

UNIVERSIDAD DE PANAMÁ

VICERRECTORÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSTGRADO

PROGRAMA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICAS

**OPTIMIZACIÓN DEL CARÁCTER ELECTROCATALÍTICO
DE TALOCIANINAS DE METALES REDOX
A TRAVÉS DE LA SUSTITUCIÓN PERIFÉRICA**

MARIO FRIEDERICI

Tesis presentada como uno de los requisitos para optar al
Grado de Magister en Ciencias Químicas
con Especialización en Química Inorgánica

Panamá, República de Panamá

1999

ÍNDICE GENERAL

	<u>Página</u>
Índice General	ii
Índice de Tablas	iv
Índice de Figuras	vi
Dedicatoria	ix
Agradecimiento	x
Resumen	xi
Introducción	xii
Fundamentación Teórica	2
1. Las Metalotalocianinas	2
1.1 Propiedades Básicas	2
1.2 Esquemas de Síntesis	6
1.2.1 Talocianinas Mononucleares	6
A Centrosimétricas	6
B Asimétricas	8
1.2.2 Talocianinas Polinucleares	11
1.2.3 Talocianinas Poliméricas	12
1.3 Espectros Electrónicos	14
1.4 Espectros Infrarrojos	18

1.5 Actividad Redox	19
1.6 Actividad Catalítica	21
2. Parte Experimental.	23
2.1 Metodología Utilizada	24
2 1 1. Reactivos y Materiales	24
2 1 2. Procedimiento de Espectrofotometría	
Ultravioleta -Visible (UV -Vis)	27
2 1 3 Procedimiento de Espectroscopía Infrarroja (IR)	29
2 1.4 Procedimiento de Voltametría Cíclica y Diferencial	29
2 1 5 Procedimiento de Pruebas de Catálisis	31
2 1 6 Procedimientos de Síntesis	32
A Síntesis de Talocianinas No Sustituídas	32
A.1. Método del Ácido	32
A.2. Método del Anhídrido	32
B Síntesis de las Tetranitrotalocianinas	32
B 1 Método del Ácido	32
C Síntesis de las Tetraaminotalocianinas Metálicas	33
C 1 Método de Reducción	33
C 2 Método de Condensación Directa del Nitrilo	33
D Síntesis de las Tetrapirroltalocianinas	33
2 1 7 Procedimientos de Purificación	37

A. Metalotalocianinas no Sustituidas y Tetrasustituidas	37
B. Tetraaminotalocianinas Metálicas	37
C. Tetrapirroltalocianinas Metálicas	38
2.2 Resultados y Discusión	39
2.2.1 Rendimiento de Síntesis	42
2.2.2 Análisis Elemental	45
2.2.3 Espectros Electrónicos en la Región Visible	47
a. Efectos de la Naturaleza Química del Ión Metálico	51
b. Efectos de los Sustituyentes Periféricos	56
2.2.4 Espectros Infrarrojos	63
2.2.5 Voltamogramas en Disolventes Orgánicos	74
2.2.6 Actividad Electrocatalítica	85
Conclusiones	95
Recomendaciones	97
Referencias Bibliográficas	98

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla N°1:	Porcentajes de Rendimiento de las Metalotalocianinas Sintetizadas	41
Tabla N°2:	Datos de Análisis Elemental para la Tetranitrotalocianina de Co (II)	46
Tabla N°3:	Datos de Análisis Elemental para la Tetranitrotalocianina de Fe (II)	46
Tabla N°4:	Dependencia $\lambda_{m\acute{a}x}$ de la Banda Q para las Metalotalocianinas No Sustituidas con la naturaleza del ión centro y el poder de coordinación del disolvente	52
Tabla N°5:	Efecto del sustituyente periférico sobre la $\lambda_{m\acute{a}x}$ de las Talocianinas de Co (II) en Diferentes Disolventes	58
Tabla N°6:	Bandas (cm^{-1}) de los Espectros Infrarrojos de las Talocianinas de Co (II), Fe (II), y Mn (II).	66
Tabla N°7:	Bandas (cm^{-1}) de los Espectros Infrarrojos de las Tetranitrotalocianinas de Co (II), Fe (II), Mn (II).	68
Tabla N°8:	Bandas (cm^{-1}) de los Espectros Infrarrojos de las Tetraaminotalocianinas de Co (II), Fe (II), Mn (II).	70
Tabla N°9:	Bandas (cm^{-1}) de los Espectros Infrarrojos de las Tetrapirroltalocianinas de Co (II), Fe (II), y Zn (II)	73
Tabla N°10:	Potenciales Redox de la Talocianina No Sustituida de Co (II) obtenidos por Voltametría Cíclica.	76
Tabla N°11:	Datos de Voltametría de Pulsos Diferenciales de la Talocianina No Sustituida de Co (II)	79

Tabla N°12: Potenciales Redox de la Talocianina No Sustituida de Mn (II) obtenidos por Voltametría Cíclica	82
Tabla N°13: Datos de Voltametría de Pulsos diferenciales de la Talocianina No Sustituida de Mn (II).	80
Tabla N°14: Potenciales Redox para la Tetraaminotalocianina de Mn (II)	
Tabla N°15: Fórmulas Químicas de los Compuestos Tiólicos Analizados	89

ÍNDICE DE FIGURAS

	<u>Página</u>
Fig. 1: Estructuras de la metaloporfirina y de la metalotalocianina	4
Fig. 2: Métodos de Síntesis de una Talocianina	9
Fig. 3: Síntesis de una Talocianina Asimétrica por el Método de Subtalocianina.	11
Fig. 4: Los isómeros posicionales que se forman por el Método de Síntesis de Condensación.	13
Fig. 5: Esquemas de los niveles de energía y de las transiciones electrónicas en una talocianina.	16
Fig. 6: Síntesis de las Metalotalocianinas No Sustituidas	34
Fig. 7: Síntesis de las Tetranitrotalocianinas Metálicas	34
Fig. 8: Síntesis de las Tetraaminotalocianinas Metálicas	35
Fig. 9: Síntesis de las Tetrapirroltalocianinas Metálicas	36
Fig. 10: Curva de gradiente de temperatura para la formación de metalotalocianinas por el Método de Condensación	44
Fig. 11: Estructura de la Metalotalocianina mostrando la estructura poliénica básica	47

Fig. 12:	Diagrama de Orbitales Moleculares para las Talocianinas No Sustituidas de Co (II), Ni (II) y Cu (II)	53
Fig. 13:	Influencia del sustituyente periférico sobre el grado de agregación de la metalotalocianina.	61
Fig. 14:	Espectros Infrarrojos de la Talocianina No Sustituida, y de la tetranitro, tetraamino, tetrapirrol, y octacarboxitalocianina de Fe (II)	65
Fig. 15:	Voltamograma cíclico de Co (II) Tc en Piridina	77
Fig. 16:	Voltamograma de Pulsos Diferenciales de Co(II) Tc en Piridina	78
Fig. 17:	Voltamograma cíclico y de pulsos diferenciales en la Dirección catódica para la Mn(II) Tc en Dimetilformamida	81
Fig. 18:	Voltamograma cíclico de la Mn(II) Tc(NH ₂) ₄ en dimetilformamida	83
Fig. 19:	Voltagrama de pulsos diferenciales de la Fe (II) Tc y Fe (II) Tc (NO ₂) ₄	84
Fig. 20:	Voltamogramas cíclicos de la oxidación de 2mM de la N-Acetilcisteína, en el rango de voltajes comprendido entre 0 0 y 1 0 voltios	88
Fig. 21:	Efecto del pH sobre la electro-oxidación de la Acetilcisteína en electrodo de 55% pasta de carbono activado modificado con 10% Co (II)Tc	90

- Fig. 22:** Efecto del pH sobre la electro-oxidación de la Acetilcisteína en el electrodo de 55% pasta de carbono activado. 91
- Fig. 23:** Voltametría Cíclica de 9 15 mM etiltioglicolato en una pasta de carbono modificada con 5% 92
- Fig. 24:** Efecto del pH sobre los perfiles de corriente del ácido 2-mercaptopropiónico 9 4 mM 93
- Fig. 25:** Dependencia de los perfiles de corriente-voltaje con la Naturaleza química del analito en los electrodos de pasta de carbono modificados. 94

DEDICATORIA

Dedico este trabajo de graduación en primer lugar a Dios que en todo momento estuvo presente, dándome las fuerzas necesarias para seguir adelante, a pesar de las dificultades que se presentaban.

En segundo lugar, este trabajo está dedicado especialmente a mi madre, la Señora Margarita Muñoz y a mi hermana, la Licenciada Yisel Friederici, de quienes recibí siempre una voz de aliento para culminar mis estudios de Maestría en Ciencias Químicas. Además, de la ayuda económica que me proporcionaron, sin la cual no hubiera podido concluir felizmente la Tesis de Grado de Maestría.

Mario Friederici

AGRADECIMIENTO

Agradezco ante todo la oportunidad brindada por el Dr Rafael Vásquez, mi asesor de Tesis, para realizar este trabajo de graduación dentro de su proyecto de investigación, con miras al desarrollo en Panamá de nuevos dispositivos electroanalíticos confiables y a bajo costo para la detección de sustancias biológicas de interés para el sistema hospitalario nacional, así como para el monitoreo en línea de contaminantes ambientales

También, mis sinceros agradecimientos al Director del Programa de Maestría en Ciencias Químicas, el Dr Armando Batista, por su voz de aliento para continuar adelante y a los profesores, Dr René Araúz y Dr Juan Jaén, por el suministro de artículos científicos

Por último, agradezco a las estudiantes de Tesis de Licenciatura, Elidia Villarreal, Damaris Pérez y Monserrat Justiniani, por su colaboración en la obtención de datos experimentales y al Director del Departamento de Informática, Lic. Alvaro Pino y los estudiantes de Tesis, Gary Salazar y Juan Guerrero por el suministro de figuras tridimensionales y cálculos moleculares de las metalotolocianinas sintetizadas. En especial, mis agradecimientos al Laboratorio de Drogas de la Policía Técnica Judicial, por permitirme tomar los espectros IR en sus instalaciones

RESUMEN

Esta investigación científica, está centrada básicamente en las síntesis de la talocianinas de metales redox (Co, Fe, y Mn), no sustituidas y periféricamente sustituidas (nitro, amino, y pirrol) a través de rutas de síntesis relativamente sencillas y económicamente viables. Estos compuestos fueron identificados por Espectroscopía UV-Vis e IR. Además, su actividad electroquímica fue verificada por Voltametría Cíclica y de Pulsos Diferenciales. La segunda parte estuvo enfocada en la aplicación de las metalotalocianinas sintetizadas como electrocatalizadores. La electrocatálisis fue controlada por Voltametría Cíclica.

SUMMARY

This scientific research is basically centred on the synthesis of phthalocyanine of redox metals (Co, Fe, Mn) not and peripherally substituted (nitro, amino, y pirrol) through relative by simple paths and at the same time economically viable. These compounds were identified by spectroscopy UV - Vis e IR and by Cyclical Voltametry and from Differential Pulses. The second part was focused on the application of the synthesized metallothalocyanine controlled by cyclical voltametry.

INTRODUCCIÓN

La Química Inorgánica es una de las disciplinas de la Química, que actualmente se encuentra en una etapa de gran relevancia e importancia en el marco de la investigación a nivel mundial. Quizás, esto se deba a su vinculación cada vez más evidente y profunda, con el desarrollo de nuevos procesos tecnológicos y químicos en la industria, con miras a elevar la calidad y de acortar el tiempo de producción; como a su íntima relación con temas de gran impacto en la sociedad, como lo son el desarrollo de nuevos fármacos y los problemas ambientales, entre otros.

Por tales motivos, este trabajo de investigación está centrado en la síntesis y aplicabilidad catalítica de las tetranitro-, tetraamino-, y tetrapirroltalocianinas de metales redox, como el cobalto, hierro y manganeso.

La primera etapa consistió en la síntesis de los derivados de talocianina, la cual se llevó a cabo a través de diversas rutas, dependiendo del sustituyente periférico (nitro, amino, y pirrol). La ventaja de estas rutas es que son relativamente sencillas, y los reactivos que involucran están al alcance o disponibilidad en cualquier laboratorio.

La otra parte del trabajo estuvo enfocada en la optimización de la actividad catalítica de estas metalotolociaminas. Esta actividad se verificó por medio de la determinación de sustancias farmacéuticas y contaminantes. La actividad catalítica es por lo general función de diversos factores, como el metal central, los sustituyentes en la periferia del anillo de la talocianina, como también de la configuración y tamaño del sustrato. Así, encontrar la optimización, es una tarea que involucra una sinergia entre estos factores.

FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

1. Las Metalotalocianinas:

1.1. Propiedades Básicas: La Química Organometálica surgió como disciplina a mediados del siglo XX, y el término denotaba enlace químico entre metales de transición y el átomo de carbono. Aunque en la actualidad, además del carbono, se ha extendido a átomos de nitrógeno, como es el caso de las metaloporfirinas y las metalotalocianinas. Sin embargo, estos ligandos organometálicos son macrocíclicos, conteniendo muchos átomos de carbono en su estructura.

Los compuestos organometálicos, en general son interesantes tanto desde el punto de vista teórico como práctico. Desde la perspectiva teórica, podemos decir que sirven como modelos que proporcionan nuevas interpretaciones a las teorías del enlace químico. Y de su utilidad práctica, cabe destacar su aplicación como catalizadores en importantes procesos de síntesis, en sensores analíticos, etc.

Esta disciplina se interpreta adecuadamente a la luz de las teorías de la Química de Coordinación en general, en la cual el grupo orgánico se considera como un ligando que se coordina al centro metálico.

Nuestro trabajo de tesis está circunscrito a la síntesis y aplicaciones catalíticas de las metalotalocianinas. Estos compuestos han sido y siguen siendo objeto de numerosas investigaciones a nivel mundial. En Panamá, el grupo de investigación a cargo del Dr. Rafael Vásquez, es el que se ha dedicado en los

últimos años a la investigación en el campo de las metalotalocianinas. Estos compuestos son interesantes, ya que en primer lugar, son muy semejantes a las metaloporfirinas, que son tal vez desde el punto de vista biológico, los principales compuestos que contienen metales. Así, las metalotalocianinas se utilizan como modelo para las metaloporfirinas. En la Fig 1, podemos observar las semejanzas y diferencias que existen entre ambos compuestos macrocíclicos. Entre sus semejanzas, tenemos:

- ❑ Una estructura básica que consiste en cuatro unidades pirrólicas, las cuales están enlazadas circularmente a través de enlaces metina o azametina (1)
- ❑ En el centro se pueden coordinar; ya sean metales (e.g., Co, Fe, Mn), semi-metales (e.g., Si, Sb) o hidrógenos, la coordinación se lleva a cabo con los nitrógenos pirrólicos
- ❑ Ambos compuestos son sistemas isoelectrónicos de 18 electrones en orbitales moleculares π
- ❑ Son sistemas macrocíclicos con diversos grupos unidos a su periferia (2)

Comparando el ligando de talocianinato con otros ligandos, como por ejemplo, el alquilo, arilo, acilo, ciclopentadienilo, etc., se observa que aquél presenta una serie de bondades que lo hacen particularmente atractivo para una gran gama de aplicaciones. En la Fig 1, podemos ver la complejidad adicional de la talocianina en comparación a la metaloporfirina, debido a la presencia de los grupos aza y anillos bencénicos incorporados en la estructura.

Además, podemos observar que la sustitución periférica se da en los anillos bencénicos, a diferencia de la metaloporfirina, que carece de éstos

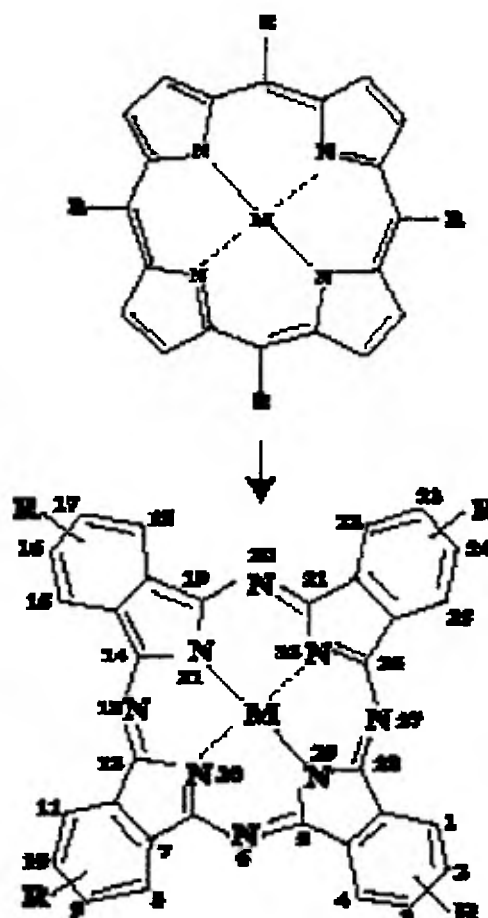


Fig 1 Estructuras de la metaloporfirina y de la metalotetrapirrola, de las cuales podemos inferir sus semejanzas y diferencias

Entre las propiedades características del ligando de tetrapirrolato, tenemos

- ❑ Su alta estabilidad térmica, la cual ha sido aprovechada en la síntesis de polímeros resistentes; que se podrían utilizar para producir películas, fibras y adhesivos resistentes y estables al calor (3-6)
- ❑ Su intenso color, que se ha explotado en la confección de tintes y colorantes.
- ❑ Su actividad redox que está relacionada al poder electrocatalítico que presentan las metalotlocianinas en diversas aplicaciones (7-9)
- ❑ Su estructura en sí, la cual presenta resonancia; además, de ser plana y que posee dos sitios de coordinación axial, factores todos importantes también en la actividad catalítica (10)
- ❑ Su capacidad para coordinarse con metales, tanto del grupo principal como con los de transición. El metal juega un rol fundamental en los procesos catalíticos
- ❑ Pero, quizás el rasgo más importante de las metalotlocianinas desde el punto de vista sintético, es su capacidad para llevar en su periferia una diversidad de sustituyentes, los cuales por su naturaleza, pueden ser electrodonadores o electroatrayentes. Los mismos al acoplarse a los orbitales moleculares del ligando de talocianinato, pueden modificar las propiedades de éste, haciendo de las metalotlocianinas una atracción para una gran diversidad de aplicaciones (11)

1.2. Esquemas de Síntesis: En función de las anteriores propiedades poco usuales y formidables desde el punto de vista sintético y químico, se ha descrito en la

literatura una serie de rutas de síntesis para la formación de las metalotalocianinas

Las metalotalocianinas pueden ser

- Mononucleares, tetra-, hexa-, octa-, deca-, hexadecasustituídas, en la cual los sustituyentes pueden ser idénticos o diferentes
- Polinucleares, con dos o más núcleos de talocianina. Estos núcleos van enlazados covalentemente a través de los anillos bencénicos. El número de átomos de estos enlaces puede variar de 0 - 5
- Poliméricas, en la cual la talocianina está formando parte de un polímero

1.2.1. Talocianinas Mononucleares:

A- Centrosimétricas: En la literatura, se han reportado cuatro métodos básicos para la síntesis de este tipo de compuestos, éstos son (12):

- El Método del Nitrilo,
- El Método del Anhídrido,
- El Método de la Duminoisoindolina.

En la Fig 2, podemos advertir que la diferencia fundamental entre estos métodos, radica en la naturaleza del agente de condensación utilizado para la formación de la metalotalocianina. Los sustituyentes son incorporados a través de este agente reaccionante

El método del "Nitrilo" puede ser usado de dos formas, dependiendo de la naturaleza del agente proveedor del metal, que pueden ser haluros o carbonilos (13). La ventaja de este método es que la unidad de

condensación está más activa, por lo cual no se necesitan catalizadores y las síntesis puede llevarse a cabo en seco o en disolventes con puntos de ebullición altos.

En los métodos del "Anhídrido" y "Ácido", anhídridos o ácidos tálcos con diversos grados de sustitución, son empleados como materiales de partida. En la Fig 2, podemos observar que éstos son convertidos a las metalotalocianinas en la presencia de urea y haluros o sulfatos metálicos. Este método requiere la utilización de catalizadores, como el cloruro y molibdato de amonio.

Usualmente, también depende del uso de disolventes de puntos de ebullición altos, tales como el 1-cloronaftaleno, nitrobenzono, y el 1,2-diclorobenceno. Así, este método no está bien adaptado para la síntesis de derivados de talocianinato metálicos solubles, cuyo aislamiento depende de la remoción del disolvente por destilación.

En el método de la "Diminisoindolina", se utiliza una unidad de condensación bastante activada, que al igual que el método del "Nitrilo", no requiere la utilización de catalizadores. En la Fig 2, también se hace la representación de este método. Las desventajas de este método son que requiere una atmósfera inerte, mayor tiempo de síntesis y la preparación previa de la diminisoindolina, éstas son sintetizadas por reflujo del correspondiente derivado diciano, en presencia de una cantidad catalítica

de metóxido de sodio en metanol, durante el reflujo se debe mantener una atmósfera de amonía.

B - Asimétricas La síntesis de talocianinas mononucleares sustituidas asimétricamente, conteniendo tanto grupos atractores como donadores electrónicos, los denominados sustituyentes "Push -Pull" (11) , han adquirido importancia, debido a que estos compuestos presentan propiedades ópticas no lineales, los cuales tienen aplicaciones potenciales en las comunicaciones ópticas, en el almacenamiento de datos y en el procesamiento de señales electroópticas

La síntesis de estos compuestos puede llevarse a cabo por los siguientes métodos:

- La estrategia de síntesis más común, que podemos observar en la Fig 2, consiste en la condensación entre dos talonitrilos o diminisoindolinas, los cuales contienen en su estructura grupos sustituyentes de diversa naturaleza electrónica y estérica
- Otra ruta de síntesis que podemos visualizar en la Fig. 3, consiste en el alargamiento del anillo de subtalocianina, a través de la reacción con diminisoindolinas sustituidas. Las subtalocianinas son preparadas de los correspondientes talonitrilos en la presencia de cloruro de boro (III), el cual constituye el método de Meller y Ossko (14)

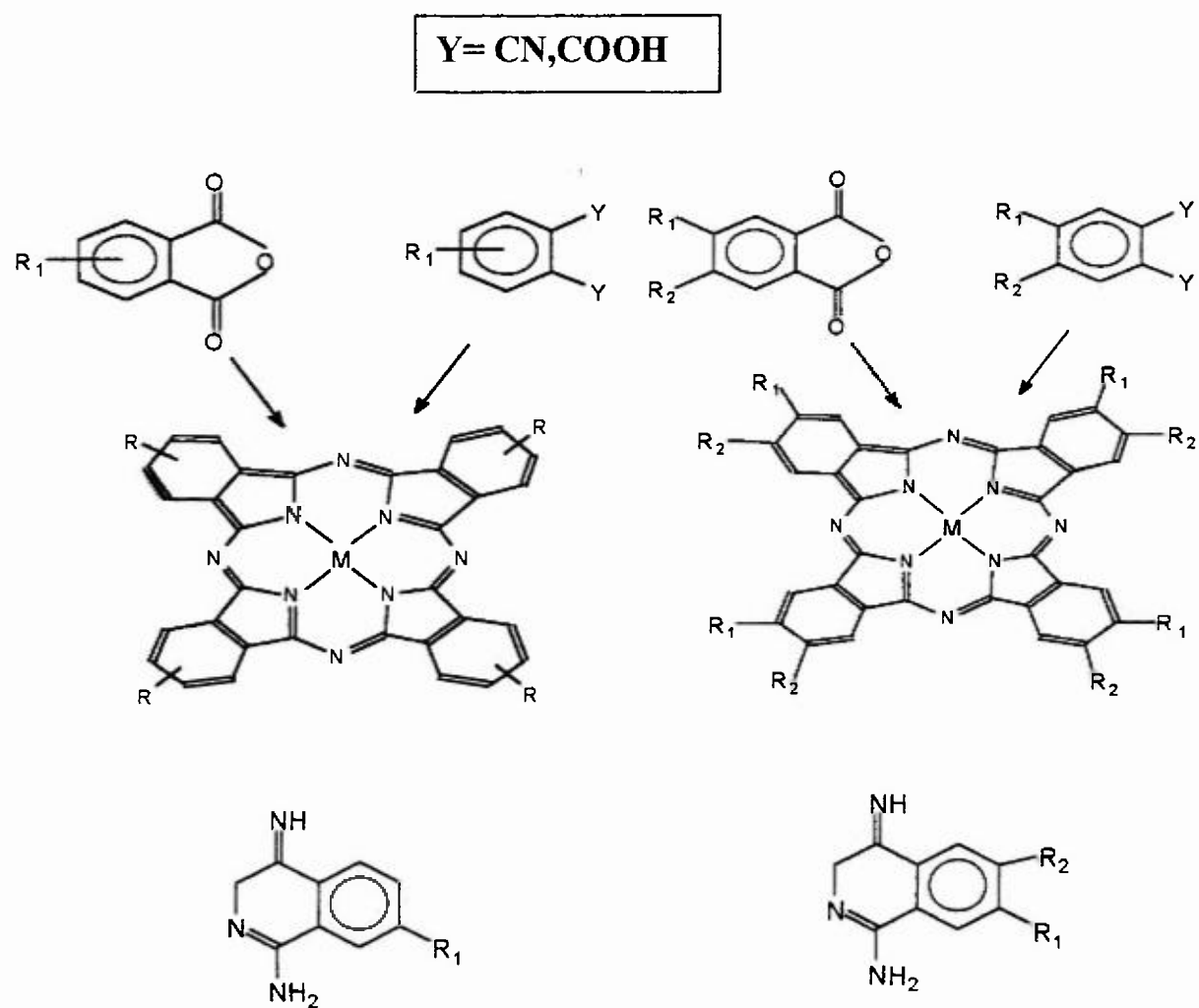


Fig. 2. Síntesis de Metalotalocianina por

A - Método del Nitrilo, B - Método del Anhídrido, C - Método del Ácido, y
D - Método de la Diminoisindolina

El método de la subtalocianina es preferido sobre el estadístico, por las siguientes razones

- Se obtienen relativamente buenos rendimientos, del 8 al 20%
- La purificación se lleva a cabo adecuadamente por cromatografía de columna, y
- Lo más importante es la selectividad; por consiguiente sólo un compuesto de talocianina es obtenido Sin embargo, algunos autores han reportado que la reacción de alargamiento del anillo de subtalocianina, es una reacción de múltiples pasos no selectiva, lo cual da como resultado una mezcla de todos los productos estadísticamente posibles que se pueden formar

En las síntesis de talocianinas tetrasustituídas simétricas mediante los métodos de condensación (ácido, anhídrido y nitrilo) no se obtiene un único compuesto de talocianina, sino una mezcla de isómeros En la Fig 4, mostramos la formación de los cuatros posibles isómeros, que constituye un proceso estadístico explicable en términos sencillos de probabilidad de las combinaciones

Estos isómeros a través de la Resonancia Magnética Nuclear, se han identificado como 2,9,16,23-, 2,10,16,24-, 2,9,17,24-, y 2,9,16,24-, en una proporción de 1 1 2 4, respectivamente (10)

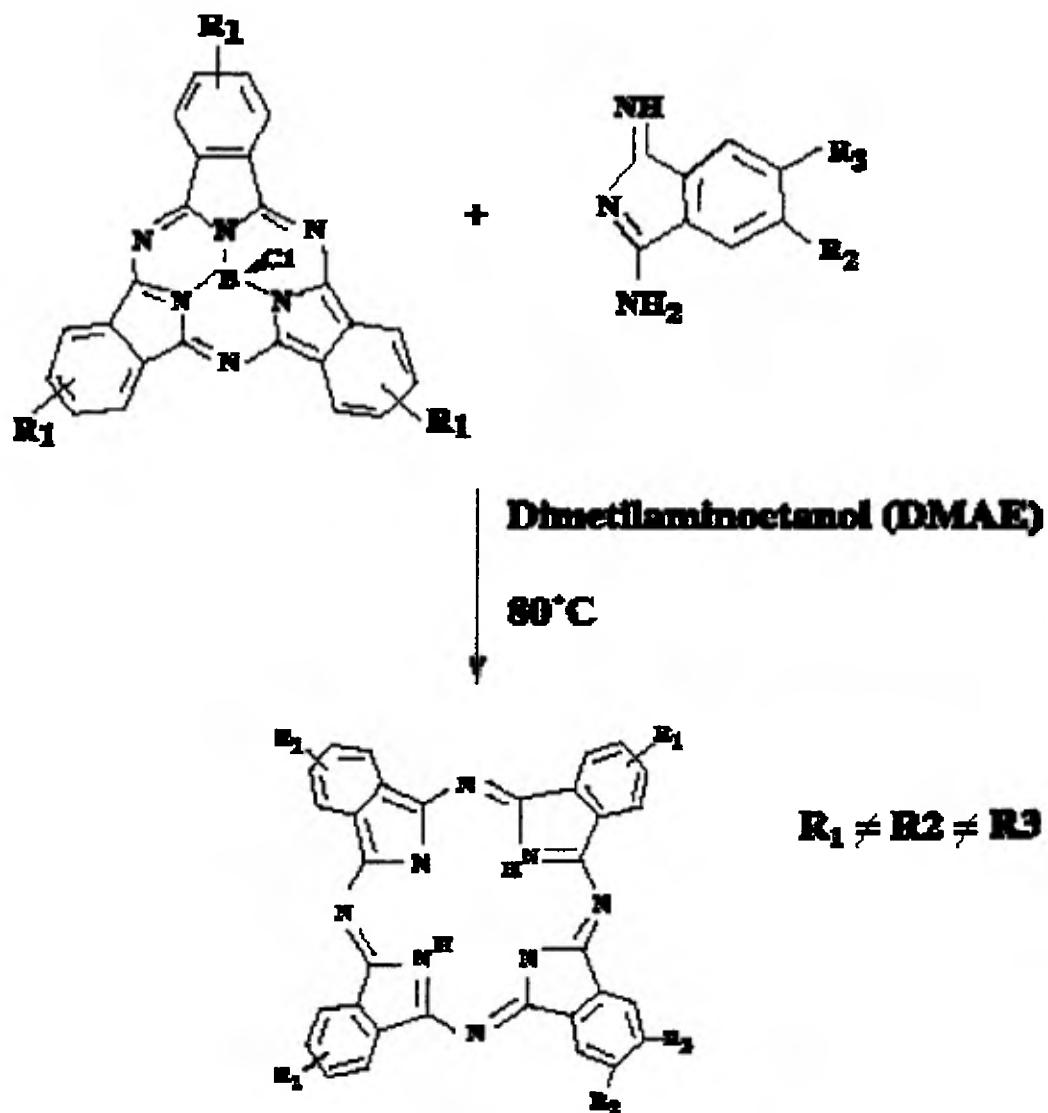


Fig 3 Síntesis de una talocianina asimétrica por el Método de Alargamiento del anillo de subtalocianina

1 2 2 Talocianinas Polinucleares Otro tipo importante de talocianinas, son las talocianinas diméricas o binucleares (15) Una ruta directa de síntesis de

talocianinas binucleares, podría ser la condensación de un bistalonitrilo o sus derivados de isoindolina con un simple talonitrilo o isoindolina en solución (16)

Ciertas talocianinas multinucleares que presentan conformaciones extendidas pueden ser purificadas mediante la cromatografía de gel, mientras que ciertas talocianinas binucleares que adquieren conformaciones cofaciales no pueden ser purificadas por este método

1 2 3 Talocianinas Poliméricas El último punto a tratar sobre síntesis de talocianinas es referente a las talocianinas como polímeros (17) Esto constituye un mundo fascinante y espectacular dentro de la Química Sintética de las talocianinas, ya que nos permite diseñar y planificar nuestras rutas de síntesis de acuerdo a los fines o aplicaciones que tengamos en mente

Las metalotalocianinas pueden formar parte de un polímero de muchas diversas maneras. Éstas, las podemos resumir en

- El ligando de la metalotalocianina es parte de un fragmento o cadena polimérica (18). Los polímeros resultantes son insolubles en una gran cantidad de solventes, presentan alta estabilidad térmica (3-6); y buena actividad electroquímica y catalítica.
- El átomo metálico de una metalotalocianina es parte de una cadena polimérica. La unión de las metalotalocianinas da como resultado una alta conductividad eléctrica de los polímeros. Esto se relaciona con la

interacción entre unidades de metalotolocianninas, formando un metal molecular unidimensional (19)

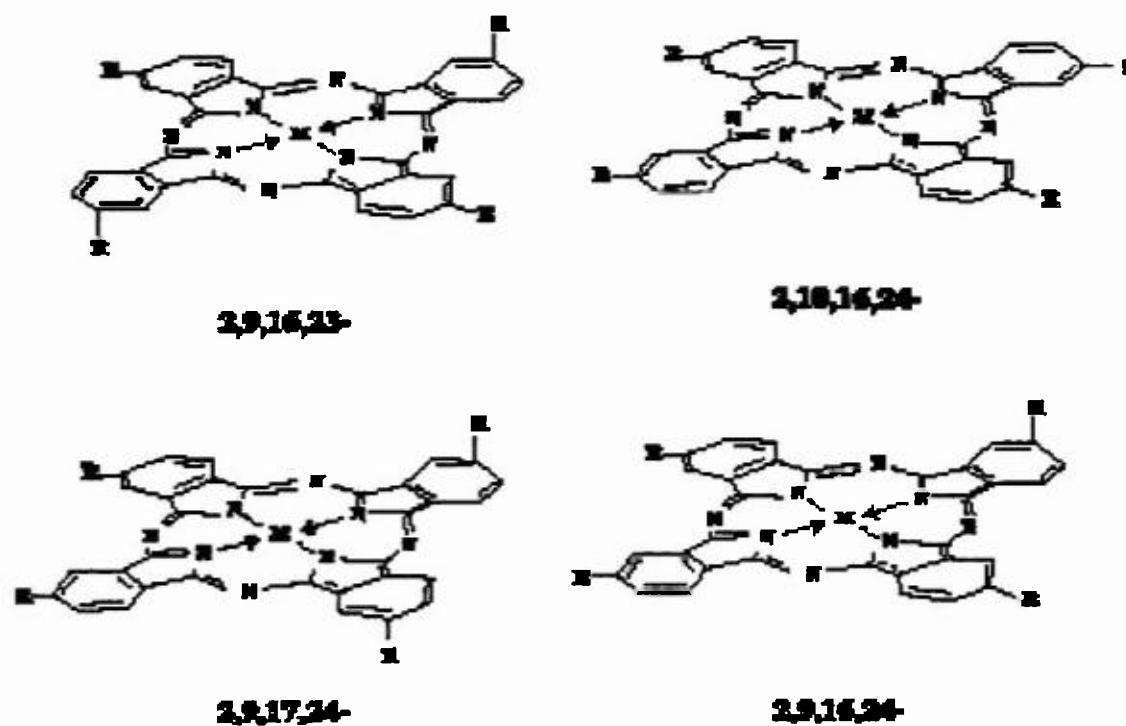


Fig 4 Los isómeros posicionales de metalotolocianninas sustituidas periféricamente, que se forman por el Método de síntesis de condensación

- Las metalotolocianninas enlazadas covalentemente a través del ligando a una cadena polimérica (20) El enlace a polímeros lineales da como resultado polímeros solubles, que tienen aplicaciones en reacciones de transferencia fotoelectrónica y electrónica

- ❑ La incorporación física de una metalotalocianina dentro de la matriz de un polímero orgánico o inorgánico (21) Estos materiales tienen aplicaciones como catalizadores y cubiertas electródicas activas
- ❑ Por último, las metalotalocianinas pueden ser electroquímicamente polimerizadas a través de sus sustituyentes periféricos, en la cual las películas poliméricas pueden ser depositadas sobre la superficie de electrodos de grafito, dirigiendo a electrodos químicamente modificados (22) Estos electrodos se utilizan como electrocatalizadores en la determinación de contaminantes y de otras sustancias en general

Diversos trabajos (23-25) han dedicado esfuerzos, para determinar si la forma en que está unido el grupo responsable de la electropolimerización (amino, pirrol) al ligando de porfirinato, influye en el grado y eficiencia de la electropolimerización. Los resultados de dichas investigaciones revelan que una unión directa no es lo más adecuado. Estos grupos deben ir unidos a través de cadenas flexibles, lo cual reduce el impedimento estérico y los efectos mesoméricos que limitan la eficiencia de la polimerización electroquímica del monómero en cuestión.

1.3. Espectros Electrónicos: De acuerdo a la Teoría de Simetría, las metalotalocianinas no sustituidas pertenecen al grupo puntual D_{4h} . Cuando las

metalotalocianinas están sustituidas periféricamente, esta simetría se ve disminuida a los siguientes grupos puntuales. D_{2h} , C_{2h} , C_{2v} , y C_4 , de acuerdo al isómero posicional

Un esquema de los niveles de energía y de las diferentes transiciones electrónicas de las talocianinas metálicas, se da en la Fig 5. De acuerdo, a este esquema, se dan dos tipos de transiciones: las transiciones de un orbital p_i a un orbital p_i antienlazante, y las transiciones de transferencia de carga, que pueden darse del metal al ligando de talocianinato, o de éste al metal (10)

Según las investigaciones más recientes sobre cálculos de la estructura electrónica de las metalotalocianinas, tenemos que considerar el carácter de covalencia, en la cual las eigen- funciones moleculares son una combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO)

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_j A_j \psi_j(\vec{r}) + C_j \phi$$

En la formación de los orbitales moleculares HOMO y LUMO, que son los responsables de las transiciones electrónicas, hay que considerar las contribuciones de orbitales de los diferentes átomos del ligando de talocianinato y del ión metálico (34)

En relación a las transiciones de un orbital p_i a un p_i antienlazante, éstas pueden ser

- La Banda Q, que generalmente la observamos en el rango de longitudes de onda de 710 - 650 nm, una banda intensa, con una absorptividad molar en el orden de 10^5 , la transición tiene lugar así. $a_{1u} \rightarrow e_g$

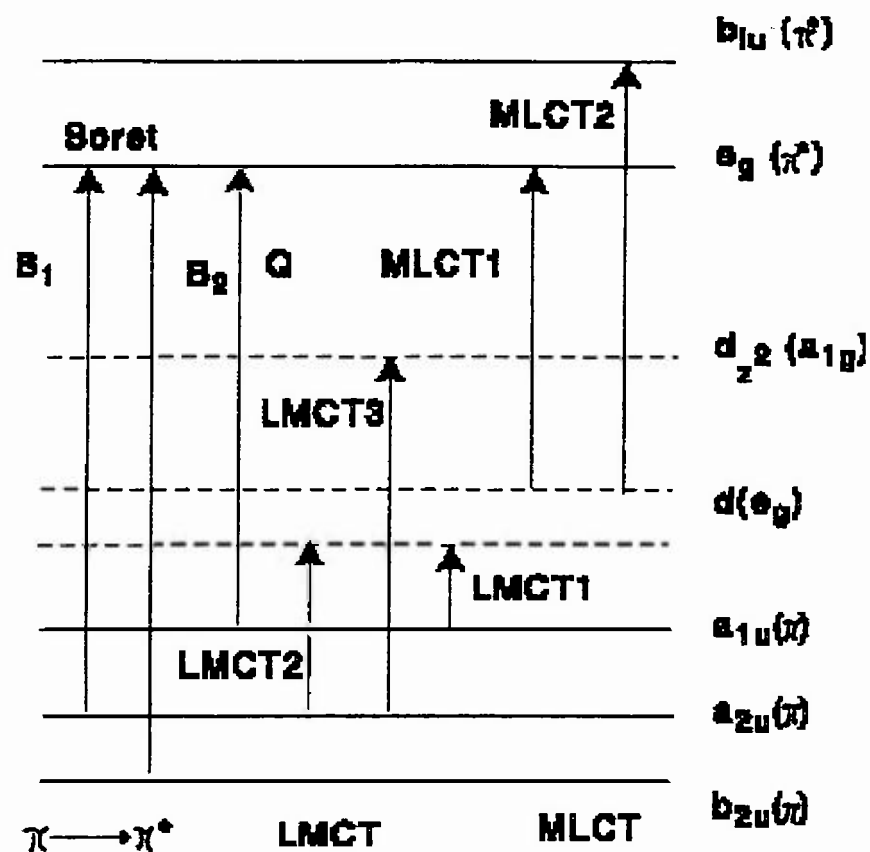


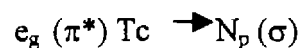
Fig 5 Esquema de los niveles de energía de la metalotocianina y las distintas transiciones que tienen lugar, o sea, las Bandas Q, Soret y las de transferencia de carga, ya sea del metal al ligando de talocianinato (MLCT) y de éste al metal (LMCT) (10)

Usualmente, va acompañada de una o dos bandas vibracionales, de intensidad mucho menor (26)

- La Banda Soret, la cual se da en el rango de 360 - 330 nm. La transición electrónica tiene lugar involucrando los siguientes orbitales. $a_{2u} \rightarrow e_g$

Esta banda tiene una absorptividad molar menor que la Banda Q, alrededor de 10^4 , ensanchada tal vez por el solapamiento de transiciones electrónicas del

anillo de talocianina a los nitrógenos azaporfirínicos, que podemos representar así:



- Otras bandas, son la denominada N, que se observa aproximadamente a los 270 nm, con absorptividad molar en el orden de 10^5 , y la transición es la siguiente $a_{2u} (\pi) \rightarrow e_g (\pi^*)$.

Y la banda L, que se observa alrededor de los 240 nm. También, tiene una absorptividad molar en el orden de 10^5 . La transición tiene lugar así



La asignación de estas bandas principales, correspondientes a transiciones electrónicas del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, han sido confirmadas por cálculos de orbitales moleculares. Para los metales de transición de la primera fila, con orbitales d_{xz} y d_{yz} vacantes, una banda de transferencia ligando al metal es observada en el rango de 500 - 380 nm. Una banda de transferencia de carga metal al ligando más débil, ocurre también en esta región (27).

Esta riqueza en bandas electrónicas que presentan las metalotalocianinas sirven de base para la utilización de técnicas espectroscópicas para la identificación de las metalotalocianinas sintetizadas.

La Espectrofotometría Ultravioleta - Visible (UV - Vis), es una de las técnicas. Un análisis espectroscópico visible de las metalotalocianinas (26),

nos lleva a considerar una absorción $\pi \rightarrow \pi^*$ estrecha, debida a la metalotalocianina en su estado monomérico, ésta se da en el rango de 700 - 650 nm , esta banda se solapa con otra absorción $\pi \rightarrow \pi^*$ ancha, debida a la metalotalocianina en forma agregada, la cual tiene un máximo de absorción parcialmente resuelto a una longitud de onda más corta, o sea, a una energía mayor

La agregación en las metalotalocianinas se da tanto en agua como en disolventes orgánicos. Esta depende de una serie de factores, como

- El pH de la solución en la que se realizan las observaciones espectrofotométricas correspondientes
- La fuerza iónica de la solución, que está determinada por la cantidad de electrólito en solución
- La temperatura y la carga neta sobre la unidad $M(II)Tc$

El grado de agregación o asociación molecular en las metalotalocianinas depende del ión metálico coordinado al ligando de talocianinato (26)

1.4. Espectros Infrarrojos:

La Espectroscopía Infrarroja (IR) constituye una técnica de gran ayuda en la identificación de los compuestos de talocianina. En vista del tamaño grande y complejidad del ligando de talocianinato, se han llevado muchas investigaciones destinadas al asignamiento en detalle de las bandas de los espectros infrarrojos de talocianinas y de sus derivados metálicos

Las bandas en el Infrarrojo Cercano, comprendidas en la región 2000 - 850 nm podrían ser atribuidas a transiciones de transferencia de carga, $a_{1u}(\pi) \rightarrow e_g(d_{xz}, d_{yz})$; o del tipo $n(\text{aza}) \rightarrow \pi^*(\text{Tc})$, excepto para una banda cerca de 1660 nm [sobretono $\nu(\text{C-H})$] La dependencia de estas bandas del metal, sugiere la existencia de interacciones intramoleculares metal $\rightarrow \text{N}(\text{aza})$

Las bandas pertenecientes a las vibraciones del esqueleto de talocianina, generalmente, aparecen en la región comprendida de 1200 - 750 cm^{-1} , las cuales varían muy poco de acuerdo al metal central de la talocianina

En las talocianinas metálicas no sustituidas, como en el caso de la Co (II) Tc, las bandas de absorción infrarrojas debidas a vibraciones del modo E_u , son observadas alrededor de 645, 575 y 515 cm^{-1} Estas bandas se desplazan a frecuencias más bajas y se desdoblán en dos, en el caso de la talocianina no metálica

En el Infrarrojo Lejano, se presentan tres bandas que son independientes del metal, por ejemplo, la vibración fuera del plano, alrededor de 340 cm^{-1} , la debida al modo de vibración E_u , alrededor de 300 cm^{-1} , y la vibración metal -ligando, alrededor de 150 - 200 cm^{-1} (27)

1.5 Actividad Redox:

La Química Redox de las metalotrocianinas constituye uno de los aspectos más interesantes de estos compuestos. Se han hecho una gran cantidad de investigaciones sistemáticas, con miras a dilucidar los aspectos electroquímicos más relevantes de las metalotrocianinas (7). Las propiedades redox determinan en gran medida, la aplicabilidad de estos compuestos como electrocatalizadores en muchos procesos de determinación analítica de sustancias.

Del diagrama de la Fig.5, podemos intuir que el centro redox puede ser el metal o el sistema π macrocíclico. Usualmente el anillo de trocianina puede sufrir dos oxidaciones sucesivas, dirigiendo a las siguientes entidades $Tc (+1)$ y $Tc (0)$, ya que se considera que el anillo de trocianina en su estado de oxidación común lleva dos cargas negativas, $Tc (-2)$. Pero, también puede llevar a cabo reducciones, las cuales se han determinado que son cuatro, dirigiendo a $Tc (-3)$, $Tc (-4)$, $Tc (-5)$, y $Tc (-6)$. Los procesos de reducción son por lo general reversibles, no obstante, los de oxidación son irreversibles.

Para las trocianinas de los metales de transición, podemos hacer la siguiente clasificación:

- Cuando se trata de un ión metálico de transición que no tiene orbitales d entre los orbitales $1a_{1u}$ (HOMO) y $1e_g$ (LUMO) del anillo de trocianina, su química redox será semejante a la de las trocianinas de los metales del grupo principal; en la cual sólo se observan procesos redox centrados en el anillo de trocianina. También, se ha concluido, que cuando el tamaño del metal excede

significativamente la cavidad del anillo de talocianina, influye en el valor medio encontrado entre los potenciales de la primera oxidación y reducción del anillo

- Cuando el metal de transición posee niveles d que están dentro del intervalo HOMO -LUMO del anillo de talocianina, estas metalotalocianinas presentan una electroquímica rica y variada, ya que se suman los procesos centrados en el ión metálico, los cuales se dan a potenciales próximos a los del anillo de talocianina.

Mientras el disolvente, en el cual se llevan a cabo las mediciones electroquímicas, afecta muy poco los procesos redox en el anillo de talocianina; los disolventes donadores afectan marcadamente los procesos redox del metal, estabilizando el estado de oxidación más alto del metal, sobre todo en aquéllos de spín bajo d^6/d^7 y d^7/d^8 , como por ejemplo, el cobalto y el hierro

1.6. Actividad Catalítica:

Las metalotalocianinas pueden ser utilizadas como electrocatalizadores en una gran variedad de reacciones electroquímicas. A través de intensos estudios, se ha encontrado que la actividad electrocatalítica, está determinada por parámetros, tales como los potenciales redox de metal y la estructura electrónica de la metalotalocianina, de ahí que es de importancia llevar a cabo estudios espectroscópicos y electroquímicos. Mediante estos estudios se determina

indirectamente la habilidad del metal a interactuar con un ligando extraplanar, que en el caso de electrocatálisis sería el sustrato o la molécula reaccionante (36)

El principio del proceso catalítico consiste en la generación electroquímica de una forma de valencia baja de la metalotalocianina, la cual convierte el sustrato en el producto deseado, mientras que se regenera la metalotalocianina de partida, reiniciándose así un nuevo ciclo catalítico. Aunque las metalotalocianinas de valencia baja podrían ser generadas por una transferencia electrónica de esfera externa simple del electrodo, ellas integran transitoriamente al sustrato en su esfera de coordinación. Estos procesos catalíticos químicos, envolviendo una coordinación axial de la molécula de sustrato, son más eficientes en términos de velocidad y selectividad (37)

PARTE EXPERIMENTAL

2.1 METODOLOGÍA UTILIZADA

En este capítulo hago una descripción de los reactivos y materiales empleados en los procesos de síntesis y en las técnicas de caracterización. Además, detallo los procedimientos seguidos en la aplicación de las técnicas de Espectrofotometría Ultravioleta-Visible, Espectroscopía Infrarroja, en Voltametría cíclica y diferencial con electrodos de carbono convencionales para la caracterización electroquímica de los procesos redox y en las Pruebas de Catálisis a partir del empleo de pastas de carbono preparadas con proporciones variables de metalotalocianina. Finalmente, se describe en detalle la metodología de cada tipo de procedimiento de síntesis y purificación seguido para la preparación de metalotalocianinas.

2.1.1 Reactivos y Materiales

Las síntesis se llevaron a cabo con reactivos de grado analítico, a excepción del nitrobenzeno que fue de grado sintético. La cristalería utilizada fue de grado Pyrex, la cual antes de su uso era sometida a una limpieza cuidadosa y profunda con mezcla sulfocrómica para minimizar cualquier tipo de contaminación cruzada.

El recipiente básico utilizado para la síntesis de metalotalocianina por condensación directa consistió en un balón de tres bocas esmeriladas, en el cual en una

boca se colocaba un condensador, en otra un termómetro y por la tercera se añadían los reactivos para ser tapada luego

Para la síntesis por reducción de las tetraaminotalocianinas se utilizó un vaso químico de 600 ml, al cual se le incorporaba un agitador magnético y se cubría con un vidrio reloj.

Para la síntesis por derivatización de las tetrapirroltalocianinas se empleó un balón de una boca, en la cual se colocaba un condensador para llevar a cabo el reflujo.

Listado de Reactivos y Materiales

Para las Síntesis

- Sales de sulfato de Co (II), Fe (II), Ni (II), Cu (II) y Zn (II)
- Sales de cloruro de Pd (II) y acetato de Mn (II)
- Ácido y Anhídrido ftálico, Ácido 4-nitroftálico y 4-aminoftalonitrilo
- Cloruro y molibdato de amonio
- Nitrobenzeno
- Cloruro de estaño (II) e hidróxido de amonio
- 2,5 dimetoxitetrahydrofurano
- Ácido acético glacial

Espectrofotometría UV-Vis

- Celdas de cuarzo
- Py, DMF y DMSO previamente destilados

Espectroscopía IR

- KBr calidad infrarroja
- Portacelda de acero

Para los Procesos de

Purificación

- Ácido Clorhídrico 1 N
- Hidróxido de Sodio 1 N
- Ácido sulfúrico 30 N
- Etanol
- n -hexano

Voltametría Cíclica y

Diferencial

- Perclorato de tetrabutilamonio como electrólito soporte
- Electrodo de referencia Ag/AgCl 3 NaCl M
- Electrodo de trabajo de carbono vidriado de 1 mm de diámetro
- Electrodo auxiliar de Pt
- Electrodo de trabajo de pasta de carbono
- Disolventes utilizados Piridina, N, N-dimetilformamida y dimetilsulfóxido
- Tamiz molecular
- Microceldas
- NaH₂PO₄ , Na₂HPO₄ , Na₃PO₄
- NaClO₄

2.1.2 Procedimiento de Espectrofotometría Ultravioleta-Visible (UV-Vis):

Para tomar los espectros UV-Vis de las metalotalocianinas sintetizadas se utilizó un espectrómetro UV/Vis Lambda 2S de doble haz de Perkin Elmer, al cual iba conectado en interfase a una impresora, que registraba en tiempo real los espectros UV-Vis

El procedimiento que se siguió para la toma de los espectros UV-Vis, fue el siguiente: Aproximadamente 0.2-0.6 mg de la metalotalocianina en cuestión se disolvió en 5 ml del solvente correspondiente (Py, DMSO, DMF y Tolueno), y luego se realizaban las diluciones pertinentes, para obtener una concentración en el orden de 10^{-5} M.

Antes de tomar los espectros UV-Vis de las metalotalocianinas, se tomaba un blanco, con el solvente en estudio para calibrar el aparato. Se utilizaron celdas de cuarzo ultravioletas de 1 cm de espesor para tomar los espectros.

Entre los parámetros que se ajustaban para tomar los espectros, están:

- Modo de ordenada: Abs
- Longitud de onda máxima: 900 nm
- Longitud de onda mínima: 300 nm
- Velocidad de barrido: 120 nm/min
- Suavizado: 2 nm
- Lámpara: UV-Vis
- Corrección de Línea de Base: Sí
- Ciclos: 1

- Tiempo de ciclo 5 min
- Gráfica de curva: Sí
- Absorbancia máxima. Dependía de la concentración de la solución de metalotalocianina.
- Absorbancia mínima 0
- Escala 50 0 nm/cm
- Impresión de datos. Sí
- Umbral de ruido 0 001 Abs

2.1.3 Procedimiento de Espectroscopía Infrarroja (IR):

Esta se realizó en un Espectrofotómetro Infrarrojo “Spectrum FTIR” 1000 Serie 47-147 de Perkin Elmer

Para la preparación de las muestras de talocianinas, aproximadamente 0.5 mg del compuesto de metalotalocianina se mezcló con 55 mg de bromuro de potasio (KBr) calidad infrarroja en un mortero de ágata, y luego se procedió a la preparación de las pastillas mediante una prensa. Luego, las pastillas se colocaron en el portapastillas para tomar los espectros IR, los cuales eran registrados en un ordenador conectado en interfase con el Espectrofotómetro IR.

2.1.4 Procedimiento de Voltametría Cíclica y Diferencial:

La respuesta electroquímica de las metalotalocianinas para identificar sus acoplamiento redox fue registrada mediante Voltametría Cíclica y Voltametría de Pulsos Diferenciales.

Se utilizó una celda de tres electrodos: un electrodo de carbono vítreo (electrodo de trabajo), un electrodo de referencia de Ag/AgCl en 3 M NaCl y un contraelectrodo de platino. Estos electrodos iban conectados a un potenciostato (CYSY-2R), el cual era monitoreado a través de un ordenador con un Sistema Electroanalítico Modelo CS-1090/CS-1087.

El electrólito soporte que se utilizó fue el perclorato de tetrabutilamonio. Los disolventes que se emplearon fueron Piridina, dimetilsulfóxido y N,N-dimetilformamida, los cuales fueron secados por tamiz molecular.

El electrodo de carbono vítreo se sometió a un pulido antes de su uso.

Se burbujeaba nitrógeno para eliminar la interferencia de oxígeno en los barridos catódicos.

2.1.5 Procedimiento de Pruebas de Catálisis:

La actividad electrocatalítica de las metalotiocianinas se evaluó mediante catálisis heterogénea, con el uso de electrodos de pasta de carbono. Estos electrodos fueron preparados mediante la adición de un % del derivado de talocianina a una pasta compuesta por 60% de carbón activo y 40% de parafina líquida como agente aglutinante. La respuesta electroquímica del sustrato en cuestión era examinada en un rango de voltaje a un cierto valor de pH.

2.1.6 Procedimientos de Síntesis:

A. Síntesis de las Talocianinas No Sustituídas:

A.1. Método del Ácido: El ácido ftálico (8 0 mmol), la sal del metal correspondiente (2 0 mmol), la urea en exceso (aprox 20 mmol), y el cloruro y molibdato de amonio (10% de 2 0 mmol), o sea en cantidades catalíticas, se pulverizaron y mezclaron en un mortero hasta obtener una mezcla sólida homogénea. Luego, esta mezcla se adicionó a un balón de tres bocas y se le agregó 50 ml de nitrobenceno. La suspensión resultante se reflujo a 185 °C por cinco horas. El producto resultante se recogió por filtración.

La síntesis de estas talocianinas también se realizó en seco, sin necesidad de utilizar nitrobenceno.

A.2. Método del Anhídrido: El mismo procedimiento anterior, pero se utilizó el anhídrido ftálico en lugar del ácido ftálico. Se llevó a cabo tanto en nitrobenceno como en seco.

B. Síntesis de las Tetranitrotalocianinas:

B.1 Método del Ácido: el ácido 4-nitroftálico (8 mmol), la sal del metal correspondiente (2 0 mmol), la urea en exceso (aprox. 20 mmol), y el cloruro y molibdato de amonio en cantidades catalíticas (10% de 2 0 mmol) se pulverizaron y mezclaron en un mortero hasta obtener una mezcla homogénea. Luego, esta mezcla se adicionó a un balón de tres bocas y se le agregó 50 ml de nitrobenceno. La suspensión resultante se reflujo a 185 °C por 5 horas. El

producto resultante se recogió por filtración. La síntesis se llevó a cabo en seco, sin nitrobenzeno.

C. Síntesis de las Tetraaminotalocianinas Metálicas:

C.1. Método de Reducción: Aproximadamente 0.4 g de la tetranitrotalocianina del metal correspondiente fueron suspendidas en 50 ml de etanol. Una solución de 4 g (18 mmol) de cloruro de estaño en 20 ml de HCl concentrado fue añadida gota a gota a la suspensión con agitación constante a temperatura ambiente. La mezcla se mantuvo en agitación por 20 horas. Después de ese tiempo, ésta fue añadida a 300 ml de agua, neutralizada con NH_4OH y centrifugada. El producto se recogió por filtración.

C.2. Método del Nitrilo: El 4-aminotalonitrilo (8.0 mmol), la sal del metal correspondiente (2.0 mmol), el cloruro de amonio (4.0 mmol), el molibdato de amonio (0.02 mol), y la urea en exceso (20 mmol) se mezclaron en un mortero hasta obtener una mezcla homogénea. Esta se adicionó a un balón de tres bocas, y se mantuvo por cinco horas a $185\text{ }^\circ\text{C}$.

D. Síntesis de las Tetrapirroltalocianinas:

25 ml de ácido acético glacial fueron añadidos a una mezcla de 15.1 mmol de 2,5-dimetoxitetrahydrofurano y 3.30 mmol de la tetraaminotalocianina del metal correspondiente. La solución resultante se reflujo con agitación por 1.5 horas. Después la mezcla fue enfriada a temperatura ambiente, y el producto se recogió por filtración.

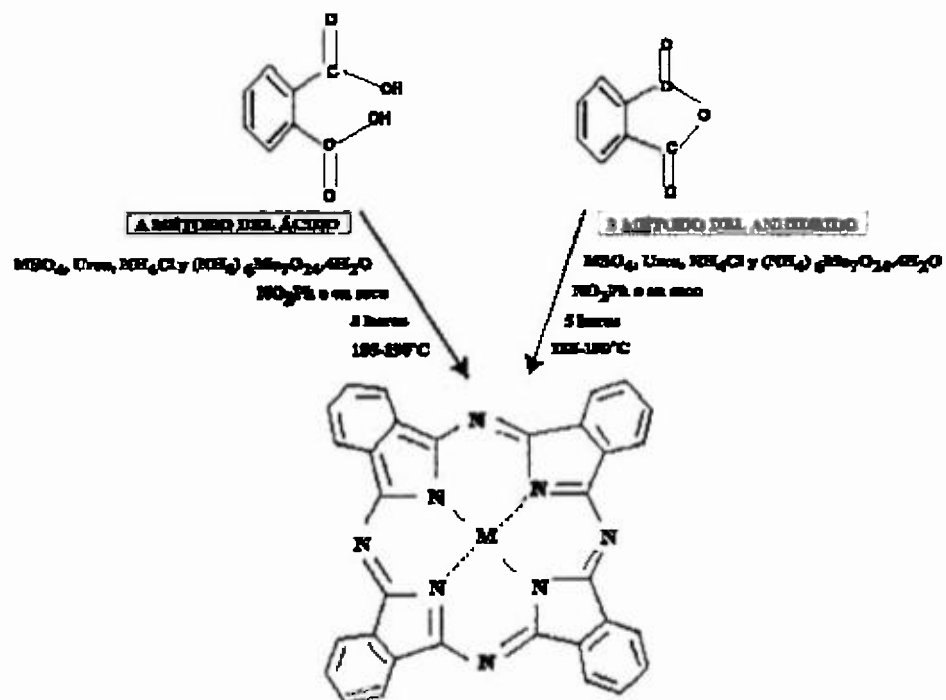


Fig 6 Síntesis de metalotetrocianinas no sustituidas por los Métodos del Ácido y del Anhidrido

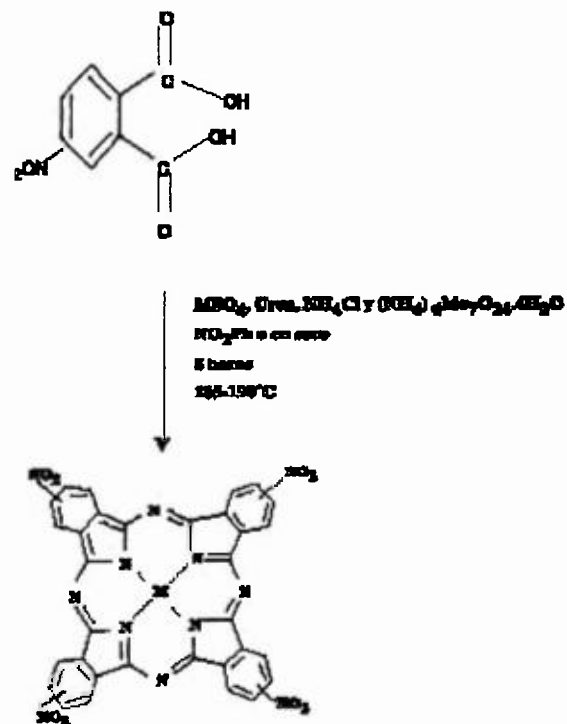


Fig 7 Síntesis de las tetranitrotetrocianinas metálicas por el Método del Ácido

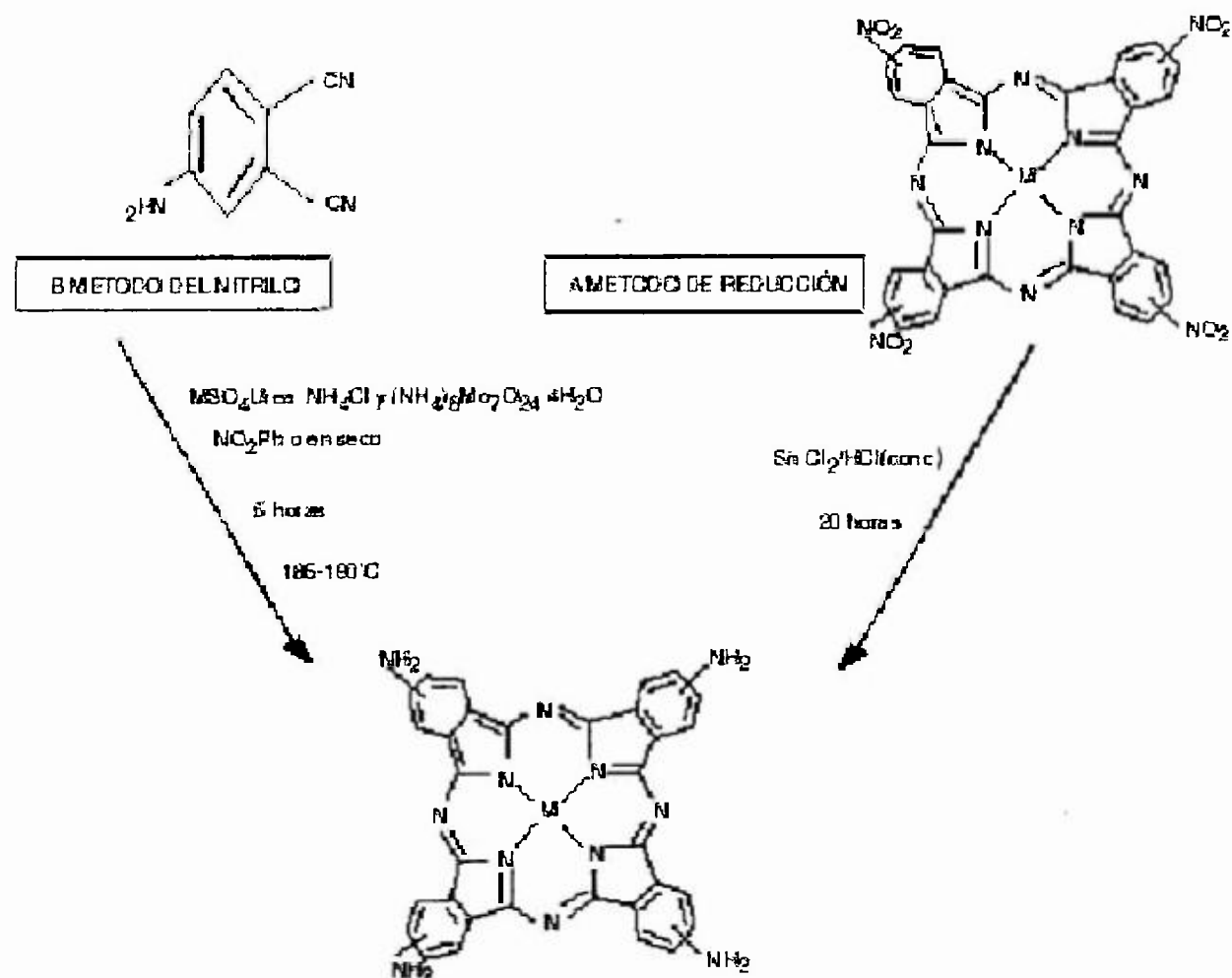


Fig 8 Síntesis de las tetraaminotolocianinas metálicas por A) reducción de las correspondientes tetranitrotolocianinas metálicas y B) Método del Nitrilo

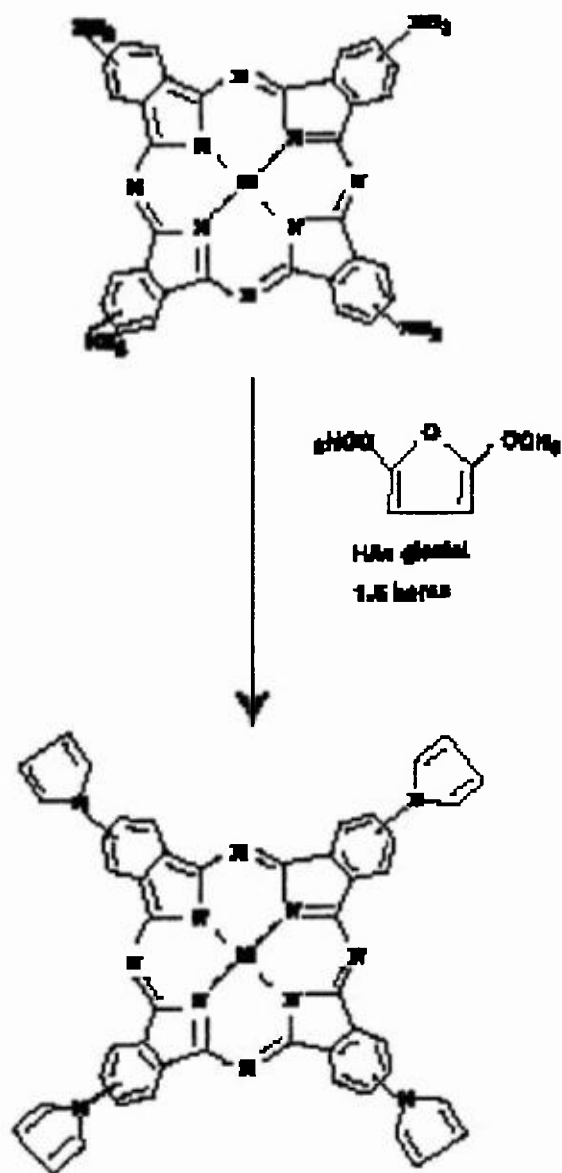


Fig 9 Síntesis de las tetrapirroltalocianinas metálicas a partir de las correspondientes tetraaminotalocianinas metálicas

2.1.7 Procedimientos de Purificación

A. Metalotalocianinas no sustituidas y las Tetranitrotalocianinas sustituidas:

Este grupo de talocianinas fueron purificadas por medio de lavados a ebullición con HCl 1 N e NaOH 1 N. Mediante estos lavados se extraen los residuos que no han reaccionado, y se llevan a cabo a ebullición para asegurar que los residuos que hayan quedado ocluidos, sean eliminados totalmente. Los lavados se hacen tanto en medio ácido como básico, para eliminar impurezas que son solubles tanto en medio ácido como básico. Luego, el producto fue repetidamente lavado con agua hasta que quedara totalmente neutralizado. Finalmente, el sólido se enjuagó con metanol y se secó al vacío por cinco horas a 60 °C.

B. Tetraaminotalocianinas Metálicas:

Las tetraaminotalocianinas metálicas sintetizadas por el Método de "Reducción" fueron purificadas a través de lavados con una solución de NaOH al 5% con agitación. Con este lavado se extrae el cloruro de estaño, el cual fue el agente reductor. Luego, el producto se lavó con abundante agua para neutralizar. Finalmente, el sólido fue enjuagado con metanol y secado al vacío a 60 °C por cinco horas.

Las tetraaminotalocianinas metálicas sintetizadas por el Método del "Nitrilo" en seco fueron purificadas por disolución en ácido sulfúrico 30 N en frío, luego, las tetraaminotalocianinas fueron reprecipitadas por dilución con agua en frío.

El producto fue repetidamente lavado con agua hasta que quedara libre de ácido sulfúrico. Luego, el sólido se lavó con metanol y se secó sobre sílica gel. La purificación fue monitoreada por espectrofotometría UV-Vis en dimetilsulfóxido.

C. Las Tetrapirroltalocianinas Metálicas:

Este grupo de talocianinas fueron purificadas por medio de lavados con hexano y metanol para extraer el ácido acético glacial y los residuos del 2,5-dimetoxitetrahydrofurano. Finalmente, el sólido fue secado al vacío a 60 °C por cinco horas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se reportan los resultados más relevantes obtenidos, los mismos se presentan a través de tablas y figuras, para una rápida y fácil visualización. El primer punto a discusión es el análisis de la Tabla de Rendimiento de las metalotalocianinas sintetizadas. Posteriormente, se discuten los datos obtenidos mediante las técnicas de caracterización utilizadas en la identificación de las metalotalocianinas, Espectrofotometría UV-Vis, Espectroscopía IR, Voltametría Cíclica y de Pulsos Diferenciales y Análisis Elemental. Finalmente, se discuten los resultados de catálisis, centrados en la respuesta positiva de la tetranitrotalocianina de Co (II), todavía no reportada en la literatura.

En este trabajo de investigación se ha logrado un estudio de talocianinas con metales de transición, principalmente de la primera fila (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn), y uno de la segunda fila (Pd), con sustituyentes periféricos de distinta naturaleza electrónica (nitro, amino, carboxilo, y pirrol). Esto ha permitido obtener conclusiones sobre los factores que afectan la reactividad de las metalotalocianinas.

Se sintetizaron tres compuestos de talocianina nuevos: las tetrapirrotalocianinas de Co (II), Fe (II), y Zn (II). Y también, se demostró por primera vez la síntesis directa de las tetraaminotalocianinas metálicas a través del Método de condensación directa con el 4-aminofalocitrilo.

TABLA N°1
Porcentajes de Rendimiento de las Metalotolocianinas Sintetizadas

Sal Empleada	M (II)	M (II) Tc				M (II) Tc (NO ₂) ₂		M(II) Tc (NH ₂) ₂ ^d		M(II) Tc(Pr) ₂ ^e
		Método del Acido ^b		Método del Anhídrido		Método del Acido		Metodo de Reduccion % de Rendimiento ^c	Metodo del Nitrito % de Rendimiento ^f	% de Rendimiento
		Seco	Nitrobenceno	Seco	Nitrobenceno	Seco ^c	Nitrobenceno			
CoSO ₄	Co	—	28.5	45.0	35.3	63.0	59.3	51.8	65.0	88.0
FeSO ₄ ·7H ₂ O	Fe	25.0	6.8	35.0	—	47.0	45.2	50.3	60.0	89.6
(CH ₃ COO) ₂ Mn·4H ₂ O	Mn	—	27.0	30.3	—	35.2	31.8	16.0	—	—
PdCl ₂	Pd	—	69.4	—	—	—	71.1	—	—	—
NiSO ₄ ·6H ₂ O	Ni	—	35.7	—	—	—	74.9	62.2	—	—
CuSO ₄	Cu	—	41.8	—	—	—	62.9	30.0	—	—
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	Zn ^a	—	—	—	—	—	47.0	72.1	—	88.6

a Las tetranitrotolocianinas de Pd (II), Ni (II), Cu (II), y Zn (II) no fueron sintetizadas en seco, ya que en nitrobenceno se obtuvieron rendimientos aceptables

b La tetraaminotolocianina de Pd (II) no fue sintetizada por ninguno de los dos metodos sinteticos

c Los porcentajes de rendimiento de las tetrapirroltolocianinas se calcularon a partir de la cantidad correspondiente de tetranitrotolocianina empleada

d Los porcentajes de rendimiento se obtuvieron a partir de la cantidad de sal metalica empleada

e Los porcentajes de rendimiento de las tetrapirroltolocianinas se calcularon en base a la cantidad de tetraaminotolocianina empleada

2.2.1 Rendimientos de Síntesis.

Las síntesis de talocianinas de metales de transición de la primera fila, Mn (II), Fe (II), Co (II), Ni (II), Cu (II), y Zn (II), y de la segunda fila, Pd (II), se llevaron a través de rutas de síntesis relativamente sencillas

Mediante adecuación de los métodos globales de preparación de talocianinas, las talocianinas no sustituidas de Co (II), Fe (II), y Mn (II) fueron sintetizadas mediante dos métodos: El Método del "Ácido" y del "Anhídrido" Con el Método del "Anhídrido" realizado en seco se logró aumentar los rendimientos con respecto al Método del "Ácido" Los rendimientos fueron 45 0, 35 0, y 30 3% para las talocianinas de Co (II), Fe (II), y Mn (II), respectivamente

El Método del "Ácido" se utilizó también en la preparación de las tetranitrotalocianinas, empleando el ácido 4-nitrotálico como la unidad de condensación para formar el macrociclo de tetranitrotalocianina

En la Tabla N°1 de Rendimiento podemos observar que dentro del grupo de las tetranitrotalocianinas de metales redox, la tetranitrotalocianina de Co (II) presentó el rendimiento más alto, 59 3% Los rendimientos que se obtuvieron para las tetranitrotalocianinas de Fe (II) y Mn (II), fueron 45 2 y 31 8%, respectivamente Estos rendimientos se incrementaron ligeramente, cuando las síntesis se realizaron en seco, sin necesidad de utilizar nitrobenceno Esto resulta conveniente, ya que aunque no se logró aumentar drásticamente los rendimientos, presenta la ventaja de no utilizar nitrobenceno, el cual es un solvente altamente tóxico

Los rendimientos encontrados fueron posibles debido al control minucioso del gradiente de temperatura, que se utilizó para alcanzar la temperatura de 185 °C, sugerida por la literatura.

El gradiente de temperatura óptimo que se logró obtener de las diferentes pruebas, está representado en la Fig. 10

En los primeros 30 min, la tasa de crecimiento de temperatura fue de 0.97 °C/min, en esta fase se observa una decoloración de la masa reaccionante. Luego, la temperatura se mantiene en el rango de 57 - 60 °C por 10 min. Posteriormente, se procede a aumentar la temperatura más rápidamente, a una tasa de 2.07 °C/min. Aproximadamente. En este período se observa la fusión y oscurecimiento de la mezcla de reacción. Hay después un lapso de 10 min, en el cual la temperatura sube ligeramente. Finalmente, la temperatura de 185 °C, es alcanzada a una tasa de crecimiento de 2.5 °C/min aproximadamente, ligeramente mayor que la tasa anterior. La temperatura de 185 °C se mantiene por un tiempo de cinco horas. Cada una de estas etapas constituyen procesos de inducción para la formación del anillo de talocianina.

La diferencia en cuanto a los rendimientos de síntesis al ir de las talocianinas no sustituidas a las sustituidas (nitro, amino, pirrol), podría tener su explicación, en que el sustituyente desempeña un papel crítico en la reacción de condensación.

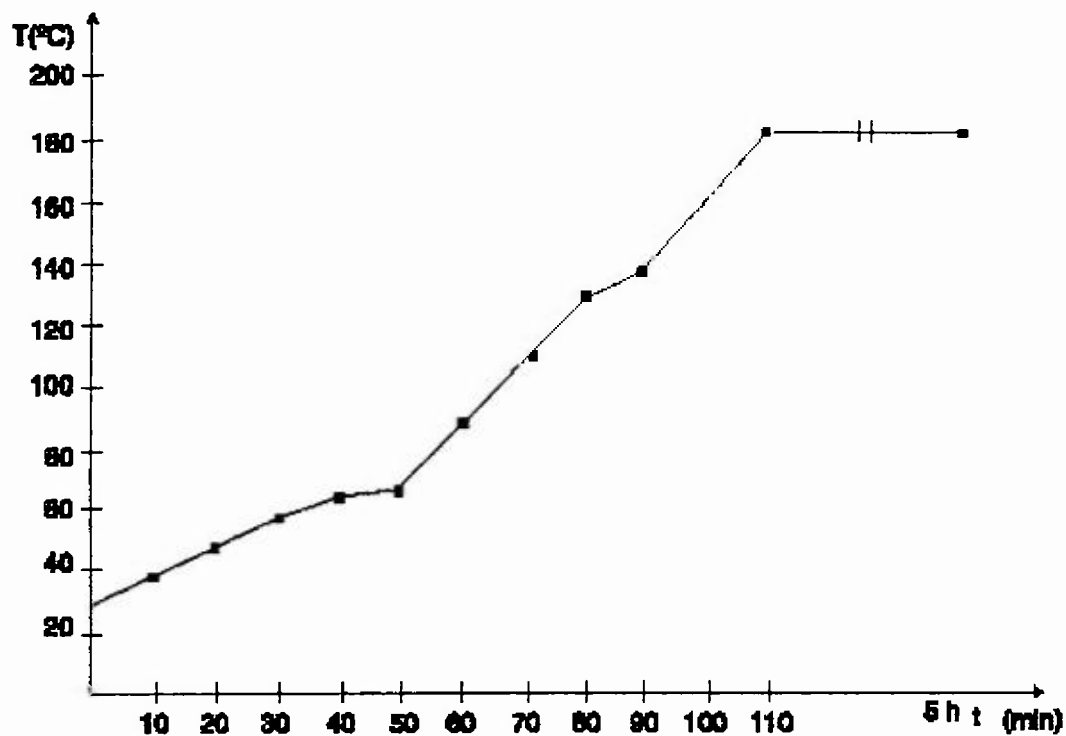


Fig 10 Curva de gradiente de temperatura óptima para la formación de metalotolocianinas a través de reacciones de condensación

En la síntesis de las tetranitrotolocianinas de metales no redox, es decir de Ni (II), Pd (II), Cu (II) y Zn (II), encontramos una disminución en el rendimiento al ir del Ni al Zn, lo cual coincide con el hecho de que los orbitales d aumenta la densidad electrónica en esta dirección, ya que el Ni (II) y Pd (II) son d^8 , el Cu (II), d^9 , y el Zn (II), d^{10}

2.2.2 Análisis Elemental.

A las tetranitrotalocianinas de Co (II) y Fe (II) se les realizó un análisis elemental, determinándose el porcentaje de carbono, nitrógeno e hidrógeno. Se emplearon dos muestras de la tetranitrotalocianina de Co (II), sintetizadas a través del Método del Ácido con el ácido 4-nitroftálico en diferentes fechas. En el caso de la tetranitrotalocianina de Fe (II) se utilizó un sola muestra.

Los datos de análisis elemental para la tetranitrotalocianina de Co (II) se reporta en la Tabla N°2. Los porcentajes de carbono, nitrógeno e hidrógeno para esta talocianina se calcularon teóricamente en base a una y dos moléculas de agua coordinadas, respectivamente para la primera y segunda muestra. Tomando en cuenta esta coordinación por las moléculas de agua, los datos experimentales concuerdan en gran medida con los calculados.

En cambio, los datos de análisis elemental para la tetranitrotalocianina de Fe (II) se hicieron en base a tres moléculas de agua coordinadas $\text{Fe(II)Tc(NO}_2)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Y los datos experimentales encontrados concuerdan en gran medida.

La coordinación de moléculas de agua a las tetranitrotalocianinas es soportada por los datos infrarrojos encontrados para estas talocianinas, en los cuales aparecen bandas características de la presencia de agua a 3463, 2361, 3438 y 2360 cm^{-1} respectivamente para las tetranitrotalocianinas de Co (II) y Fe (II).

Estos datos sugieren que la expulsión de las moléculas de agua residual requieren de un procedimiento controlado y minucioso. La muestra 1 que contenía la menor cantidad de agua fue secada al vacío a 60 °C, sin embargo, la muestra 2 fue secada sobre

sílica gel en un desecador, conteniendo una molécula de agua más en su estructura. En los estudios de solubilidad realizados demuestran que ésta disminuye al ser calentada la metalotalocianina, probablemente debido a un cambio de fase cristalina en la molécula.

TABLA N°2
Datos de Análisis Elemental para la Tetranitrotalocianina de Co (II)

Elemento	PORCENTAJES (%)			
	Calculados ^a	Calculados ^b	Muestra 1 ^c	Muestra 2 ^c
Carbono	49.95	48.81	49.61	48.66
Nitrógeno	21.84	21.34	22.36	21.95
Hidrógeno	2.10	2.05	2.24	2.03

- a** Estos datos han sido calculados en base a $\text{Co(II) Tc(NO}_2)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
b Estos datos han sido calculados en base a $\text{Co(II) Tc(NO}_2)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
c Las muestras 1 y 2 son síntesis realizadas en diferentes fechas bajo las mismas condiciones

TABLA N°3
Datos de Análisis Elemental para la Tetranitrotalocianina de Fe (II)

Elemento	PORCENTAJES (%)	
	Calculados ^a	Medidos Experimentalmente
Carbono	47.9	47.29
Nitrógeno	20.9	21.43
Hidrógeno	2.26	2.35

- a** Estos datos han sido calculados en base a $\text{Fe(II) Tc(NO}_2)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

2.2.3 Espectros Electrónicos en la Región Visible:*

Dilucidar la estructura electrónica de las metalotolocianninas es de fundamental importancia para entender los mecanismos redox y electrocatalíticos de estos compuestos. Es por esta razón, que se hace una discusión detallada de los espectros

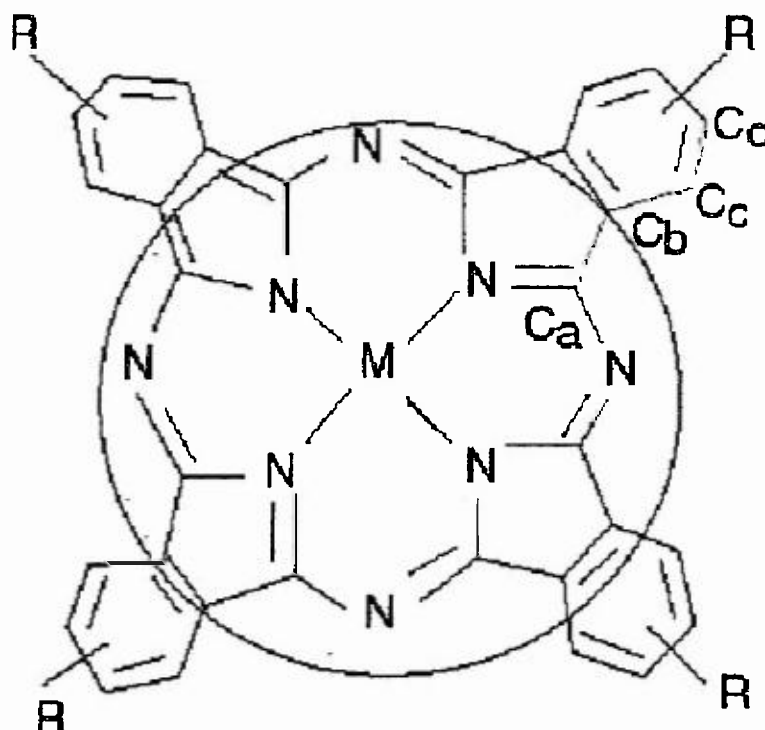


Fig 11 Estructura de la metalotolociannina, mostrando la estructura poliénica básica de 18 electrones π y los átomos de carbono afectados electrónicamente con la sustitución periférica

electrónicos UV-Vis, los cuales nos revelan información de sumo valor a nivel electrónico, que nos ayudarán a interpretar los resultados obtenidos a nivel de catálisis

* Esta sección contiene información que actualmente se está expandiendo en el grupo de investigación a cargo del Dr. Rafael Vásquez. En consecuencia cualquier uso de las conclusiones derivadas requiere de la autorización expresa del Dr. Vásquez.

Desde el punto de vista estructural, como podemos observar en la Fig 11, las metalotalocianinas están formadas por una estructura básica, que puede considerarse un polieno de 18 electrones π (40), muy estable desde el punto de vista químico. En adición a esto, tenemos la sustitución periférica del ligando, que introduce cambios significativos a nivel electrónico sobre los átomos de carbono de los anillos bencénicos, efectos inductivos y de resonancia provocados por la sustitución se propaga a los átomos más internos en la estructura, debido al carácter altamente deslocalizador de la metalotalocianina (34)

El ión central juega un papel preponderante en la determinación de la estructura electrónica, participando extensivamente en la formación de los orbitales moleculares (19). Éstos, de acuerdo con los estudios teóricos de los últimos años, varían en composición y energía dependiendo del porcentaje de interacción química y eléctrica entre el metal y los átomos del macroligando (19, 34)

La interpretación teórica de los espectros se ha realizado a través de la aproximación conocida como función de densidad de estado. De acuerdo con esta interpretación, las interacciones entre moléculas de talocianinas vecinas se analiza a través de una descomposición de la energía de enlace en una serie de términos. El Hamiltoniano resultante de esta descomposición, consiste de un operador de energía cinética, potenciales de interacciones nucleares y electrónicas de Coulomb. Además, de un potencial de intercambio y de correlación. De esta forma valores propios del Hamiltoniano efectivo son desarrollados en una base de orbitales atómicos numéricos y el potencial es minimizado hasta obtener autoconsistencia.

La expresión básica del primer término de energía viene dada por la expresión matemática

$$\Delta E^{\circ} = E^{\circ} - E^A - E^B = \Delta E_{\text{electr}} + \Delta E_{\text{Pauli}}$$

ΔE° = energía total de repulsión estérica,

ΔE_{electr} = interacción electrostática,

ΔE_{Pauli} = repulsión estérica de Pauli, y

E^A y E^B = energía de la molécula A y B

ΔE° , se denomina de repulsión estérica porque la energía electrostática que es estabilizante (negativa), es el término de menor valor absoluto en comparación con la de Pauli, que es de repulsión. Esta es la responsable de los efectos de alineación de las moléculas vecinas cuando se da el fenómeno de agregación e involucra los efectos del impedimento estérico que acompañan a tal fenómeno. El factor que favorece la aproximación de las moléculas es la energía de interacción electrónica. Ésta energía, en los casos favorables, supera a la energía de repulsión con lo que permite la aproximación de moléculas de talocianina debido a la mezcla virtual de los orbitales de los fragmentos moleculares de las especies vecinas en orbitales ocupados por la unidad agregada resultante.

Tomando en cuenta estas consideraciones, para la energía total de las especies agregadas, se llega a la siguiente expresión matemática:

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} + \Delta E_{\text{int}} = \Delta E^{\circ} + \sum_T \Delta E(T)$$

$\Sigma_T \Delta E (T)$ = es la contribución, de acuerdo con los principios de la Teoría de Grupo, de los factores de simetría que ejercen influencias en las interacciones existentes entre los fragmentos moleculares vecinos

Con todos estos elementos en consideración, se ha definido una función de estado, dada por

$$L(E - \epsilon_p, \sigma) = \frac{\sigma / \pi}{(E - \epsilon_p)^2 + \sigma^2}$$

Con esta función y la expresión

$$I(\epsilon) = \sum_{L_{if}} L(\epsilon - \epsilon_{if}, \sigma) n_i (1 - n_f) f(\epsilon_{if})$$

Se ha logrado reproducir en forma teórica algunos espectros electrónicos de las metalotalocianinas

De los resultados de la interpretación teórica del perfil de los espectros electrónicos se ha podido racionalizar una serie de aspectos básicos en torno a los fenómenos responsables, a nivel molecular, en solución, de la conducta química de las metalotalocianinas

De conformidad con las interacciones electrónicas presentes en las metalotalocianinas es posible interpretar en mayor o menor grado aspectos tales como los efectos que ejercen la naturaleza del metal y la sustitución periférica sobre la solubilidad y los fenómenos de agregación en estado sólido y en solución, y los factores que inciden directamente en el poder catalítico de estas sustancias

Dado que el objetivo de este trabajo es la optimización del carácter electrocatalítico de talocianinas de metales redox, he realizado, con el apoyo del grupo de investigación del Dr Rafael Vásquez, un estudio minucioso y detallado de los espectros electrónicos de todo el conjunto de metalotalocianinas sintetizadas

Hasta la fecha el trabajo más completo de interpretación de los espectros electrónicos de las metalotalocianinas en base a correlacionarse con cálculos moleculares es el reportado por Christie (35) Sin embargo, como señala este autor, a pesar de que han sido sintetizados los derivados de talocianina de la mayoría de los metales de la Tabla Periódica, no existe ningún juego consistente de datos para todos los derivados en un único solvente En este trabajo, se aporta evidencia experimental sistemática para cinco derivados de talocianina de siete metales de transición en tres solventes con diferente poder de coordinación y se comparan los resultados obtenidos, con las tendencias observadas en la literatura para el cloronaftaleno (disolvente no coordinante)

A. Efectos de la naturaleza química del ión metálico:

De acuerdo con los cálculos teóricos basados en el modelo Popple, Perr y Parisier de orbitales moleculares, las metalotalocianinas no sustituidas deben poseer una banda intensa a un valor de 693nm No obstante, como se ha señalado anteriormente, la evidencia experimental ha revelado que esta banda Q depende de varios factores En este apartado extiendo la información experimental recolectada por Christie sobre el efecto de la naturaleza del metal en el disolvente no coordinante 1-cloronaftaleno, con la discusión

del cambio de longitud de onda en disolventes con distintos poderes de coordinación axial

En 1-cloronaftaleno, con poder de coordinación axial despreciable, hay un cambio en el máximo de absorción al variar el centro iónico metálico, como se aprecia en la Tabla N°4, λ_{\max} varía de 662 a 678 nm al pasar del Fe (II) al Cu (II)

Tabla N°4

Dependencia $\lambda_{\text{máx}}$ de la Banda Q para las Metalotalocianinas No Sustituidas con la naturaleza del ión central y el poder de coordinación del disolvente

Tc (nm)

Disolvente	Fe (II)	Co (II)	Ni (II)	Pd (II)	Pt (II)	Cu (II)	Zn (II)
Py	654	657	666	---	---	671	672
DMSO	656	658	672 ^a	662 ^b	---	670 ^c	---
DMF	654	661	667 ^e	---	---	671	---
1-Cloronaf-taleno ^d	662	672	671	661	652	678	681
THF	--	658	--	652	--	--	--
Tolueno	--	663	664	--	--	671	--

- a Hombro a 621 nm
 b Banda ancha de agregación a 610 nm
 c Prácticamente insoluble, banda de absorción Q apenas perceptible
 d Datos tomados del artículo de Christie (35)
 e Banda de agregación a 611 nm

En la primera serie de transición, curiosamente, este desplazamiento, aunque pequeño, coincide en el caso de Co, Ni, y Cu con una disminución en la energía del orbital molecular de menor energía desocupado involucrado en la transición electrónica. En la Fig 12, presentamos el diagrama de orbital molecular obtenido por Rosa y Barends para el Co, Ni y Cu. Como se aprecia claramente en este diagrama hay una disminución de la energía del orbital altamente metálico, 11 b_{2g} (% de contribución del

orbital d_{xy} al orbital molecular de 59.0, 54.2 y 48.7 para el Co, Ni y Cu, respectivamente. Esta disminución da lugar a que gradualmente la diferencia entre el orbital ocupado de mayor energía y desocupado de menor energía sea cada vez menos al pasar del Co al Cu.

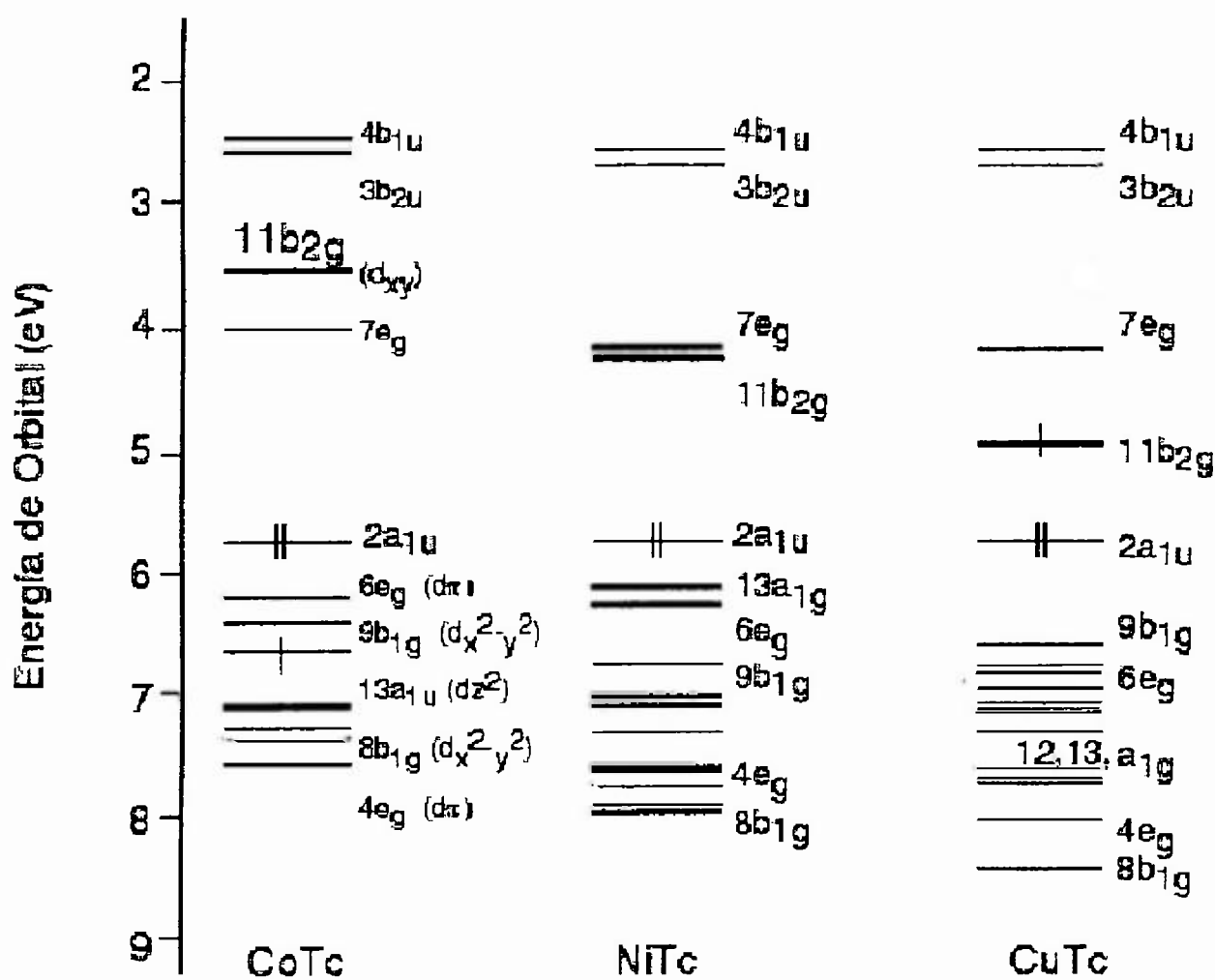


Fig. 12 Diagrama de orbitales moleculares para las talocianinas no sustituidas de Co (II), Ni (II), y Cu (II)

Un cambio más radical en el tamaño del ión metálico se refleja al cambiar de período en un mismo grupo (Ni, Pd, y Pt). Como observamos en la Tabla N°4, también hay un desplazamiento hipsocrómico de la Banda Q, que coincide con el aumento del tamaño y la densidad electrónica alrededor del ión metálico. Este aumento de la energía de la transición electrónica, sugiere que la aproximación de la nube electrónica del metal a los orbitales $p\pi$ del ligando provoca una desestabilización de los orbitales moleculares involucrados en la transición electrónica.

El efecto desestabilizador ejercido por el tamaño y el aumento de la densidad electrónica alrededor del ión central se ve reforzado por la acción de transferencia de carga electrónica de los disolventes con poder de coordinación axial. Como puede apreciarse en la Tabla N°4, los iones metálicos de Fe, Co, Ni, y Cu con reconocida habilidad para aceptar electrones en sus orbitales desocupados, exhiben una disminución adicional de la longitud de onda del máximo de absorción.

Otro elemento a considerar en la interpretación de los espectros electrónicos de esta serie de metalotalcianinas, lo constituye la simetría de la banda de absorción Q. A excepción del ensanchamiento de la banda adicional del espectro obtenido para la talocianina no sustituida de Ni (II) en dimetilsulfóxido, la banda Q del resto de los metales estudiados exhibió un alto grado de simetría.

Como se discutirá en detalle posteriormente, la banda ancha adicional encontrada en la talocianina no sustituida de Ni (II) en DMSO es una evidencia de la presencia de agregación molecular. Cabe señalar, que en un estudio previo con derivados cumilfenoxi de las metalotalocianinas, el derivado de Ni se distinguió por un mayor grado de agregación molecular con respecto a los de Co y Cu.

De igual forma, cálculos moleculares comparativos realizados por Rosa y Colaboradores (19), en torno a la energía total asignable a especies diméricas de Ni, Cu, y Co, revelan que es más factible la formación de la especie dimérica en la talocianina de Ni (II) por el carácter menos desestabilizante de la energía total.

B. Efecto de los Sustituyentes Periféricos:

La extensa deslocalización electrónica de la estructura porfirínica cíclica de 18 electrones π de las metalotalocianinas, representada en la Fig 11, hace prever una gran susceptibilidad de la misma a experimentar cambios químicos sustanciales debido a las alteraciones electrónicas que supone la introducción de sustituyentes en la periferia

Cálculos teóricos recientes (34), revelan que en el caso de que por su naturaleza química, los sustituyentes exhiban interacción de carácter altamente deslocalizadora, los cambios en la estructura porfirínica podrían afectar no sólo a los átomos de carbono próximos al sitio de la sustitución en el anillo bencénico (C_b , C_c , y C_d , de la Fig 11), sino también, de forma menos intensa, pero significativa, a los átomos del anillo porfirínico, C_a y N_p , y de los átomos nitrógenos puentes, N_m . El efecto sobre éstos átomos se ve también reflejado en cambios sobre la energía de coordinación con el ión metálico central.

Una observación detallada de la Tabla N°5, permite distinguir cierta correlación entre los cambios en la simetría y desdoblamiento de la Banda Q con la naturaleza química de los grupos funcionales introducidos en los anillos bencénicos periféricos. La intensidad de estos cambios, también se ve afectada por la naturaleza del disolvente empleado y la concentración de la metalotalocianina disuelta

De conformidad con la tendencia exhibida por la variación de la longitud del máximo de absorción de la Banda Q, resulta evidente que el efecto más notable de los grupos sustituyentes utilizados en este trabajo, consiste en desplazar batocrómicamente el máximo de absorción. Este desplazamiento batocrómico aumenta de acuerdo con el aumento en el carácter donante del sustituyente

Los cálculos mecanocuánticos de Rosa y Baerends (19) para las talocianinas no sustituidas de Co, Ni, y Cu indican que en el orbital antienlazante $7e_g$, que participa en la transición electrónica $\pi - \pi^*$ responsable de la Banda Q ($2a_{1u} \rightarrow 7e_g^*$), los átomos de carbono en el anillo bencénico; C_b , C_c y C_d tienen un porcentaje de participación de aproximadamente 20, 5 y 10 por ciento, respectivamente. La deslocalización adicional inducida por la presencia de los átomos del sustituyente periférico (con deslocalización intrínseca en el pirrol, nitro y carboxílico, y electrones libres conjugables en el amino), permite explicar el efecto del desplazamiento batocrómico observado experimentalmente, en términos de una estabilización del orbital $7e_g^*$ antienlazante y la consiguiente disminución de la energía de la transición responsable de la banda Q

Una evaluación detallada de las tendencias exhibidas por los datos de $\lambda_{\text{máx}}$ recopilados en la Tabla N°5, permiten demostrar la dependencia que exhiben las transiciones electrónicas del ligando y el fenómeno de agregación molecular, con la naturaleza química del sustituyente

TABLA N°5
Efecto del sustituyente periférico sobre la λ_{max} de las
Talocianinas de Co(II) en Diferentes Disolventes

Co(II)Tc	H	Pirrol	4-NO ₂	4,5-(COOH) ₂	4-NH ₂
Py	657 (0.8)	671 (1.1)	677 (1.3)	688 ^c	744 (1.5)
DMSO	658 (0.85)	672 (1.75)	674 ^a	689 (0.9)	715 (1.65)
DMF	661 (0.75)	674 ^d	675 ^b	687 (0.95)	710 (1.55)
1-Cloronaftaleno ^e	672	--	691	--	--

a Hombro a 609 nm

b Hombro a 634 nm

c Hombro a 620 nm

d Hombro a 613 nm

e Datos tomados del artículo de Christie (35)

Entre paréntesis se dan las anchuras media de las bandas

Concentraciones a 10^{-5} M de los derivados de talocianina de Co (II).

Co(II)Tc	H	Pirrol	4-NO ₂	4,5-(COOH) ₂	4-NH ₂
DMSO	3.2	*	1.33	3.06	2.15
DMF	7.0	*	2.28	4.0	1.02
Py	1.0	*	2.28	*	1.44

- Presentaron muy baja solubilidad

La dependencia del fenómeno de agregación molecular con la naturaleza química del sustituyente se aprecia claramente al comparar las anchuras medias de la banda de absorción Q obtenidas de los espectros electrónicos de las especies disueltas en los disolventes DMSO y DMF

Como demuestran los valores numéricos de la Tabla N°5, y el perfil de la banda de absorción Q de los espectros de los derivados con sustituyentes periféricos (Fig 13), a medida que aumenta el carácter aceptor del sustituyente, se incrementa la anchura de la banda, hasta llegar a un claro desdoblamiento en el caso del derivado con los grupos nitro en la periferia

Por otra parte, en piridina, la coordinación axial predominante con los grupos aceptores pirrol y nitro, produce una sensible disminución de la anchura media de la banda.

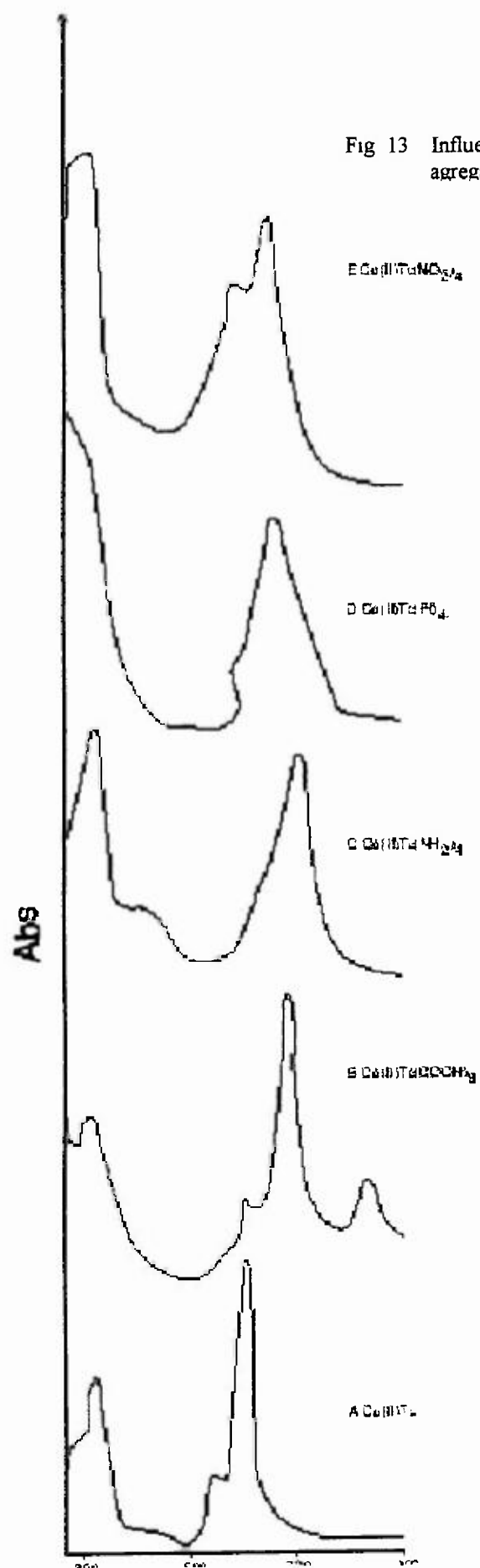
Tomando en consideración que el solvente 1-cloronaftaleno tiene un poder de coordinación axial despreciable y que el desplazamiento hipsocrómico inducido por la piridina es prácticamente igual para la forma no sustituida de cobalto y la del derivado con los grupos nitro en la periferia (Tabla N°5), es posible asignar en primera instancia, el orden del desplazamiento batocrómico observado en piridina a los efectos inductivos y de resonancia ejercidos por los grupos sustituyentes sobre los orbitales responsables de la banda Q. En efecto, la energía calculada del espectro de absorción para la transferencia electrónica de los derivados NH_2 , COOH y NO_2 , 1.63, 1.80 y 1.83 eV, varía linealmente con las constantes σ_p de Hammet (45), (-0.66, 0.45 y 0.78), con un coeficiente de correlación de 0.9991. De la pendiente obtenida se deduce como valor de la constante de reacción, $\rho = -1.9$

Luego de haber analizado en detalle las características espectrales de los derivados de talocianina de Co (II) en varios solventes, podemos decir que en términos

generales, el comportamiento espectral de los otros derivados de talocianina de los otros metales concuerdan en gran medida con lo anteriormente expuesto. Sin embargo, hay que puntualizar algunos aspectos específicos en relación a los espectros electrónicos de dichas metalotalocianinas.

En la interpretación de los espectros electrónicos de las talocianinas de Fe (II) y Mn (II), además, del fenómeno de agregación, hay que considerar otras reacciones paralelas adicionales, como la coordinación del oxígeno molecular en forma axial, o la formación de una especie dinuclear μ -oxo, mediada por bases nitrogenadas, como la trietilamina y el imidazol, involucrando una oxidación del centro metálico.

Al desplazarnos a los derivados nitro de las talocianinas de metales no redox, las formas de Ni (II) y Pd (II) exhiben un ensanchamiento de la banda Q, superior al observado en las talocianinas no sustituidas de estos metales. Este ensanchamiento se interpreta como una agregación más pronunciada, tal vez como una consecuencia de la interacción que se da entre los metales ricos en densidad electrónica con los anillos bencénicos del ligando de talocianinato electrónicamente deficientes. En cambio, las tetranitrotalocianinas de Cu (II) y Zn (II) presentan la peculiaridad de dos máximos de absorción, que en el caso particular del Zn están bien definidos, lo cual lleva a suponer que el máximo de absorción a menor longitud de onda es debido a una especie dimérica, por la forma bien definida de la banda.



En este apartado concerniente a los aspectos electrónicos de las metalotiocianinas, hemos puesto de relieve los efectos que ejercen la naturaleza del metal y la sustitución periférica sobre las interacciones electrónicas. Se sugiere el tratamiento teórico de los espectros electrónicos de los derivados de tiocianina sustituidos periféricamente mediante cálculos mecanocuánticos que comprenden los datos espectrales obtenidos experimentalmente.

2.2.4 Espectros Infrarrojos.

La Espectroscopía Infrarroja constituye una técnica muy valiosa en la identificación de las Metalotolocianinas. El anillo de talocianina presenta vibraciones características, además los sustituyentes periféricos también dejan su huella en el espectro infrarrojo. Muchas veces se utiliza para monitorear síntesis, indicándonos que el compuesto de talocianinas que deseamos sintetizar ha sido formado.

Las bandas más representativas del esqueleto son una banda intensa cerca de 730 cm^{-1} , la cual es asignada como una deformación fuera del plano del enlace C-H. Las bandas próximas a 1610 y 1475 cm^{-1} , debidas a vibraciones C-C del anillo de benceno del esqueleto de talocianinato.

Como observamos en la Tabla N° 6, las talocianinas no sustituidas de Co(II), Fe (II), y Mn (II), presentan bandas intensas a 756 , 1333 , 1523 , 753 , 1332 , 1513 , y 752 , 1331 y 1504 cm^{-1} , respectivamente. Las mismas son debido a vibraciones del anillo de talocianina. Sin embargo, las tetranitrotalocianinas de Co (II), Fe (II) y Mn (II), como se observa en la Tabla N° 7, presentan bandas a 762 , 1334 , 1523 , 734 , 1336 , 730 , 1336 , 1551 cm^{-1} respectivamente. Pero, a diferencia de las talocianinas no sustituidas las bandas son más intensas, ya que los grupos nitro dan señales infrarrojas a estas frecuencias.

Las tetraaminotalocianinas, como podemos observar en la Tabla N°8, presentan las mismas bandas características del grupo nitro, pero éstas son menos intensas y

definidas. El grupo amino da a una banda ancha extra alrededor de 3400 cm^{-1} . En las tetraaminotalocianinas de Co (II), Fe (II), y Mn (II), esta banda aparece a 3336 , 3355 y 3344 cm^{-1} , respectivamente.

Las tetranitrotalocianinas de Co (II), Fe (II), y Mn (II), como observamos en la Tabla N°7, presentan bandas en la región de 3000 cm^{-1} , las mismas han sido asignadas a la presencia de agua. Bandas apareciendo a 2361 y 2360 cm^{-1} en las tetranitrotalocianinas de Co (II) y Fe (II), respectivamente, apoyan la presencia de agua. Esto ha sido también corroborado mediante el análisis elemental que se les llevó a cabo a las tetranitrotalocianinas de Co (II) y Fe (II).

En la Fig 14, se presentan los espectros infrarrojos de las diferentes talocianinas de Fe (II) sintetizadas en este trabajo de investigación: la talocianina de Fe (II) no sustituida y las talocianinas de Fe (II) sustituidas periféricamente tetranitro-, tetraamino-, tetrapirrol-, y octacarboxitalocianinas de Fe (II). Como podemos observar en la Fig 14, en los espectros infrarrojos de los cinco compuestos aparecen bandas que son características de las vibraciones del ligando de talocianinato. Además, en los espectros IR de las talocianinas con sustituyentes periféricos nitro, amino, pirrol, y carboxi, aparecen las bandas características de estos grupos, y los espectros IR, en especial de los derivados amino, pirrol y carboxi, las bandas IR son poco definidas, quizás a la conjugación de las vibraciones con el aumento en la complejidad del sustituyente periférico.

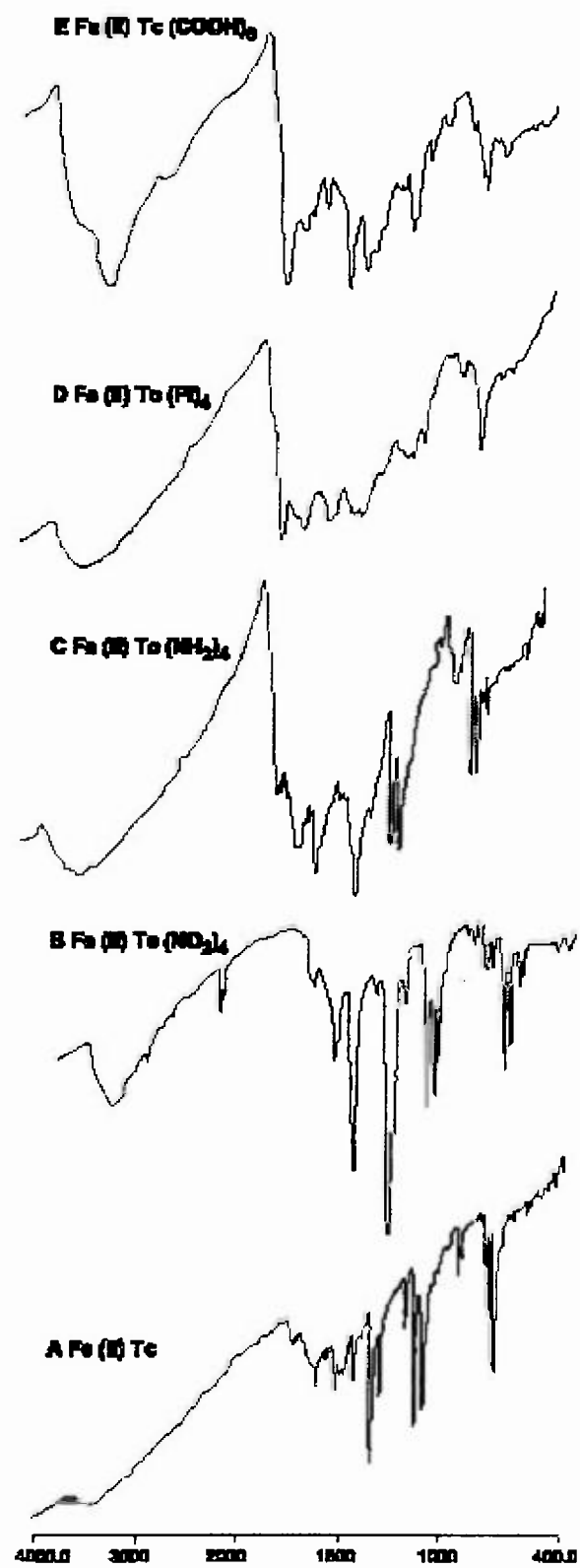


Fig 14 Espectros Infrarrojos de la Talocianina No Sustituida, tetranitro-, tetraamino-, tetrapirrol-, y octacarboxitalocianina de Fe (II)

TABLA N°6
Bandas (cm⁻¹) de los Espectros Infrarrojos de las
Talocianinas de Co (II), Fe (II), y Mn (II)

N° de Banda	Co (II)-Tc	Fe (II)-Tc	Mn (II)-Tc
1	435 d	463 d	471 d
2	518 d	518 d	506 m
3	573 d	574 d	590 m
4	642 d	653 d	653 d
5	733 mf	729 f	728 f
6	756 f	753 m	752 f
7	781 m	779 m	782 f
8	--	795 h	795 h
9	818 h	834 h	826 h
10	--	858 h	858 h
11	876 d	882 h	--
12	914 m	897 y 905 d	902 m
13	953 y 968 md	937 y 953 md	--
14	992 h	976 h	992 d
15	1075 h	1016 h	1064 h
16	1089 f	1079 f	1077 f
17	1121 f	1119 f	1119 mf
18	1164 m	1166 m	1166 m
19	1198	1198 h	1198 h

Nº de Banda	Co-(II) Tc	Fe (II) Tc	Mn (II) Tc
20	--	1206 h	1246 h
21	1290 f	1288 m	1287 m
22	1333 mf	1332 f	1331 f
23	1389 h	1381 h	1357 h
24	1426 f	1422 m	1418 m
25	1468 h	1468 h	1460 h
26	1470 m	--	1468 m
27	1523 f	1513 m	1504 m
28	1538 h	1531 h	1531 h
29	1554 h	1546 h	1562 h
30	1592 h	--	1592 h
31	1610 d	1608 d	1608 d

mf = muy fuerte

f = fuerte

m = media

d = débil

md = muy débil

h = hombro

TABLA N° 7
Bandas (cm⁻¹) de los Espectros Infrarrojos de las
Tetranitrotalocianinas de
Co (II) , Fe (II) , y Mn (II)

N° de Banda	Co (II) Tc(NO₂)₄	Fe (II) Tc (NO₂)₄	Mn (II) Tc (NO₂)₄
1	437 d	432 d	471 m
2	492 d	492 d	503 m
3	565 h	550 h	558 h
4	578 h	590 h	590 h
5	648 h	637 h	645 h
6	669 d	669 d	--
7	683 m	682 m	682 m
8	734 f	734 f	730 f
9	762 mf	761 mf	760 mf
10	809 m	808 m	808 m
11	821 m	820 m	834 h
12	860 m	852 m	851 m
13	909 d	907 d	897 d
14	946 d	944 d	945 d
15	973 md	984 h	--
16	1052 h	1048 h	1056 h
17	1093 mf	1098 f	1070 f
18	1144 mf	1145 f	1103 h

Nº de Banda	Co (II) Tc(NO₂)₄	Fe (II) Tc(NO₂)₄	Mn (II) Tc(NO₂)₄
19	1175 h	1200 h	1182 h
20	1219 h	1225 h	--
21	1255 m	1255 m	1262 h
22	1334 mf	1336 mf	1336 mf
23	1409 m	1405 d	1405 h
24	1456 h	--	1500 h
25	1523 mf	1519 mf	1521 f
26	1601 y 1614 m	1600 h	1595 y 1612 m
27	--	1615 m	--
28	--	1718 d	1738 h
29	2344 h	2340 h	2206 h
30	2361 d	2360 d	--
31	3095 d	3098 d	3095 md
32	3463 ba	3438 ba	3444 ba

mf = muy fuerte

f = fuerte

m = media

d = débil

md = muy débil

ba = banda ancha

h = hombro

Tabla N° 8
Bandas (cm⁻¹) de los Espectros Infrarrojos de las
Tetraaminotalocianinas de
Co (II) , Fe (II) , y Mn (II)

N° de Banda	Co (II) Tc(NH ₂) ₄	Fe (II) Tc(NH ₂) ₄	Mn (II) Tc(NH ₂) ₄
1	447 d	423 y 447 d	432 md
2	--	495 d	495 d
3	558 h	--	534 md
4	--	574 h	566 h
5	--	613 h	629 d
6	676 d	--	676 md
7	692 h	692 h	--
8	--	716 m	--
9	--	732 f	--
10	751 m	759 f	746 m
11	779 h	787 h	779 h
12	--	803 h	--
13	--	810 h	818 m
14	827 m	834 m	850 d
15	921 h	913 h	--
16	1000 h	--	--
17	1048 h	1056 h	1040 h
18	1095 d	1094 f	1078 m

N° de Banda	Co (II) Tc(NH ₂) ₄	Fe (II) Tc(NH ₂) ₄	Mn (II) Tc(NH ₂) ₄
19	1135 h	1140 f	1135 h
20	--	--	1167 h
21	1214 d	--	--
22	1246 d	1254 h	1254 d
23	1310 h	1316 f	--
24	1333 h	--	1328 m
25	1341 m	1373 h	1373 h
26	1421 d	1405 d	1405 d
27	1444 h	--	--
28	1468 h	--	1468 h
29	1484 m	1484 h	--
30	--	1500 h	1500 m
31	1516 h	1514 m	--
32	1540 h	1539 h	1540 h
33	1542 m	1563 h	1556 h
34	1605 m	1603 m	1606 m
35	1651 h	--	--
36	1685 m	--	1714 m
37	2982 d	--	--
38	3336 ba	3355	3242 y 3344 ba

mf = muy fuerte

f = fuerte

m = media

d = débil

md = muy débil

ba = banda ancha

h = hombro

Tabla N° 9
Bandas (cm⁻¹) de los Espectros Infrarrojos de las
Tetrapirroltalocianinas de
Co (II), Fe (II), y Zn (II)

N° de Banda	Co (II) Tc(Pi)₄	Fe (II) Tc(Pi)₄	Zn (II) Tc(Pi)₄
1	432 md	--	447 h
2	534 h	--	550 m
3	597 h	--	--
4	621 h	605 md	605 h
5	645 h	--	645 h
6	668 h	660 md	668 h
7	732 h	--	729 m
8	752 m	747 f	746 m
9	779 d	--	--
10	834 h	842 m	834 m
11	--	--	890 m
12	921 h	921 h	953 m
13	1000 h	1024 d	1000 h
14	1040 h	--	1048 h
15	1071 h	1071 d	1064 h
16	--	--	1079 m
17	1096 m	--	1094 m
18	1151 d	1119 d	1143 d

N° de Banda	Co (II)·Tc(Pi)₄	Fe (II)·Tc(Pi)₄	Zn (II) Tc(Pi)₄
19	1230 h	1214 h	1222 h
20	1254 h	1246 h	--
21	1278 h	--	1270 h
22	1332 m	1332 m	1332 mf
23	--	1373 h	--
24	1389 d	1389 h	1397 m
25	1436 h	--	--
26	1468 h	--	1468 h
27	1484 h	1490 m	1498 mf
28	1500 h	--	--
29	1502 h	--	--
30	1506 m	--	--
31	1616 m	1610 m	1612 f
32	--	1719 m	1722 d
33	2339 y 2387 d	--	--
34	3419 ba	3399 ba	3400 ba

mf = muy fuerte

f = fuerte

m = media

d = débil

md = muy débil

ba = banda ancha

h = hombro

2.2.5 Voltamogramas en Disolventes Orgánicos:

El objetivo primordial de los estudios electroquímicos de las metalotolocianinas sintetizadas es elucidar la naturaleza de cualquier proceso redox en dichos compuestos, especialmente en la tetranitrotalocianina de Co (II), que manifestó catálisis para un variado número de sustratos

Estos procesos redox, según investigaciones previas, juegan un rol fundamental en los mecanismos electrocatalíticos, ya que éstos se llevan a través de ciclos en la cual hay una regeneración de estados redox en las metalotolocianinas

Antes de entrar en detalles con relación a los resultados obtenidos en nuestros estudios electroquímicos, es necesario puntualizar ciertas particularidades en la electroquímica de la metalotolocianinas, las mismas nos ayudarán a comprender mejor los resultados electroquímicos obtenidos

En primer lugar, la actividad redox está influenciada en gran medida por los ligandos axiales, que pueden coordinarse a la metalotolocianina a través del centro metálico. Además las talocianinas de metales de transición, con un número relativamente bajo de electrones en sus orbitales d, pueden presentar procesos redox próximos a los del ligando de talocianinato

La electroquímica del grupo de talocianinas no sustituidas de metales redox ha sido estudiada extensivamente por diferentes grupos de investigadores (10), llegando a resultados interesantes y con mucho valor en la elucidación de los mecanismos químicos asociados a los procesos redox, lo cual tiene mucha importancia en la aplicación práctica de dichos compuestos como electrocatalizadores

Los estudios electroquímicos de las metalotolocianinas se pueden llevar a cabo utilizando diferentes superficies como electrodo de trabajo (carbono vidriado, platino), es así como se deben seleccionar las condiciones apropiadas para la observación de los procesos redox sin grandes complicaciones (8)

La voltametría cíclica de la Co(II)Tc , que se observa en la Fig 15, se realizó en piridina con un electrodo de carbono vidriado a una velocidad de 20 mV/s. En ella, observamos tres procesos redox bien definidos. Los tres procesos presentan una forma similar, dando valores de i_{pc}/i_{pa} aproximadamente de 1,1, los cuales están muy próximos a la unidad, indicándonos la aparente ausencia de complicaciones en la transferencia electrónica.

Las separaciones entre los picos catódicos y anódicos, las cuales son una medida del grado de reversibilidad de los procesos electrónicos, aparecen reportados en la Tabla N°10. Estas separaciones son de 86, 139 y 65 mV, respectivamente para el primer, segundo y tercer mecanismo redox. Esto es indicativo de tres procesos quasireversibles de un electrón cada uno.

El significado que se le da a cada proceso aparece en la Tabla N°10. Hay que señalar que efectivamente la Co(II)Tc puede coordinar dos moléculas de solvente con características donantes en sus posiciones axiales. Es así como la piridina, ejercerá su influencia en la electroquímica de la Co(II)Tc . En consecuencia, es indispensable llevar a cabo una evaluación cuidadosa de los datos, ya que el contraanión del electrólito soporte a ciertas concentraciones también afecta la respuesta electroquímica.

Tabla N° 10
Potenciales Redox de la Talocianina No Sustituida de Co (II)
obtenidos por Voltametría Cíclica

Condiciones	Proceso Redox	E_{pc}^a (mV)	E_{pa}^b (mV)	$(\Delta E_p)^c$ (mV)	$E_{1/2}^d$ (mV)
Co(II)Tc en Piridina 0.1 M PTBA + N ₂	Co(II)Tc(-2)/ Co(II)Tc(-1)	225 ^a	311 ^b	(86)	268
	Co(II)Tc(-2)/ Co(III)Tc(-2)	-631 ^a	-492 ^b	(139)	-562
	Co(II)Tc(-2)/ Co(I)Tc(-2)	-1407 ^a	-1342 ^b	(65)	-1374

- a Potencial de pico catódico
b Potencial de pico anódico
c Separación de pico, evaluada por $\Delta E_p = (E_{pa} - E_{pc})$
d Potencial de semi-onda, estimado por $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc}) / 2$

La voltametría de pulsos diferenciales constituye una técnica de mayor sensibilidad, que permite visualizar detalles que no son fácilmente observables por voltametría cíclica. El voltamograma de pulsos diferenciales de la Co(II)Tc, que observamos en la Fig 16, nos revela de que existen diferencias en intensidades de corriente (catódica y anódica) entre los diferentes procesos. El primer proceso presenta la menor intensidad, siguiéndole el segundo y tercero, respectivamente. También, observamos que el pico catódico del primer proceso exhibe aproximadamente la mitad en corriente que el pico anódico. A la vez, se detecta un pequeño hombro después del segundo proceso catódico. Todos estos datos nos demuestran que existen ciertos procesos, que hacen más compleja la electroquímica de la Co(II)Tc.

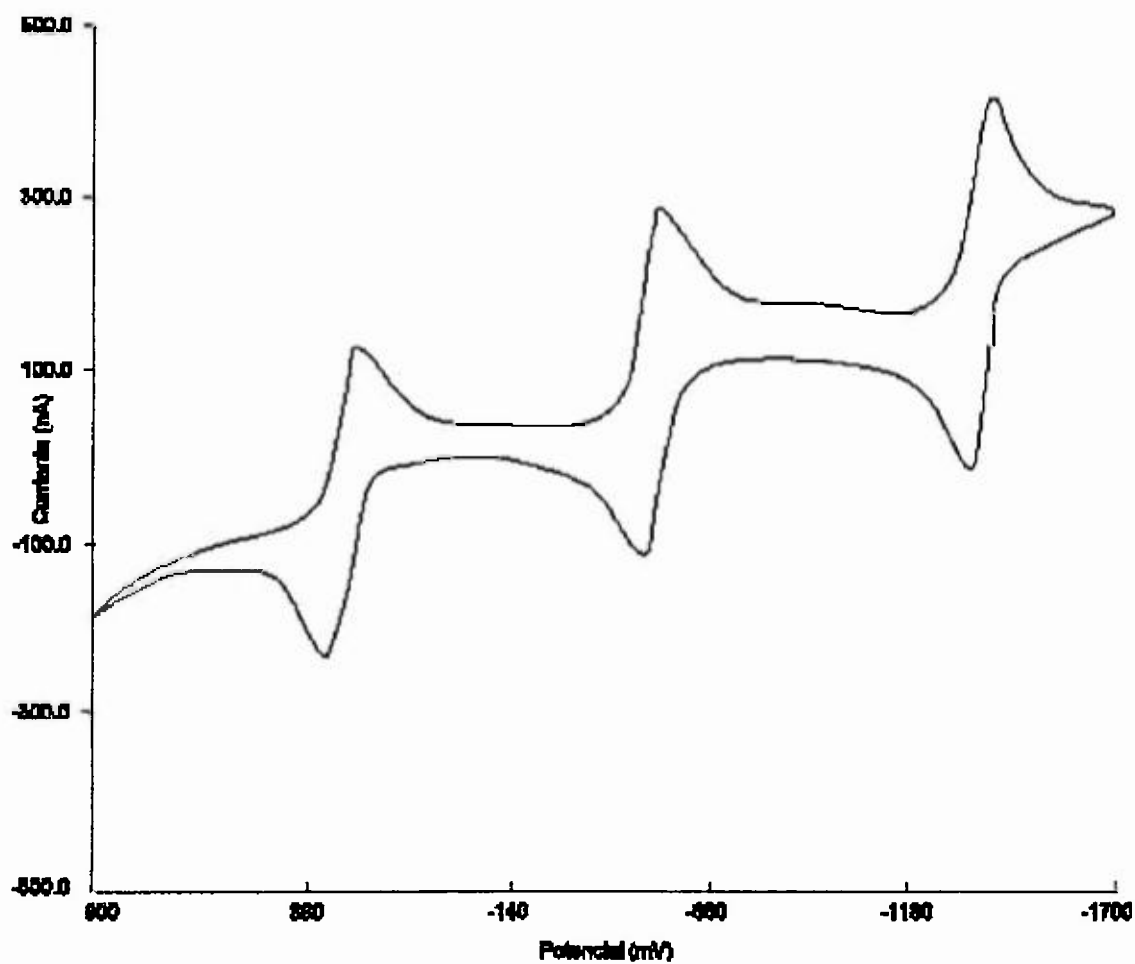


Fig 15 Voltamograma ciclico de Co (II) Tc en Piridina, utilizando como electrolítico soporte el perclorato de tetrabutilamonio a una concentracion de 0.1 M $v = 20$ mV/s

Los datos de voltametría de pulsos diferenciales, que podemos visualizar en la Tabla N°11, nos revela que los picos anódicos y catódicos de los tres procesos aparecen a potenciales próximos a los encontrados por voltametría cíclica

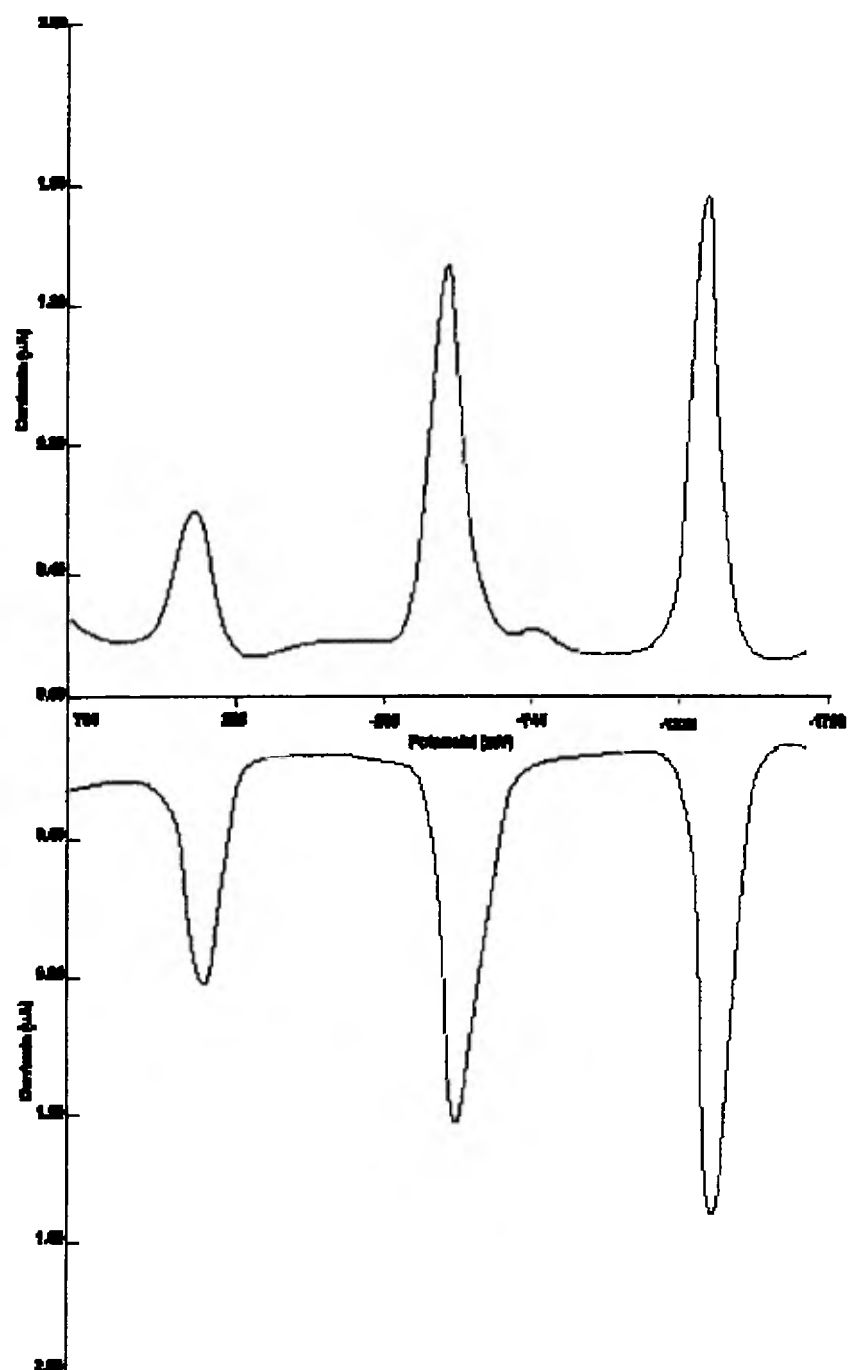


Fig 16 Voltamograma de Pulsos Diferenciales de Co (II) Tc en Piridina, utilizando como electrólito soporte el perclorato de tetrabutilamonio a una concentración de 0.1 M

Tabla N° 11

**Datos de Voltametría de Pulsos Diferenciales de la
Talocianina No Sustituida de Co (II)**

Condiciones	Proceso Redox	Barrido Catódico (mV)	Barrido Anódico (mV)
Co(II)Tc en Piridina 0.1 M PTBA + N₂	Co(II)Tc(-2)/ Co(II)Tc(-1)	297	235
	Co(II)Tc(-2)/ Co(III)Tc(-2)	-523	-571
	Co(II)Tc(-2)/ Co(I)Tc(-2) ó Co(II)Tc(-2)/ Co(II)Tc(-3)	-1347	-1390

Es conveniente realizar comparaciones de la actividad redox de las talocianinas de metales electroquímicamente activos en un único solvente o estudiar electroquímicamente una talocianina determinada en diferentes solventes y utilizando diferentes electrolitos soportes, para vislumbrar los efectos de estos cambios sobre la electroquímica de las metalotalocianinas

Podemos observar en el voltamograma cíclico de la Mn(II)Tc, que se presenta en la Fig 17, que fue llevado a cabo en dimetilformamida a una velocidad de 100 mV/s, no se presenta ningún proceso redox a potenciales positivos. En dicho voltamograma se visualizan tres procesos redox, cuyos datos podemos observar en la Tabla N°12, en la cual el primer proceso redox se da aproximadamente a -51 mV, un potencial negativo. Las asignaciones están incluidas en la Tabla N°12

Tabla N° 12
Potenciales Redox de la Talocianina No Sustituida de Mn (II)
obtenidos por Voltametría Cíclica

Condiciones	Proceso Redox	E_{pc}^a (mV)	E_{pa}^b (mV)	$(\Delta E_p)^c$ (mV)	$E_{1/2}^d$ (mV)
Mn(II)Tc en Dimetilfor- mamida 0.1 M PTBA + N₂	Mn(II)Tc(-2)/ Mn(III)Tc(-2)	-72 ^a	-30 ^b	(42)	-51
	Mn(II)Tc(-2)/ Mn(II)Tc(-3)	-856 ^a	-758 ^b	(98)	-807
	Mn(II)Tc(-3)/ Mn(I)Tc(-4)	-1062 ^h -1405 ^a	-1283 ^b	(122)	-1344

a Potencial de pico catódico

b Potencial de pico anódico

c Separación de pico, evaluada por $\Delta E_p = (E_{pa} - E_{pc})$

d Potencial de semi-onda, estimado por $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc}) / 2$

h Hombro tal vez debido a la presencia de pequeñas cantidades de oxígeno en la solución

El pico anódico del tercer proceso no aparece bien definido en el voltamograma cíclico.

El voltamograma de pulsos diferenciales de la Mn(II)Tc, que se exhibe en la Fig 17, nos revela cuatro picos catódicos con un hombro a -1250 mV. Estos picos según los datos de la Tabla N° 13, están a potenciales próximos a los encontrados por voltametría cíclica. Se observa un pico que no aparece en el voltamograma cíclico, a -1710 mV, probablemente debido a un proceso de reducción en el ligando de talocianinato.

Tabla N° 13
Datos de Voltametría de Pulsos Diferenciales de la
Talocianina No Sustituída de Mn (II)

Condiciones	Proceso Redox	Barrido Catódico (mV)
Mn(II)Tc en dimetilformamida 0.1 M PTBA + N₂	Mn(II)Tc(-2)/ Mn(III)Tc(-1)	-48
	Mn(II)Tc(-2)/ Mn(II)Tc(-3)	-699
	Mn(II)Tc(-3)/ Mn(I)Tc(-4)	-1250 ^h -1376
	Mn(II)Tc(-4)/ Mn(II)Tc(-5)	-1710

h Hombro, presumiblemente debido a la presencia de oxígeno

La Fe(II)Tc, cuya Voltametría de pulsos diferenciales, fue realizada en dimetilformamida, al igual que la Mn(II)Tc. A diferencia de esta talocianina, exhibe un pico catódico a potencial positivo, 347 mV, éste ha sido asignado a la oxidación del centro metálico, Fe (II)/Fe (III). Por consiguiente, si comparamos este resultado con el obtenido para la oxidación del Mn en la Mn(II)Tc, a -51 mV, ha habido un desplazamiento a potenciales positivos, lo que equivale a una mayor estabilización del estado Fe(II) de la Fe(II)Tc en dimetilformamida.

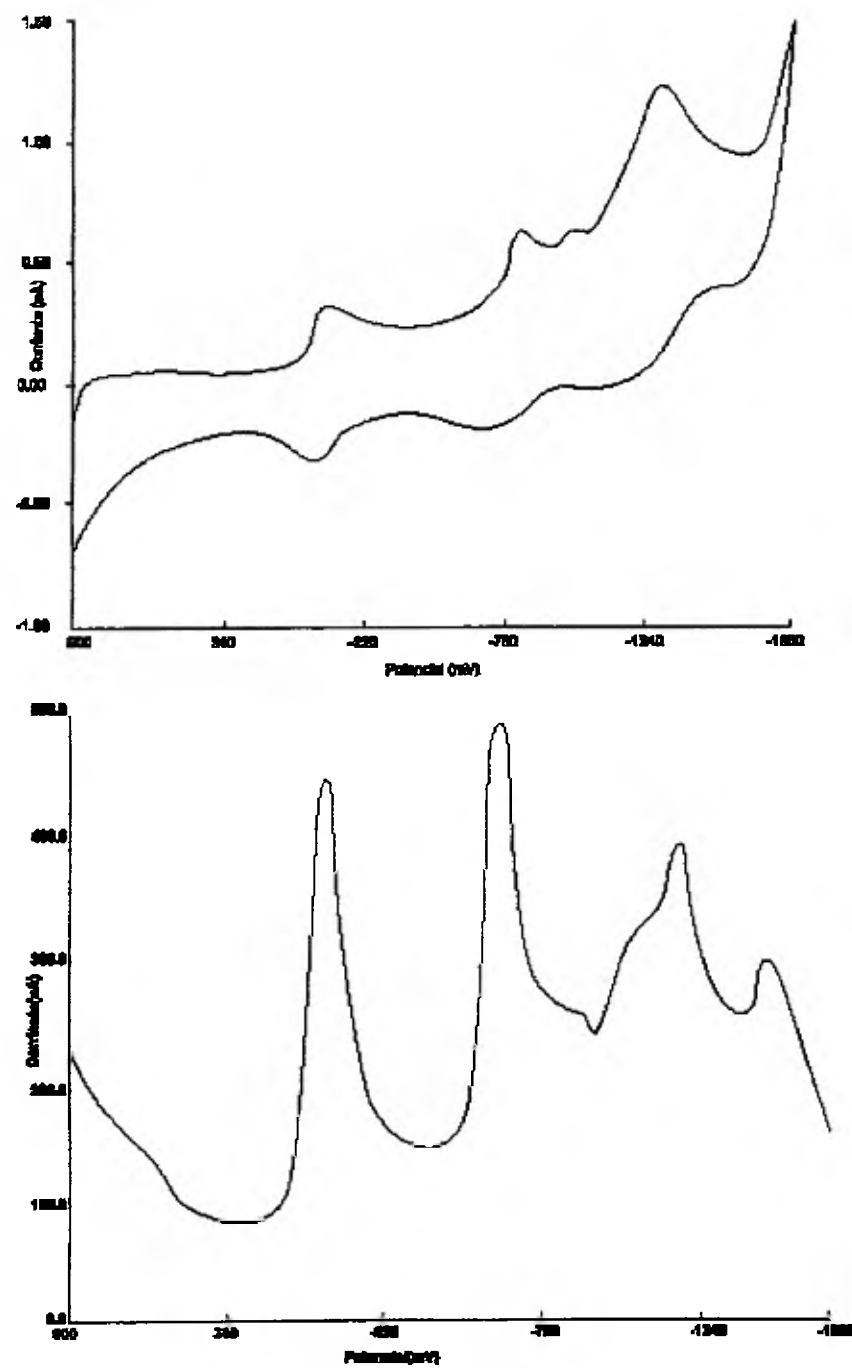


Fig 17 Voltamograma ciclico y de pulsos diferenciales en la direccion catódica para la Mn (II) Tc en Dimetilformamida, utilizando como electrólito soporte el perclorato de tetrabutilamonio a una concentración de 0.1 M $v = 100 \text{ mV/s}$

En este trabajo de investigación, como se han sintetizado talocianinas con diferentes sustituyentes periféricos en cuanto a su naturaleza electrónica, es interesante estudiar el efecto de los sustituyentes periféricos sobre la actividad redox de las metalotalocianinas

Si llevamos a cabo una comparación de los resultados voltamétricos obtenidos para la $\text{Mn(II)Tc(NH}_2)_4$, cuyos datos presentamos en la Tabla N°14, con los de Mn(II)Tc , observamos que en la región negativa del voltamograma cíclico, los procesos redox en la $\text{Mn(II)Tc(NH}_2)_4$ se han desplazado a potenciales más negativos con respecto a Mn(II)Tc , lo cual es lógico si consideramos que el grupo amino es un grupo donador electrónico, haciendo más difícil los procesos de reducción en el anillo de talocianinato

Tabla N° 14
Potenciales Redox para la Tetraaminotalocianina
de Mn (II)

Condiciones	Proceso Redox	E_{pc}^a (mV)	E_{pa}^b (mV)	$(\Delta E_p)^c$ (mV)	$E_{1/2}^d$ (mV)
Mn(II)Tc(NH₂)₄ 0.1 M PTBA/ DMF + N₂	Mn(II)/ Mn(III)	-360 ^a	-326 ^b	34 ^c	-343
	(NH ₂) ₄ Tc(-2)/ (NH ₂) ₄ Tc(-3)	-1032 ^a	-951 ^b	81 ^c	-991
	(NH ₂) ₄ Tc(-3)/ (NH ₂) ₄ Tc(-4)	-1502 ^a	-1457 ^b	45 ^c	-1479

a Potencial de pico catódico

b Potencial de pico anódico

c Separación de pico, evaluada por $\Delta E_p = (E_{pa} - E_{pc})$

d Potencial de semi-onda, estimado por $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc}) / 2$

El voltamograma de la $Mn(II)Tc(NH_2)_4$ que se presenta en la Fig 18, observamos tres procesos redox, en la cual el segundo es el más perceptible.

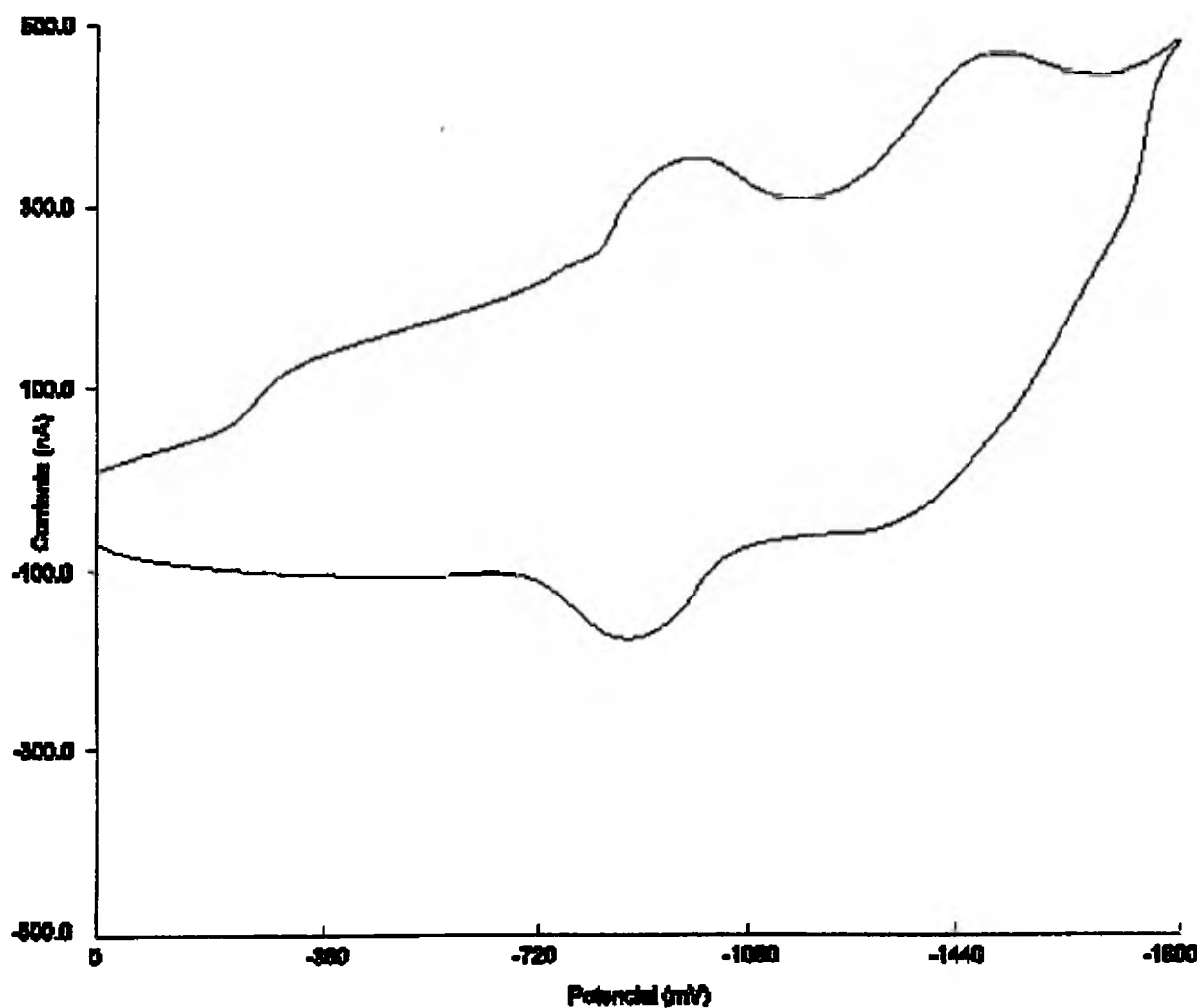


Fig 18 Voltamograma cíclico de la $Mn(II)Tc(NH_2)_4$ en dimetilformamida, utilizando el perclorato de tetrabutilamonio como electrólito soporte a una concentración de 0.1 M $v = 20$ mV s

Si comparamos los voltamogramas de pulsos diferenciales de la Fe(II)Tc y $\text{Fe(II)Tc(NO}_2)_4$, que observamos en la Fig 19, podemos ver como los grupos nitros, que son electroactivos, introducen cambios significativos en la región negativa del voltamograma

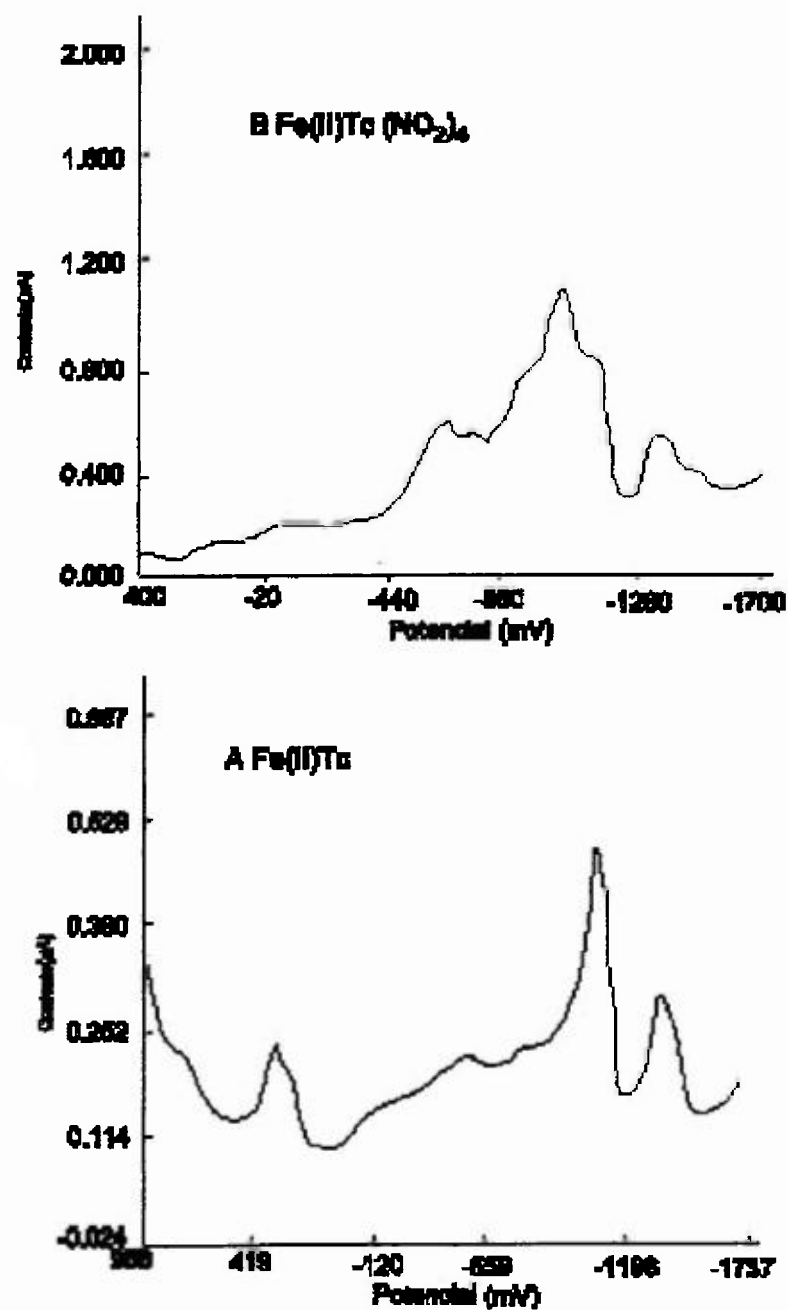


Fig 19 Voltamograma de pulsos diferenciales de la Fe(II)Tc y $\text{Fe(II)Tc(NO}_2)_4$

2.2.6. Actividad Electrocatalítica:

De los estudios de caracterización de las metalotalocianinas sintetizadas, en especial el análisis de los espectros electrónicos de los derivados de Co (II), hemos podido percatarnos del potencial de estos compuestos en cuanto a la versatilidad de su naturaleza electrónica, que puede ser modificada variando, ya sea el centro metálico o los sustituyentes periféricos

Por consiguiente, nuestros propósitos de aplicación son los que van a dirigir nuestras rutas de síntesis; preparando compuestos de talocianina que más se ajusten a las aplicaciones que tengamos en mente. De esta forma el campo de las metalotalocianinas se convierte en un arma con mucho valor en el plano de la ingeniería química, abarcando aplicaciones tanto a nivel industrial y tecnológico

Con la gran funcionalidad que han demostrado las metalotalocianinas, nuestra investigación estuvo encaminada a la preparación de metalotalocianinas con miras a su aplicación potencial como electrocatalizadores

En la literatura ya se había reportado la actividad electrocatalítica de la talocianina no sustituida de Co (II) hacia sustratos con el grupo tiólico, como la cisteína, N-acetilcisteína y la glucationa, tomando en cuenta este hecho, se pensó en la posibilidad de optimizar dicho poder electrocatalítico a través de la sustitución periférica sobre el

ligando de talocianinato. De esta forma todos los derivados tetrasustituidos penféricamente preparados, como las tetranitro-, tetraamino y tetrapirroltalocianinas de diferentes metales fueron objeto de un estudio para vislumbrar posibles aplicaciones como electrocatalizadores. De estas investigaciones se puso de manifiesto la extraordinaria actividad electrocatalítica de la tetranitrotalocianina de Co (II), aún no reportada en las publicaciones sobre las metalotalocianinas.

La electrocatálisis se verificó en fase heterogénea con el empleo de electrodos de pasta de carbono, modificados químicamente mediante la adición de una cierta proporción de metalotalocianina. Debemos recalcar que los estudios electrocatalíticos estuvieron enfocados hacia sustratos con grupos tiólicos. La oxidación de tioles (R--SH) a disulfuros (R--S--S--R) es una reacción importante a nivel industrial (proceso de purificación de aceites) y en sistemas biológicos (procesos metabólicos y enzimáticos), es por esta razón que la aplicación de las metalotalocianinas sintetizadas como electrocatalizadores para la determinación de este tipo de sustancias es de gran interés e impacto en nuestro medio.

Se ha postulado (46) un modelo para la electrocatálisis mediada por metalotalocianina. De acuerdo con este modelo, el sustrato interacciona con la metalotalocianina formando un complejo de transferencia de carga. Es así como el ión metálico sirve de mediador para la oxidación de la molécula de sustrato, en la cual para que aquél retorne a su estado de oxidación inicial lleva a cabo una transferencia

electrónica con la superficie electródica, pudiendo así reiniciar un nuevo ciclo catalítico. En realidad, con ligeras variantes, éste es el modelo más aceptado para explicar todas las determinaciones analíticas que se han realizado hasta el momento a diferentes sustratos mediante el uso de electrodos modificados químicamente con metalotalocianinas.

La N-acetilcisteína constituye un agente mucolítico presente como componente activo en muchos medicamentos, de ahí la importancia de encontrar una técnica lo suficientemente confiable para su determinación. Los voltamogramas que observamos en la Fig. 20, ilustran el poder catalítico de la talocianina no sustituida de Co (II) y su derivado con grupos nitro en la periferia como proceso electroquímico de ilustración se utilizó la oxidación de la N-acetilcisteína realizado. Utilizando respectivamente un electrodo de pasta de carbono sin metalotalocianina y electrodos de pasta de carbono modificados con 2% de Co (II) Tc y 2% de Co (II) Tc (NO₂)₄. Podemos apreciar como el electrodo sin metalotalocianina no oxida la N-acetilcisteína en el rango de voltajes comprendido entre 0.0 y 1.0 voltios.

En ese mismo rango, el electrodo modificado con Co (II) Tc oxida la N-acetilcisteína exhibiendo un pico a 700 mV aproximadamente. En cambio, el electrodo modificado con Co (II) Tc (NO₂)₄ desplaza el pico de oxidación a un potencial de aproximadamente 550 mV, menor al anterior.

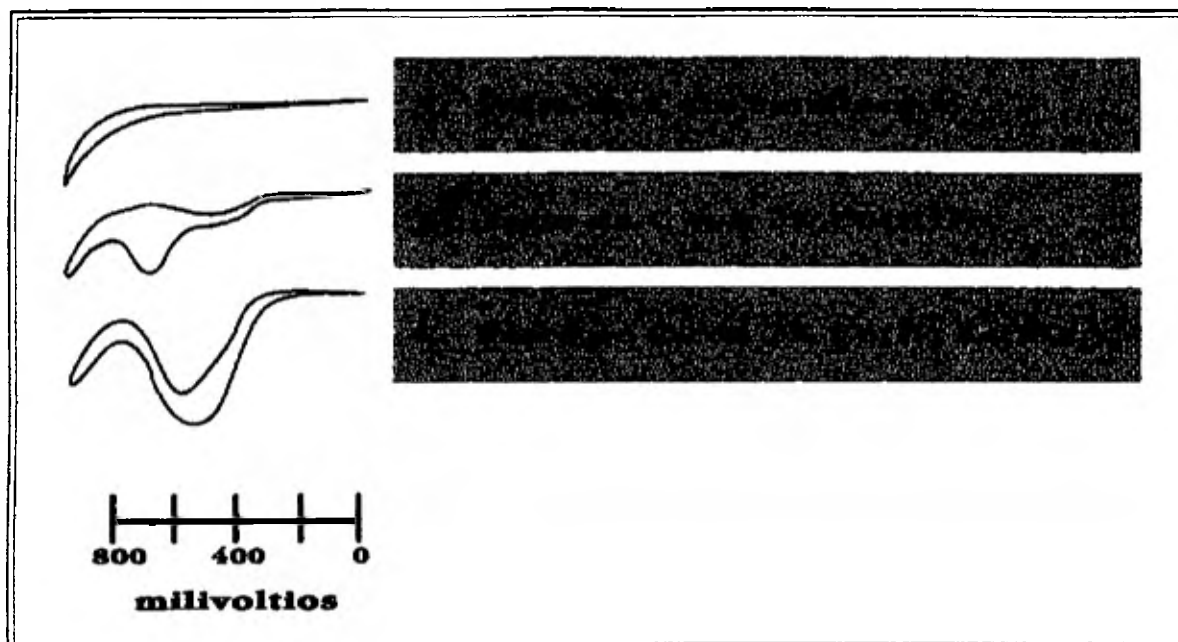
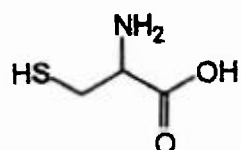


Fig 20 Voltamogramas cíclicos de la oxidación de 2mM de la N-Acetilcisteína, en el rango de voltajes comprendido entre 0.0 y 1.0 voltios, a una velocidad de barrido de 100 mV/s en 0.054 M de H_2SO_4 y a pH 3.27 (H_2SO_4) 0.18M + 0.038 M NaOH)
 A - En una pasta de carbono sin catalizador
 B - En una pasta de carbono con 2% de Co (II)Tc
 C - En una pasta de carbono con 2% de Co (II)Tc(NO₂)₄

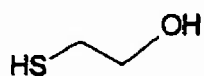
Dado el mecanismo propuesto y la naturaleza protolítica del grupo tiólico, el pH debe jugar un papel crítico sobre la actividad electrocatalítica de las metalotalocianinas frente a los derivados tiólicos. La composición química de los tioles puede ejercer cambios tanto en la capacidad protolítica como en la velocidad y magnitud de la catálisis. Para explorar este aspecto procedimos a realizar un estudio más exhaustivo de la actividad catalítica con una cantidad mayor de sustratos tiólicos (Ver Tabla N° 15)

TABLA N°15

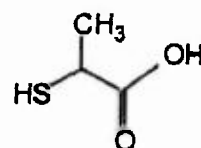
Fórmulas químicas de los compuestos t iónicos analizados



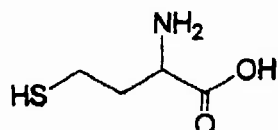
CISTEINA



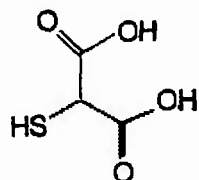
2-MERCAPTOETANOL



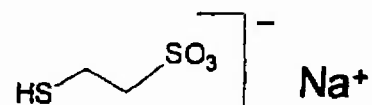
2-MERCAPTOPROPIONICO



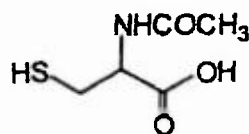
HOMOCISTEINA



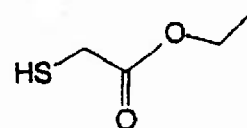
MERCAPTOSUCCINICO



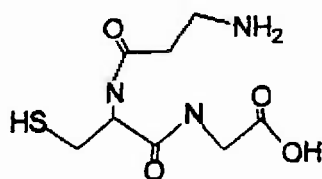
2-MERCAPTOETANOSULFONICO



ACETILCISTEINA



ETILIOGLICOLATO



GLUTATION

Para determinar en qué grado el poder catalítico hacia el proceso de electrooxidación de la N-acetilcisteína se ve afectado variando el pH se llevó a cabo un experimento variando el pH en electrodos de pasta de carbono modificados tanto con 10% de Co (II) Tc como con 10% de Co (II) Tc (NO₂)₄. Las curvas de variabilidad de la corriente de pico de la electrocatálisis de la N-acetilcisteína con el pH, son representadas en las Fig 21 y 22

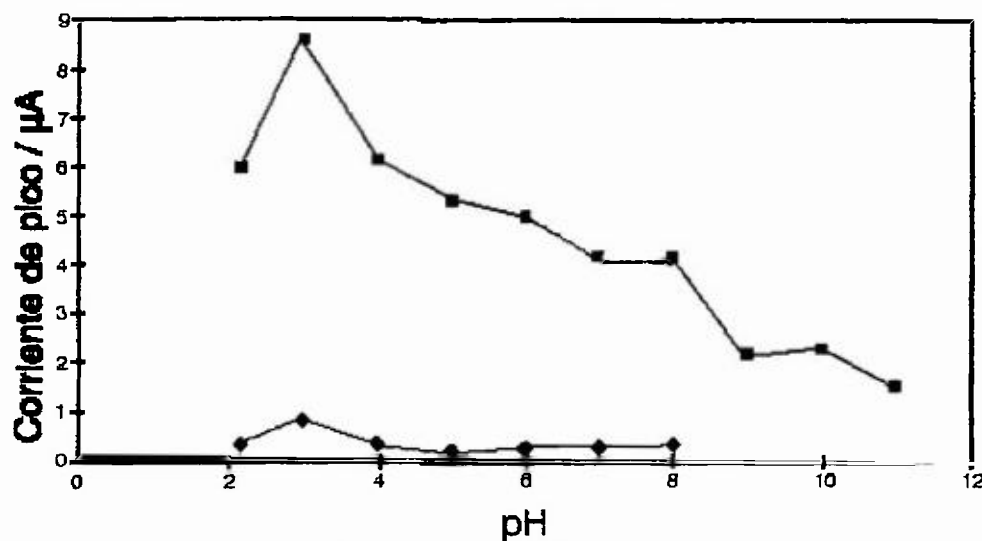


Fig 21 Efecto del pH sobre la electro-oxidación de la Acetilcisteína en el electrodo de 55% pasta de carbono activado modificado con 10% Co (II)Tc

Para el electrodo con 10% de Co (II) Tc, la corriente de pico disminuye drásticamente a pH(s) más básicos, hay dos regiones donde no se observa mucha variabilidad, correspondiendo a los intervalos de pH de 7.0 - 8.0 y 9.0 - 10.0. El electrodo modificado con Co (II) Tc (NO₂)₄, exhibe claramente un máximo que se alcanza aproximadamente a un pH de 3.5, pero se diferencia en que la curva exhibe un

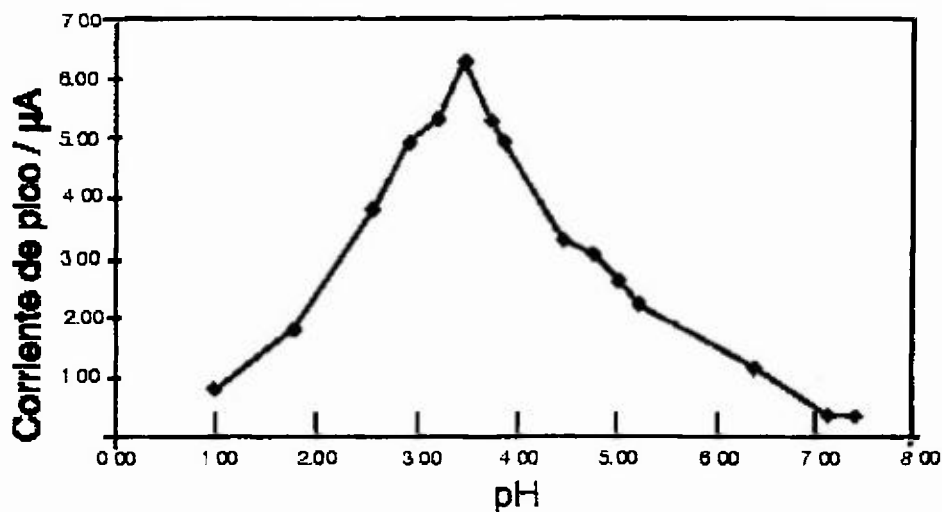


Fig 22 Efecto del pH sobre la electro-oxidación de la Acetilcisteína en el electrodo de 55% pasta de carbono activado modificado con 10 % $\text{Co (II)Tc (NO}_2)_4$

comportamiento simétrico, disminuyendo la electrocatálisis a pH(s) inferiores y superiores a este valor. En ambos casos, el poder catalítico varía con el pH. Hay que poner de manifiesto que el mismo comportamiento se observa para otros sustratos, como la cisteína y homocisteína.

Los voltamogramas cíclicos que presentamos en la Fig 23, corresponden a la determinación de etilglicolato mediante el empleo de electrodos de pasta de carbono modificados con 5% de Fe (II) Tc y $\text{Fe (II) Tc (NO}_2)_4$ respectivamente. Podemos observar como la hendidura es similar en ambos voltamogramas, pero se puede establecer que el electrodo modificado con Fe (II) Tc se presentan dos picos, a diferencia el electrodo con $\text{Fe (II) Tc (NO}_2)_4$ exhibe un sólo pico centrado a un valor de potencial intermedio con respecto a los valores de potencial de los dos picos con el electrodo con Fe (II) Tc . Además éste presenta una mayor intensidad de corriente.

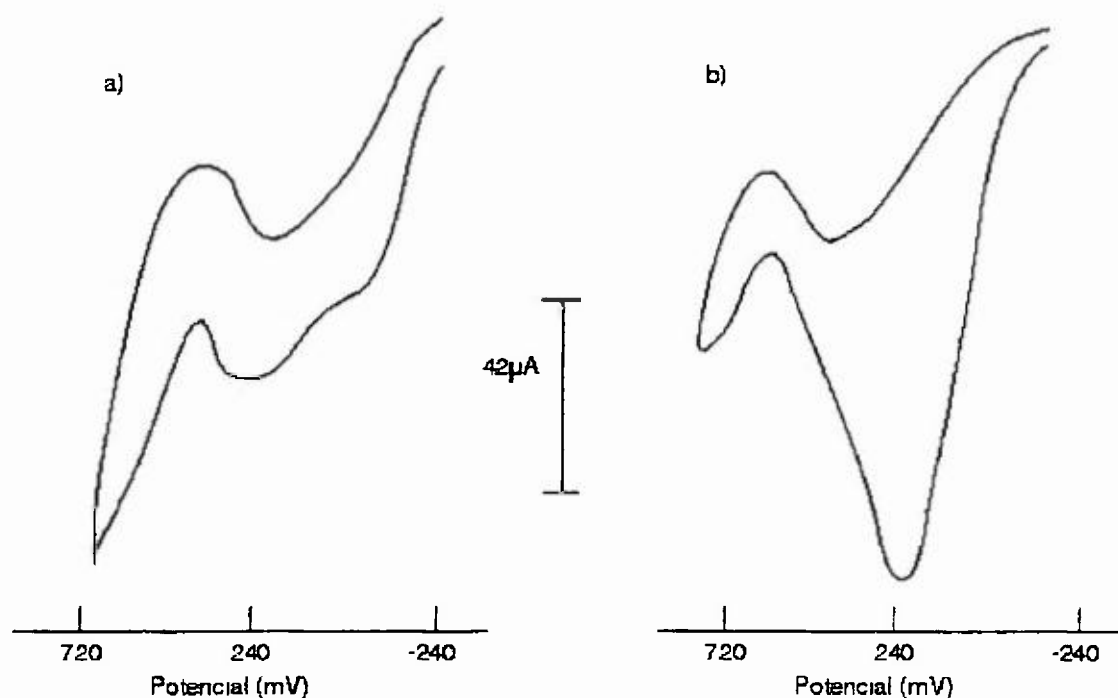


Fig 23 Voltametría Cíclica de 9.15 mM etilglicolato en una pasta de carbono modificada con 5%, a) Fe (II) Tc $\nu=20\text{mV/s}$ fosfato 0.1 M y b) Fe (II)Tc (NO₂)₄

A diferencia de la N-acetilcisteína, la determinación de etilglicolato se llevó a cabo un pH neutro de 7.0; ya que a pH(s) ácidos no se detecta actividad

La electrocatálisis del ácido 2-mercaptopropiónico utilizando electrodos de pasta de carbono modificados con Co (II) Tc y Co (II) Tc (NO₂)₄ a diferentes valores de pH es representada en la Fig 24. Se puede observar como a un pH de 3.37 y 7.0, los voltamogramas no son tan definidos en ambos electrodos, ya a un pH de 11.46, la actividad electrocatalítica se incrementa drásticamente

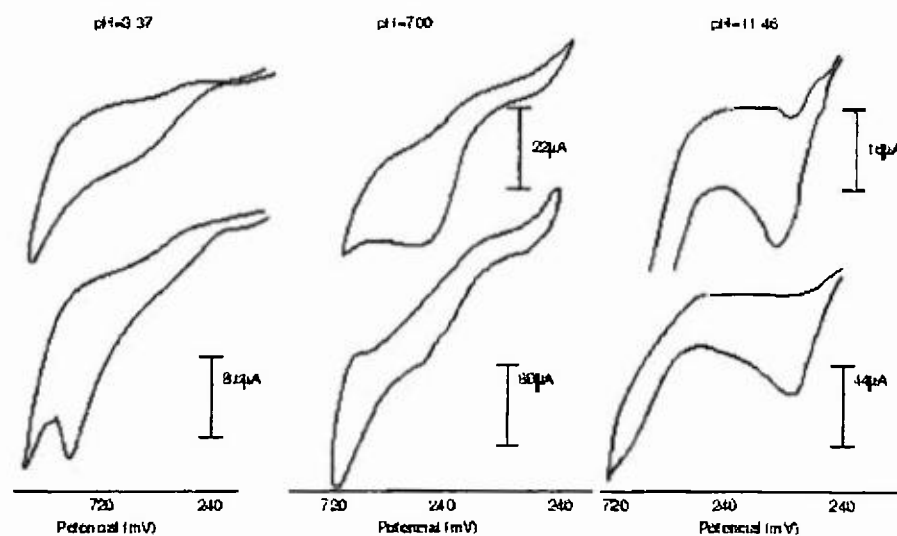


Fig 24 Efecto del pH sobre los perfiles de corriente del ácido 2-mercaptoacético 9.4 mM

Una representación de la dependencia de los perfiles de corriente-voltaje con la naturaleza química del analito se presenta en la Fig 25. A la vez se compara la respuesta obtenida en electrodos de pasta de carbono modificados con 5% de Co (II) Tc y 5% de Co (II) Tc (NO₂)₄. Para el etiltioglicolato a pH de 7.0, la respuesta en ambos electrodos es muy similar. No obstante, para el mercaptoetanol a pH de 7.0, la respuesta no es tan perceptible en el electrodo con Co (II) Tc. Con el electrodo modificado con Co (II) Tc (NO₂)₄ la determinación mejora algo, pero sigue siendo difusa. La determinación de Na₂S a diferencia de los dos sustratos anteriores se llevó a un pH alto de 11.48. El electrodo con Co (II) Tc exhibió dos picos, en cambio el electrodo con Co (II) Tc (NO₂)₄ presentó un solo pico, a un potencial correspondiente a la posición del pico a menor potencial en el voltamograma de Na₂S utilizando el electrodo de pasta de carbono modificado con Co (II) Tc.

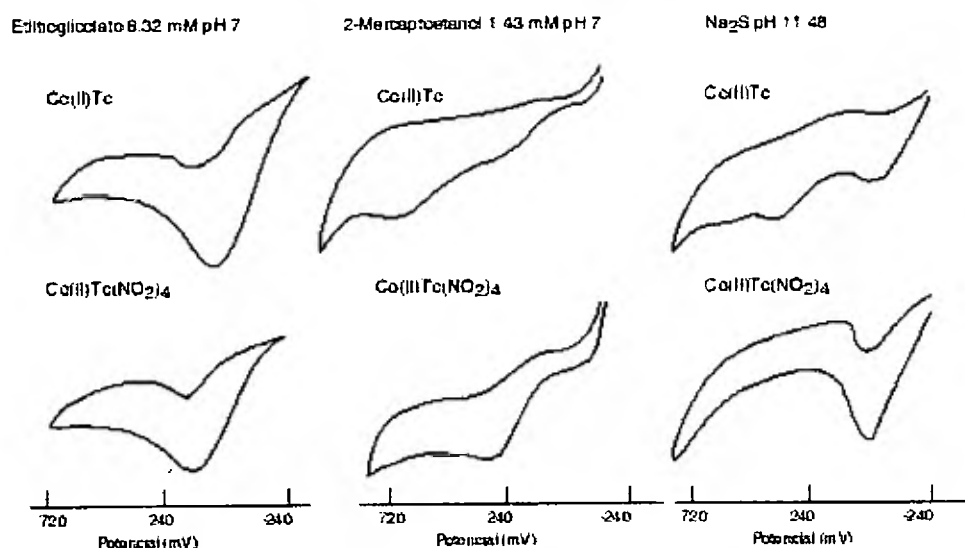


Fig 25 Dependencia de los perfiles de corriente-voltaje con la Naturaleza química del analito en los electrodos de pasta de carbono modificados con ambas formas de catalizador (5%) $v=20$ mV/s Tampón fosfato 0 1M

Podemos concluir que el poder electrocatalítico se realizó mediante la sustitución en el anillo de talocianina, en específico con el derivado de de tetranitrotalocianina de Co (II) Aunque en algunos casos no se logró un incremento en la corriente, el potencial del proceso electroquímico se desplazó a valores más bajos

Hemos podido también determinar a través e este estudio como la actividad electrocatalítica que manifiesta en especial la talocianina no sustituida de Co (II) y su derivado nitro se ve afectada por la naturaleza química el sustrato, en la cual todas las sustancias estudiadas tenían en común el grupo tróico, SH, pero el entorno químico en que se encontraba éste variaba de una sustancia a otra, dando lugar a cambios en la capacidad de electrocatálisis

CONCLUSIONES

Este trabajo de Maestría en Ciencias Químicas en la especialidad de Química Inorgánica, enmarcado dentro del Proyecto de Investigación bajo la dirección del Dr Rafael Vásquez, representa los primeros esfuerzos en Panamá, encaminados al estudio básico y aplicado de las metalotalocianinas, compuestos organometálicos con un gran potencial en términos de aplicaciones tanto a nivel industrial, analítico y tecnológico

En el campo sintético, se logró optimizar los procedimientos de síntesis reportados a través de la aplicación de un gradiente de temperatura a las reacciones de condensación para la formación de las talocianinas de un amplio número de metales de transición (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn y Pd)

Los rendimientos de síntesis obtenidos son relativamente buenos, verificándose que las reacciones de condensación de anillo de talocianina se pueden realizar en seco, evitando el uso de solventes, como el nitrobenceno, que por lo general son tóxicos, sin pérdida apreciable en los rendimientos.

Se ha logrado preparar compuestos nuevos de talocianina, como las tetrapirroltalocianinas de Co (II), Fe (II), Zn (II), y se han sintetizado las tetraaminotalocianinas a través del método de condensación directa con 4-aminoftalonitrilo

En la interpretación de los espectros electrónicos de las metalotalocianinas sintetizadas hemos podido concluir que el ión metálico en función de su tamaño y densidad electrónica puede introducir cambios electrónicos que se reflejan en la posición y simetría de las bandas electrónicas. También, se pudo establecer la dependencia que exhiben las transiciones electrónicas del ligando y el fenómeno de agregación molecular con la naturaleza química del sustituyente.

Con respecto a la aplicabilidad de las metalotalocianinas sintetizadas, se han utilizado como electrocatalizadores en la determinación de sustancias conteniendo el grupo SH. El poder electrocatalítico demostró ser dependiente de la naturaleza química del sustrato y del pH.

El proceso electrocatalítico se optimizó a través de la sustitución periférica en el anillo de talocianina, manifestando la tetranitrotalocianina una actividad electrocatalítica superior, no reportada hasta nuestro conocimiento aún en la literatura.

RECOMENDACIONES

A nivel de síntesis, se recomienda seguir los estudios dirigidos a la optimización de los procesos de síntesis en seco, mediante la adición de urea en forma escalonada, con la finalidad de disminuir el tiempo de reacción y elevar los rendimientos

Un campo a explotar sería la preparación de electrodos químicamente modificados a través de la electropolimerización de las tetraamino- y tetrapirroltalocianinas sobre los electrodos de carbono vidriado, que podrían ser utilizados en un gran número de aplicaciones analíticas e industriales.

En el plano teórico un punto a considerar sería el tratamiento mecánico cuántico de los espectros electrónicos mediante cálculos computacionales de las talocianinas sustituidas periféricamente para determinar en qué medida los datos teóricos concuerdan con los obtenidos experimentalmente

Con respecto a las aplicaciones, se podría pensar en un estudio cinético detallado del proceso de electrocatálisis de la tetranitrotalocianina de Co (II), para establecer con mayor precisión el papel de los distintos factores en el proceso de optimización de la actividad electrocatalítica. Además, se debe trabajar en la búsqueda de las condiciones más apropiadas para la explotación del posible potencial electrocatalítico de los derivados pirrol de talocianina sintetizados

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Engel, M.K.** Report Kawamura Inst Chem Res 1996 - 1997, 11 - 54
- (2) Bettelheim, A., White, B.A.; Raybuck, S.A.; Murray, R.W.,** Inorg Chem. 1987, 26, 1009 - 1017
- (3) Achar, B N.; Fohlen, G.M.; Parker, J.A ,** Journal of Polymer Science 1983, 21, 3063 - 3072
- (4) Achar, B.N.;; Fohlen, G.M.; Parker, J.A.,** Journal of Polymer Science 1985, 23, 801 - 811
- (5) Achar, B.N.; Fohlen, G.M.; Parker, J.A.,** Journal of Polymer 1984, 22, 319 - 328
- (6) Achar, B.N.; Fohlen, G.M.; Parker, J.A.,** Journal of Polymer Science 1982, 20, 2781 - 2789
- (7) Wheeler, B.L.; Nagasubramanian, G.; Bard, A.J.; Schechtman, L.A.; Dininny, D.R.; Kenney, M.E ,** J Am Chem Soc. 1984, 106, 7404 - 7410
- (8) Özkaya, A.R.; Gürek, A.G.; GÜE, A , Bekararoglu, Ö ,** Polyhedron, 1997, 16, 1877 - 1883
- (9) Nevin, W.A.; Hempstead, M.R.; Liu, W.; Leznoff, C.C.; Lever, A.B.P ,** Inor Chem 1987, 26, 570 - 577
- (10) Phthalocyanines Properties and Applications** Editors C C Leznoff and A B P Lever Volume 3 VCH Publishers, Inc 1993

- (11) Torres, T.; Sastre, A. Del Rey, B., *J Org Chem* 1996, 61, 8591 - 8597,
- (12) Hanack, M.; Metz, J.; Schneider, O , *Inorg Chem* 1984, 23, 1065 - 1071
- (13) Leznoff, C.C.; Terekhov, D.S.; Nolan, K.J.M.; McArthur, C.R., *J Org Chem* 1996, 61, 3034 - 3040
- (14) Meller, A.; Ossko, A., *Monatsh. Chem.* 1972, 103, 150.
- (15) Leznoff, C.C.; Marcuccio, S.M.; Greenberg, S.; Lever, A.B.P.; Tomer, K.B ,
Can J Chem 1985, 63, 623 - 631
- (16) Marcuccio, S.M.; Svirskaya, P.I.; Greenberg, S.; Lever, A.B.P.; Leznoff, C.C.;
Tomer, K.B., *Can J Chem* 1985, 63, 3057 - 3069
- (17) Wöhrle, D. *Phthalocyanines in Polymer Phases* Editors: C C Leznoff and A B P
Lever Volumen 2 VCH Publishers, Inc 1993
- (18) Wöhrle, D.; Marose, U.; Knoop, R., *Makromol. Chem* 1985, 160, 2209 - 2227
- (19) Rosa, A.; Baerends, E.J., *Inorg Chem* 1992, 31, 4717 - 4726
- (20) Maas, T.A.M.M.; Kuijer, M.; Zwart, J., *J C S Chem Comm* 1976
- (21) Kaune, H.; Wöhrle, D.; Schumann, B., *Organische und Makromolekulare Chemie*
1987
- (22) Tse, Y.H.; Janda, P.; Lever, A.B.P , *Anal Chem* 1994, 66, 384 - 390

- (23) **Deronzier, A.; Latour, J.M.**, J Electroanal Chem 1987, 224, 295 - 301
- (24) **Deronzier, A.; Devaux, R.; Limosin, D.; Latour, J.M.**, J Electroanal Chem 1992, 324, 325 - 337
- (25) **Bedioui, F.; Voisin, M.; Devynck, J.; Bied-Charreton, C.**, J Electroanal Chem 1991, 297, 257 - 269
- (26) **Snow, A.W.; Jarvis, N.L.**, J Am Chem Soc 1984, 106, 4706 - 4711
- (27) **Comprehensive Coordination Chemistry. Multidentate Macrocyclic Ligands**
1995
- (28) **Lin, F.S.; Chen, H.L.; Chang, C.T.**, Inorg Chem 1980, 19, 3541 - 3543
- (29) **Berezin, B.D.** Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines John Wiley & Sons Ltd , 1978
- (30) **Wöhrlé, D.; Schulte, B.**, Organische und Makromolekulare Chemie 1985
- (31) **Lever, A.B.P.; Pickens, S.R.; Minor, P.C.; Licoccia, S.; Ramaswamy, B.S.; Magnell, K.**, J Am Chem Soc - 1981, 103, 6800 - 6806
- (32) **Wöhrlé, D.; Krawczyk, G.; Paliuras, M.**, Makromol, Chem, 1998, 189, 1001 - 1011
- (33) **Lever, A. B.P.; Wilshire, J.P.**, Can J, Chem, 1976, 54, 2514 - 2516
- (34) **Guo, L.; Ellis, D. E.; Hoffman, B. M.; Ishikawa, Y.**, Inor Chem 1996, 35 (18), 5304 - 5312

- (35) **Christie, R. M.**, Dyes and Pigments 1995, 27 (1), 35 – 43
- (36) **Zagal, J.H.**, Coordination Chemistry Reviews 1992, 119, 89 – 136
- (37) **Grass, V.; Lexa, D.; Momenteau, M.; Savéant, J. M.**, J, am Chem Soc , 1997, 119 (15), 3536 - 3542,
- (38) **Melendres , C. , A. , J .** Phys Chem 1980 , 84, 1936 -1939
- (39) **Phthalocyanines. Properties and Applications** Editors C C Leznoff and A B P Lever. Volume 2 VCH Publishers, Inc 1993
- (40) **Martin, P.C.; Gouterman, M.; Pepich, B.V.; Renzoni, G.E.**, Inorg Chem 1991, 30, 3305 - 3309
- (41) **Skoog, D. A. ; West, D M** Análisis Instrumental Segunda Edición. Interamericana, S A. México, 1985
- (42) **Achar, B. N. ; Fohlen, G.M. ; Parker, J. A. ; Keshawayya, J.** Polihedron, 1987 6 (6), 1463 - 1467
- (43) **Mc Clure, D.E; Arison, B.H.; Baldwin, J.J** J Am Chem Soc 1979, 101 (13), 3668- 3669.
- (44) **Lever, A.B.P.; Minor, P.C.; Wilshire, J P** Inorg Chem 1981, 20, 2550 – 2553
- (45) **Lewry, T.H. ; Schneller R, K.** Mechanism and Theory in Organic Chemistry second Edition Harper Row, Publishers New York, 1981
- (46) **Helbert, M.K.; Baldwin, R P** Anal Chem , 1985, 591 - 595