($2.52\mu\text{Cb}$), que comparadas con la carga de ferroceno se obtiene la razón: 3.1:1.9:1.1, lo que corresponde a 3:2:1 electrones. Este último complejo requiere también 6 electrones para ser completamente reducido.

La carga calculada en la onda catódica I para ambos macrociclos, permite asociar este proceso con la especie electroactiva que se encuentra en mayor proporción dentro de la porfirina tetracromada, en este caso con la unidad periférica $[\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl}]^{+2}$. El valor de $E_{1/2}$ de la cupla (I/I') en $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ tiene el valor menos negativo, $E_{1/2} = -0.21\text{V}$, el cual es muy cercano al potencial asociado con la cupla $\text{Cr}(\text{III})/\text{Cr}(\text{II})$ en complejos heterolépticos de $\text{Cr}(\text{III})$ coordinados con sistemas π extendidos (grupos electrón donores) ($E_{1/2} = -0.2\text{V}$ vs Ag/AgCl)^{45, 46} (ver Figura 6 y Tabla 5).

Sobre esta base se puede asociar el proceso (I/I') en $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ y $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ con la cupla Cr(III)/Cr(II).

El metal central influye en el valor de la cupla Cr(III)/Cr(II) en metaloporfirinas tetracromadas. Pues $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ tiene el potencial promedio $E_{1/2} = -0.32\text{V}$, valor más negativo que en el caso del complejo de Fe(II) ($E_{1/2} = -0.21\text{V}$).

La voltametría cíclica de $[\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ver Figura 6 y Tabla 5), es una herramienta útil para descartar que los procesos I/I' sean reducciones centradas en la fenantrolina o metaloporfirina, debido a que presentan procesos de reducción hacia potenciales más negativos, $E_{1/2} = -0.78\text{V}$ para la cupla Cr(III)/Cr(II) y $E_{1/2} = -1.16\text{V}$ para la formación de radical en la fenantrolina. Además la marcada diferencia en los $E_{1/2}$ en las cuplas Cr(III)/Cr(II) para los complejos de Fe y Ni puede ser asociada con interacciones intrínsecas de la metaloporfirina con la unidad periférica $[\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl}]^{+2}$. Esta diferencia en los $E_{1/2}$ explica también las diferentes posiciones de las bandas de transferencia de carga ligando metal Cl-Cr(III), 327 nm en el complejo de Ni (II), y 364 nm en el complejo Fe(II). Sin embargo, debe notarse que el desplazamiento de la cupla Cr(III)/Cr(II) corresponde a $\sim 11\text{kJ/mol}$, mientras la TCLM es desplazada por $\sim 37\text{kJ/mol}$. Una perturbación importante de la densidad electrónica π de la metaloporfirina cercana a $\sim 26\text{kJ/mol}$ puede ser considerada en este desplazamiento.

Por lo tanto, el Cr(III) en los complejos $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ y $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ se comporta como si estuviera coordinado a un ligando con un sistema electrónico π extendido, concepto con el que encaja perfectamente las metaloporfirinas^{45,46}.

Los potenciales de pico catódicos de los procesos descritos como II y III están muy cercanos en ambas metaloporfirinas tetracromadas, por lo que se requirieron estudios de espectroelectroquímica, presentados más adelante, para discernir su naturaleza. Se debe destacar que cuando se utiliza Pt como electrodo de trabajo, no se observan procesos de oxidación barriendo hacia potenciales positivos.

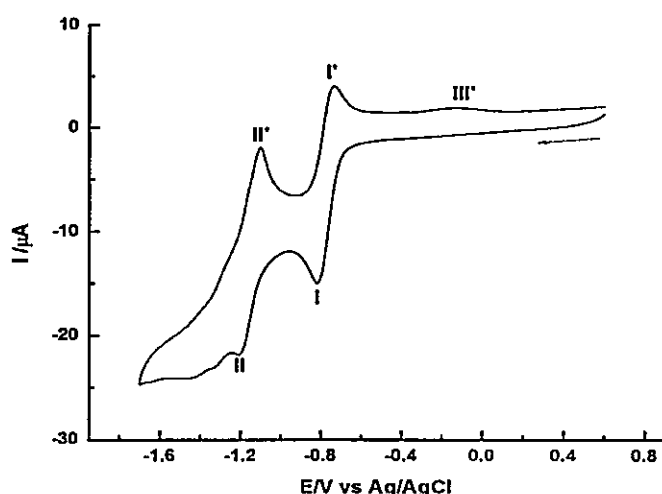


Figura 6. Voltametría cíclica de $[\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1mM en ACN. Velocidad de barrido 100mV/s. Electrolito soporte PTBA 0.1M.

E_{pa}/V	E_{pc}/V	$E_{1/2}/\text{V}$	$\Delta E_p/\text{V}$	Asignación
-0.74	-0.82	-0.78	0.08	Cr(III)/Cr(II)
-1.11	-1.21	-1.15	0.10	fen/fen ^{•-}
-0.13	-----	-----	-----	

Tabla 5. Potenciales de pico de solución de $[\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1mM en ACN. Velocidad de barrido 100mV/s. Electrolito soporte PTBA 0.1M. $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$.

Finalmente, la voltametría cíclica de $[2\text{HTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_2][\text{PF}_6]_4$ muestra cuatro reducciones cuasirreversibles, debido a que ΔE_p es mayor que $0.06\text{V}/n$, para un proceso monoelectrónico, Figura 7. Las cuplas I/I', II/II', III/III' y IV/IV' presentan $\Delta E_p = 0.12\text{V}$, 0.11V , 0.07V y 0.13V , respectivamente. La cargas catódicas obtenidas por cada proceso son Q_{cI} ($2.73\mu\text{C}$), Q_{cII} ($3.16\mu\text{C}$), Q_{cIII} ($2.46\mu\text{C}$), Q_{cIV} $1.74\mu\text{C}$. La relación respecto la carga generada por el ferroceno es $1.08:1.25:0.98:0.69$, por lo que se necesitan aproximadamente 5 electrones para reducir totalmente este macrociclo. Debido a la cercanía en potencial de cada proceso, se requirió estudios de espectroelectroquímica para su asignación.

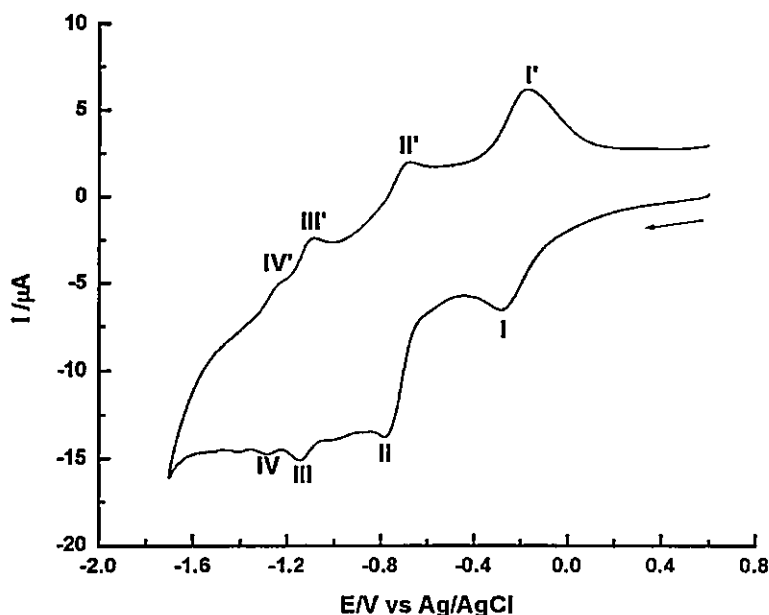


Figura 7. Voltametría cíclica de $[2\text{HTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_2][\text{PF}_6]_4$ 1mM en ACN. Velocidad de barrido: 100mV/s. PTBA 0.1M.

5.6- Espectroelectroquímica UV-Vis resuelta en el tiempo.

Mediante esta técnica es posible distinguir la naturaleza electroquímica de cada proceso presentado en la sección de voltametría cíclica, llegando incluso a distinguir si el proceso es centrado en el sistema π de la tetrapiridilporfirina ó fenantrolina, o si el proceso es centrado en los metales de transición, Fe (II), Ni(II) ó Cr(III).

Por ejemplo, las Figuras 8 y 9 presentan como varía el espectro UV-visible de $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ al aplicar un potencial constante de -0.5V y -1.2V respectivamente. Estos potenciales fueron seleccionados de acuerdo a la voltametría cíclica. Por ejemplo, aplicando un potencial de -0.5V , el proceso descrito como I en la voltametría cíclica, se encuentra completamente reducido (Figura 5). El espectro electrónico de $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ bajo este potencial constante, Figura 8, muestran cambios de la absorbancia en la longitud de onda asociada solo con la transición electrónica $\pi\text{-}\pi^*$ de la unidad periférica de $[\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl}]^{2+}$ ($\lambda_{\text{max}} = 286 \text{ nm}$), mientras que la absorbancia de la banda de Soret, $\lambda_{\text{max}} = 407 \text{ nm}$, permanece constante. Este comportamiento se asocia con una reducción de la unidad periférica $[\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl}]^{2+}$, lo que es consistente con los valores encontrados en literatura para la reducción de la cupla Cr(III)/Cr(II)^{45, 46}, y la asignación realizada mediante voltametría cíclica.

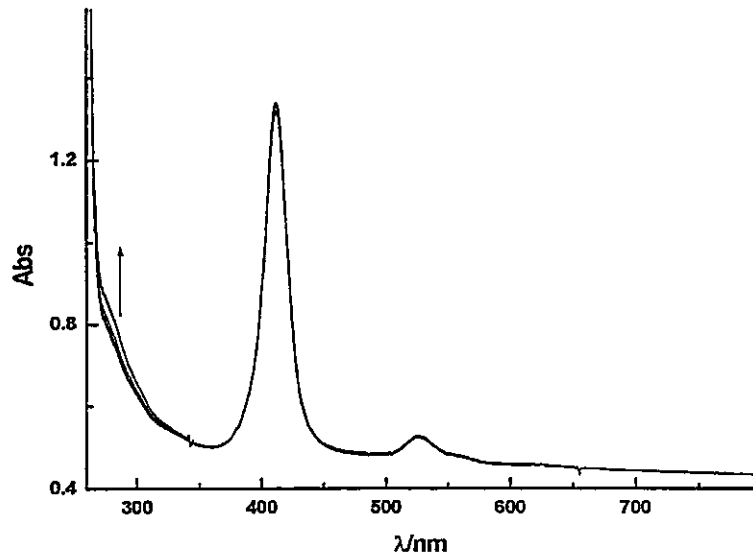


Figura 8. Espectroelectroquímica UV-visible resuelta en el tiempo de $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ $1.0 \times 10^{-6} \text{M}$ en ACN. Electrolito soporte: PTBA 0.1M. $E_{\text{aplicado}} = -0.5 \text{V}$.

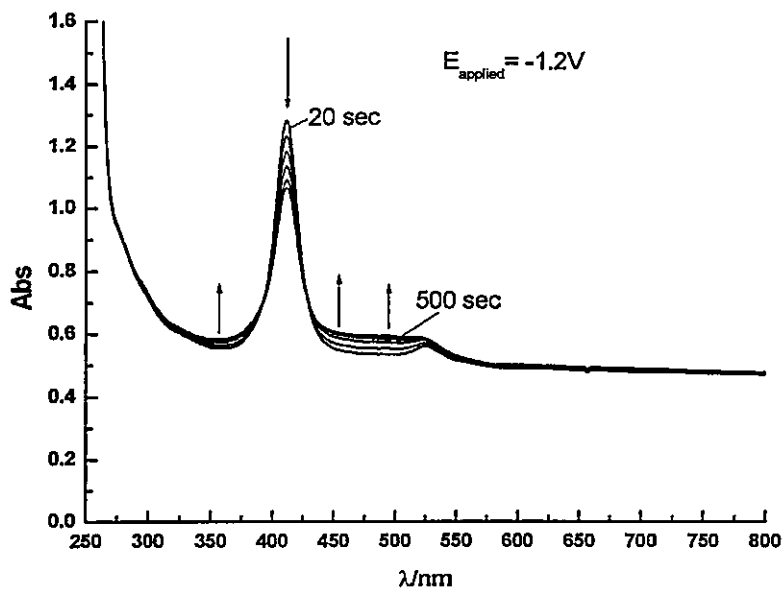


Figura 9. Espectroelectroquímica UV-visible resuelta en el tiempo de $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ $1.0 \times 10^{-6} \text{M}$. Electrolito soporte: PTBA 0.1M. $E_{\text{aplicado}} = -1.2 \text{V}$.

Con un potencial de -1.2V, el proceso descrito como II en voltametría cíclica, se encuentra completamente reducido (Figura 5). El espectro electrónico de $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ bajo este potencial, Figura 9, muestra que la banda de Soret desaparece con el tiempo de electrólisis. Estos cambios de la banda de Soret se atribuyen a la reducción de metalomacrociclos y la formación del correspondiente radical centrado en el macrociclo⁵², descartando cualquier reducción del metal central.

Además se observa la presencia de dos puntos isobesticos en 426 nm y 326 nm, y un incremento de la absorbancia en la longitud de onda asociada con bandas Q. Estos resultados muestran la interconversión de las especies^{11, 41, 53} $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{TPyP}(\text{Cr}^{\text{II}}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{4+}$ y $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{TPyP}^*)(\text{Cr}^{\text{II}}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{3+}$.

Cuando se aplicó un potencial de -1.5V, el proceso descrito como III en la voltametría cíclica se encuentra totalmente reducido. El espectro electrónico aplicando este potencial muestra que solo las transiciones π - π^* asociadas con la porfirina de Ni(II) disminuyen su valor de absorbancia, de manera similar a la Figura 9, lo que confirma que el proceso III es una segunda reducción del macrociclo⁵² para formar $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{TPyP}^{**})(\text{Cr}^{\text{II}}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{2+}$.

Por otra parte, la espectroelectroquímica UV-visible de $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ $1.0 \times 10^{-6} \text{M}$ en ACN, fue estudiada aplicando potenciales constantes de -0.5V, -0.8V y -1.0V, Figuras 10, 11 y 12 respectivamente. Al aplicar un potencial de -0.5V, el proceso descrito como I en la voltametría cíclica $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ (Figura 4) se encuentra completamente reducido. El espectro electrónico de $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ muestra la aparición de un hombro en 524 nm, cercano a la banda Q en 510 nm, y por otra parte, en la zona UV, la formación de un punto isobestico en 335nm, entre la banda de transferencia de carga de

$[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ y la zona de longitud de onda entre 335 nm y 277 nm (inserto Figura 10). Además la absorbancia en la longitud de onda de la banda de Soret, permanece sin cambios.

La variación de la absorbancia en la longitud de onda de la banda de transferencia de carga descrita en la Figura 10, se asocia a la conversión de Cr(III) a Cr(II).

Además, los cambios en la zona visible donde aparecen las bandas Q, se relacionan con un acoplamiento electrónico fuerte entre la unidad periférica $[\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl}]^{2+}$ y FeTPyP ⁵⁴.

55

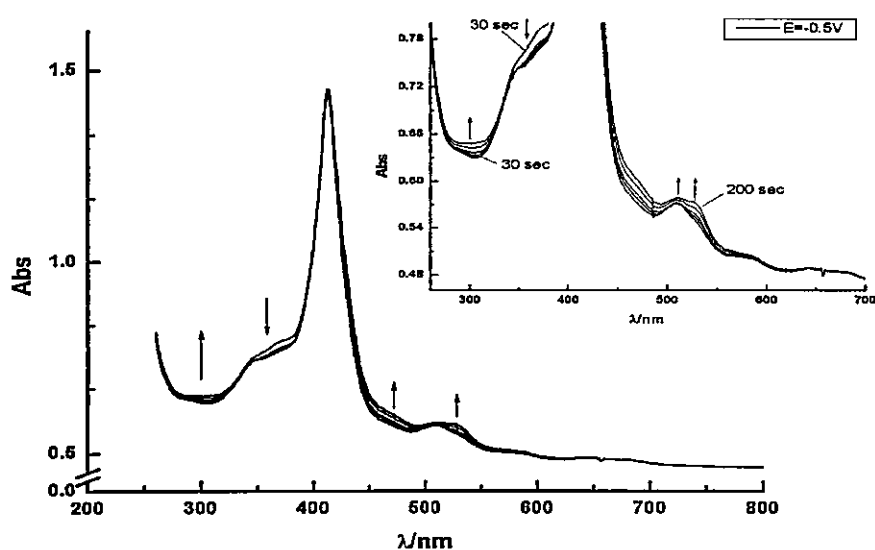


Figura 10. Espectroelectroquímica UV-visible de $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ $1.0 \times 10^{-6} \text{M}$. $E_{\text{aplicado}} = -0.5 \text{V}$. Electrolito soporte: PTBA 0.1M.

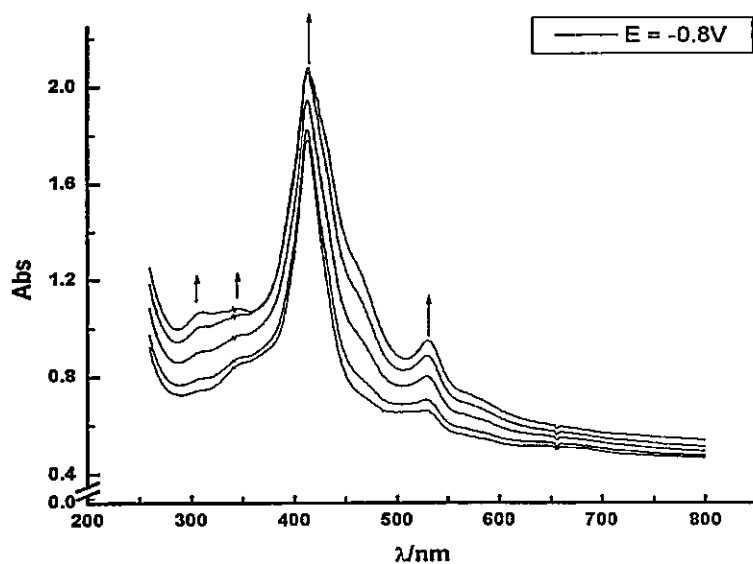


Figura 11. Espectroelectroquímica UV-visible de $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ $1.0 \times 10^{-6} \text{M}$. Electrolito soporte: PTBA 0.1M. $E_{\text{aplicado}} = -0.8 \text{V}$.

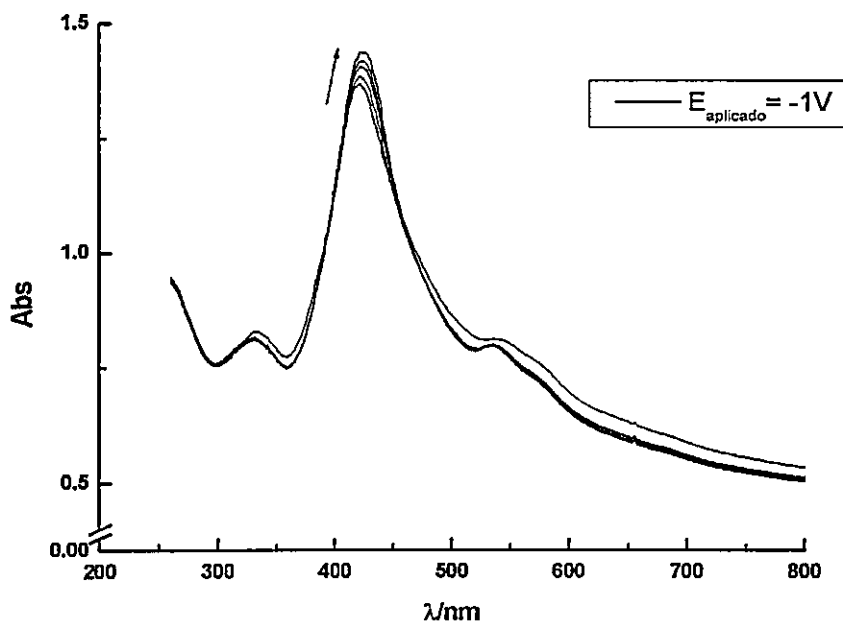


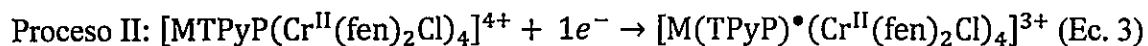
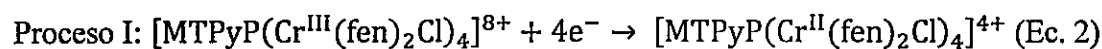
Figura 12. Espectroelectroquímica UV-visible de $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ $1.0 \times 10^{-6} \text{M}$. Electrolito soporte: PTBA 0.1M. $E_{\text{aplicado}} = -1.0 \text{V}$.

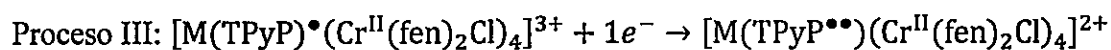
El espectro electrónico de $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$, cuando se aplica un potencial de -0.8V , Figura 11, muestra que la absorbancia de la banda de Soret en $\sim 413\text{ nm}$ aumenta, y que una nueva banda aparece con $\lambda_{\text{max}} = 307\text{ nm}$.

En este potencial, el proceso asociado con la reducción de la unidad $[\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl}]^{2+}$ se encuentra terminado, por lo tanto la reducción del anillo de porfirina toma lugar ignorando cualquier posible reducción del ion central^{52, 55}. La especie reducida que se encuentra en este potencial es $[\text{Fe}(\text{TPyP})^{\bullet}(\text{Cr}^{\text{II}}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{3+}$.

El espectro electrónico de $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$, bajo un potencial de -1.0V , Figura 12, muestra que la transición electrónica $\pi\text{-}\pi^*$ centrada en el ligando fenantrolina de la unidad periférica $[\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl}]^{2+}$ y la banda de transferencia de carga ligando metal convergen en una única transición en 332 nm . La intensidad de las bandas Q en 537 nm y 582 nm disminuyen rápidamente hacia un valor constante. Se puede observar un corrimiento batocrómico del máximo de la banda de Soret de $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$, la cual aparece con $\lambda_{\text{max}} = 414\text{ nm}$ a circuito abierto, y en -1.0V aparece con $\lambda_{\text{max}} = 424\text{ nm}$. Estos cambios son asociados con una segunda reducción del anillo de porfirina FeTPyP para generar un radical centrado en el macrociclo^{41, 52, 55}.

Los procesos de reducción para ambos macrociclos, basándose en la voltametría cíclica y electroquímica UV-visible, donde $\text{M} = \text{Fe}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II})$, son los siguientes:





(Ec. 4)

Por otra parte, el espectro electrónico de una solución $1.0 \times 10^{-4} \text{M}$ de $[2\text{HTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_2][\text{PF}_6]_4$, en un potencial aplicado de -0.5V , Figura 13, muestra que la banda de Soret aumenta respecto al tiempo de electrólisis. En este potencial, el proceso descrito como I en la voltametría cíclica de este macrociclo (Figura 7), se encuentra totalmente reducido. Los cambios en el espectro muestran que es el macrociclo central es el que se reduce, por lo que se genera un radical en el sistema π extendido de la tetrapiridilporfirina. La especie generada en este potencial es $[2\text{HTPyP}^{\bullet}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_2]^{3+}$.

Cuando se aplica un potencial de -0.9V , el proceso descrito como II en la voltametría cíclica de $[2\text{HTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_2][\text{PF}_6]_4$, Figura 7, se encuentra completamente reducido. Los cambios en el espectro electrónico aplicando este potencial se presentan en la Figura 14, donde se puede observar que hay un leve cambio en la absorbancia de la banda de Soret de este macrociclo, mientras que la mayor parte del espectro electrónico permanece constante. En base a la cercanía con el $E_{1/2}$ de la cupla $\text{Cr}(\text{III})/\text{Cr}(\text{II})$ obtenido desde la voltametría cíclica de $[\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ver Figura 6 y Tabla 5), el proceso descrito como II puede ser asociado con la reducción de la unidad periférica de $[\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl}_2]^{2+}$. Por lo tanto el proceso II es la reducción de $\text{Cr}(\text{III})$ a $\text{Cr}(\text{II})$. La especie reducida que se genera en este potencial es $[2\text{HTPyP}^{\bullet}(\text{Cr}^{\text{II}}(\text{fen})_2\text{Cl})_2]^+$.

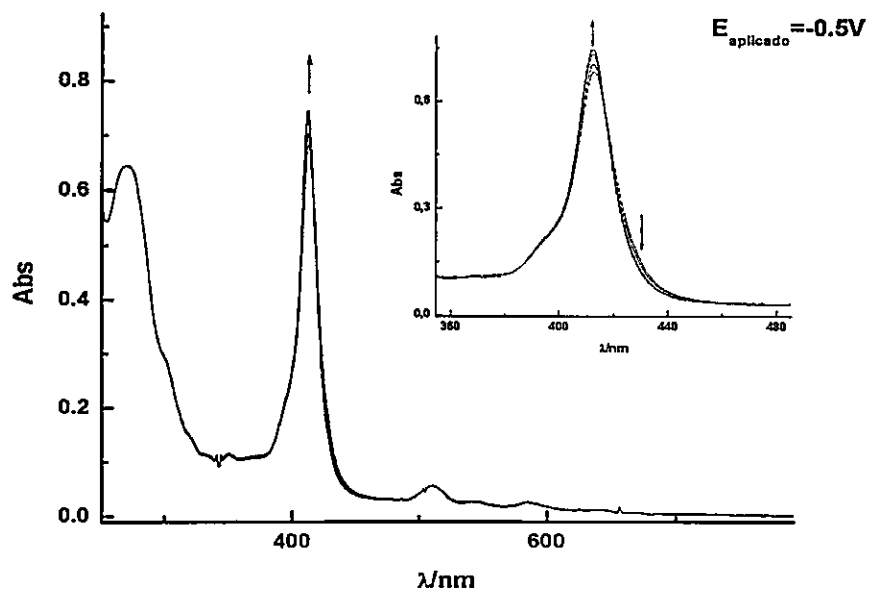


Figura 13. Electroquímica UV-visible resuelta en el tiempo de $[2\text{HTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_2][\text{PF}_6]_4$ $1.0 \times 10^{-4}\text{M}$ en ACN. PTBA 0.1M. $E_{\text{aplicado}} = -0.5\text{V}$.

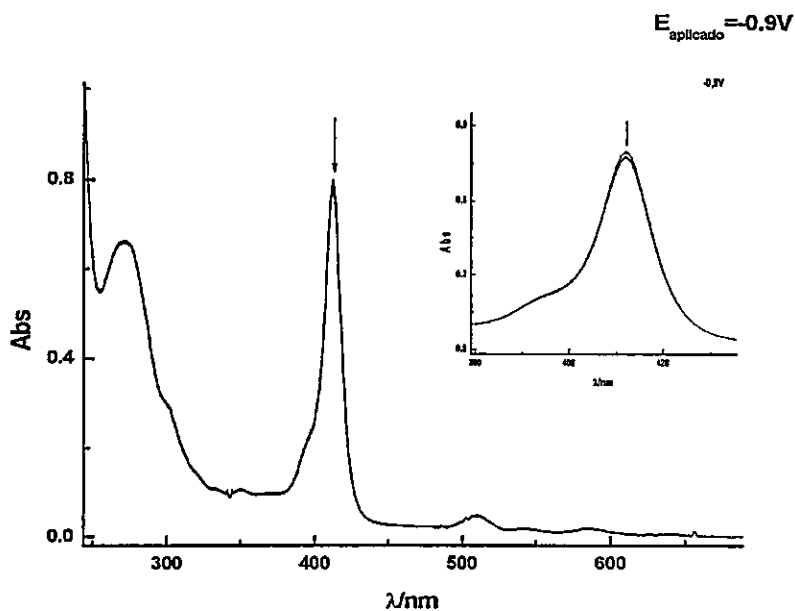


Figura 14. Electroquímica UV-visible resuelta en el tiempo a potencial constante de $[2\text{HTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_2][\text{PF}_6]_4$ $1.0 \times 10^{-4}\text{M}$ en ACN. PTBA 0.1M. $E_{\text{aplicado}} = -0.9\text{V}$.

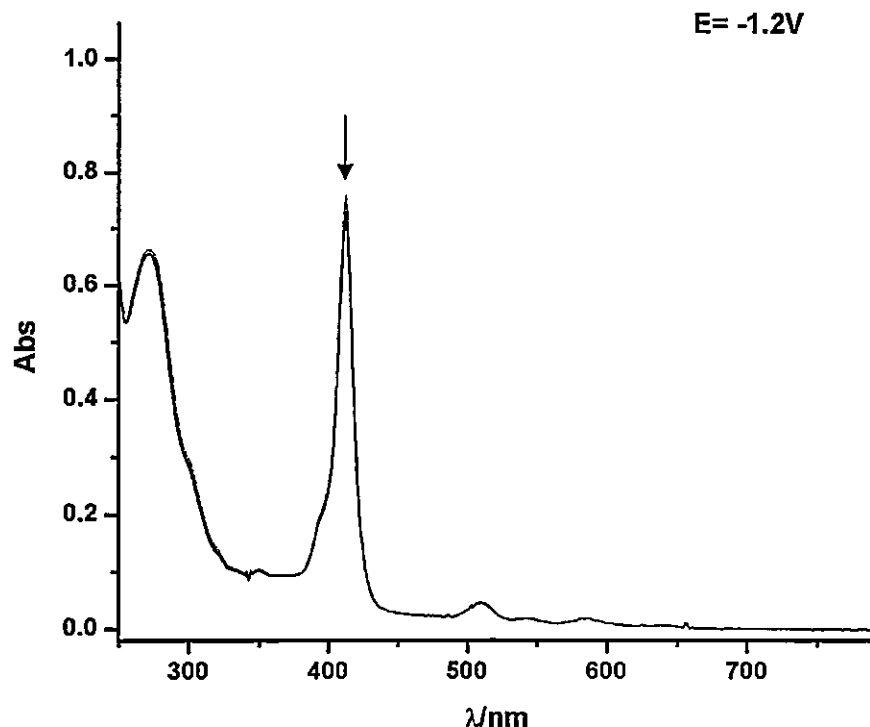


Figura 15. Espectroelectroquímica UV-visible resuelta en el tiempo a potencial constante de $[2\text{HTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_2][\text{PF}_6]_4$, $1.0 \times 10^{-4}\text{M}$ en ACN. PTBA 0.1M. $E_{\text{aplicado}} = -1.2\text{V}$.

Cuando se aplica un potencial de -1.2V , el espectro electrónico de $[2\text{HTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_2][\text{PF}_6]_4$, Figura 15, muestra una disminución en la banda de Soret de este macrociclo. En este potencial el proceso descrito como III (Figura 7) se encuentra reducido, por lo que este último se asocia con la formación de un segundo radical centrado en el macrociclo ⁵². Además el valor donde ocurre este proceso es muy cercano al de potencial reportado para una segunda reducción de la tetrapiridilporfirina utilizando como electrodo de trabajo de platino con valores de $E_{p1/2} -1.4\text{V vs SCE}$ ⁵³. Por lo tanto la especie generada es $[2\text{H}(\text{TPyP}^{\bullet\bullet})(\text{Cr}^{\text{II}}(\text{fen})_2\text{Cl})_2]^0$.

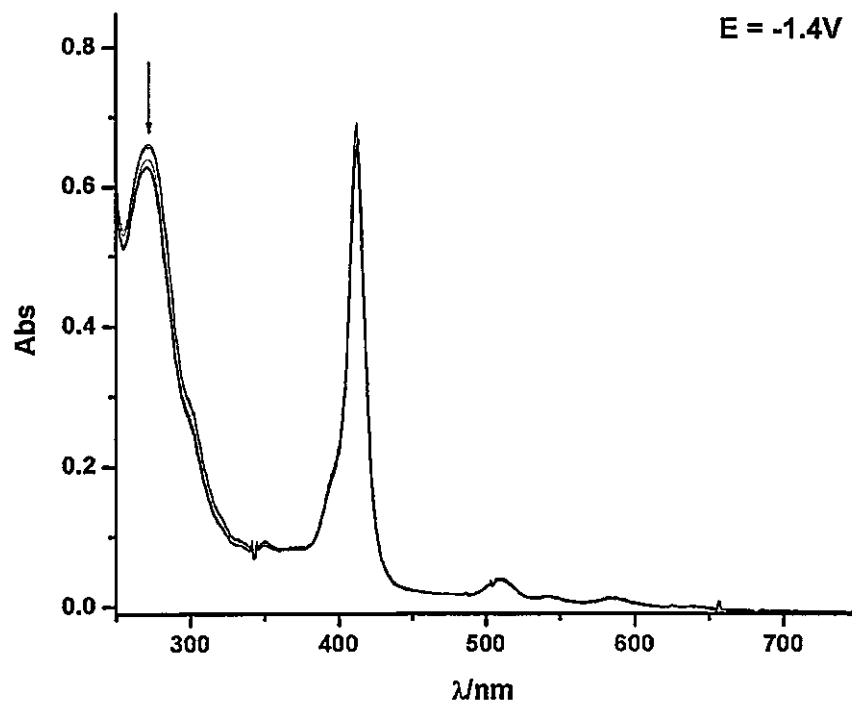
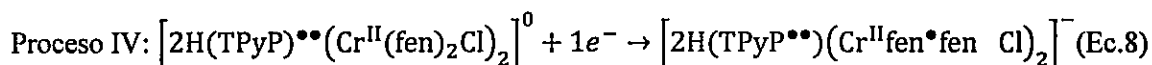
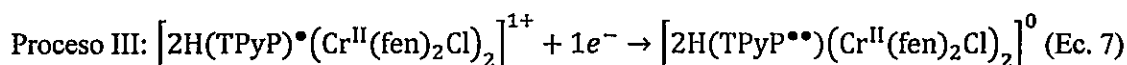
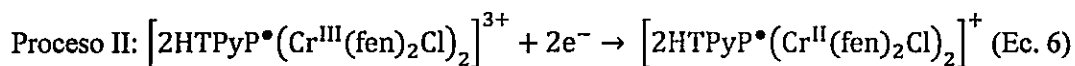
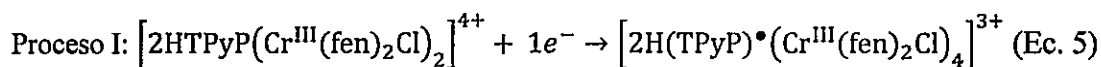


Figura 16. Espectroelectroquímica UV-Visible resuelta en el tiempo a potencial constante de $[2\text{HTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl}_2)][\text{PF}_6]_4$ $1.0 \times 10^{-4}\text{M}$ en ACN. PTBA 0.1M. $E_{\text{aplicado}} = -1.4\text{V}$.

El espectro electrónico de $[2\text{HTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl}_2)][\text{PF}_6]_4$ al aplicar un potencial de -1.4V , Figura 16, muestra una disminución de la absorbancia en $\lambda_{\text{max}} = 271\text{ nm}$. En esta longitud de onda se observa la transición $\pi-\pi^*$ del ligando fenantrolina de la unidad periférica $[\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl}_2]^{2+}$. Además el $E_{\text{pc}} = -1.27$ de IV es muy cercano al descrito en la unidad periférica $[\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl}_2]^{2+}$ ($E_{\text{pc}} -1.21\text{V}$) como una reducción de la fenantrolina (Figura 6, Tabla 5). Por lo tanto, el proceso de reducción IV descrito en la voltametría cíclica (Figura 7) de este macrociclo corresponde a la reducción del anillo fenantrolínico. En este potencial la especie reducida es $[2\text{H}(\text{TPyP}^{\bullet\bullet})(\text{Cr}^{\text{II}}\text{fen}(\text{fen}^{\bullet})\text{Cl}_2)]^{\cdot-}$.

De acuerdo a lo discutido, los procesos que ocurren en esta porfirina bicromada son los siguientes:



Los potenciales de pico obtenidos por voltametría cíclica y su asignación en base a la espectroelectroquímica UV-visible resuelta en el tiempo se resumen en la Tabla 6. A diferencia de los que ocurre con las metaloporfirinas tetracromada, la porfirina bicromada no desplaza el $E_{1/2}$, lo que demuestra nuevamente el efecto del metal central en este fenómeno.

Compuesto	E_{pa}/V	E_{pc}/V	$E_{1/2}/V$	$\Delta E_p/V$	Asignación
[NiTPyP(Crfen ₂ Cl) ₄][PF ₆] ₈	-0.25	-0.39	-0.32	0.14	Ni(TPyP)Cr ^{III} /Ni(TPyP)Cr ^{II}
	-0.72	-0.94	-0.83	0.22	NiTPyPCr ^{II} /Ni(TPyP)Cr ^{II}
	---	-1.16	-1.14	-----	Ni(TPyP)Cr ^{II} /Ni(TPyP ^{''})Cr ^{II}
	+0.20	-----	-----	-----	
[FeTPyP(Crfen ₂ Cl) ₄][PF ₆] ₈	-0.12	-0.29	-0.21	0.17	Fe(TPyP)Cr ^{III} /Fe(TPyP)Cr ^{II}
	-0.59	-0.74	-0.67	0.15	Fe(TPyP)Cr ^{II} /Fe(TPyP ['])Cr ^{II}
	-0.74	-0.89	-0.82	0.15	Fe(TPyP ['])Cr ^{II} /Fe(TPyP ^{''})Cr ^{II}
[2HTPyP(Crfen ₂ Cl) ₂][PF ₆] ₄	-0.16	-0.28	-0.22	0.12	2H(TPyP)Cr ^{III} /2H(TPyP ['])Cr ^{III}
	-0.67	-0.78	-0.73	0.11	2H(TPyP ['])Cr ^{III} /2H(TPyP ['])Cr ^{II}
	-0.18	-0.11	-0.14	0.07	2H(TPyP ['])Cr ^{II} /2H(TPyP ^{''})Cr ^{II}
	-1.14	-1.27	-1.21	0.13	2H(TPyP ^{''})Cr ^{II} fen/2H(TPyP ^{''})Cr ^{II} fen*

Tabla 6. Potenciales de pico de metaloporfirinas tetracromadas y porfirina bicromada. 25°C. ACN. PTBA 0.1M.

5.7- Fotólisis de pulso.

Se he reportado que los complejos polipiridínicos de Cr(III) generan especies Cr(II) en solución luego de ser irradiados con un laser en 351 nm^{56,57} y que los estados excitados de Cr (III) son altamente oxidantes³⁵. Sin embargo, la fotoquímica de complejos del tipo $[\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ es muy pobre, por lo que prácticamente no se encuentran estudios en la literatura de este tipo de compuesto. La coordinación de Cr(III) a una metaloporfirina, y la sustitución de uno de los ligantes cloro, permite como se mencionó antes, que Cr(III) actué como si estuviese coordinado a un ligando π extendido, aumentando la actividad fotoquímica como en el caso de los complejos polipiridínicos heterolépticos, como se describirá más adelante.

Además, los fotoprocesos asociados con la población de estados excitados de TCLM pueden ser esperados basándose en las observaciones electroquímicas. Estos aspectos químicos deben ser tomados en consideración en la interpretación de los procesos fotoinducidos tales como la transferencia electrónica intramolecular entre los grupos periféricos $[\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl}]^{+2}$ y las metaloporfirinas en los complejos $[\text{MTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}$, M= Ni (II), Fe (II).

El macrociclo $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ en solución 20% v/v $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{CN}$, genera un espectro de transiente, Figura 17, el cual es consistente con la transformación electrónica de los cromóforos porfirina y Cr(III). Se observan máximos en el rango de longitud de onda entre $\lambda < 330$ nm y $\lambda > 550$ nm, los cuales no se presenta en la Figura 17, pero deben ser considerados si se quiere reproducir este experimento.

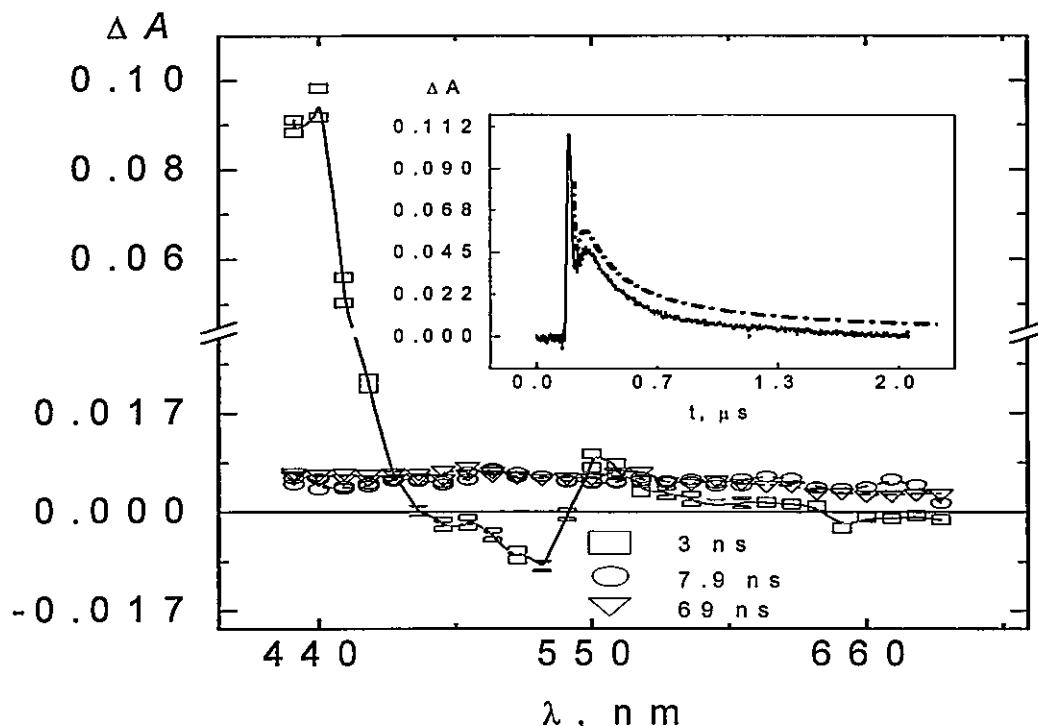
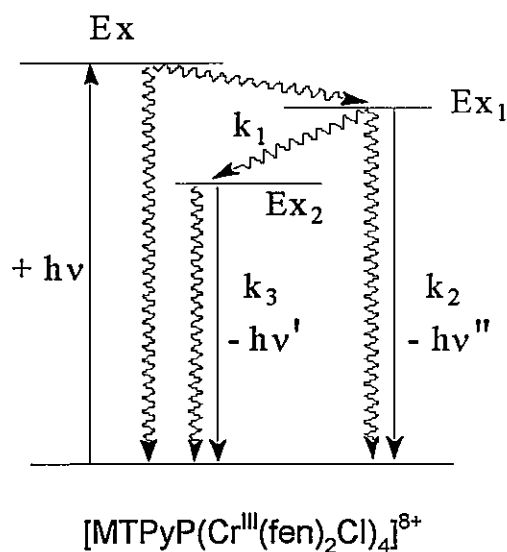


Figura 17. Espectro de transiente generado por $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ 2.0×10^{-5} M en 20% (v:v) $\text{CH}_3\text{OH} - \text{CH}_3\text{CN}$. Solución saturada con N_2 . Inserto: traza oscilográfica (línea sólida) en 440 nm. La línea segmentada: traza simulada, levemente desplazada para una mejor visualización.

Las trazas oscilográficas obtenidas en $\lambda_{\text{ob}} = 460$ nm, inserto Figura 17, revelan que el decaimiento del espectro del transiente es un proceso complejo. En solventes mixtos $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{OH}$ 20, 30, 40% v/v, las trazas fueron ajustadas a una doble exponencial, $\Delta A = A e^{-k_1 t} + B e^{-k_2 t}$, Tabla 7. Los valores de k_1 y k_2 varían levemente cuando la proporción entre ACN y MeOH está entre un 20 y 30%, y permanecen constantes, dentro del error experimental, cuando las proporciones varían entre 30 a 50 %. Un mecanismo que explica estos cambios es presentado en el esquema 7. Debido a la longitud de onda de la irradiación, se puede esperar que Ex_1 sea un estado excitado $\pi-\pi^*$ triplete del ligando piridina, el cual es formado rápidamente luego de la población del estado excitado $\pi-\pi^*$ singlete, Ex .



Esquema 7. Diagrama de Jablonski simple con el mínimo de los estados excitados que da cuenta de los procesos fotofísicos y fotoquímicos. Cada constante de velocidad k_2 y k_3 representa la suma de constantes de velocidad de relajación de estados excitados radiativos y no radiativos.

El cruce de intersistema esperado es rápido, debido principalmente al fuerte acoplamiento spin-orbita de los metales de transición. Debido a este mismo efecto, la relajación del estado excitado Ex_1 al estado excitado Ex_2 y al estado basal también serán rápidos. El decaimiento del estado excitado Ex_2 al estado basal es 2 órdenes de magnitud más lento que el decaimiento de Ex_1 , Tabla 7.

En contraste a las observaciones obtenidas en solventes mixtos, un decaimiento más complejo es observado cuando metanol fue el solvente de las soluciones de $[NiTPyP(Cr(fen)_2Cl)_4]^{8+}$.

Los cambios observados en el espectro de esta solución ocurren dentro del período de irradiación con el laser en 351 nm, Inserto Figura 17. Debido a que los cambios en el espectro son muy rápidos, ellos deben ser producidos con un tiempo de vida $\tau < 10^{-8}$ s. Un decaimiento parcial de la absorbancia fue generada luego de la irradiación con el laser y se ajusta a una exponencial simple con una constante de velocidad $k_3 = 2.5 \times 10^7$ s⁻¹. Desde este punto de vista, la traza oscilográfica muestra un crecimiento y decaimiento de la absorbancia más lento. Un buen ajuste de los cambios de absorbancia, ΔA , con respecto al tiempo son obtenidos en una reacción que es cinéticamente de primer orden, con una constante de velocidad $k_4 \sim 3.0 \times 10^7$ s⁻¹ en $\lambda_{ob} = 490$ nm y el decaimiento de la absorbancia es atribuida a un proceso que es cinéticamente de segundo orden. La razón entre la constante de velocidad de segundo orden con el coeficiente de extinción en 490 nm, $k/\epsilon = 1.3 \times 10^8$ cm s⁻¹, para un cambio inicial de absorbancia, $\Delta A_0 = 4.9 \times 10^{-2}$, fue estimado para el decaimiento de segundo orden.

Tabla 7. Constantes de velocidad para los transientes generados en la irradiación de pulso en 351 nm de los complejos [MTPyP(Cr(fen)₂Cl)₄][PF₆]₈.

Complejo	$k_1/10^7, s^{-1}$	$k_2/10^6, s^{-1}$	Condiciones ¹
[NiTPyP(Cr(fen) ₂ Cl) ₄][PF ₆] ₈	5.4	4.2	
	8.7	5.8	30% (v:v) CH ₃ OH/CH ₃ CN
	8.3	5.8	50% (v:v) CH ₃ OH/CH ₃ CN
	>>100	25 ²	100% CH ₃ OH
		14.2 ³	1.0 x 10 ⁻⁵ M [Ru(NH ₃) ₆] ³⁺
		11.3 ⁴	
		17.6 ³	1.0 x 10 ⁻³ M [Ru(NH ₃) ₆] ³⁺
		12.4 ⁴	
		22.1 ³	5.0 x 10 ⁻³ M [Ru(NH ₃) ₆] ³⁺
		11.7 ⁴	
		22.5 ³	1.0 x 10 ⁻² M [Ru(NH ₃) ₆] ³⁺
		12.2 ⁴	
		24.7	1.0 x 10 ⁻² M Γ in 40% (v:v) H ₂ O - CH ₃ OH
	[FeTPyP(Cr(fen) ₂ Cl) ₄][PF ₆] ₈	2.6	0.61
0.10		0.19	100% CH ₃ CN
0.15		0.49	40% (v:v) H ₂ O - CH ₃ OH
		0.34	5.0 x 10 ⁻⁵ M TEOA in 100% CH ₃ CN
		0.35	1.0 x 10 ⁻³ M TEOA in 100% CH ₃ CN
		0.32	1.0 x 10 ⁻² M TEOA in 100% CH ₃ CN
0.83		0.51	5.0 x 10 ⁻⁵ M [Ru(NH ₃) ₆] ³⁺ in 40% (v:v) H ₂ O - CH ₃ OH
6.2		0.64	1.0 x 10 ⁻⁴ M [Ru(NH ₃) ₆] ³⁺ in 40% (v:v) H ₂ O - CH ₃ OH
~95		0.81	5.0 x 10 ⁻⁴ M [Ru(NH ₃) ₆] ³⁺ in 40% (v:v) H ₂ O - CH ₃ OH

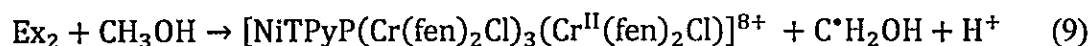
¹ Las constantes de velocidad son comunicadas cuando solo un único proceso es observado. Todos los medios fueron deaireados.

² Un rápido crecimiento con $k = 2.7 \times 10^7 s^{-1}$ sigue al decaimiento k_2 y la premisa de que la absorbancia en 490 nm toma lugar via un proceso con una cinética de segundo orden. La razón de la constantes de velocidad de segundo orden, con el coeficiente de extinción en 490 nm, $2k/\epsilon = 1.3 \times 10^8 cm s^{-1}$ fue calculado con un cambio de absorbancia inicial, $\Delta A_0 = 4.9 \times 10^{-2}$. Ver también Fig. 17.

³ $\lambda_{ob} = 510 nm$.

⁴ $\lambda_{ob} = 450 nm$.

La reacción asociada con estos cambios espectroscópicos es la oxidación de metanol por un estado excitado de la unidad de Cr(III) periférica y la reoxidación de Cr(II) por el radical $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$, ec. 9.



Esta reducción de Cr(II) es consistente con los resultados electroquímicos y puede ser explicado en base a la conocida tendencia de los complejos polipiridínicos de Cr(III) de oxidar alcoholes y/o asumiendo un cierto carácter de transferencia de carga ligando-metal en Ex_2 . Esta última asignación, permite presumir que Ex_2 se comportará como oxidante o reductor con el sustrato apropiado. Soluciones de $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}$ 2.0×10^{-5} M también fueron fotolizadas en solvente mixtos $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH} - \text{CH}_3\text{CN}$. Las observaciones experimentales son consistentes con aquellas observadas en CH_3OH , sin embargo una menor concentración de $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, por ejemplo, 10% (v:v) fue requerida debido al potencial más positivo de la cupla $(\text{CH}_3)_2\text{C}\bullet\text{OH}, \text{H}^+ / (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$.

El apagamiento oxidativo del estado excitado mediante $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ y el apagamiento mediante especies tales como I^- y trietanolamina, fueron utilizados como sondas en la reactividad redox del estado excitado. La irradiación mediante luz de soluciones deaireadas conteniendo $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}$ 2.0×10^{-5} M y $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 1.0×10^{-2} M en solventes mixtos $\text{CH}_3\text{CN}-\text{CH}_3\text{OH}$ son presentados en la Figura 18. Se observan diferencias apreciables entre los espectros en la Figura 18 y los espectros generados en ausencia del complejo de Ru(III), Figura 17. El blanqueamiento de la solución en $\lambda >$

425 nm puede ser atribuido a la oxidación de la porfirina, ecuación 10, y la recuperación del espectro debido al proceso de transferencia electrónica inversa, ecuación 11.

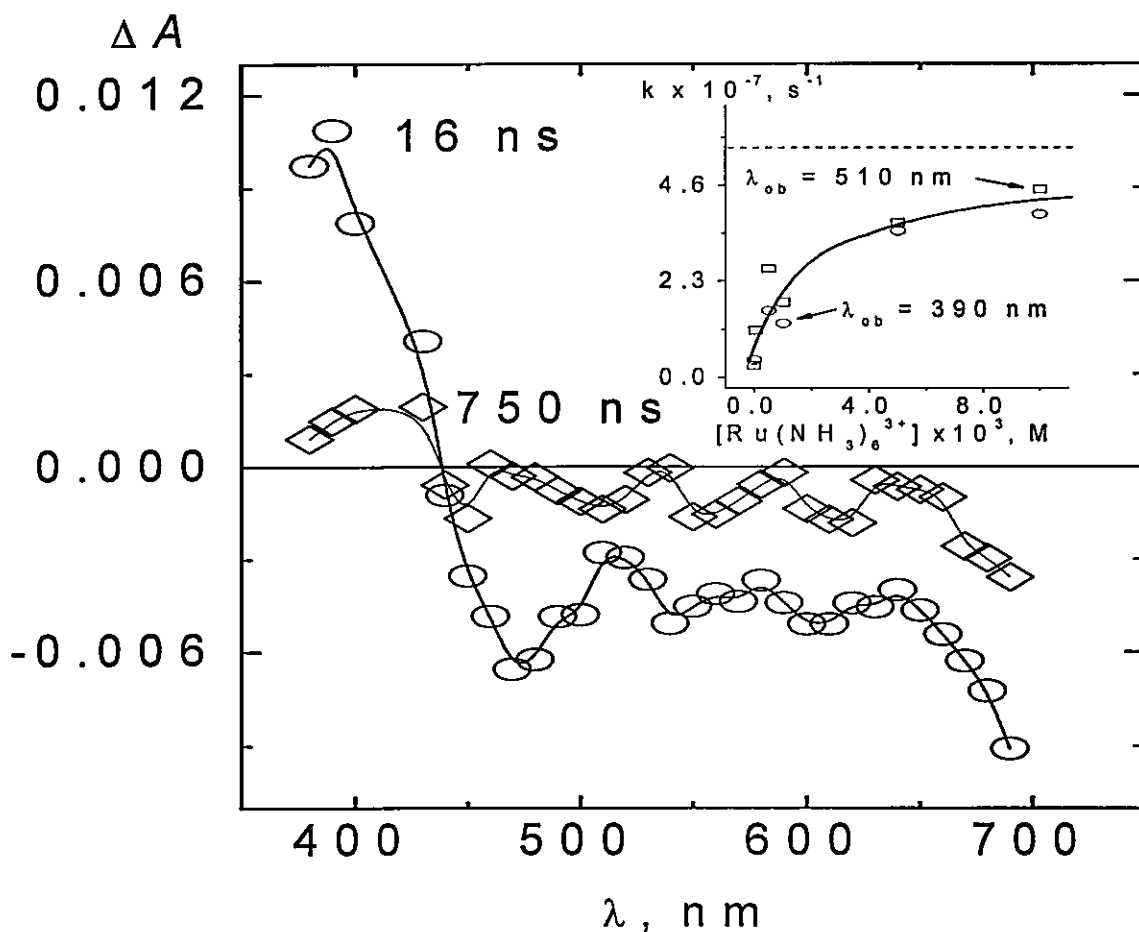
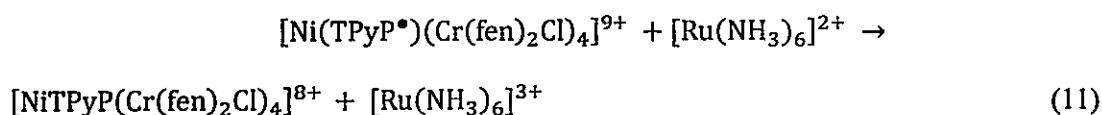
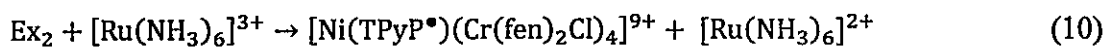


Figura 18. Espectro generado por $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}$ 2.0×10^{-5} M en presencia de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 1.0×10^{-2} M, $\circ = 16$ ns y $\diamond = 750$ ns después del pulso. Solvente mixto $\text{CH}_3\text{CN}-\text{CH}_3\text{OH}$. Inserto: dependencia de la constante de velocidad de reacción respecto a la concentración de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Las constantes de velocidad fueron calculadas en 510 nm y 390 nm.

La dependencia de la constante de velocidad para la recuperación del blanqueamiento, $\lambda_{ob} = 510$ nm, y el decaimiento de la absorbancia en 380 nm con la concentración de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ son mostrados en el inserto de la Figura 18. Las constantes de velocidad incrementan linealmente con la concentración de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ y se aproximan asintóticamente a un valor de $k = 4.5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, el cual es cercano a la constante de velocidad de decaimiento de Ex_1 . Una constante de velocidad de Ex_2 que se incrementa con la concentración de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ hasta un estado estacionario, explica estos resultados. También la oxidación de metanol muestra que Ex_2 se puede comportar como un oxidante, su reacción con I^- y trietanolamina ilustran este punto. La fotólisis de pulso de soluciones de $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}$ y NaI en solvente mixto 40% v/v $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ producen espectros de transiente. Con concentraciones de NaI iguales o mayores que $5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ y en tiempos iguales o menores a 10 ns, los espectros se asemejan a los obtenidos en ausencia de NaI , Fig 17 y 19a. La comparación de las trazas obtenidas en presencia y ausencia de NaI , lo que revela que el decaimiento del espectro del transiente es acelerado por I^- , dejando una solución blanqueada, Figura 19b, inserto. La recuperación de la absorbancia de las soluciones toma lugar en una escala de tiempo más larga que una cinética de segundo orden. La razón de la constante de velocidad con el coeficiente de extinción, $k/\epsilon = 1.2 \times 10^6 \text{ cm s}^{-1}$ fue calculada cuando el cambio de absorbancia inicial fue $\Delta A_0 = 8.0 \times 10^{-3}$.

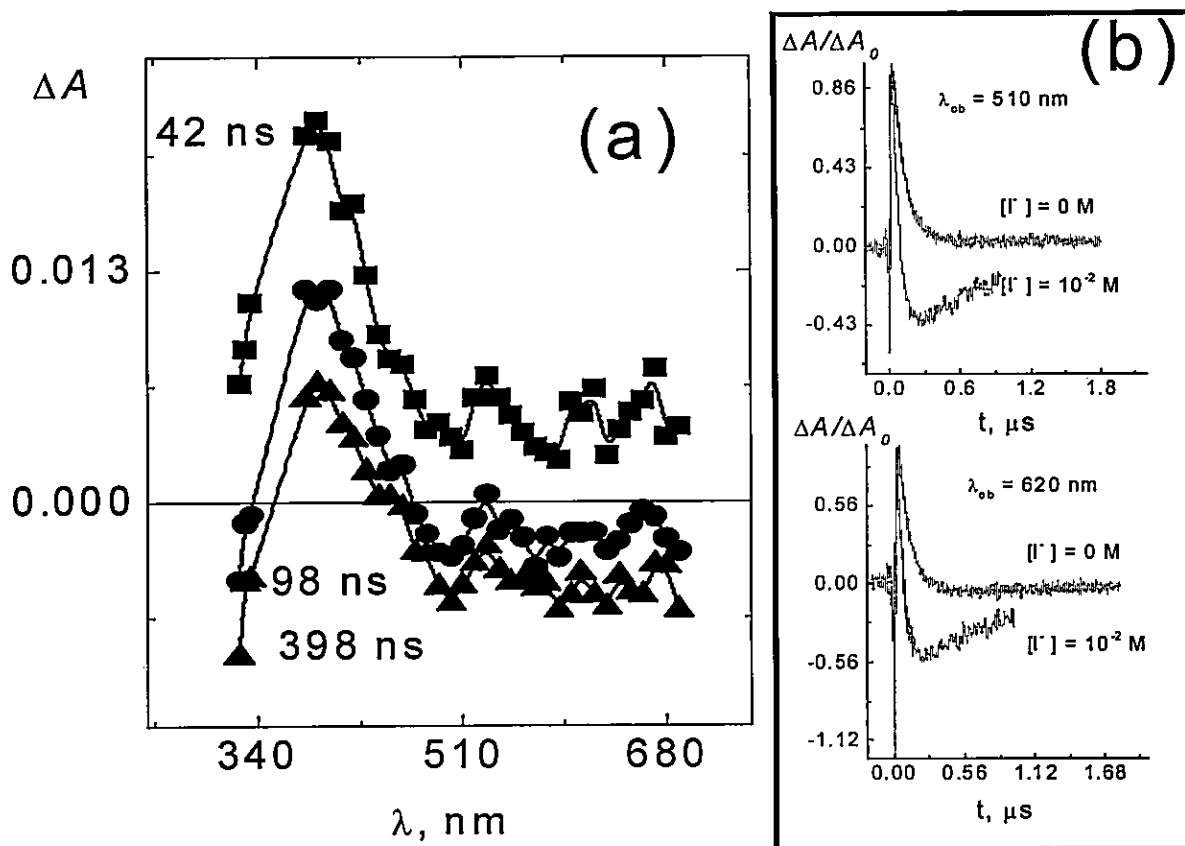
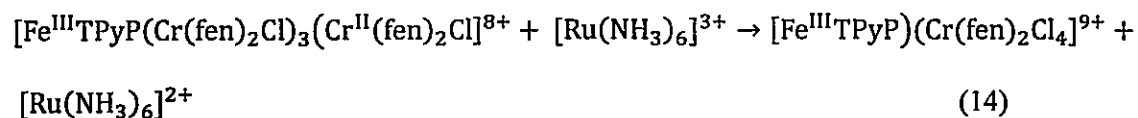
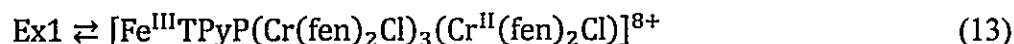
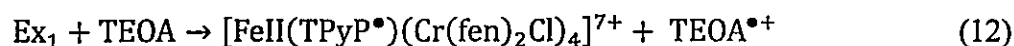


Figura 19. (a) Espectro del transiente observado de $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}$ 2.0×10^{-5} M en presencia de NaI 1.0×10^{-2} M. Solvente mixto 40% (v:v) $\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{OH}$. \blacksquare = 42 ns, \bullet = 98 ns, \blacktriangle = 398 ns después del pulso. (b) Comparación de las trazas obtenidas en 510 nm y 620 nm, en presencia y ausencia de I^- .

La fotólisis de pulso de soluciones de $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}$ 2.0×10^{-5} M en metanol ó acetonitrilo producen espectros de transiente, Figura 20a, los cuales muestran diferencias con el espectro su análogo de Ni, Figura 17. Estas diferencias pueden ser explicadas en parte por el blanco que producen los espectros UV-visible de $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}$ y $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}$, Figura 1 y 2 y además, por la formación de un intermediario el cual esta posiblemente en equilibrio con Ex_1 , el cual explica alguna de las diferencias espectroscópicas y reacciones electroquímicas descritas anteriormente.

En ACN o CH_3OH , las trazas obtenidas en $\lambda_{\text{ob}} = 450$ nm, fueron ajustadas a una exponencial doble con constantes de velocidad muy cercanas a aquellas calculadas en

los experimentos de fotólisis de pulso de $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}$, Tabla 7. Esta observación experimental sugiere que las transformaciones fotoquímicas propuestas para $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}$ pueden ser extendidas a $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}$. Sin embargo, se observan diferencias cuando fueron utilizados donores o aceptores de electrones como sondas en la reactividad de los estados excitados. La irradiación de pulso de soluciones metanólicas conteniendo $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}$ y concentraciones de trietanolamina entre $1.0 \times 10^{-2} \text{M}$ y $1.0 \times 10^{-5} \text{M}$, no muestran el componente rápido del decaimiento de la absorbancia en 450nm y las absorciones por sobre 500 nm, Figura 20b. En contraste con el componente rápido del decaimiento de la absorbancia biexponencial, la constante de velocidad del componente lento permanece constante ante la presencia de trietanolamina, Tabla 7. El rango de concentraciones donde el fenómeno es observado, puede ser atribuido a la formación de un aducto entre $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}$ y trietanolamina. Por otra parte el atrapamiento de intermediarios o estados excitados tendrán una constante de velocidad mayor a la esperada para un proceso controlado por difusión. Además las constantes de velocidad del proceso lento es independiente de la concentración de trietanolamina, el cambio de absorbancia varía luego de la irradiación con el laser, ΔA_0 , el cual disminuye con la concentración de TEOA, inserto Figura 20b. Se debe concluir que TEOA reacciona con Ex_1 , disminuyendo por lo tanto Ex_2 . Basados en las observaciones experimentales hechas con $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}$, es necesario incluir en el esquema 7, los procesos indicados como ecuaciones 12 a 14.



La transferencia electrónica inversa de las ecuaciones 12 y 14, deben regenerar parcialmente $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}$ dejando solo un cambio menor en el espectro de la solución original. Soluciones conteniendo $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}$ $2.0 \times 10^{-5} \text{M}$ en solvente mixto 40%v/v MeOH/H₂O en presencia de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ $1.0 \times 10^{-2} \text{M}$ a $1.0 \times 10^{-5} \text{M}$ fueron utilizadas para el atrapamiento oxidativo de los estados excitados. El espectro del transiente generado inmediatamente luego de la irradiación del laser en 351 nm, en presencia y ausencia de complejo de Ru(III), fueron los mismos. En ausencia de Ru(III), el espectro del transiente decae biexponencialmente regenerando el espectro de la solución original, Tabla 8. El decaimiento del espectro en presencia de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ocurre con la formación de especies absorbiendo en $\lambda > 500 \text{ nm}$ en un período de tiempo $t \leq 3 \mu\text{s}$. Las especies decaen en el período entre 3 y 8 μs , dejando la solución blanqueada en el IR cercano y bajo 500 nm.

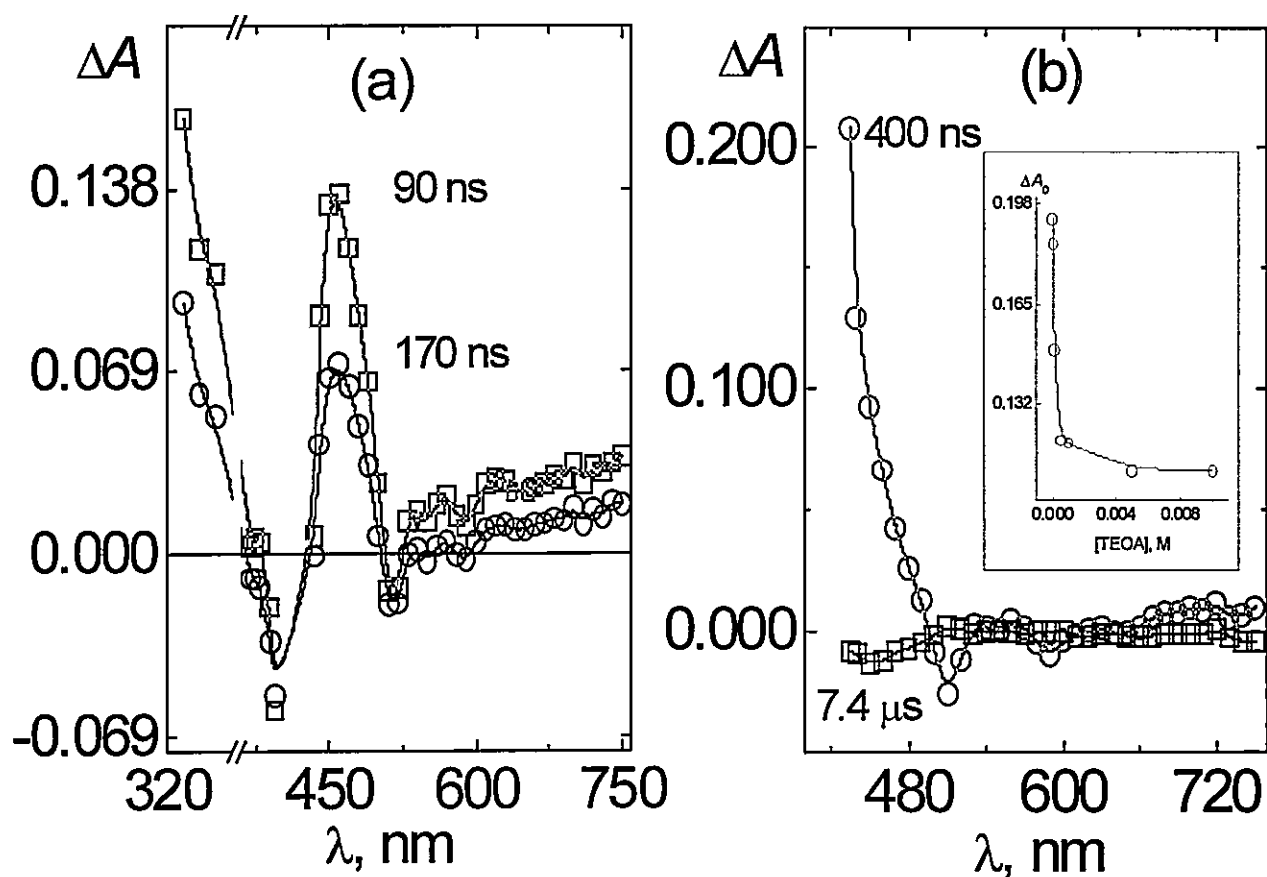


Figura 20. (a) Espectro del transiente de $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}$ 2×10^{-5} M en ACN, \square = 90 ns y, \circ = 170 ns después del pulso de laser. (b) Espectro del transiente $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}$ 2×10^{-5} M en MeOH en presencia de TEOA 1×10^{-2} M, \circ = 400 ns y \square = $7.4 \mu\text{s}$ después del pulso de laser. Inserto: dependencia del cambio de absorbancia inicial en 450 nm con la concentración de TEOA.

Capítulo 6. Propiedades electroquímicas de porfirinas tetracromadas

6.1- Blancos de electrodos modificados con macrociclos y $H_4SiW_{12}O_{40}$.

Efecto de tiempo de inmersión

Se debe destacar que las porfirinas tetracromadas pueden ser adsorbidas en diferentes superficies electródicas, lo que las hace muy útiles en la generación de distintos sistemas moleculares para electrocatálisis, como se presenta a continuación.

La Figura 21 muestra los voltamogramas cíclicos sobre carbón vítreo generados por la inmersión de este electrodo a distintos tiempos en soluciones de $[FeTPyP(Cr(fen)_2Cl)_4][PF_6]_8$ y $[NiTPyP(Cr(fen)_2Cl)_4][PF_6]_8$ 1mM en acetonitrilo, Figura 21a) y 21b) respectivamente.

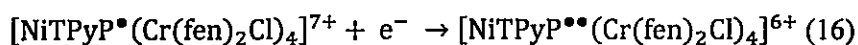
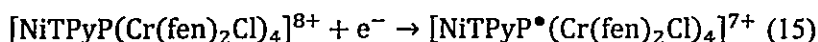
$[FeTPyP(Cr(fen)_2Cl)_4][PF_6]_8$ presenta un proceso cuasirreversible con un $E_{1/2}$ que varía entre +0.35V a +0.38V, respecto al tiempo de inmersión, asociado con la cupla Cr(III)/Cr(II). Esta onda voltamétrica permite determinar la cantidad de moles de $[FeTPyP(Cr(fen)_2Cl)_4][PF_6]_8$ por unidad de área, presentados en la Tabla 8. Como puede observarse, a un tiempo de 3 minutos se adsorbe la mayor cantidad de especie electroactiva.

Por otra parte, $[NiTPyP(Cr(fen)_2Cl)_4][PF_6]_8$ no presenta la cupla Cr(III)/Cr(II) en el rango de potencial estudiado, Figura 21b. En un tiempo de 3 minutos se pueden obtener procesos irreversibles de $[NiTPyP(Cr(fen)_2Cl)_4][PF_6]_8$, asociados con la formación de radicales en el macrociclo central⁵³, Figura 21b. La carga del proceso en -0.76V fue

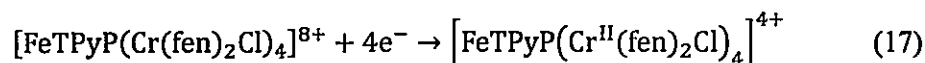
utilizada para la determinación del recubrimiento aparente para la porfirina tetracromada de Ni.

En base a estos resultados, se decidió adsorber los macrociclos durante 3 minutos, en cualquier modificación de superficie electroódica realizada en esta tesis.

Los procesos que se observan en $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ son:



Mientras que en $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$:



Por lo tanto las porfirinas tetracromadas de esta tesis poseen un patrón de adsorción totalmente diferente, lo que afecta directamente sus propiedades electrocatalíticas, como se discutirá más adelante.

	Tiempo/min	$\Gamma_{\text{aparente}}/10^9 \text{ molcm}^{-2}$
$[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$	1	1.5
	2	1.5
	3	4.5
	4	4.0
$[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$	1	No hay adsorción
	2	0.44 (solo reducción II)
	3	0.82
	4	No se observa onda catódica

Tabla 8. Recubrimiento superficial aparente respecto al tiempo de inmersión. $\Gamma_{\text{aparente}} = Q_c/nFA$, asumiendo $n = 1$, y $A = 0.071 \text{ cm}^2$. Q_c es obtenido por integración desde la voltamograma cíclico de la Figura 21.

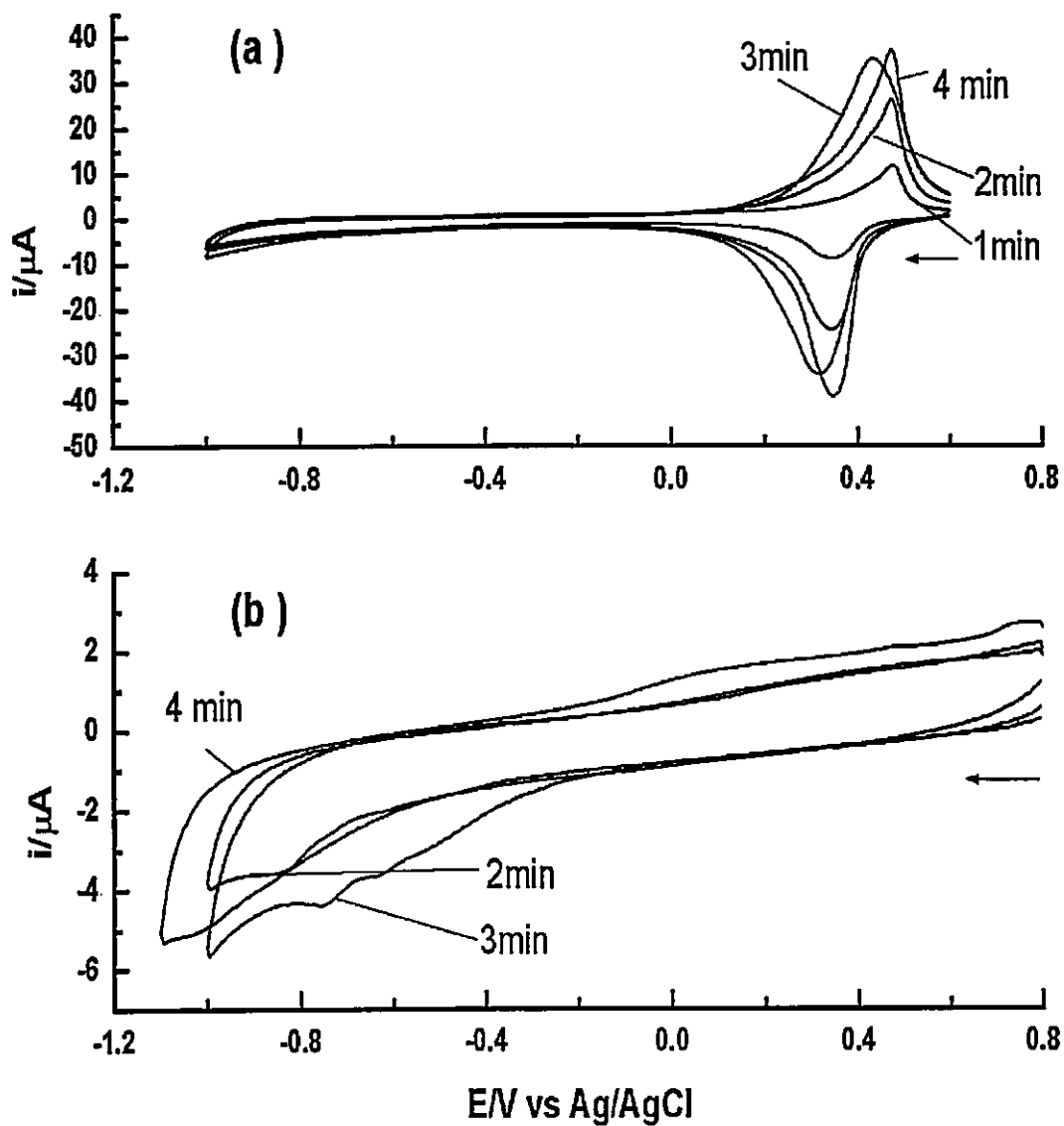


Figura 21. Voltametría cíclica de película generada a distintos tiempos de inmersión (a) $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$, NaClO_4 0.1M. (b) $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$, solución Britton-Robinson $\text{pH} = 2$. Velocidad de barrido 100mV/s. Solución saturada con N_2 .

Efecto de pH

En ambos macrociclos $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ y $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ adsorbidos sobre carbón vítreo, se favorece la formación de radicales π hacia pH ácidos, Figura 22 a) y 22 b) respectivamente. En $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ aparece la formación de este radical en -0.8V , observándose este pico catódico en $\text{pH} = 2$. En $\text{pH} = 3$ y $\text{pH} = 4$ esta onda aparece en potenciales más negativos. Por otra parte, $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ presenta dos ondas catódicas asociadas a la formación de radical y birradical π en -0.48V y -0.76V , $\text{pH} = 2$, respectivamente. Estos picos catódicos se desplazan hacia potenciales más negativos, -0.60V y -0.90V , respectivamente, a medida que se llega a un $\text{pH} = 4$. Tal como en el caso de Fe, no se observa este proceso en $\text{pH} = 5$, por lo tanto se requiere la presencia de H^+ para la estabilización de los radicales π de ambos macrociclos en soluciones acuosas.

La cupla $\text{Cr}(\text{III})/\text{Cr}(\text{II})$ se observa solo en el caso de $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$. Las corrientes de pico, tanto anódica como catódica de esta cupla aumentan progresivamente entre $\text{pH} = 2$ y $\text{pH} = 4$, demostrando que esta transferencia electrónica es más rápida en $\text{pH} = 4$. En $\text{pH} = 5$, el voltamograma cíclico genera corrientes de pico menores que a $\text{pH} = 2$, por lo que la transferencia electrónica en este pH se hace más lenta. Sin embargo los potenciales de pico anódicos si varían con el pH, desplazándose desde $+0.28\text{V}$, en $\text{pH} = 2$, hacia $+0.38\text{V}$ en $\text{pH} = 5$. Por lo tanto en solución acuosa, la oxidación de $\text{Cr}(\text{II})$ a $\text{Cr}(\text{III})$ se hace favorable energéticamente a pH ácidos en $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$. La naturaleza del proceso de oxidación en $+1.0\text{V}$ será discutida en la sección 6.2.

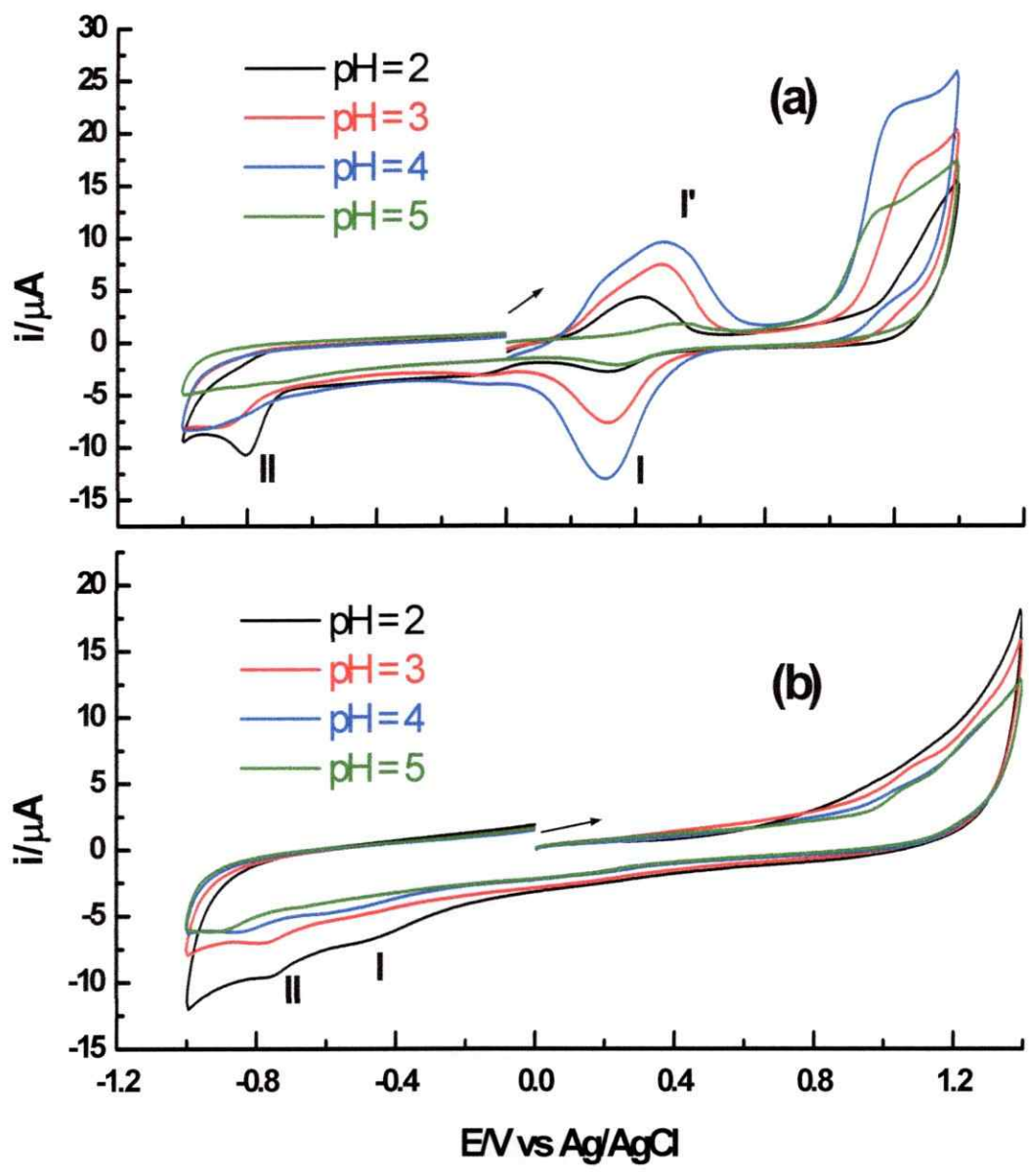


Figura 22. Voltametría cíclica de películas adsorbidas en carbón vítreo a distintos pH. **(a)** $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ **(b)** $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$. Velocidad de barrido: 100 mV/s. Solución Britton-Robinson.

Blancos en solución saturada con O₂

La Figura 23 muestra los voltamogramas cíclicos de distintas películas en soluciones saturadas con N₂ y O₂. Por ejemplo, H₄SiW₁₂O₄₀ adsorbido sobre carbón vítreo, Figura 23a, presenta un nuevo proceso de carácter irreversible al saturar la solución con O₂. Como este proceso no aparece en una solución saturada con N₂, se asocia con la reducción de O₂ mediante H₄SiW₁₂O₄₀. De manera similar, tanto [FeTPyP(Cr(fen)₂Cl)₄][PF₆]₈ y [NiTPyP(Cr(fen)₂Cl)₄][PF₆]₈ presentan un cambio notorio al saturar las soluciones con O₂, por ejemplo [FeTPyP(Cr(fen)₂Cl)₄][PF₆]₈ en presencia de O₂, Figura 23 b, presenta dos nuevas ondas de reducción irreversibles en -0.072V y -0.46V, los que no aparecen en los voltamogramas cíclicos en soluciones deaireadas en presencia de [FeTPyP(Cr(fen)₂Cl)₄][PF₆]₈, por lo que se asocia este cambio con la actividad electrocatalítica de este macrociclo en reducción de O₂. De manera similar, [NiTPyP(Cr(fen)₂Cl)₄][PF₆]₈, Figura 23 c, genera un nuevo proceso con un pico catódico de -0.79V, este macrociclo no presenta un proceso de reducción en este potencial en solución saturada con N₂, por lo que este proceso se asocia a la reducción electrocatalítica de O₂ mediante [NiTPyP(Cr(fen)₂Cl)₄][PF₆]₈.

El carbón vítreo también presenta una nueva onda catódica irreversible en -0.8V, Figura 23 d, asociada con la capacidad de este electrodo de reducir O₂. Las corrientes generadas por este electrodo son muy similares a las generadas por H₄SiW₁₂O₄₀ adsorbido sobre carbón vítreo, lo que confirma que estos electrodos modificados por *dip coating* con este polioxometalato son poco electrocatalíticos³⁹.

Existe una diferencia notoria en la corriente de los procesos asociados con reducción de O_2 entre ambas porfirinas tetracromadas.

$[FeTPyP(Cr(fen)_2Cl)_4][PF_6]_8$ produce una disminución de la energía de 69.3kJ/mol y 31.8kJ/mol con sus dos procesos de reducción de O_2 , respecto la única reducción de O_2 que presenta $[NiTPyP(Cr(fen)_2Cl)_4][PF_6]_8$ al potencial de -0.79V, asumiendo igual cantidad de electrones transferidos, lo que lo hace mucho más activo que el complejo de Ni(II).

Como se había mencionado anteriormente, este cambio notorio es explicado por los diferentes patrones de adsorción que tienen estos macrociclos sobre carbón vítreo.

En los potenciales donde $[FeTPyP(Cr(fen)_2Cl)_4][PF_6]_8$ reduce O_2 , el cromo en este sistema se encuentra mayoritariamente como Cr(II), esto último es un indicio de que la electrocatálisis está influenciada por la reducción de Cr(III) a Cr(II), de acuerdo al voltamograma cíclico de $[FeTPyP(Cr(fen)_2Cl)_4][PF_6]_8$ en solución saturada con N_2 . Por otra parte, la reducción de O_2 mediante $[NiTPyP(Cr(fen)_2Cl)_4][PF_6]_8$ está dirigida por la formación de radical π , comparando con los potenciales que presenta $[NiTPyP(Cr(fen)_2Cl)_4][PF_6]_8$ en solución saturada con N_2 , pH = 2.

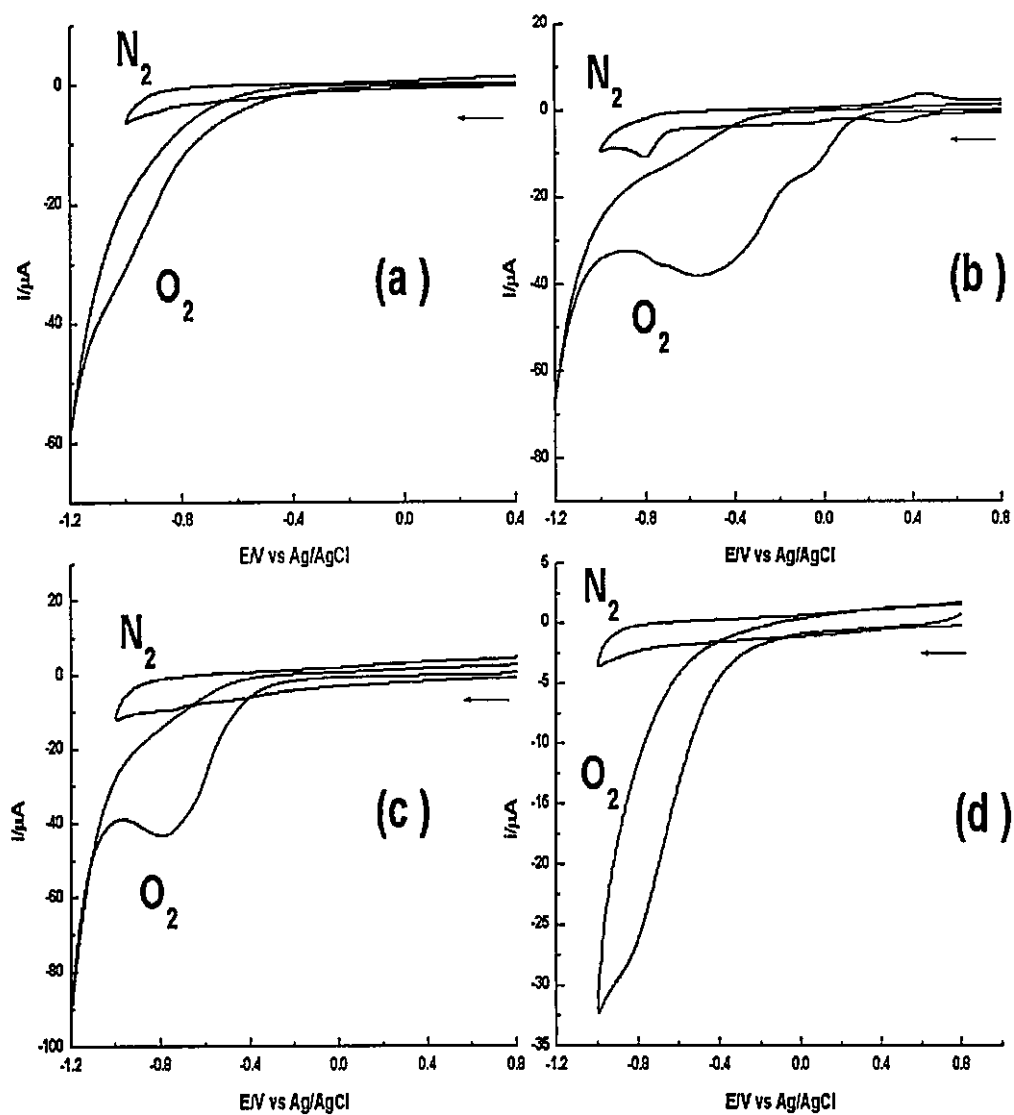


Figura 23. Voltametría cíclica en solución Britton-Robinson saturada con O_2 , $pH = 2$. Velocidad de barrido: 100mV/s . a) $H_4SiW_{12}O_{40}$ sobre carbón vítreo b) $[FeTPyP(Cr(fen)_2Cl)_4][PF_6]_8$ sobre carbón vítreo, c) $[NiTPyP(Cr(fen)_2Cl)_4][PF_6]_8$ sobre carbón vítreo, d) Carbón vítreo.

Blancos en solución saturada con CO₂

Cuando los macrociclos $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ y $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ adsorbidos sobre carbón vítreo son inmersos en una solución saturada con CO₂, Figura 24 y Figura 25, se observa una señal irreversible en -0.85V y -0.86V respectivamente. En este potencial $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}$ se encuentra reducido como $[\text{Ni}(\text{TPyP}^{\bullet\bullet})(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{6+}$ ($E_{pc} = -0.76\text{V}$)^{53, 58}. Por otra parte, en un potencial de -0.86V, $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}^{\text{III}}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ se encuentra reducido en la forma $[\text{Fe}(\text{TPyP}^{\bullet})(\text{Cr}^{\text{II}}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{3+}$. Este proceso de reducción se asocia con la activación del anillo porfirínico de $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ en presencia de CO₂.

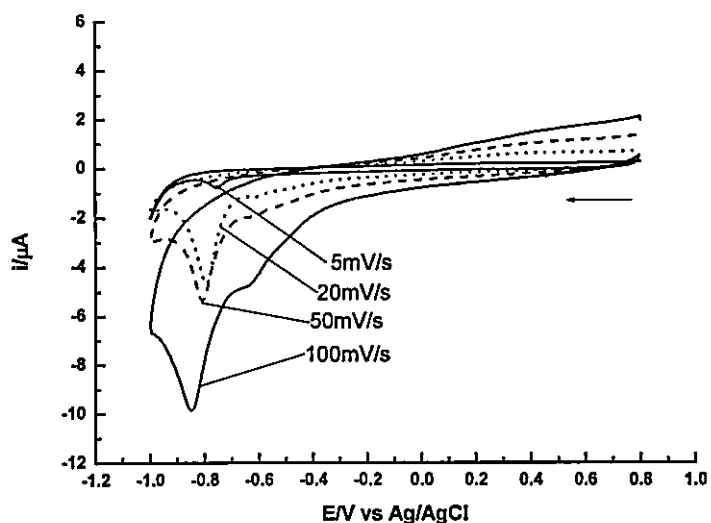


Figura 24. Voltametría cíclica película de $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ a distintas velocidades de barrido en tampón Britton-Robinson pH = 6, saturada con CO₂.

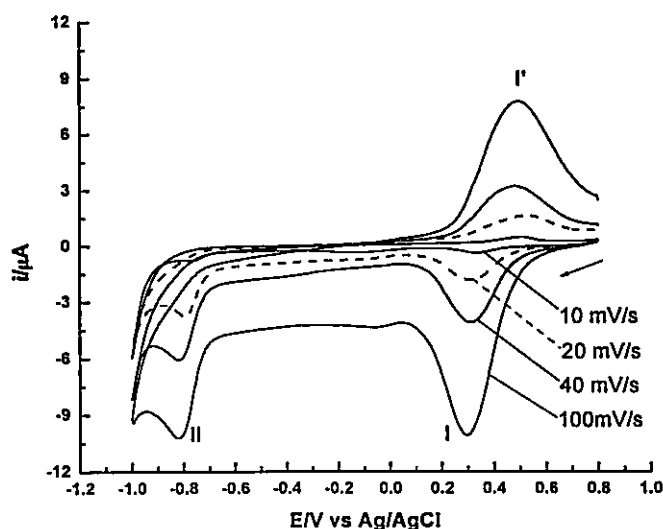


Figura 25. Voltametría cíclica película de $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ sobre carbón vítreo. Solución saturada con CO_2 . Electrolito soporte: NaClO_4 0.1M.

A partir de los voltamogramas cíclicos de ambos macrociclos en solución saturada con CO_2 , y utilizando la ecuación 18 (ver sección anexo 2, para mayores detalles):

$$E_p = E^0 - \left(\frac{RT}{\alpha n_\alpha F} \left[0.78 + \ln \left(\frac{(D^{\frac{1}{2}})}{k^0} \right) + \ln \left(\frac{\alpha n_\alpha F v}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \right) \quad \text{Ec (18)}$$

Se obtiene al graficar E_p vs $\ln v$, los valores de αn_α y k^0 , 0.47 y $1.50 \times 10^{-11} \text{cm/s}$ respectivamente para $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ y 0.42 y $2.51 \times 10^{-10} \text{cm/s}$ para $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$. Asumiendo un valor de $n_\alpha=1$, se tiene que $\alpha=0.47$ y 0.42 para $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ y $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ respectivamente. El valor de k^0 más bajo se asocia con una mayor difusión a través de la película, lo que es consistente con el film con mayor recubrimiento, $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ ^{31, 59}.

6.2 Oxidación de agua.

El interés en estudiar esta reacción, surgió cuando se observaron los blancos de electrodos modificados con películas de las porfirinas tetracromadas (ver Figura 22). Cuando se hace un barrido hacia potenciales positivos, se observa un incremento en la corriente en torno a +1.0V. Debido a que estas porfirinas tetracromadas generan este proceso de oxidación incluso en soluciones neutras, se propusieron una serie de experimentos que justificaron la actividad electrocatalítica de éstas en oxidación de agua, como se discute a continuación.

La voltametría cíclica en ACN seco para $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ y $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ utilizando como electrodo de trabajo carbón vítreo, se presentan en la Figuras 26 y 27 respectivamente (línea segmentada).

Como se había mencionado, solo $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ presenta la cupla Cr(III)/Cr(II). En ACN aparece con un valor de $E_{1/2} \sim +0.25\text{V}$. Hacia potenciales más positivos ambos macrociclos presentan un proceso de oxidación irreversible sin una corriente de pico, cuya corriente comienza a aumentar en $\sim +1.0\text{V}$ para $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$, y en $\sim +1.2\text{V}$ para $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$.

Para ver si este proceso de oxidación observado en voltametría cíclica para ambos macrociclos es el responsable de la electrocatálisis de oxidación de agua, se agregó una cantidad determinada de H_2O a una solución de ACN seco, observándose la aparición de un nuevo proceso con una corriente de pico anódica definida, en un potencial de $E_{\text{pa}} = +1.27\text{V}$ para $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ (Figura 26, línea continua) y $E_{\text{pa}} = +1.28\text{V}$ para $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ (Figura 27, línea continua).

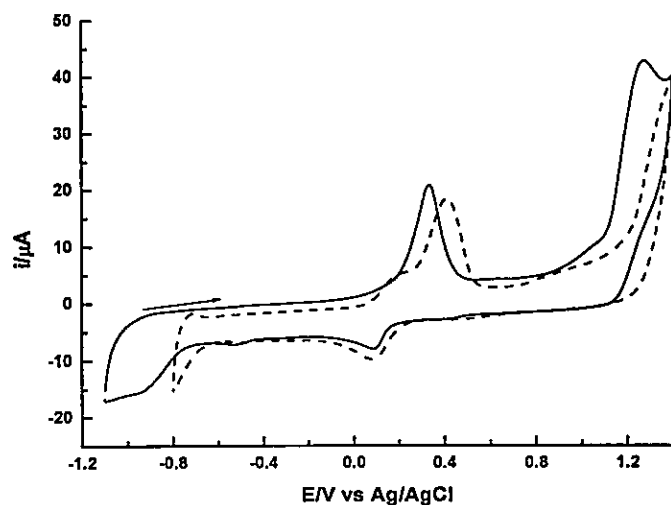


Figura 26. Voltamograma cíclico de $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ 1mM en ACN (línea discontinua) y en ACN/ H_2O 8:2 (Línea continua). Electrolito soporte: PTBA 0.1M. Velocidad de barrido 100mV/s.

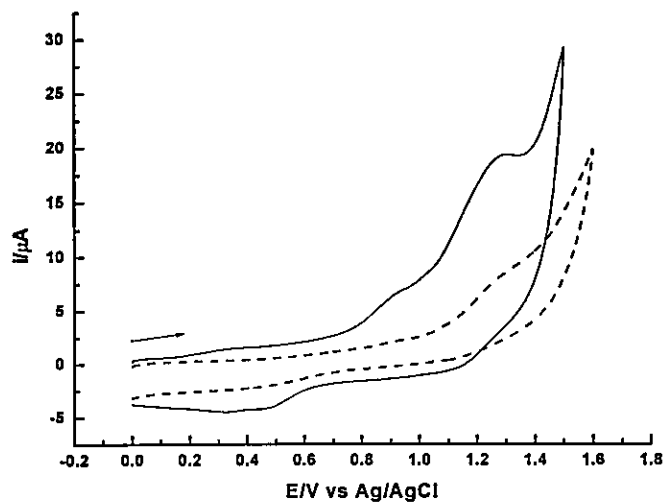


Figura 27. Voltamograma cíclico $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ 1mM en ACN (línea discontinua) y en ACN/ H_2O 6:4 (Línea continua). Electrolito soporte: PTBA 0.1M. Velocidad de barrido 100mV/s.

La corriente en el voltamograma cíclico de $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ aumenta desde $8.08\mu\text{A}$ hasta $19.90\mu\text{A}$, considerando un potencial fijo de 1.28V , por lo tanto $11.52\mu\text{A}$ se asocian con la presencia de H_2O .

La voltametría cíclica de $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ cambia su valor de corriente desde $20.82\mu\text{A}$ hasta $42.57\mu\text{A}$ considerando un potencial de $+1.27$ (Figura 27, línea continua), en presencia de H_2O . Se debe destacar que las concentraciones de agua utilizadas, son en las que se pudo resaltar este efecto, al agregar concentraciones menores o mayores a las descritas, no se observa el efecto de H_2O antes mencionado. Estas concentraciones críticas sugieren que no es el macrociclo en solución lo que reacciona con el agua, sino una especie adsorbida sobre el carbón vítreo la que dirige la electrocatálisis.

Lo anterior queda de manifiesto, pues si se adsorbe $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ sobre un electrodo de vidrio transparente ITO, se sigue observando este proceso de oxidación, en $+1.3\text{V}$, en NaClO_4 0.1M , Figura 28. Al ciclar continuamente el potencial, se observa que la cupla $\text{Cr}(\text{III})/\text{Cr}(\text{II})$ varía levemente sus potenciales de pico, lo que se asocia con el sentido del barrido, como se verá más adelante. Además puede observarse que la actividad electroquímica comienza a disminuir entre el primer y tercer ciclo en un potencial $\sim +1.3\text{V}$. Al ser ITO un electrodo transparente, permite estudiar el espectro electrónico al aplicar un potencial constante, como se discute a continuación.

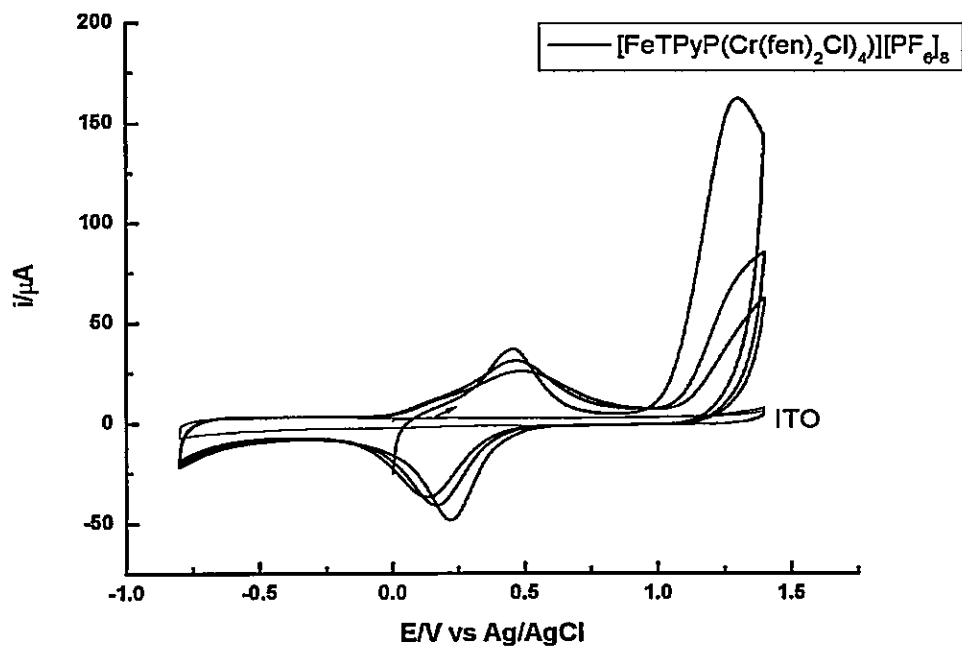


Figura 28. Voltamograma Cíclico de $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ sobre ITO. NaClO_4 0.1M. Velocidad de barrido 100mV/s.

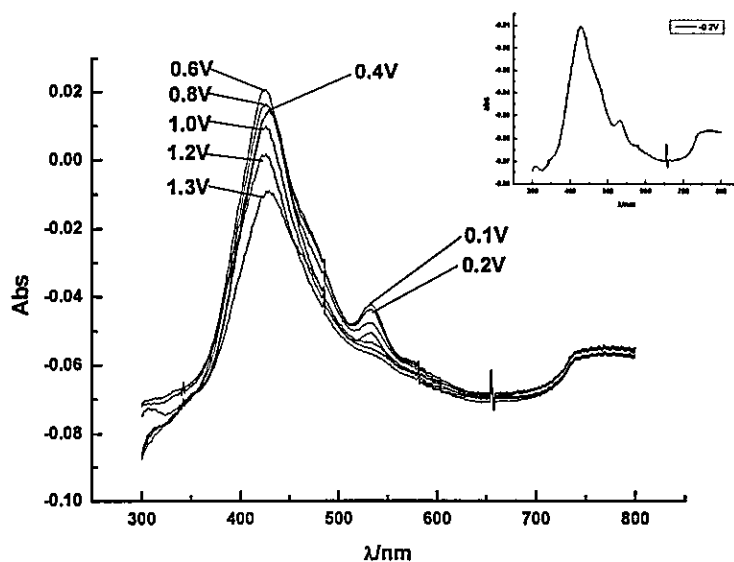


Figura 29. Espectroelectroquímica película de $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ sobre electrodo ITO en NaClO_4 0.1M. Inmersiones de 4 minutos en ACN.

La Figura 29 muestra el espectro UV-visible de $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ adsorbido sobre ITO, a distinto potencial aplicado. El potencial a circuito abierto de este sistema es +0.4V. Cuando un potencial menor a +0.4V es aplicado, por ejemplo, $E=+0.1\text{V}$ y $E=+0.2\text{V}$, se observan transiciones electrónicas con máximos de absorción en $\lambda_{\text{max}}=429\text{nm}$ y 535nm , las cuales corresponden a transiciones $\pi-\pi^*$, banda de Soret y banda Q respectivamente.

Al aplicar +0.4V, la banda de Soret desplaza su máximo de absorción hacia el azul con $\lambda_{\text{max}}=423\text{nm}$. La absorbancia en esta misma longitud de onda disminuye al aplicar potenciales más positivos. Por otra parte, la banda Q en $\lambda_{\text{max}}=535\text{nm}$, disminuye su absorbancia en esta longitud de onda, al aplicar potenciales desde +0.1 a +1.3V. En este último potencial prácticamente no hay evidencia de esta transición electrónica.

Sin embargo, cuando este último electrodo modificado, aún oxidado, es inmediatamente reducido aplicando un potencial de $E=-0.2\text{V}$ (ver inserto Figura 29), se vuelve a recuperar la banda Q en 535nm y la absorbancia de la banda de Soret en 429nm . Este resultado demuestra que $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ se oxida a través del sistema π de la metaloporfirina, lo que se asocia con la generación de radicales $\pi^{53,58}$. Lo mismo se puede aplicar en el caso del análogo de Ni (II). Ambos macrociclos pueden oxidar agua a través de la formación de un radical en el macrociclo.

El $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ adsorbido sobre carbón vítreo, genera un pico anódico, Figura 30, el cual muestra que a medida que se aumenta el pH de la solución, se requiere menos potencial (energía) para llevar a cabo el proceso.

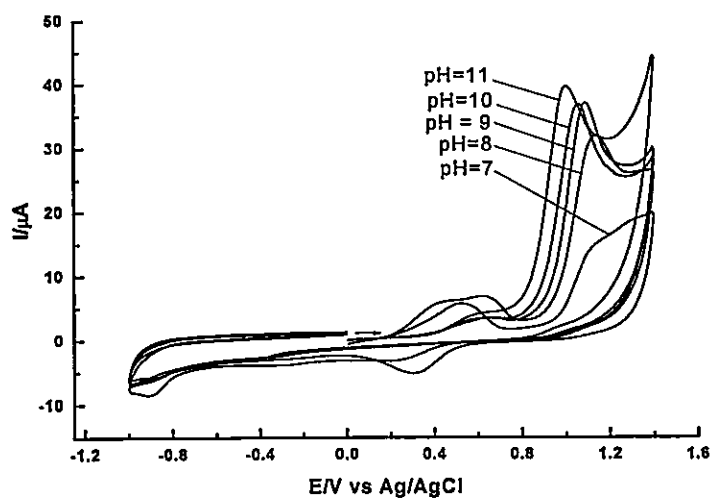


Figura 30. Voltametría cíclica película de $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ sobre carbón vítreo a distintos pH. Solución Britton-Robinson saturada con N_2 . Velocidad de barrido 100mV/s.

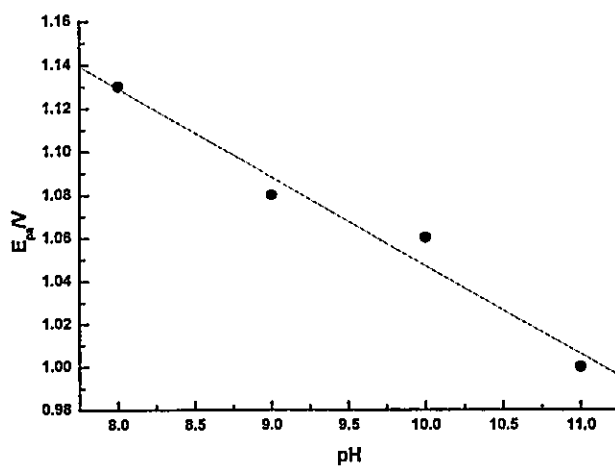


Figura 31. Potencial de pico anódico versus pH. Película de $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ sobre carbón vítreo a distintos pH. Solución Britton-Robinson pH = 8, pH = 9, pH = 10, pH = 11.

Al graficar E_{pa} vs pH (Ver Figura 31) en el caso $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ adsorbido sobre carbón vítreo, se obtiene una pendiente de 0.041V/unidad de pH, lo que sugiere que este proceso requiere 2 protones en su mecanismo.

De manera similar $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ adsorbido sobre carbón vítreo, Figura 32, favorece el proceso de oxidación a pH alcalinos. Sin embargo como puede observarse por la forma del voltamograma cíclico, no fue posible obtener un pico anódico como en el caso del análogo sintético de Fe (II).

El patrón obtenido para ambas porfirinas tetracromadas es consistente con lo reportado con electrodos modificados con metaloporfirinas y ftalocianinas, donde la oxidación de OH^- se favorece a pH alcalinos ²⁶.

La actividad electrocatalítica en oxidación de H_2O y/o OH^- en $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ y $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$, se asocia netamente al acoplamiento electrónico entre la metaloporfirina central y la unidad periférica $[\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl}]^{+2}$.

La curva de polarización de $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ sobre un electrodo de disco rotatorio de carbón vítreo, Figura 33, presenta una señal intensa con un potencial de pico anódico $E_{pa} = +1.3\text{V}$. La forma puntiaguda del voltamograma a este potencial sugiere que en este proceso de oxidación de agua en NaClO_4 0.1M, existe un efecto de adsorción en juego ⁶⁰. En este punto se debe destacar que el proceso de oxidación de agua con metaloporfirinas tetracromadas ocurre en soluciones con pH neutro, como es el caso de NaClO_4 0.1M. Para nuestro conocimiento hasta hoy en día, no existe otra metaloporfirina que pueda hacer esto en estas condiciones ²³⁻²⁶.

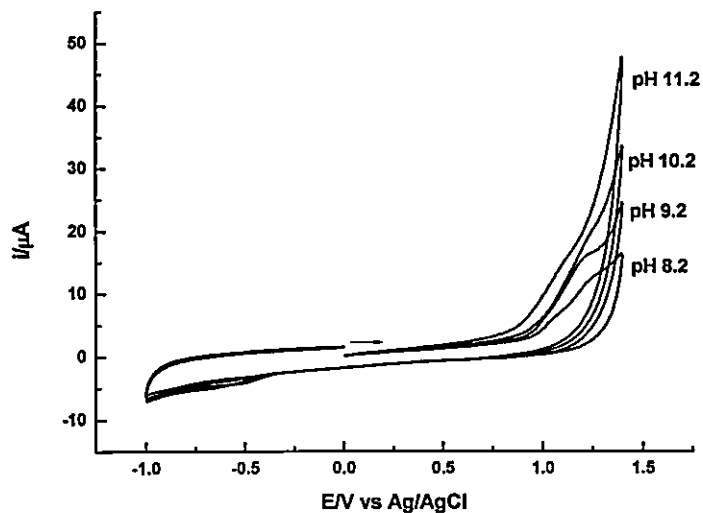


Figura 32. Voltamograma cíclico de película de $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ sobre Carbón vítreo a distintos pH. Velocidad de Barrido 100mV/s. Solución Britton-Robinson.

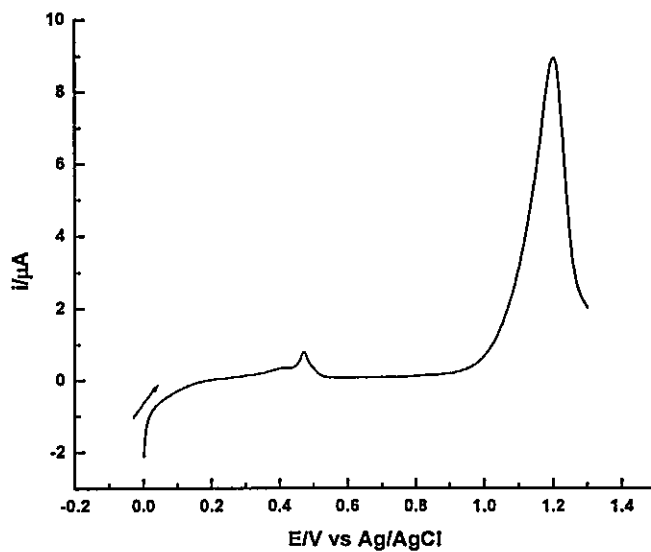


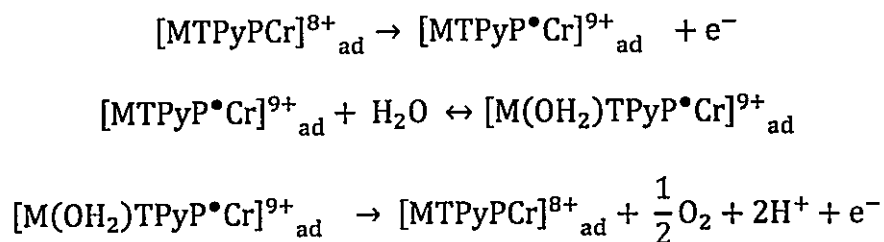
Figura 33. Voltametría cíclica de película $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ sobre disco rotatorio de carbón vítreo. 1800 rpm, 5mV/s, NaClO_4 0.1M en agua.

El valor de la pendiente de Tafel es de 0.146V/dec entre +0.95V y +1.05V. Alguno de los mecanismos que poseen una pendiente superior a 0.12V/dec es EC⁶¹, donde el paso electroquímico es el determinante de la velocidad de la reacción.

La Figura 34, muestra el macrociclo [FeTPyP(Cr(fen)₂Cl)₄][PF₆]₈ adsorbido sobre carbón vítreo a pH=12, variando la velocidad de barrido, donde se observa la oxidación de Cr(II) a Cr(III) y la oxidación de OH⁻ en torno a ~+1.1V. La función corriente de esta última oxidación irreversible, Figura 35, se obtiene graficando $i_{pa}/v^{1/2}$ vs v , donde v es la velocidad de barrido en mV/s. Este gráfico confirma la existencia de un proceso electrocatalítico⁶².

La primera reacción electroquímica correspondería a la oxidación de la metaloporfirina tetracromada adsorbida en el electrodo, para generar un radical π , el cual adsorbido sobre el carbón vítreo reacciona con H₂O, ó OH⁻ según sea el pH del medio para generar un aducto. Finalmente dos adátomos deben asociarse para generar oxígeno.

Un mecanismo que explica los resultados es el siguiente:



Donde M=Fe (II) y/ó Ni (II).

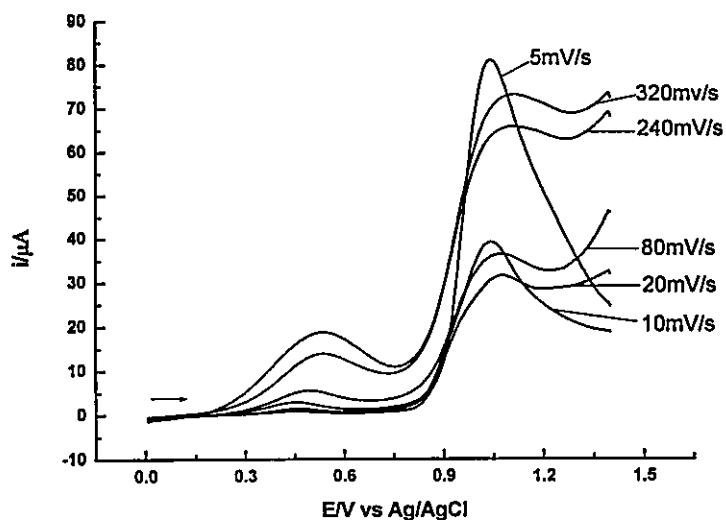


Figura 34. Voltametría cíclica film $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ a distintas velocidades de barrido solución tampón Britton-Robinson pH 12 deaireada con N_2 .

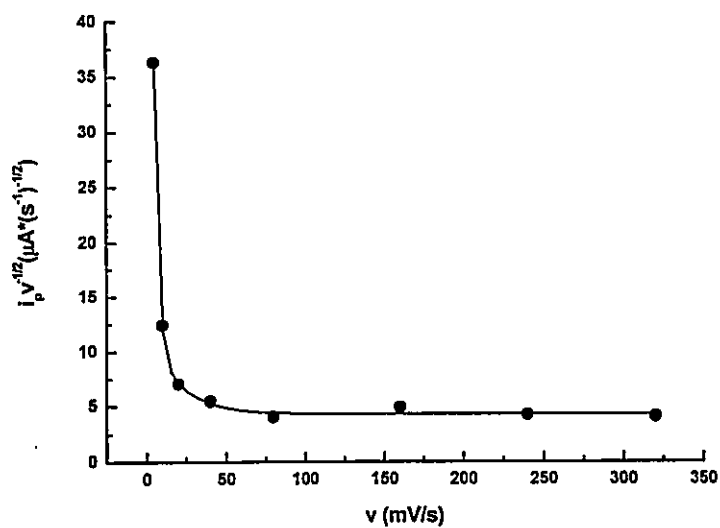


Figura 35. Función Corriente para la oxidación de agua mediante película de $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ sobre carbón vítreo.

Capítulo 7. Caracterización de ensambles electrostáticos

7.1 Espectroscopia UV-visible sobre electrodo ITO

La espectroscopía UV-visible es una herramienta muy útil cuando se desea caracterizar si se está generando o no un recubrimiento del tipo capa por capa sobre una determinada superficie, especialmente si los componentes que se utilizan presentan transiciones en este rango del espectro electromagnético.

Tal como puede observarse en la Figura 36, al aumentar el número de inmersiones de manera alternada en las soluciones de $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ 1mM y de $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 0.5mM sobre un electrodo de vidrio conductor transparente ITO, se observa que las transiciones asociadas especialmente con la porfirina tetracromada comienzan a aumentar su absorbancia con el número de inmersiones. Las transiciones electrónicas aquí observadas corresponden a transiciones π - π^* , banda de Soret y banda Q con máximos de absorción en $\lambda_{\text{max}} = 424$ nm y $\lambda_{\text{max}} = 530$ nm respectivamente. El aumento en la absorbancia observada, se asocia a que los componentes mezclados en las inmersiones se ensamblan ordenadamente capa por capa ⁶³. Este tipo de superficie modificada se denota en esta tesis como $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$.

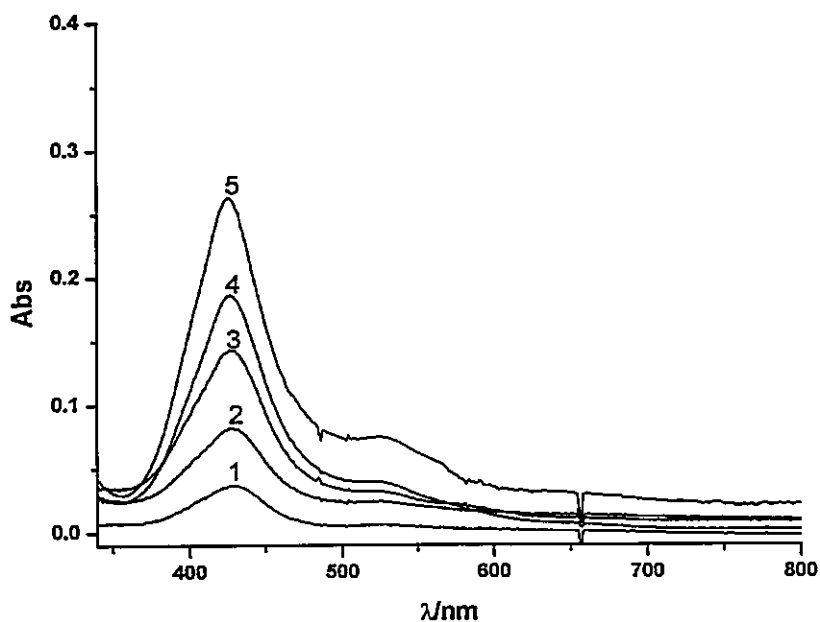


Figura 36. Espectro UV-visible de distinto número de ensambles electrostáticos de $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ sobre electrodo de vidrio transparente ITO.

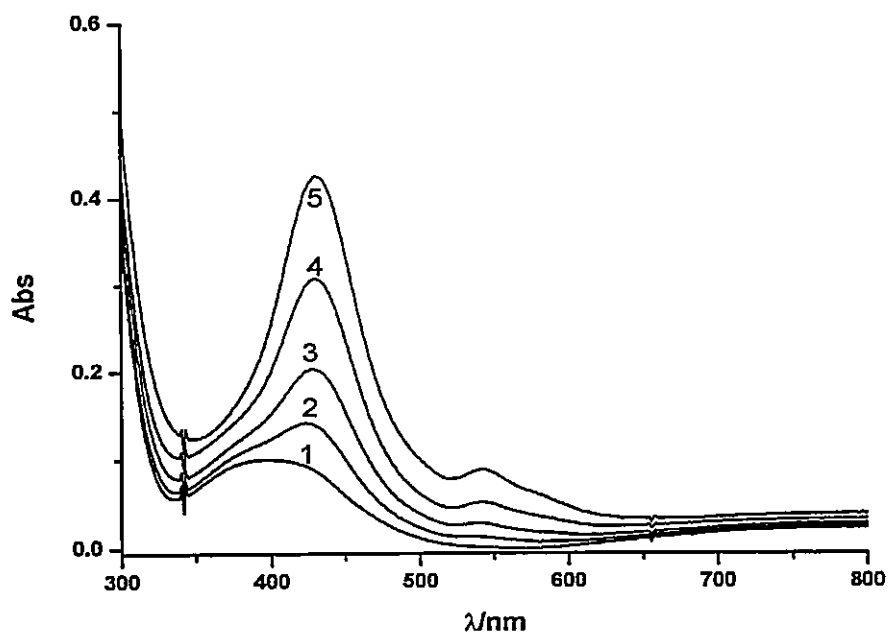


Figura 37. Espectro UV-visible de ensambles electrostáticos $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ sobre electrodo de vidrio transparente ITO.

De manera similar, se puede introducir un electrodo de vidrio transparente ITO en soluciones de $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ 1mM y $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 0.5mM.

La Figura 37 muestra los cambios de la absorbancia al aumentar al número de inmersiones, de manera alternada. Como puede observarse, la banda de Soret de la inmersión número 1 en $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ presenta un máximo de absorción en $\lambda_{1\text{max}} = 400$ nm, el cual se desplaza en la inmersión número 2, hacia el rojo, $\lambda_{2\text{max}} = 429$ nm. La inmersión número 3 mantiene el máximo de absorción con un $\lambda_{3\text{max}} = 429$ nm.

Este desplazamiento batocrómico de la longitud de onda de la banda de Soret, indica que los sistemas aromáticos de la porfirina tetracromada de Ni de la inmersión 1, están interaccionando con otra porfirina tetracromada de Ni (II) agregada en la segunda inmersión. Además, la banda de Soret de la inmersión número 1 en $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ aparece más ensanchada que la banda de Soret de la inmersión número 2.

Estos resultados indican que existe un componente de crecimiento de tipo lateral³⁸ en los primeros ensambles, permitiendo la interacción entre las nubes π de las metaloporfirinas tetracromadas⁴¹, la cual se produce porque este tipo de ensamble electrostático genera películas más delgadas que la porfirina tetracromada de Fe.

Sin embargo, entre las inmersiones 2 a 5 solo existe formación de ensambles ordenados capa por capa^{38,63}, pues se mantiene la longitud de onda de la banda de Soret entre estas inmersiones en el sistema $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$.

Las inmersiones entre la porfirina $[\text{2HTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_2][\text{PF}_6]_4$ 1mM y $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 0.5mM, presenta otro ejemplo de crecimiento lateral en las primeras bicapas. La banda

de Soret de la inmersión 1 tiene un máximo de absorción en $\lambda_{1\max} = 432$ nm, el que se desplaza al hacer la segunda inmersión hacia $\lambda_{2\max} = 442$ nm. Sin embargo el máximo de absorción se mantiene constante entre la inmersiones 2 y número superior de inmersiones para $[2\text{HTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_2]^{4+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$.

En los tres sistemas en estudio existe una disminución en el número bandas Q respecto a cada macrociclo en solución. En $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ aparece una con máximo de absorción en $\lambda_{\max} = 542$ nm, mientras que en $[2\text{HTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_2]^{4+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ aparecen dos máximos de absorción en $\lambda_{\max} = 528$ nm y $\lambda_{\max} = 547$ nm. Estos resultados se asocian con la pérdida de grados de libertad de estos sistemas al estar en estado sólido ⁴⁷, pues estas transiciones $\pi-\pi^*$ son dependientes de la polarización de la luz.

La Figura 39 muestra que la absorbancia de la banda de Soret en los tres sistemas aumenta de manera lineal con el número de inmersiones, lo que confirma un crecimiento electrostático capa por capa ⁶⁴.

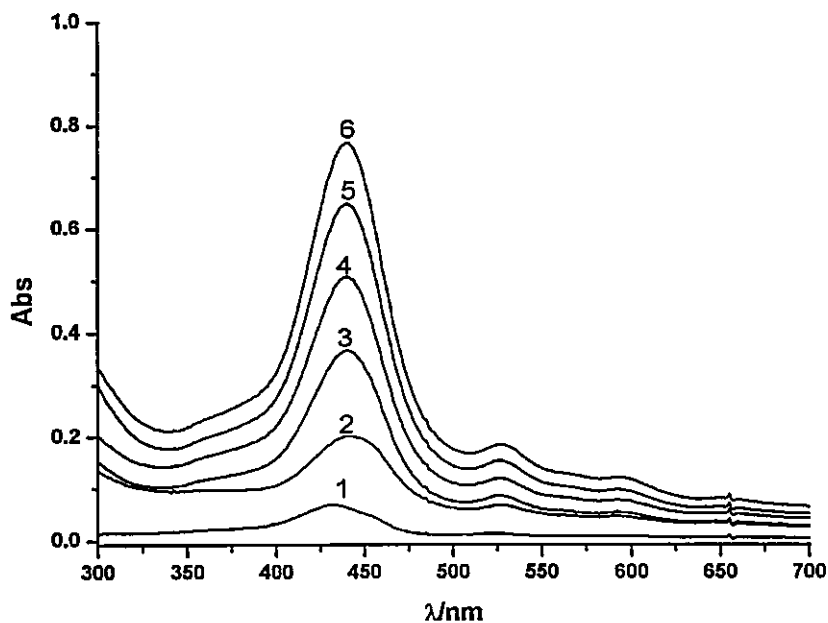


Figura 38. Espectros UV-visible ensambles $[2\text{HTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_2]^{4+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$, sobre electrodo de vidrio conductor transparente ITO.

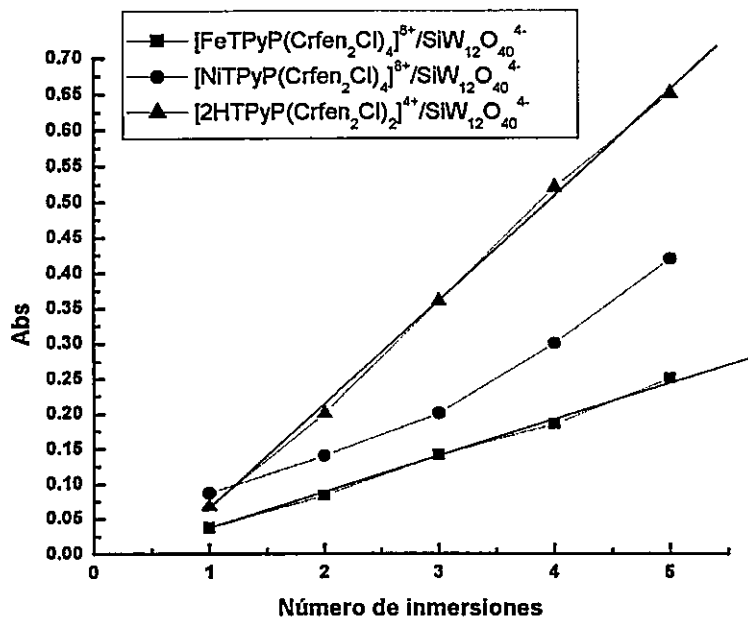


Figura 39. Máximo de absorbancia banda de Soret vs número de bicapas porfirina/ $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$, sobre electrodo de vidrio conductor transparente ITO.

7.2- Microscopía electrónica de barrido sobre electrodo ITO.

La micrografía del sustrato utilizado, en este caso ITO, Figura 40a, con una magnificación de 500X muestra una superficie del vidrio conductor, la cual parece lisa en una primera instancia, sin embargo con una magnificación de 5000X, Figura 40b, se puede observar que esta superficie posee varias aglomeraciones irregulares, lo que favorece la adsorción de las porfirinas tetracromadas.

Al adsorber los distintos ensambles del sistema $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$, sobre esta superficie Figura 41a, se observa que la superficie es recubierta por una película totalmente diferente a ITO.

Se observa una morfología más rugosa que el sustrato ITO, con zonas que presentan un brillo mayor, los cuales corresponden a cúmulos entre porfirina y polioxometalato, del tipo $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4](\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_2$, lo cual es confirmado por el análisis EDX de la misma muestra y porque además, las porfirinas tetracromadas precipitan al agregar soluciones de $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$.

Por otra parte, al hacer un aumento en la zona destacada en la Figura 41a, esto es en la Figura 40 b, se observa que las bicapas presentan trizaduras.

Estos canales se observaron mucho más gruesos en el sistema $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$, lo que influirá en la actividad catalítica que presenten estos ensambles electrostáticos.

El sistema $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$, Figura 42a, no presentó este tipo de trizaduras, lo que indica que estos films son más delgados que en el caso de $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$.

El sistema $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ presenta zonas brillantes al igual que $[\text{2HTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_2]^{4+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$, Figura 42b, asociados con precipitados del tipo $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4](\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_2$ y $[\text{2HTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_2]\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ respectivamente.

El sistema $[\text{2HTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_2]^{4+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ también presenta trizaduras asociadas con el grosor de estos ensambles electrostáticos

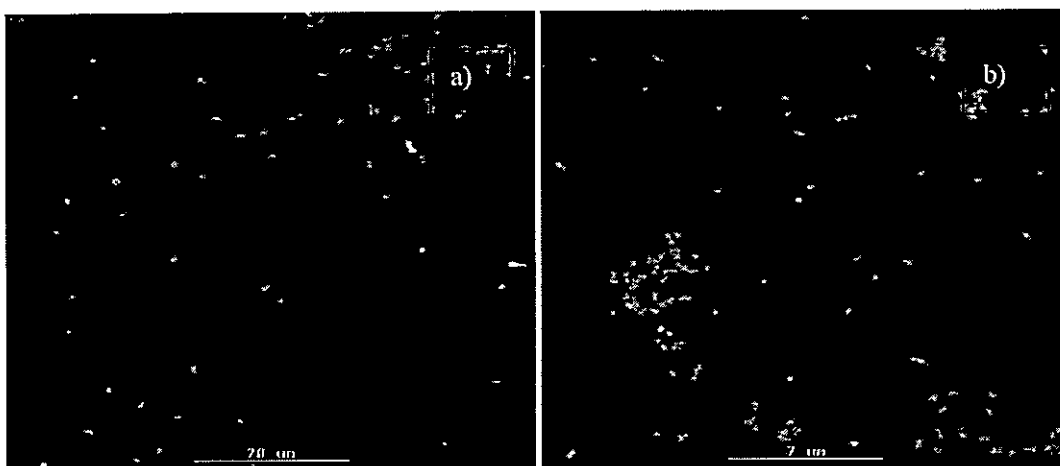


Figura 40. Electrodo de vidrio conductor ITO sin modificar, a) magnificación 500X, b) 5000X.

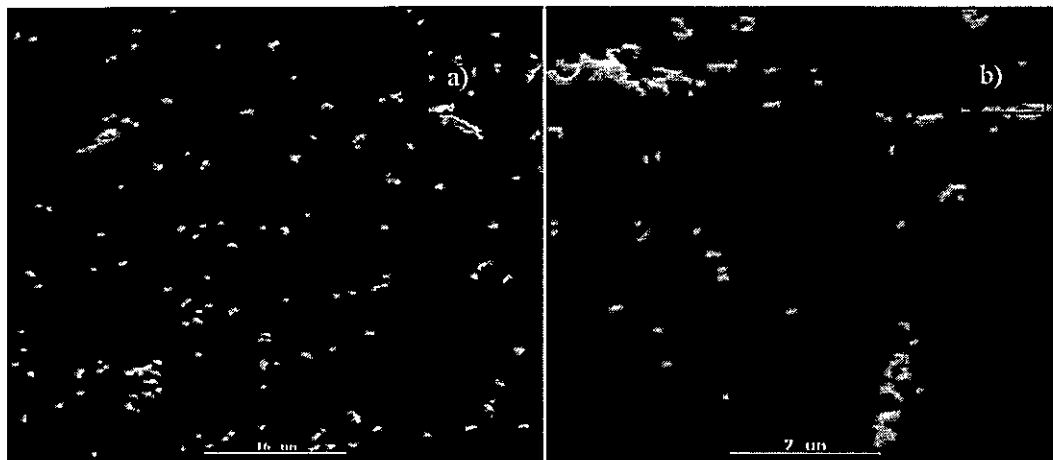


Figura 41. a) Micrografía electrónica de barrido 8 ensambles $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ adsorbidas sobre electrodo ITO. Magnificación 500X. b) Zona con círculo color rojo en a) Magnificación 2000X.

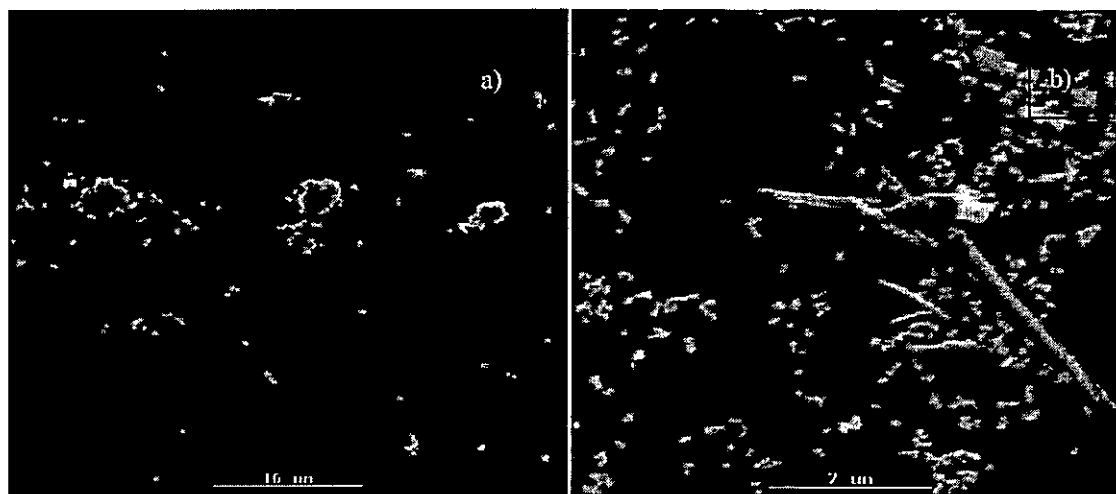


Figura 42. a) Micrografía electrónica de barrido 8 ensambles $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ adsorbidos. Magnificación 2000X. b) Micrografía ensamble $[\text{2HTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_2]^{4+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$. 8 Ensambls. Magnificación 2000X.

7.3- Voltametría cíclica de ensamblajes electrostáticos.

Esta técnica permite hacer un estudio del patrón de adsorción de los ensamblajes electrostáticos sobre superficies electródicas, de manera similar a lo explicado en el Capítulo 6.

En este caso el electrodo utilizado es carbón vítreo, el cual al ser expuesto de manera alternante en soluciones de los compuestos $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ y $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, genera un voltamograma cíclico en el que aumenta el área (carga y/o cantidad de material electroactivo) de acuerdo al número de inmersiones, Figura 43, confirmando que se están adsorbiendo especies electroactivas de la forma capa por capa. Los ensamblajes $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ presentan hacia potencial positivo un proceso cuasirreversible asociado con la cupla Cr(III)/Cr(II) con un $E_{1/2} = +0.34\text{V}$, valor cercano al observado en este macrociclos sin el polioxometalato (Capítulo 6). Hacia potenciales negativos se observa un proceso cuasirreversible asociado con el $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$, con un potencial de pico catódico de $E_{pc} = -0.89\text{V}$ y la respectiva oxidación de este mismo ($E_{pa} = -0.88\text{V}$).

En el inserto de la Figura 43 puede observarse el incremento de las corrientes de pico anódica y catódica, i_{pa} y i_{pc} respectivamente, de la cupla Cr(III)/Cr(II), con respecto al número de inmersiones de los procesos con $E_{pa} = +0.41\text{V}$ y $E_{pc} = +0.28\text{V}$ respectivamente, donde la tendencia lineal, confirma el crecimiento capa por capa antes mencionado.

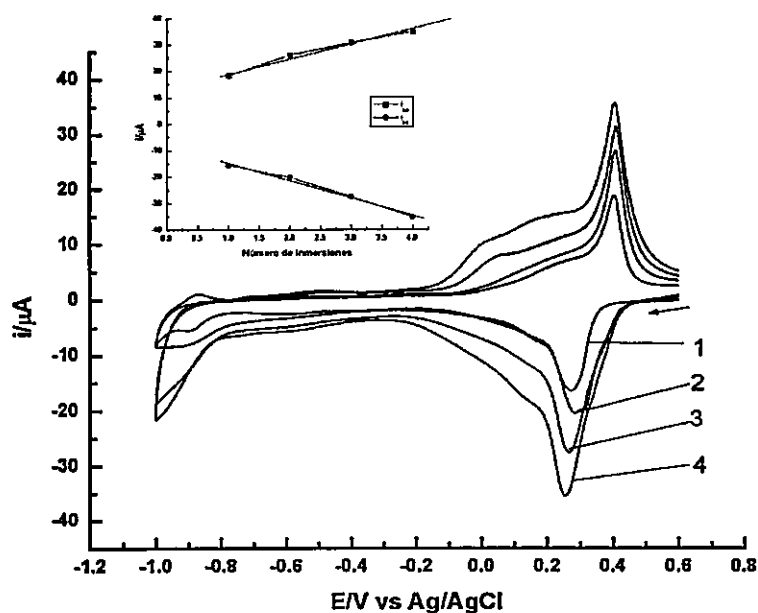


Figura 43. Voltametría cíclica de los diferentes número de ensambles $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ sobre carbón vítreo. Velocidad de barrido 100 mV/s. NaClO_4 0.1M.

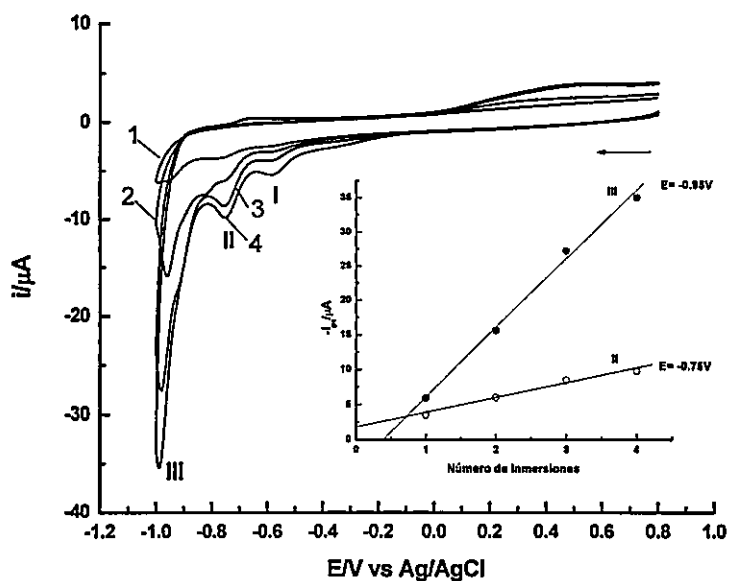
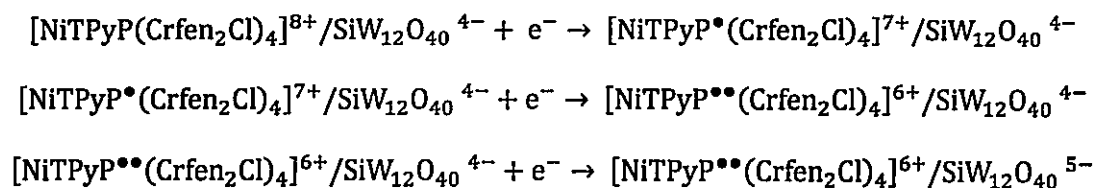


Figura 44. Voltamograma cíclico distinto número de ensambles $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ sobre carbón vítreo, solución Britton-Robinson, $\text{pH} \approx 2$. Velocidad de barrido 100mV/s.

Al alternar un electrodo de carbón vítreo en soluciones de $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ y $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, generan un aumento en el área del voltamograma cíclico, Figura 44, sin embargo, el patrón de absorción de las especies electroactivas es completamente diferente al caso del ensamble electrostático que genera la porfirina tetracromada de Fe. La voltametría cíclica de los ensambles $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ presenta hacia potenciales negativos tres reducciones irreversibles. Los procesos asignados como I ($E_{\text{pc}} = -0.58\text{V}$) y II ($E_{\text{pc}} = -0.75\text{V}$) en $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}$ son reducciones centradas en el macrociclo ⁵⁸, y el tercer proceso de reducción irreversible, III, corresponde a una reducción de $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ ($E_{\text{pc}} = -0.98\text{V}$). El inserto de la Figura 44, muestra como varía la corriente de pico catódica para los procesos II y III respecto al número de inmersiones, confirmando que se adsorbe este sistema capa sobre capa ⁶³.

A continuación se resume los procesos electroquímicos en cuestión:



La voltametría cíclica de los ensambles $[2\text{HTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_2]^{4+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$, Figura 45, presenta también dos reducciones del sistema π del macrociclo, con $E_{pc} = -0.4\text{V}$, $E_{pc} = -0.6\text{V}$, en este caso estas ondas son de tipo cuasirreversibles. El tercer proceso de reducción se encuentra asociado a la reducción de $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ presente en este electrodo modificado con un $E_{pc} = -0.9\text{V}$. El inserto de la Figura 45, muestra las corrientes de pico catódicas para los procesos II y III, las cuales aumentan con respecto al número de inmersiones, confirmando que los componentes del ensamble electrostático se adsorben capa sobre capa.

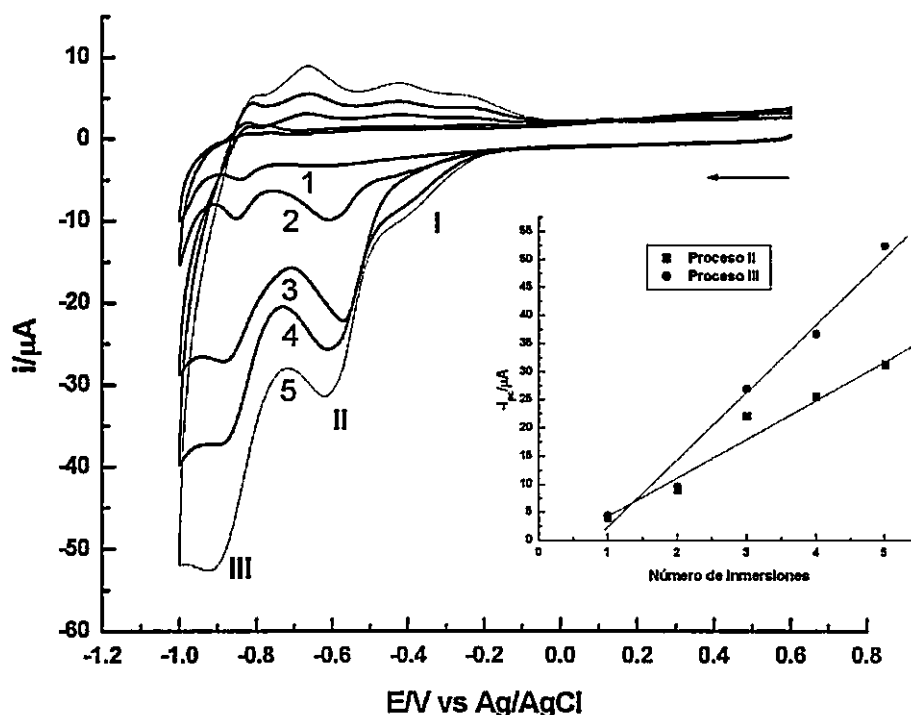


Figura 45. Voltamograma cíclico distinto número de ensambles $[2\text{HTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_2]^{4+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ sobre carbón vítreo. NaClO_4 0.1M. Velocidad de barrido 100mV/s.

Capítulo 8. Propiedades electrocatalíticas de ensambles electrostáticos en reducción de O₂

8.1- Reducción de Oxígeno mediante $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$.

La voltametría cíclica de $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ variando el número de inmersiones en solución saturada con oxígeno, se presenta en la Figura 46.

Se puede observar que la inmersión número 1 reduce O_2 con un potencial y corriente muy similar con la que reduce $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ sobre carbón vítreo el oxígeno. Sin embargo al hacer una segunda inmersión, se aumenta la corriente de la señal irreversible en $\sim -0.8\text{V}$ asociada a la reducción de O_2 , por lo que este sistema es más catalítico que la bicapa 1. Se debe mencionar que el voltamograma cíclico con un número de inmersiones superiores a 2 se mantiene constante, lo que se asocia con problemas de transporte de masa a través del ensamblaje electrostático.

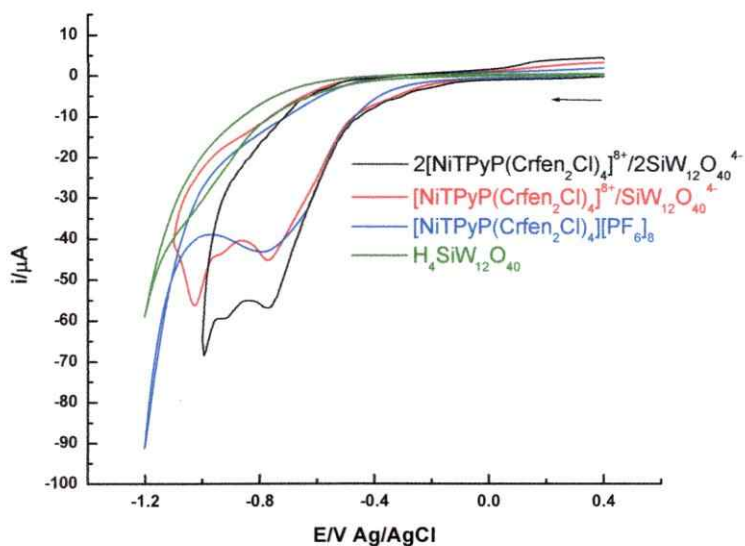


Figura 46. Voltametría cíclica ensambles electrostáticos $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$, comparado con sus componentes por separado. Solución Britton-Robinson $\text{pH} = 2$, saturado con O_2 . Velocidad de barrido 100 mV/s .

Al ser un proceso electroquímico irreversible, el potencial de pico, en este caso, E_{pc} , varía con la velocidad de barrido. A partir del gráfico de E_{pc} vs \ln velocidad de barrido, Inserto Figura 47, se puede obtener la constante heterogénea estándar utilizando la ecuación 18, (Ver anexo 2 para mayores detalles), con lo que se obtiene un valor de $k^0 = 1.59 \times 10^{-12}$ cm/s, lo que muestra una transferencia electrónica global muy lenta ⁵⁹. La pendiente del gráfico E_p vs $\ln v$ tiene un valor de $\alpha n_\alpha = 0.67$, por lo tanto el número de electrones transferidos en esta etapa lenta es 1, y el valor del coeficiente de transferencia electrónica $\alpha = 0.67$. Sin embargo este valor debe ser tomado con precaución especialmente si se tiene un sistema con difusión a través de la interfase como es el caso del ensamble electrostático $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$.

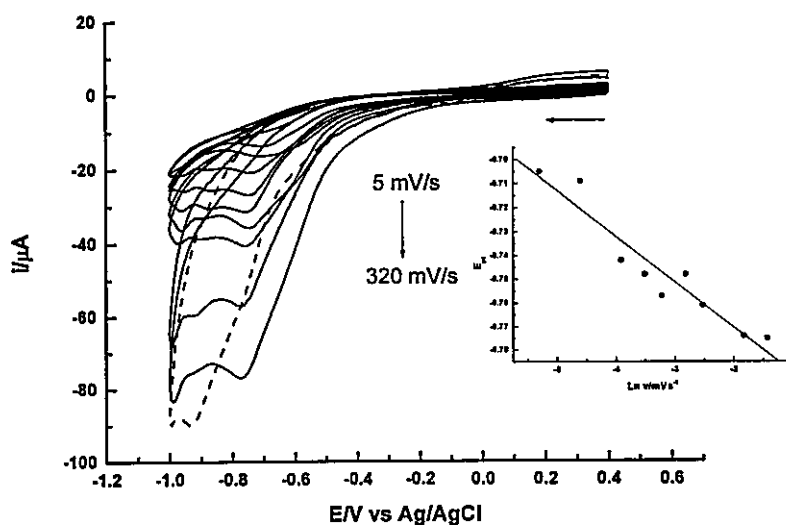


Figura 47. Voltametría cíclica reducción de O_2 , $\text{pH} = 2$ mediante 2 bicapas $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$. Velocidades de barrido en orden creciente: 5mV/s, 10mV/s, 20mV/s, 40mV/s, 80mV/s, 100mV/s, 240mV/s, 320mV/s (línea segmentada). Inserto : E_{pc} vs \ln velocidad de barrido para reducción de oxígeno mediante 2 bicapas.

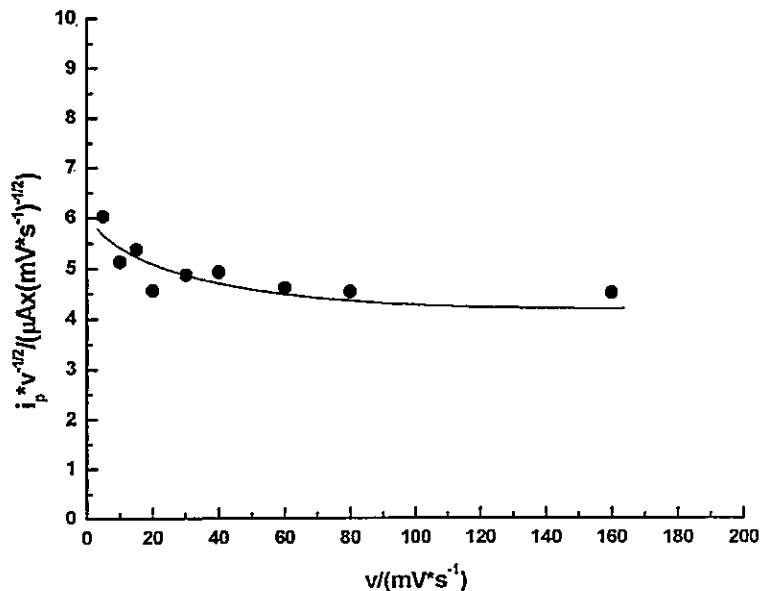


Figura 48. Función corriente de la reducción de O_2 mediante $2[NiTPyP(Cr(fen)_2Cl)_4]^{8+}/2SiW_{12}O_{40}^{4-}$. Solución Britton-Robinson, pH = 2.

La Figura 48 representa la función corriente para el proceso de reducción de O_2 mediante el sistema $[NiTPyP(Cr(fen)_2Cl)_4]^{8+}/SiW_{12}O_{40}^{4-}$. La forma de esta gráfica confirma la actividad electrocatalítica de este electrodo modificado de acuerdo a los criterios de Nicholson y Shain ⁶².

Las curvas de polarización a distintas velocidades de rotación se presentan en la Figura 49, donde las pendientes de Tafel observadas entre -0.55V y -0.65V dan un valor promedio de 0.270V/dec. A partir de este valor se obtiene $\alpha n_a = 0.227$. Si $n_a = 1$, el valor de $\alpha = 0.227$. Al utilizar el valor de $\alpha n_a = 0.227$ en el intercepto se obtuvo una constante heterogénea estándar de 3.34×10^{-5} cm/s, lo que confirma la cinética lenta de la etapa de transferencia electrónica.

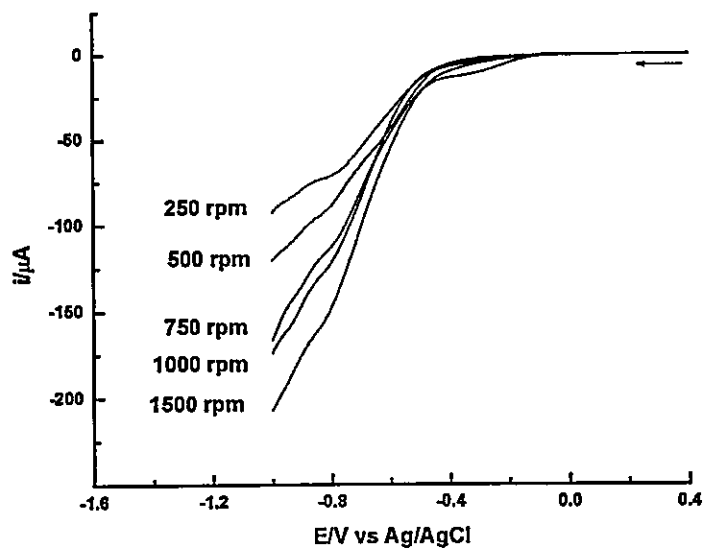


Figura 49. Curva de polarización de $2[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ con distintas velocidades de rotación. $\Gamma_{\text{ap}} = 0.82 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^2$. Solución Britton-Robinson, $\text{pH} = 2$ saturada con O_2 . Velocidad de barrido: 5 mV/s .

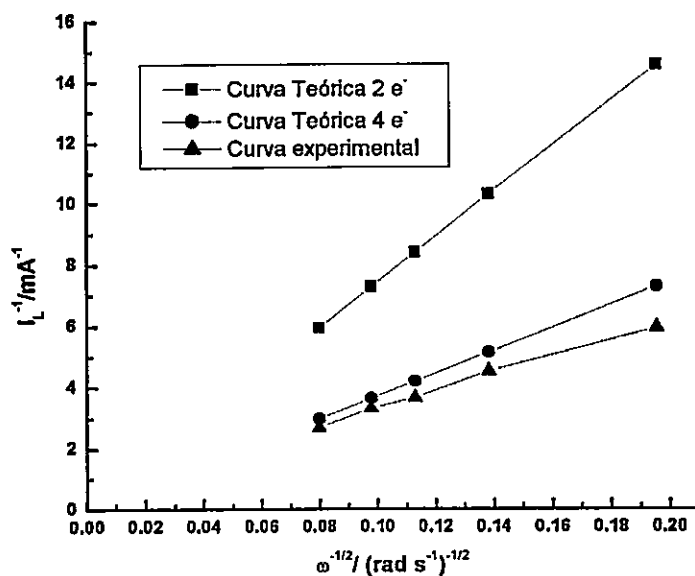


Figura 50. Curvas de Koutecky-Levich 2 bicapas $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$. $\Gamma_{\text{ap}} = 0.82 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^2$. Solución Britton-Robinson $\text{pH} = 2$ saturada con O_2 .

Se debe destacar que sólo se observa una corriente límite a velocidades de rotación bajas, como por ejemplo 250 r.p.m. Esto es otra evidencia más de que existe una difusión a través del ensamble electrostático.

Al no tener en la mayoría de las curvas de polarización una corriente límite, se utilizó la corriente en un potencial fijo de -0.9V, potencial donde el proceso mayoritariamente está dominado por la transferencia de masa, con lo cual se obtiene la gráfica de Koutecky-Levich de la Figura 50.

Una gráfica de Koutecky-Levich permite, por comparación de las curvas teóricas con las experimentales, determinar el número de electrones totales involucrados en la reducción de oxígeno de manera indirecta (ver anexo 2 para mayores detalles).

La Figura 50 muestra que la pendiente de la curva experimental de la reducción de O₂ mediante [NiTPyP(Cr(fen)₂Cl)₄]⁸⁺/SiW₁₂O₄₀⁴⁻ es similar a la curva teórica calculada para la reducción de oxígeno mediante 4 electrones, por lo tanto [NiTPyP(Cr(fen)₂Cl)₄]⁸⁺/SiW₁₂O₄₀⁴⁻ reduce oxígeno electrocatalíticamente O₂ para producir H₂O.

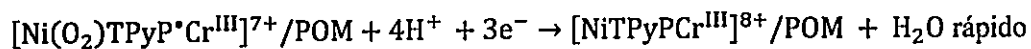
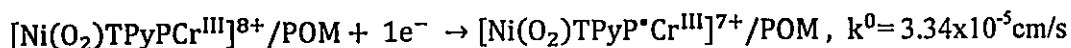
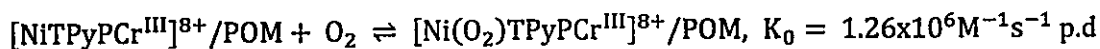
De acuerdo a los reportes de Andrieux y Saveant ⁶⁵ se puede obtener de la ecuación 20 (ver anexo 2), la constante de velocidad de la formación del aducto entre el catalizador y O₂, con lo que se obtiene un valor de 1.21x10⁶M⁻¹s⁻¹. Este valor se asocia a una constante de velocidad de segundo orden de tipo químico, por lo tanto el ensamble electrostático [NiTPyP(Cr(fen)₂Cl)₄]⁸⁺/SiW₁₂O₄₀⁴⁻ propicia una quimisorción del oxígeno, la cual es vital para la electrocatalisis. Este valor además es consistente con lo reportado en la literatura ⁶⁶.

De acuerdo a la pendiente de Tafel antes mencionada, es este proceso de quimisorción el que determina la velocidad de la reacción de reducción de O₂ mediante [NiTPyP(Cr(fen)₂Cl)₄]⁸⁺/SiW₁₂O₄₀⁴⁻. Este resultado confirma en cierta medida, lo encontrado mediante microscopía electrónica de barrido y espectroscopía UV-visible, donde se mencionó que este film es delgado, por lo que se favorece este mecanismo.

De acuerdo a la voltametría cíclica de los ensambles [NiTPyP(Cr(fen)₂Cl)₄]⁸⁺/SiW₁₂O₄₀⁴⁻, es claro que el proceso electroquímico que ayuda en la transferencia multielectrónica es centrado principalmente en el sistema π del mismo.

Se debe mencionar además, que la constante heterogénea para este proceso puede ser obtenida a partir de las curvas de polarización antes presentadas (ver sección anexo 2 para más detalles), donde se obtiene una constante de $k^0 = 3.34 \times 10^{-5}$ cm/s.

De acuerdo a lo discutido arriba, el mecanismo de la electrocatálisis es el siguiente:



8.2 Reducción de O₂ mediante [FeTPyP(Cr(fen)₂Cl)₄]⁸⁺/SiW₁₂O₄₀⁴⁻.

Cuando se estudia el número de inmersiones del sistema [FeTPyP(Cr(fen)₂Cl)₄]⁸⁺/SiW₁₂O₄₀⁴⁻ en una solución saturada con O₂ a pH =2, Figura 51, se observa un incremento mayor en la actividad electrocatalítica de este sistema al aumentar el número de inmersiones, comparado con los sistemas [NiTPyP(Cr(fen)₂Cl)₄]⁸⁺/SiW₁₂O₄₀⁴⁻, Figura 46. Como puede observarse en la Figura 51, con un número de inmersiones igual a 3, el sistema [FeTPyP(Cr(fen)₂Cl)₄]⁸⁺/SiW₁₂O₄₀⁴⁻ es capaz de reducir O₂ en +0.02V y con una corriente de pico catódica de -92μA.

En este punto resulta interesante recordar que [FeTPyP(Cr(fen)₂Cl)₄][PF₆]₈ adsorbido sobre carbón vítreo reduce, Figura 23 b, reduce oxígeno con un potencial de pico catódico E_{pc} = -0.86V. Por lo tanto la variación del potencial de reducción de oxígeno con los sistemas [FeTPyP(Cr(fen)₂Cl)₄]⁸⁺/SiW₁₂O₄₀⁴⁻ indica que al generar este tipo de ensambles se favorecen las transferencias multielectrónicas en reducción de O₂.

Este comportamiento ha sido reportado anteriormente en ensambles entre metaloporfirinas catiónicas y polioxometalato⁶³. Debido a que con un número de bicapas igual 3 se obtiene el sistema más eficiente, se decidió utilizar este número de bicapas para los estudios de disco rotatorio que se explican a continuación.

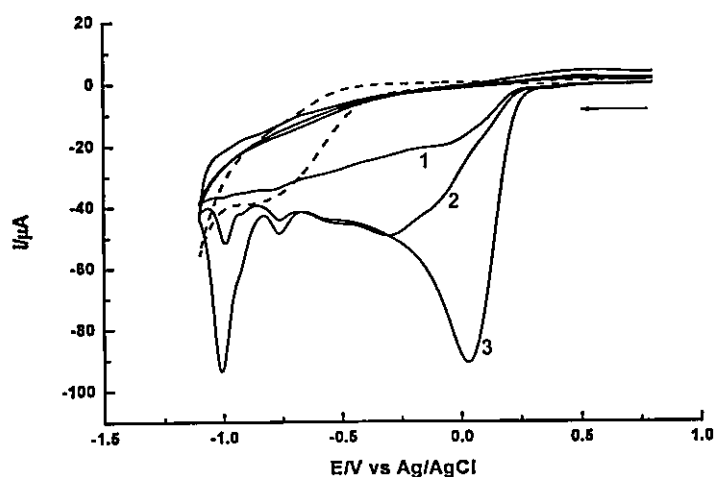


Figura 51. Voltamograma cíclico distinto número bicapas $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ sobre carbón vítreo. Solución Britton-Robinson, pH = 2 saturada con O_2 . Línea segmentada carbón vítreo saturado con O_2 Velocidad de barrido 100mV/s.

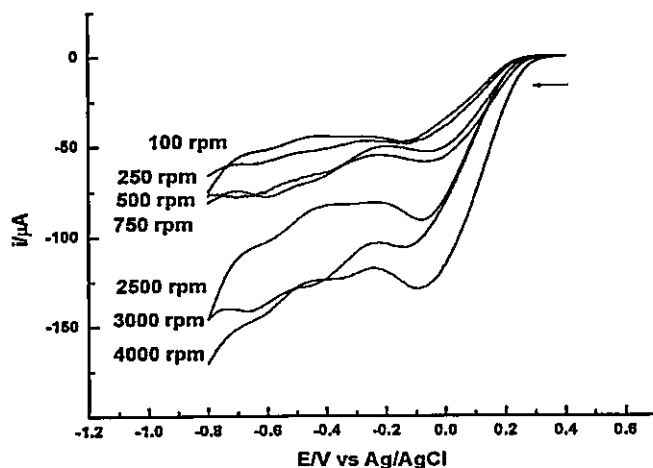


Figura 52. Curva polarización reducción O_2 , pH=2. 3 bicapas $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ sobre carbón vítreo, $\Gamma_{\text{ap}} = 4.5 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^2$. Disco rotatorio de carbón vítreo. Velocidad de barrido 5mV/s.

Las curvas de polarización obtenidas mediante disco rotatorio en solución saturada con O₂, Figura 52, muestran que a velocidades de rotación menores a 750 r.p.m se pueden obtener corrientes límites. Esto se puede relacionar nuevamente con una difusión interna a través de la interfase.

De manera similar a lo explicado con los sistemas $2[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{+8}/2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$, se puede obtener una pendiente de Tafel del gráfico de E vs log | i |, en la zona donde solo existe transferencia electrónica, y donde no se tiene efectos de transferencia de masa. Esta zona generalmente coincide con el pie de onda en estas curvas de polarización. En esta caso se escogió la zona de potencial entre +0.25V y +0.15V, donde se obtuvo una pendiente de Tafel para $3[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{+8}/3\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ promedio de 0.115V/dec. Este valor de pendiente de acuerdo a los últimos reportes respecto a pendientes de Tafel de Fletcher⁶¹, sugiere que el proceso es del tipo CE, donde C corresponde a un paso químico, y E a un paso electroquímico. A diferencia del sistema $2[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$, en el caso de $3[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{+8}/3\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ el paso electroquímico es el determinante de la reacción.

A partir de la pendiente de Tafel de 0.115V/dec, se obtiene un valor de $\alpha n_a = 1.94$. Asumiendo un valor de $n_a = 1$, se tiene que $\alpha = 1.94$ ⁶¹.

La constante heterogénea estándar a partir del intercepto de la curva de polarización, k^0 es 2.59×10^{-12} cm/s. Este valor ha sido reportado antes en reacción de reducción de oxígeno⁵⁹. Si se compara el valor de k^0 de $3[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{+8}/3\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ con el del sistema $2[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$, se puede concluir que la transferencia electrónica se encuentra mucho más limitada en el sistema

$3[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{+8}/3\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ que en $2[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$, lo cual puede ser asociado como fue mencionado antes, en el Capítulo 7, al mayor grosor, de manera general, de los sistemas $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{+8}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$. Este cambio notorio de siete órdenes de magnitud en las constantes heterogénea estándar está dando cuenta también de una difusión interna de O_2 a través del ensamble electrostático $3[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{+8}/3\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$, la cual dificulta la transferencia electrónica hacia el O_2 a través de los sitios activos, principalmente de la porfirina tetracromada de Fe. Además en los potenciales donde $3[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{+8}/3\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ reduce oxígeno, se tiene la presencia de Cr(II) en la interfase electrodo solución, lo que se asocia con el patrón de adsorción de esta porfirina tetracromada de Fe ya explicado.

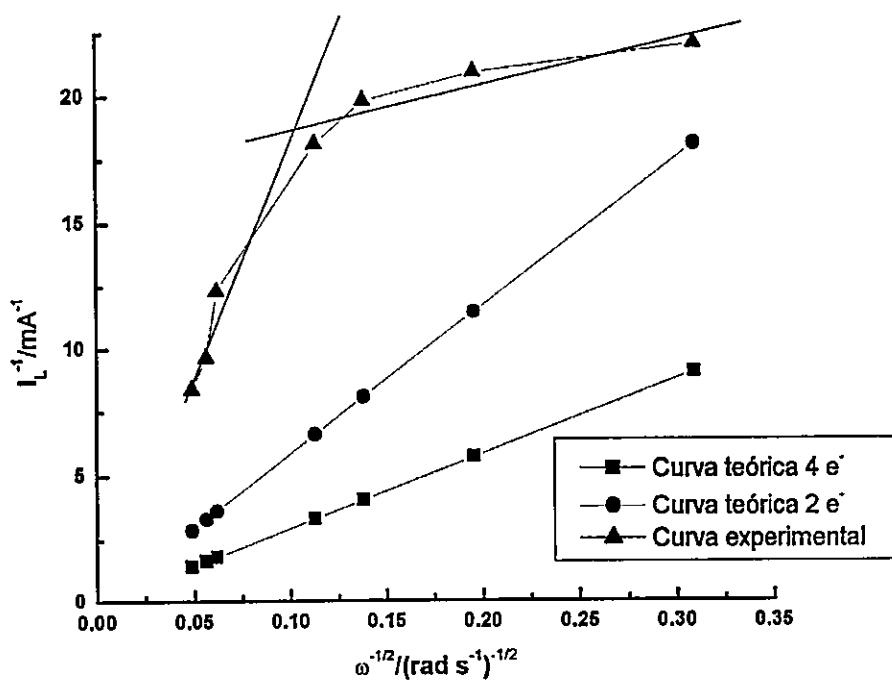


Figura 53. Gráfica Koutechy-Levich sistema 3 bicapas $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{+8}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ sobre carbón vítreo, $\Gamma = 4.5 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^2$. Solución Britton-Robinson pH=2, saturada con O_2 .

Al generar la gráfica de Koutecky- Levich (ver más detalles en anexo 2) para esta reducción con 3 bicapas $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$, Figura 53, se observa claramente que este sistema reduce O_2 vía 4 electrones para obtener H_2O , solo a velocidades de rotación menores a 750 rpm. La constante de velocidad para la formación del aducto entre el ensamblaje electrostático y O_2 es $5.54 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Esta constante de velocidad es 4.4 veces mayor que en el caso del sistema $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{+8}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$.

Llama la atención de que sea el sistema $3[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{+8}/3\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$, a pesar de tener una constante heterogénea mucho menor que $2[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$, quién tenga la constante de formación del aducto con el oxígeno mayor que el análogo de Ni. La influencia del metal central es clave para discernir qué tipo de mecanismo de reducción de oxígeno está implicado. Claramente el Fe (II) se unirá de una manera más eficiente a O_2 que Ni (II) como puede ser revisado en variados reportes en la literatura ^{41, 65, 67}.

La reducción de O_2 mediante sistemas $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ es dependiente del pH. La Figura 54 muestra señales de reducción irreversibles asociadas a reducción de O_2 .

Por la forma de los voltamogramas, resulta conveniente trabajar con el potencial de media onda ó con el potencial de pie de onda. El primero al ser graficado versus el pH (ver inserto Figura 54), nos muestra una pendiente de $0.055\text{V}/\text{unidad de pH}$, por lo que este comportamiento es nernstiano respecto al pH. Este resultado confirma que se requiere la misma cantidad de protones y de electrones en el mecanismo global de reducción.

$E_{\text{pie de onda}}$ tiene los siguientes valores respecto al pH, pH=2 $E_{\text{pie de onda}}$ 0.48V, pH=3, 0.20V, pH=4, 0.13V, pH 5, 0.09V, pH=6, 0.02V. Con ambos criterios se observa que a pH ácidos esta favorecida la reducción de O_2 mediante este sistema.

En base a la discusión recién expuesta, se puede proponer el siguiente mecanismo de reducción de O_2 mediante los ensambles $[FeTPyP(Cr(fen)_2Cl)_4]^{+8}/SiW_{12}O_{40}^{4-}$:

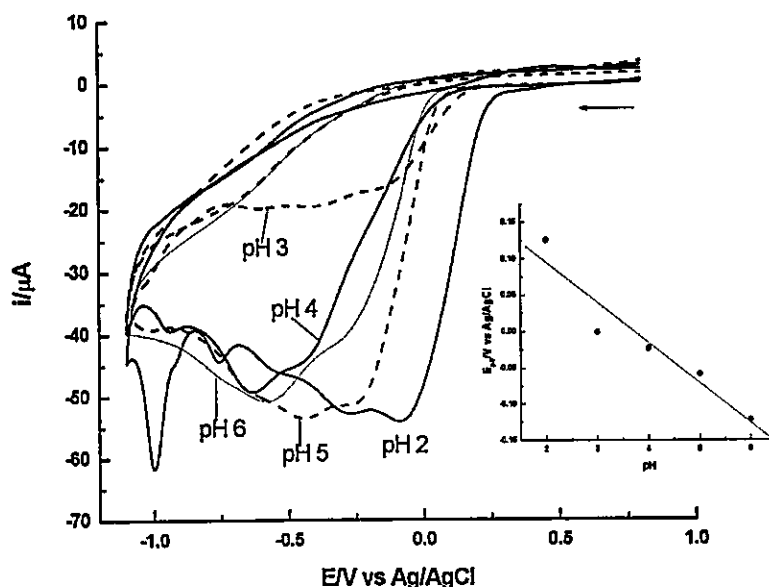
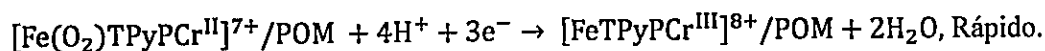
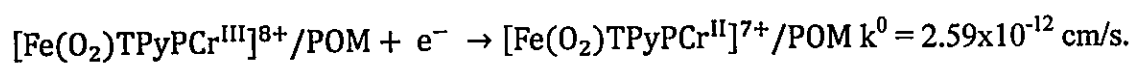
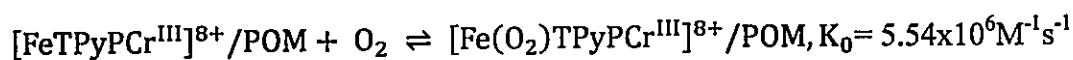


Figura 54. Voltamograma cíclico de $2[FeTPyP(Cr(fen)_2Cl)_4]^{8+}/2SiW_{12}O_{40}^{4-}$ en solución Britton-Robinson a distintos pH. Velocidad de barrido 100mV/s. Inserto: gráfico de $E_{p/2}$ vs pH.

Capítulo 9. Propiedades electrocatalíticas de ensambles electrostáticos en reducción de CO₂

9.1 Reducción de CO₂ mediante [NiTPyP(Cr(fen)₂Cl)₄]/SiW₁₂O₄₀⁴⁻.

La reducción de CO₂ viene dada también, como ya se ha estado mencionando en el caso de oxígeno, por la capacidad que tenga CO₂ de atravesar el ensamble electrostático en cuestión.

Un ejemplo claro de esto se puede observar al variar el número de inmersiones del sistema [NiTPyP(Cr(fen)₂Cl)₄]⁸⁺/SiW₁₂O₄₀⁴⁻ sobre carbón vítreo, en soluciones saturadas con CO₂, Figura 55.

Al variar el número de ensambles hasta 2, aumenta la corriente catódica en los procesos irreversibles con picos catódicos en E_{pc} = -0.58V, -0.75V y -0.98V respectivamente, los cuales son característicos de este ensamble electrostático a este pH. Las primeras dos reducciones corresponden a la formación de radicales en el sistema π de la porfirina tetracromada de Ni, mientras que el tercer proceso corresponde a una reducción de SiW₁₂O₄₀⁴⁻. Comparando con los voltamogramas cíclicos de estos ensambles electrostáticos en las mismas condiciones en presencia de N₂, Figura 24, se puede asociar el aumento en la corriente a la presencia de CO₂.

De manera similar, el número de ensambles con el que se obtiene una mayor eficiencia coincide con la actividad electrocatalítica encontrada en reducción de O₂, Capítulo 8. Por lo tanto el grosor de este ensamble electrostático permite que CO₂ encuentre los sitios activos para reducirse, los cuales se detallarán más adelante.

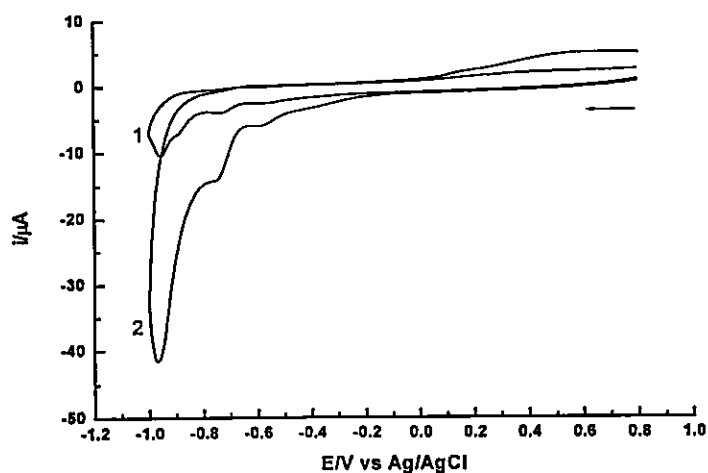


Figura 55. Voltametría cíclica distinto número de bicapas $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ sobre carbón vítreo, solución saturada con CO_2 , $\text{pH} = 2$. Velocidad de barrido 100mV/s .

Basándose en que el voltamograma cíclico de $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ adsorbido sobre carbón es dependiente del pH , ver Figura 22, Capítulo 6, se decidió estudiar la catálisis en un pH donde los procesos intrínsecos del ensamble electrostático no interfirieran, de manera tal de obtener un efecto más claro de la influencia de CO_2 . Como se discutió en el Capítulo 6, en un $\text{pH} = 6$, $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ adsorbido sobre carbón vítreo presentó actividad electrocatalítica en reducción de CO_2 . Como se observa en la Figura 56, la voltametría cíclica del sistema $2[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ en presencia de CO_2 a $\text{pH} = 6$, presenta una única señal irreversible asociada con la reducción de CO_2 . Bajo una atmósfera de N_2 , no se observa esta onda voltamétrica, por lo que este proceso es netamente la reducción de CO_2 .

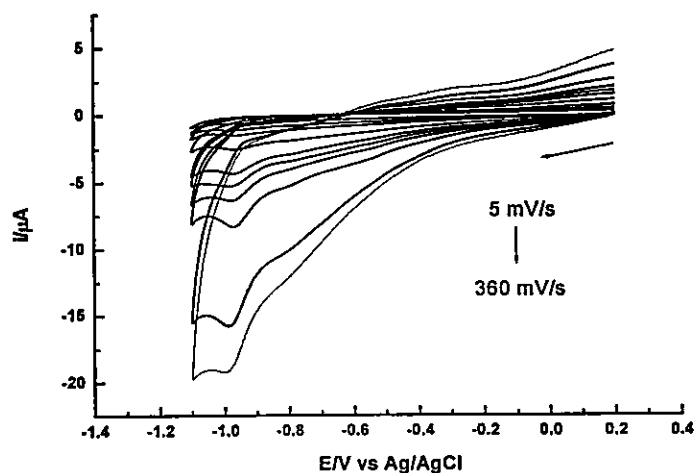


Figura 56. Voltametría cíclica $2[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ pH =6. Solución Britton-Robinson saturada con CO_2 . Velocidad de barrido: en orden ascendente: 5mV/s, 10mV/s, 20mV/s, 40mV/s, 80mV/s, 100mV/s, 160mV/s, 240mV/s, 360mV/s.

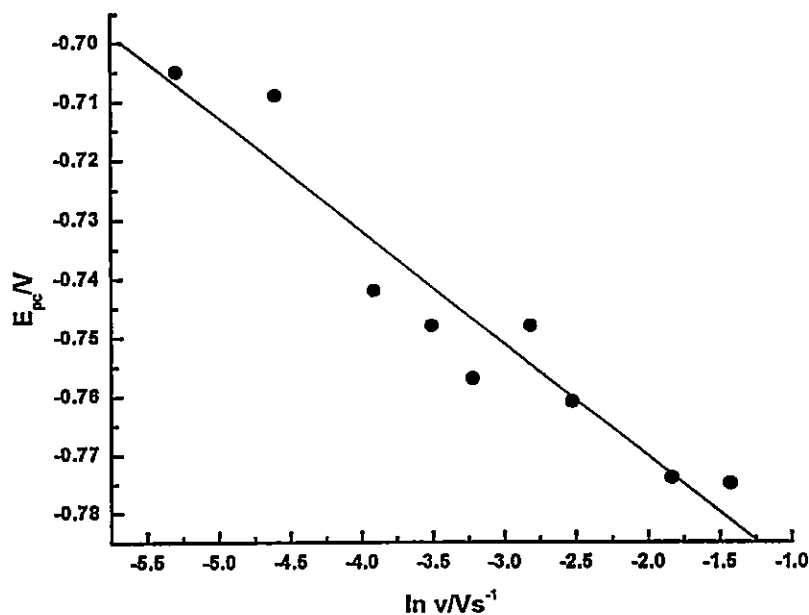


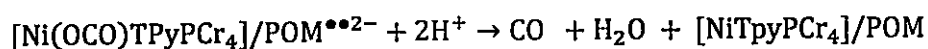
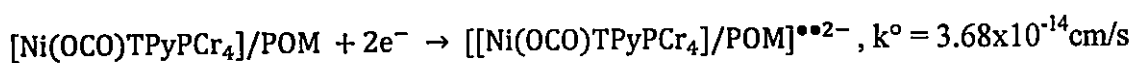
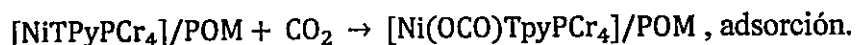
Figura 57. E_{pc} vs \ln velocidad de barrido $2[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$. pH = 6. Solución Britton-Robinson saturada con CO_2 . Pendiente=0.00701, Intercepto=-0.974.

El E_{pc} de esta señal se desplaza levemente al variar la velocidad de barrido, como es de esperar para un proceso electroquímico irreversible. A partir del gráfico de pico catódico versus logaritmo natural de la velocidad de barrido, se pueden obtener valores cinéticos del proceso en cuestión, Figura 57. Al analizar la pendiente y el intercepto de esta gráfica se observa que αn_a tiene un valor de 1.83. Asumiendo que $n_a = 2$, se obtiene un valor de $\alpha = 0.915$.

La constante heterogénea estándar de este proceso es 3.68×10^{-14} cm/s, dos órdenes de magnitud menor que la obtenida por $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ adsorbido sobre carbón vítreo en las mismas condiciones, lo que demuestra que la transferencia electrónica es más lenta, debido principalmente al transporte de masa a través del ensamble electrostático. Además, el sistema $2[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ reduce CO_2 en un potencial de -0.98V a $\text{pH} = 6$, mientras que $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ adsorbido sobre carbón vítreo lo hace en -0.85V , considerando una velocidad de barrido de 100mV/s . Este hecho confirma que la difusión a través del sistema $2[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ es una barrera para la transferencia multielectrónica, en el caso de la reducción de CO_2 . Estos resultados muestran que el CO_2 difunde de manera totalmente distinta al O_2 a través del ensamble electrostático, evidenciando que el tamaño de la molécula a catalizar influye en el ingreso de esta a través a los poros que posee el catalizador, por lo que no se obtiene una mejora en las propiedades electrocatalíticas al generar los ensambles electrostáticos para la reducción de CO_2 , pues existe un efecto estérico que se debe considerar al comparar ambas electrocatalisis.

Al estudiar la corriente de pico catódica versus la velocidad de barrido, Figura 58, se observa que el proceso está controlado por adsorción. Por otra parte, al graficar $\Delta E_p/\Delta \log v$ vs velocidad de barrido, Figura 59, el cual es un criterio diagnóstico útil especialmente cuando se hace complicada la determinación de las corrientes de pico ⁶², se obtiene un proceso coherente con una reacción EC_{cat} , donde la transferencia de carga es irreversible y la reacción química también es irreversible ⁶².

De acuerdo a lo discutido, un mecanismo que explica los resultados es el siguiente:



La adsorción de CO_2 es propiciada por la presencia de la porfirina tetracromada de Ni, sin embargo el segundo paso, el cual es la transferencia multielectrónica, debe considerar que el ensamble electrostático reacciona como un todo, y no es solamente la porfirina tetracromada de Ni la que reacciona, esto explica la diferencias en los potenciales de reducción de CO_2 y la respectiva disminución de las constantes heterogéneas explicadas al utilizar el ensamble electrostático.

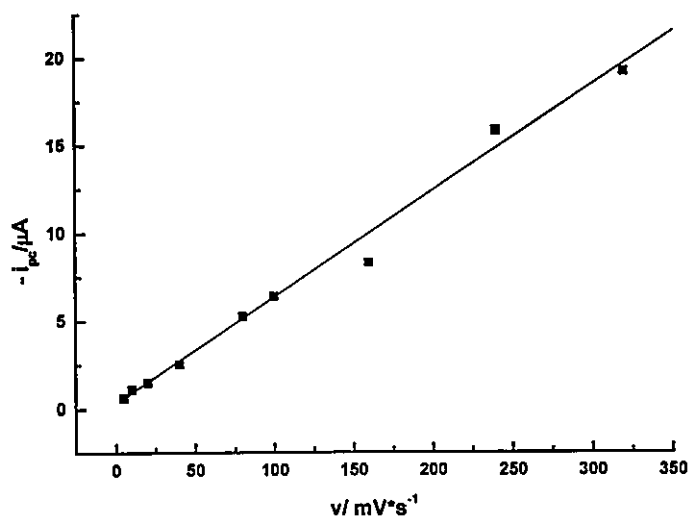


Figura 58. Corriente de pico catódica $-i_{pc}$ versus velocidad de barrido. Datos de voltametría cíclica de $2[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ pH =6. Solución Britton-Robinson saturada con CO_2 .

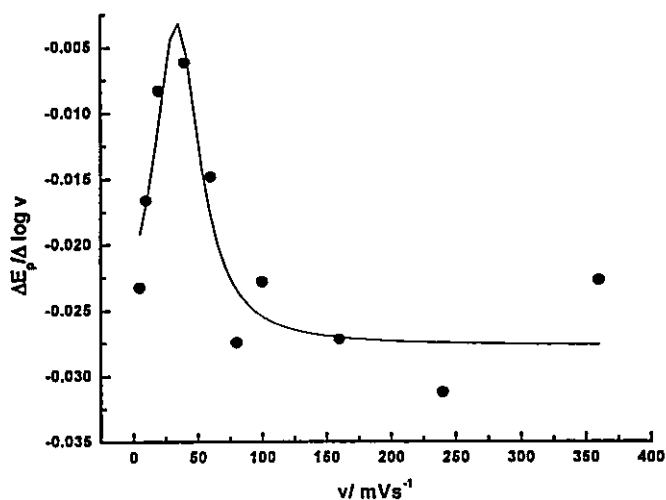


Figura 59. Derivada del potencial de pico respecto al logaritmo de la velocidad de barrido vs velocidad de barrido. Datos obtenidos a partir de voltametría cíclica de $2[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$. Solución Britton-Robinson saturada con CO_2 , pH = 6.

9.2 Reducción de CO₂ mediante [FeTPyP(Cr(fen)₂Cl)₄]⁸⁺/SiW₁₂O₄₀⁴⁻.

En estos ensambles electrostáticos también juega un rol importante la difusión de CO₂ a través del ensamble electrostático.

La voltametría cíclica del sistema [FeTPyP(Cr(fen)₂Cl)₄]⁸⁺/SiW₁₂O₄₀⁴⁻ en una solución saturada con CO₂, Figura 60, muestra que al aumentar el número de inmersiones del sistema, aumenta la corriente de las reducciones asociadas con la cupla Cr(III)/Cr(II), así como también la corriente en los potenciales de pico en -0.56V, y -0.98V.

De acuerdo a los blancos obtenidos de [FeTPyP(Cr(fen)₂Cl)₄][PF₆]₈ adsorbido sobre carbón vítreo, Capítulo 6, este compuesto reduce electrocatalíticamente CO₂ con un potencial de pico catódico de -0.86V. Por lo tanto existe un desplazamiento hacia potenciales más negativos al utilizar el ensamble electrostático [FeTPyP(Cr(fen)₂Cl)₄]⁸⁺/SiW₁₂O₄₀⁴⁻ hacia un potencial de pico catódico de -0.98V.

Lo discutido en la sección anterior es completamente aplicable para la tercera reducción cuasirreversible. Sin embargo de manera similar a la reducción de O₂, el área del voltamograma cíclico de los ensambles [FeTPyP(Cr(fen)₂Cl)₄]⁸⁺/SiW₁₂O₄₀⁴⁻ aumenta hasta la tercera inmersión, con lo que se confirma que este sistema es más poroso, y genera canales por los cuales el CO₂ puede atravesar el ensamble electrostático, permitiendo ver un cambio en las propiedades electrocatalíticas del ensamble al menos hasta la tercera bicapa.

Llama la atención el proceso cuasirreversible que aparece en -0.56V, debido a que el blanco de [FeTPyP(Cr(fen)₂Cl)₄][PF₆]₈ adsorbido sobre carbón vítreo, en solución

saturada con CO_2 no presenta este proceso, por lo que se asocia completamente a una reacción del ensamble electrostático con CO_2 .

Este cambio en el ensamble $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$, se justifica nuevamente por el patrón de adsorción que tiene este sistema sobre el carbón vítreo. Como se mencionó en el Capítulo 7, la voltametría cíclica de estos ensambles electrostáticos en NaClO_4 0.1M presentó dos procesos cuasirreversibles, en un $E_{1/2}$ de +0.34V donde se aprecia la cupla $\text{Cr}(\text{III})/\text{Cr}(\text{II})$, mientras que hacia potenciales negativos se observó otra cupla cuasirreversible asociada con el polioxometalato con un $E_{pc} = -0.89\text{V}$, en solución saturada con N_2 .

Este sistema reacciona con dos sitios activos a la presencia de CO_2 , el proceso en -0.98V sería similar al encontrado en el análogo $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$, mientras que la reducción en -0.56V se puede asociar a la formación de un radical π centrado en la porfirina tetracromada de Fe. Este mismo proceso se puede observar en los ensambles electrostáticos $[\text{2HTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})]/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$, Figura 61, por lo que la factibilidad de que se forme se relaciona con la difusión a través del ensamble electrostático, como se había mencionado anteriormente.

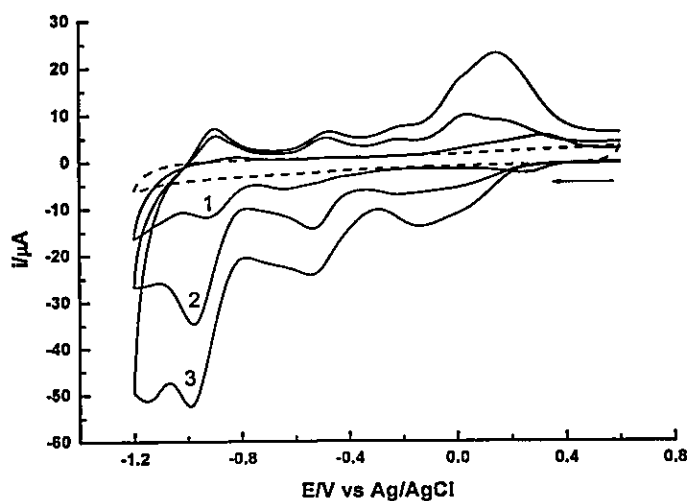
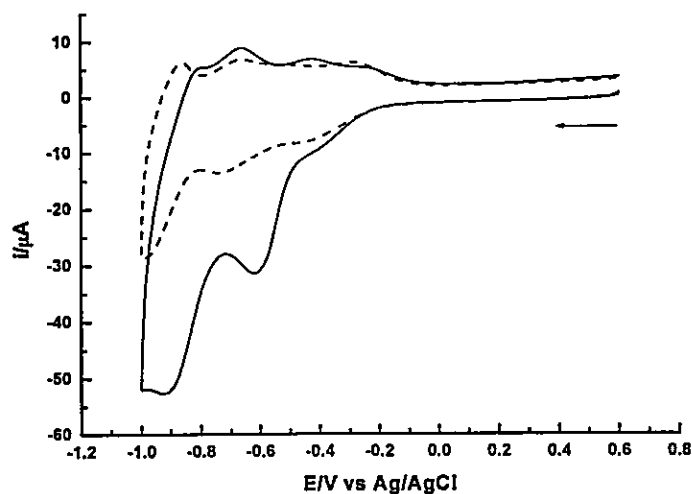


Figura 60. Voltamograma cíclico distinto número ensambles $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ sobre carbón vítreo, NaClO_4 0.1M saturado con CO_2 . Línea segmentada: Carbón vítreo en NaClO_4 0.1M saturado con CO_2 . Velocidad de barrido 100mV/s.



111

Figura 61. Voltamograma cíclico bicapa 5 $[\text{2HTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_2]/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ sobre carbón vítreo, NaClO_4 0.1M saturado con CO_2 (Línea continúa). Solución saturada con N_2 (línea segmentada). Velocidad de barrido 100mV/s.

Capítulo 10. Propiedades electrocatalíticas de ensambles electrostáticos en reducción de H⁺

10.1 Reducción H^+ mediante $[FeTPyP(Cr(fen)_2Cl)_4]^{8+}/SiW_{12}O_{40}^{4-}$.

A pesar de que, como se presentó en el capítulo 6, las porfirinas tetracromadas $[FeTPyP(Cr(fen)_2Cl)_4][PF_6]_8$ y $[NiTPyP(Cr(fen)_2Cl)_4][PF_6]_8$ adsorbidas sobre el carbón vítreo, cambian sus perfiles voltamétricos con el pH, no se observó actividad catalítica en reducción de H^+ , haciendo un barrido de potencial a 100mV/s.

Sin embargo, debido a que es muy conocido que $H_4SiW_{12}O_{40}$ es una especie muy activa a la reducción de H^+ en soluciones ácidas³⁹, se intentó estudiar de igual manera que es lo que sucede si forma parte de un ensamble electrostático bajo estas condiciones.

La Figura 62 muestra el voltamograma cíclico de $[FeTPyP(Cr(fen)_2Cl)_4]/SiW_{12}O_{40}^{4-}$ sobre carbón vítreo en una solución de $HClO_4$ 0.1M, el cual presenta una corriente menor que el blanco de carbón vítreo utilizado en las mismas condiciones, por lo que a la velocidad de barrido de 100 mV/s, no se observa electrocatálisis de H^+ .

Sin embargo, a una velocidad de barrido de 5mV/s, y un pH = 2, se puede conseguir que aumente la corriente en torno a -1.0V, respecto al número de inmersiones, Figura 63.

Llama la atención que las porfirinas tetracromadas cambian sus perfiles voltamétricos con el H^+ , pero no son capaces de reducirlo, por lo tanto la baja velocidad de barrido en que este ensamble electrostático es capaz de reducir H^+ se asocia con la lenta difusión a través del ensamble para que dos adátomos se encuentren y generen H_2 , tal como es de esperarse en los mecanismos de reducción de H^+ disponibles en la literatura^{4, 59}.

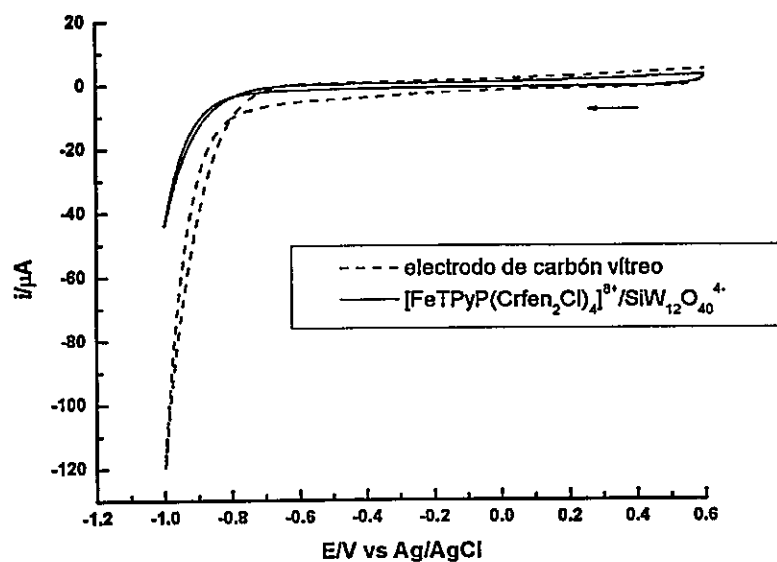


Figura 62. Línea continua: Voltametría cíclica 1 bicapa $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$. Línea segmentada: Voltametría cíclica carbón vítreo. HClO_4 0.1M.

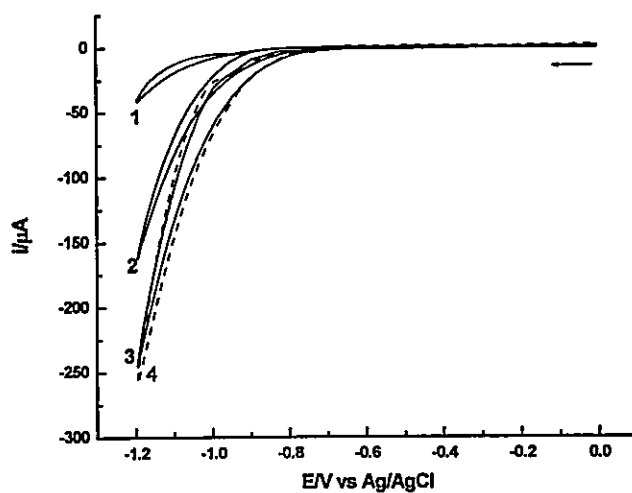


Figura 63. Voltametría cíclica número de bicapas $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ tampón Britton-Robinson pH 2. Velocidad de barrido 5mV/s.

Capítulo 11. Discusión general

Respecto a la caracterización de metaloporfirinas tetracromadas.

La síntesis de metaloporfirinas tetracromadas requiere controlar cuidadosamente la velocidad de agregación del intermediario $[\text{Cr}(\text{fen})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]\text{CF}_3\text{SO}_3$, así como la reducción previa del catión de este complejo de manera de generar Cr(II), el cual es un ión más lábil que Cr(III) a la sustitución de ligando, con lo que se genera la especie $[\text{Cr}(\text{fen})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]^0$, la cual finalmente permite la correcta coordinación a la metalotetrapirridilporfirina.

La Espectroscopía UV-visible de $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ y $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ presentó dos zonas fácilmente distinguibles. En la región visible del espectro electromagnético, se observaron transiciones $\pi-\pi^*$, donde la absorción con un mayor coeficiente de extinción fue asignado como banda de Soret, mientras que las menos intensas se asignaron como bandas Q. En la zona UV, se destaca la presencia de una banda de transferencia de carga ligando-metal, que para ambos complejos fue asociada con una transferencia de carga Cl-Cr.

Por otra parte, la espectroscopía infrarroja presentó señales características dentro de las cuales se destaca la banda de estiramiento de P-F, la cual confirma la naturaleza catiónica del macrociclo.

En la espectrometría de masas *MALDI-TOF* se debe buscar los cationes con carga +4 y menores, pues son los únicos que se estabilizan en estos macrociclos luego de la ionización de la muestra.

La voltametría cíclica y la espectroelectroquímica UV-visible de los complejos en solución permiten diferenciar de manera clara que la primera reducción que estos

presentan se asocia con una reducción de Cr(III) a Cr(II). Los procesos de reducción hacia potenciales más negativos respecto a esta cupla, se asocian con la formación de radicales y biradicales centrados en el macrociclo y no con procesos del metal central. Los transientes observados en los estudios de fotólisis de pulso mostraron la capacidad de formar Cr(II). Se esbozó un diagrama de Jablonski general, el cual permite explicar las propiedades redox de los estados excitados de las metaloporfirina tetracromadas, los cuales reaccionan con apagadores oxidantes y reductores típicos.

Respecto al diseño de electrodos modificados.

Las metaloporfirinas tetracromadas se adsorben sobre electrodo de carbón vítreo ó ITO, mediante inmersión en soluciones de estos macrociclos en ACN. Se debe controlar la velocidad, tiempo y posición con la que se sacan los electrodos de las distintas soluciones. Cuando se generaron los ensambles electrostáticos con $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$, las películas se pueden reproducir sólo si la metaloporfirina es agregada primero en la superficie electródica. Este hecho se explica porque las porfirinas tetracromadas recubren la superficie electródica mejor que lo que lo hace $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, por lo que la capacidad de adsorción de la primera capa es vital para obtener un crecimiento del tipo capa por capa con estos componentes.

Los ensambles electrostáticos fueron caracterizados mediante espectroscopía UV-visible sobre electrodo ITO, microscopía electrónica de barrido y voltametría cíclica. La espectroscopía UV-Visible $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ sobre electrodo ITO,

demostró un crecimiento de ensamble electrostático capa por capa, combinado con un crecimiento de tipo lateral especialmente en las primeras bicapas.

La microscopía electrónica de barrido mostró que las bicapas $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ son más gruesas y porosas que los ensambles $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$. Este hecho es vital para entender las propiedades electrocatalíticas presentadas en esta tesis.

La voltametría cíclica de los ensambles electrostáticos es completamente diferente, donde $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ presenta una cupla Cr(III)/Cr(II) al ser adsorbido sobre carbón vítreo, mientras que $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ no lo presenta. Por otra parte, este último sistema presenta ondas de reducción asociadas con la formación de radicales en el macrociclo central. Ambos electrodos presentan una reducción asociada con el silicotungstato, sin embargo cambia la reversibilidad del proceso electroquímico, en el caso de $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ es reversible mientras que en $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ es irreversible.

:

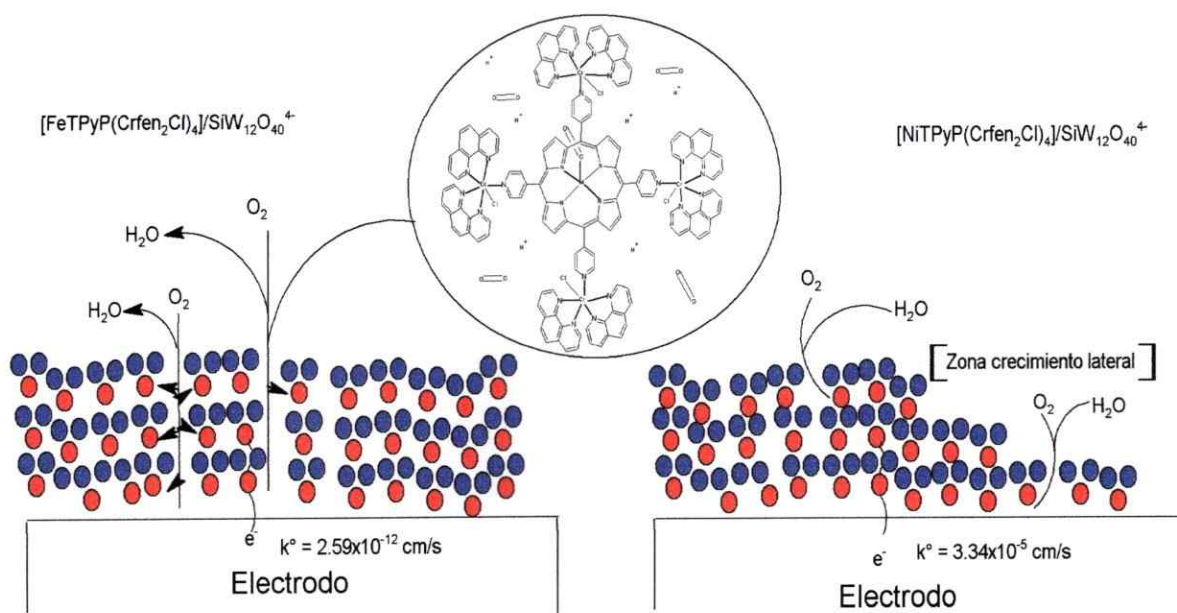
Respecto a las propiedades electrocatalíticas.

Las porfirinas tetracromadas presentan propiedades electrocatalíticas en reducción de O_2 , CO_2 y oxidación de agua cuando son adsorbidas sobre carbón vítreo, gracias a la capacidad que tienen estos macrociclos de generar interacciones con los compuestos antes mencionados, a través del macrociclo central. A pesar de esto, la

presencia de Cr(III) favorece una actividad catalítica en estas reacciones de acuerdo al potencial aplicado.

Cuando se estudian estas metaloporfirinas tetracromadas formando parte de un ensamble electrostático con $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$, se debe tener en consideración el tipo de recubrimiento que se obtiene sobre la superficie, y la especie electroactiva que se tiene en el ensamble en cuestión, cuyas combinaciones pueden facilitar o impedir la transferencia multielectrónica.

En la reducción de O_2 , se observaron diferencias notorias entre ambos sistemas, tal como se explica en el esquema 8.



Esquema 8. Esquema aproximado mostrando la difusión a través de los ensambles electrostáticos de O_2 . Rojo: metaloporfirina tetracromada. Azul: $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$.

$[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ presentó una transferencia electrónica siete órdenes de magnitud menor que el sistema $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$, lo que se asoció a que O_2 debe difundir a través del ensamble electrostático, debido a que los ensambles $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ son más gruesos, compactados capa por capa y con agrietamientos entre medio de su estructura. Por otra parte, los ensambles $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ demostraron ser más delgados, sin agrietamientos y además, por presentar crecimiento capa por capa sumado a un componente de crecimiento lateral, en estas últimas zonas la transferencia electrónica se hace mucho más rápida, pues no se debe superar la difusión a través del ensamble electrostático. En las zonas donde hay crecimiento capa por capa, la reacción ocurre en las bicapas más externas.

Sin embargo, las constante de formación de aducto del sitio activo de $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ con O_2 es 4 veces más grande que la de $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$, dando cuenta de la mayor capacidad de asociación de Fe con O_2 , A pesar de esto, energéticamente la reducción de oxígeno se encuentra favorecida en el sistema $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ debido a que genera un recubrimiento mejor que $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$, por la formación de poros y canales y que además presenta la formación de Cr(II) en la interfase tal como se discutió anteriormente.

Ambos ensambles electrostáticos demostraron reducir electrocatalíticamente O_2 a H_2O , hecho que fue demostrado de manera indirecta utilizando la técnica de disco rotatorio. No cabe duda que el sistema $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ reduce O_2 de una manera mucho más eficiente que $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$.

En el caso de reducción de CO₂, mediante voltametría cíclica fue posible determinar que [NiTPyP(Cr(fen)₂Cl)₄]⁸⁺/SiW₁₂O₄₀⁴⁻ requiere un potencial mayor para reducir CO₂ respecto a [NiTPyP(Cr(fen)₂Cl)₄][PF₆]₈, sugiriendo nuevamente que existe una difusión interna a través del ensamble electrostático, de manera similar a lo explicado en el esquema 8, lo que justifica la disminución de la constante heterogénea estándar en reducción de CO₂ con el ensamble electrostático.

Sin embargo, se debe mencionar que el CO₂, al ser una molécula lineal más grande que oxígeno, difunde a través del ensamble electrostático de manera diferente, lo que explica el desplazamiento en los potenciales de pico hacia potenciales más negativos.

Lo recién explicado, puede ser aplicado para el sistema [FeTPyP(Cr(fen)₂Cl)₄]⁸⁺/SiW₁₂O₄₀⁴⁻, pues [FeTPyP(Cr(fen)₂Cl)₄][PF₆]₈ reduce CO₂ en -0.80V, sin embargo [FeTPyP(Cr(fen)₂Cl)₄]⁸⁺/SiW₁₂O₄₀⁴⁻ reduce CO₂ en -0.98V.

Por otra parte, existe un proceso de reducción en -0.56V asociado a la reducción de CO₂, el cual se produce solo en [FeTPyP(Cr(fen)₂Cl)₄]⁸⁺/SiW₁₂O₄₀⁴⁻, lo que demuestra la influencia de la especie Cr(II) en la interfase antes mencionada

Respecto a la reducción de H⁺, solo a velocidades de barrido muy lentas es posible observar alguna propiedad electrocatalítica, lo que demuestra que existe un impedimento cinético para este proceso a pesar de que las porfirinas tetracromadas interaccionan con H⁺. Por lo tanto la difusión de adátomos entre catalizador y H⁺ no se encuentra favorecida, lo que explica el resultado antes mencionado. Esto último favorece el estudio de la reducción de CO₂, pues la reducción de H⁺ tiende a competir con la reducción de CO₂ en medios acuosos.

Capítulo 12. Conclusión

Los macrociclos $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$, $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ y $[\text{2HTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_2][\text{PF}_6]_2$ fueron sintetizados por primera vez, mediante un método experimental descubierto en la presente tesis.

Estas porfirinas tetracromadas fueron caracterizadas por técnicas tales como espectroscopía UV-visible, espectroscopía infrarroja, espectrometría de masas *MALDI-TOF*, análisis elemental, voltametría cíclica, electroquímica UV-visible y fotólisis de pulso. Las cuales confirman la coordinación en la periferia del macrociclo de la unidad $[\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl}_2]^{2+}$.

Los cationes de estos macrociclos forman ensambles electrostáticos con $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$, los cuales fueron caracterizados mediante espectroscopía UV-visible, SEM y voltametría cíclica. Mediante estas técnicas se demostró que se debe tener en consideración el tipo de recubrimiento que se genera en la superficie electródica, especie electroactiva presente, así como el grosor y porosidad del sistema, al ser estudiados estos en electrocatálisis.

Se debe resaltar que la formación de ensambles electrostáticos con los sistemas macromoleculares como los descritos en esta tesis, no son fáciles de obtener, por lo que se debe considerar los tiempos de adsorción, posición de los electrodos, y velocidad de la salida de los electrodos desde la solución, para lograr obtener un ensamble del tipo capa por capa.

Los ensambles $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ demostraron ser más gruesos y porosos que $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$, donde las constantes heterogéneas estándar obtenidas en reducción de O_2 confirman que la transferencia electrónica es más lenta a través del film de $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$, sin embargo la constante de formación de O_2 es mayor en este último y además, reduce el O_2 en torno a 0.0V, por lo que entra en juego aquí la presencia de Cr(II) en la interfase, cuya generación depende de la adsorción de $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$, el cual genera recubrimientos mayores que $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$ sobre las distintas superficies electródicas presentadas en este tesis.

En reducción de CO_2 , ambos ensambles electrostáticos $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ y $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ mostraron reducir el CO_2 a potenciales más negativos que las respectivas metaloporfirinas tetracromadas adsorbidas sobre carbón vítreo, lo que refleja nuevamente que existe una difusión interna a través del ensamble electrostático, pero además la asociación entre CO_2 con los sitios activos no se favorece al interior del ensamble, lo que de asocia al tamaño y propiedades coordinantes de CO_2 , diferentes a las de O_2 .

Los ensambles electrostáticos $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ y $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4]^{8+}/\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ demostraron que a pH ácidos se favorece la formación de radical π , a pesar de esto, solo a bajas velocidades de barrido se encontró actividad catalítica en reducción de H^+ , cuando las porfirinas tetracromadas forman parte de un ensamble electrostático a $\text{pH} = 2$. Esto se explica principalmente porque la difusión entre un aducto del ensamble con H^+ es muy lenta, lo cual no permite la asociación rápida entre dos H^+ en la interfase.

Finalmente se puede decir que la presencia de Cr(III) en la periferia del macrociclo favorece las transferencias multielectrónicas. Al generar ensambles electrostáticos estas transferencias multielectrónicas dependerán de la especie adsorbida, actividad electroquímica que se tenga en la superficie electródica, grosor, porosidad de la película generada, potencial aplicado, así como también tamaño y capacidad coordinante de la especie a ser reducida.

Capítulo 13. Perspectivas

- ❖ Una de las primeras perspectivas es cambiar el macrociclo central para estudiar las propiedades electrocatalíticas de estas.

- ❖ Se puede estudiar las propiedades electrocatalíticas de los macrociclos descritos en esta tesis, pero soportados, por ejemplo en membranas o polielectrolitos conductores, lo que sin duda cambiará las propiedades electroquímicas de estos macrociclos.

- ❖ Sería útil estudiar estos macrociclos en celdas de tipo fotoelectroquímica, principalmente por las propiedades electroquímicas y fotofísicas descritas en esta tesis. Además las porfirinas tetracromadas oxidan H_2O , lo que potencia aún más esta idea.

- ❖ El análisis de los productos generados por la reducción de CO_2 mediante técnicas cromatográficas, potenciará la eventual aplicación de estas porfirinas tetracromadas en la reducción de este gas de efecto invernadero.

Capítulo 14. Bibliografía

¹ Ashraf Balabel, Mohamed S. Zaky. Experimental investigation of solar-hydrogen energy system performance. *International Journal of Hydrogen Energy*. 36 (2011) 4653-4663.

² E. R. González, E. A. Ticianelli, H. M. Villullas. Electroquímica y Electrocatálisis. Materiales: Aspectos fundamentales y aplicaciones. Vol Ib. Nicolas Alonso-Vante Ed. 2002. Cap 8.

³ Allen J. Bard. Inner-Sphere Heterogeneous Electrode Reactions. Electrocatalysis Photocatalysis: The Challenge. *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 7559–7567.

⁴ J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy. "Modern Electrochemistry 2B. 2nd Edition. Kluwer Academic/ Plenum Publishers. New York 2000. Ch 13.

⁵ J. Tollefson. Worth its weight in platinum. *Nature*. 450 (2007) 1-2.

⁶ Helmut Tributsch. Multi-electron transfer catalysis for energy conversion based on abundant transition metals. *Electrochimica Acta*. 52 (2007) 2302–2316.

⁷ Helmut Tributsch, Ulrike I. Koslowski, Iris Dorbandt. Experimental and theoretical modeling of Fe-, Co-, Cu-, Mn-based electrocatalysts for oxygen reduction. *Electrochimica Acta*. 53 (2008) 2198-2209.

- ⁸ Kunchan Lee, Akimitsu Ishihara, Shigenori Mitsushima, Nobuyuki Kamiya, Ken-ichiro Ota. Stability and electrocatalytic activity for oxygen reduction in WC + Ta catalyst. *Electrochimica Acta*. 49 (2004) 3479-3485.
- ⁹ M. Lefevre, J.P.Dodelet, P. Bertrand. O₂ Reduction in PEM Fuel Cells: Activity and Active Site Structural Information for Catalysts Obtained by the Pyrolysis at High Temperature of Fe Precursors. *J. Phys. Chem. B*. 104 (2000) 11238.
- ¹⁰ F. Charreteur, F. Jaouen, S. Ruggeri, J. P. Dodelet. Fe/N/C non-precious catalysts for PEM fuel cells: Influence of the structural parameters of pristine commercial carbon blacks on their activity for oxygen reduction. *Electrochimica Acta* 53 (2008) 2925–2938.
- ¹¹ H. Toma, K. Araki. Supramolecular assemblies of ruthenium complexes and porphyrins. *Coord. Chem. Reviews*. 196 (2000) 307-329.
- ¹² J. Knoll, S. Swavey. Electrocatalytic reduction of protons and oxygen at glassy carbon electrodes coated with a cobalt(II)/platinum(II) porphyrin. *Inorg. Chimica Acta*. 362 (2009) 2989-2993.
- ¹³ L. Dinelli, G. Von Poelhsitz, E. Castellano, J. Ellena, S. Galembeck, A. Batista. On an Electrode Modified by a Supramolecular Ruthenium Mixed Valence (Ru^{II}/Ru^{III}) Diphosphine-Porphyrin Assembly. *Inorg. Chem.* 48 (2009) 4692-4700.

- ¹⁴ J. Manono, P. A. Marzilli, F. R. Fronczek, L. G. Marzilli. New Porphyrins Bearing Pyridyl Peripheral Groups Linked by Secondary or Tertiary Sulfonamide Groups: Synthesis and Structural Characterization. *Inorg.Chem.* 48 (2009) 5626-5635.
- ¹⁵ Stephen Blanchette Jr. A hydrogen economy and its impact on the world as we know it. *Energy Policy.* 36 (2008) 522–530.
- ¹⁶ Gregorio Marbán, Teresa Valdés-Solís. Towards the hydrogen economy? *International Journal of Hydrogen Energy.* 32 (2007) 1625 – 1637.
- ¹⁷ Grietus Mulder, Jens Hetland, Guido Lenaers. Towards a sustainable hydrogen economy: Hydrogen pathways and infrastructure. *International Journal of Hydrogen Energy.* 32 (2007) 1324 – 1331.
- ¹⁸ William McDowall, Malcolm Eames. Towards a sustainable hydrogen economy: A multi-criteria sustainability appraisal of competing hydrogen futures. *International Journal of Hydrogen Energy.* 32 (2007) 4611 – 4626.
- ¹⁹ M. Luke Murray, E. Hugo Seymour, Rui Pimenta. Towards a hydrogen economy in Portugal. *International Journal of Hydrogen Energy.* 32 (2007) 3223 – 3229.
- ²⁰ R. Shinnar. The mirage of the H₂ economy. *Clean Techn. Environ. Policy.* 6 (2004) 223-226.

²¹ M. Luke Murraya, E. Hugo Seymour, Jan Rogut, Sylwia W. Zechowska. Stakeholder perceptions towards the transition to a hydrogen economy in Poland. *International Journal of Hydrogen Energy*. 33 (2008) 20 – 27.

²² E. Navarro-Flores, Z. Chong, S. Omanovic. Characterization of Ni, NiMo, NiW and NiFe electroactive coatings as electrocatalysts for hydrogen evolution in an acidic medium. *J. of Mol. Catalysis A: Chem.* 226 (2005) 179-197.

²³ M. W. Kanan, D. G. Nocera. In Situ Formation of an Oxygen-Evolving Catalyst in Neutral Water Containing Phosphate and Co^{2+} . *Science*. 321 (2008) 1072-1075

²⁴ M. Yagi, K. Kinoshita, M. Kaneko. Activity Analysis of Electrochemical Water Oxidation Catalyst Confined in a Coated-Polymer Membrane. *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 11098.

²⁵ M. Yagi, M. Kaneko. Molecular Catalysts for Water Oxidation. *Chem. Rev.* 101 (2001) 21-35.

²⁶ K. De Wael, A. Adriaens. Comparison between the electrocatalytic properties of different metal ion phthalocyanines and porphyrins towards the oxidation of hydroxide *Talanta*. 74 (2008) 1562-1567.

- ²⁷ Jane K. Willenbring, Friedhelm von Blanckenburg. Long-term Stability of Global Erosion Rates and Weathering during late Cenozoic Cooling. *Nature*. 465 (2010) 211-214.
- ²⁸ Thomas J. Crowley. Causes of Climate Change Over the Past 1000 Years. *Science*. 289 (2000) 270-276.
- ²⁹ A. J. McMichael, R. E Woodruff, S. Hales. Climate change and human health: present and future risks. *The Lancet*. 367 (2006) 859-869.
- ³⁰ M. Isaacs, J.C. Canales, M.J. Aguirre, G. Estiú, F. Caruso, G. Ferraudi, J. Costamagna. Electrocatalytic reduction of CO₂ by aza-macrocyclic complexes of Ni(II), Co(II), and Cu(II). Theoretical contribution to probable mechanisms. *Inorganica Chimica Acta* 339 (2002) 224-232.
- ³¹ J. Costamagna, G. Ferraudi, J. Canales, J. Vargas. Carbon dioxide activation by aza-macrocyclic complexes. *Coordination Chemistry Reviews*. 148 (1996) 221-248.
- ³² C. M. Drain, I. Goldberg, I. Sylvain, A. Falber. Synthesis and Applications of Supramolecular Porphyrinic Materials. *Top. Curr. Chem*. 245 (2005) 55-88.
- ³³ L. F Larkworthy, K. Nolan, P. O'Brien. Chromium. *Comprehensive Coordination Chemistry*. Vol 3. Cap 35. Página 815. Editorial Elsevier.

- ³⁴ A. M. McDaniel, H. Tseng, N. H. Damrauer, M. P. Shores. Synthesis and Solution Phase Characterization of Strongly Photooxidizing Heteroleptic Cr(III) Tris-Dipyridyl Complexes. *Inorg. Chem.* 49 (2010) 7981-7991.
- ³⁵ Noel. A. P Kane-Maguire. Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Chromium. *Top Curr Chem.* 280 (2007) 37-67.
- ³⁶ G. J. Ferraudi. Elements of Inorganic Photochemistry. John Wiley & Sons Copyright 1988.
- ³⁷ Carla M.N. Azevedo, Koiti Araki, Lúcio Angnes, H. E. Toma. Electrostatically Assembled Films for Improving the Properties of Tetra-ruthenated Porphyrin Modified Electrodes. *Electroanalysis.* 10 (1998) 467-471.
- ³⁸ D. M. DeLongchamp, P. T. Hammond. Fast Ion Conduction in Layer-By-Layer Polymer Films. *Chem. Mater.* 15 (2003) 1165-1173.
- ³⁹ M. Sadakane, E. Steckhan. Electrochemical Properties of Polyoxometalates as Electrocatalysts. *Chem. Reviews.* 98 (1998) 219-237.
- ⁴⁰ Giorgio Bazzan, Wendy Smith, Lynn C. Francesconi, C. M. Drain. Electrostatic Self-Organization of Robust Porphyrin-Polyoxometalate Films. *Langmuir.* 24 (2008) 3244-3249.

- ⁴¹ J. P. Dodelet, J. H. Zagal, F. Bedioui, Dodelet (Eds.), *N4-Macrocyclic Metal Complexes*, Springer, New York, 2006 (Chapter 3).
- ⁴² D. T. Sawyer, J. L. Roberts, *Experimental electrochemistry for chemists*. Wiley-Interscience, 1974, pag 208.
- ⁴³ F. H. Burstall, R. S. Nyholm. *Studies in Co-ordination Chemistry. Part XIII: Magnetic Moments and Bond Types of Transition-metal Complexes. J. Chem. Soc. (1952) 3570.*
- ⁴⁴ Chong K. Ryu, John. F, Endicott. *Synthesis, Spectroscopy and Photophysical Behavior of Mixed-ligand Mono- and Bis(polypyridyl)chromium(III) complexes. Examples of efficient thermally activated excited-state relaxation without back intersystem crossing. Inorganic Chemistry. 27 (1988) 2203-2214.*
- ⁴⁵ Mauricio Isaacs, Andrew G. Sykes, Silvia Ronco. *Synthesis, characterization and photophysical properties of mixed ligand tris(polypyridyl)chromium(III) complexes, [Cr(phen)₂L]³⁺. Inorganica Chimica Acta. 359 (2006) 3847-3854.*
- ⁴⁶ Edward G. Donnay, James P. Schaeper, Richard D. Brooksbank, Jennifer L. Fox, Rebekah G. Potts, Rush M. Davidson, John F. Wheeler, Noel A.P Kane-Maguire. *Synthesis and characterization of tris(heteroleptic) diimine complexes of chromium(III). Inorganica Chimica Acta. 360 (2007) 3272-3280.*

- ⁴⁷ D. C Harris, M. D. Bertolucci. *Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*.
- ⁴⁸ Shu-Qing Liu, Hao-Ran Sun, Ming-Zhong Sun, Ji-Qing Xu. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 13 (1999) 2034.
- ⁴⁹ R. Baker, D. Wilkinson, J. Zhang. *Electrochim. Acta.* 53 (2008) 6906.
- ⁵⁰ C. García, D. Villagra, F. Carusso, M. Rossi, B. Matsuhira, L. Mendoza, M. J. Aguirre, M. Isaacs. *Inorg. Chem. Commun.* 12 (2009) 392.
- ⁵¹ M. Muniz-Miranda. *J. Phys. Chem. A.* 104 (2000) 7803.
- ⁵² W. Kaim, A. Klein. *Spectroelectrochemistry*. Chapter 4 (2008) Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- ⁵³ K. M. Kadish, D. Sazou, Y. M. Liu, A. Saoiabi, M. Ferhat, R. Guillard. *Inorg. Chem.* 27 (1988) 1198.
- ⁵⁴ Koiti Araki, Lucio Angnes, Carla M.N. Azevedo, Henrique E. Toma. Electrochemistry of a tetra-ruthenated cobalt porphyrin and its use in modified electrodes as sensors of reducing analytes. *J. of Electroanal. Chem.* 397 (1995) 205-210.

⁵⁵ Koiti Araki, Henrique E. Toma. Electrochemistry of a tetra-ruthenated iron porphyrin and its electrostatically assembled bilayered films. *Electrochimica Acta*. 44 (1999) 1577-1583.

⁵⁶ N. Serpone, M. A. Jamieson, M. S Henry, M.Z. Hoffman, F. Bolleta, M. Mastru. *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2907.

⁵⁷ N. Serpone, M. A. Jamieson, S. Emmi, P. Fuochi, Q. Mulazzani, M. Hoffman. *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1091.

⁵⁸ K. M. Kadish, M. Lin, E. Van Caemelbecke, G. De Stefano, C. J. Medforth, D. J. Nurco, N. Y. Nelson, B. Krattinger, C. M. Muzzi, L. Jaquinod, Yang Xu, D. C. Shyr, K. M. Smith, J. A. Shelnutt. Influence of Electronic and Structural Effects on the Oxidative Behavior of Nickel Porphyrins. *Inorg. Chem.* 41 (2002) 6673-6687.

⁵⁹ J. M. Pingarrón, P. Sánchez B. *Química Electroanalítica*. (2003) 1º Edición. Ed. Síntesis.

⁶⁰ A.J. Bard, L. R. Faulkner. *Electrochemical Methods, Fundamental and applications*. Copyright 2001 © John Wiley & Sons, Inc.

⁶¹ S. Fletcher. Tafel slopes from first principles. *J. Solid. State Electrochem.* 13 (2009) 537-549.

⁶² R. Nicholson, I. Shain. Theory of Stationary Electrode Polarography: Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems. *Anal. Chem.* 36 (1964) 706-723.

⁶³ Yan Shen, Jianyun Liu, Janguang Jiang, Baifeng Liu, Shaojun Dong. Fabrication of a Metalloporphyrin-Polyoxometalate Hybrid Film by a Layer-by-Layer Method and Its Catalysis for Hydrogen Evolution and Dioxygen Reduction. *J. Phys. Chem. B.* 101 (2003) 9744-9748.

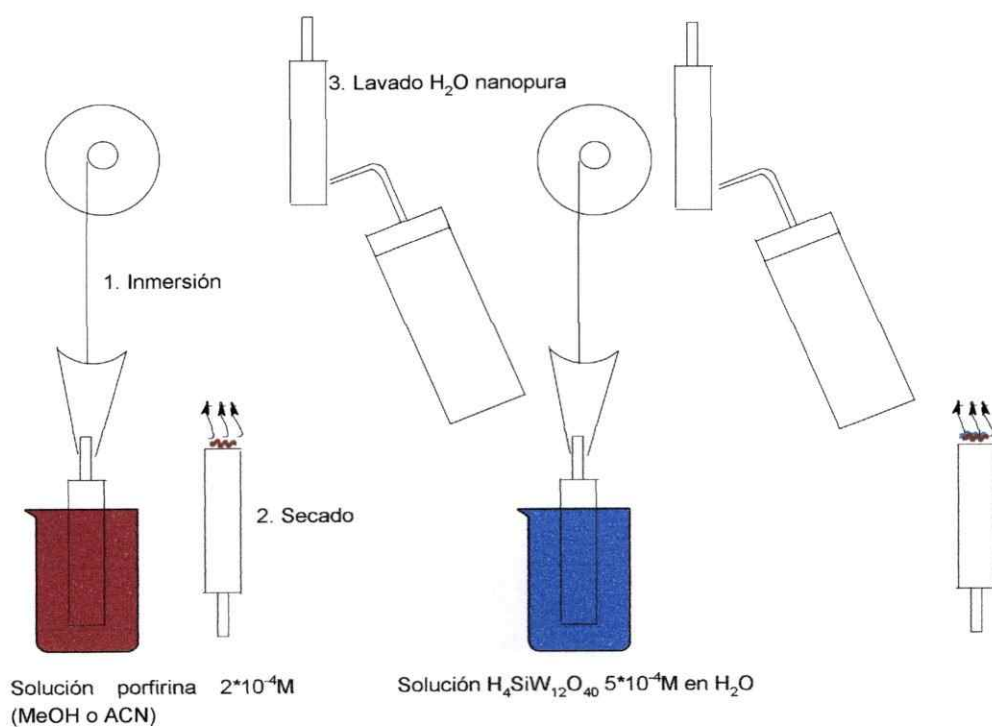
⁶⁴ Jean-François Koenig, David Martel. Applying UV-Vis spectroscopy to step-by-step molecular self on surface: Does it bring pertinent information? *Thin Solid Films.* 516 (2008) 3865-3872.

⁶⁵ C. Shi, F. C. Anson. Potential dependence of the reduction of dioxygen as catalized by tetra-*r*-henated cobalt tetrapyrrolylporphyrin. *Electrochim. Acta.* 39 (1994) 1613-1619.

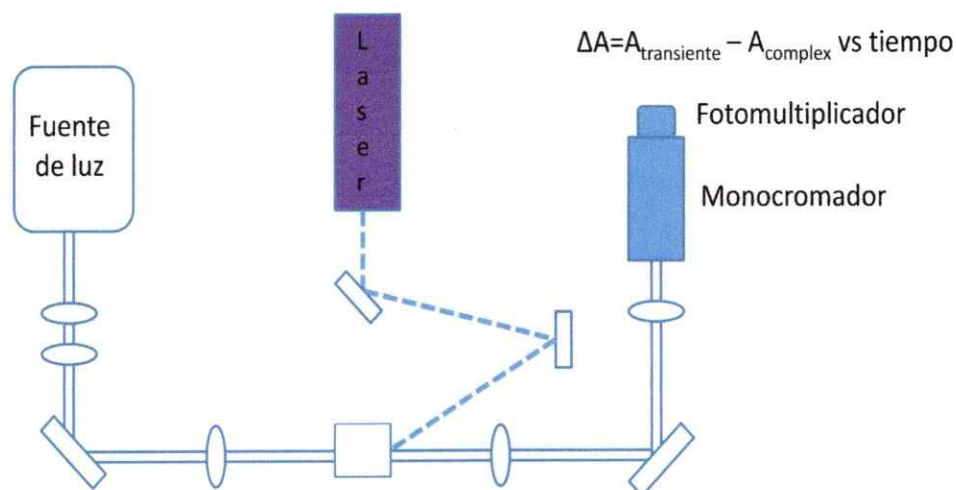
⁶⁶ Wei Chen, Joshua Akhigbe, Christian Brückner, Chang Ming Li, Yu Lei. Electrocatalytic Four-Electron Reduction of Dioxygen by Electrochemically Deposited Poly{[*meso*-tetrakis(2-thienyl)porphyrinato]cobalt(II)}. *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 8633-8638.

Capítulo 15. Anexos

Anexo 1. Equipos



Esquema 9. Equipo utilizado para la modificación de electrodos.



Esquema 10. Funcionamiento equipo Fotólisis de Pulso.

El mecanismo de medición consiste en una aplicación continua de luz mediante una lámpara de mercurio, al mismo tiempo que se aplican perturbaciones del orden de los 50 ns con un laser de He/Ar. Este laser posee la potencia suficiente para generar una alta concentración de producto la cual puede ser medida mediante espectrofotometría UV-visible. La diferencia de absorbancia generada mediante la resta de los espectros con la perturbación y sin perturbación del laser generan el espectro del transiente obtenido mediante fotólisis de destello, el cual suele ser asociado a un ΔA vs tiempo.

Este equipo es capaz de registrar una traza que representa al menos 3000 datos experimentales que son obtenidos de manera simultánea, los cuales son registrados por el software que dirige el equipo de Fotólisis de pulso. Estos datos experimentales son importados a un proyecto del software ORIGIN 6.0 cuyos derechos de autor pertenecen a Mark Cozzi (NDRL/ *Notre Dame Radiation Laboratory*).

Anexo 2. Ecuaciones.

Variación de E_p con la velocidad de barrido sistemas irreversibles

$$E_p = E^{\circ} - \left(\frac{RT}{\alpha n_{\alpha} F} \left[0.78 + \ln \left(\frac{\left(\frac{D^2}{k^0} \right)}{k^0} \right) + \ln \left(\frac{\alpha n_{\alpha} F v}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \right) \quad \text{Ecuación 18}$$

Haciendo un estudio de la velocidad de barrido mediante voltametría cíclica, se puede determinar a partir de la pendiente de un gráfico de potencial de pico (anódico o catódico) E_p vs $\ln v$, αn_{α} , donde n_{α} corresponde al número de electrones de la etapa determinante. A partir del intercepto, y conociendo el coeficiente de difusión del compuesto en cuestión se puede determinar la k^0 ⁵⁹, la cual corresponde a la constante heterogénea estandar. Este valor debe ser tomado con precaución al utilizarse ensambles electrostáticos, pues no es coincidente con los valores obtenidos a partir de curvas de polarización, debido a problemas difusionales a través de la película.

Ecuación de Koutecky-Levich

La corriente límite viene dada por las siguientes expresiones:

$$\frac{1}{I_{\text{Lim}}} = \frac{1}{I_K} + \frac{1}{I_{\text{Lev}}} \quad \text{Ecuación 19}$$

$$I_K = nFK_0AC_0\Gamma, \quad \text{Ecuación 20}$$

$$I_{\text{Lev}} = 0.62nFAC_0D^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2} \quad \text{Ecuación 21}$$

Donde I_k corresponde a la corriente cinética, ecuación 20, la cual si es dependiente del potencial, posee un valor distinto de 0, I_{Lev} , ecuación 21, corresponde a la corriente de Levich, la cual es dependiente de la velocidad de agitación del disco rotatorio. En ambas

ecuaciones, n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday (96500 Cb/molK), C_0 es la concentración de oxígeno en condiciones de saturación, que en esta tesis corresponde a 1.3×10^{-6} mol/cm³, pH = 2, D es el coeficiente de difusión de oxígeno 1.67×10^{-5} cm/s, pH = 2, ν es la viscosidad cinemática del solvente, en este caso agua (0.01cm²/s), A es el área del electrodo 0.071cm², Γ es el recubrimiento superficial del catalizador en mol/cm². K_0 es la constante de velocidad de formación de un aducto en el caso de la reducción de oxígeno^{60, 65}.

Por comparación de la pendiente del gráfico I_{Lim}^{-1} vs $\omega^{-1/2}$ experimental, con la pendiente de la curva teórica, se determina de manera indirecta el número de electrones transferidos.

Curvas de Tafel

Se obtuvieron a partir de las curvas de polarización mediante disco rotatorio, donde:

$$E = \frac{RT}{\alpha n_{\alpha} F} \ln |i_0| - \frac{RT}{\alpha n_{\alpha} F} \ln |i| \quad \text{Ec. 22}$$

E corresponde al potencial (ó sobrepotencial), i_0 corresponde a la corriente de intercambio, i corresponde a la corriente en el potencial aplicado.

La pendiente de una grafica del potencial respecto a $\ln |i|$, además de indicar el tipo de mecanismo, entrega el valor de αn_{α} , mientras que a partir del valor numérico del intercepto, se obtiene el valor de la corriente de intercambio, y recordando la ecuación de Butler-Volmer, donde se tiene que $i_0 = nFAcK^0$, se determina la constante heterogénea estándar del proceso electroquímico, la cual se reportó en esta tesis especialmente en los mecanismos de reducción de O₂.

Anexo 3. Espectroscopia UV-Visible.

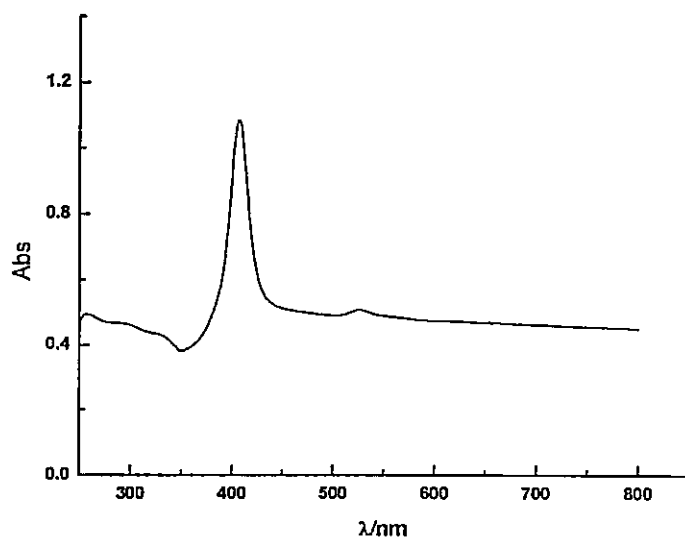


Figura 64. Espectro UV-Visible de NiTPyP 1.0×10^{-4} M en ACN.

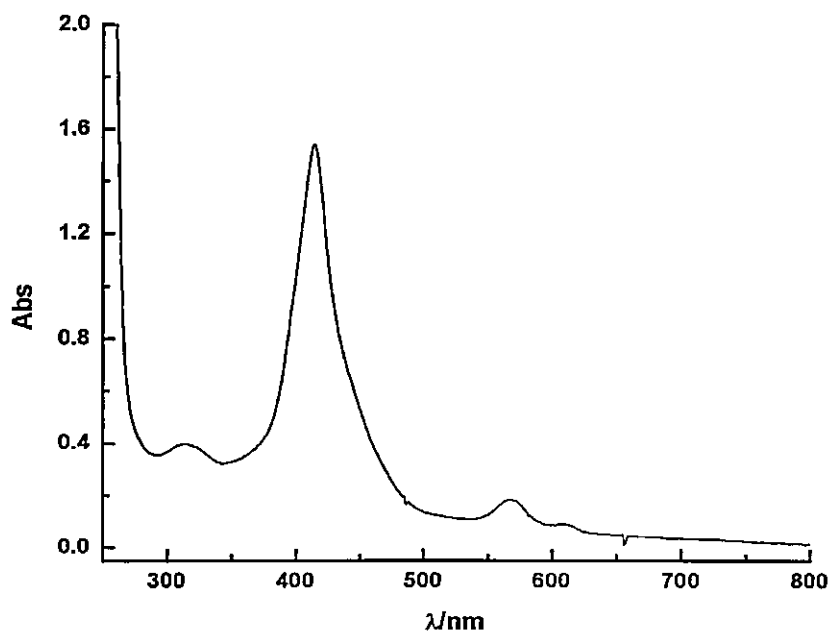


Figura 65. Espectro UV-Visible de FeTPyP 1.0×10^{-4} M en ACN.

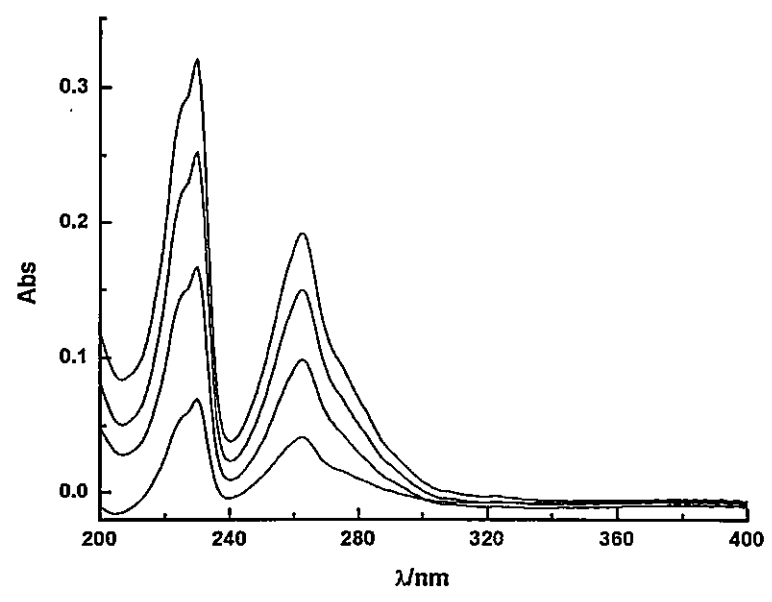


Figura 66. Espectro UV-Visible de 1,10-fenantrolina en ACN.

Se estudió el espectro electrónico en acetonitrilo de 1,10-fenantrolina en un rango de concentración entre $1.21 \cdot 10^{-6} \text{M}$ y $3.26 \cdot 10^{-6} \text{M}$, donde puede apreciarse dos transiciones muy intensas en 230 nm ($\epsilon = 12,3 \cdot 10^4 \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$), y 262 nm ($\epsilon = 73,2 \cdot 10^3 \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$). De acuerdo a las absortividades molares obtenidas y a lo reportado en la literatura, estas transiciones son del tipo $\pi-\pi^*$.

Cuando se aumenta la concentración de la 1,10-fenantrolina en ACN aparecen bandas en 323 ($\epsilon = 870 \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$), 308 hombro ($\epsilon = 1447 \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$). Este tipo de transiciones podrían ser permitidas por simetría ${}^1\text{A}_1$ a ${}^1\text{B}_1$ (1) y ${}^1\text{B}_1$ (2).

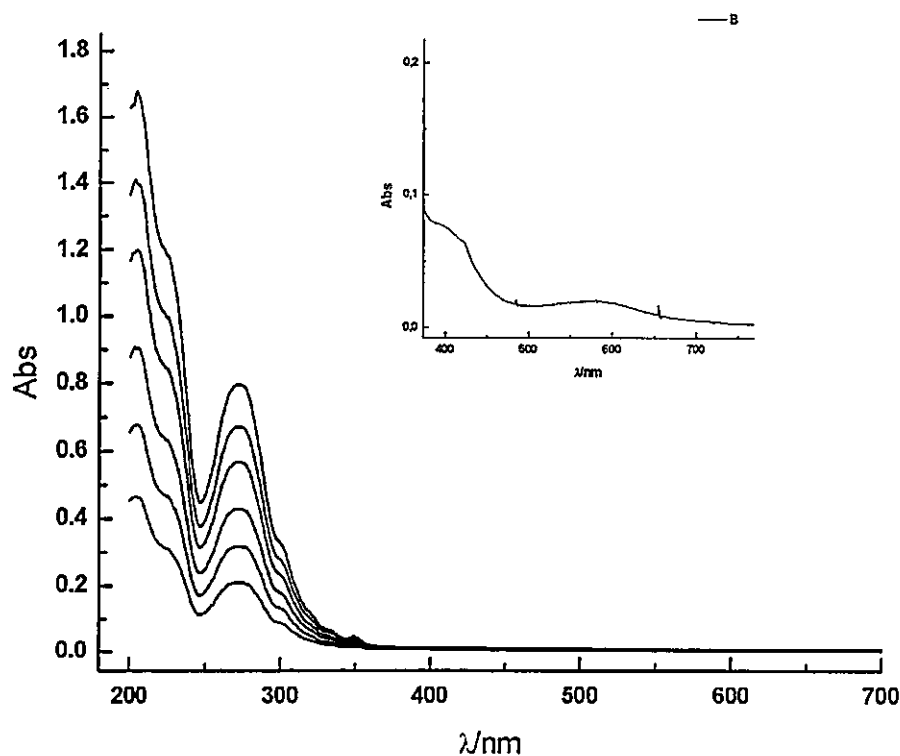


Figura 67. Espectros UV-Visible de $[\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ en ACN.

Longitud de onda/nm	Absortividad molar $M^{-1}cm^{-1}$
271	57183
303 (hombro)	23196
333 (hombro)	5090
349	3490
420	182
581	57

Tabla 9. Datos Espectroscópicos de $[Cr(fen)_2Cl_2]Cl$ en ACN. 25°C.

Anexo 4. Voltametría cíclica.

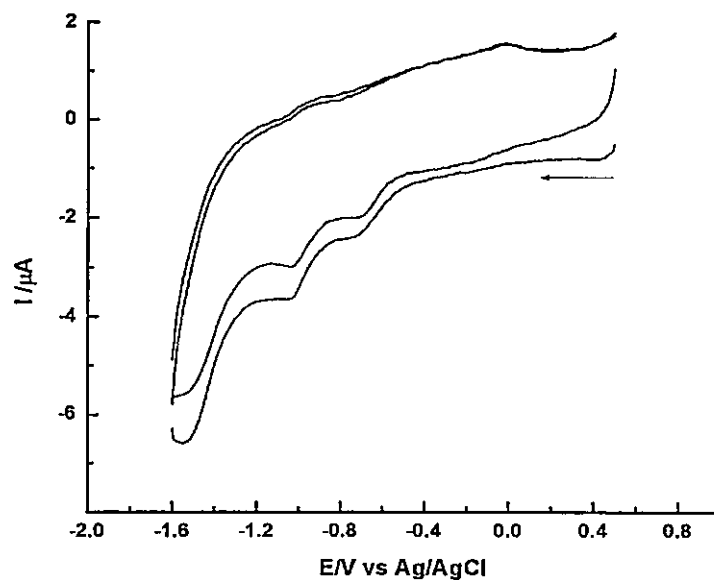


Figura 68. Voltamograma cíclico de NiTPyP 1mM en DMF, PTBA 0.1M, 100 mV/s.

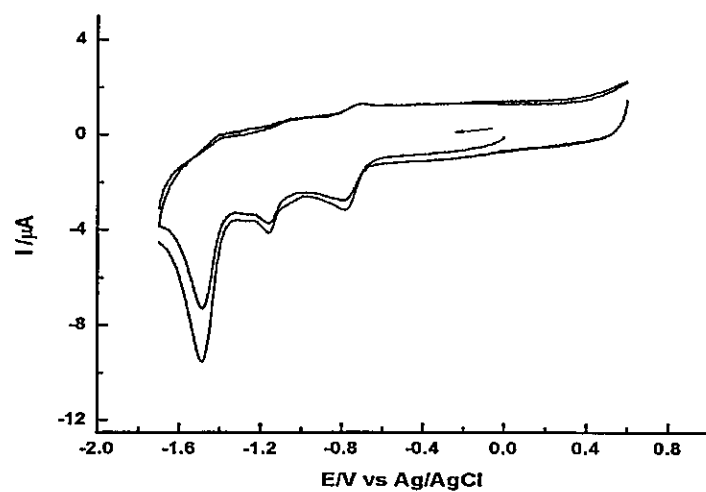


Figura 69. Voltamograma cíclico de FeTPyP 1 mM en DMF, PTBA 0.1M, 100 mV/s.

Anexo 5. Espectros de Masas *Maldi-Tof*

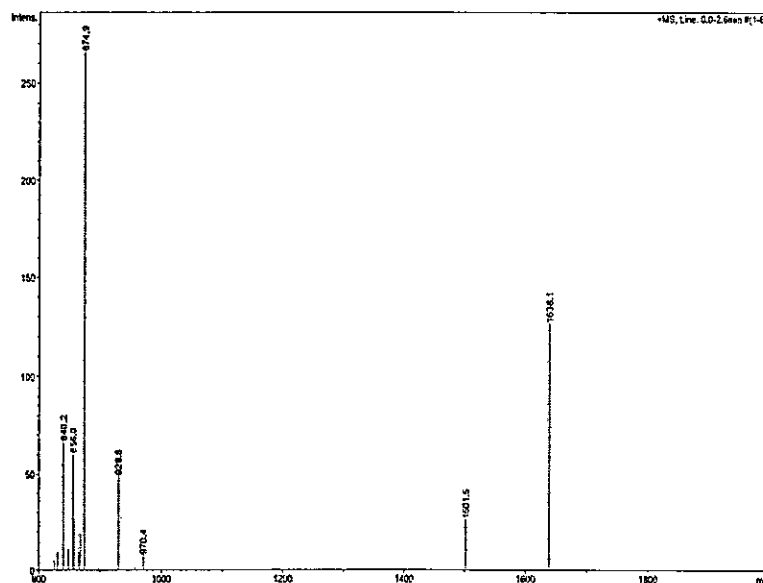


Figura 70. Espectrometría de masa MALDI-ToF de $[2\text{HTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_2][\text{PF}_6]_4$.

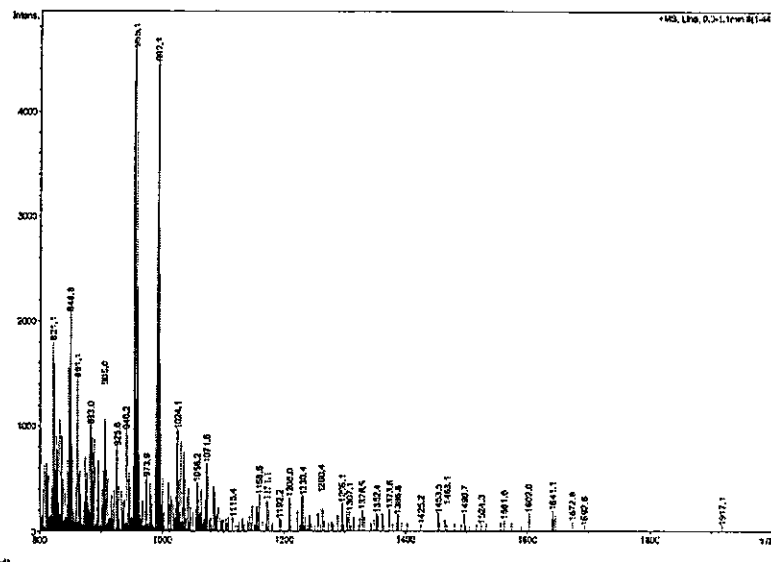


Figura 71. Espectrometría de masa MALDI-ToF de $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$.

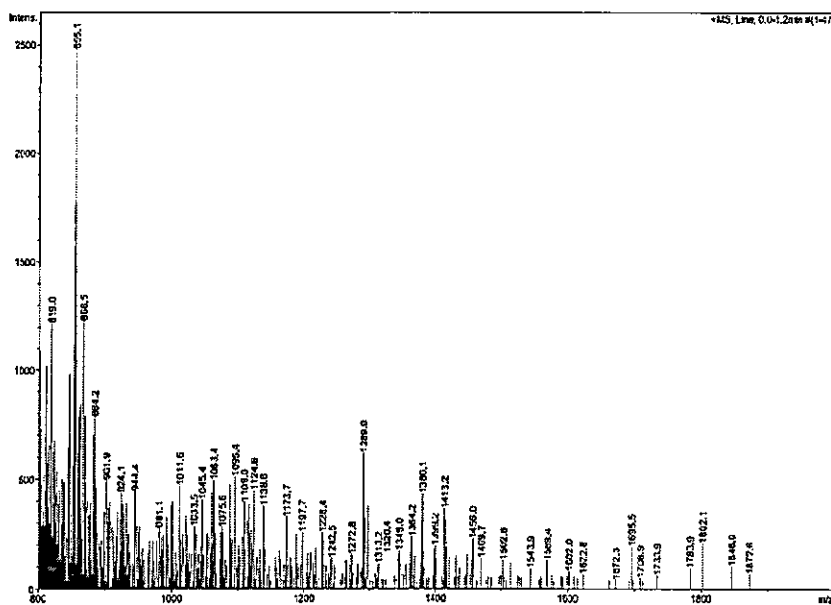


Figura 72. Espectrometría de masa MALDI-ToF de $[\text{FeTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$.

Anexo 6. Espectros FT-IR.

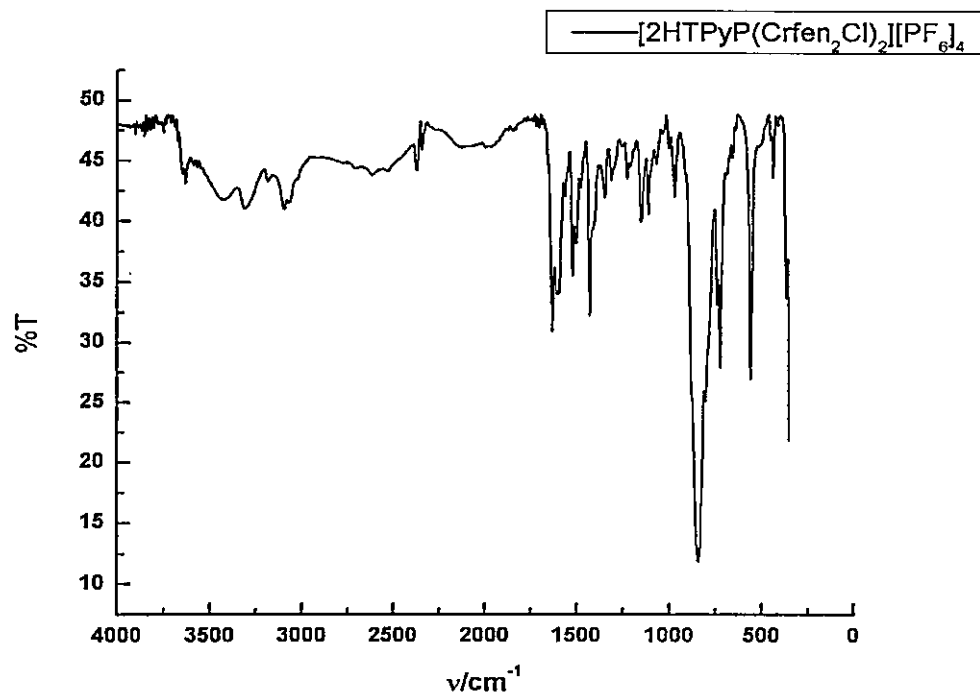


Figura 73. Espectro IR de $[2HTPyP(Cr(fen)_2Cl)_2][PF_6]_4$.

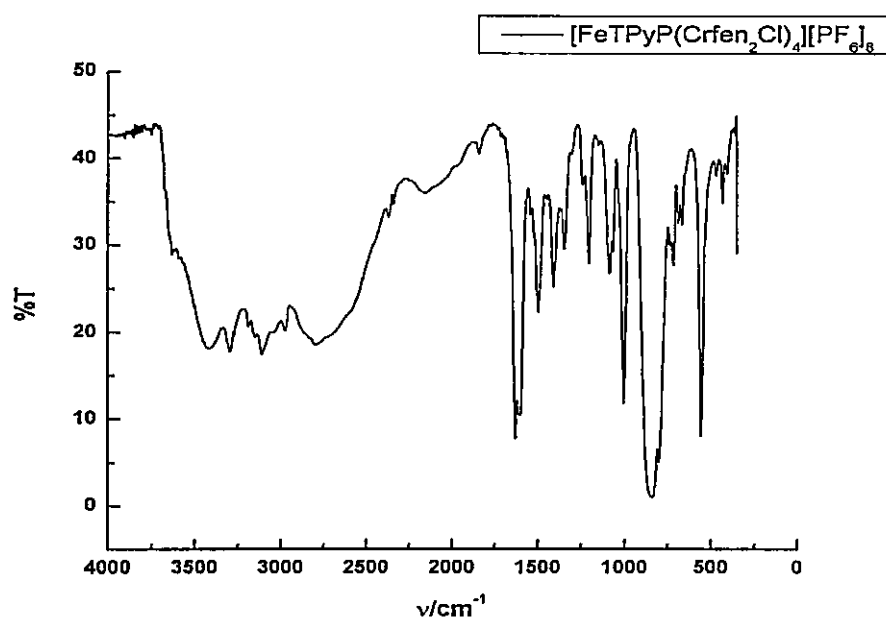


Figura 74. Espectro IR de $[FeTPyP(Cr(fen)_2Cl)_4][PF_6]_8$ sobre KBr.

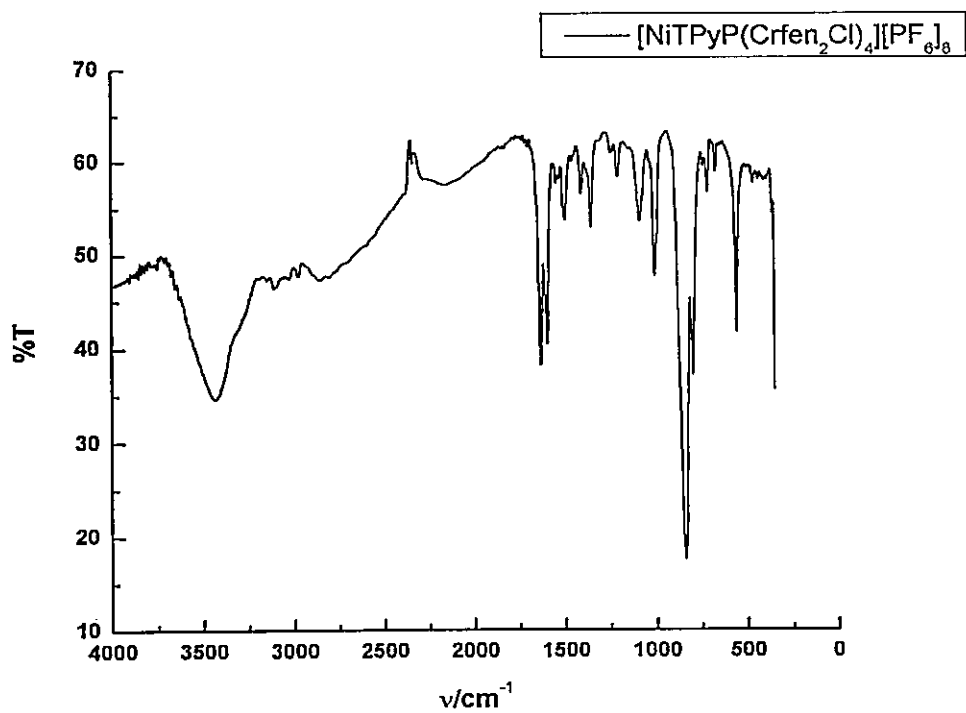


Figura 75. Espectro IR de $[\text{NiTPyP}(\text{Cr}(\text{fen})_2\text{Cl})_4][\text{PF}_6]_8$.