

**FOTOGENERACIÓN, DETECCIÓN Y REACTIVIDAD DE ESPECIES  
REACTIVAS DEL OXÍGENO:  $^1\text{O}_2$ ,  $\text{HO}^\bullet$  Y  $\text{O}_2^{\bullet-}$**

**CARLOS ENRIQUE DIAZ URIBE**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2010**

**FOTOGENERACIÓN, DETECCIÓN Y REACTIVIDAD DE ESPECIES  
REACTIVAS DEL OXÍGENO:  $^1\text{O}_2$ ,  $\text{HO}^\bullet$  Y  $\text{O}_2^{\bullet-}$**

**CARLOS ENRIQUE DIAZ URIBE**

Tesis de grado presentada como requisito parcial para optar al título de  
**Doctor en Química**

Directores

**Dra. Martha Cecilia Daza Espinosa**  
Profesora Asociada, Escuela de Química

**Dr. Fernando Martínez Ortega**  
Profesor Titular, Escuela de Química

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2010**

## AGRADECIMIENTOS

A Dios por darme la capacidad de afrontar este reto.

Agradezco a todas las personas que contribuyeron muy gentilmente a la ejecución de esta tesis doctoral.

A COLCIENCIAS, por la financiación del proyecto-2004-8137: Estudio teórico y experimental de interacciones entre 1,4-dienos y especies reactivas del oxígeno. También por la beca de sostenimiento, matrículas y pasantía en marco del programa “Apoyo a la comunidad científica nacional a través de los doctorados nacionales”

A la Vicerrectoría de Investigación y Extensión de la UIS por la financiación del proyecto 5138: papel del oxígeno singulete y del radical anión superóxido en la oxidación selectiva de moléculas de interés biológico y ambiental.

A los profesores Martha Daza y Fernando Martínez por la orientación de esta tesis y por permitirme ser parte de sus grupos de investigación.

Expreso mi gratitud a los profesores Eduardo Di Mauro y Carmen Barbosa de la Universidad Estadual de Londrina por brindarme la oportunidad de realizar una parte importante de este trabajo en su equipo de investigación.

Agradezco al jurado evaluador de esta tesis: Dr. Joel Barraul (Universidad de Poitiers, Francia); Dr. Edgar Alberto Páez Mozo (Universidad Industrial de Santander); Dra. Aída Luz Villa Holguín (Universidad de Antioquía).

A los compañeros y amigos del Centro de Investigaciones en Catálisis, Grupo de Bioquímica Teórica, el Laboratorio de Fluorescencia y Resonancia Paramagnética Electrónica y del Laboratorio de Consultas Industriales.

A mi familia, a *todos, mil gracias.*

## CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	16
1. ESPECIES REACTIVAS DEL OXÍGENO: Marco Conceptual	20
1.1. OXÍGENO SINGULETE	20
1.1.1. Propiedades fisicoquímicas	20
1.1.1.1. Estructura electrónica	20
1.1.1.2. Tiempo de vida media	22
1.1.1.3. “Quenching” del oxígeno singulete	22
1.1.2. Generación de oxígeno singulete	23
1.1.2.1. Descomposición de peróxido	23
1.1.2.2. Transferencia de energía	24
1.1.2.3. Descarga eléctrica	24
1.1.3. Detección de oxígeno singulete	24
1.1.4. Reacciones del oxígeno singulete	25
1.1.4.1. Reacción de cicloadición $[4\pi + 2\pi]$	25
1.1.4.2. Reacción “ene”	26
1.1.4.3. Reacción de adición $[2\pi + 2\pi]$	26
1.2. RADICAL ANIÓN SUPERÓXIDO	27
1.2.1. Propiedades fisicoquímicas	27
1.2.2. Generación de radical anión superóxido	28
1.2.3. Detección de radical anión superóxido	29
1.2.4. Reacciones del radical anión superóxido	30
1.2.4.1. Reacción con peróxidos	30
1.2.4.2. Reacción con sustratos que contienen hidrógenos lábiles	31
1.2.4.3. Adición a un doble enlace	31
1.3. RADICAL HIDROXILO	31
1.3.1. Propiedades fisicoquímicas	31
1.3.2. Generación de radical hidroxilo	32
1.3.2.1. Generación de HO <sup>•</sup> por radiación ionizante	32
1.3.2.2. Generación de HO <sup>•</sup> por descomposición del peróxido de hidrógeno	32
1.3.2.3. Generación de HO <sup>•</sup> usando TiO <sub>2</sub> /UV	33
1.3.3. Detección de radical hidroxilo	33
1.3.3.1. Detección por cromatografía líquida de alta eficiencia, HPLC	33
1.3.3.2. Detección por cromatografía de gases, GC	34
1.3.3.3. Detección por espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica, EPR	34
1.3.3.4. Detección por quimioluminiscencia	34
1.3.3.5. Detección por pruebas de fluorescencia	34
1.3.4. Reacciones del radical hidroxilo	35

	Pág.
<b>2. GENERACIÓN QUÍMICA DE OXÍGENO SINGULETE POR EL SISTEMA MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/H<sub>2</sub>O</b>	37
2.1. ESTADO DEL ARTE	38
2.2. METODOLOGÍA	40
2.2.1. Generación química del oxígeno singulete por el sistema MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	40
2.2.2. Reacción de oxidación del antraceno con oxígeno singulete	40
2.2.3. Reacción de oxidación del linoleato de metilo con oxígeno singulete	40
2.2.4. Caracterización de los productos de oxidación	40
2.3. ANÁLISIS DE RESULTADOS	41
2.3.1. Reacción de oxidación del antraceno con oxígeno singulete	41
2.3.2. Reacción de oxidación del linoleato de metilo con oxígeno singulete	45
2.4. CONCLUSIONES	54
<b>3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SENSIBILIZADORES LIBRES Y ADSORBIDOS</b>	55
3.1. MARCO CONCEPTUAL	55
3.1.1. Sensibilizador	55
3.1.2. Dióxido de silicio como soporte inerte	57
3.1.3. Dióxido de titanio como matriz semiconductor de soporte	58
3.2. METODOLOGÍA	59
3.2.1. Síntesis de los sensibilizadores libres y adsorbidos	59
3.2.1.1. Síntesis de TCPP	59
3.2.1.2. Síntesis de TCPPM (M=Cu, Zn, Fe)	59
3.2.1.3. Síntesis del SiO <sub>2</sub>	59
3.2.1.4. Adsorción de la TCPP sobre SiO <sub>2</sub>	59
3.2.1.5. Adsorción de la TCPP sobre TiO <sub>2</sub>	59
3.2.2. Caracterización de los sensibilizadores libres y adsorbidos	60
3.2.2.1. Caracterización por espectroscopía ultravioleta-visible, UV-vis	60
3.2.2.2. Caracterización por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier, IR-FT	60
3.2.2.3. Caracterización por resonancia paramagnética electrónica, EPR	60
3.3. ANÁLISIS DE RESULTADOS	61
3.3.1. Espectroscopía UV-vis	61
3.3.2. Espectroscopía IR-FT	62
3.3.3. Espectroscopía EPR	63
3.4. CONCLUSIONES	67
<b>4. DETECCIÓN DE LAS ESPECIES REACTIVAS DEL OXÍGENO: <sup>1</sup>O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub><sup>-</sup> y HO<sup>•</sup></b>	68
4.1. MARCO CONCEPTUAL	68
4.2. METODOLOGÍA	70
4.2.1. Detección de oxígeno singulete por EPR-TEMP	70
4.2.2. Detección de radical anión superóxido por EPR-DMPO	70

	Pág.
4.2.3. Simulación de los espectros EPR	71
4.2.4. Detección de oxígeno singulete por atrapamiento químico con antraceno	71
4.2.5. Generación y detección de radical hidroxilo	71
4.3. ANÁLISIS DE RESULTADOS	72
4.3.1. Detección de oxígeno singulete por EPR-TEMP	72
4.3.2. Detección de oxígeno singulete por atrapamiento químico	75
4.3.3. Detección de radical anión superóxido por EPR-DMPO	77
4.3.4. Generación y detección de radical hidroxilo	81
4.4. CONCLUSIONES	83
5. CINÉTICA DE OXIDACIÓN DEL 4-CLOROFENOL CON OXÍGENO SINGULETE	84
5.1. INTRODUCCIÓN	84
5.2. METODOLOGÍA	86
5.2.1. Reactivos	86
5.2.2. Reacción de oxidación del 4-clorofenol con el oxígeno singulete	86
5.2.2.1. Montaje de reacción	86
5.2.2.2. Análisis de la reacción por HPLC	86
5.2.2.3. Determinación de las velocidades iniciales de reacción	86
5.3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS	87
5.3.1. Estudio cinético	87
5.3.2. Análisis de los productos de oxidación	89
5.3.3. Análisis termodinámico	92
5.4. CONCLUSIONES	93
CONCLUSIONES GENERALES	95
REFERENCIAS	96
BIBLIOGRAFÍA	108

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Tiempo de vida media del oxígeno singulete, $\tau$ , en algunos solventes ( $\mu\text{s}$ )	22
Tabla 2. Propiedades físicas del radical anión superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ , $\text{KO}_2$ )	28
Tabla 3. Iones fragmentos característicos de las cetonas isómeras derivadas de los hidroperóxidos del linoleato de metilo	52
Tabla 4. Iones fragmentos característicos de los alcoholes isómeros derivados de los hidroperóxidos del linoleato de metilo	53
Tabla 5. Condiciones experimentales para la medición de las porfirinas por EPR	60
Tabla 6. Bandas máximas de absorción UV-vis para las porfirinas libres y adsorbidas	61
Tabla 7. Conversión y selectividades de la fotooxidación catalítica del 4-clorofenol por oxígeno singulete generado por el sistema TCPP/ $\text{SiO}_2$	90
Tabla 8. Valores de la adsorción del 4-clorofenol sobre la TCPP/ $\text{SiO}_2$ a diferentes temperaturas	92

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Diagramas de energías del oxígeno molecular en estado triplete y singulete ( $^1\Delta_g\text{O}_2$ )	21
Figura 2. Energías de las dos especies activadas del oxígeno molecular, $^1\Delta_g\text{O}_2$ y $^1\Sigma_g\text{O}_2$ , y su distribución electrónica en los orbitales 2p	21
Figura 3. Generación de oxígeno singulete por transferencia de energía	24
Figura 4. Diagrama de energía del radical anión superóxido	28
Figura 5. Diagrama de energías del radical hidroxilo	32
Figura 6. Representación de la microemulsión (W/O) utilizada para oxidar sustratos orgánicos con oxígeno singulete generado por el sistema $\text{MoO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}_2$	39
Figura 7. Curva de oxidación del antraceno con oxígeno singulete generado por el sistema $\text{MoO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}_2$	41
Figura 8. Espectros de absorción UV-vis del endoperóxido-9,10-antraceno	42
Figura 9. Cromatograma de los productos de oxidación del antraceno	43
Figura 10. Espectro de masas del endóperoxido-9,10-antraceno	44
Figura 11. Espectros de absorción del linoleato de metilo y de los hidroperóxidos formados en la reacción con oxígeno singulete generado por el sistema $\text{Na}_2\text{MoO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$	48
Figura 12. Cromatograma HPLC de los productos de oxidación del linoleato de metilo. (a) 234 nm, (b) 200 nm	49
Figura 13. Porphirinas. (a) $\beta$ -sustituida, (b) <i>meso</i> -sustituida	56
Figura 14. Estructura de la TCPP	57
Figura 15. Energías del band gap del $\text{SiO}_2$ y del $\text{TiO}_2$ . BV=Banda de valencia, BC=Banda de conducción	57
Figura 16. Espectro UV-vis de la TCPP	61
Figura 17. Espectro IR-FT de la TCPP libre (a) y adsorbida sobre $\text{TiO}_2$ (b)	63
Figura 18. Espectros EPR de la TCPP y de la TCPPZn	64
Figura 19. Espectro EPR de la TCPPCu	65
Figura 20. Espectro EPR en banda X de la TCPPCu a 77 K	66
Figura 21. Espectro de EPR de la TcPPFe.	66
Figura 22. Fotoreactor. (a) Cuerpo de inmersión, (b) Toma de muestra, (c) Cuerpo del reactor, (d) Entrada de gas	70
Figura 23. Espectro EPR del aducto TEMPO después de 2 min de irradiación. a) TCPP, b) TCPP/ $\text{SiO}_2$ . MgO: con $\text{Mn}^{2+}$ como marcador de g	73
Figura 24. Generación del aducto TEMPO en función del tiempo de irradiación	74

	Pág.
Figura 25. Espectro EPR experimental (línea continua) y simulado (línea discontinua) del aducto TEMPO	74
Figura 26. Espectro UV del antraceno en función del tiempo de irradiación usando TCPP como sensibilizador	75
Figura 27. Cambio de la concentración del antraceno como función del tiempo de irradiación.	76
Figura 28. Diagrama ilustrativo de la sensibilización del TiO <sub>2</sub> por la TCPP	77
Figura 29. Espectro EPR. (a) En la oscuridad, (b) Después de dos minutos de irradiación con luz visible del sistemaTCPP/TiO <sub>2</sub> , DMPO-O <sub>2</sub> <sup>•-</sup> (x) y radical tipo nitróxido (o), (c) Espectro simulado obtenido por la combinación de los dos aductos, (d) En presencia de SOD	78
Figura 30. Espectro EPR del aducto DMPO-O <sub>2</sub> <sup>•-</sup> (x) y del radical tipo nitróxido (o)	79
Figura 31. Espectro EPR del aducto TEMPO después de dos minutos de irradiación. (a) TCPP, (b) TCPP/TiO <sub>2</sub> . MgO:Mn <sup>2+</sup> fue usado como marcador g	81
Figura 32. Espectro de fluorescencia del 2-hidroxitereftalato disódico (excitación 315 nm) en función del tiempo de irradiación del sistema TCPPFe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> con UV	81
Figura 33. Formación de 2-hidroxitereftalato disódico en presencia y en ausencia de TCPPFe	82
Figura 34. Formación de 2-hidroxitereftalato disódico en presencia de luz UV y de luz visible	83
Figura 35. Variación de la velocidad inicial de reacción v <sub>o</sub> en función de la concentración inicial del 4-clorofenol C <sub>o</sub> (298 K)	88
Figura 36. Ajuste de los datos cinéticos al modelo de Langmuir-Hinshelwood linealizado (298 K)	89
Figura 37. Variación de la concentración de los productos de la fotooxidación del 4-clorofenol usando el sistema TcPPH/SiO <sub>2</sub>	90
Figura 38. Diagrama de Arrhenius para la oxidación fotocatalítica del 4-clorofenol usando el sistema TCPP/SiO <sub>2</sub>	92
Figura 39. Diagrama de lnK vs 1/T	93

## LISTA DE ESQUEMAS

	Pág.
Esquema 1. Reacción de identificación de oxígeno singulete por EPR	25
Esquema 2. Atrapamiento químico de oxígeno singulete por el antraceno	25
Esquema 3. Formación de hidropéroxido por un mecanismo "ene" del oxígeno singulete	26
Esquema 4. Mecanismos de la fragmentación del dioxetano a compuestos carbonilo	27
Esquema 5. Oxidación del luminol por el radical anión superóxido	30
Esquema 6. Reacción del DMPO con el radical anión superóxido para generar el aducto DMPO-O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	30
Esquema 7. Reacción del ácido salicílico con el radical hidroxilo	34
Esquema 8. Reacción del DMPO con el radical hidroxilo para generar el aducto DMPO-OH	34
Esquema 9. Reacción del tereftalato disódico con el radical hidroxilo	35
Esquema 10. Reacción de adición del radical hidroxilo sobre el antraceno	36
Esquema 11. Esquema de reacción de oxidación del antraceno con oxígeno singulete	44
Esquema 12. Reacción de oxidación del antraceno con el radical hidroxilo para producir antraquinona	45
Esquema 13. Hidropéroxidos isómeros derivados de la oxidación del ácido linoléico con oxígeno singulete (1,2,3,4), y con radicales (1,2,5,6)	46
Esquema 14. Hidropéroxidos del linoleato de metilo formados en la reacción con oxígeno singulete	47
Esquema 15. Oxidación del linoleato de metilo vía radicalaria. $k_{\beta}$ = constantes de velocidad de la $\beta$ -rompimiento del O <sub>2</sub> , $k_o$ = constantes de velocidad de oxigenación, KP= parámetro de la reacción de donación de hidrógeno, (modificado de la referencia 26)	50
Esquema 16. Alcoholes y cetonas provenientes de los hidropéroxidos del linoleato de metilo	51
Esquema 17. Patrón de fraccionamiento del ión molecular de las cetonas provenientes de los hidropéroxidos de la oxidación del linoleato de metilo con <sup>1</sup> O <sub>2</sub>	52
Esquema 18. Patrón de fraccionamiento del ión molecular de los alcoholes provenientes de los hidropéroxidos de la oxidación del linoleato de metilo con <sup>1</sup> O <sub>2</sub>	53
Esquema 19. Mecanismo de generación de radical anión superóxido. S <sub>0</sub> = sensibilizador en estado basal, S <sub>1</sub> = primer estado singulete excitado, T <sub>1</sub> = primer estado triplete excitado, BC= banda de conducción, BV= banda de	69

	Pág.
valencia	
Esquema 20. (a) Reacción de la 5,5-dimetil-1-pirrolina-N-óxido, DMPO, con el radical anión superóxido, el cual produce el aducto DMPO-O <sub>2</sub> <sup>•-</sup> (b) Oxidación del DMPO produciendo el radical 5,5-dimetil-1-pirrolina-N-óxido-N-oxilo (DMPOX) (c) Degradación del DMPO al radical tipo nitróxido	69
Esquema 21. Oxidación del TEMP por oxígeno singulete	72
Esquema 22. Reacción de cicloadición [4π + 2π] del oxígeno singulete sobre el antraceno	75
Esquema 23. Reacción del tereftalato disódico con el radical hidroxilo	82
Esquema 24. Esquema propuesto para la reacción entre el 4-clorofenol y el oxígeno singulete	91

## RESUMEN

**TÍTULO:** FOTOGENERACIÓN, DETECCIÓN Y REACTIVIDAD DE ESPECIES REACTIVAS DEL OXÍGENO:  $^1\text{O}_2$ ,  $\text{HO}^\bullet$  Y  $\text{O}_2^{\bullet-}$

**AUTOR:** DIAZ URIBE, Carlos Enrique<sup>†</sup>

**PALABRAS CLAVES:** Oxígeno singulete; Radical anión superóxido; Radical hidroxilo, Porfirina;  $\text{TiO}_2$ ;  $\text{SiO}_2$ ; EPR; DMPO; TEMP.

**DESCRIPCIÓN:** En esta investigación se estudiaron algunos sistemas fotoquímicos para la generación de especies reactivas del oxígeno: ( $^1\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2^{\bullet-}$  y  $\text{HO}^\bullet$ ). También se estudió la generación química de oxígeno singulete por el sistema  $\text{Na}_2\text{MoO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ . Utilizando pruebas de atrapamiento químico con antraceno y linoleato de metilo se comprobó que este sistema, además de generar  $^1\text{O}_2$ , genera también un radical. En el trabajo se describe la síntesis de la tetracarboxifenilporfirina (TCPP) sin metal y metalada con Zn, Cu, Fe, y la metodología empleada para la adsorción de la TCPP sin metal al  $\text{TiO}_2$  y al  $\text{SiO}_2$ . La caracterización espectroscópica (UV-vis, IR-FT y EPR) realizada indica que se sintetizaron las TCPPM: M=H, Cu, y Zn y que la TCPP fue adsorbida sobre  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2$ . Con la técnica de atrapamiento de espín por EPR se evidenció que: a) las TCPPM (M=H, Cu y Zn) y la TCPP/ $\text{SiO}_2$  generan oxígeno singulete en presencia de luz visible y oxígeno molecular ( $^3\text{O}_2$ ), b) El  $\text{TiO}_2$  sensibilizado con TCPP y luz visible en presencia de  $^3\text{O}_2$  y de DMSO genera radical anión superóxido. También se demostró que la TCPPFe en presencia de peróxido de hidrógeno y luz visible genera radical hidroxilo. Además, se realizó un estudio de la cinética de oxidación del 4-clorofenol con  $^1\text{O}_2$  generado por el sistema TCPP/ $\text{SiO}_2$  y se encontró que la fotooxidación del 4-clorofenol sigue una cinética global de Langmuir-Hinshelwood. Los valores estándar del cambio de la entalpía y de la entropía de -2,36 kJ/mol y 6,34 J/mol sugieren que el proceso de adsorción del 4-clorofenol es exotérmico y espontáneo.

---

<sup>\*</sup> Tesis doctoral.

<sup>†</sup> Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Directores: DAZA ESPINOSA, Martha Cecilia; MARTÍNEZ ORTEGA, Fernando.

## SUMMARY

**TITLE:** PHOTOGENERATION, DETECTION AND REACTIVITY OF REACTIVE OXYGEN SPECIES:  $^1\text{O}_2$ ,  $\text{HO}^\cdot$  Y  $\text{O}_2^{\cdot-}$ ‡

**AUTOR:** DIAZ URIBE, Carlos Enrique§

**KEY WORDS:** Singlet oxygen; Superoxide anion radical; Hydroxyl radical, porphyrin;  $\text{TiO}_2$ ;  $\text{SiO}_2$ ; EPR; DMPO; TEMP.

**DESCRIPTION:** In this investigation we studied some photochemical systems for generation of reactive oxygen species ( $^1\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2^{\cdot-}$  y  $\text{HO}^\cdot$ ). We also studied the chemical generation of singlet oxygen by system  $\text{Na}_2\text{MoO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ . Using chemical trapping tests with anthracene and methyl linoleate was found this system generate  $^1\text{O}_2$ , it also generates a radical. This work describes the synthesis of tetra(4-carboxyphenyl)porphyrin (TCPP) without metal and metals Zn, Cu, Fe, and the methodology used for the adsorption of TCPP non-metal to  $\text{TiO}_2$  and  $\text{SiO}_2$ . Spectroscopic characterization (UV-Vis, FT-IR and EPR) studies indicate that synthesized TCPPM: M = H, Cu, and Zn; and TCPP was adsorbed on  $\text{TiO}_2$  and  $\text{SiO}_2$ . Technique of EPR spin trapping showed that: a) TCPPM (M = H, Cu and Zn) and TCPP/ $\text{SiO}_2$  generated singlet oxygen in the presence of visible light and molecular oxygen ( $^3\text{O}_2$ ), b) TCPP-sensitized  $\text{TiO}_2$  and visible light in the presence of DMSO and  $^3\text{O}_2$  generates superoxide anion radical. It was also shown that TCPPFe in the presence of hydrogen peroxide and visible light generates hydroxyl radical. In addition, a study of oxidation kinetics of 4-chlorophenol with  $^1\text{O}_2$  generated by the system TCPP/ $\text{SiO}_2$  and we found that photooxidation of 4-chlorophenol followed a global kinetic Langmuir-Hinshelwood. The standard values of enthalpy change and entropy of -2.36 kJ/mol and 6.34 J/mol suggest that adsorption of 4-chlorophenol is exothermic and spontaneous.

---

‡ Doctoral thesis.

§ Faculty of Science, Chemistry School, Directors: DAZA ESPINOSA, Martha Cecilia; MARTÍNEZ ORTEGA, Fernando.

## INTRODUCCIÓN

El oxígeno singulete ( $^1\text{O}_2$ ), el radical anión superóxido ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) y el radical hidroxilo ( $\text{HO}^{\cdot}$ ) son especies reactivas del oxígeno que se producen en las células, en el ambiente y en las reacciones fotocatalíticas<sup>1,2</sup>. Estas especies reactivas no sólo son importantes desde el punto de vista químico, sino también en medicina, en las industrias de alimentos y cosmética, y en el control de la contaminación ambiental, ya que pueden iniciar reacciones de oxidación de compuestos tales como: proteínas, ácidos nucleicos, olefinas, dienos conjugados, hidrocarburos policíclicos aromáticos, fenoles, sulfuros, y heterociclos, entre otros<sup>3,4</sup>.

Un aspecto importante en el estudio de las reacciones de las especies reactivas del oxígeno con otras moléculas es el de poder garantizar que se esté produciendo, exclusivamente, una especie reactiva del oxígeno en el medio de reacción. La presencia de varias especies reactivas del oxígeno en el medio de reacción dificulta identificar cuál es la responsable de la formación de los diferentes productos, y determinar su eficiencia en la oxidación de ciertos sustratos orgánicos. Por ejemplo, de acuerdo con el tipo de especie reactiva y los productos de oxidación formados se puede proponer un sistema adecuado para estudiar el papel de antioxidantes específicos que protejan a las moléculas de interés de la oxidación.

Por otro lado, en el caso de los contaminantes de lenta degradación y alta toxicidad se requiere el desarrollo de procesos catalíticos de alta eficiencia para su eliminación<sup>5,6</sup>. Se ha propuesto el uso fotocatalítico del  $\text{TiO}_2$ <sup>7,8,9</sup> debido a su estabilidad química, bajo costo y baja toxicidad. Sin embargo, el  $\text{TiO}_2$  puede generar varias especies reactivas del oxígeno<sup>10,11</sup>. Poder determinar la naturaleza y la concentración de los intermediarios; así como, tener certeza de cuál especie reactiva del oxígeno está involucrada en una reacción de oxidación es importante para determinar su cinética y entender su mecanismo. Esto facilitaría encontrar métodos oxidativos para la degradación de contaminantes que conlleven a generar productos menos tóxicos, intentando la mineralización completa o la transformación en estructuras menos complejas que sean más biodegradables.

En esta investigación se estudiaron algunos sistemas químicos y fotoquímicos para la generación de especies reactivas del oxígeno ( $^1\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2^{\cdot-}$  y  $\text{HO}^{\cdot}$ ). También se realizó un estudio de la cinética de oxidación del 4-clorofenol con oxígeno singulete generado por el sistema TCPP/ $\text{SiO}_2$ . Esta investigación se realizó en el Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT) y en el Grupo de Bioquímica Teórica (GBQT) de la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander en colaboración con el Laboratorio de Fluorescencia y Resonancia Paramagnética Electrónica (LAFLURPE) de la Universidad Estadual de Londrina en Brasil, bajo la asesoría del profesor Eduardo Di Mauro.

Los resultados y su análisis son presentados en este documento que se compone de 5 capítulos. En el capítulo 1 se presenta un marco conceptual sobre la generación, detección y reactividad de las especies reactivas del oxígeno: oxígeno singulete, radical anión superóxido y radical hidroxilo. En el capítulo 2 se muestra la generación química de oxígeno singulete por el sistema  $\text{Na}_2\text{MoO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ . De acuerdo con Aubry<sup>12</sup>, este sistema generaría exclusivamente  $^1\text{O}_2$ . Sin embargo, utilizando pruebas de atrapamiento químico con antraceno y linoleato de metilo se comprobó que este sistema además de generar oxígeno singulete, genera también un radical<sup>13,14</sup>.

En el capítulo 3 se describe la síntesis de la tetracarboxifenilporfirina (TCPP) sin metal y metalada con Zn, Cu, Fe, y la metodología empleada para la adsorción de la TCPP sin metal al  $\text{TiO}_2$  y al  $\text{SiO}_2$ . La caracterización espectroscópica (UV-vis, IR-FT y EPR) realizada indica que se sintetizaron las porfirinas de Cu, Fe, Zn y sin metal (TCPPCu, TCPPFe, TCPPZn y TCPP) y que la TCPP fue adsorbida sobre  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2$ .

En el capítulo 4 se muestra la generación fotoquímica del oxígeno singulete, radical anión superóxido y radical hidroxilo. Los sistemas utilizados para la generación de oxígeno singulete fueron TCPPM: M=H, Cu, y Zn y TCPP adsorbida sobre un soporte inerte (TCPP/ $\text{SiO}_2$ ). La TCPP adsorbida sobre un semiconductor (TCPP/ $\text{TiO}_2$ ) en presencia de luz visible y oxígeno molecular ( $^3\text{O}_2$ ) fue usada para generar radical anión superóxido y la TCPPFe/ $\text{H}_2\text{O}_2$  en presencia de luz UV y visible en atmósfera de nitrógeno para generar radical hidroxilo.

La técnica de atrapamiento de espín por EPR, usando la 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidona (TEMP) como atrapador de espín, y la técnica de atrapamiento químico por antraceno fueron utilizadas para proporcionar evidencia que el sistema TCPP/ $\text{SiO}_2$  produce principalmente oxígeno singulete<sup>15</sup>. Y utilizando EPR y 5,5-dimetil-1-pirrolina-N-óxido (DMPO) como atrapador de espín se demostró que el sistema TCPP/ $\text{TiO}_2$  en DMSO e irradiada con luz visible genera radical anión superóxido<sup>16</sup>. Además, se determinó el rendimiento cuántico de producción de radical hidroxilo ( $\Phi_{\text{HO}}$ ) de la TCPPFe midiendo la fluorescencia del producto de reacción entre el radical hidroxilo y el tereftalato disódico.

Finalmente, en el capítulo 5 se describe la fotooxidación del 4-clorofenol con oxígeno singulete en solución acuosa usando el sistema TCPP/ $\text{SiO}_2$  y luz visible. La hidroquinona y benzoquinona fueron identificados por HPLC como los principales productos de reacción. La fotooxidación del 4-clorofenol siguió una cinética global de Langmuir-Hinshelwood. Los valores estándar del cambio de la entalpía y la entropía fueron determinados como -2,36 kJ/mol y 6,34 J/mol respectivamente. Estos valores sugieren que el proceso de adsorción es exotérmico y espontáneo.

Los resultados de esta investigación se publicaron en revistas indexadas y homologadas por COLCIENCIAS:

1. Carlos E. Diaz-Uribe, Martha C. Daza, Fernando Martínez O., Freddy León. Oxidación de antraceno con oxígeno singulete generado químicamente por el sistema molibdato de sodio/peróxido de hidrógeno. *Revista Colombiana de Química*. **37**, 45-53 (2008).
2. Carlos E. Diaz-Uribe, Martha C. Daza, Fernando Martínez O., Freddy León. Oxidación de linoleato de metilo con oxígeno singulete generado químicamente por el sistema molibdato de sodio/peróxido de hidrógeno. *Revista Facultad de Ingenierías, Universidad de Antioquia*. **48**, 38-44 (2009).
3. Carlos E. Diaz-Uribe, Martha C. Daza, Fernando Martínez O. Edgar A. Páez-Mozo, Carmen L. B. Guedes, Eduardo Di Mauro. Visible Light Superoxide Radical Anion Generation by Tetra(4-carboxyphenyl)porphyrin/TiO<sub>2</sub>: EPR characterization. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. **215**, 172-178 (2010).

Y se divulgaron en eventos nacionales e internacionales:

1. Oxidación de antraceno con oxígeno singulete generado químicamente por el sistema molibdato de sodio/peróxido de hidrógeno. Carlos E. Diaz-Uribe, Freddy León, Fernando Martínez O., Martha C. Daza. *V Simposio Colombiano de Catálisis*, Bucaramanga-Santander, octubre del 2007.
2. Oxidación del linoleato de metilo con oxígeno singulete como modelo de peroxidación lipídica. Carlos E. Diaz-Uribe, Freddy León, Fernando Martínez O., Martha C. Daza. *V Simposio Colombiano de Catálisis*, Bucaramanga-Santander, octubre del 2007.
3. Fotooxidación del antraceno con tetracarboxifenilporfirinas adsorbidas sobre TiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub> en presencia de radiación visible. Carlos E. Diaz-Uribe, Fernando Martínez O., Martha C. Daza, Gilma Granados, Edgar Alberto Páez-Mozo. *XXI Simposio Iberoamericano de Catálisis*, Málaga- España, junio del 2008.
4. Quantification of hydroxyl radical by measures of fluorescence in the system TcPPFe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-Vis. Carlos E. Diaz-Uribe, Fernando Martínez O., Martha C. Daza, Carmen L. B. Guedes, Eduardo Di Mauro. *IX ELAFOT-Encontro Latino-Americano de Fotoquímica e Fotobiología*, Cubatão-São Paulo-Brasil, noviembre del 2008.
5. Determinación indirecta del oxígeno singulete por el método yodo/yoduro. Carlos E. Diaz-Uribe, Nazly Olave, Martha C. Daza, Fernando Martínez O. *XIV Congreso Colombiano de Química*, Bogotá-Colombia, noviembre del 2008.
6. Detecction by EPR of singlet oxygen generated by the carboxyphenylporphyrin adsorbed on SiO<sub>2</sub>. Carlos E. Diaz-Uribe, Fernando Martínez O., Martha C. Daza, Carmen L. B. Guedes, Eduardo Di Mauro. *5º Congresso de Catálise do Mercosul*, Buzios-Rio de Janeiro-Brasil, septiembre del 2009.
7. Generación de Anión Superóxido con TcPPH/TiO<sub>2</sub>, luz UV y Visible: Caracterización por EPR. Carlos E. Diaz-Uribe, Eduardo Di Mauro, Carmen Barbosa Guedes, Martha C. Daza, Fernando Martínez Ortega. *VI Simposio Colombiano de Catálisis*, Medellín-Antioquia, octubre del 2009.
8. Oxidación del antraceno con <sup>1</sup>O<sub>2</sub> y HO<sup>•</sup>: Determinación de las constantes de velocidad y energías de activación. Carlos E. Diaz-Uribe, Martha Daza, Edgar

Páez-Mozo Fernando Martínez Ortega. *VI Simposio Colombiano de Catálisis*, Medellín-Antioquia, octubre del 2009.

9. Espectroscopía de fluorescencia para cuantificación de radical hidroxilo en el sistema TcPPFe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-vis. Carlos E. Diaz-Urbe, Martha C. Daza, Fernando Martínez Ortega, Edgar A. Páez-Mozo, Eduardo Di Mauro, Carmen Luisa Barbosa Guedes. *II Workshop em Física Molecular e Espectroscopía*, Joinville-Santa Catarina-Brasil, noviembre de 2009.

10. Estudio cinético de la fotooxidación del 4-clorofenol con oxígeno singulete generado por la tetra(4-carboxifenil)porfirina adsorbida sobre dióxido de silicio. Carlos E. Diaz-Urbe, Martha C. Daza, Edgar A. Páez-Mozo, Fernando Martínez O. *XXII CICAT-Congreso Iberoamericano de Catálisis*, Viña del mar-Cón-Cón-Chile, septiembre 2010.

# 1

## ESPECIES REACTIVAS DEL OXÍGENO

### *Marco Conceptual*

El oxígeno singulete ( $^1\text{O}_2$ ), el radical anión superóxido ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) y el radical hidroxilo ( $\text{HO}^{\cdot}$ ) son especies reactivas del oxígeno que se producen en las células<sup>17</sup>, en el ambiente<sup>18</sup> y en reacciones fotocatalíticas<sup>19</sup>. Estas especies reactivas además de ser importantes desde el punto de vista químico, lo son también en medicina, en la industria de alimentos y en el control de la contaminación ambiental. Ellas pueden iniciar reacciones de oxidación de olefinas, dienos conjugados, hidrocarburos policíclicos aromáticos, fenoles, sulfuros, y compuestos heterociclos entre otros<sup>20,21,22</sup>.

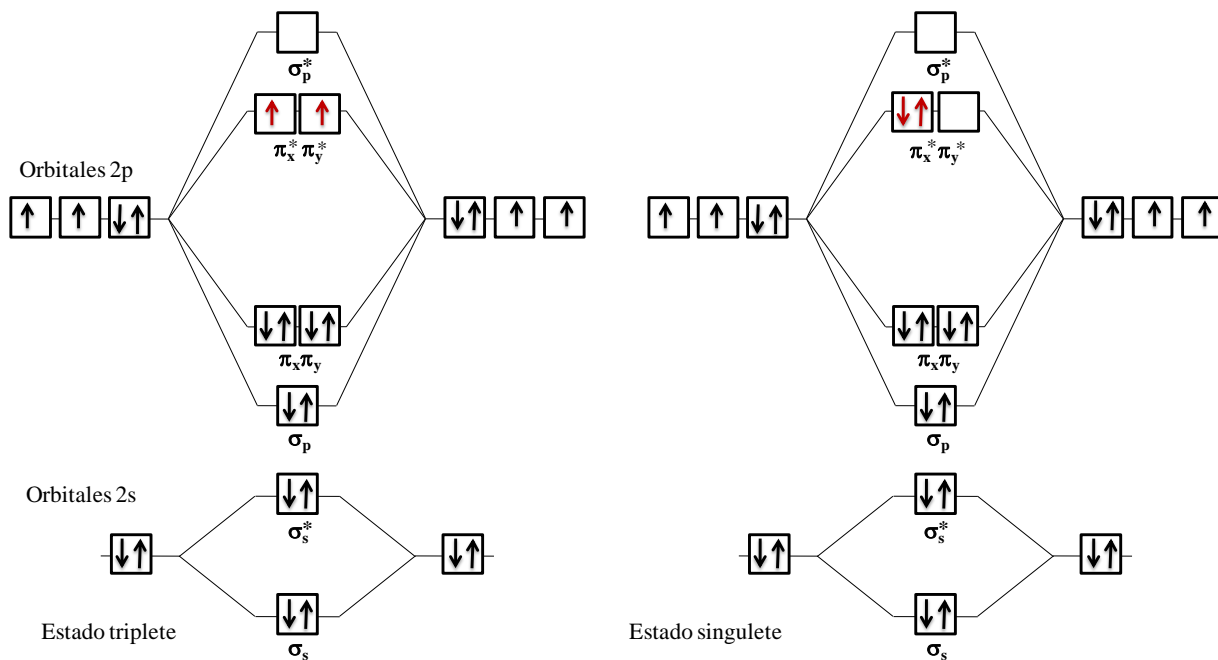
### 1.1 OXÍGENO SINGULETE

El oxígeno singulete que reacciona con moléculas ricas en electrones, es de gran utilidad en síntesis orgánica y participa en una variedad de procesos químicos y biológicos<sup>23</sup>. Las propiedades fisicoquímicas del  $^1\text{O}_2$ , algunos métodos de generación, detección y reacciones características se presentarán a continuación.

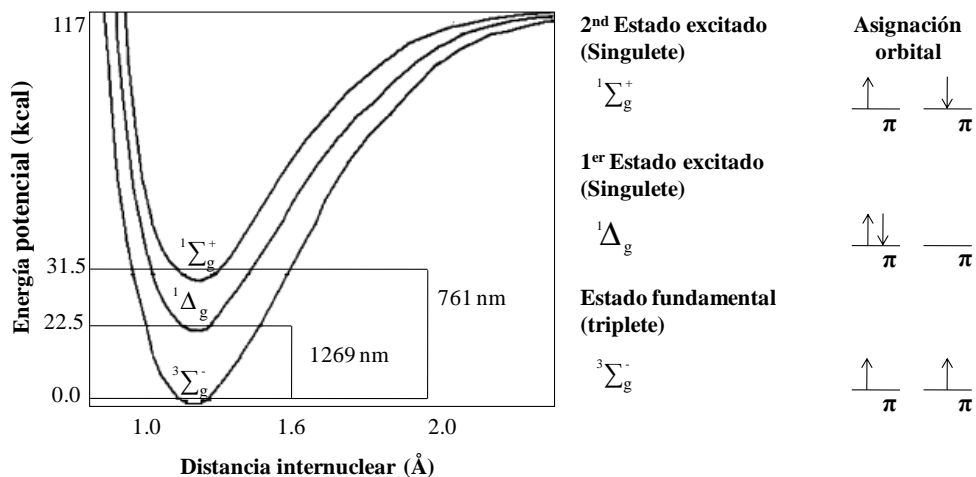
#### 1.1.1 Propiedades físicoquímicas

1.1.1.1 **Estructura electrónica.** El oxígeno molecular tiene dos estados excitados singulete de baja energía, que difieren en su distribución electrónica, en los orbitales  $\pi$ -antienlazantes, en el tiempo de vida media y en su energía. El primer estado excitado, ( $^1\Delta_g\text{O}_2$ ), tiene la siguiente configuración electrónica:  $[(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_z)^2(\pi_{x,y})^4(\pi_x^*)^2]$ . En el segundo estado excitado, ( $^1\Sigma_g^+$ ), la configuración electrónica es idéntica a la del estado basal, excepto porque los dos electrones tienen espín antiparalelo (figuras 1.1 y 1.2)<sup>24</sup>. El  $^1\Delta_g\text{O}_2$  posee una energía de 22.5 kcal mol<sup>-1</sup> y el  $^1\Sigma_g\text{O}_2$  una energía de 31.5 kcal mol<sup>-1</sup><sup>25</sup>. El estado  $^1\Sigma_g\text{O}_2$  tiene una vida muy corta y se relaja rápidamente al estado excitado más bajo,  $^1\Delta_g\text{O}_2$ . Por esta razón, el estado  $^1\Delta_g\text{O}_2$  es referido comúnmente como el oxígeno singulete ( $^1\text{O}_2$ ).

**Figura 1.** Diagramas de energías del oxígeno molecular en estado triplete y singlete ( $^1\Delta_g\text{O}_2$ ).



**Figura 2.** Energías de las dos especies activadas del oxígeno molecular,  $^1\Delta_g\text{O}_2$  y  $^1\Sigma_g\text{O}_2$ , y su distribución electrónica en los orbitales 2p.



La transición desde el estado  $^1\Delta_g\text{O}_2$  al estado  $^3\Sigma_g\text{O}_2$  es de espín prohibido lo que hace que este estado tenga una vida media relativamente larga. El segundo estado excitado del oxígeno,  $^1\Sigma_g\text{O}_2$  tiene una vida más corta debido a que su transición al estado  $^1\Delta_g\text{O}_2$  es de espín permitido. La transición  $^1\Delta_g\text{O}_2 \leftrightarrow ^3\Sigma_g\text{O}_2$

asociada a una  $\lambda$  de 1268.7 nm, es observada en el espectro de absorción y emisión, a pesar de ser una transición de espín prohibida<sup>26</sup>.

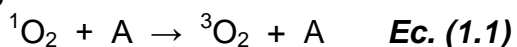
1.1.1.2 **Tiempo de vida media.** El tiempo de vida media del oxígeno singulete es un parámetro importante que afecta la eficiencia de su ataque a sustratos orgánicos, y varía significativamente dependiendo del solvente en el cual se genere. La vida media del  $^1\text{O}_2$  en solventes deuterados y orgánicos es alta. La vida media para el  $^1\text{O}_2$  en acetonitrilo y diclorometano es de 67 y 97  $\mu\text{s}$ , respectivamente<sup>27</sup>. El oxígeno singulete puede existir como una especie excitada, en ausencia de moléculas reactivas, sólo por corto tiempo, antes de retornar al estado basal triplete por transferencia de energía a los modos vibracionales del solvente. El tiempo de vida del oxígeno singulete está determinado por la constante de velocidad unimolecular con el solvente,  $k_d$ , y se define como el tiempo en el que el oxígeno singulete existe en ausencia de moléculas reactivas<sup>28</sup>. En la tabla 1.1 se muestra el tiempo de vida media del oxígeno singulete en algunos solventes<sup>29</sup>.

**Tabla 1.** Tiempo de vida media del oxígeno singulete en algunos solventes  $\tau$  ( $\mu\text{s}$ )<sup>29</sup>.

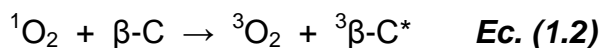
Solvente	$\tau$	Solvente	$\tau$	Solvente	$\tau$
Acetona	51	Etanol	16	Dimetilformamida	67
Acetonitrilo	67	Tetracloruro de Carbono	0,028 s	Diclorometano	97
Benceno	30	Clorobenceno	45	Dimetilsulfóxido	52
Bromobenceno	50	Cloroformo	250	Dietileter	32
Agua	4	Etilenglicol	75	Metanol	9
Piridina	13	Tolueno	29	Furano	12

1.1.1.3 **Quenching del  $^1\text{O}_2$ .** El oxígeno singulete puede ser desactivado, por interacción con otras especies, a su estado fundamental triplete. Este quenching puede realizarse de dos formas, principalmente<sup>30</sup>:

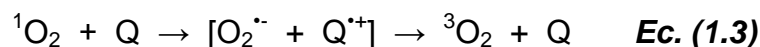
I. Quenching físico



Este proceso de desactivación es llevado a cabo en la interacción con una molécula A sin el consumo de oxígeno o formación de productos. Hay tres tipos de interacciones que contribuyen a la desactivación física del oxígeno singulete: transferencia de energía, transferencia de carga y conversión de la energía de excitación electrónica en energía vibracional<sup>31</sup>. La desactivación por transferencia de energía es el proceso más rápido, pero poco común. Para la mayoría de las moléculas orgánicas la energía de excitación de su estado triplete más bajo está relativamente por encima de 22 kcal/mol, y por lo tanto la transferencia de energía del oxígeno singulete a estas moléculas es termodinámicamente desfavorable. Hay pocas excepciones, entre ellas el  $\beta$ -caroteno ( $\beta$ -C) con una energía del estado triplete de aproximadamente 20 kcal/mol<sup>32</sup>.



En las interacciones de transferencia de carga, el oxígeno funciona como un aceptor temporal de un electrón. En estas reacciones está involucrada la formación de intermediarios como exciplexes. Las constantes de velocidad para el quenching están en el rango entre  $10^4$  y  $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ <sup>33</sup>. La azida de sodio es considerada como un quencher (Q) físico selectivo para el oxígeno singulete que sigue este mecanismo<sup>34</sup>.



La conversión de la energía de excitación electrónica en energía vibracional se da por interacciones con estados vibracionales de los enlaces C-H y O-H del solvente principalmente<sup>31</sup>.

## II. Quenching químico



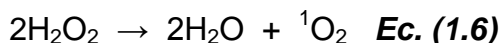
En este proceso el oxígeno singulete reacciona con una molécula A para formar un nuevo producto (Ec. 1.4). Estas reacciones se presentarán en la sección 1.1.4.

**1.1.2 Generación de oxígeno singulete.** El oxígeno singulete puede ser producido por descomposición del peróxido de hidrógeno, por transferencia de energía desde un sensibilizador en estado excitado al  ${}^3\text{O}_2$ , o por descarga de alta frecuencia al  ${}^3\text{O}_2$  en fase gaseosa.

**1.1.2.1 Descomposición del peróxido de hidrógeno.** El anión hipoclorito es un oxidante que al reaccionar con el peróxido de hidrógeno genera oxígeno singulete (Ec. 1.5). Esta reacción tiene una cinética de primer orden, su mecanismo de reacción aún no ha sido claramente establecido<sup>35</sup>.



La descomposición en solución acuosa del peróxido de hidrógeno a oxígeno singulete puede ocurrir espontáneamente a temperatura ambiente, pero con una velocidad extremadamente baja (Ec. 1.6)<sup>36</sup>.

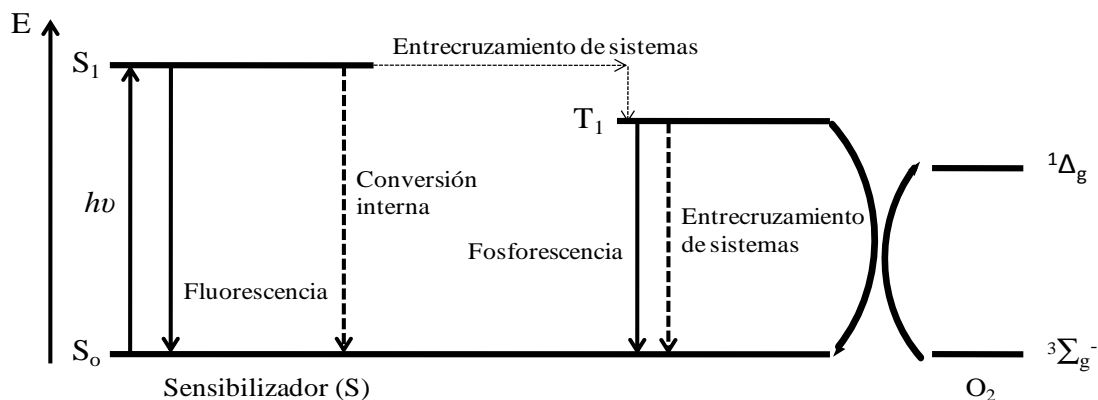


El peróxido de hidrógeno en solución acuosa básica y en presencia de algunos catalizadores inorgánicos (sales de molibdato y tungstato) puede producir oxígeno singulete<sup>37</sup>. El sistema  $\text{MoO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}_2$  genera oxígeno singulete debido a la facilidad de descomposición del peróxido de hidrógeno por los iones molibdato

para formar complejos intermediarios oxotriperoxomolibdato  $\text{MoO}(\text{O}_2)_3^{2-}$ , los que liberan oxígeno singlete, térmicamente<sup>37</sup>.

**1.1.2.2 Transferencia de energía.** El oxígeno singlete se puede generar por transferencia de energía desde el primer estado triplete electrónicamente excitado de un sensibilizador ( $T_1$ ) al estado basal del oxígeno molecular ( $^3\text{O}_2$ )<sup>38</sup>. El sensibilizador ( $S_0$ ) en el estado basal por absorción de un fotón puede ser promovido al primer estado singlete excitado ( $S_1$ ). El estado  $S_1$  tiene un tiempo de vida media promedio del orden de  $10^{-9}$  s y puede decaer al estado basal radiativamente con emisión de fluorescencia o transferir su energía por entrecruzamiento de sistemas al estado triplete excitado ( $T_1$ ). El estado  $T_1$  con una vida media del orden de  $10^{-3}$  s puede transferir su energía al oxígeno molecular ( $^3\text{O}_2$ ) para generar oxígeno singlete ( $^1\text{O}_2$ )<sup>39</sup>, figura 1.3. El proceso es termodinámicamente posible cuando la energía del estado triplete del sensibilizador ( $E_{T_1}^{\text{sen}} - E_{S_0}^{\text{sen}}$ ) es superior a la energía necesaria para la activación del oxígeno molecular a su estado singlete ( $E_{(1\Delta_g)}^{O_2} - E_{(3\Sigma_g^-)}^{O_2}$ ).

**Figura 3.** Generación de oxígeno singlete por transferencia de energía

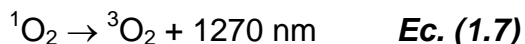


Hay muchos sensibilizadores que pueden generar  $^1\text{O}_2$ . Algunos ampliamente estudiados son rosa de bengala<sup>40</sup>, porfirinas<sup>41</sup>, y azul de metileno<sup>42</sup>.

**1.1.2.3 Descarga eléctrica.** El oxígeno singlete, ( $^1\Delta_g\text{O}_2$  y  $^1\Sigma_g\text{O}_2$ ), también puede producirse por descargas de microondas en sistemas con oxígeno en estado gaseoso<sup>43</sup>.

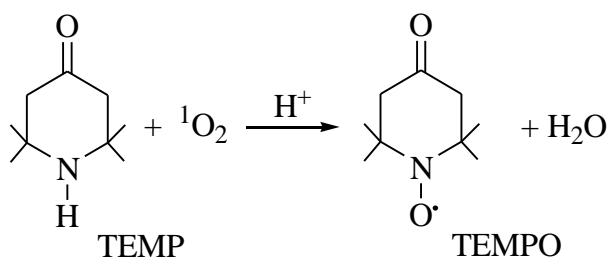
**1.1.3 Detección de oxígeno singlete.** El oxígeno singlete puede ser detectado por métodos directos e indirectos. Entre los métodos directos se encuentran las medidas de emisión infrarroja por espectroscopía en tiempo resuelto. La transición radiativa del oxígeno singlete a su estado basal es utilizada como una prueba específica para su detección (Ec. 1.7). La técnica se basa en la emisión infrarroja

a 1270 nm generada cuando el oxígeno singulete se desactiva a su estado triplete<sup>31,44,45</sup>.



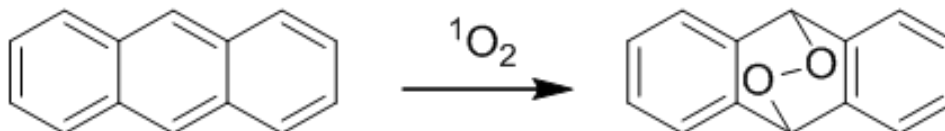
El oxígeno singulete no puede ser detectado directamente por EPR puesto que es una molécula no-magnética. Sin embargo, su reacción con 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidona (TEMP) genera un radical libre estable a temperatura ambiente llamado 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidona-N-óxido (TEMPO), ver esquema 1.1. Este radical nitróxido tiene un espectro típico con tres líneas equivalentes debidas a la interacción con el átomo de nitrógeno ( $I=1$ )<sup>46</sup>.

**Esquema 1.** Reacción de identificación de oxígeno singulete por EPR.



El  ${}^1\text{O}_2$  puede ser detectado con métodos indirectos basados en la capacidad de algunos compuestos para capturarlo y producir productos específicos. Estos productos se pueden identificar por técnicas instrumentales como espectrometría de masas (MS) y resonancia magnética nuclear (RMN). El antraceno y algunos de sus derivados que generan endoperóxidos mediante la reacción de cicloadición  $[4\pi + 2\pi]$  del oxígeno singulete son algunos reactivos usados como indicadores de la presencia de  ${}^1\text{O}_2$  (esquema 1.2)<sup>47</sup>.

**Esquema 2.** Atrapamiento químico del oxígeno singulete por el antraceno.



**1.1.4 Reacciones del oxígeno singulete.** El  ${}^1\text{O}_2$  oxida moléculas ricas en electrones (olefinas, dienos conjugados, hidrocarburos policíclicos aromáticos, fenoles y heterociclos) por medio de una adición electrofílica. Estas reacciones son adiciones  $[4\pi + 2\pi]$ ,  $[2\pi + 2\pi]$  y de tipo “ene”<sup>48</sup>. La selectividad presentada por cualquiera de estas reacciones está determinada por la estructura del sustrato y en algunos casos por el medio en el cual se realiza la reacción.

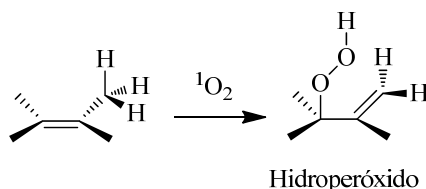
**1.1.4.1 Reacción de cicloadición  $[4\pi + 2\pi]$ .** La reacción de cicloadición  $[4\pi + 2\pi]$  del  ${}^1\text{O}_2$  ocurre con aceptores como dienos *cis* conjugados (1,3-dienos) o hidrocarburos policíclicos aromáticos. El  ${}^1\text{O}_2$  se adiciona al dieno originando un

punto comprendido entre los átomos de carbono C-1 y C-4, y un enlace doble entre los carbonos C-2 y C-3. El producto de esta reacción recibe el nombre de endoperóxido (ver esquema 1.2)<sup>49,50,51</sup>.

Los endoperóxidos son lábiles térmica y fotoquímicamente. La termólisis de los endoperóxidos de hidrocarburos policíclicos aromáticos puede originar una liberación del  $^1\text{O}_2$ , o la formación de biseperóxidos y/o epoxialdehídos<sup>52</sup>.

1.1.4.2 **Reacción “ene”**. La reacción ene del  $^1\text{O}_2$  consiste en una adición 1,3 del  $^1\text{O}_2$  al doble enlace del sustrato olefinico para formar un hidroperóxido alílico con una migración del doble enlace (esquema 3)<sup>53</sup>.

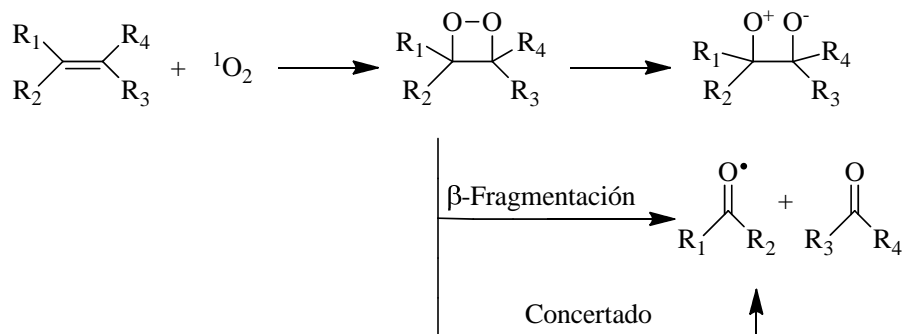
**Esquema 3.** Formación de hidroperóxido por un mecanismo “ene” del oxígeno singlete.



Se han propuesto cuatro mecanismos para explicar la reacción “ene” del  $^1\text{O}_2$ : mecanismo concertado<sup>54</sup>, mecanismo diradical<sup>55</sup>, mecanismo zwitterionico de cadena abierta<sup>56</sup> y mecanismo de intermediario pereperóxido<sup>57</sup>. La adición del  $^1\text{O}_2$  a olefinas parece proceder vía la formación de un pereperóxido polar. Este estado de transición determina la velocidad de reacción. Este mecanismo es afectado por la polaridad del solvente, debido al gran carácter polar del intermediario pereperóxido<sup>57</sup>.

1.1.4.3 **Reacción de adición  $[2\pi + 2\pi]$** . Este tipo de reacción se lleva a cabo en sistemas ricos en electrones (olefinas) e impedidos estéricamente<sup>58</sup>. El mecanismo propuesto para la formación del dioxetano depende de los sustituyentes del doble enlace. Cuando los sustituyentes son  $-\text{H}$  y  $-\text{OCH}_3$ , el dioxetano se produce vía peroxirano pasando primero por un intermediario diradical<sup>59</sup>. Los dioxetanos formados se descomponen térmica o fotoquímicamente en fragmentos carbonilos<sup>60</sup>. El mecanismo de descomposición del dioxetano no se ha logrado esclarecer de forma consistente. Mc Crapa<sup>61</sup> y Karns<sup>62</sup> postulan una fragmentación en los enlaces O-O y C-C de una manera concertada. Richardson<sup>63</sup> sugirió un mecanismo 1,4-diradical formando el fraccionamiento del enlace O-O, el cual esta seguido de una  $\beta$ -fragmentación (esquema 4).

#### Esquema 4. Mecanismos de la fragmentación del dioxetano a carbonilo.



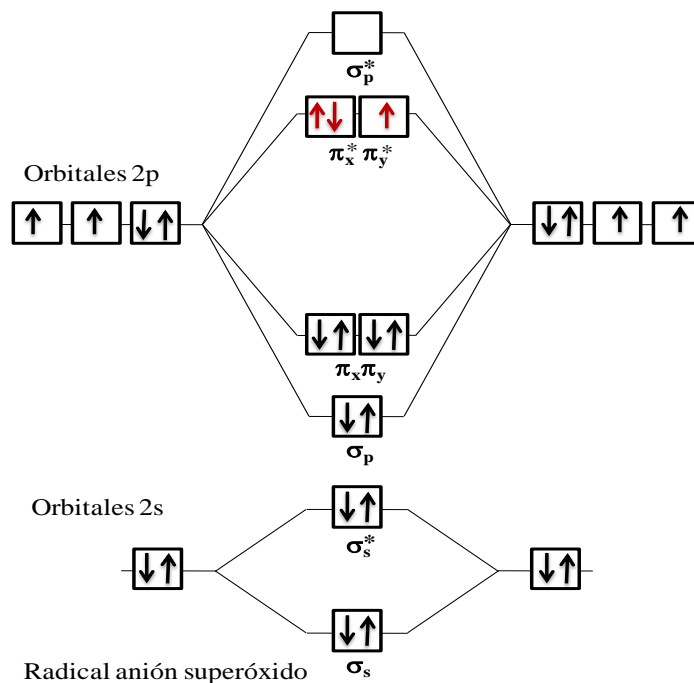
### 1.2 RADICAL ANIÓN SUPERÓXIDO

El radical anión superóxido es el producto de la reducción monolectrónica de la molécula de oxígeno en su estado basal<sup>64</sup>. El O<sub>2</sub><sup>•-</sup> ha sido considerado un intermediario y un propagador de las reacciones en cadena de radicales en procesos fotoquímicos y de ozonización. Por ejemplo, ha sido considerado como fuente de radicales HO<sup>65</sup>. A continuación se describirá las propiedades fisicoquímicas del radical anión superóxido, así como algunos métodos para su generación, detección y reacciones características.

**1.2.1 Propiedades fisicoquímicas.** El anión superóxido es una molécula inestable en medio acuoso y posee un electrón desapareado en los orbitales π-antienlazantes (figura 1.4). La basicidad Bronsted del anión superóxido puede inferirse a partir de la magnitud de la acidez de su ácido conjugado, el radical hidropéroxilo (Ec. 1.8)<sup>66</sup>. Esto sugiere que en medio acuoso el radical anión superóxido es una base relativamente débil.



**Figura 4.** Diagrama de energía del radical anión superóxido



La distancia de enlace O-O, el espectro UV y la absorción en el IR del radical anión superóxido pueden ser medidos a partir del superóxido de potasio ( $\text{KO}_2$ ). Algunas de las propiedades físicas del radical anión superóxido y del radical hidropéroxilo se muestran en la tabla 1.2<sup>67,68,69,70</sup>.

**Tabla 2.** Propiedades físicas del radical anión superóxido ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ,  $\text{KO}_2$ ).

---

<i>Distancia de enlace O-O (<math>\text{KO}_2</math>):</i>	1,28 Å
<i>Espectro de absorción UV: <math>\text{O}_2^{\cdot-}</math> (<math>\text{H}_2\text{O}</math>),</i>	234 nm ( $\epsilon=2350$ )
	$\text{HOO}^{\cdot}$ ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 225 nm ( $\epsilon=1400$ )
	$\text{O}_2^{\cdot-}$ ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), 255 nm ( $\epsilon=1460$ )
<i>Espectro de absorción IR (<math>\text{KO}_2</math>):</i>	Estiramiento O-O ( 1145 $\text{cm}^{-1}$ )
	Orden de enlace 1.5
<i>Espectro EPR (<math>\text{O}_2^{\cdot-}</math>):</i>	$\text{H}_2\text{O}$ (102 K), $g_{\parallel} = 2.1$ , $g_{\perp} = 2.00$
	$\text{Me}_2\text{SO}$ (77 K), $g_{\parallel} = 2.11$ , $g_{\perp} = 2.00$
	$\text{CH}_3\text{CN}$ (77 K), $g_{\parallel} = 2.083$ , $g_{\perp} = 2.008$
<i>Calor de hidratación:</i>	$\Delta H = -418$ kJ

---

**1.2.2 Generación de radical anión superóxido.** El radical anión superóxido puede generarse en células eucarióticas durante el transporte electrónico en cloroplastos y mitocondrias, y en la fosforilación oxidativa. En muchas células se

encuentra la enzima NADPH oxidasa que produce  $O_2^{\cdot-}$  a partir de  $^3O_2$  y NADPH como donador de electrones<sup>71,72</sup>.

El radical anión superóxido también puede ser generado por: (a) disolución de  $KO_2$  en diferentes solventes orgánicos que contienen éter corona<sup>73</sup>; (b) fotólisis por UV de benzoxapofeno<sup>74</sup>; (c) radiación del  $TiO_2$  con UV<sup>75</sup>; (d) electrólisis del oxígeno en solventes apróticos y reducción electroquímica del dioxígeno<sup>76,77</sup>; (e) transferencia electrónica de un sensibilizador fotoexcitado al oxígeno disuelto<sup>78</sup> y (f) por transferencia electrónica fotoinducida desde la tionina y eosina Y<sup>79,80</sup>, etil éster de fluoresceína<sup>81</sup>, azul de metileno, rodamina B<sup>82</sup>, hipocrelina<sup>83</sup> o porfirinas<sup>84,85</sup> a la banda de conducción del  $TiO_2$ .

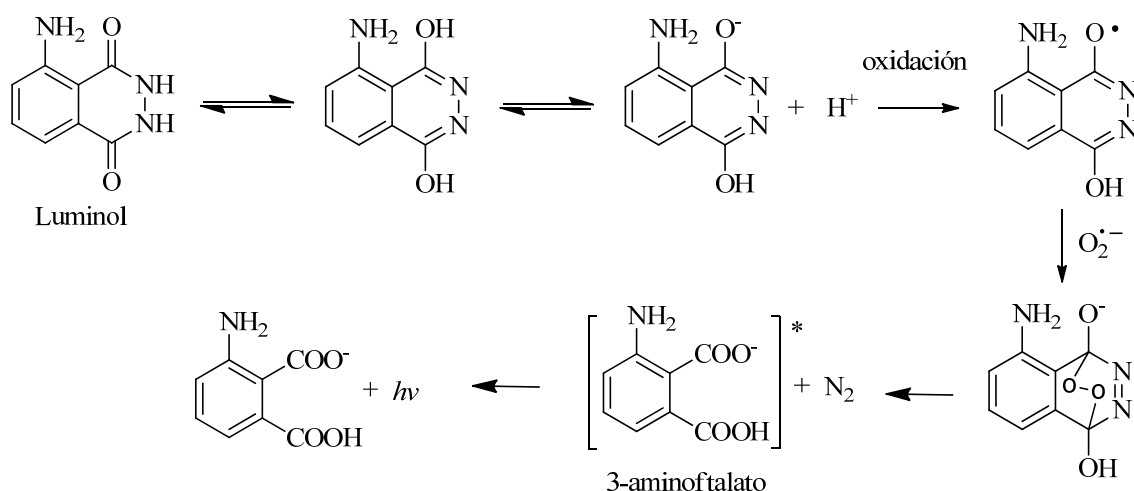
**1.2.3 Detección del radical anión superóxido.** El radical anión superóxido puede ser detectado por (a) pruebas de quimioluminiscencia utilizando luminol<sup>86</sup>, (b) por el método de la inhibición de la reducción del citocromo c por la superóxido dismutasa (SOD)<sup>87</sup>, y (c) por espectroscopía EPR usando 5,5-dimetil-1-pirrolina-N-óxido (DMPO) como atrapador de espín<sup>88</sup>.

En la técnica de quimioluminiscencia el luminol reacciona con el radical anión superóxido para formar 3-aminofalato, como se muestra en el esquema 1.5. La luminiscencia ocurre cuando el 3-aminofalato decae a su estado basal<sup>89</sup>. El método de la inhibición de la reducción del citocromo c se basa en la medida de la disminución de la absorbancia a 550 nm, debido a la inhibición que ejerce la SOD sobre la reducción de citocromo c en presencia del radical anión superóxido<sup>87</sup>.

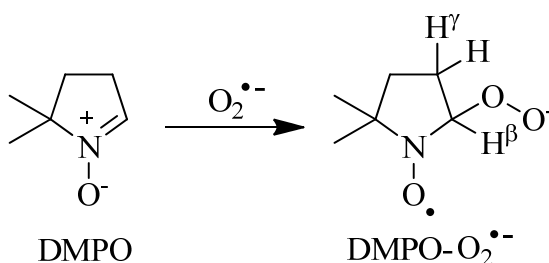
Para la detección por EPR se utiliza el 5,5-dimetil-1-pirrolina-N-óxido (DMPO) como atrapador del radical anión superóxido, esquema 1.6. Usualmente el espectro EPR del aducto  $DMPO-O_2^{\cdot-}$  muestra un desdoblamiento causado por la interacción de el electrón desapareado con el átomo de nitrógeno ( $I=1$ ) del nitróxido, un segundo desdoblamiento resultado de la interacción del electrón no apareado con el núcleo de hidrógeno  $H^\beta$  ( $I=1/2$ ), y un tercer desdoblamiento derivado de la interacción del electrón no apareado con un protón secundario  $H^\gamma$  ( $I=1/2$ ). Estas constantes de acople hiperfino son  $a_N \approx 13-14$  G,  $a_{H^\beta} \approx 10$  G and  $a_{H^\gamma} \approx 1.3$  G en DMSO<sup>90</sup>.

Por EPR se puede detectar el radical anión superóxido tanto en solventes próticos como en apróticos<sup>91,81,83</sup>. En etanol las constantes de acoplamiento hiperfino no pueden ser determinadas con claridad debido al ruido de la señal<sup>81,83</sup>. Además, el aducto  $DMPO-OOH$  puede sufrir una rápida transformación espontánea a  $DMPO-OH$  en medio acuoso<sup>92</sup>. La generación de anión superóxido en disolventes apróticos, como el dimetilsulfóxido (DMSO) es extremadamente útil, porque en este disolvente la molécula es estable durante varios días, mientras que en soluciones acuosas su vida media es del orden de los segundos<sup>93</sup>.

**Esquema 5.** Oxidación del luminol por el radical anión superóxido.

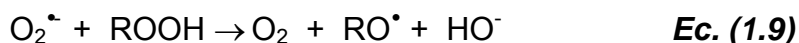


**Esquema 6.** Reacción del DMPO con el radical anión superóxido para generar el aducto DMPO-O<sub>2</sub><sup>•-</sup>.



**1.2.4 Reacciones del radical anión superóxido.** El radical anión superóxido es relativamente inestable en medio acuoso, ya que reacciona consigo mismo mediante una reacción de dismutación<sup>94</sup> y es más reactivo que el <sup>3</sup>O<sub>2</sub>, debido a que posee un electrón no apareado en su orbital π\*. El O<sub>2</sub><sup>•-</sup> tiene una naturaleza dual: es una especie radicalaria y a su vez es un anión. Puede reaccionar como un radical libre o inducir reacciones de oxidación o reducción por un electrón.

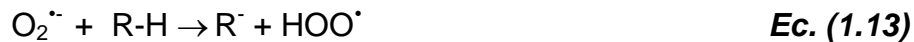
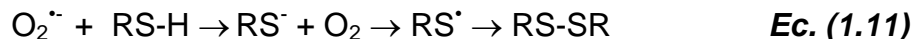
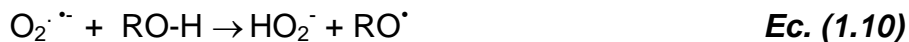
**1.2.4.1 Reacción con peróxidos.** Algunos estudios de la función biológica del radical anión superóxido se han centrado en su reacción con peróxidos (Ec. 1.9).



La esencia de esta reacción, llamada reacción de Haber-Weiss cuando R=H, es una transferencia electrónica desde el O<sub>2</sub><sup>•-</sup> al peróxido. Este proceso puede inducir el rompimiento del enlace O-O, generando anión hidróxido y un radical alcoxilo o hidroxilo (R=H)<sup>95,96</sup>.

1.2.4.2 **Reacción con sustratos que contienen hidrógenos lábiles.** El radical anión superóxido es una base relativamente débil y su carácter de radical es mínimo. Por lo tanto, es de esperar que, por reacción con hidrógenos lábiles, el  $O_2^{\cdot-}$  actúe preferentemente como base Bronstead más que como un aceptor de átomos de hidrógeno.

Los alcoholes reaccionan de manera similar que los peróxidos con el anión superóxido generando los correspondientes alcóxidos (Ec. 1.10)<sup>97</sup>. Así mismo una variedad de tioles reaccionan con el anión superóxido formando disulfuros (Ec. 1.11)<sup>98</sup>, mientras que las aminas secundarias se oxidan a dialquilnitroxidos (Ec. 1.12)<sup>99</sup>. Los compuestos que contienen enlaces C-H con bajos valores de pKa reaccionan con el radical anión superóxido vía una transferencia de protón (Ec. 1.13)<sup>97</sup>.



1.2.4.3 **Adición a un doble enlace.** La adición del  $O_2^{\cdot-}$  a compuestos carbonílicos (C=O) como los aldehídos, dicetonas y cetonas ácidas conduce a la formación de ácidos carboxílicos<sup>100,101</sup>. Mientras que las cetonas que no contienen hidrógenos  $\alpha$ -ácidos no reaccionan con el radical anión superóxido<sup>102</sup>. Los cloruros de ácidos y los anhídridos reaccionan rápidamente con el  $O_2^{\cdot-}$  en solventes apróticos produciendo diacilperóxidos y pequeñas cantidades de perácidos<sup>96</sup>. Otros compuestos que contienen dobles enlaces como C=N son inertes al  $O_2^{\cdot-}$ ; sin embargo, cuando el nitrógeno del enlace C=N tiene una carga positiva, el ataque nucleofílico al carbono se facilita. Por lo tanto, varias nitronas en las que se encuentran el DMPO son utilizadas como atrapadores de espín para el anión superóxido<sup>103,104</sup>. La adición directa del radical anión superóxido a un enlace olefínico (C=C) no es un proceso termodinámicamente favorable<sup>105</sup>.

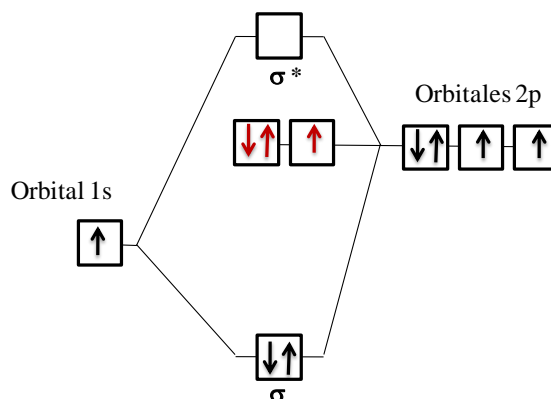
### 1.3 RADICAL HIDROXILO

El radical hidroxilo es una especie reactiva del oxígeno, altamente reactiva, generada en procesos de oxidación avanzada<sup>106,107</sup>. También puede generarse durante el estrés oxidativo celular y atacar a macromoléculas importantes como el ADN<sup>108</sup> y ácidos grasos insaturados<sup>109</sup>.

1.3.1 **Propiedades fisicoquímicas.** El radical hidroxilo posee un electrón desapareado (figura 1.5), es una molécula con una vida media muy corta, y es una

de las especies químicas más reactivas que se conocen<sup>110</sup>. En solución acuosa, el radical hidroxilo tiene un radio de difusión alrededor de 10 Å y un tiempo de vida aproximado de 2 ns o menor en presencia de sustratos potencialmente oxidables.

**Figura 5.** Diagrama de energías del radical hidroxilo

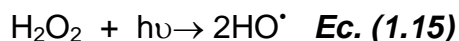


### 1.3.2 Generación de radical hidroxilo

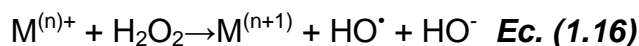
**1.3.2.1 Generación de HO<sup>•</sup> por radiación ionizante.** El radical hidroxilo puede generarse por radiación ionizante (electrones de alta energía o rayos gamma) a partir de la molécula de agua, Ec. 1.14<sup>111,112</sup>. Cuando el haz de electrones penetra el agua, los electrones pierden energía por colisiones no elásticas con las moléculas de H<sub>2</sub>O, y se generan radicales hidroxilo.

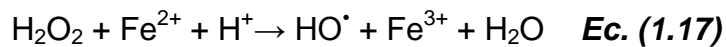


**1.3.2.2 Generación de HO<sup>•</sup> por descomposición del peróxido de hidrógeno.** La fotólisis del peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) con luz ultravioleta es una de las técnicas más usadas para generar radical hidroxilo (Ec. 1.15)<sup>113</sup>. La velocidad de la fotólisis directa es de 1,52x10<sup>-6</sup>Ms<sup>-1</sup> a 254 nm<sup>114</sup> y el rendimiento cuántico de la disociación homolítica es cercano a la unidad en solución acuosa<sup>115</sup>.

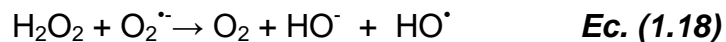


La descomposición del peróxido de hidrógeno catalizada por metales de transición (Ec. 1.16) es también una reacción frecuente para la generación de radicales HO. Por ejemplo, el hierro ferroso (Fe<sup>2+</sup>) cataliza la descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generando radical hidroxilo (reacción de Fenton, Ec. 1.17)<sup>116</sup>. El ión ferroso es oxidado a ión férrico y luego es regenerado a través de la reducción por el peróxido de hidrógeno<sup>117</sup>.

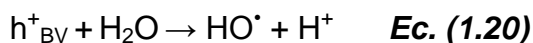
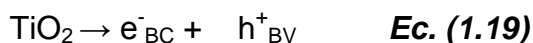




El radical anión superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) puede, vía reacción de Haber-Weiss, conducir a la generación de radical hidroxilo (Ec. 1.18). Esta reacción es catalizada por hierro (reactivo de Fenton) o por otros metales de transición<sup>118</sup>.



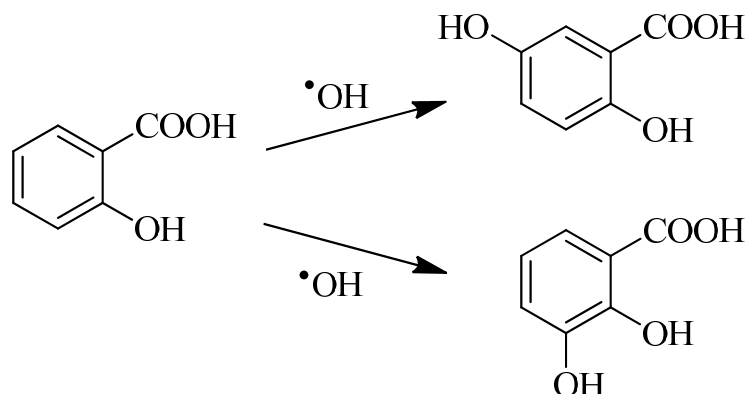
**1.3.2.3 Generación de  $\text{HO}^\bullet$  usando  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ .** En medio acuoso y en presencia de óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) y luz UV se genera  $\text{O}_2^{\bullet-}$  y  $\text{HO}^\bullet$  (Ecs. 1.19-1.21)<sup>119</sup>. El proceso se inicia cuando al semiconductor se le suministra una energía mayor a la energía del *band gap* por medio de irradiación con luz UV, luego se produce la transferencia de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción ( $e^-_{\text{BC}}$ ) dejando un hueco en la banda de valencia ( $h^+_{\text{BV}}$ ). Tanto el electrón como el hueco del semiconductor participan en un proceso redox. En medio acuoso, el hueco ( $h^+$ ) puede reaccionar con el agua para producir radicales  $\text{HO}^\bullet$  (Ec. 1.20) mientras que el electrón en la banda de conducción reduce al oxígeno adsorbido sobre el  $\text{TiO}_2$  formando el radical anión superóxido,  $\text{O}_2^{\bullet-}$  (Ec. 1.21).



**1.3.3 Detección de radical hidroxilo.** La identificación y cuantificación del radical hidroxilo es de vital importancia para entender los mecanismos mediados por radicales en sistemas químicos y biológicos<sup>120</sup>. Para la detección de este tipo de radicales, la técnica de atrapamiento de espín “spin trapping” por EPR es la recomendada. El radical hidroxilo de vida media corta reacciona con un atrapador de espín (“spin trap”) para formar un aducto radicalario con una vida media mayor<sup>121</sup>. Otros métodos indirectos han sido utilizados para monitorear otros aductos del radical hidroxilo como la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) con detección UV, electroquímica y espectrometría de masas<sup>122</sup>, cromatografía gaseosa-espectrometría de masas (GC-EM)<sup>123</sup>, electroforesis capilar<sup>124</sup>, además de las técnicas de quimioluminiscencia<sup>125</sup>.

**1.3.3.1 Detección por cromatografía líquida de alta eficiencia, HPLC.** La cromatografía líquida de alta eficiencia, HPLC es una de las técnicas más usadas para detectar el radical hidroxilo. El  $\text{HO}^\bullet$  se detecta de manera indirecta mediante la detección de los productos de su adición a los anillos de benceno de moléculas aromáticas como el ácido salicílico, esquema 1.7. Esta técnica puede emplear detectores estándar amperométricos, colorimétricos<sup>126</sup> o de masas<sup>122</sup>.

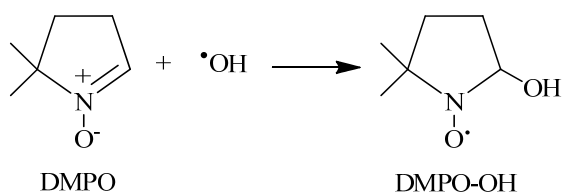
**Esquema 7.** Reacción del ácido salicílico con el radical hidroxilo



1.3.3.2 **Detección por cromatografía de gases, GC.** El radical hidroxilo es capturado por un reactivo específico, por ejemplo, el salicilato de metilo. Después de un proceso de pretratamiento apropiado, como extracción y derivatización, los aductos son inyectados en el sistema de cromatografía de gases, GC, para su separación y detección. Finalmente sus productos pueden ser identificados usando un detector selectivo de masas<sup>127</sup>.

1.3.3.3 **Detección por espectroscopía de resonancia paramagnética, EPR.** La detección del radical hidroxilo por EPR se basa en la detección del aducto DMPO-OH, producto de la reacción del 5,5-dimetil-1-pirrolina-*N*-óxido (DMPO) con el radical HO•, esquema 1.8. El aducto DMPO-OH puede ser caracterizado por su constante de acoplamiento hiperfino,  $a_N = 14 \text{ G}$ <sup>128</sup>.

**Esquema 8.** Reacción del DMPO con el radical hidroxilo para generar el aducto DMPO-OH.

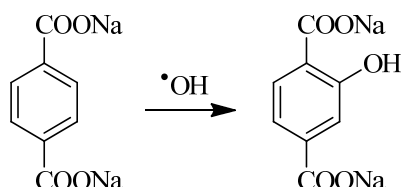


1.3.3.4 **Detección por quimioluminiscencia.** Otra alternativa para la detección de radical hidroxilo es la quimioluminiscencia emitida por el luminol en presencia de radical hidroxilo. Sin embargo, otras especies reactivas como el anión superóxido e inclusive el peróxido de hidrógeno pueden reaccionar con el luminol, haciendo difícil la identificación inequívoca de radical hidroxilo<sup>129</sup>.

1.3.3.5 **Detección por pruebas de fluorescencia.** La cuantificación del radical hidroxilo también puede ser llevada a cabo con medidas de fluorescencia del producto formado entre el radical HO• y la sal de tereftalato de sodio, esquema 1.9.

Esta molécula reacciona específicamente con el radical hidroxilo generando el 2-hidroxitereftalato disódico que absorbe a 312 nm<sup>130</sup>.

**Esquema 9.** Reacción del tereftalato disódico con el radical hidroxilo

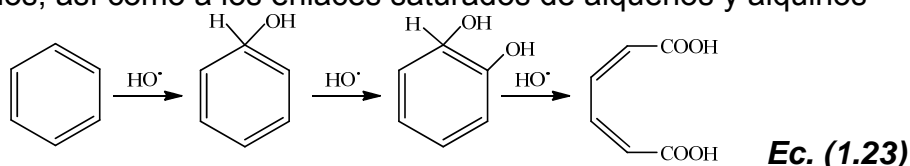


**1.3.4 Reacciones del radical hidroxilo.** A pesar del esfuerzo para aclarar los mecanismos de la reacción del radical OH con compuestos orgánicos, a lo largo de las últimas décadas, la reactividad del radical hidroxilo es aún difícil de comprender. En muchos procesos de oxidación, el mecanismo es explicado con base en el análisis de los productos de oxidación. Por ejemplo, la proporción de los isómeros en la hidroxilación aromática es utilizada a menudo como prueba de la presencia o ausencia del radical hidroxilo. Debido a que el radical hidroxilo no es la única ni la principal especie reactiva producida en muchas reacciones de oxidación, la naturaleza y la distribución de los productos varían considerablemente.

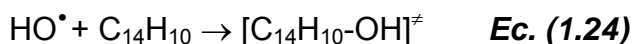
El radical hidroxilo puede oxidar sustratos orgánicos (RH) por abstracción de protones, produciendo radicales orgánicos, los cuales son altamente reactivos (Ec. 1.22)<sup>131</sup>. Si la concentración de los reactantes no es limitante, los compuestos orgánicos pueden ser mineralizados a CO<sub>2</sub>, agua y algunas veces a sales inorgánicas<sup>132,133</sup>.



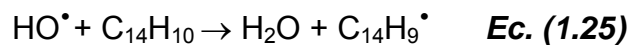
El radical hidroxilo también puede adicionarse a anillos aromáticos (Ec. 1.23) o heterociclos, así como a los enlaces saturados de alquenos y alquinos<sup>134,135</sup>.



Por ejemplo, en la reacción del radical hidroxilo con hidrocarburos policíclicos aromáticos como el antraceno, dos mecanismos han sido propuestos<sup>136</sup>: El primero, la adición del radical OH al anillo para formar un aducto HO-aromático.

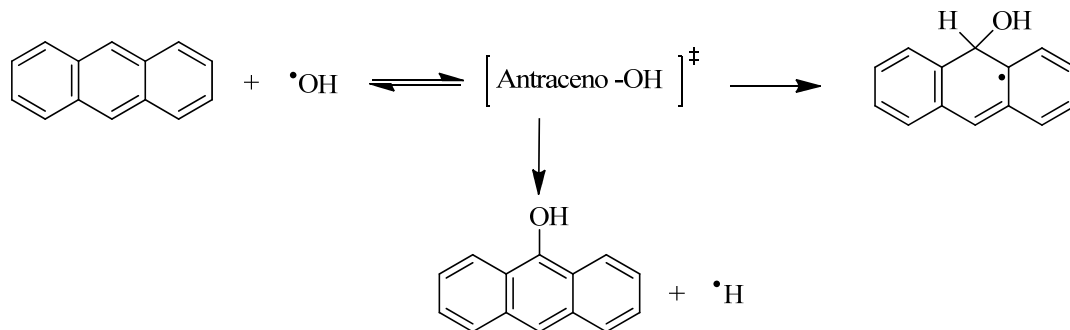


Y el segundo, la abstracción de un átomo de hidrógeno por el radical hidroxilo:



La energía inicial del aducto antraceno-OH puede estabilizarse o regresarse a los reactantes (esquema 10) o sufrir una eliminación de un H, conduciendo a la formación de un alcohol:

**Esquema 10.** Adición del radical hidroxilo sobre el antraceno



# 2

## GENERACIÓN QUÍMICA DE OXÍGENO SINGULETE POR EL SISTEMA $\text{MoO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}_2$

Un aspecto importante en el estudio de la oxidación de moléculas de interés ambiental con oxígeno singulete es garantizar la generación de esta especie en el medio de reacción. Por lo tanto, la selección del método de producción de oxígeno singulete es crucial. Algunos sensibilizadores que generan  $^1\text{O}_2$  pueden también generar el radical anión superóxido<sup>137</sup>. Este radical conduce a la formación de otros radicales, que inician reacciones de oxidación<sup>138,139</sup>. En busca de obtener un método que genere únicamente oxígeno singulete, en este trabajo, se utilizó el sistema ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ ) suspendido en una microemulsión tipo micela invertida (agua/aceite)<sup>140</sup> a un pH de 10. Este sistema generaría exclusivamente  $^1\text{O}_2$  según lo reportado por Aubry<sup>141</sup>.

Para la identificación de oxígeno singulete se utilizó la prueba de atrapamiento químico, ya que es específica para su detección y puede ser aún más sensible que la técnica de luminiscencia<sup>142</sup>. La cicloadición  $[4\pi + 2\pi]$  del oxígeno singulete a dienos cíclicos conjugados e hidrocarburos policíclicos aromáticos es una reacción característica<sup>142</sup>. La adición del oxígeno singulete al antraceno es una reacción reversible. Además, la generación de productos como el 9-hidroxi y 9-cetoantraceno indica la generación de radicales<sup>143</sup>.

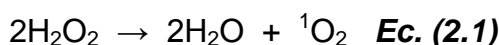
En este trabajo se utilizó el antraceno y el linoleato de metilo con el fin de identificar las especies reactivas generadas por el sistema ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ ). En la oxidación del antraceno con el  $^1\text{O}_2$  se encontraron los productos: endoperóxido-9,10-antraceno, la antraquinona, la 9-hidroxi-antrona, antrona y 9,10-dihidrodi-hidroxi-antraceno. Los tres primeros provienen de la cicloadición  $[4\pi + 2\pi]$  del oxígeno singulete<sup>142</sup> y los otros dos podrían ser el resultado de la reacción del antraceno con un radical libre, según lo propuesto por Goulay colaboradores<sup>144</sup>. Uno de los posibles radicales podría ser el hidroxilo que según Lau<sup>145</sup> se formaría a partir de la reacción del  $^1\text{O}_2$  y el  $\text{H}_2\text{O}_2$  en medio básico.

Como prueba adicional para evidenciar la formación de radicales por el sistema  $\text{MoO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}_2$ , se utilizó el linoleato de metilo (LM). Se identificaron como productos los hidroperóxidos dienos conjugados: metil éster del ácido (9-hidroperoxo-cis-10-trans-12- y 13-hidroperoxo-cis-9-trans-11-) octadecadienóico formados por la abstracción del hidrógeno bisalílico del C11 del linoleato de metilo. También, se demostró la formación de los hidroperóxidos dienos no conjugados: metil éster del ácido 10-hidroperoxo-*trans*-8-*cis*-12-octadecadienóico y metil éster del ácido 12-hidroperoxo-*cis*-9-*trans*-13-octadecadienóico, por la presencia de dos picos en la elución de HPLC a 200 nm, resultado de la adición del oxígeno singulete al C9 y al

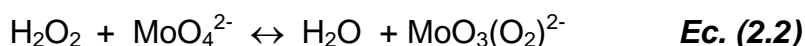
C11. Sin embargo, la aparición de dos isómeros dienos conjugados adicionales *trans, trans* muestra que la oxidación del LM es llevada a cabo vía radicales libres según lo reportado por Sadami<sup>146</sup>. Este resultado evidencia que el sistema MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bajo las condiciones empleadas en este trabajo, además de generar oxígeno singlete, genera también un radical.

## 2.1 ESTADO DEL ARTE

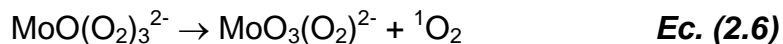
Entre los sistemas químicos para generar <sup>1</sup>O<sub>2</sub> se encuentran la descomposición de peróxido de hidrógeno y perácidos<sup>147</sup>, la termólisis del intermediario ozonida fosfita generado en la reacción entre triaril fosfato y ozono<sup>148</sup>, y la descomposición térmica de endoperóxidos policíclicos aromáticos<sup>142</sup>. Sin embargo, los dos últimos métodos poseen la desventaja de generar otros subproductos. El peróxido de hidrógeno, es uno de los métodos más utilizado para generar <sup>1</sup>O<sub>2</sub> en medio acuoso (Ec. 2.1). Esta reacción es termodinámicamente permitida pero cinéticamente inhibida<sup>149</sup>.



Las sales de molibdato, tungstanato, e hipoclorito catalizan esta reacción en medio acuoso básico<sup>150</sup>. Uno de los catalizadores más utilizados es el molibdato de sodio; el sistema MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> genera oxígeno singlete aprovechando la facilidad de descomposición del peróxido de hidrógeno por los iones molibdato para formar complejos intermediarios que se descomponen térmicamente liberando <sup>1</sup>O<sub>2</sub>. La descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en presencia de iones molibdato [Mo<sup>(VI)</sup>O<sup>(-1)</sup><sub>4</sub>]<sup>2-</sup> forma el complejo trioxoperoxomolibdato [Mo<sup>(VI)</sup>O<sup>(-II)</sup><sub>3</sub>(O<sup>(-1)</sup><sub>2</sub>)]<sup>2-</sup>. Este complejo reacciona con otra molécula de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formando el dioxodiperoxomolibdato [Mo<sup>(VI)</sup>O<sup>(-II)</sup><sub>2</sub>(O<sup>(-1)</sup><sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> que genera oxígeno singlete (ecuaciones 2.2-2.4)<sup>151</sup>.



Estudios cinéticos y de resonancia paramagnética nuclear (RMN)-Mo<sup>95</sup> han mostrado que el complejo oxotriperoxomolibdato [Mo<sup>(VI)</sup>O<sup>(-II)</sup>(O<sup>(-1)</sup><sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> es el principal intermediario generador del <sup>1</sup>O<sub>2</sub>, por su alto rendimiento en su descomposición y generación del <sup>1</sup>O<sub>2</sub>, en comparación con el complejo dioxodiperoxomolibdato<sup>151</sup>.

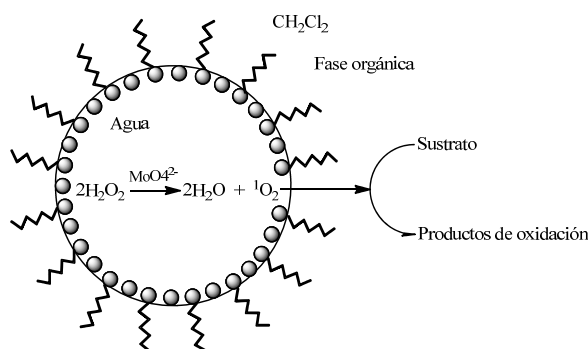


Esta reacción se lleva a cabo con alta eficiencia en medios alcalinos o altamente polares, teniendo la ventaja de la disponibilidad comercial de los reactivos, y en el hecho de que no necesita luz ni equipos fotoquímicos para la generación de oxígeno singlete. Pero la oxidación de sustratos orgánicos con el  $^1\text{O}_2$  da bajos rendimientos debido a la baja solubilidad de los sustratos y al corto tiempo de vida media del  $^1\text{O}_2$  en el medio acuoso, además el contacto directo del sustrato con el complejo generador del  $^1\text{O}_2$  conduce a una reacción de epoxidación<sup>152</sup>. Para evitar este problema se usan microemulsiones agua en aceite (W/O) o micelas invertidas<sup>153</sup>.

Las microemulsiones son dispersiones de coloides liofóbicos (coloides que evitan el uso de solvente, y que llevan a la formación de dos fases) que forman las llamadas micelas que pueden ser micelas directas o invertidas. Las micelas directas consisten en gotas, monodispersas, de aceite en agua (O/W) en las que el agua es la fase continua. En las micelas invertidas el agua está dispersa en el aceite (W/O); es decir, la fase continua es el aceite. El diámetro de estas gotas está entre 10 y 100 nm<sup>153,154</sup>. Las microemulsiones son fluidos isotrópicos, ópticamente transparentes y termodinámicamente estabilizados por acción de una película interfacial<sup>155,156</sup>.

Las microemulsiones (W/O) utilizadas en este trabajo para la generación de  $^1\text{O}_2$  están compuestas por burbujas acuosas en las que se encuentran compactados el  $\text{MoO}_4^{2-}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ . El tamaño pequeño de dichas burbujas contribuye a aumentar el tiempo de vida media del  $^1\text{O}_2$  en la microemulsión a 42,4  $\mu\text{s}$ . En esta burbuja la especie activa recorre una distancia aproximada de 10 nm (correspondiente al diámetro) antes de reaccionar con el sustrato, mientras que en sólo agua el  $^1\text{O}_2$  recorre una distancia mucho mayor (aprox. de 200 nm) antes de reaccionar con el sustrato aumentando la posibilidad de desactivación física del  $^1\text{O}_2$  por el medio de reacción (ver figura 2.1)<sup>157,158</sup>.

**Figura 6.** Representación de la microemulsión (W/O) utilizada para oxidar sustratos orgánicos con oxígeno singlete generado por el sistema  $\text{MoO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>157</sup>



## 2.2 METODOLOGÍA

### 2.2.1 Generación química del oxígeno singulete por el sistema $\text{MoO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}_2$ .

Se preparó una mezcla de 4,7 g (0,016 moles) de dodecil sulfato de sodio (SDS) con 9,4 g (0,13 moles) de 1-butanol y se agregó a 60 mL (0,93 moles) de diclorometano formando la fase continua de la microemulsión. Luego se adicionó a esta microemulsión 6 mL de una solución 0,2 M de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $1,2 \times 10^{-3}$  moles), gota a gota con agitación constante hasta obtener una emulsión transparente (pH=10). La microemulsión originada corresponde a una micela tipo (W/O) o micela invertida<sup>157</sup>. Para la generación de oxígeno singulete se adicionó 100  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . La selección de diclorometano como solvente es debido a que el tiempo de vida del  $^1\text{O}_2$  en este solvente es de 97 $\mu\text{s}$ , el cual es mayor que en la fase acuosa (4,4  $\mu\text{s}$ ), originando un tiempo de vida total para la especie excitada del oxígeno de 42,4  $\mu\text{s}$  en la microemulsión<sup>153</sup>.

### 2.2.2 Reacción de oxidación del antraceno con oxígeno singulete.

La oxidación del antraceno se realizó en un balón de fondo redondo de 50 mL, recubierto con papel aluminio, a temperatura ambiente. Se disolvieron 0,2 mmol de antraceno en 15 mL de la microemulsión con agitación magnética durante 10 minutos. Luego se adicionaron en total 600  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 V/V%). El peróxido de hidrógeno se adicionó lentamente en alícuotas de 100  $\mu\text{L}$  en intervalos de 15 minutos entre cada adición. El seguimiento de la reacción se realizó determinando la concentración del antraceno, midiendo el cambio de la intensidad de la banda a 375 nm en un espectrómetro UV-vis HEWLETT-PARKARD 8453 con arreglo de diodos. Para evidenciar la generación del oxígeno singulete se utilizó azida de sodio (0,2 mmol).

### 2.2.3 Reacción de oxidación del linoleato de metilo con oxígeno singulete.

Para la oxidación del linoleato de metilo (0,2 mmol) se utilizó el mismo procedimiento descrito para la reacción con antraceno. El seguimiento de la reacción del linoleato de metilo se realizó midiendo el cambio de la intensidad de la absorción a 234 nm en un espectrómetro UV-vis HEWLETT-PACKARD 8453 con arreglo de diodos.

### 2.2.4 Caracterización de los productos de oxidación.

Los productos de la oxidación del antraceno y del linoleato de metilo se aislaron del medio de reacción adicionando 10 mL de agua a la emulsión y separando la fase orgánica. A la fase orgánica se le adicionó sulfato de sodio anhidro para eliminar las trazas de agua. Después se separó el SDS mediante una columna de intercambio aniónico, Amberjet 4200, utilizando como fase móvil diclorometano.

Los hidroperóxidos del linoleato de metilo en la fase orgánica fueron analizados por HPLC (Agilent con detector de arreglo de diodos) usando como fase móvil metanol: agua (50:50) y una columna C-18. Los productos de la reacción se identificaron en un cromatógrafo de gases Hewlett Packard, modelo 5890, con un

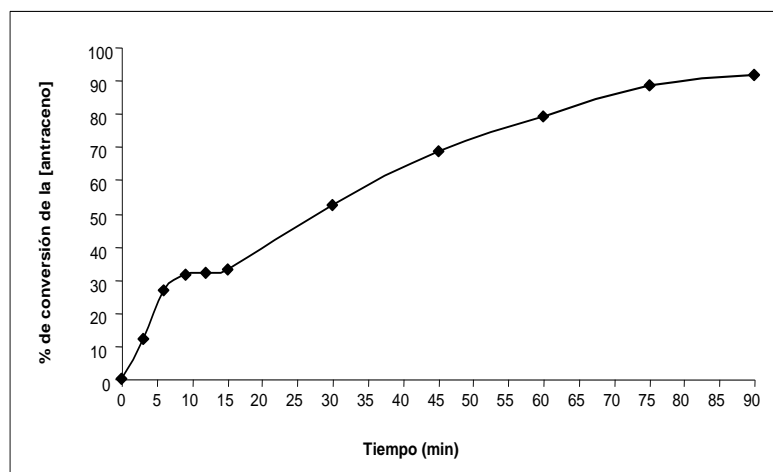
detector selectivo de masas, modelo 5972, y una columna HP5-MS (30 m de largo y 0,25 mm de diámetro interno) y con una velocidad de flujo de gas de arrastre (He) de 1 mL/min. Una alícuota de 1  $\mu$ L de la muestra se inyectó con división split (1:30). El programa de temperatura se mantuvo durante 5 min en 200 °C, con una velocidad de 10 °C /min hasta 300 °C, durante 15 min, y el tiempo total de análisis fue de 63,33 min. Las condiciones para el detector fueron: 70 eV, impacto electrónico, rango de masas entre 35 y 400 m/z: EM voltaje (A-tune 200 V), frecuencia de barrido 20 Hz y temperatura 230 °C.

## 2.3 ANÁLISIS DE RESULTADOS

**2.3.1 Reacción de oxidación del antraceno con oxígeno singlete.** La pureza del antraceno fue confirmada por espectrometría IR-FT, espectrofotometría UV-vis y por cromatografía de gases acoplada a un detector selectivo de masas y no se encontraron productos de oxidación del antraceno como antraquinona o antrona.

La oxidación del antraceno con oxígeno singlete generado químicamente se evaluó midiendo la desaparición del antraceno en función del tiempo (figura 2.2). Se aprecia un cambio en la pendiente en el intervalo entre 9 y 15 minutos correspondiente a la adición de la primera alícuota de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, la cual tarda 15 minutos en descomponerse (lo que indica que la reacción de oxidación del antraceno alcanza el equilibrio). La adición de 5 alícuotas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> continúa con la oxidación del antraceno presente en el medio de reacción alcanzando casi la conversión total a los 90 min.

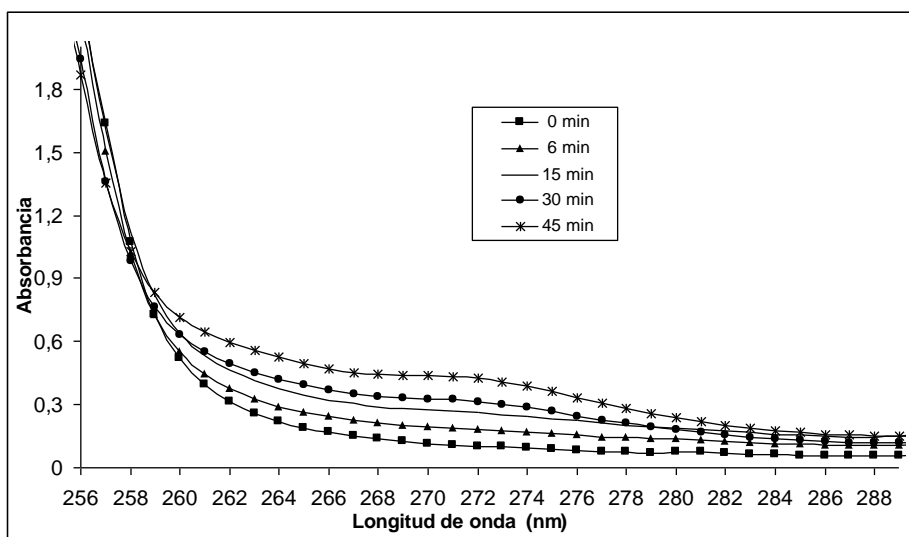
**Figura 7.** Curva de oxidación del antraceno con oxígeno singlete generado por el sistema MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



En el espectro UV-visible (figura 8) se puede apreciar el aumento de la intensidad de una banda a 272 nm correspondiente al endoperóxido-9,10-antraceno a

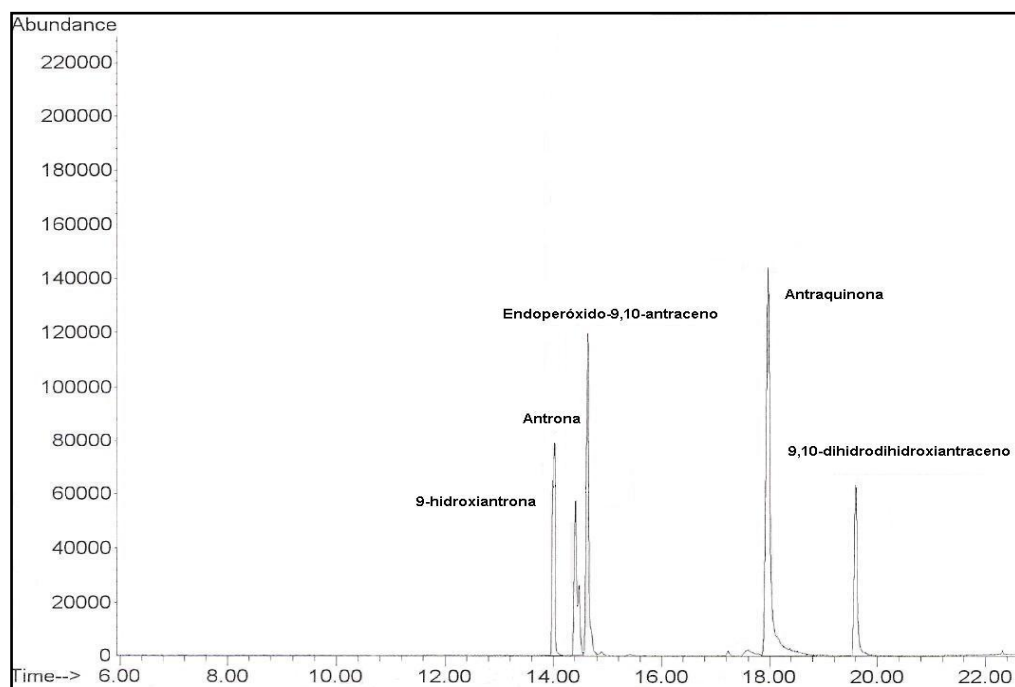
medida que avanza la reacción de oxidación del antraceno por el oxígeno singlete. Según Klein esta banda corresponde al primer estado singlete excitado ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) de simetría  $B_2$  del endoperóxido-9,10-antraceno<sup>159</sup>. Cuando la reacción se realiza en presencia de azida de sodio (quencher del  $^1O_2$ ) no se observa disminución en la intensidad de la banda de absorción del antraceno a 375 nm, ni la aparición del pico de absorción a 272 nm. Estos resultados indican que la azida de sodio desactivó el  $^1O_2$  y por lo tanto que no hubo oxidación del antraceno.

**Figura 8.** Espectros de absorción UV-vis del endoperóxido-9,10-antraceno



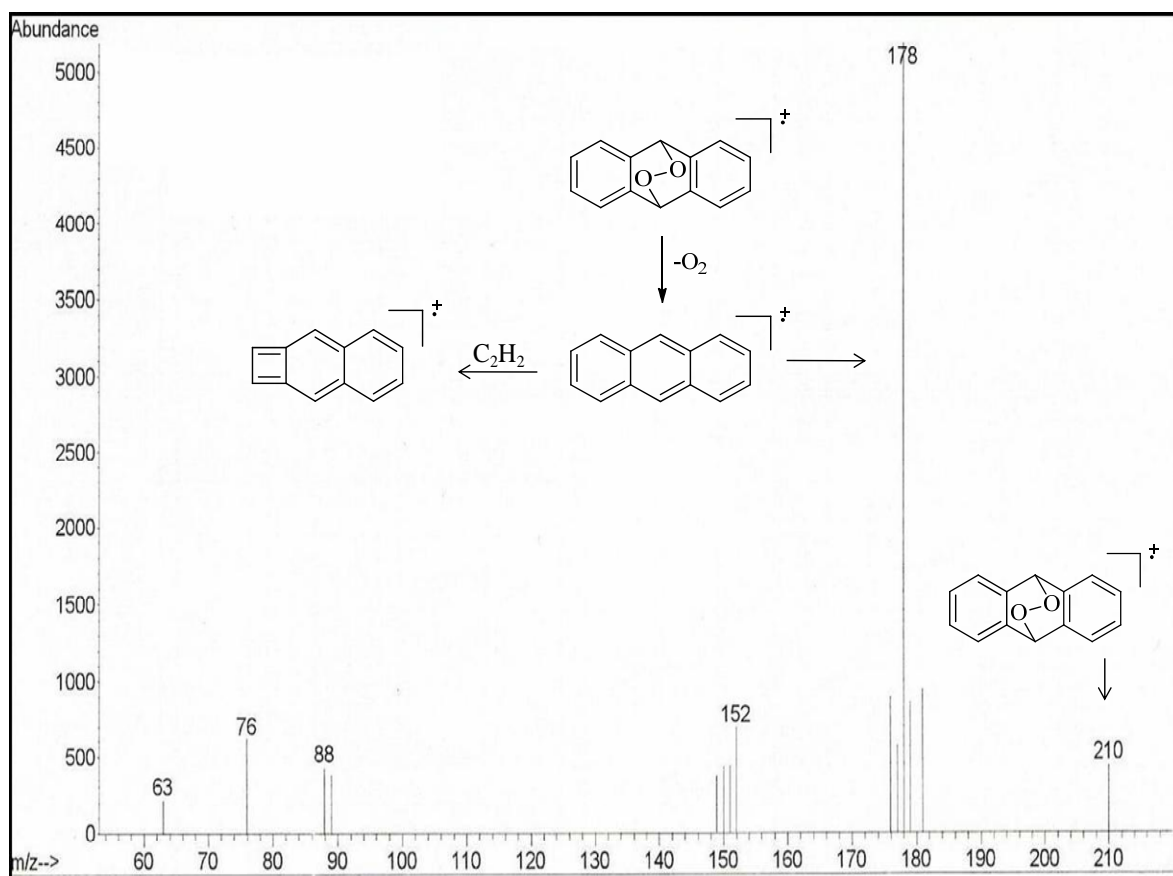
Los productos de la oxidación del antraceno identificados por GC-MS (figura 2.4) a los 90 min de reacción son: antraquinona (40,5%), el endoperóxido-9,10-antraceno (22,2%), la 9-hidroxiantrona (13,3%), antrona (12%), 9,10-dihidrodi-hidroxiantraceno (11,9%).

**Figura 9.** Cromatograma de los productos de oxidación del antraceno



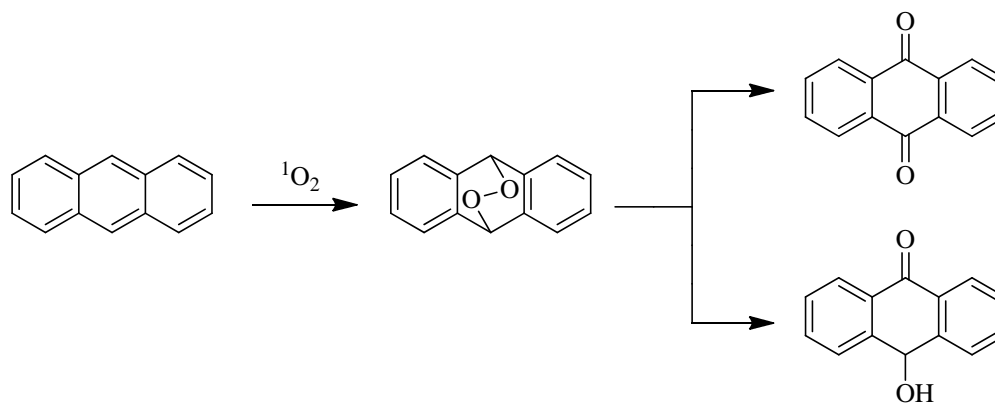
El espectro de masas del endoperóxido-9,10-antraceno formado por cicloadición  $[4\pi+2\pi]$  del oxígeno singulete al antraceno se muestra en la figura 2.5. Su identificación se hizo por la presencia del ión molecular de 210 uma. La pérdida de una molécula de oxígeno a partir del ión molecular ( $M-O_2$ ) indica la presencia del ión  $m/z = 178$  (ión más abundante) y por pérdida posterior del grupo  $C_2H_2$  se genera el ión  $m/z = 152$ .

**Figura 10.** Espectro de masas del endóperoxido-9,10-antraceno



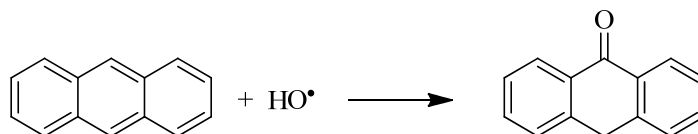
Teniendo en cuenta el mecanismo de cicloadición  $[4\pi+2\pi]$  propuesto para la reacción del oxígeno singlete con el antraceno<sup>142</sup> se forma el endoperóxido-9,10-antraceno, según el esquema 11.

**Esquema 11.** Esquema de reacción de oxidación del antraceno con oxígeno singlete



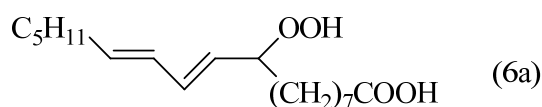
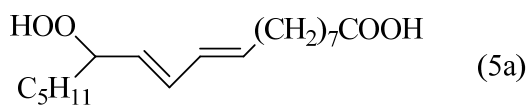
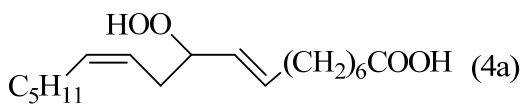
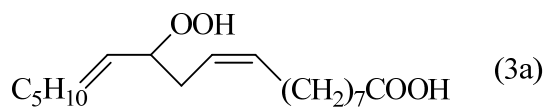
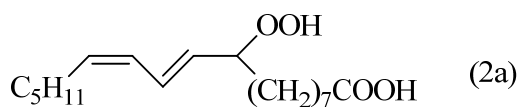
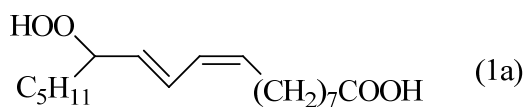
La descomposición del endoperóxido-9,10-antraceno genera la antraquinona y la 9-hidroxiantrona. Se encontró, también, antrona (12 %) y 9,10-dihidrohidroxiantraceno (11,9%). La formación de estos productos hidroxilados ha sido sugerida por Goulay<sup>144</sup> que es debida a la presencia de un radical hidroxilo (esquema 2.2), ya que no pueden ser explicados por la cicloadición del oxígeno singlete al antraceno. Estos resultados sugieren que además del oxígeno singlete, en el sistema catalítico, se generó algún radical libre del oxígeno. Posiblemente, el radical hidroxilo ya que según Lau<sup>145</sup> se formaría a partir de la reacción del <sup>1</sup>O<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en medio básico.

**Esquema 12.** Reacción de oxidación del antraceno con el radical hidroxilo para producir antraquinona



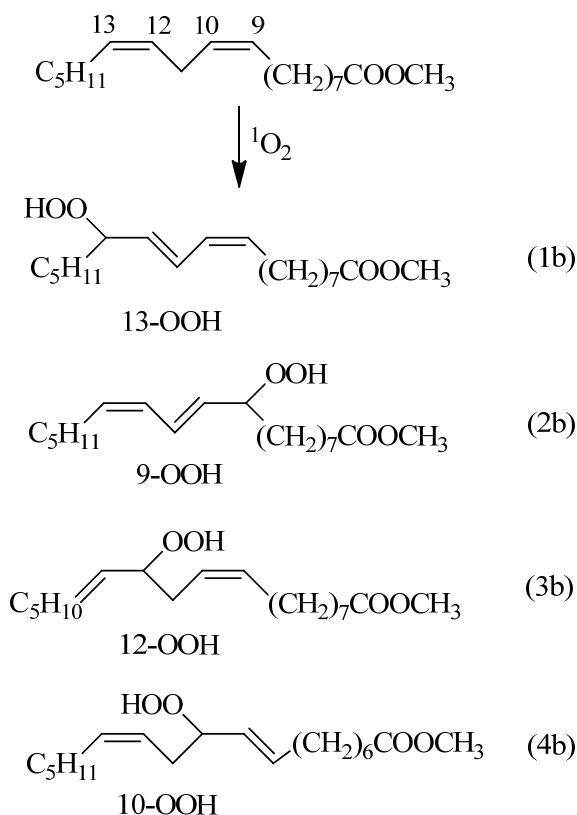
**2.3.2 Reacción del oxígeno singlete con linoleato de metilo.** El ácido linoleico o su metil éster (linoleato de metilo) puede ser oxidado a hidroperóxidos por dos rutas, la primera por radicales libres y la otra por oxígeno singlete<sup>160,161</sup>. En la reacción mediada por oxígeno singlete se forman los siguientes hidroperóxidos alílicos: dos isómeros dienos conjugados *cis,trans* (1a) ácido 13-hidroperoxo-*cis*-9-*trans*-11-octadecadienóico, (2a) ácido 9-hidroperoxo-*trans*-10-*cis*-12-octadecadienóico y dos hidroperóxidos no conjugados, (3a) ácido 12-hidroperoxo-*cis*-9-*trans*-13-octadecadienóico, (4a) ácido 10-hidroperoxo-*trans*-8-*cis*-12-octadecadienóico (esquema 2.3). Mientras que la reacción vía radicales conduce a la formación de sólo hidroperóxidos dienos conjugados, dos *cis,trans* isómeros los hidroperóxidos 1 y 2 y dos *trans,trans* isómeros el (5a) metil éster del ácido 13-hidroperoxo-*trans*-9-*trans*-11-octadecadienóico y el (6a) metil éster del ácido 9-hidroperoxo-*trans*-10-*trans*-12-octadecadienóico. Estos dos últimos no se encuentran en la reacción de oxidación por oxígeno singlete.

**Esquema 13.** Hidroperóxidos isómeros derivados de la oxidación del ácido linoleico: Vía oxígeno singulete (1a,2a,3a,4a); Vía radicales (1a,2a,5a,6a).



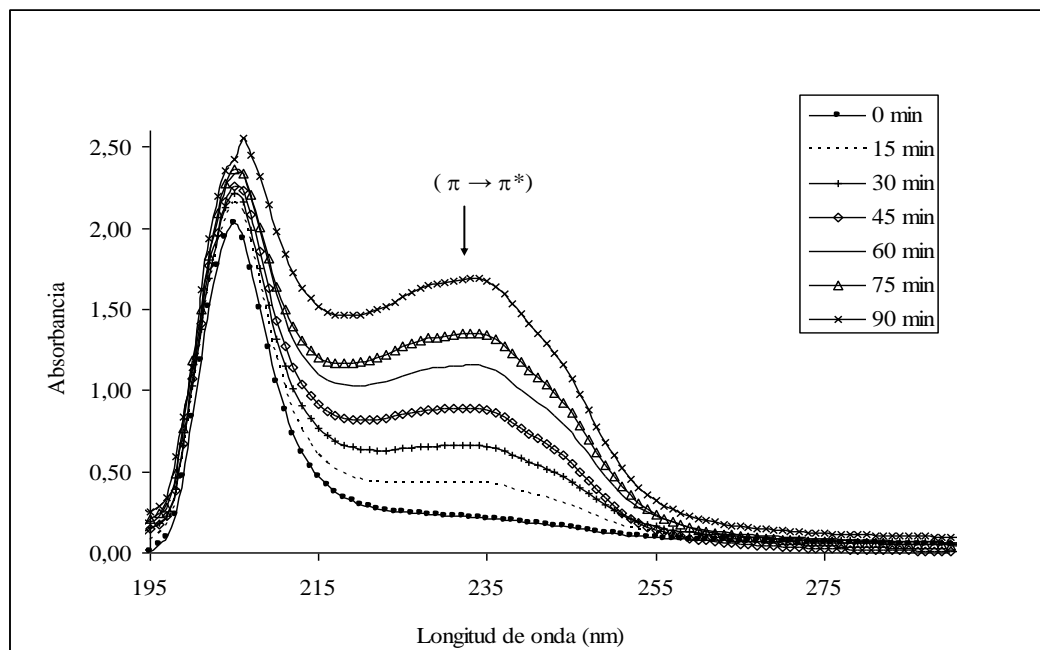
El oxígeno singulete generado en el sistema  $\text{Na}_2\text{MoO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  reacciona con los dobles enlaces del linoleato de metilo mediante un mecanismo tipo “ene” desplazando el doble enlace para formar los siguientes hidroperóxidos alílicos: (1b) metil éster del ácido 13-hidroperoxo-*cis*-9-*trans*-11-octadecadienónico, (2b) metil éster del ácido 9-hidroperoxo-*trans*-10-*cis*-12-octadecadienónico, (3b) metil éster del ácido 12-hidroperoxo-*cis*-9-*trans*-13-octadecadienónico, (4b) metil éster del ácido 10-hidroperoxo-*trans*-8-*cis*-12-octadecadienónico (esquema 14)<sup>161</sup>.

**Esquema 14.** Hidroperóxidos del LM formados en la reacción con oxígeno singulete.



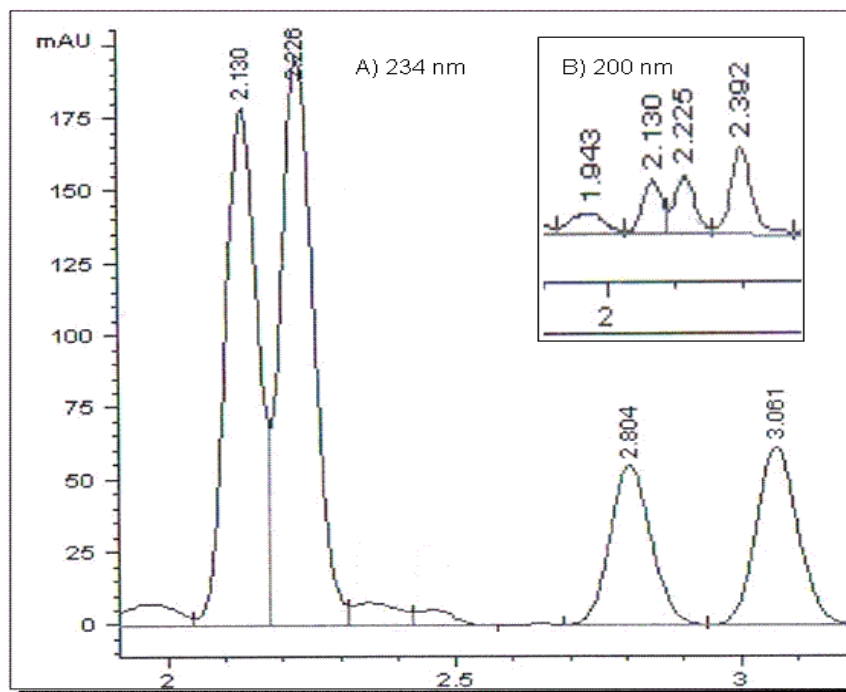
Los hidroperóxidos (1b y 2b), en los que el átomo de hidrógeno abstraído es el del C11, se detectaron por la presencia de una banda de absorción a 234 nm debida a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  del doble enlace. Los enlaces dobles conjugados de estos hidroperóxidos del linoleato de metilo (1b y 4b) absorben en una región entre 200-260 nm y presentan un máximo a 234 nm. Con el incremento de la concentración de  $^1\text{O}_2$  y del tiempo de reacción, aumenta, también, la concentración de estos hidroperóxidos, lo que se refleja en la intensidad de la absorbancia a 234 nm (figura 11).

**Figura 11.** Espectros de absorción del linoleato de metilo y de los hidroperóxidos formados en la reacción con oxígeno singlete generado por el sistema  $\text{Na}_2\text{MoO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$



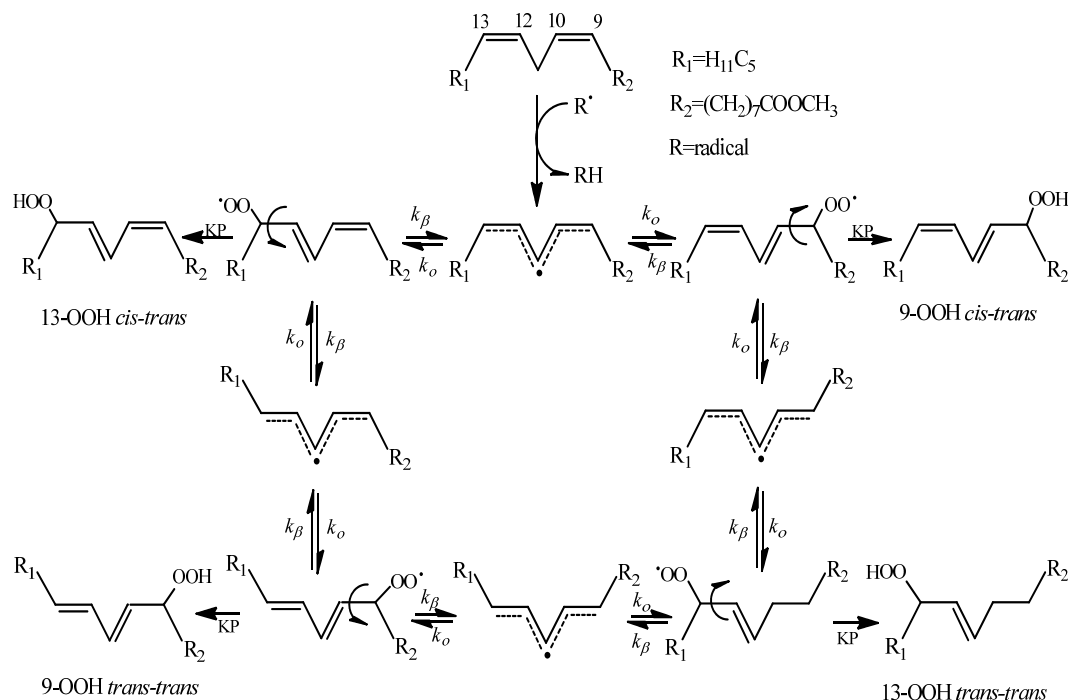
En el cromatograma de HPLC, a una longitud de onda de 234 nm, se observa la aparición de cuatro picos (tiempos de retención (min): 2.130, 2.226, 2.804 y 3.061), los dos primeros corresponden a los hidroperóxidos dieno conjugados del linoleato de metilo (1b y 2b) (figura 12). Los dos isómeros adicionales, según lo reportado por Samadi y colaboradores<sup>146</sup>, corresponderían a los isómeros: metil éster del ácido 9-hidroperoxo-*trans*-10-*trans*-12-octadecadienónico y el metil éster del ácido 13-hidroperoxo-*trans*-9-*trans*-11-octadecadienónico, respectivamente. En el cromatograma se observa a una longitud de onda de 200 nm, los hidroperóxidos 1b y 2b, ya que presentan el mismo tiempo de retención (figura 2,8 b). Los otros dos picos con  $t_r$  de 1,943 y 2,392 min, corresponden a los hidroperóxidos dieno no conjugados (3b y 4b), que son específicos de una oxidación con oxígeno singlete.

**Figura 12.** Cromatograma HPLC de los productos de oxidación del linoleato de metilo. a) 234 nm, b) 200 nm

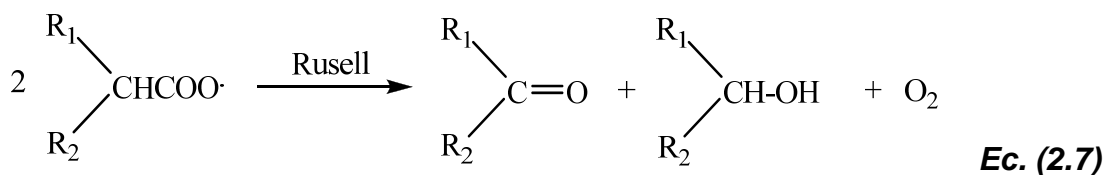


La aparición de dos picos adicionales a 234 nm correspondientes a los tiempos de retención 2.804 y 3.061 min, muestra que la reacción es llevada a cabo vía radicales libres, ya que se han formado otros dos dienos conjugados (hidroperóxidos *trans-trans*). Esto confirma que en la emulsión usada, bajo las condiciones de reacción descritas en la metodología, se genera adicionalmente un radical capaz de iniciar la oxidación del linoleato de metilo. Se ha establecido que el carbono bis-alílico (C11) del linoleato es el objetivo preferido para la abstracción del hidrógeno por un radical, y luego ocurre la adición del oxígeno al carbono 9 ó al 13 para formar el radical peroxilo. Esta reacción conduce de manera directa a los isómeros *cis-trans*. La existencia de los isómeros *trans-trans* es más difícil de explicar (esquema 15)<sup>160,162</sup>.

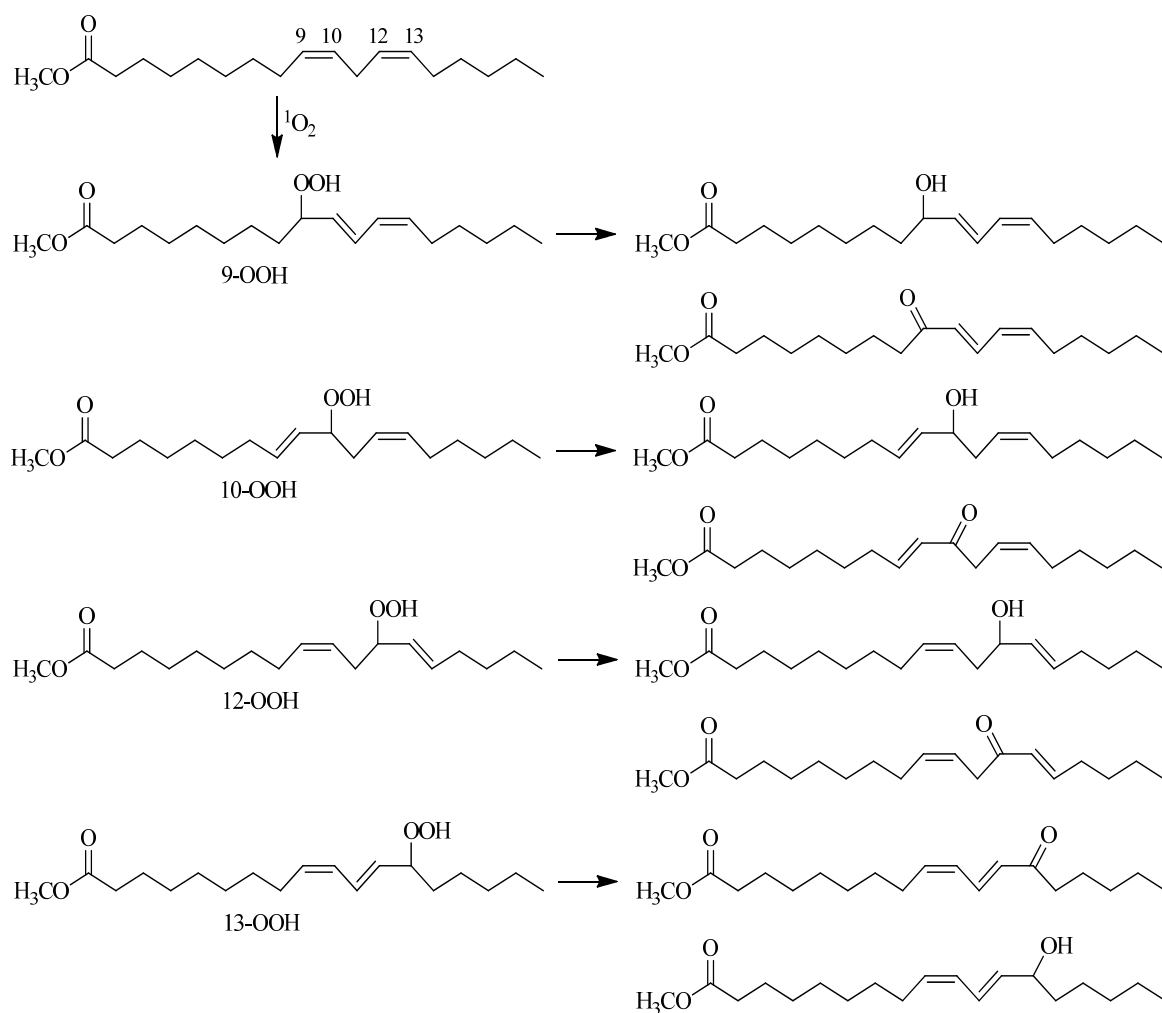
**Esquema 15.** Oxidación del linoleato de metilo vía radicalaria.  $k_{\beta}$ = constantes de velocidad de la  $\beta$ -rompimiento del  $O_2$ .  $k_o$ = constantes de velocidad de oxigenación. KP= parámetro de la reacción de donación de hidrógeno. Adaptado al esquema propuesto por Gardner<sup>160</sup>.



Los productos de la oxidación del LM con  $^1O_2$  no se pudieron identificar por GC-MS directamente, debido a que el enlace O-O de los hidroperóxidos puede sufrir una ruptura en el puerto de inyección. Esta ruptura, según la reacción de Russell, ecuación (2.7)<sup>163,164</sup>, conduciría a la formación de cetonas y alcoholes (ver esquema 16):

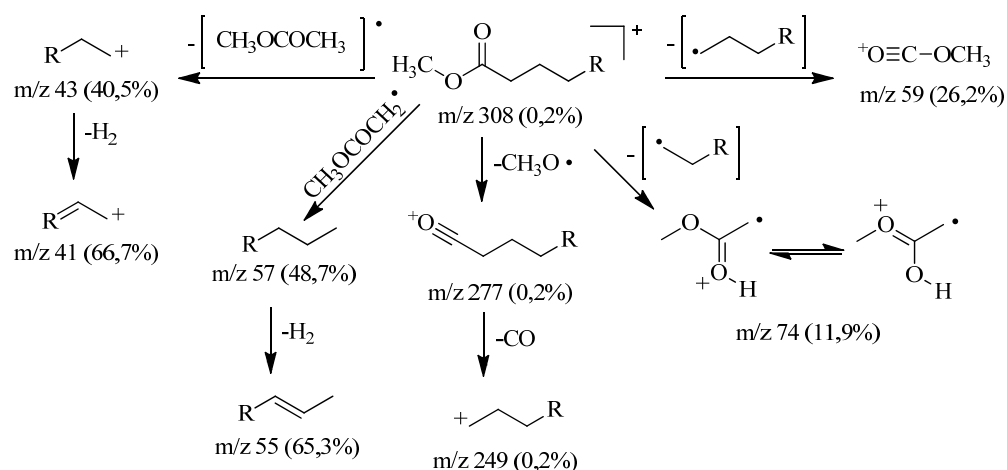


**Esquema 16.** Alcoholes y cetonas provenientes de los hidroperóxidos del linoleato de metilo

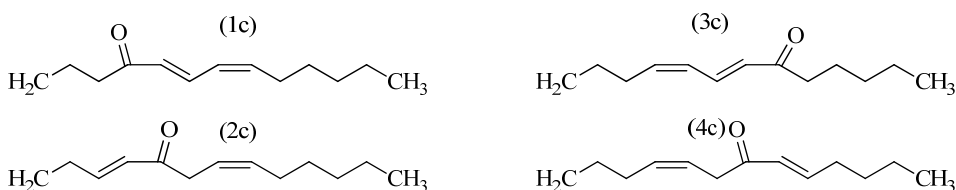


Las cetonas poseen un ión molecular con intensidad relativa de 0,2 % y relación m/z de 308 unidades. En el esquema 17 se propone una ruta de fraccionamiento común para las cuatro cetonas isómeras obtenidas a partir de los hidroperóxidos producidos en la oxidación del linoleato de metilo con el  $^1\text{O}_2$ . Esta ruta se basa en el fraccionamiento del grupo éster y la ruptura en el carbono  $\beta$  de este grupo. Otros iones fragmento característicos de esta ruptura; así como sus intensidades relativas se presentan en la tabla 3.

**Esquema 17.** Patrón de fraccionamiento del ión molecular de las cetonas provenientes de los hidroperóxidos de la oxidación del linoleato de metilo con  $^1\text{O}_2$ .



Donde R puede ser cualquiera de los siguientes isómeros



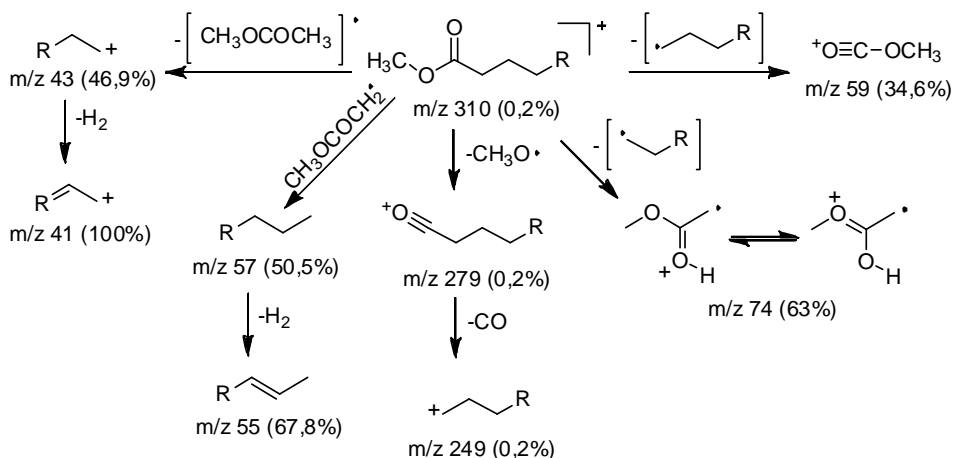
**Tabla 3.** Iones fragmentos característicos de las cetonas isómeras derivadas de los hidroperóxidos del linoleato de metilo

Cetona	M <sup>+</sup> (%)	m/z(%)-Otros iones
(1)	308 (0,2)	185 (4,8), 55 (100), 151 (1,2), 81 (36,9), 123 (1,3), 97 (11,9)
(2)	308 (0,2)	165 (4,8), 95 (29,8), 99 (14,3), 55 (100), 71 (8,3), 125 (9,5)
(3)	308 (0,2)	111 (26,2), 67 (47,6), 197 (4,8), 55 (100), 169 (6), 179 (1,2)
(4)	308 (0,2)	197 (4,8), 67 (47,6), 111 (26,2), 55 (100), 83 (23,8)

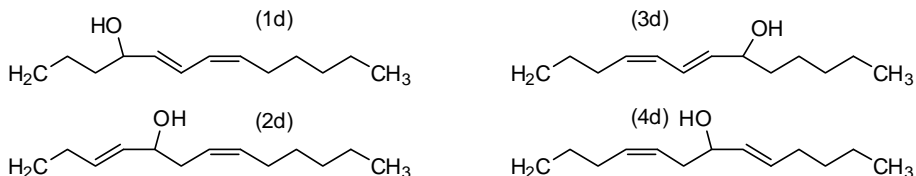
Los alcoholes isómeros tienen ión molecular (M<sup>+</sup>) con relación m/z de 310 unidades, con muy baja intensidad relativa, debido a que entre más larga sea la cadena de un alcohol más inestable será su ión molecular. Sin embargo, si se aprecia un ión común a estos isómeros alcohólicos en 292 unidades (m/z) y con intensidad relativa de 0,2 %, el cuál corresponde a la eliminación de una molécula

de agua del ión molecular. Otros iones fragmento característicos de esta ruptura; así como sus intensidades relativas se presentan en la tabla 4.

**Esquema 18.** Patrón de fraccionamiento del ión molecular de los alcoholes provenientes de los hidroperóxidos de la oxidación del linoleato de metilo con  $^1\text{O}_2$ .



Donde R puede ser cualquiera de los siguientes isómeros



**Tabla 4.** Iones fragmentos característicos de los alcoholes isómeros derivados de los hidroperóxidos del linoleato de metilo

Alcohol	M <sup>•+</sup> (%)	m/z(%) - Otros iones
(1)	310 (0,2)	123 (3,6), 153 (1,2), 109 (5,4), 292 (0,6), 163 (0,4), 235 (0,4)
(2)	310 (0,2)	101 (1,8), 71 (8,4), 292 (0,6), 149 (3,6), 167 (12,8), 95 (27,7)
(3)	310 (0,2)	169 (0,6), 199 (6,0), 57 (63,9), 292 (0,6), 163 (0,4), 235 (0,4), 181 (12,8), 139 (6,0)
(4)	310 (0,2)	83 (24,1), 113 (14,5), 57 (63,9), 292 (0,6), 149 (3,6), 167 (12,0), 111 (5,4)

## 2.4 CONCLUSIONES

➤ La descomposición del peróxido de hidrógeno por molibdato de sodio ( $\text{MoO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}_2$ ), suspendido en una microemulsión tipo micela invertida, a 25 °C y a pH 10 genera  $^1\text{O}_2$  y un radical libre del oxígeno. La detección del endoperóxido-9,10-antraceno, la antraquinona, y la 9-hidroxiantrona confirman la adición  $[4\pi + 2\pi]$  del  $^1\text{O}_2$  al antraceno. Mientras que la detección de antrona y 9,10-dihidrodi-hidroxiantraceno sugieren la presencia de un radical libre del oxígeno, de acuerdo con lo propuesto por Goulay y colaboradores<sup>144</sup>.

➤ La generación de un radical libre del oxígeno por el sistema  $\text{MoO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}_2$ , suspendido en una microemulsión tipo micela invertida, a 25 °C y a pH 10 fue, también, evidenciado por la detección de los isómeros metil éster del ácido 9-hidroperoxo-*trans*-10-*trans*-12-octadecadienóico y metil éster del ácido 13-hidroperoxo-*trans*-9-*trans*-11-octadecadienóico como productos de la oxidación del linoleato de metilo.

# 3

## SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SENSIBILIZADORES LIBRES Y ADSORBIDOS

---

### 3.1 MARCO CONCEPTUAL

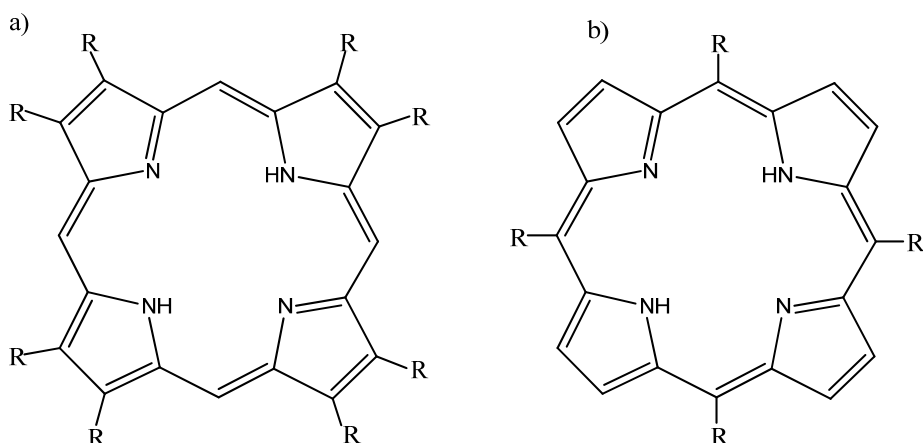
3.1.1. **Sensibilizador.** Un sensibilizador en fotoquímica es una molécula que al ser excitada por la energía lumínica es capaz de inducir reacciones fotoquímicas o fotofísicas<sup>165</sup>. Algunos sensibilizadores al absorber radiación UV-vis e interactuar con el  $^3\text{O}_2$  son capaces de generar  $^1\text{O}_2$ . Un sensibilizador ideal para la generación de oxígeno singulete debería exhibir las siguientes propiedades: (1) alto coeficiente de absorción en la región espectral de la luz de excitación; (2) un estado triplete con la energía adecuada ( $E_T \geq 95 \text{ kJmol}^{-1}$ ) para realizar una transferencia de energía al oxígeno en su estado fundamental de manera eficiente; (3) un rendimiento cuántico de generación del estado triplete alto ( $\Phi_T > 0,4$ ); (4) una vida media del estado triplete ( $\tau_T > 1 \text{ }\mu\text{s}$ ) larga y (5) una fotoestabilidad alta<sup>166</sup>. La eficiencia del sensibilizador depende de las propiedades fotofísicas del estado triplete excitado de más baja energía. Un rendimiento cuántico de producción de oxígeno singulete ( $\Phi_\Delta$ ) alto, obtenido con luz visible, es una propiedad importante de un sensibilizador, útil para aplicaciones médicas. Por ejemplo, el  $\Phi_\Delta$  del rosa de bengala (banda de absorción entre 500-600 nm) es de 0,7 y del azul de metileno (banda de absorción entre 550-700 nm) es de 0,5 en solventes orgánicos<sup>167,168</sup>. Sin embargo, en ambos casos, se presenta una fotodegradación del sensibilizador bajo extensa irradiación<sup>169</sup>. La fenalenona es el único sensibilizador con un rendimiento cuántico de producción de  $^1\text{O}_2$  cercano a la unidad, pero su banda de absorción se encuentra entre (300-400 nm)<sup>170</sup>, región UV. En cambio las porfirinas generan oxígeno singulete ( $0,2 < \Phi_\Delta < 0,8$ ) con luz visible<sup>171</sup>.

Las porfirinas (figura 13) son macrociclos con un amplio sistema  $\pi$ , formado por cuatro anillos pirroles unidos a través de puentes metino ( $-\text{CH}=\text{}$ )<sup>172</sup>. Debido a sus propiedades fotofísicas, fotoquímicas y electroquímicas interesantes, estos macrociclos son componentes estructurales importantes en el diseño y preparación de sistemas modelo en química biomimética y de materiales<sup>173,174</sup>.

Las porfirinas pueden tener diversos sustituyentes alrededor de la periferia del macrociclo. Las porfirinas ofrecen dos tipos de sustitución, una en las posiciones  $\beta$ -pirrónicas, que requieren la introducción de sustituyentes en la síntesis previa de las unidades pirrónicas, y la otra en las posiciones puente, denominadas *meso*, que

pueden ser sustituidas en el proceso de síntesis del anillo. Las porfirinas  $\beta$ -sustituidas tienen una similitud con las porfirinas de origen biológico mientras que las meso-sustituidas no tienen contraparte biológica directa pero pueden ser sintetizadas y tienen una gran variedad de aplicaciones<sup>175</sup>.

**Figura 13.** Porphirinas: (a)  $\beta$ -sustituida (b) meso-sustituida



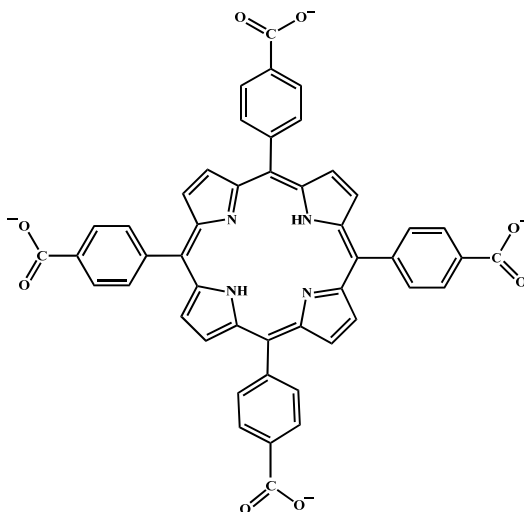
Las porfirinas y sus derivados absorben en la región UV-vis. El espectro de la porfirina sin metal presenta una intensa y estrecha banda de absorción alrededor de los 400 nm, conocida como banda Soret o banda B, seguida por cuatro bandas de intensidad más débil a longitudes de onda mayores (450-700 nm), referidas como bandas Q. La banda Soret corresponde a la transición electrónica desde el estado fundamental al segundo estado singulete excitado ( $S_0 \rightarrow S_2$ ) y la banda Q a la transición al primer estado singulete excitado ( $S_0 \rightarrow S_1$ )<sup>176,177</sup>.

La naturaleza del ion metálico en la porfirina<sup>178</sup> también afecta las propiedades fotofísicas del sensibilizador. Por ejemplo, la incorporación de un metal afecta la energía de los orbitales moleculares y los tiempos de vida de los estados excitados del sensibilizador<sup>179</sup>.

En este trabajo se utilizó la meso-tetracarboxifenilporfirina (TCPP, figura 14). La síntesis de esta porfirina es más sencilla que la síntesis de porfirinas con sustituyentes en los anillos pirrólicos, y posee un rendimiento cuántico de producción de oxígeno singulete entre 0,7 y 0,8 en solventes orgánicos<sup>180</sup>. Además, sus grupos carboxilo favorecen un acoplamiento electrónico con el  $TiO_2$ , a través de la formación de un enlace químico<sup>181</sup>. El acoplamiento electrónico facilita la transferencia de carga hacia la banda de conducción del  $TiO_2$ , permitiendo la sensibilización del semiconductor. La TCPP puede adherirse fuertemente sobre la superficie del  $TiO_2$  a un  $pH < 5$  debido a la atracción electrostática entre el grupo  $-COO^-$  de la porfirina y las partículas cargadas positivamente del  $TiO_2$ . Los grupos carboxilato en la TPPC son fácilmente

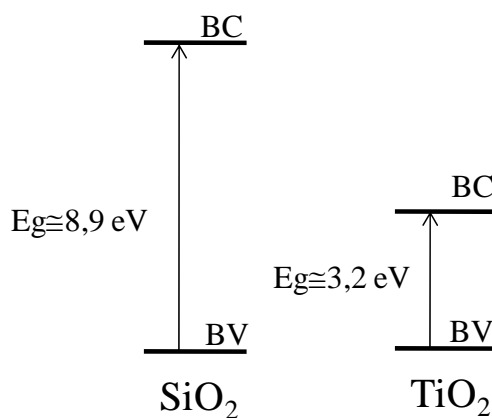
neutralizados en el rango de pH 5-7 (pKa de 6,6)<sup>182</sup> lo que conduce a la formación de una especie neutra poco soluble en soluciones acuosas. La TCPP es soluble a pH alcalino en el que la superficie del TiO<sub>2</sub> está cargada negativamente lo que inhibe su adsorción<sup>183</sup>.

**Figura 14.** Estructura de la TCPP.



**3.1.2. Dióxido de silicio como soporte inerte.** El SiO<sub>2</sub> puede ser usado como una matriz inerte en fotooxidaciones de compuestos orgánicos mediadas por oxígeno singulete. Esto es posible, debido a que el SiO<sub>2</sub> tiene un band gap de  $\cong 8,9$  eV, figura 15. A diferencia del TiO<sub>2</sub>, bajo irradiación UV-vis, el SiO<sub>2</sub> no genera pares electrón/hueco que conduzcan a la formación de radicales<sup>184</sup>.

**Figura 15.** Posición relativa de las energías del band gap del SiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> BV=Banda de valencia, BC=Banda de conducción



Las porfirinas pueden anclarse o adsorberse en la superficie del SiO<sub>2</sub> mediante enlace covalente<sup>185</sup>, enlace coordinado<sup>186</sup>, interacciones iónicas<sup>187</sup>, intercalación<sup>188</sup> y adsorción<sup>189</sup>. Cada uno de estos tipos de interacción entre el sensibilizador y el soporte tiene ventajas dependiendo de la fortaleza de la unión al soporte, la preparación, la aplicación general y la estabilidad<sup>190</sup>.

Trabajos recientes han comenzado a centrarse en sensibilizadores inmovilizados para la generación de oxígeno singulete<sup>191,192,193</sup>. Existen varias ventajas al utilizar un sensibilizador inmovilizado, por ejemplo, se puede recuperar y reutilizar el sensibilizador. En general, un sensibilizador inmovilizado muestra una reducción del rendimiento cuántico de producción de oxígeno singulete, debido en parte a la necesidad del oxígeno para difundirse y ser detectado. No obstante, la facilidad de reutilización de estos sistemas tiende a compensar esta deficiencia<sup>166</sup>.

**3.1.3. Dióxido de titanio como matriz semiconductor de soporte.** La selección del óxido de titanio (IV) se realizó con base en la fisicoquímica de su superficie y sus propiedades foto-catalíticas. El TiO<sub>2</sub> es un semiconductor tipo-*n* que puede tener tres formas cristalinas: anatasa, rutilo y brokita. Es de fácil adquisición comercial (TiO<sub>2</sub> Degussa P25, Degussa F387, TiO<sub>2</sub> Hombikat UV100, etc.) y se puede preparar por metodologías sol-gel<sup>194</sup>, mediante procedimientos oxidativos y deposición en fase vapor, entre otros<sup>195,196</sup>.

El TiO<sub>2</sub> Degussa P25 (TiO<sub>2</sub>-P25) es el más empleado en procesos de foto-generación, separación y transporte de cargas. Es una mezcla de las fases anatasa y rutilo, en una relación 4:1. Esta mezcla exhibe una mayor foto-actividad que cada una de sus fases puras<sup>197,198</sup>, reflejando un efecto sinérgico entre ellas en la generación de electrones en presencia de radiación UV. Además, es una matriz de referencia para evaluar las eficiencias de nuevos foto-catalizadores semiconductores<sup>199,200</sup>.

Cuando el TiO<sub>2</sub>-P25 es iluminado con fotones de energía igual o superior a la diferencia entre las bandas de valencia y de conducción,  $\Delta E(\text{band-gap}) = 3.2 \text{ eV}$  ( $\lambda \cong 380 \text{ nm}$ ), se producen pares de electrones libres y huecos (TiO<sub>2</sub>(e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>)), los cuales se disocian como foto-electrones libres en la BC (TiO<sub>2</sub>(e<sup>-</sup>)) y foto-huecos en la BV (TiO<sub>2</sub>(h<sup>+</sup>)). Este proceso se ha empleado en la remediación ambiental (del agua y el aire) y como fuente alterna de energía (generación de hidrógeno y conversión de energía solar mediante celdas foto-voltaicas)<sup>201,202</sup>. La foto-sensibilización del TiO<sub>2</sub> con sensibilizadores permite extender su uso a la luz visible ( $\lambda \geq 400 \text{ nm}$ )<sup>203</sup>. Estos sistemas (sensibilizador/TiO<sub>2</sub>) pueden transportar electrones inyectados desde el sensibilizador foto-excitado (FS\*) ( $\lambda \geq 500 \text{ nm}$ ) a la matriz y desde esta a compuestos electro-aceptores como el O<sub>2</sub> para generar O<sub>2</sub><sup>•-</sup>.

## 3.2. METODOLOGÍA

Todos los reactivos empleados fueron adquiridos comercialmente (Merck, Sigma-Aldrich, J.T. Baker, Mallinckrodt, Carlo Erba, EM Science) y fueron usados tal y como se recibieron. El  $\text{TiO}_2$ , Degussa P-25 usado presenta un 80% de anatasa y un 20% de rutilo, con un área superficial (BET) de  $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ .

### 3.2.1. Síntesis de los sensibilizadores libres y adsorbidos

3.2.1.1. **Síntesis de TCPP.** La tetracarboxifenilporfirina sin metal se sintetizó añadiendo 30 mmoles de pirrol previamente destilado a una mezcla de 4-carboxibenzaldehído (30 mmol), ácido propiónico (105 mL) y nitrobenzono (45 mL). La mezcla se calentó a  $120^\circ\text{C}$  durante 1 h. El solvente se removió por destilación (al vacío) y el sólido obtenido se disolvió con una solución de NaOH (0,1 M). La porfirina se precipitó con una solución de HCl 1 M, se disolvió en etanol y se cristalizó por evaporación del solvente<sup>204,205</sup>.

3.2.1.2. **Síntesis de TCPPM (M=Cu, Zn, Fe).** Las metaloporfirinas se prepararon colocando a reflujo la TCPP (0,33 mmol) con cloruro de cobre (II) decahidratado, acetato de zinc (II) dihidratado o cloruro de hierro (III), (cantidades correspondientes a 1,82 mmol) en N,N'-dimetilformamida (70 mL) durante 2 h, para las porfirinas de Cu, Zn y Fe respectivamente. La N,N'-dimetilformamida se removió por destilación y la TcPPM se precipitó adicionando agua. El precipitado se disolvió en una solución de NaOH (0,1 M) y se recristalizó con una solución de HCl (1 M). Finalmente, las porfirinas se filtraron y secaron a temperatura ambiente<sup>206</sup>.

3.2.1.3. **Síntesis del  $\text{SiO}_2$ .** El  $\text{SiO}_2$  se preparó según el procedimiento reportado en la literatura<sup>207</sup>. Se colocaron 10 mL de tetraetoxisilano (TEOS) a reflujo por 4 horas en 100 mL de una solución de agua/etanol absoluto (1/8 molar) a  $\text{pH}=3$  (ajustado  $\text{HNO}_3$ ) a  $60^\circ\text{C}$  con agitación magnética. Posteriormente se adicionó etanol absoluto (10 mL) y la temperatura se elevó a  $76^\circ\text{C}$ , luego se dejó en reflujo por 24 h. La muestra fue rotoevaporada y el sólido calcinado en atmósfera de aire durante 4 h a  $450^\circ\text{C}$ .

3.2.1.4. **Adsorción de la TCPP sobre  $\text{SiO}_2$ .** La adsorción de la TCPP en la superficie de  $\text{SiO}_2$  (TCPP/ $\text{SiO}_2$ ) se realizó suspendiendo 8,3 mmol de  $\text{SiO}_2$  en 250 mL de una solución 0,4 mM de TCPP ( $\text{pH} > 10$ ) durante 1 h. Posteriormente, el pH se ajustó a 3,0 con una solución 0,1 N de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . El sólido se filtró, se lavó con agua destilada y se secó a temperatura ambiente. Una muestra de TCPP/ $\text{SiO}_2$  fue tratada con una solución de NaOH 0,1 M y extraída en etanol, luego la solución fue medida por UV-vis<sup>208</sup>.

3.2.1.5. **Adsorción de la TCPP sobre  $\text{TiO}_2$ .** La adsorción de TCPP en la superficie de  $\text{TiO}_2$  (TCPP/ $\text{TiO}_2$ ) se realizó de acuerdo con el siguiente

procedimiento: 0,25 g TiO<sub>2</sub> se añadieron a 250 mL de una solución etanólica de TCPP (0,2 mM). La suspensión se calentó a 60 °C durante 12 h. El sólido se filtró, y se lavó con etanol con el fin de remover el colorante sin adsorber y finalmente se secó a temperatura ambiente<sup>209</sup>. Una muestra de TCPP/TiO<sub>2</sub> fue tratada con una solución de NaOH 0,1 M y extraída en etanol, luego la solución fue medida por UV-vis.

### 3.2.2. Caracterización de los sensibilizadores libres y adsorbidos

**3.2.2.1. Caracterización por espectroscopía ultravioleta-visible, UV-vis.** Los espectros UV-vis de la TCPPM (M=Cu, Zn, Fe) en etanol se registraron usando un espectrofotómetro Hewlett-Packard 8453. Los espectros de reflectancia difusa UV-vis de las porfirinas adsorbidas se registraron usando un espectrofotómetro Lambda 4 Perkin-Elmer equipado con una esfera de integración, empleando sulfato de bario (BaSO<sub>4</sub> puro, WAKO Ltda) como matriz de referencia y el barrido se realizó entre 200 y 800 nm.

**3.2.2.2. Caracterización por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier, IR-FT.** Los espectros IR-FT (pastilla KBr) se tomaron en un espectrofotómetro Bruker Tensor 27.

**3.2.2.3. Caracterización por EPR.** Las muestras sólidas de las porfirinas se introdujeron en tubos de cuarzo y los espectros se registraron en un espectrómetro de resonancia paramagnética electrónica, JOEL (JES-PE-3X), operado en banda-X (9 GHz) a una temperatura de 298 K. Se utilizaron las condiciones registradas en la tabla 5. Esta caracterización estructural de los sensibilizadores se realizó durante la pasantía internacional realizada en el *Laboratorio de Fluorescencia y Resonancia Paramagnética Electrónica (LAFLURPE)* de la Universidad Estadual de Londrina (UEL) de la ciudad de Londrina, Paraná, Brasil, bajo la asesoría del Profesor Eduardo Di mauro.

**Tabla 5.** Condiciones experimentales para la medición de las porfirinas por EPR

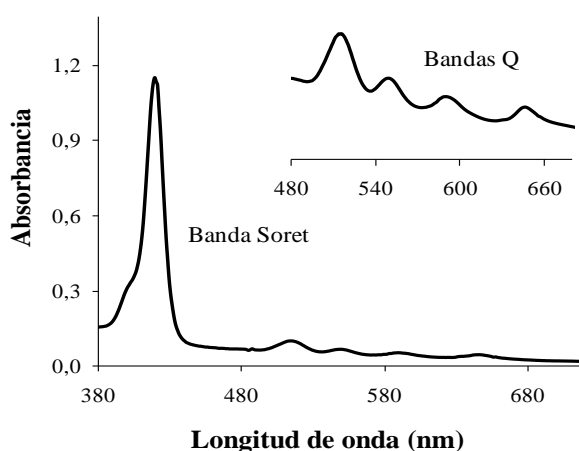
Sensibilizador	Barrido (Gauss)	Frecuencia (GHz)	Modulación (Gauss)	Tiempo de barrido	Temperatura
TCPP	3320-3520	9,58	1	4 min	298 K
TCPPZn	3320-3520	9,56	1	4 min	298 K
TCPPCu	2420-4420	9,56	1	4 min	298 K-77 K
TCPPFe	0-5000	9,56	3,2	4 min	77 K
TCPP/SiO <sub>2</sub>	3320-3520	9,57	1	4 min	298 K
TCPP/TiO <sub>2</sub>	3320-3520	9,57	1	4 min	298 K

Para determinar con mayor precisión los valores del factor espectroscópico (g) de los radicales libres se utilizó un patrón de MgO:Mn<sup>2+</sup> no asociado con las muestras.

### 3.3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.3.1. **Espectroscopía UV-vis.** El espectro UV-vis de la TCPP se muestra en la figura 16, en él se observa la banda de absorción Soret a 419 nm (transición  $a_{1u}(\pi)-e_g^*(\pi)$ ), y 4 bandas Q (514, 548, 588 y 645 nm) características de la porfirina no metálica, correspondientes a transiciones  $a_{2u}(\pi)-e_g^*(\pi)$ <sup>210</sup>.

**Figura 16.** Espectro UV-vis de la TCPP.



Los espectros UV-vis de las metaloporfirinas exhiben una banda Soret y dos bandas Q. La disminución del número de bandas Q es típico de las metaloporfirinas. Cuando el ión metálico se coordina con los átomos de nitrógeno del macrociclo, la simetría de la molécula se incrementa y el número de bandas Q decrece<sup>211</sup>. En la tabla 6 se muestran los máximos de absorción de las porfirinas libres y adsorbidas.

**Tabla 6.** Bandas máximas de absorción UV-vis para las porfirinas libres y adsorbidas

Sensibilizador	Banda Soret $\lambda_{max}$ (nm)	Bandas Q $\lambda_{max}$ (nm)
TCPP	419	514, 548, 588 y 645
TCPPZn	420	541,579
TCPPCu	417	539
TCPPFe	413	534,575
TCPP/SiO <sub>2</sub>	427	522,556,594,654
TCPP/TiO <sub>2</sub>	427	521,556,593,653

La cantidad de TCPP es de 0,04 g /1 g de TCPP/TiO<sub>2</sub> y de 0,02 g/1 g de TCPP/SiO<sub>2</sub>.

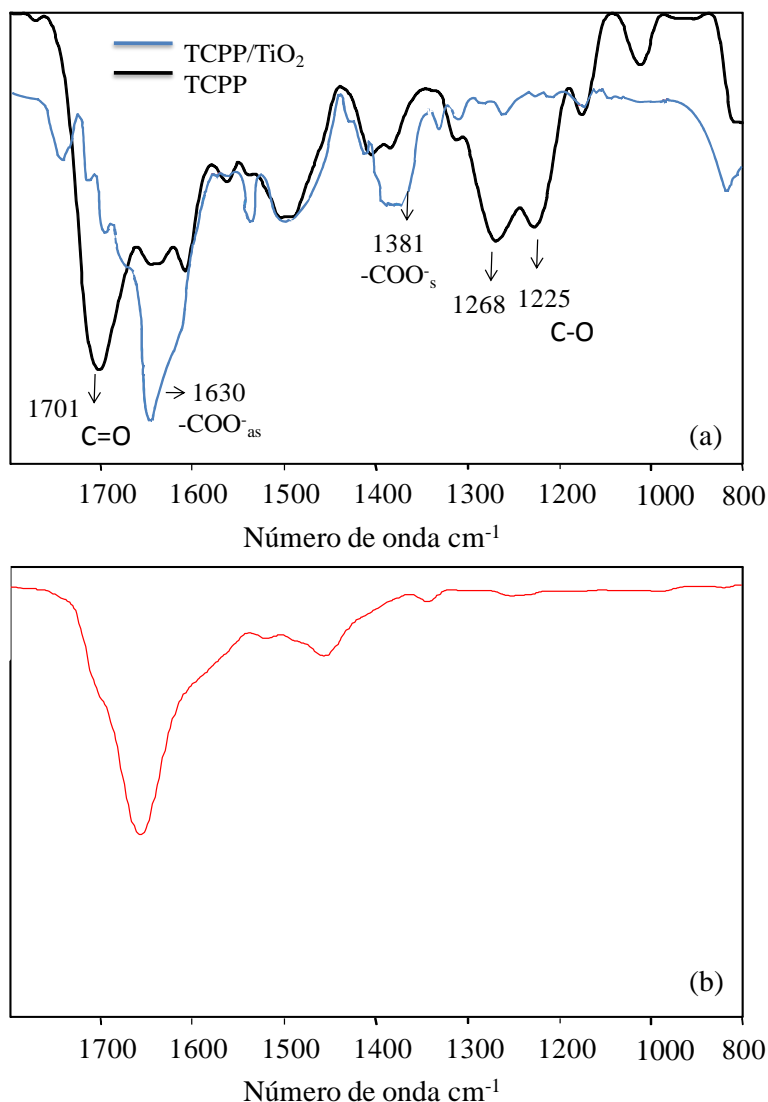
La metalación de las porfirinas produce desplazamientos de las bandas Soret y Q por la interacción del metal con la nube electrónica  $\pi$  de los macrociclos. En las TCPP de Fe y Cu se observa un desplazamiento de las bandas de absorción hacia el azul, posiblemente debido a la desestabilización de la nube electrónica  $\pi$  del ligando inducida por los metales e incremento de la energía de transición. En la TCPP de Zinc se observa un comportamiento opuesto, es decir un corrimiento de las bandas de absorción hacia el rojo<sup>211</sup>.

Las bandas de absorción de la TCPP adsorbida sobre  $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  son anchas y de menor intensidad, con respecto al espectro de la TCPP libre, y muestran un corrimiento hacia la región del rojo. En el caso de la porfirina adsorbida al  $\text{SiO}_2$ , la banda Soret es desplazada de 419 a 427 nm. Cambios espectrales similares han sido observados en varios sistemas de porfirinas adsorbidas a silicatos<sup>212</sup>.

Los orbitales HOMO y LUMO de la porfirina se encuentran distribuidos sobre los anillos aromáticos y sobre los sustituyentes carboxilo del ligando. Mediante la adsorción de TCPP en la superficie de  $\text{TiO}_2$ , se produce una interacción de los grupos carboxilo con los orbitales  $d$  del  $\text{Ti}^{4+}$ . Así, la donación de densidad electrónica desde los grupos carboxilato hacia el  $\text{Ti}^{4+}$ , reduce la energía de los orbitales moleculares del complejo, la cual puede estar asociada con el corrimiento hacia el rojo de la banda de absorción del sensibilizador adsorbido en la superficie del  $\text{TiO}_2$ <sup>213</sup>

**3.3.2. Espectroscopía IR-FT.** Los espectros de absorción ( $1800\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ ) de la TCPP libre (a) y adsorbida sobre  $\text{TiO}_2$  (b) se muestran en la figura 17. Para la porfirina, la banda característica del grupo ácido carboxílico,  $\nu(\text{C=O})$ , se observa en torno a  $1701\text{ cm}^{-1}$ . Los modos de tensión C-O se observan en  $1225\text{ cm}^{-1}$  y  $1268\text{ cm}^{-1}$ . Debido a que la TCPP puede adsorberse a la superficie del  $\text{TiO}_2$  a través de los ácidos carboxílicos, se observó una disminución significativa en la intensidad de las bandas correspondientes a los grupos carboxilato. El espectro de la porfirina adsorbida muestra la presencia de las bandas asimétrica y simétrica de los grupos carboxilato: en  $1630\text{ cm}^{-1}$   $\nu(-\text{COO}_{\text{as}}^-)$  y en  $1381\text{ cm}^{-1}$   $\nu(-\text{COO}_{\text{s}}^-)$ <sup>214</sup>. Estos resultados permiten indicar que probablemente la porfirina se encuentra adsorbida a través de un enlace carboxilato sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$ <sup>215,216</sup>.

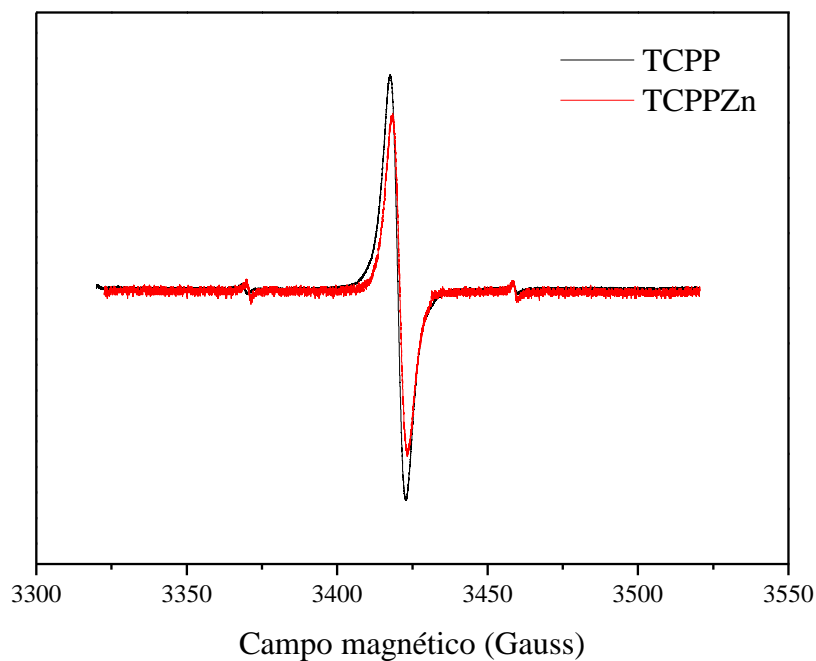
**Figura 17.** Espectro IR-FT de la TCPP adsorbida sobre TiO<sub>2</sub> (a) y TiO<sub>2</sub> (b).



No es posible distinguir el tipo de interacción existente entre la TCPP y el SiO<sub>2</sub> debido que en la región de 1000 y 1500 cm<sup>-1</sup> aparece una banda ancha e intensa asociada a la vibración del grupo siloxano (Si-O-Si) que solapa las bandas del carboxilato<sup>217</sup>.

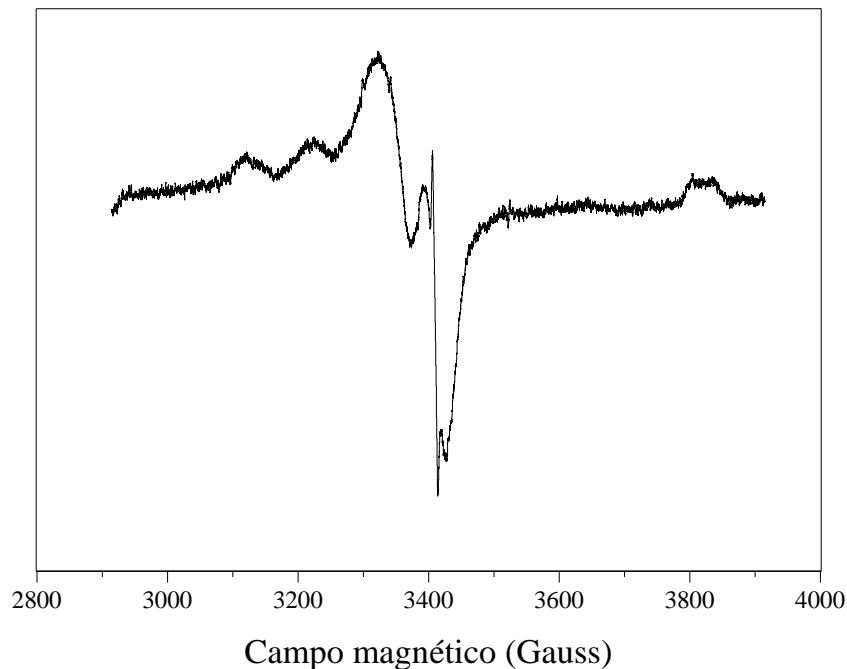
**3.3.3. Espectroscopía EPR.** Los espectros de EPR de la TCPP y TCPPZn exhiben una sola línea (figura 18). La señal observada de la porfirina es generada por la interacción de los electrones  $\pi$  deslocalizados del macrociclo con el campo magnético<sup>211</sup>. La intensidad en la señal sugiere que los radicales libres ( $g = 2.003$ ) producidos por las porfirinas son estables y pueden medirse por EPR en condiciones normales, a temperatura ambiente y sin la adición de trampas de radicales.

**Figura 18.** Espectros EPR de la TCPP y TCPPZn



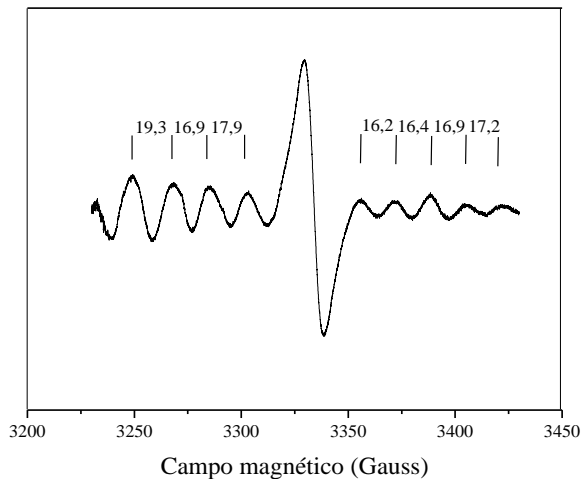
La figura 19 muestra el espectro EPR de la TCPPCu en banda X. En este espectro el  $\text{Cu}^{2+}$  exhibe propiedades paramagnéticas ya que tiene un electrón no apareado en los orbitales d. Se puede observar un grupo de cuatro líneas resueltas en dirección paralela para el Cu en la TCPPCu. Estas líneas son características del  $\text{Cu}^{2+}$  ( $3d^9$ ), con  $S=1/2$  y  $I=3/2$ . La estructura hiperfina de la  $\text{TCPPCu}^{2+}$  es debida a la interacción del electrón no apareado con su propio núcleo ( $I=3/2$ )<sup>218</sup>. La intensidad de la señal de EPR generada por el  $\text{Cu}^{2+}$  es menor que la señal de radical libre y se observó una superposición.

**Figura 19.** Espectro EPR de la TCPPCu



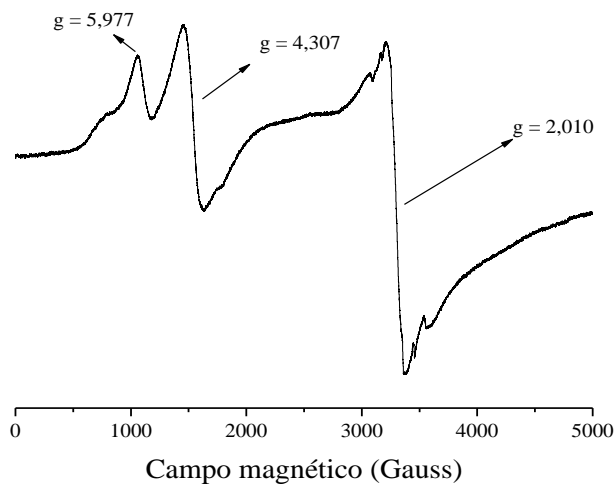
Además de las 4 señales mencionadas a una temperatura de 77 K se observó un grupo de líneas hiperfinas a la línea perpendicular al  $\text{Cu}^{2+}$ . Como existen cuatro átomos de nitrógeno en el anillo de la porfirina, cada uno con  $I=1$ , y debido a que todos pueden interactuar con el electrón desapareado, potencialmente se espera nueve resonancias (hiperfinas), ya que el espín nuclear total de los átomos de nitrógeno es  $I=4$ , entonces tenemos  $2I+1$  estados posibles, es decir 9. En el espectro de EPR (figura 20) se pueden ver estas nueve líneas distintas con parámetro hiperfino  $a \cong 16 \text{ Gauss}^{219,220}$ .

**Figura 20.** Espectro EPR en banda X de la TCPPCu a 77 K. Interacciones hiperfinas con el átomo de N.



El espectro EPR de la TCPPFe (figura 21) muestra líneas fuertes a campo bajo compatibles con las porfirinas de hierro (III). Se pueden observar tres señales con un valor de  $g = 6,0$ ,  $2,0$  y  $4,3$ . Las dos primeras corresponden a un estado de alto espín del Fe (III) ( $S = 5/2$ ) ambos con simetría axial y el otro con distorsión rómbica<sup>221</sup>.

**Figura 21.** Espectro de EPR de la TcPPFe.



Los espectros EPR de la TCPP adsorbida sobre  $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  son semejantes a los de las porfirinas libres.

### **3.4. CONCLUSIONES**

- La caracterización espectroscópica (UV-vis, IR-FT y EPR) las porfirinas de Cu, Fe, Zn y sin metal (TCPPCu, TCPPFe, TCPPZn y TCPP) indica que fueron sintetizadas y que la TCPP fue adsorbida sobre  $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ .
- Los espectros de absorción UV-vis de la TCPP adsorbida a la superficie del  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2$  muestran un corrimiento hacia el rojo, que se debe, posiblemente, al acoplamiento electrónico entre la porfirina y el soporte.
- El espectro IR-FT de la TCPP adsorbida sobre  $\text{TiO}_2$  muestra que la porfirina se encuentra adsorbida en la superficie de  $\text{TiO}_2$  en forma de carboxilato.

# 4 DETECCIÓN DE LAS ESPECIES REACTIVAS DEL OXÍGENO: $^1\text{O}_2$ , $\text{O}_2^{\cdot-}$ y $\text{HO}^{\cdot}$

La identificación y cuantificación de las especies reactivas del oxígeno es de gran interés debido a su importancia en procesos químicos y biológicos. En este capítulo se analiza la generación e identificación de especies reactivas del oxígeno por los sistemas TCPPM (M=H, Cu, Zn), TCP/PP/SiO<sub>2</sub> y TCP/PP/TiO<sub>2</sub> en presencia de luz visible y oxígeno molecular ( $^3\text{O}_2$ ). También se discuten los resultados encontrados en la generación y cuantificación de radical hidroxilo por el sistema TCP/PP/Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con luz UV y visible en atmósfera de nitrógeno.

## 4.1. MARCO CONCEPTUAL

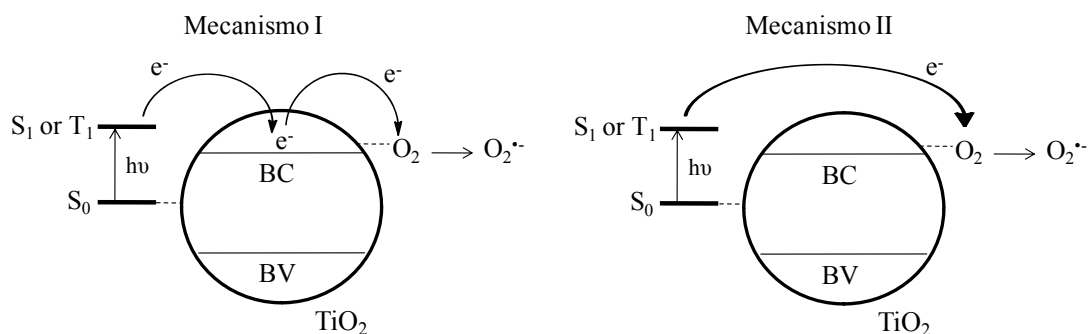
Los primeros estados excitados singulete ( $S_1$ ) y triplete ( $T_1$ ) de un sensibilizador se pueden obtener por absorción de radiación UV-vis desde su estado basal ( $S_0$ ). El estado excitado  $T_1$  es producido por la relajación del estado  $S_1$  por un proceso de entrecruzamiento de sistemas. El tiempo de vida media de  $T_1$  es mayor (ms) que el del estado  $S_1$  (ns), permitiendo que sea más reactivo.  $T_1$  puede reaccionar a través de un proceso tipo I o II. El proceso tipo I consiste en la abstracción de un átomo de hidrógeno o una transferencia electrónica entre el sensibilizador excitado y el sustrato, produciendo radicales libres. Estos radicales pueden reaccionar con el oxígeno para formar radical anión superóxido. El proceso tipo II implica la transferencia de energía desde  $T_1$  al oxígeno molecular para generar oxígeno singulete. El proceso tipo I puede involucrar los estados  $S_1$  y  $T_1$ . Sin embargo, debido a la corta vida del estado excitado  $S_1$ , el sensibilizador sólo puede reaccionar en este estado si está íntimamente asociado con el sustrato<sup>222</sup>. El proceso tipo I también ha sido observado en la sensibilización del TiO<sub>2</sub> por diferentes colorantes<sup>223,224,225,226,227</sup>, y se produce a través de la excitación del sensibilizador seguida de la transferencia de electrones a la banda de conducción del TiO<sub>2</sub> (Ecs. 4.1-4.3).



El radical anión superóxido se puede formar por dos mecanismos diferentes, de acuerdo con el esquema 4.1. El O<sub>2</sub> adsorbido sobre la superficie del TiO<sub>2</sub> puede ser reducido por la transferencia de un electrón de la banda de conducción

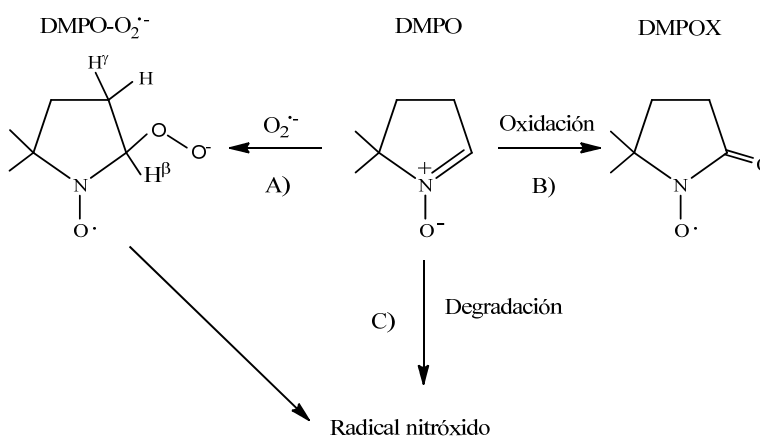
(mecanismo I) o por la transferencia electrónica directa desde los estados excitados  $S_1$  o  $T_1$  (mecanismo II) de la porfirina<sup>227</sup>.

**Esquema 19.** Mecanismo de generación de radical anión superóxido.  $S_0$ = sensibilizador en estado basal,  $S_1$ = primer estado singulete excitado,  $T_1$ = primer estado triplete excitado, BC= banda de conducción, BV= banda de valencia.



EL DMPO reacciona con el  $O_2^{\bullet-}$  para formar el aducto  $DMPO-O_2^{\bullet-}$ . También el DMPO puede ser oxidado directamente al radical 5,5-dimetil-1-pirrolina-N-óxido-N-oxilo (DMPOX)<sup>228,229,230</sup>, o descompuesto a un radical tipo nitróxido por ruptura del enlace C-N o por apertura del anillo<sup>231,232</sup>.  $DMPO-O_2^{\bullet-}$ , DMPOX y el radical tipo nitróxido son identificados por sus constantes de acoplamiento hiperfino.

**Esquema 20.** A) Reacción de la 5,5-dimetil-1-pirrolina-N-óxido, DMPO, con el radical anión superóxido, el cual produce el aducto  $DMPO-O_2^{\bullet-}$  B) Oxidación del DMPO produciendo el radical 5,5-dimetil-1-pirrolina-N-óxido-N-oxilo (DMPOX). C) Degradación del DMPO al radical tipo nitróxido.



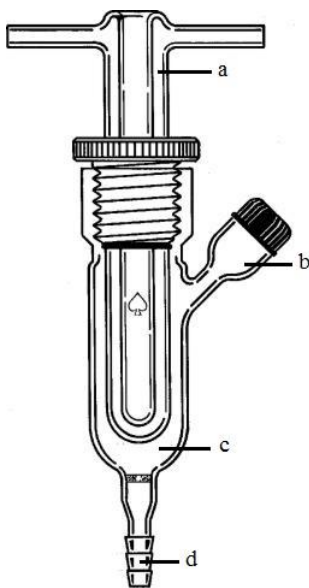
El radical hidroxilo se puede generar por reacciones tipo foto-Fenton a partir de peróxido de hidrógeno en presencia  $Fe^{3+}$  y luz UV-A o visible<sup>233,234,235</sup>. La producción de radical hidroxilo es mayor en este tipo de reacciones comparadas

con una Fenton convencional<sup>236,237</sup>. En la última parte de este capítulo se muestra cómo afecta el ligando porfirínico (TCPP), en el sistema TCPPFe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en presencia de luz UV y visible, la generación de radical hidroxilo.

## 4.2. METODOLOGÍA

4.2.1. **Detección de oxígeno singulete por EPR-TEMP.** El oxígeno singulete fotogenerado reacciona con TEMP produciendo una especie paramagnética 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidona-N-óxido (TEMPO), la cual presenta un espectro EPR característico de tres líneas<sup>238</sup>. La detección de la generación de oxígeno singulete se realizó en una suspensión de 0,12 mmol de TCPP, 10 mM de TEMP irradiada con luz visible (lámpara de halógeno de 100 W) en tolueno. Para la remoción de longitudes de onda < 500 nm se utilizó una solución de dicromato de potasio (1 M). Las fotoreacciones se llevaron a cabo en un fotoreactor de cuarzo tipo “*immersion well*”, fabricado por Ace Glass-7880 (ver figura 22). Se evaluó el incremento en la intensidad de la señal EPR del TEMPO en función del tiempo de irradiación. Los espectros se registraron en un espectrómetro JEOL (JES-PE-3X) en condiciones ambientales, con una modulación del campo magnético de 100 kHz, una potencia de microondas de 10 mW y 5Gx de modulación en la amplitud usando tubos de cuarzo.

**Figura 22.** Fotoreactor. (a) Cuerpo de inmersión (b) Toma de muestra (c) Cuerpo del reactor (d) Entrada de gas.



4.2.2. **Detección de radical anión superóxido por EPR-DMPO.** Se utilizó DMPO y EPR para la detección de la generación de radical anión superóxido por el sistema TCPP/TiO<sub>2</sub> irradiado con luz visible<sup>239</sup>. La formación de radical anión superóxido se midió en una suspensión de 0,01 g de TCPP/TiO<sub>2</sub> con DMPO (50

mM) en dimetilsulfóxido. La solución fue irradiada con luz visible (lámpara de halógeno de 100 W) y longitudes de onda < 500 nm fueron eliminadas usando como filtro una solución de dicromato de potasio (1 M) como se describe en la sección 4.2.1. Las muestras fueron transferidas inmediatamente a capilares de cuarzo de 100  $\mu$ L y los espectros registrados a condiciones normales, con una modulación del campo magnético de 100 kHz, una potencia de microondas de 10 mW y 5Gx de modulación en la amplitud en un espectrómetro JEOL (JES-PE-3X).

**4.2.3. Simulación de los espectros EPR.** La simulación de los espectros experimentales de EPR se realizó para determinar los parámetros Hamiltonianos de espín de los aductos formados. Para ello se utilizó los programas estándares BRUKER<sup>®</sup> WINEPR y SimFonia versión 1.25.

**4.2.4. Detección de oxígeno singulete por atrapamiento químico con antraceno.** Los experimentos se realizaron en atmósfera de oxígeno, de acuerdo al siguiente procedimiento: 0,12 mmol de sensibilizador se adicionaron a 10 mL de una solución de antraceno disuelto en diclorometano (0,2 mM), en un foto-reactor tipo batch con una lámpara de inmersión de halógeno de 100 W marca OSRAM. La luz fue filtrada con una solución de dicromato de potasio (1 M) para remover longitudes de onda < 500 nm, como se describió en la sección 4.2.1. La irradiación de la suspensión se hizo después de una hora de agitación en la oscuridad. Se retiraron muestras de 0,1 mL durante la reacción, se filtraron y la concentración de antraceno determinó midiendo su absorbancia a una longitud de onda máxima de 375 nm.

Los productos de la reacción se identificaron en un cromatógrafo de gases Hewlett Packard, modelo 5890, con un detector selectivo de masas, modelo 5972, y una columna HP5-MS (30 m de largo y 0,25 mm de diámetro interno) y la velocidad de flujo de gas de arrastre (He) fue de 1 mL/min. Una alícuota de 1  $\mu$ L de la muestra se inyectó con división split (1:30). El programa de temperatura se mantuvo durante 5 min en 200 °C, con una velocidad de 10 °C /min hasta 300 °C, durante 15 min, y el tiempo total de análisis fue de 63,33 min. Las condiciones usadas en el detector fueron: 70 eV, impacto electrónico, rango de masas entre 35 y 400 m/z: EM voltaje (A-tune 200 V), frecuencia de barrido 20 Hz y temperatura 230 °C.

**4.2.5. Generación y detección del radical hidroxilo.** Para la generación de radical hidroxilo se utilizaron 0,12 mmol de TCPPFe en 10 mL de una solución acuosa de tereftalato disódico (4 mM) a una temperatura de 298 K, y posterior adición de 100  $\mu$ L peróxido de hidrógeno (30%) a un pH=3. Para las reacciones en presencia de irradiación ultravioleta se utilizó una lámpara de vapor de mercurio de baja presión (254 nm) y para radiación visible una lámpara halógena de 100 W haciendo pasar la luz por una solución de dicromato de potasio 1 M para remover longitudes de onda < 500 nm, como se describió en la sección 4.2.1. Varias muestras de la solución se colectaron, filtraron y registraron en un

espectrofluorímetro SHIMADZU RF-5301PC en modo de emisión a una longitud de onda de excitación de 315 nm. El registro del espectro se hizo entre 350 y 600 nm.

#### *Cálculo del rendimiento cuántico de producción de radical OH*

Para estimar el rendimiento cuántico de la producción de radical OH durante la iluminación de la TCPPe se usó la siguiente ecuación<sup>235</sup>:

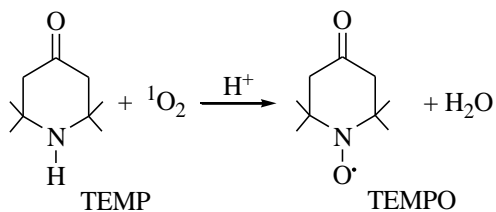
$$\Phi_{HO} = \frac{R_{OH}}{I(1 - 10^{-A})} \quad \text{Ec.(4.4)}$$

Donde  $R_{OH}$  es la velocidad de producción de  $HO^\bullet$ ,  $I$  es la cantidad de fotones que entra al sistema por unidad de volumen y por unidad de tiempo ( $54 \mu\text{Einstens/L.s}$ ), y  $A$  es la absorbancia inicial de la solución a la longitud de onda de irradiación ( $UV=254 \text{ nm}$ ). La concentración del radical hidroxilo fue determinada usando una curva de calibración del tereftalato disódico hidroxilado, la velocidad de producción se determinó con el valor de la pendiente de la gráfica de  $\ln [HO^\bullet]$  vs tiempo.

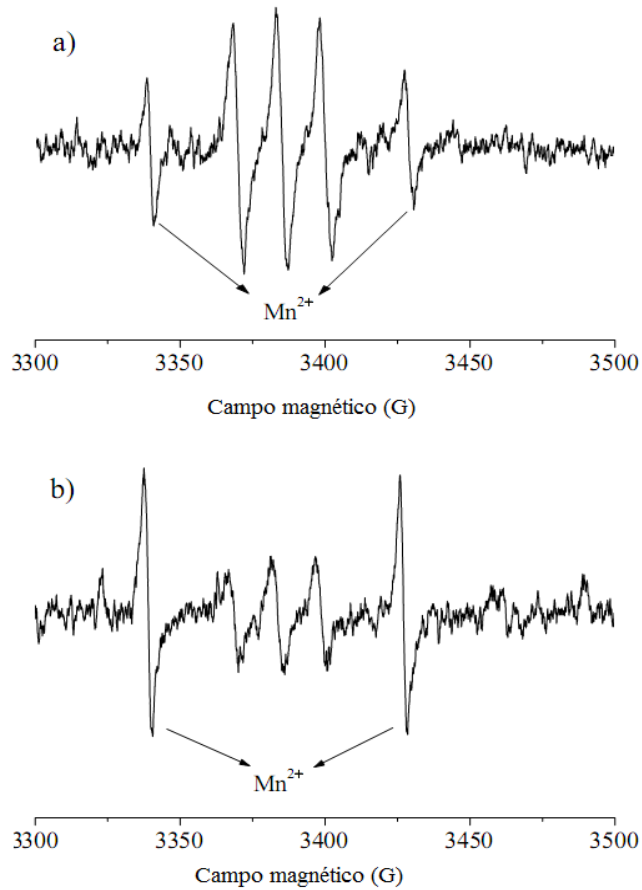
### 4.3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.3.1. **Detección de oxígeno singlete por EPR-TEMP.** Un espectro EPR de tres líneas intensas fue observado cuando la TCPP se irradió con luz visible a 298 K (figura 23). Este espectro es característico del aducto TEMPO el cual se forma debido a la oxidación del TEMP por el oxígeno singlete, ver esquema 21. Cuando la TCPP/SiO<sub>2</sub> es irradiada con luz visible se detectó menos oxígeno singlete que la TCPP libre. Esto puede deberse a que el oxígeno debe difundir desde la la matriz de sílice a la superficie para ser detectado.

**Esquema 21.** Oxidación del TEMP por oxígeno singlete.

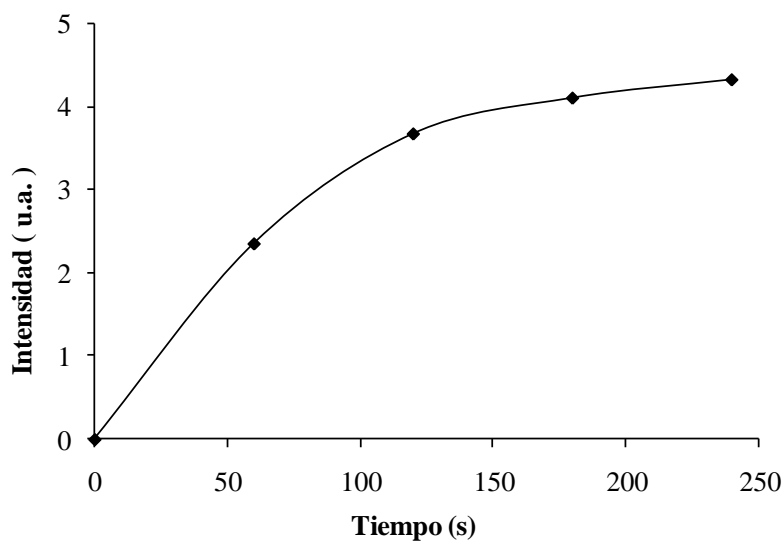


**Figura 23.** Espectro EPR del aducto TEMPO después de 2 min de irradiación. a) TCPP, b) TCPP/SiO<sub>2</sub>. MgO: con Mn<sup>2+</sup> como marcador de g.



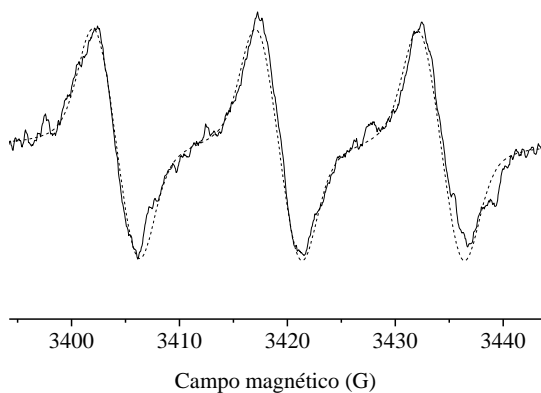
En los primeros 60 s de iluminación del sistema TCPP/SiO<sub>2</sub> se observó un aumento rápido de la intensidad de la señal TEMPO. Esta señal disminuyó con el incremento del tiempo hasta alcanzar el equilibrio, figura 24. En la oscuridad no se observó ninguna señal.

**Figura 24.** Generación del aducto TEMPO en función del tiempo de irradiación.



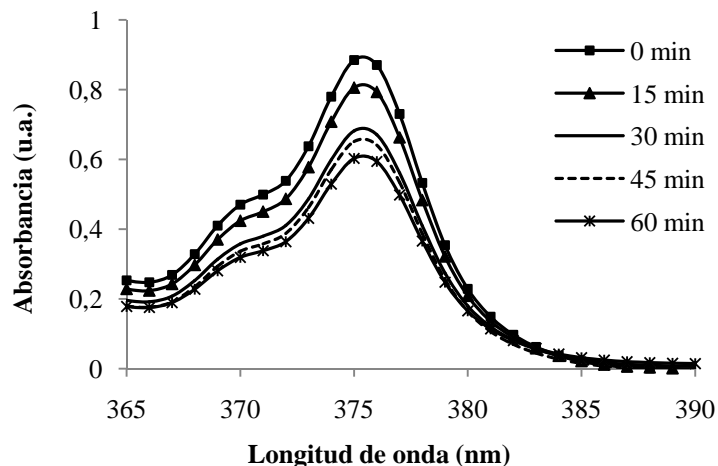
El espectro EPR del aducto TEMPO observado (línea continua) se comparó con el espectro simulado (línea discontinua), figura 25. La simulación reprodujo todas las líneas del espectro y sus intensidades,  $a_N = 15.5$  Gauss (constante de acoplamiento hiperfino) y  $g = 2.006$  (factor espectroscópico). El factor  $g$  y la constante de acoplamiento hiperfino de la señal EPR observadas corresponden con los valores de muestras auténticas de TEMPO<sup>240</sup>.

**Figura 25.** Espectro EPR experimental (línea continua) y simulado (línea discontinua).

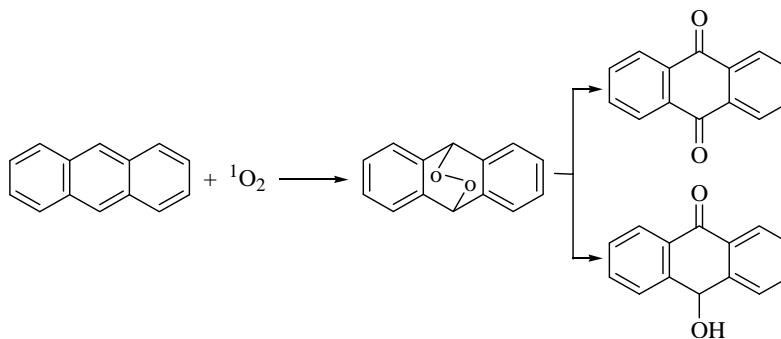


4.3.2. **Detección de oxígeno singlete por atrapamiento químico.** El atrapamiento químico por antraceno se empleó como una evidencia directa de que la TCPPM (M=H, Cu y Zn) y la TCPP adsorbida sobre SiO<sub>2</sub> generan oxígeno singlete durante su iluminación con luz visible. La figura 26 muestra el cambio en la intensidad del espectro de absorción UV del antraceno en presencia de TCPP en diclorometano. La reducción de la intensidad a 375 nm del antraceno es una consecuencia de la formación del antraceno-9,10-endoperóxido, el que posteriormente se descompone en los productos indicados en el esquema 23. Cuando se adicionó azida de sodio (0,2 mM) (un fuerte quencher del oxígeno singlete<sup>241</sup>) se inhibió la oxidación del antraceno. Esto es un indicador de que TCPP en presencia de luz visible genera <sup>1</sup>O<sub>2</sub>. En la oscuridad tampoco se observó oxidación del antraceno.

**Figura 26.** Espectro UV del antraceno como función del tiempo de irradiación usando TCPP como sensibilizador



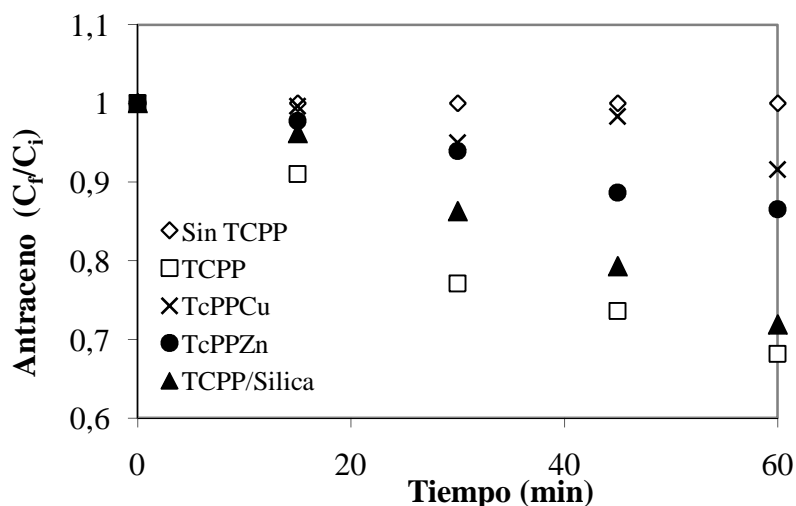
**Esquema 22.** Reacción de cicloadición [4 + 2] del oxígeno singlete sobre el antraceno



Los resultados de la oxidación del antraceno en presencia de diferentes porfirinas

metálicas se muestran en la figura 27. Se observó que la metalación de la TCPP con Cu y Zn disminuyó la producción de oxígeno singulete. Esto está de acuerdo con trabajos previos que muestran que las porfirinas metaladas con iones paramagnéticos como el  $\text{Cu}^{2+}$  son sensibilizadores menos eficientes, ya que el tiempo de vida media de su estado triplete excitado es muy corto<sup>242,243</sup>. El estado  $^3(\pi, \pi^*)$  de la porfirina de Cu(II) se divide por causa del electrón no apareado del metal en un triplete-doblete  $^2T(\pi, \pi^*)$  y un triplete-cuartete  $^4T(\pi, \pi^*)$ , esto hace que el tiempo de vida media del estado triplete sea más bajo y por ende se disminuya la producción de oxígeno singulete<sup>244,245,246</sup>. Hasta el momento no hay un acuerdo para explicar el mecanismo de la rápida desactivación del estado  $^3(\pi, \pi^*)$ <sup>247</sup>. Un comportamiento similar ha sido reportado para la hematoporfirina, hematoporfirina IX y protoporfirina de Zn. Estas metaloporfirinas presentan un rendimiento cuántico de producción de oxígeno singulete menor que las porfirinas libres de metal<sup>248</sup>. Mathai y colaboradores sugieren que la interrupción de la planaridad del anillo macrociclo induce a la formación de estados de transferencia de carga de baja energía que serían otros canales de desactivación alternativos, no radiativos<sup>248</sup>.

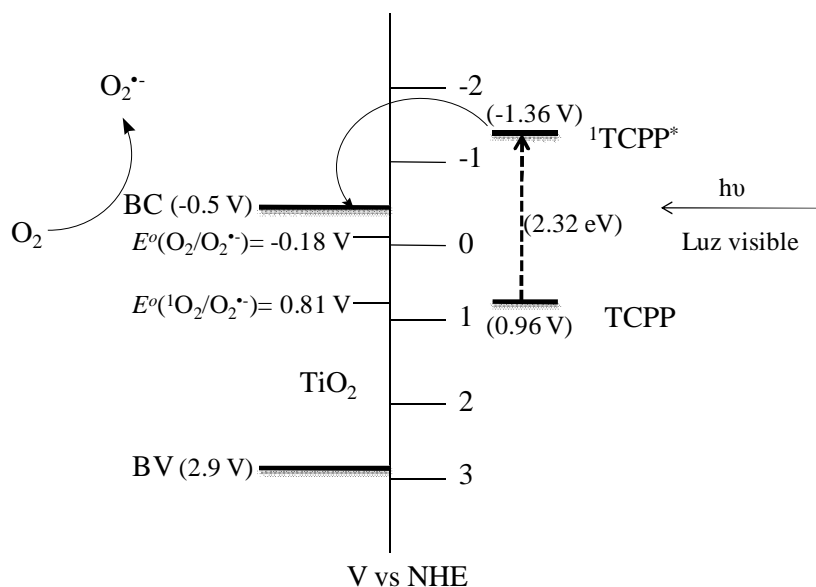
**Figura 27.** Cambio de la concentración del antraceno como función del tiempo de irradiación



Debido a que la TCPP es parcialmente soluble en diclorometano, el uso del sistema TCPP/SiO<sub>2</sub> permitió la separación de los productos de oxidación del antraceno de manera fácil. En este caso, solo la antraquinona y la oxoantrona fueron identificadas. Estos compuestos se forman a partir de la descomposición del intermediario endoperóxido<sup>249</sup>, esquema 4.4. El endoperóxido se forma por una cicloadición [4π + 2π] del oxígeno singulete. Puesto que no se encontraron productos monooxigenados como la antrona, ni el aducto DMPO-O<sub>2</sub><sup>•</sup> en el espectro EPR se puede decir que no se produce ni anión superóxido ni otro radical durante la irradiación del sistema TCPP/SiO<sub>2</sub>.

4.3.3. **Detección de radical anión superóxido por EPR-DMPO.** La habilidad de la TCPP fotoexcitada para transferir electrones al  $\text{TiO}_2$  depende de la diferencia de energía entre la banda de conducción (BC) del  $\text{TiO}_2$  y el estado singulete excitado (potencial de oxidación) de la porfirina. En la figura 28 se muestran los niveles de energía relativos de la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$  y del estado singulete excitado de la TCPP adsorbida. El potencial redox vs NHE del estado singulete excitado de la porfirina,  ${}^1\text{TCPP}^*$ , es de 1,36 V y el de la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$  de -0,5 V<sup>250</sup>. El potencial de reducción vs NHE para  ${}^3\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}$  es de -0,18 V<sup>251</sup>. Esto hace que el proceso de transferencia electrónica desde el estado excitado de la porfirina a la BC del  $\text{TiO}_2$  y desde esta al  ${}^3\text{O}_2$  sea un proceso termodinámicamente posible. El estado  ${}^1\text{TCPP}^*$  adsorbido sobre el  $\text{TiO}_2$  le transfiere un electrón a la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$ , el que a su vez puede ser transferido al  ${}^3\text{O}_2$  para generar el radical anión superóxido<sup>224,250</sup>.

**Figura 28.** Diagrama ilustrativo de la sensibilización del  $\text{TiO}_2$  por la TCPP

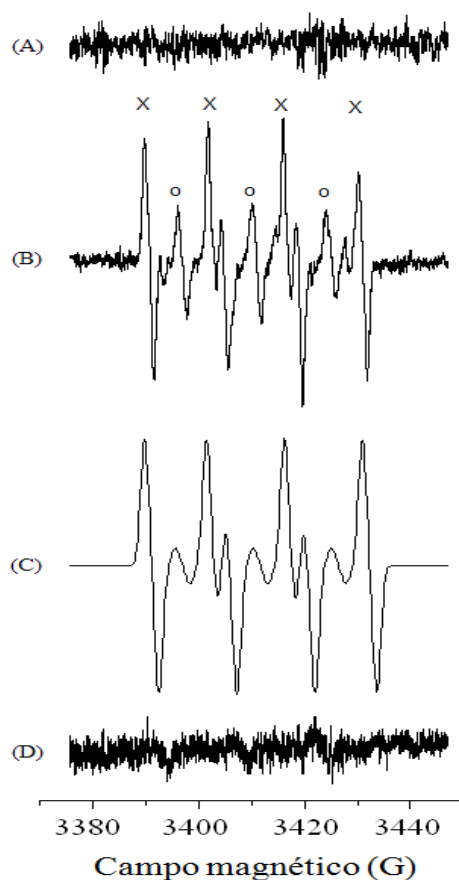


El sistema TCPP/ $\text{TiO}_2$  irradiado con luz visible ( $\lambda > 500 \text{ nm}$ ) genera  $\text{O}_2^{\bullet-}$ , el que en presencia de DMPO produce el aducto  $\text{DMPO-O}_2^{\bullet-}$  caracterizado por un espectro EPR multilíneas (ver figura 29). Este espectro se puede interpretar en términos de una mezcla de dos tipos de aductos del DMPO con base en sus interacciones hiperfinas: el  $\text{DMPO-O}_2^{\bullet-}$  con  $a_N=14.1 \text{ G}$ ,  $a_H^\beta=10.8 \text{ G}$  y  $a_H^\gamma=1.4 \text{ G}$  y el radical tipo nitróxido con  $a_N=14 \text{ G}$ . Los parámetros EPR son consistentes con los valores reportados para el aducto  $\text{DMPO-O}_2^{\bullet-}$  en  $\text{DMSO}$ <sup>252</sup>.

Los espectros EPR de estos dos aductos se simularon usando los valores de sus constantes de acople hiperfino. Cuando estos dos espectros se combinaron en una relación 75:25 ( $\text{DMPO-O}_2^{\bullet-}$ : radical tipo nitróxido) la señal simulada (figura 29) concuerda con el espectro experimental. Ninguna señal en el espectro EPR fue

observada cuando el DMPO puro fue irradiado en DMSO o cuando los experimentos fueron llevados a cabo en la oscuridad (figura 29). La adición de superóxido dismutasa (SOD) (50  $\mu\text{g/mL}$ ) antes de la iluminación inhibió la formación de estos aductos lo que está de acuerdo con lo reportado por otros autores<sup>253,254</sup>, como se muestra en la figura 29, indicando que el  $\text{DMPO-O}_2^{\bullet-}$  es el principal producto formado. La señal adicional de tres líneas con  $a_N=14$  G (indicadas por una o) sugiere que el aducto  $\text{DMPO-O}_2^{\bullet-}$  puede descomponerse para generar un radical tipo nitróxido. Este radical puede ser formado por la ruptura del enlace N-C y la apertura del anillo del  $\text{DMPO-O}_2^{\bullet-}$ <sup>231,232</sup>.

**Figura 29.** Espectro EPR. A) En la oscuridad; B) Después de dos minutos de irradiación con luz visible del sistema TCP/PP/TiO<sub>2</sub>,  $\text{DMPO-O}_2^{\bullet-}$  (x) y radical tipo nitróxido (o); C) Espectro simulado obtenido por la combinación de los dos aductos; D) En presencia de SOD.

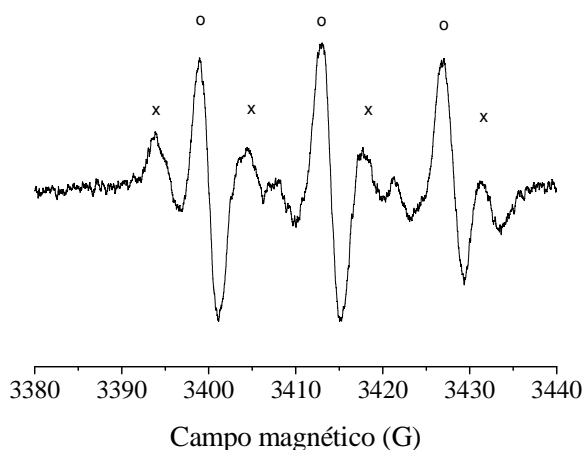


Por lo general, el espectro EPR del  $\text{DMPO-O}_2^{\bullet-}$  muestra un desdoblamiento causado por la interacción de un electrón desapareado con el núcleo de nitrógeno ( $I=1$ ) del nitróxido. Además, un segundo desdoblamiento se deriva de la

interacción del electrón desapareado con el núcleo de hidrógeno  $H^\beta$  ( $I=1/2$ ), y finalmente una interacción más débil con el protón  $H^\gamma$  ( $I=1/2$ ) es observada.

La formación del radical tipo nitróxido puede ser debida a la descomposición inducida por luz del aducto  $DMPO-O_2^{\bullet-}$ . La figura 30 muestra un espectro EPR diferente producido desde la TCPP/ $TiO_2$  bajo irradiación sin filtro químico. La intensidad de las tres líneas relacionadas al radical tipo nitróxido aumentó. Esto sugiere una descomposición del aducto  $DMPO-O_2^{\bullet-}$  inducido por luz UV. El espectro EPR simulado se ajusta al espectro experimental cuando la señal del aducto  $DMPO-O_2^{\bullet-}$  y el radical tipo nitróxido se combinaron en una proporción 20:80 respectivamente. Para el radical tipo nitróxido, la interacción del electrón no apareado con el núcleo de nitrógeno ( $I = 1$ ) da lugar a un espectro de tres líneas con una constante de acoplamiento hiperfino de 14 G.

**Figura 30.** Espectro EPR del aducto  $DMPO-O_2^{\bullet-}$  (x) y el radical tipo nitróxido (o)



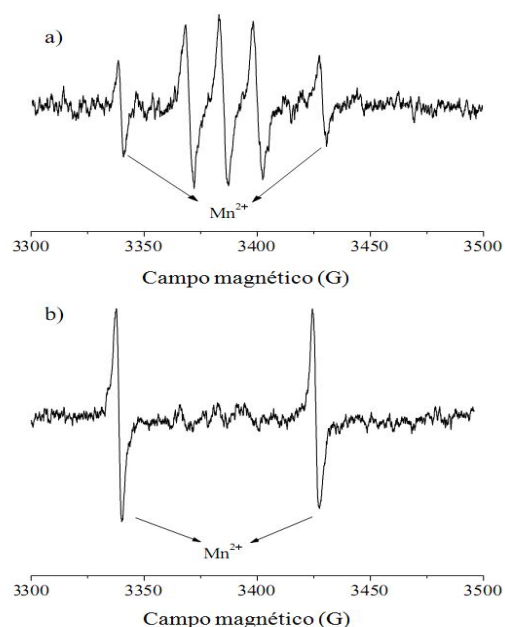
Experimentos de control con burbujeo de aire y de oxígeno puro mostraron la formación del aducto  $DMPO-O_2^{\bullet-}$ . En los experimentos de Carmichael<sup>255</sup>, con adriamicina y daunomicina, el aducto  $DMPO-O_2^{\bullet-}$  no se produjo cuando el experimento se realizó con burbujeo de  $N_2$ . Esto está también de acuerdo con el trabajo de He et al<sup>224224</sup> quienes en ausencia de  $O_2$  y utilizando fluoresceína/ $TiO_2$  en etanol y con luz visible no pudieron detectar especies reactivas del oxígeno por EPR.

Debido a que la TCPP es altamente soluble en DMSO, y a la imposibilidad de resolver los espectros EPR de la TCPP y del aducto  $DMPO-O_2^{\bullet-}$ , se evaluó la generación de anión superóxido utilizando TCPP adsorbida en  $SiO_2$  en las mismas condiciones de reacción. Se realizó ésto para definir el mecanismo de generación del anión superóxido. No se detectó la señal  $DMPO-O_2^{\bullet-}$  en el sistema TCPP/ $SiO_2$

lo que sugiere que la transferencia de electrones desde el estado excitado singulete  $S_1$  de la TCPP al  $^3O_2$  es insignificante y por lo tanto puede despreciarse. Estos resultados permiten sugerir que la generación de anión superóxido por la TCPP/TiO<sub>2</sub> en DMSO se produce a través del mecanismo I (esquema 24). La generación de radical anión superóxido por el mismo mecanismo en solventes próticos ha sido demostrado recientemente por Xu et al.<sup>226</sup>, usando hipocrelina/TiO<sub>2</sub>, y por He et al.<sup>224</sup> usando fluorosceína/TiO<sub>2</sub> en medio etanólico. También ha sido demostrado recientemente por Yu et al.<sup>227</sup> que el  $O_2^{\cdot-}$  puede producirse por el mecanismo II. Estos autores usaron un derivado terminado con grupos bromo y carboxílicos de la anisiltritilporfirina (ATTP)/TiO<sub>2</sub>. Ellos encontraron que el  $O_2^{\cdot-}$  puede producirse también por los mecanismos I y II (esquema 24) usando un derivado de la ATTP terminado con éster metilílico de la tirosina<sup>227</sup>.

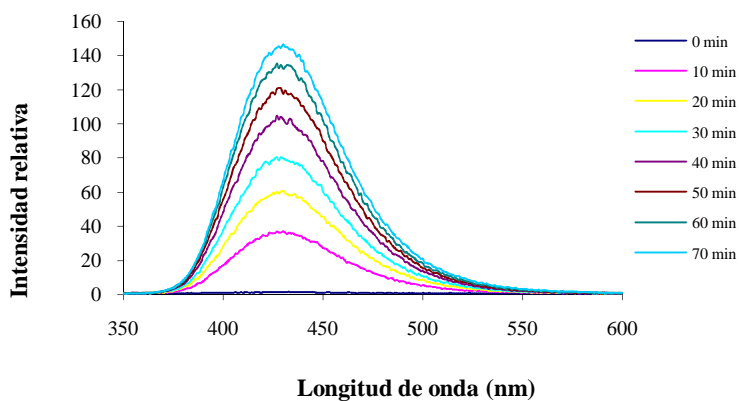
Cuando se irradió el sistema TCPP/TiO<sub>2</sub> con luz visible en presencia de TEMP no se detectó ninguna señal de TEMPO (figura 31). Esto se puede interpretar de tres maneras diferentes: 1) es difícil detectar oxígeno singulete en sistemas heterogéneos. Como se puede apreciar en la figura 32, la señal de TEMPO fue reducida aproximadamente al 50% cuando se usó el sistema TCPP/SiO<sub>2</sub> en comparación con la señal de la porfirina libre. Resultados similares fueron encontrados por Wang y colaboradores<sup>256</sup>. 2) La TCCP anclada al TiO<sub>2</sub> presenta una reducción del rendimiento cuántico de producción de oxígeno singulete. Esta reducción puede ser debida a la formación del enlace C-O-Ti entre el sensibilizador y el TiO<sub>2</sub><sup>257</sup>. El grupo carboxilato aumenta el acoplamiento electrónico entre los orbitales  $\pi^*$  de la porfirina y el orbital Ti(3d) del TiO<sub>2</sub>. Este acoplamiento conduciría a un aumento en la deslocalización del nivel  $\pi^*$  de la porfirina y a un apagamiento de su estado singulete excitado por el TiO<sub>2</sub> lo que conduciría a la reducción en la formación de oxígeno singulete debido a una disminución en el rendimiento cuántico de formación del estado  $T_1$  del sensibilizador<sup>258</sup>. Recientemente fue reportada una disminución del rendimiento cuántico de producción de  $^1O_2$  de un 50% cuando se utilizó el sistema TCPP/TiO<sub>2</sub>, en comparación con la TCPP<sup>259</sup>. 3) Si el sistema TCPP/TiO<sub>2</sub> generase oxígeno singulete, este podría ser reducido por transferencia electrónica desde la banda de conducción del TiO<sub>2</sub> generando radical anión superóxido; tal y como ha sido sugerido recientemente<sup>256</sup>. Termodinámicamente esta reacción es factible, porque el potencial redox (vs NHE) de  $^1O_2/O_2^{\cdot-}$  es de 0.81 V<sup>251</sup>. Además, cuando se usó atrapamiento químico con antraceno para determinar la producción de oxígeno singulete por el sistema TCPP/TiO<sub>2</sub> no se detectó ningún producto que indicara su presencia.

**Figura 31.** Espectro EPR del aducto TEMPO después de dos minutos de irradiación a) TCPP b) TCPP/TiO<sub>2</sub>. MgO:Mn<sup>2+</sup> fue usado como marcador g



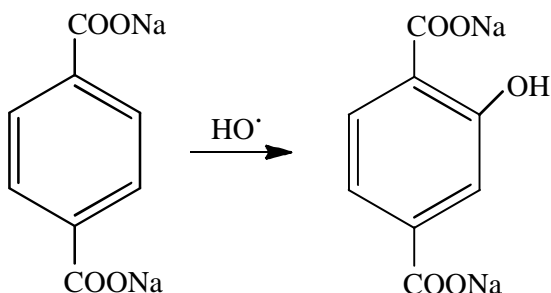
4.3.4. **Generación y detección de radical hidroxilo.** En este caso la TCPPFe en presencia de tereftalato disódico y peróxido de hidrógeno se iluminó con luz UV. El seguimiento de la reacción se realizó midiendo cada 10 min el espectro de emisión de fluorescencia (excitación a 315 nm) de la solución durante la irradiación. Como se muestra en la figura 32 se observó un incremento gradual de la intensidad de fluorescencia a 425 nm con el aumento en el tiempo de iluminación.

**Figura 32.** Espectro de fluorescencia del 2-hidroxitereftalato disódico (excitación 315 nm)



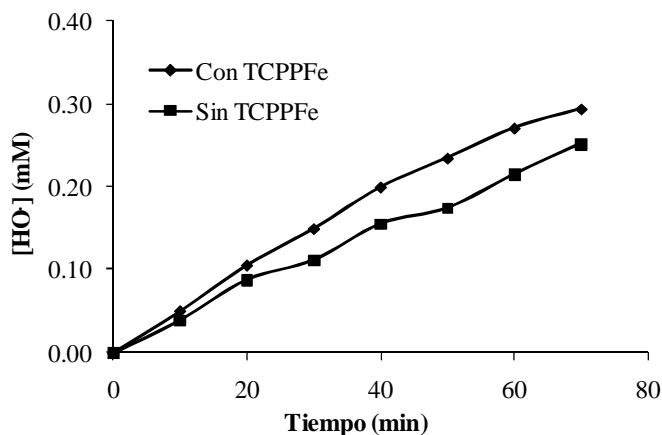
El espectro observado corresponde al compuesto 2-hidroxitereftalato disódico, producto de la reacción entre el radical hidroxilo y el tereftalato disódico (Esquema 24)<sup>260</sup>.

**Esquema 23.** Reacción del tereftalato disódico con el radical hidroxilo



Cuando se irradió peróxido de hidrógeno con luz UV se generó radical hidroxilo (figura 33) debido a la ruptura del enlace O-O del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Al adicionar TCPPFe se observó un aumento de la cantidad de radical hidroxilo de 0.25 mM a 0.29 mM. La interacción de la luz con el hierro (III) conduce a la formación de hierro (II), conduciendo a la generación de radical hidroxilo y regresando nuevamente a hierro (III), continuando el ciclo catalítico.

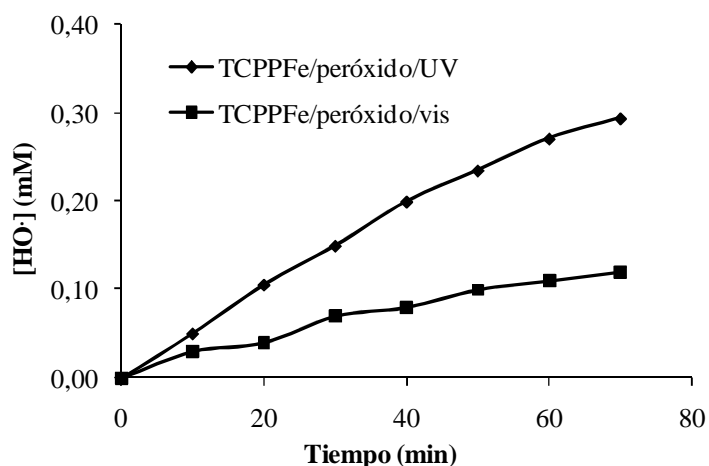
**Figura 33.** Formación de 2-hidroxitereftalato disódico en presencia y en ausencia de TCPPFe



El rendimiento cuántico de producción de radical hidroxilo ( $\Phi_{HO}$ ) se determinó midiendo la fluorescencia del producto de reacción entre el radical hidroxilo y el tereftalato disódico. Se encontró un  $\Phi_{HO}$  de 0,13 para la TCPPFe y uno de 0,11 para la reacción estándar de la fotólisis del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La generación de radical OH no ocurre en ausencia de luz.

Se observó que en presencia de luz visible y el sistema TCPPFe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se genera radical hidroxilo (figura 34). Esto puede indicar que hay una transferencia electrónica entre la tetracarboxifenilporfirina y el metal, por tal motivo existe un cambio de estado de oxidación de hierro (III) a hierro (II) y la reacción de Fenton ocurre y se produce radical hidroxilo. La concentración de HO· estimada en esta reacción fue de 0.06 mM.

**Figura 34.** Formación de 2-hidroxitereftalato disódico en presencia de luz UV y visible



#### 4.4. CONCLUSIONES

- Las TCPPM (M= H, Cu y Zn) y el sistema TCPP/SiO<sub>2</sub> generan oxígeno singlete en presencia de luz visible y oxígeno molecular (<sup>3</sup>O<sub>2</sub>).
- El TiO<sub>2</sub> sensibilizado con TCPP y luz visible en presencia de <sup>3</sup>O<sub>2</sub> y de DMSO genera radical anión superóxido.
- Se determinaron las constantes de acoplamiento hiperfino para el aducto DMPO-O<sub>2</sub><sup>·-</sup>: a<sub>N</sub> = 14.1 G, a<sub>H</sub><sup>β</sup> = 10.8 G y a<sub>H</sub><sup>γ</sup> = 1.4 G, y para su producto de descomposición, por acción de la luz, el radical tipo nitróxido a<sub>N</sub> = 14 G. La suma de las señales simuladas de estos dos aductos, reproducen el espectro experimental, confirmando la generación del radical anión superóxido.
- La TCPPFe en presencia de peróxido de hidrógeno y luz visible genera radical hidroxilo

# 5

## CINÉTICA DE OXIDACIÓN DEL 4-CLOROFENOL CON OXÍGENO SINGULETE

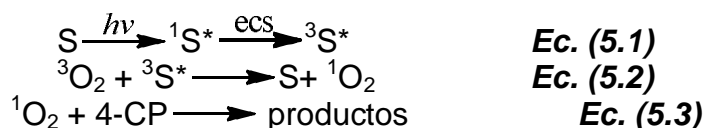
---

### 5.1. INTRODUCCIÓN

La degradación fotocatalítica de compuestos aromáticos puede generar intermediarios más tóxicos que el compuesto original. Tener la certeza de qué especie reactiva del oxígeno se está generando en el proceso de oxidación, identificar y determinar la concentración de los intermediarios es importante para realizar un estudio cinético de este tipo de reacciones.

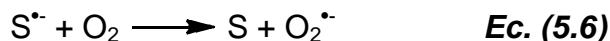
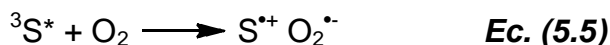
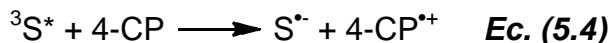
El 4-clorofenol (4-CP) ha sido reconocido como un contaminante extremadamente tóxico del medio ambiente<sup>261</sup>. La necesidad de una degradación fácil de los clorofenoles a productos menos nocivos es de gran interés<sup>262,263,264</sup>. Los métodos para la degradación del 4-clorofenol incluyen procesos biológicos, químicos y fotoquímicos<sup>265,266,267</sup>. Los procesos con radiación ultravioleta representan un método importante para la degradación de clorofenoles. Sin embargo, la irradiación directa de clorofenoles en el agua genera compuestos orgánicos más tóxicos que el original como las dibenzo-p-dioxinas<sup>268</sup>. Para superar la anterior desventaja, los sensibilizadores que absorben fuertemente en la región visible son seleccionados. Las porfirinas y ftalocianinas son sensibilizadores eficientes en las reacciones de oxidación catalítica y conducen a la generación de productos menos perjudiciales<sup>269,270</sup>.

La fotooxidación del 4-clorofenol en medio acuoso y en presencia de oxígeno se ha efectuado usando porfirinas y ftalocianinas como: sulfoftalocianinas de Zn y Al, octacarboxiftalocianinas de Zn y Al<sup>271</sup> y meso-tetraquis(2,6-dicloro-3-sulfofenil)porfirina sin metal con Sn y Zn<sup>272,273</sup>. La oxidación del 4-CP en estos sensibilizadores ocurre principalmente por un mecanismo conocido como tipo II, el cual involucra la generación de oxígeno singulete, que es el responsable de la destrucción del 4-CP (ecuaciones (5.1)-(5.3)).



Donde S=sensibilizador y ecs= entrecruzamiento de sistemas.

El mecanismo tipo I (ecuaciones (5.4)-(5.6)), que implica la participación del radical superóxido, también puede tomar parte en la reacción, pero esto se limita generalmente para altas concentraciones de 4-CP<sup>271,274</sup>.



Lang et al.<sup>274</sup>, ha encontrado que la interacción de la sulfoftalocianina de aluminio, en su estado singulete excitado, con el 4-CP conduce al anión radical ftalocianina y al 4-CP catión radical, los cuales pueden reaccionar con el O<sub>2</sub> a través del mecanismo tipo I. Monteiro et al.<sup>272</sup>, encuentra que la oxidación del 4-CP con meso-tetraquis(2,6-dicloro-3-sulfofenil)porfirinas de Zn y Sn ocurre por ambos mecanismos.

La fotooxidación del 4-CP con ftalocianinas y porfirinas se ha realizado en fase acuosa<sup>272,275</sup>. Sin embargo, las porfirinas y ftalocianinas tienden a formar agregados en solución acuosa, afectando sus propiedades fisicoquímicas<sup>276</sup>. Por ejemplo, los agregados de ftalocianinas no fluorescen ni muestran una actividad fotoquímica en las reacciones de transferencia de energía, probablemente debido a una mayor disipación no radiativa del estado excitado del sensibilizador, y por lo tanto, hay una disminución del rendimiento cuántico en la producción de oxígeno singulete<sup>277</sup>.

La inmovilización permite el uso de un sensibilizador en estado monomérico, además un sensibilizador inmovilizado puede ser usado en numerosos solventes, es de fácil separación de los productos de reacción y es posible su reutilización. Se ha comprobado que sensibilizadores como ftalocianinas de Al, Zn, Ge y Si sulfonadas y octacarboxiftalocianinas de Zn y Al inmovilizadas en ambertlita muestran una alta estabilidad en la oxidación del 4-CP. Los resultados de Agboola et al.<sup>278</sup>, muestran que la adsorción del 4-CP en este tipo de sistemas sigue un comportamiento cinético de Langmuir–Hinshelwood (L–H), esto indica que las reacciones se producen principalmente en la superficie del catalizador.

En este trabajo se utilizó el sistema TCPP/SiO<sub>2</sub> para realizar el estudio cinético de la fotooxidación del 4-clorofenol por oxígeno singulete en solución acuosa. Se identificaron, por HPLC, como productos de esta oxidación a la hidroquinona y a la benzoquinona. La fotooxidación del 4-clorofenol siguió una cinética global de Langmuir–Hinshelwood. Los valores estándar del cambio de la entalpía y la entropía fueron determinados como -2,36 kJ/mol y 6,34 J/mol respectivamente. Estos valores sugieren que el proceso de adsorción del 4-clorofenol sobre la TCPP/SiO<sub>2</sub> es exotérmico y espontáneo.

## 5.2. METODOLOGÍA

**5.2.1. Reactivos.** Se utilizaron reactivos grado analítico, estos fueron: 4-clorofenol (99%) de Merck, benzoquinona e hidroquinona de Sigma-Aldrich, agua y acetonitrilo grado HPLC de Mallinckrodt. Las soluciones de 4-clorofenol y todas las demás soluciones se prepararon con agua previamente destilada y desionizada.

### 5.2.2. Reacción de oxidación del 4-clorofenol con el oxígeno singulete

5.2.2.1. **Montaje de reacción.** Las reacciones de fotooxidación del 4-clorofenol se realizaron en un fotoreactor de cuarzo tipo “*immersion well*”, fabricado por Ace Glass-7880 (ver figura 4.1). Se utilizó una lámpara de halógeno de 100 W marca OSRAM insertada dentro de una chaqueta de enfriamiento. La luz fue filtrada con una solución de dicromato de potasio (1 M) para remover longitudes de onda < 500 nm.

Las reacciones de oxidación del 4-clorofenol con oxígeno singulete se realizaron en atmósfera de oxígeno y se usaron soluciones acuosas de 0,1, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0, 1,5 y 2,5 mM de 4-clorofenol a pH=7. Antes de la irradiación, las suspensiones se agitaron durante 1 h en oscuridad con el fin de asegurar el equilibrio adsorción/desorción del 4-clorofenol sobre la superficie del sólido. Todos los experimentos fueron llevados a 25°C y la concentración de la TCPP (0,12 mmol)/SiO<sub>2</sub> fue de 1g/L.

5.2.2.2. **Análisis de la reacción por HPLC.** La identificación y cuantificación de los productos de oxidación se realizó por HPLC (Agilent 1100) utilizando un detector de arreglo de diodos y una columna Agilent Zorbax C<sub>18</sub> como fase estacionaria. Se utilizó un flujo isocrático de la fase móvil (70% acetonitrilo y 30% agua) de 1mL/min. El 4-clorofenol y los intermediarios aromáticos se identificaron ajustando el detector UV en  $\lambda = 210$  nm (4-clorofenol, hidroquinona,) y 245 nm (*p*-benzoquinona).

5.2.2.3. **Determinación de las velocidades iniciales de reacción.** A partir de los datos de concentración de 4-clorofenol medidos a diferentes tiempos de reacción, se calcularon por el método diferencial las velocidades iniciales, para cada uno de los experimentos a partir de las distintas concentraciones iniciales, utilizando las pendientes de las curvas concentración vs tiempo, de acuerdo a:

$$r_0 = \left. \frac{dC}{dt} \right|_{t=0} \quad \text{Ec. (5.7)}$$

La determinación de las pendientes se resolvió haciendo uso de métodos numéricos. En este trabajo se calcularon por el método de las diferencias finitas. La derivada de la concentración con respecto al tiempo esta defina por:

$$\frac{dC}{dt} = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{C(t+h) - C(t)}{h} \quad \text{Ec. (5.8)}$$

Como  $h$  tiene un valor fijo no nulo, en lugar de aproximarse a cero, entonces:

$$\frac{C(t+h) - C(t)}{h} = \frac{\Delta[C](t)}{h} \quad \text{Ec. (5.9)}$$

En la diferencia puede ser considerada un operador diferencial que hace corresponder la función  $C$  con  $\Delta C$ , según el teorema de Taylor:

$$\Delta = hD + \frac{1}{2}h^2D^2 + \frac{1}{3}h^3D^3 + \dots = e^{hD} - 1 \quad \text{Ec. (5.10)}$$

$D$  es el operador derivada que hace corresponder a  $C$  con su derivada  $C'$ , finalmente invirtiendo la exponencial:

$$hD = \log(1+\Delta) = \Delta - \frac{1}{2}\Delta^2 + \frac{1}{3}\Delta^3 + \dots \quad \text{Ec. (5.11)}$$

Los dos primeros términos de la serie llevan a:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{\Delta[C](t) - \frac{1}{2}\Delta^2[C](t)}{h} = -\frac{C(t+2h) - 4C(t+h) + 3C(t)}{2h} \quad \text{Ec. (5.12)}$$

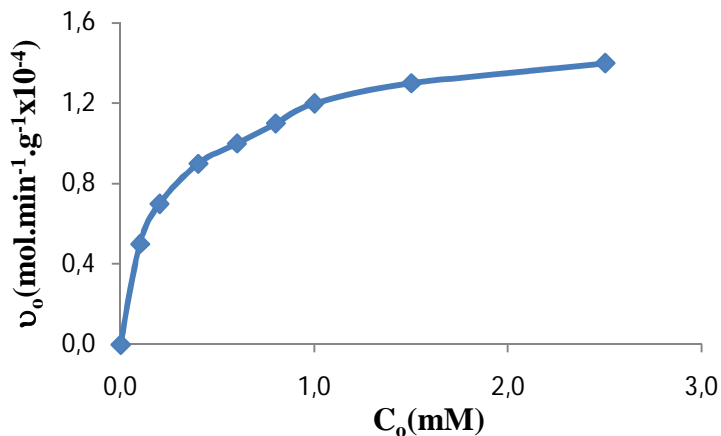
Utilizando los tres primeros puntos  $(t_0, C_0)$ ,  $(t_1, C_1)$ ,  $(t_2, C_2)$ ; cuyas abscisas equidistan  $h$  ( $h=t_2-t_1=t_1-t_0=5$  min), en función de sus ordenadas se obtiene que:

$$\text{Velocidad inicial} = \frac{C_2 - 4C_1 + 3C_0}{2h} \quad \text{Ec. (5.13)}$$

### 5.3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

5.3.1. **Estudio cinético.** La variación de la velocidad inicial de oxidación ( $v_0$ ) calculada en función de la concentración inicial del 4-CF ( $C_0$ ) se muestra en la figura 35, utilizando la TCP/P/SiO<sub>2</sub> como generador de oxígeno singulete.

**Figura 35.** Cambio en la velocidad inicial de reacción  $v_o$  en función de la concentración inicial del 4-clorofenol  $C_o$  (298 K).



La curva obtenida sigue el comportamiento de una isoterma de Langmuir. Los datos cinéticos obtenidos se ajustan a un modelo de la forma de Langmuir-Hinshelwood de acuerdo con la expresión:

$$v_o = \frac{kK[C_o]}{1 + K[C_o]} \quad \text{Ec. (5.14)}$$

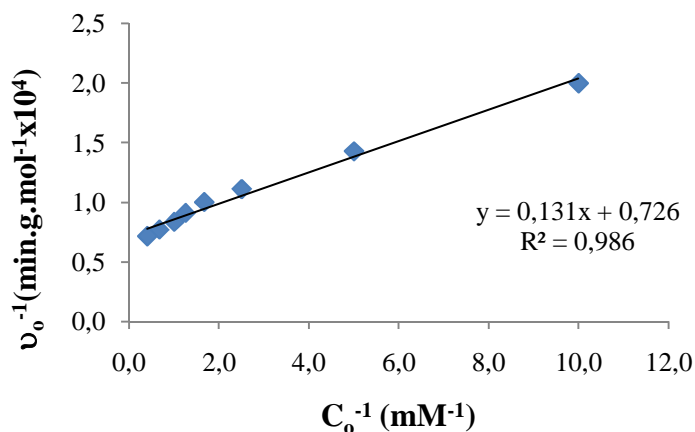
Donde  $k$  es la constante de velocidad aparente y  $K$  es la constante de adsorción del 4-clorofenol.

La correspondencia entre la curva de la figura 35 y el modelo de Langmuir-Hinshelwood, se confirma mediante la transformación de los datos cinéticos al ajuste lineal mediante la siguiente ecuación, ver figura 36:

$$\frac{1}{v_o} = \frac{1}{k} + \frac{1}{kK[C_o]} \quad \text{Ec. (5.15)}$$

De acuerdo con el coeficiente de correlación lineal (0,987) se puede decir que la reacción fotocatalítica ocurre en fase adsorbida.

**Figura 36.** Ajuste de los datos cinéticos al modelo de Langmuir-Hinshelwood linealizado (298 K).



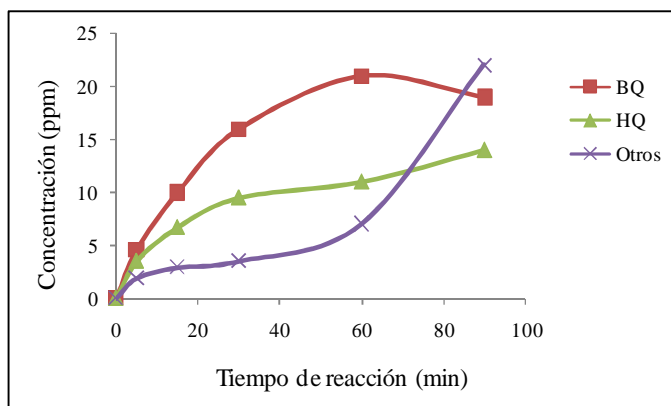
Los valores calculados para la constante de reacción  $k$  y la constante de adsorción del 4-clorofenol  $K$ , obtenidos a partir de la figura 37, fueron:

$$k = 1,38 \text{ mol.min}^{-1}.\text{g}^{-1} \quad K = 5,51 \text{ L.mol}^{-1}$$

Estudios recientes de fotooxidación de clorofenoles con oxígeno singulete generado por ftalocianinas de Al, Zn, Ge, Si y Sn<sup>279</sup> en fase heterogénea e inmovilizadas en arcilla muestran que la reacción sigue una cinética de Langmuir-Hinshelwood. Sin embargo, no reportaron las constantes de velocidad, ni las de adsorción del 4-clorofenol. Estos autores proponen al oxígeno singulete como la especie responsable de la oxidación del 4-clorofenol y reportan como producto principal la benzoquinona.

**5.3.2. Análisis de los productos de oxidación.** El cambio en la concentración de los productos de oxidación en función del tiempo se indicada en la figura 37. Se puede apreciar que, en la primera hora de la reacción, la benzoquinona (BQ) y la hidroquinona (HQ) son los productos mayoritarios. Sin embargo, después se observa que la concentración de otros productos de la reacción (ácidos de cadena corta), que no pudieron ser separados e identificados por HPLC, aumenta. A los 90 minutos de la reacción, la concentración de los ácidos de cadena corta es mayor que la concentración de BQ e HQ. Estudios recientes muestran que la oxidación de clorofenoles por oxígeno singulete culmina con la formación de ácidos de cadena corta como el ácido maleico y fumárico, sin embargo aún no se conoce el mecanismo por el cual a partir de la benzoquinona y oxígeno singulete se forman los respectivos ácidos<sup>280,281</sup>.

**Figura 37.** Variación de la concentración de los productos de la fotooxidación del 4-clorofenol usando el sistema TcPPH/SiO<sub>2</sub>.



En la tabla 7 se muestran los resultados de la oxidación del 4-clorofenol (100 ppm) con oxígeno singulete generado por la TCPP/SiO<sub>2</sub> y luz visible a temperatura ambiente (298 K) durante 90 minutos de reacción.

**Tabla 7.** Conversión y selectividades de la fotooxidación catalítica del 4-clorofenol por oxígeno singulete generado por el sistema TCPP/SiO<sub>2</sub>

Tiempo de reacción (min)	Conversión (%)	Selectividad (%)		
		BQ	HQ	N.I.
5	9,8	46,0	35,0	19,0
15	19,6	50,0	33,5	16,5
30	28,4	55,2	32,8	12,1
60	38,2	53,8	28,2	17,9
90	53,9	34,5	25,5	40,0

\*N.I. hace referencia a los productos no identificados por HPLC y los valores que se indican en esta columna fueron calculados a partir del balance de materia.

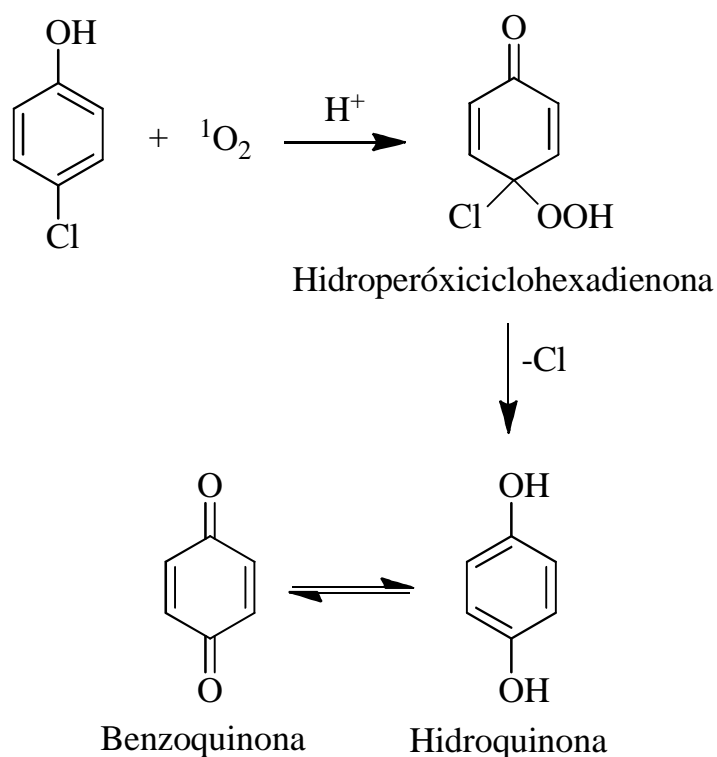
La generación del <sup>1</sup>O<sub>2</sub> por parte de TCPP/SiO<sub>2</sub> fue confirmada por la adición de azida de sodio (4x10<sup>-3</sup> M), que es un quencher del <sup>1</sup>O<sub>2</sub><sup>282</sup>. La reacción no ocurrió en presencia de azida de sodio, por lo tanto se confirma la participación del oxígeno singulete en la reacción fotocatalítica. Además, esto sugiere que bajo las condiciones de reacción descritas en la metodología, la vía tipo II es el mecanismo dominante en la oxidación del 4-CP.

Se han propuesto cuatro tipos de reacciones de adición del oxígeno singulete sobre al anillo aromático de los clorofenoles<sup>283,284</sup>: A) 1,3-adición a un doble enlace del anillo, resultando en la formación de un hidroperóxido alílico. B) 1,4-cicloadición al anillo aromático el cual genera un 1,4-peróxido. C) 1,2-cicloadición a un doble enlace del anillo para formar un 1,2-peróxido y D) una 1,4-adición al

anillo aromático en donde se genera un hidroperóxido cetona (hidroperoxiciclohexadienona).

Estudios experimentales proponen que la oxidación de los fenoles por oxígeno singlete ocurre por el mecanismo B<sup>285,286</sup>, del cual se forma un compuesto inestable (hidroperoxiciclohexadienona) que finalmente evoluciona a benzoquinona. Sin embargo, un estudio teórico reciente muestra que sólo los caminos de reacción A y D son los termodinámicamente favorables<sup>287</sup>. Se descarta el camino A debido a que no se encontraron productos de reacción (1,2-ciclohexadienonas) que indiquen que la fotooxidación ocurre por esta vía. Se propone que la fotodegradación del 4-clorofenol por el oxígeno singlete ocurre vía una adición 1,4 al anillo aromático con la formación final de benzoquinona e hidroquinona, según el esquema 25.

**Esquema 24.** Esquema propuesto para la reacción entre el 4-clorofenol y el oxígeno singlete



Con las condiciones utilizadas en el análisis HPLC de los productos de oxidación del 4-clorofenol, descritas en la metodología, no fue posible separar e identificar los otros productos de la fotooxidación de la oxidación. Ha sido mostrado que algunos de estos productos son ácidos de cadena corta y sus isómeros<sup>288</sup>.

**5.3.3. Análisis termodinámico.** Para determinar la influencia de la temperatura en los procesos de adsorción y reacción, se estudió la variación de la constante aparente de reacción  $k$  y la constante de adsorción del 4-clorofenol  $K$  con la temperatura. Estas constantes fueron calculadas mediante el ajuste al modelo de Langmuir-Hinshelwood de los datos cinéticos obtenidos a partir de distintas concentraciones iniciales, medidos a diferentes temperaturas, y los resultados se presentan en la tabla 8.

**Tabla 8.** Valores de la adsorción del 4-clorofenol sobre la TCPP/SiO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas

T (K)	$k$ (mol.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	$K$ (L.min <sup>-1</sup> )
288	1,21 ± 0,01	5,74 ± 0,12
298	1,39 ± 0,02	5,59 ± 0,08
308	1,54 ± 0,02	5,36 ± 0,04
318	1,65 ± 0,01	5,27 ± 0,02

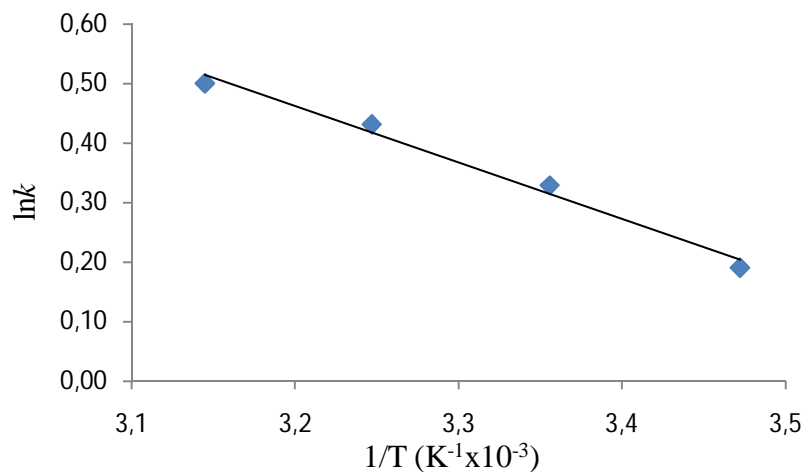
Teniendo en cuenta que la constante aparente de reacción  $k$  obedece la ley de Arrhenius:

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad \text{Ec. (5.16)}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Ec. (5.17)}$$

Se construyó el correspondiente diagrama  $\ln k$  vs.  $1/T$  y mediante un ajuste lineal se determinaron los valores del factor preexponencial,  $A=33,16$  mol.min<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup> y la energía de activación,  $E_a= 7,89$  kJ/mol.

**Figura 38.** Diagrama de Arrhenius para la oxidación fotocatalítica del 4-clorofenol usando el sistema TCPP/SiO<sub>2</sub>.



El cambio de energía libre de Gibbs indica el grado de espontaneidad del proceso de adsorción,

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K \quad \text{Ec. (5.18)}$$

El efecto de la temperatura sobre la constante de equilibrio fue determinada por:

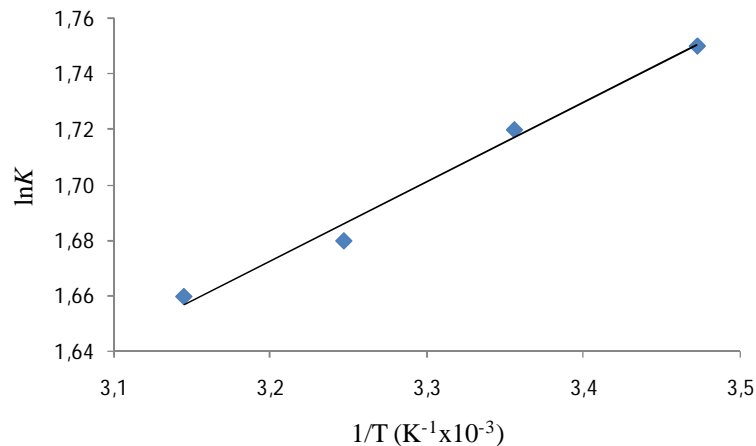
$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2} \quad \text{Ec. (5.19)}$$

Después de integrar la ecuación 5.19 se transforma en:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R} \quad \text{Ec. (5.20)}$$

$\Delta H^{\circ}$  y  $\Delta S^{\circ}$  se determinaron mediante el ajuste lineal de la gráfica de  $\ln K$  vs.  $1/T$ .

**Figura 39.** Diagrama de  $\ln K$  vs  $1/T$



Los valores estándar del cambio de la entalpía y la entropía fueron determinados como -2,36 kJ/mol y 6,34 J/mol respectivamente a partir de la figura 40 respectivamente. Estos valores sugieren que el proceso de adsorción es exotérmico y espontáneo.

#### 5.4. CONCLUSIONES

➤ Los resultados indican: que a) el 4-clorofenol es oxidado por oxígeno singulete fotogenerado por la TCPP/SiO<sub>2</sub> en presencia de luz visible, b) los productos mayoritarios de la oxidación del 4-clorofenol con oxígeno singulete son benzoquinona e hidroquinona, c) la generación fotocatalítica de oxígeno singulete

por la TCPP/SiO<sub>2</sub> ocurre en fase adsorbida y su cinética se ajusta a un modelo de Langmuir-Hinshelwood.

➤ Los valores estándar del cambio de la entalpía y de la entropía con TCPP/SiO<sub>2</sub> fueron de -2,36 kJ/mol y 6,34 J/mol respectivamente. Estos resultados sugieren que el proceso de adsorción es exotérmico y espontáneo.

## CONCLUSIONES GENERALES

- La descomposición del peróxido de hidrógeno por molibdato de sodio genera  $^1\text{O}_2$  y un radical libre del oxígeno.
- La TCPP/SiO<sub>2</sub> genera oxígeno singulete en presencia de luz visible y oxígeno molecular ( $^3\text{O}_2$ ).
- El TiO<sub>2</sub> sensibilizado con TCPP y luz visible en presencia de  $^3\text{O}_2$  y de DMSO genera radical anión superóxido.
- El aducto DMPO-O<sub>2</sub><sup>·-</sup> se descomponerse por efecto de la luz en un radical tipo nitróxido
- La TCPPFe en presencia de peróxido de hidrógeno y luz visible genera radical hidroxilo.
- La generación fotocatalítica de oxígeno singulete por la TCPP/SiO<sub>2</sub> ocurre en fase adsorbida y su cinética se ajusta a un modelo de Langmuir-Hinshelwood. La adsorción del 4-clorofenol tiene un  $\Delta H^0 = -2,36$  kJ/mol y  $\Delta S^0 = 6,34$  J/mol, lo que sugiere que el proceso es exotérmico y espontáneo.

## REFERENCIAS

---

- 1 He Y., Hader P. (2002). *Photochem. Photobiol. Sci.* 1, 729.
- 2 Hadjur C., Wagnies G., Ihringer F. (1997). *J. Photochem. Photobiol. B.* 38, 196.
- 3 Hammel K., Kapich A., Jensen K., Ryan Z. (2002). *Enzym. Microb. Tech.* 30, 445.
- 4 Bartosz G. (2006). *Clin. Chim. Acta.* 53, 368.
- 5 Rebelo S.L.H., Melo A., Coimbra R., Azenha M.E., Pereira M.M., Burrows H.D., Sarakha M. (2007). *Environ. Chem. Lett.* 5, 29.
- 6 Mele G., Del Sole R., Vasapollo G., García-López E., Palmisano L., Schiavello M. (2003). *J. Catal.* 217, 334.
- 7 Yang R., Wang M., Shen Z., Wang W., Ma H., Gu J. (2007). *Rad. Phys. Chem.* 76, 1122.
- 8 Wang N., Li X., Wang Y., Quan X., Chen G. (2009). *Chem. Eng. J.* 146, 30.
- 9 Venkatachalam N., Palanichamy M., Arabindoo B., Murugesan V. (2007). *J. Mol. Catal. A: Chem.* 226, 158.
- 10 Xu S., Shen J., Chen S., Zhang M., Shen T. (2002). *J. Photochem. Photobiol B: Biol.* 67, 64.
- 11 Chatterjee D., Mahata A. (2001). *Appl. Catal. B: Environ.* 33, 119.
- 12 Aubry J.M. (1985). *J. Chem. Soc.* 107, 5844.
- 13 Diaz-Uribe C.E., León F., Daza M., Martínez F. (2008). *Rev. Col. Quim.* 37, 45.
- 14 Diaz-Uribe C.E., León F., Daza M., Martínez F. (2009). *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia.* 48, 38.
- 15 Diaz-Uribe C.E., Daza M., Di Mauro E., Barbosa C., Páez-Mozo E.A., Martínez F. (2010). *En preparación.*
- 16 Diaz-Uribe C.E., Daza M., Di Mauro E., Barbosa C., Páez-Mozo E.A., Martínez F. (2010). *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 215, 172.
- 17 He Y.Y., Hader D.P. (2002). *Photochem. Photobiol. Sci.* 1, 729.
- 18 O'Brien R.J., Hard T.M. (1993). *Measure. Challen. Atmos. Chem.* 12, 323.
- 19 Hadjur C., Wagnies G., Ihringer F. (1997). *J. Photochem. Photobiol. B.* 38, 196.
- 20 Da Hora Machado A.E., De Andrade M.L., Severino D. (1995). *J. Photochem. Photobiol. A.* 91, 179.
- 21 Madhavan D., Pitchumani K. (2002). *J. Photochem. Photobiol. A.* 153, 205.

- 
- 22 Greer A. (2006). *Accounts. Chem. Res.* 39, 797.
- 23 Margaros I., Montagnon T., Tofi M., Pavlakos E., Vassilikogiannakis G. (2006). *Tetrahedron.* 62, 5308.
- 24 Carlton T.S. (2006). *J. Chem. Edu.* 83, 4.
- 25 Herzberg G. (1950). *VonNostrand.* 2nd ed New York.
- 26 Long C.A., Kearn D.R. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* 97, 2018.
- 27 Nardello V., Bogeart S., Alsters P. (2002). *Tetrahedron Letters.* 43, 8731.
- 28 Salokhiddinov K.I., Byteva I.M. Gurinovich G.P. (1981). *J. Appl. Spectrosc.* 34, 892.
- 29 Wilkinson F., Helman W.P., Ross A.B. (1995) *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 24, 663.
- 30 Foote C.S., Wasserman H.H., Murray R.W. (1979). *Academic Press.* 40.
- 31 Schweitzer C., Schmidt R., (2003). *Chem. Rev.* 103, 1685.
- 32 Schmidt, R., H.D. Brauer. (1987). *J. Am. Chem. Soc.* 109, 6976
- 33 Beutner S., Bloedorn B., Hoffmann T., Martin H.D. (2000). *Method. Enzimol.* 319, 22.
- 34 Harbour J.R, Issler S.L. (1982). *J. Am. Chem. Soc.* 104, 903.
- 35 Maetzke A., Knak-Jensen S.J. (2006). *Chem. Phys. Lett.* 425, 40.
- 36 Böhme K., Brauer H. (1992). *Inorg. Chem.* 31, 3468.
- 37 Nardello V., Marko J., Vermeersch G., Aubry J.M. (1995). *Inorg. Chem.* 34, 4950.
- 38 Gollnick K. (1968). *Advan. Photochem.* 6, 122.
- 39 Ryter S., Tyrrell R. (1998). *Free Radic. Biol. Med.* 24, 1520.
- 40 Paczkowski J., Neckers D.C. (1985). *Macromolecules.* 18, 2412.
- 41 Mathai S., Smith T.A., Ghiggino K.P. (2007). *Photochem. Photobiol. Sci.* 6, 995.
- 42 Blum A., Grossweiner L.I. (1985). *Photochem. Photobiol.* 41, 32.
- 43 Carlsson D.J., Suprunchuk, T., Wiles, D.M. (1974). *Can. J. Chem.* 52, 3728.
- 44 Yu W. (2005). *Biochim. Biophys. Acta.* 30, 1725.
- 45 Niedre M., Patterson M.S., Wilson B.C. (2002). *Photochem. Phtotobiol.* 74, 382.
- 46 Lion Y., Delmelle M., Van de Vorst A. (1976). *Nature.* 263, 443.
- 47 Gómez A., Fernández E. (2005). *J. Biochem. Bioph. Meth.* 65, 45.
- 48 Frimer A.A. (1979). *Chem. Rev.* 79, 359.

- 
- 49 Ashford R.D., Ogryzlo E.A. (1974). *Can. J. Chem.* 52, 3544.
- 50 Olmest J. (1980). *J. Am. Chem. Soc.* 102, 66.
- 51 Monroe B.M. (1981) *J. Am. Chem. Soc.* 103, 7253.
- 52 Aubry J.M., Pierlot C., Rigaudy J., Schmidt R. (2003). *Acc. Chem. Res.* 36, 668.
- 53 Harding L.B., Goddard W.A. (1980). *J. Am. Chem. Soc.* 102, 439.
- 54 Foote C.T., Denny R.W. (1971). *J. Am. Chem. Soc.* 93, 5162.
- 55 Harding L.B., Goddard W.A. (1978). *Tetrahedron Lett.* 747.
- 56 Foote C.T., Denny R.W. (1971). *J. Am. Chem. Soc.* 93, 5168.
- 57 Dewar M.J.S. (1975). *Chem. Brit.* 11, 106
- 58 Lopez, L., Farinola, G. M., Nacci, A., Sportelli, S. (1998). *Tetrahedron.*, 54, 6939.
- 59 Maranzana A., Chigo G., Tonachini G. (2000). *J. Am. Chem. Soc.* 122, 1414.
- 60 Turro N.J., Waddel W.H. (1975) *Tetrahedron Lett.* 1, 2069.
- 61 McCapra F. (1968). *Chem. Commun.* 1, 155.
- 62 Kearns D.R. (1969). *J. Am. Chem. Soc.* 91, 6554.
- 63 Richardson W.H., Montgomery F.C., Yelvington M.B., O'Neal H.E. (1974). *J. Am. Chem. Soc.* 96, 7525.
- 64 Qiao X., Chen S., Tan L., Zheng H., Ding Y., Ping Z. (2001). *Magn. Reson. Chem.* 39, 207.
- 65 Staehelin J., Hoigne J. (1982). *Environ. Sci. Technol.* 16, 676.
- 66 Bielski B.H.J., Allen A.O. (1977). *J. Phys. Chem.* 81, 1048.
- 67 Carter G.F., Margrave, J.L.; Templeton, D. H. (1952). *Acta Crystallogr.* 5, 851.
- 68 Bielski B.H. (1978). *J. Photochem. Photobiol.* 28, 645.
- 69 Ozawa T., Hanaki A., Yamamoto H. (1977). *FEBS Lett.* 74, 99.
- 70 Andrews L. (1968). *J. Am. Chem. Soc.* 90, 7368.
- 71 Afanas'ev I. (1989). CRC Press, USA.
- 72 Scarpeci T.E., Zanol M.I., Carrillo N., Mueller-Roeber B., Valle E.M. (2008). *Plant Mol. Biol.* 66, 361.
- 73 Kim S., DiCosimo R., San Filippo J. (1979). *Anal. Chem.* 51, 679.
- 74 Harbour J.R., Hair L.M. (1985). *Adv. Colloid Interface Sci.* 24, 103.
- 75 Konaka R., Kasahara E., Dunlap W.C., Yamamoto Y., Chien K.C., Inoue M. (1999). *Free Radic. Biol. Med.* 27, 294.

- 
- 76 Peover M.E., White B.S. (1965). *Chem. Commun.* 10, 183.
- 77 Singh P.S., Evans D.H. (2006). *J. Phys. Chem. B.* 110, 637.
- 78 Hadjur C., Wagnières G., Ihringer F., Monnier Ph., Van Der Bergh H. (1997). *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* 38, 192.
- 79 Chatterjee D., Mahata A. (2004). *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 165, 19.
- 80 Chatterjee D., Mahata A. (2001). *Appl. Catal. B: Environ.* 33, 119.
- 81 He J., Zhao J., Hidaka H., Serpone N. (1998). *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 94, 2375.
- 82 Chatterjee D., Mahata A. (2002). *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 153, 199.
- 83 Xu S., Shen J., Chen S., Zhang M., Shen T. (2002). *J. Photochem. Photobiol B: Biol.* 67, 64.
- 84 Yu J., Chen J., Li C., Wang X., Ding H. (2004). *J. Phys. Chem. B.* 108, 2781.
- 85 Campbell W.M., Burrell A.K., Officer D.L., Jolley K.W. (2004). *Coord. Chem. Rev.* 248, 1363.
- 86 Nosaka Y., Yamashita Y., Fukuyama H. (1997). *J. Phys. Chem. B.* 101, 5822.
- 87 Koppenol W.H., Butler J. (1984). *Isr. J. Chem.* 24, 11.
- 88 Harbour J.R., Chow V., Bolton J.R. (1974). *Can. J. Chem.* 52, 3549.
- 89 Lu C., Song G., Lin J.M. (2006). *Trends Anal. Chem.* 25, 985.
- 90 Villamena F.; Merle J. (2005). *Journal Physical Chemical.* 109, 6083.
- 91 Pieta P., Petra A., Kutner W., Dunsch L. (2008). *Electrochim. Acta.* 53, 3412.
- 92 Finkelstein E., Rosen G.M., Rauckman E.J. (1982). *Mol. Pharmacol.* 21, 262.
- 93 Ergaieg K., Chevanne M., Cillard J., Seux R. (2008). *Sol. Energy.* 82, 1107.
- 94 Fridovich I. (1983). *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.* 23, 239.
- 95 Ferradini C., Foos J., Houce C., Pucheault J. (1978). *Photochem. Photobiol.* 28, 697.
- 96 Le B., Berguer Y. (1965). *C. R. Acad. Sci.* 260, 1995.
- 97 Stanley J.P. (1980). *J. Org. Chem.* 45, 1413.
- 98 Armstrong D.A., Buchanan J.D. (1978). *Photochem. Photobiol.* 28, 743.
- 99 Poupko R., Rosenthal I. (1973). *J. Phys. Chem.* 77, 1722.
- 100 Lee-Ruff E. (1977). *Chem. Sov. Rev.* 6, 195.
- 101 San Filippo J., Chern C.I., Valentine J.S. (1976). *J. Org. Chem.* 41, 1077.
- 102 Frimer A. Rosenthal I., Hoz S. (1977). *Tetrahedron Lett.* 46, 31.

- 
- 103 Harbour J.R., Hair L.M. (1978). *J. Phys. Chem.* 82, 1397.
- 104 Villamena F.A. (2009). *J. Phys. Chem. A.* 113, 6398.
- 105 Rosenthal I., Frimer A. (1975). *Tetrahedron Lett.* 3731.
- 106 Cheng F.C., Jen J.F., Tsai T.H. (2002). *J. Chromatogr. B.* 781, 481.
- 107 Jen J.F., Leu M.F., Yang T.C. (1998). *J. Chromatogr. A.* 796, 283.
- 108 Dizdaroglu M., Jaruga M., Birincioglu M., Rodriguez H. (2002). *Free Radical Biol. Med.* 32, 1102.
- 109 Tejero I., González-Lafont A., Lluch J.M., Eriksson L.A. (2007). *J. Phys. Chem. B.* 111, 5684.
- 110 Helmut S. (1993). *Eur. J. Biochem.* 215 (2), 213.
- 111 Spinks J.W.T., Woods R.W. (1990). *An Introduction to Radiation Chemistry.* Wiley, New York.
- 112 Basfar A.A., Mohamed K.A., Al-Abduly A.J., Al-Kuraiji T.S., Al-Shahrani A.A. (2007). *Radiat. Phys. Chem.* 76, 1474.
- 113 Legrini O., Oliveros E., Braun A.M. (1993). *Chem. Rev.* 93, 671.
- 114 Alnaizy R., Akgerman A. (2000). *Adv. Environ. Res.* 4, 233.
- 115 Hunt, J. P., Taube, H. J. (1952). *Am. Chem. Soc.* 74, 5999.
- 116 Walling C. (1975). *Accounts Chem. Res.* 8,125.
- 117 Walling C., Goosen A. (1973). *J. Am. Chem. Soc.* 95, 2987.
- 118 Kehrer J.P. (2000). *Toxicology.* 49, 43.
- 119 Chen D., Ray A.K. (1998). *Water Res.* 32, 3223.
- 120 Locigno E.J., Zweier J.L., Villamena F.A. (2005). *Org. Biomol. Chem.* 3, 3220.
- 121 Pieta P., Petr A., Kutner W., Dunsch L. (2008). *Electrochim. Acta.* 53, 3412.
- 122 Van den Bergh V., Vanhees I., De-Boer R., Compernelle F., Vinckier C. (2000). *J. Chromatogr. A.* 896, 135.
- 123 Dizdaroglu M. (1991). *Free Radic. Biol. Med.* 10, 225.
- 124 Nakao L.S., Ouchi D., Augusto O. (1999). *Chem. Res. Toxicol.* 12, 1010.
- 125 Vilim V., Wilhelm J. (1989). *Free Radic. Biol. Med.* 6, 623.
- 126 Powell S.R. (1994). *Free Radic. Res.* 21, 355.
- 127 Luo X., Lehotay D.C. (1997). *Clin. Biochem.* 30, 41.
- 128 Villamena F., Merle J. (2005). *J. Phys. Chem.* 109, 6083

- 
- 129 Hirakawa T., Nakaoka N., Nishino J., Nosaka Y. (1999). *J. Phys. Chem. B.* 103, 4399.
- 130 Ishibashi K., Fujishima A., Watanabe T., Hashimoto K. (2000). *J. Photochem. Photobiol.* 134, 139.
- 131 Gozzo F. (2001). *J. Mol. Catal. A. Chem.* 171, 1.
- 132 Masten, S.J., Davies, S.H.R. (1994). *Environ. Sci. Technol.* 28, 180.
- 133 Santos A., Yustos P., Quintanilla A., Rodríguez S., García-Ochoa F. (2002). *Appl. Catal. B.* 39, 97.
- 134 Neyens E., Baeyens J. (2003). *J. Hazard. Mater.* 98, 33.
- 135 Feltham E.J., Almond M.J., Marston G., Wiltshire K.S., Goldberg N. (2000). *Spectrochim. Acta.* 56, 2589.
- 136 Goulay F., Rebrion C., Le Garrec J., Le Picard S. (2005). *J. Phys. Chem.* 122, 104308.
- 137 Hadjur C., Wagnies G., Ihringer F. (1997). *J. Photochem. Photobiol. B.* 38, 196.
- 138 Fridovich I. (1972). *Acc. Chem. Res.* 5, 321.
- 139 Haber F., Weiss J. (1934). *Proc. R. SOC. London, Ser. A.* 147, 332.
- 140 Nardello V., Marti M.J., Pierlot C., Aubry J.M. (1999). *J. Chem. Educ.* 76, 1285.
- 141 Aubry J.M. (1985). *J. Chem. Soc.* 107, 5844.
- 142 Aubry J.M., Pierlot C., Rigaudy J., Schmidt R. (2003). *Acc. Chem. Res.* 36, 668.
- 143 Madhavan D., Pitchumani K. (2002). *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 153, 205.
- 144 Goulay F., Rebrion-Rowe C., Le Garrec J.L., Le Picard S.D., Casona A., Rowe B.R. (2005). *J. Phys. Chem.* 122, 104308.
- 145 Lau C., Lu J., Kai M. (2003). *Anal. Chim. Acta.* 503, 235.
- 146 Samadi A., Martínez L., Miranda M., Morera I. (2001). *Photochem. Photobiol.* 73, 359.
- 147 Maetzke A., Knak-Jensen S.J. (2006). *Chem. Phys. Lett.* 425, 40.
- 148 Caminade, A. M.; Khatib, F. E.; Koenig, M.; Aubry, J. M. (1985). *Can. J. Chem.* 63, 3203.
- 149 Buhme K., Brauer H. (1992). *Inorganic Chemistry.* 31, 3468.
- 150 Niu Q., Foote C. (1992). *Inorganic Chemistry.* 31, 3472.

- 
- 151 Nardello V., Marko J., Vermeersch G., Aubry J.M. (1995). *Inorg. Chem.* 34, 4950.
- 152 Nardello, V., Bouttemy S., Aubry J.M. (1997). *J. Mol. Catal.* 11, 439.
- 153 Caron L., Nardello V., Mugge J., Hoving E., Alsters P.L., Aubry J.M. (2005). *J. Colloid Interface Sci.* 282, 478.
- 154 Salager J.L., Broze G. (1999). *Surfactant Science Series*. Dekker: New York. 82, 253.
- 155 Bourrel M., Schechter R.S. (1998). *Surfactant Science Series*. Dekker: New York. 1, 12.
- 156 Lattes A. M. (1987). *J. Chim. Phys.* 84, 1061.
- 157 Aubry J.M., Bouttemy S. (1997). *J. Am. Chem. Soc.* 119, 5286.
- 158 Rodgers M.A.J., Snowden P.T. (1982). *J. Am. Chem. Soc.* 104, 5541.
- 159 Klein A., Kalb M. Gudipati. (1999). *Journal Physical Chemistry. A.* 103, 3843.
- 160 Gardner H. (1989). *Free Radical Biol. Med.* 7, 65.
- 161 Stratton S.P., Liebler D.C. (1997). *Biochemistry.* 36, 12911.
- 162 Cheney B.V. (1988). *J. Mol. Struct. (Theochem).* 424, 207.
- 163 Russell G. (1957). *J. Am. Chem. Soc.* 79, 3871.
- 164 Factor A., Russell C., Traylor T. (1965). *J. Am. Chem. Soc.* 87, 3692.
- 165 Leanne B.J., Boyle R.W. (2008). *Metal-Based Drugs.* 1, 1.
- 166 Maria C. DeRosa, Robert J. Crutchley. (2002). *Coord. Chem. Ver.* 233, 351
- 167 Tardivo J.P., Del Giglio A., Santos C., Santesso-Gabrielli D., Couto-Junqueira H., Batista-Tada D., Severino D., Turchiello R., Baptista M. S. (2005). *Photodiag. Photodyn. Ther.* 2, 175.
- 168 Paczkowski J., Neckers D.C.. (1985). *Macromolecules.* 18, 2412.
- 169 Dougherty T.J. (1987). *Photochem. Photobiol.* 45, 879.
- 170 Flors C., Nonell S. (2006). *Acc. Chem. Res.* 39, 293.
- 171 Redmond R.W., Gamlin J.N. (1999). *Photochem. Photobiol.* 70, 391.
- 172 Rios-Escudero A., Stiv E., Costamagna J., Cárdenas-Jirón G. (2003). *J. Coord. Chem.* 56, 1257.
- 173 Kessel, D., Dougherty T.J. (1983). *Porphyrins Photosensitization*; Plenum: New York.
- 174 Papkovsky D.B., O'Riord T.C. (2005). *J. Fluores.* 15, 569.
- 175 García H. (2003). *Tesis Doctoral*. Barcelona, España. 12.
- 176 Anderson H.L. (1999). *Chem. Commun.* 2323.
- 177 Rimmington C. (1960). *J. Biochem.* 75, 620.

- 
- 178 Lan M., Zhao H., Yuan H., Jiang C., Zuo S., Jiang Y. (2007). *Dyes Pigmen.* 74, 357.
- 179 Ali H., Van Lier J.E. (1999). *Chem. Rev.* 99, 2379.
- 180 Lambert C.R., Reddi E., Spikes J.D., Rodgers M.A.J., Jori G. (1986). *Photochem. Photobiol.* 44, 595.
- 181 Nazeeruddin M.K, Humpry-Baker R., Liska P., Gratzel M. (2003). *J. Chem. Phys. B.* 107, 8981.
- 182 Clarke S.E., Wamser C.C., Bell H.E. (2002). *J. Phys. Chem. A.* 106, 3235.
- 183 Li W., Gandra N., Ellis E.D., Courtney S., S Li., Butler E., Gao R. (2009). *Appl. Mater. Interfaces.* 1, 1778.
- 184 Zacheis G.A., Gray K., Kamat P.V. (2001). *J. Phys. Chem. B.* 105, 4715.
- 185 Rollman L. D. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* 97, 2132.
- 186 Cooke P.R., Lindsay J.R. (1992). *Tetrahedron Lett.* 33, 2737.
- 187 Sato Y., Mifune M., Kawaguchi T., Odo J., Tanaka Y., Chikuma M., Tanaka H. (1986). *Chem. Pharm. Bull.* 34, 2885.
- 188 Battioni P., Lallier J.P., Barloy L., Mansuy D. (1989). *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 109, 1149.
- 189 Nakamura M., Tatsumi T., Tominaga H. (1990). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 63, 3334.
- 190 Sharghi H., Hassan M., Mahdi M. (2008). *Eur. J. Org. Chem.* 4126.
- 191 Cai J.H., Huang J.W., Zhao P., Ye Y.J., Yu H.C., Yu, Liang J. (2009). *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 207, 236.
- 192 Ribeiro S.M., Serra A.C., Rocha-Gonsalves A.M.D'A. (2008). *J. Catal.* 256, 331.
- 193 Ribeiro S.M., Serra A.C., Rocha-Gonsalves A.M.D'A. (2007). *Tetrahedron.* 63, 7885.
- 194 Hech L.L., West J.K. (1990). *Chem Rev.* 90, 33.
- 195 Barbé C.J., Arendse F., Compte P., Jivousek M., Shklover V., Grätzel M. (1997). *J. Am. Chem. Soc.* 80, 3157.
- 196 Balsa R.R., Grätzel M. (1996). *J. Am. Chem. Soc.* 79, 2185.
- 197 Jia J., Ohno T., Matsumura M. (2000). *Chem. Lett.* 908.
- 198 Sun B., Smirniotis P.G. (2003). *Catal. Today.* 88, 49.
- 199 Reagazzoni E.A., Mandelbaum P., Matsuyoshi M., Schiller S., Bilmes S.A., Blesa M.A. (1998). *Langmuir.* 14, 868.

- 
- 200 Candal R.J., Bilmes S.A., Blesa A. (2001). CYTED (Ed.), Buenos Aires, Argentina. 33.
- 201 Hoffmann M, Martin M., Choi S., Bahnemant D. (1995). *Chem. Rev.* 95, 69.
- 202 Hagfeldt M., Grätzel M. (1995). *Chem. Rev.* 95, 49.
- 203 Páez-Martínez C.A., Granados G., Martínez F., Páez-Mozo E.A. (2005). *Cat. Today.* 107, 589.
- 204 Adler A., Longo F., Finarelli J., Goldmacher J., Assour J., Korsakoff L. (1967). *Journal Organic Chemistry* 32: 476.
- 205 Schiavon M.A., Iwamoto L.S., Ferreira A.G., Iamamoto Y., Zanoni M.V.B. (2000). *J. Braz. Chem. Soc.* 11, 458.
- 206 Adler A.D., Longo F.R., Kampas F., Kim J. (1970). *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32, 2443.
- 207 López T., López-Gaona A., Gómez R. (1989). *J. Non-Cryst. Solids.* 119, 170.
- 208 Cho Y., Choi W., Lee C.H., Hyeon T., Lee H.I. (2001). *Environ. Sci. Technol.* 35, 966.
- 209 Clifford J., Yahioğlu G., Milgrom L., Durrant J. (2002). *Chem commun.* 1, 1260.
- 210 Gouterman M., Wagnière G.H., Snyder L.C. (1963). *J. Mol. Spectrosc.* 11, 108.
- 211 Zheng W., Shan N., Yu L., Wang X. (2008). *Dyes Pigm.* 77, 153.
- 212 Takagi S., Shimada T., Yui T., Inoue H. (2001). *Chem.Lett.* 128.
- 213 Ma T., Inoue K., Noma H., Yao K., Abe E. (2002). *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* 152, 207.
- 214 Granados G., Martínez-Ortega F., Páez-Mozo E., Ferronato C. Chovelon J.M. (2010). *Open Mater. Sci. J.* 4, 15.
- 215 Hannappel T., Burfeindt B., Storck W., Willig F. (1997). *J. Phys. Chem. B.* 101, 6799.
- 216 Renganathan R., Kathiravan A. (2009). *J. Colloid Interf. Sci.* 331, 401.
- 217 López T., Méndez J, Zamudio T., Villa M. (1992). *Mater. Chem. Phys.* 30,161.
- 218 Bolton J.R., Swartz H.M.; Borg D.C. (1972). New York: *John Wiley & Sons Inc.*
- 219 Lin Q.S., Yuan S. (1985). *Microwave Radio-frequency Spectrosc.* 2(3), 243.
- 220 Basu P. (2001). *J. Chem. Edu.* 78, 666.
- 221 Assis M. John R. Smith L. (1998). *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2,* 2221.
- 222 Foote C.S. (1991). *Photochem. Photobiol.* 54, 659.

- 
- 223 Chatterjee D., Mahata A. (2001). *Appl. Catal. B: Environ.* 33, 119.
- 224 He J., Zhao J., Hidaka H., Serpone N. (1998). *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 94*, 2375.
- 225 Chatterjee D., Mahata A. (2002). *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 153, 199.
- 226 Xu S., Shen J., Chen S., Zhang M., Shen T. (2002). *J. Photochem. Photobiol B: Biol.* 67, 64.
- 227 Yu J., Chen J., Li C., Wang X., Ding H. (2004). *J. Phys. Chem. B.* 108, 2781.
- 228 Floyd R.A., Soong L.M. (1977). *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 74, 79.
- 229 Evans E.C., Jackson S.K., Rowlan C.C. (1985). *Tetrahedron.* 41, 5191.
- 230 Stan S.D., Woods J.S., Daeschel M.A. (2005). *J. Agric. Food Chem.* 53, 4901.
- 231 Bosnjakovic A., Shulamith S. (2006). *J. Phys. Chem. B.* 110, 10720.
- 232 Lázaro-Martínez J.M., Leal-Denis M. F., Piehl L.L., Rubín de Celis E., Buldain G.Y., Dall'Orto V.C. (2008). *Appl. Catal. B: Environ.* 82, 273.
- 233 Pérez-Estrada L.A., Malato S., Gernjak W., Agüera A., Thurman M., Ferrer I., Fernández-Alba A. (2005). *Environ. Sci. Technol.* 39, 8300.
- 234 Faust B.C., Zepp R.G. (1993). *Environ. Sci. Technol.* 27, 2517.
- 235 White E., Vaughan P.P., Zepp R.G. (2003). *Aquat. Sci.* 65, 402.
- 236 Chen F., Xie Y., He J., Zhao J. (2001). *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 138, 139.
- 237 Zapata A., Velegraki T., Sánchez-Pérez J.A., Mantzavinos D., Maldonado M.I., Malato S. (2009). *Applied Catal. B: Environ.* 88, 448.
- 238 Lion Y., Delmelle M., Van de Vorst A. (1976). *Nature.* 263, 442.
- 239 Harbour J.R., Chow V., Bolton J.R. (1974). *Can. J. Chem.* 52, 3549.
- 240 Hadjir C., Jeunet A., Jardon P. (1994). *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* 26, 67.
- 241 Schweitzer C., Schmidt R. (2003). *Chem. Rev.* 103, 1685.
- 242 Cannistraro S., Van de Vorst A., Jori G. (1978). *Photochem. Photobiol.* 28, 257.
- 243 Spikes J.D. (1975). *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 244, 496.
- 244 Ake R., Gouterman M. (1969). *Theoret. Chim. Acta.* 15, 20.
- 245 Ake R., Gouterman M. (1970). *Theoret. Chim. Acta.* 17, 408.
- 246 Stavrev K., Zerner M.C. (1995). *Chem. Phys. Lett.* 233, 179.

- 
- 247 Cunningham K.L., McNett K.M., Pierce R.A., Davis K.A., Harris H.H., Falck D.M., McMillin D.R. (1997). *Inorg. Chem.* 36, 608.
- 248 Mathai S., Smith T.A., Ghiggino K.P. (2007). *Photochem. Photobiol. Sci.* 6, 995.
- 249 Aubry J.M., Pierlot C., Rigaudy J., Schmidt R. (2003). *Acc. Chem. Res.* 36, 668.
- 250 R.Renganathan, A. Kathiravan. (2009). *J. Colloid Interf. Sci.* 331, 401.
- 251 Koppenol W.H., Stanbury D.M., Bounds P.L. (2010). *Free Rad. Biol.Med.* 49, 317.
- 252 Harbour J.R., Hair L.M. (1978). *J. Phys. Chem.* 82, 1397.
- 253 Mothilal K.K., Inbaraj J.J., Chignell C.F., Gandhidasan R., Murugesan R. (2004). *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 163, 141.
- 254 Rajendran M., Inbaraj J.J., Gandhidasan R., Murugesan R. (2006). *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 182, 67.
- 255 Carmichael A.J., Mossoba M.M., Riesz P. (1983). *FENS Lett.* 164, 401.
- 256 Wang C., Li J., Mele G., Yang G.M., Zhang F-X., Palmisano L., Vasapollo G. (2007). *Appl. Catal. B: Environ.* 76, 218.
- 257 Ma T., Inoue K., Noma H., Yao K., Abe E. (2002). *J. Photoch. Photobio. A: Chem.* 152, 207.
- 258 Nazeeruddin Md.K., Humphry-Baker R., Gratzel M., Wohrle D., Schnurpfeil G., Schneider G., Hirth A., Trombach N. (1999). *J. Porph. Phthal.* 3, 230.
- 259 Li W., Gandra N., Ellis E.D., Courtney S., S Li., Butler E., Gao R. (2009). *Appl. Mater. Interfaces.* 1, 1778.
- 260 Ishibashi K., Fujishima A., Watanabe T., Hashimoto K. (2000). *J. Photochem. Photobiol.* 134, 139.
- 261 Puhakka J., Melin, E. (1996). *Cambridge University Press*, Cambridge, MA, USA, 254.
- 262 Sakthivel S., Kisch H. (2003). *Angew. Chem.* 42, 4908.
- 263 Waldner G., Pourmodji M., Bauer R., Neumann-Spallart M. (2003). *Chemosphere.* 50, 989.
- 264 Hitchman M.L., Tian F. (2002). *J. Electroanal. Chem.* 538, 165.
- 265 Hitchman M.L., Spackman R.A., Ross N.C., Agra C. (1995). *Chem. Soc. Rev.* 24, 423.
- 266 Zhao X., Xu T., Yao W., Zhang C., Zhu Y. (2007). *Appl. Catal. B: Environ.* 72, 92

- 
- 267 García-Molina V., Kallas J., Esplugas S. (2007). *Chem. Engin. J.* 126, 59.
- 268 Vollmuth S., Zajc A., Niessner R. (1994). *Environ. Sci. Technol.* 28, 1145.
- 269 Volodin A.M. (2000). *Catal. Today.* 58, 103.
- 270 Nensala N., Nyokong T. (1997). *Polyhedron.* 16, 2971.
- 271 Ozoemena K., Kuznetsova N. Nyokong T. (2001). *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 139, 217.
- 272 Monteiro C.J.P., Pereira M.M., Azenha M.E., Burrows H.D., Serpa C., Arnaut L.G., Tapia M.J, Sarakha M., Wong-Wah-Chung P. Navaratnam S. (2005). *Photochem. Photobiol. Sci.* 4, 617.
- 273 Silva E. Pereira M.M., Burrows H.D., Azenha M.E., Sarakha M., Bolte M. (2004). *Photochem. Photobiol. Sci.* 3, 200.
- 274 Lang K., Wagnerová D.M., Brodilová J. (1993). *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 72, 9.
- 275 Lente G., Espenson J.H. (2004). *New J. Chem.* 28, 847.
- 276 Xu W., Guo H., Akins D.L. (2001). *J. Phys. Chem. B.* 105, 1543.
- 277 Harriman A., Poter G., Richoux M.C. (1982). *Coord. Chem. Rev.* 44, 83.
- 278 Agboola B., Ozoemena K.I., Nyokong T. (2006). *J. Mol. Catal. A: Chem.* 248, 84.
- 279 Xiong Z., Zu Y., Zhu L., Zhao J. (2005). *Environ. Sci. Technol.* 39, 651.
- 280 Kluson P., Drobek M., Strasak T., Krysa J., Karaskova M., Rakusan J. (2007). *J. Mol. Catal. A: Chem.* 272, 213.
- 281 Zhang J., Song Q., Hu X., Zhang E., Gao H. (2008). *J. Lumin.* 128, 1880.
- 282 Wilkinson F., Helman W.P., Ross A.B. (1993). *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 22, 663.
- 283 Song Q., Niu T., Wang H. (2008). *J. Mol. Struct. Theochem.* 861, 27.
- 284 Matxain J., Ristilä M., Strid Å., Eriksson L. (2007). *Chem. Eur. J.* 13, 4636.
- 285 Gerdes R., Wohrle D., Spiller W., Schneider G., Schnurpfeil G., Schulz-Ekloff G. (1997). *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* 11, 65.
- 286 Li C., Hoffman M.Z. (2000). *J. Phys. Chem. A.* 104, 5998.
- 287 Wu H., Cui C., Song Q., Wang H., Wu A. *Theochem.* 916, 86.
- 288 Kluson P., Drobek M., Strasak T., Krysa J., Karaskova M., Rakusan J. (2007). *J. Mol. Catal. A: Chem.* 272, 213.

## BIBLIOGRAFÍA

- Adler A., Longo F., Finarelli J., Goldmacher J., Assour J., Korsakoff L. (1967). *Journal Organic Chemistry* 32: 476.
- \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_, Kampas F., Kim J. (1970). *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32, 2443.
- Afanas'ev I. (1989). CRC Press, USA.
- Agboola B., Ozoemena K.I., Nyokong T. (2006). *J. Mol. Catal. A: Chem.* 248, 84.
- Ake R., Gouterman M. (1969). *Theoret. Chim. Acta.* 15, 20.
- \_\_\_\_\_. (1970). *Theoret. Chim. Acta.* 17, 408.
- Ali H., Van Lier J.E. (1999). *Chem. Rev.* 99, 2379.
- Alnaizy R., Akgerman A. (2000). *Adv. Environ. Res.* 4, 233.
- Anderson H.L. (1999). *Chem. Commun.* 2323.
- Andrews L. (1968). *J. Am. Chem. Soc.* 90, 7368.
- Armstrong D.A., Buchanan J.D. (1978). *Photochem. Photobiol.* 28, 743.
- Ashford R.D., Ogryzlo E.A. (1974). *Can. J. Chem.* 52, 3544.
- Assis M. John R. Smith L. (1998). *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2221.
- Aubry J.M. (1985). *J. Chem. Soc.* 107, 5844.
- Aubry J.M., Bouttemy S. (1997). *J. Am. Chem. Soc.* 119, 5286.
- Aubry J.M., Pierlot C., Rigaudy J., Schmidt R. (2003). *Acc. Chem. Res.* 36, 668.
- Balsa R.R., Grätzel M. (1996). *J. Am. Chem. Soc.* 79, 2185.
- Barbé C.J., Arendse F., Compte P., Jivousek M., Shklover V., Grätzel M. (1997). *J. Am. Chem. Soc.* 80, 3157.
- Bartosz G. (2006). *Clin. Chim. Acta.* 53, 368.
- Basfar A.A., Mohamed K.A., Al-Abduly A.J., Al-Kuraiji T.S., Al-Shahrani A.A. (2007). *Radiat. Phys. Chem.* 76, 1474.
- Basu P. (2001). *J. Chem. Edu.* 78, 666.
- Battioni P., Lallier J.P., Barloy L., Mansuy D. (1989). *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 109, 1149.
- Beutner S., Bloedorn B., Hoffmann T., Martin H.D. (2000). *Method. Enzimol.* 319, 22.

- Bielski B.H. (1978). *J. Photochem. Photobiol.* 28, 645.
- \_\_\_\_\_, Allen A.O. (1977). *J. Phys. Chem.* 81, 1048.
- Blum A., Grossweiner L.I. (1985). *Photochem. Photobiol.* 41, 32.
- Böhme K., Brauer H. (1992). *Inorg. Chem.* 31, 3468.
- Bolton J.R., Swartz H.M.; Borg D.C. (1972). New York: *John Wiley & Sons Inc.*
- Bosnjakovic A., Shulamith S. (2006). *J. Phys. Chem. B.* 110, 10720.
- Bourrel M., Schechter R.S. (1998). *Surfactant Science Series.* Dekker: New York. 1, 12.
- Buhme K., Brauer H. (1992). *Inorganic Chemistry.* 31, 3468.
- Cai J.H., Huang J.W., Zhao P., Ye Y.J., Yu H.C., Yu, Liang J. (2009). *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 207, 236.
- Caminade, A. M.; Khatib, F. E.; Koenig, M.; Aubry, J. M. (1985). *Can. J. Chem.* 63, 3203.
- Campbell W.M., Burrell A.K., Officer D.L., Jolley K.W. (2004). *Coord. Chem. Rev.* 248, 1363.
- Candal R.J., Bilmes S.A., Blesa A. (2001). CYTED (Ed.), Buenos Aires, Argentina. 33.
- Cannistraro S., Van de Vorst A., Jori G. (1978). *Photochem. Photobiol.* 28, 257.
- Carlsson D.J., Suprunchuk, T., Wiles, D.M. (1974). *Can. J. Chem.* 52, 3728.
- Carlton T.S. (2006). *J. Chem. Edu.* 83, 4.
- Carmichael A.J., Mossoba M.M., Riesz P. (1983). *FENS Lett.* 164, 401.
- Caron L., Nardello V., Mugge J., Hoving E., Alsters P.L., Aubry J.M. (2005). *J. Colloid Interface Sci.* 282, 478.
- Carter G.F., Margrave, J.L.; Templeton, D. H. (1952). *Acta Crystallogr.* 5, 851.
- Chatterjee D., Mahata A. (2002). *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 153, 199.
- Chen D., Ray A.K. (1998). *Water Res.* 32, 3223.
- Chen F., Xie Y., He J., Zhao J. (2001). *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 138, 139.
- Cheney B.V. (1988). *J. Mol. Struct. (Theochem).* 424, 207.
- Cheng F.C., Jen J.F, Tsai T.H. (2002). *J. Chromatogr. B.* 781, 481.
- Cho Y., Choi W., Lee C.H., Hyeon T., Lee H.I. (2001). *Environ. Sci. Technol.* 35, 966.
- Clarke S.E., Wamser C.C., Bell H.E. (2002). *J. Phys. Chem. A.* 106, 3235.

- Clifford J., Yahioğlu G., Milgrom L., Durrant J. (2002). *Chem Commun.* 1, 1260.
- Cooke P.R., Lindsay J.R. (1992). *Tetrahedron Lett.* 33, 2737.
- Cunningham K.L., McNett K.M., Pierce R.A., Davis K.A., Harris H.H., Falck D.M., McMillin D.R. (1997). *Inorg. Chem.* 36, 608.
- Da Hora Machado A.E., De Andrade M.L., Severino D. (1995). *J. Photochem. Photobiol. A.* 91, 179.
- Dewar M.J.S. (1975). *Chem. Brit.* 11, 106
- Diaz-Urbe C.E., Daza M., Di Mauro E., Barbosa C., Páez-Mozo E.A., Martínez F. (2010). *En preparación.*
- \_\_\_\_\_, Daza M., Di Mauro E., Barbosa C., Páez-Mozo E.A., Martínez F. (2010). *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 215, 172.
- \_\_\_\_\_, León F., Daza M., Martínez F. (2009). *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia.* 48, 38.
- \_\_\_\_\_, León F., Daza M., Martínez F. (2008). *Rev. Col. Quim.* 37, 45.
- Dizdaroglu M. (1991). *Free Radic. Biol. Med.* 10, 225.
- \_\_\_\_\_, Jaruga M., Birincioglu M., Rodriguez H. (2002). *Free Radical Biol. Med.* 32, 1102.
- Dougherty T.J. (1987). *Photochem. Photobiol.* 45, 879.
- Ergaieg K., Chevanne M., Cillard J., Seux R. (2008). *Sol. Energy.* 82, 1107.
- Evans E.C., Jackson S.K., Rowlan C.C. (1985). *Tetrahedron.* 41, 5191.
- Factor A., Russell C., Traylor T. (1965). *J. Am. Chem. Soc.* 87, 3692.
- Faust B.C., Zepp R.G. (1993). *Environ. Sci. Technol.* 27, 2517.
- Feltham E.J., Almond M.J., Marston G., Wiltshire K.S., Goldberg N. (2000). *Spectrochim. Acta.* 56, 2589.
- Ferradini C., Foos J., Houce C., Pucheault J. (1978). *Photochem. Photobiol.* 28, 697.
- Finkelstein E., Rosen G.M., Rauckman E.J. (1982). *Mol. Pharmacol.* 21, 262.
- Flors C., Nonell S. (2006). *Acc. Chem. Res.* 39, 293.
- Floyd R.A., Soong L.M. (1977). *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 74, 79.
- Foote C.S. (1991). *Photochem. Photobiol.* 54, 659.
- \_\_\_\_\_, Wasserman H.H., Murray R.W. (1979). *Academic Press.* 40.
- \_\_\_\_\_, Denny R.W. (1971). *J. Am. Chem. Soc.* 93, 5162.
- Fridovich I. (1972). *Acc. Chem. Res.* 5, 321.

- Fridovich I. (1983). *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.* 23, 239.
- Frimer A. Rosenthal I., Hoz S. (1977). *Tetrahedron Lett.* 46, 31.
- Frimer A.A. (1979). *Chem. Rev.* 79, 359.
- García H. (2003). *Tesis Doctoral*. Barcelona, España. 12.
- García-Molina V., Kallas J., Esplugas S. (2007). *Chem. Engin. J.* 126, 59.
- Gardner H. (1989). *Free Radical Biol. Med.* 7, 65.
- Gerdes R., Wohrle D., Spiller W., Schneider G., Schnurpfeil G., Schulz-Ekloff G. (1997). *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* 11, 65.
- Gollnick K. (1968). *Advan. Photochem.* 6, 122.
- Gómez A., Fernández E. (2005). *J. Biochem. Bioph. Meth.* 65, 45.
- Goulay F., Rebrion C., Le Garrec J., Le Picard S. (2005). *J. Phys. Chem.* 122, 104308.
- Goulay F., Rebrion-Rowe C., Le Garrec J.L., Le Picard S.D., Casona A., Rowe B.R. (2005). *J. Phys. Chem.* 122, 104308.
- Gouterman M., Wagnière G.H., Snyder L.C. (1963). *J. Mol. Spectrosc.* 11, 108.
- Gozzo F. (2001). *J. Mol. Catal. A. Chem.* 171, 1.
- Granados G., Martínez-Ortega F., Páez-Mozo E., Ferronato C. Chovelon J.M. (2010). *Open Mater. Sci. J.* 4, 15.
- Greer A. (2006). *Accounts. Chem. Res.* 39, 797.
- Haber F., Weiss J. (1934). *Proc. R. SOC. London, Ser. A.* 147, 332.
- Hadjur C., Jeunet A., Jardon P. (1994). *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* 26, 67.
- \_\_\_\_\_,Wagnières G., Ihringer F., Monnier Ph., Van Der Bergh H. (1997). *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* 38, 192.
- Hagfeldt M., Grätzel M. (1995). *Chem. Rev.* 95, 49.
- Hammel K., Kapich A., Jensen K., Ryan Z. (2002). *Enzym. Microb. Tech.* 30, 445.
- Hannappel T., Burfeindt B., Storck W., Willig F. (1997). *J. Phys. Chem. B.* 101, 6799.
- Harbour J.R, Issler S.L. (1982). *J. Am. Chem. Soc.* 104, 903.
- \_\_\_\_\_,Chow V., Bolton J.R. (1974). *Can. J. Chem.* 52, 3549.
- \_\_\_\_\_,Hair L.M. (1978). *J. Phys. Chem.* 82, 1397.
- \_\_\_\_\_,Hair L.M. (1985). *Adv. Colloid Interface Sci.* 24, 103.
- Harding L.B., Goddard W.A. (1978). *Tetrahedron Lett.* 747.
- Harding L.B., Goddard W.A. (1980). *J. Am. Chem. Soc.* 16, 439.

- Harriman A., Poter G., Richoux M.C. (1982). *Coord. Chem. Rev.* 44, 83.
- He J., Zhao J., Hidaka H., Serpone N. (1998). *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 94, 2375.
- He Y., Hader P. (2002). *Photochem. Photobiol. Sci.* 1, 729.
- Hech L.L., West J.K. (1990). *Chem Rev.* 90, 33.
- Helmut S. (1993). *Eur. J. Biochem.* 215 (2), 213.
- Herzberg G. (1950). *VonNostrand*. 2nd ed New York.
- Hirakawa T., Nakaoka N., Nishino J., Nosaka Y. (1999). *J. Phys. Chem. B.* 103, 4399.
- Hitchman M.L., Spackman R.A., Ross N.C., Agra C. (1995). *Chem. Soc. Rev.* 24, 423.
- \_\_\_\_\_, Tian F. (2002). *J. Electroanal. Chem.* 538, 165.
- Hoffmann M, Martin M., Choi S., Bahnemant D. (1995). *Chem. Rev.* 95, 69.
- Hunt, J. P., Taube, H. J. (1952). *Am. Chem. Soc.* 74, 5999.
- Ishibashi K., Fujishima A., Watanabe T., Hashimoto K. (2000). *J. Photochem. Photobiol.* 134, 139.
- Jen J.F, Leu M.F., Yang T.C. (1998). *J. Chromatogr. A.* 796, 283.
- Jia J., Ohno T., Matsumura M. (2000). *Chem. Lett.* 908.
- Kearns D.R. (1969). *J. Am. Chem. Soc.* 91, 6554.
- Kehrer J.P. (2000). *Toxicology.* 49, 43.
- Kessel, D., Dougherty T.J. (1983). *Porphyrins Photosensitization*; Plenum: New York.
- Kim S., DiCoslmo R., San Filippo J. (1979). *Anal. Chem.* 51, 679.
- Klein A., Kalb M. Gudipati. (1999). *Journal Physical Chemistry. A.* 103, 3843.
- Kluson P., Drobek M., Strasak T., Krysa J., Karaskova M., Rakusan J. (2007). *J. Mol. Catal. A: Chem.* 272, 213.
- Konaka R., Kasahara E., Dunlap W.C., Yamamoto Y., Chien K.C., Inoue M. (1999). *Free Radic. Biol. Med.* 27, 294.
- Koppenol W.H., Butler J. (1984). *Isr. J. Chem.* 24, 11.
- \_\_\_\_\_, Stanbury D.M., Bounds P.L. (2010). *Free Rad. Biol. Med.* 49, 317.
- Lambert C.R., Reddi E., Spikes J.D., Rodgers M.A.J., Jori G. (1986). *Photochem. Photobiol.* 44, 595.

Lan M., Zhao H., Yuan H., Jiang C., Zuo S., Jiang Y. (2007). *Dyes Pigmen.* 74, 357.

Lang K., Wagnerová D.M., Brodilová J. (1993). *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 72, 9.

Lattes A. M. (1987). *J. Chim. Phys.* 84, 1061.

Lau C., Lu J., Kai M. (2003). *Anal. Chim. Acta.* 503, 235.

Lázaro-Martínez J.M., Leal-Denis M. F., Piehl L.L., Rubín de Celis E., Buldain G.Y., Dall'Orto V.C. (2008). *Appl. Catal. B: Environ.* 82, 273.

Le B., Berguer Y. (1965). *C. R. Acad. Sci.* 260, 1995.

Leanne B.J., Boyle R.W. (2008). *Metal-Based Drugs.* 1, 1.

Lee-Ruff E. (1977). *Chem. Sov. Rev.* 6, 195.

Legrini O., Oliveros E., Braun A.M. (1993). *Chem. Rev.* 93, 671.

Lente G., Espenson J.H. (2004). *New J. Chem.* 28, 847.

Li C., Hoffman M.Z. (2000). *J. Phys. Chem. A.* 104, 5998.

Li W., Gandra N., Ellis E.D., Courtney S., S Li., Butler E., Gao R. (2009). *Appl. Mater. Interfaces.* 1, 1778.

Lin Q.S., Yuan S. (1985). *Microwave Radio-frequency Spectrosc.* 2(3), 243.

Lion Y., Delmelle M., Van de Vorst A. (1976). *Nature.* 263, 442.

Locigno E.J., Zweier J.L., Villamena F.A. (2005). *Org. Biomol. Chem.* 3, 3220.

Long C.A., Kearn D.R. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* 97, 2018.

López T., López-Gaona A., Gómez R. (1989). *J. Non-Cryst. Solids.* 119, 170.

\_\_\_\_\_, Méndez J, Zamudio T., Villa M. (1992). *Mater. Chem. Phys.* 30, 161.

\_\_\_\_\_, Farinola, G. M., Nacci, A., Sportelli, S. (1998). *Tetrahedron.*, 54, 6939.

Lu C., Song G., Lin J.M. (2006). *Trends Anal. Chem.* 25, 985.

Luo X., Lehotay D.C. (1997). *Clin. Biochem.* 30, 41.

Ma T., Inoue K., Noma H., Yao K., Abe E. (2002). *J. Photoch. Photobio. A: Chem.* 152, 207.

Madhavan D., Pitchumani K. (2002). *J. Photochem. Photobiol. A.* 153, 205.

Maetzke A., Knak-Jensen S.J. (2006). *Chem. Phys. Lett.* 425, 40.

Maranzana A., Chigo G., Tonachini G. (2000). *J. Am. Chem. Soc.* 122, 1414.

Margaros I., Montagnon T., Tofi M., Pavlakos E., Vassilikogiannakis G. (2006). *Tetrahedron.* 62, 5308.

Maria C. DeRosa, Robert J. Crutchley. (2002). *Coord. Chem. Ver.* 233, 351

Masten, S.J., Davies, S.H.R. (1994). *Environ. Sci. Technol.* 28, 180.

Mathai S., Smith T.A., Ghiggino K.P. (2007). *Photochem. Photobiol. Sci.* 6, 995.

Matxain J., Ristilä M., Strid Å., Eriksson L. (2007). *Chem. Eur. J.* 13, 4636.

McCapra F. (1968). *Chem. Commun.* 1, 155.

Mele G., Del Sole R., Vasapollo G., García-López E., Palmisano L., Schiavello M. (2003). *J. Catal.* 217, 334.

Monroe B.M. (1981) *J. Am. Chem. Soc.* 103, 7253.

Monteiro C.J.P., Pereira M.M., Azenha M.E., Burrows H.D., Serpa C., Arnaut L.G., Tapia M.J, Sarakha M., Wong-Wah-Chung P. Navaratnam S. (2005). *Photochem. Photobiol. Sci.* 4, 617.

Mothilal K.K., Inbaraj J.J., Chignell C.F., Gandhidasan R., Murugesan R. (2004). *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 163, 141.

Nakamura M., Tatsumi T., Tominaga H. (1990). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 63, 3334.

Nakao L.S., Ouchi D., Augusto O. (1999). *Chem. Res. Toxicol.* 12, 1010.

Nardello V., Bogear S., Alsters P. (2002). *Tetrahedron Letters.* 43, 8731.

\_\_\_\_\_,Marko J., Vermeersch G., Aubry J.M. (1995). *Inorg. Chem.* 34, 4950.

\_\_\_\_\_,Marti M.J., Pierlot C., Aubry J.M. (1999). *J. Chem. Educ.* 76, 1285.

\_\_\_\_\_,Bouttemy S., Aubry J.M. (1997). *J. Mol. Catal.* 11, 439.

Nazeeruddin M.K, Humphry-Baker R., Liska P., Gratzel M. (2003). *J. Chem. Phys. B.* 107, 8981.

Nazeeruddin Md.K., Humphry-Baker R., Gratzel M., Wöhrle D., Schnurpfeil G., Schneider G., Hirth A., Trombach N. (1999). *J. Porph. Phthal.* 3, 230.

Nensala N., Nyokong T. (1997). *Polyhedron.* 16, 2971.

Neyens E., Baeyens J. (2003). *J. Hazard. Mater.* 98, 33.

Niedre M., Patterson M.S., Wilson B.C. (2002). *Photochem. Photobiol.* 74, 382.

Niu Q., Foote C. (1992). *Inorganic Chemistry.* 31, 3472.

Nosaka Y., Yamashita Y., Fukuyama H. (1997). *J. Phys. Chem. B.* 101, 5822.

O'Brien R.J., Hard T.M. (1993). *Measure. Challen. Atmos. Chem.* 12, 323.

Olmest J. (1980). *J. Am. Chem. Soc.* 102, 66.

Ozawa T., Hanaki A., Yamamoto H. (1977). *FEBS Lett.* 74, 99.

Ozoemena K., Kuznetsova N. Nyokong T. (2001). *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 139, 217.

- Paczkowski J., Neckers D.C. (1985). *Macromolecules*. 18, 2412.
- Páez-Martínez C.A., Granados G., Martínez F., Páez-Mozo E.A. (2005). *Cat. Today*. 107, 589.
- Papkovsky D.B., O'Riord T.C. (2005). *J. Fluores.* 15, 569.
- Peover M.E., White B.S. (1965). *Chem. Commun.* 10, 183.
- Pérez-Estrada L.A., Malato S., Gernjak W., Agüera A., Thurman M., Ferrer I., Fernández-Alba A. (2005). *Environ. Sci. Technol.* 39, 8300.
- Pieta P., Petr A., Kutner W., Dunsch L. (2008). *Electrochim. Acta*. 53, 3412.
- Poupko R., Rosenthal I. (1973). *J. Phys. Chem.* 77, 1722.
- Powell S.R. (1994). *Free Radic. Res.* 21, 355.
- Puhakka J., Melin, E. (1996). *Cambridge University Press*, Cambridge, MA, USA, 254.
- Qiao X., Chen S., Tan L., Zheng H., Ding Y., Ping Z. (2001). *Magn. Reson. Chem.* 39, 207.
- R.Renganathan, A. Kathiravan. (2009). *J. Colloid Interf. Sci.* 331, 401.
- Rajendran M., Inbaraj J.J., Gandhidasan R., Murugesan R. (2006). *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 182, 67.
- Reagazzoni E.A., Mandelbaum P., Matsuyoshi M., Schiller S., Bilmes S.A., Blesa M.A. (1998). *Langmuir*. 14, 868.
- Rebelo S.L.H., Melo A., Coimbra R., Azenha M.E., Pereira M.M., Burrows H.D., Sarakha M. (2007). *Environ. Chem. Lett.* 5, 29.
- Redmond R.W., Gamlin J.N. (1999). *Photochem. Photobiol.* 70, 391.
- Renganathan R., Kathiravan A. (2009). *J. Colloid Interf. Sci.* 331, 401.
- Ribeiro S.M., Serra A.C., Rocha-Gonsalves A.M.D'A. (2007). *Tetrahedron*. 63, 7885.
- Ribeiro S.M., Serra A.C., Rocha-Gonsalves A.M.D'A. (2008). *J. Catal.* 256, 331.
- Richardson W.H., Montgomery F.C., Yelvington M.B., O'Neal H.E. (1974). *J. Am. Chem. Soc.* 96, 7525.
- Rimmington C. (1960). *J. Biochem.* 75, 620.
- Rios-Escudero A., Stiv E., Costamagna J., Cárdenas-Jirón G. (2003). *J. Coord. Chem.* 56, 1257.
- Rodgers M.A.J., Snowden P.T. (1982). *J. Am. Chem. Soc.* 104, 5541.

Rollman L. D. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* 97, 2132.

Rosenthal I., Frimer A. (1975). *Tetrahedron Lett.* 3731.

Russell G. (1957). *J. Am. Chem. Soc.* 79, 3871.

Ryter S., Tyrrell R. (1998). *Free Radic. Biol. Med.* 24, 1520.

Sakthivel S., Kisch H. (2003). *Angew. Chem.* 42, 4908.

Salager J.L., Broze G. (1999). *Surfactant Science Series*. Dekker: New York. 82, 253.

Salokhiddinov K.I., Byteva I.M. Gurinovich G.P. (1981). *J. Appl. Spectrosc.* 34, 892.

Samadi A., Martínez L., Miranda M., Morera I. (2001). *Photochem. Photobiol.* 73, 359.

San Filippo J., Chern C.I., Valentine J.S. (1976). *J. Org. Chem.* 41, 1077.

Santos A., Yustos P., Quintanilla A., Rodríguez S., García-Ochoa F. (2002). *Appl. Catal. B.* 39, 97.

Sato Y., Mifune M., Kawaguchi T., Odo J., Tanaka Y., Chikuma M., Tanaka H. (1986). *Chem. Pharm. Bull.* 34, 2885.

Scarpeci T.E., Zanol M.I., Carrillo N., Mueller-Roeber B., Valle E.M. (2008). *Plant Mol. Biol.* 66, 361.

Schiavon M.A., Iwamoto L.S., Ferreira A.G., Iamamoto Y., Zanoni M.V.B. (2000). *J. Braz. Chem. Soc.* 11, 458.

Schmidt, R., H.D. Brauer. (1987). *J. Am. Chem. Soc.* 109, 6976

Schweitzer C., Schmidt R. (2003). *Chem. Rev.* 103, 1685.

Schweitzer C., Schmidt R., (2003). *Chem. Rev.* 103, 1685.

Sharghi H., Hassan M., Mahdi M. (2008). *Eur. J. Org. Chem.* 4126.

Silva E. Pereira M.M., Burrows H.D., Azenha M.E., Sarakha M., Bolte M. (2004). *Photochem. Photobiol. Sci.* 3, 200.

Singh P.S., Evans D.H. (2006). *J. Phys. Chem. B.* 110, 637.

Song Q., Niu T., Wang H. (2008). *J. Mol. Struct. Theochem.* 861, 27.

Spikes J.D. (1975). *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 244, 496.

Spinks J.W.T., Woods R.W. (1990). *An Introduction to Radiation Chemistry*. Wiley, New York.

Staehelin J., Hoigne J. (1982). *Environ. Sci. Technol.* 16, 676.

Stan S.D., Woods J.S., Daeschel M.A. (2005). *J. Agric. Food Chem.* 53, 4901.

Stanley J.P. (1980). *J. Org. Chem.* 45, 1413.

- Stavrev K., Zerner M.C. (1995). *Chem. Phys. Lett.* 233, 179.
- Stratton S.P., Liebler D.C. (1997). *Biochemistry.* 36, 12911.
- Sun B., Smirniotis P.G. (2003). *Catal. Today.* 88, 49.
- Takagi S., Shimada T., Yui T., Inoue H. (2001). *Chem.Lett.* 128.
- Tardivo J.P., Del Giglio A., Santos C., Santesso-Gabrielli D., Couto-Junqueira H., Batista-Tada D., Severino D., Turchiello R., Baptista M. S. (2005). *Photodiag. Photodyn. Ther.* 2, 175.
- Tejero I., González-Lafont A., Lluch J.M., Eriksson L.A. (2007). *J. Phys. Chem. B.* 111, 5684.
- Turro N.J., Waddel W.H. (1975) *Tetrahedron Lett.* 1, 2069.
- Van den Bergh V., Vanhees I., De-Boer R., Compennolle F., Vinckier C. (2000). *J. Chromatogr. A.* 896, 135.
- Venkatachalam N., Palanichamy M., Arabindoo B., Murugesan V. (2007). *J. Mol. Catal. A: Chem.* 226, 158.
- Vilim V., Wilhelm J. (1989). *Free Radic. Biol. Med.* 6, 623.
- Villamena F., Merle J. (2005). *J. Phys. Chem.* 109, 6083
- Vollmuth S., Zajc A., Niessner R. (1994). *Environ. Sci. Technol.* 28, 1145.
- Volodin A.M. (2000). *Catal. Today.* 58, 103.
- Waldner G., Pourmodji M., Bauer R., Neumann-Spallart M. (2003). *Chemosphere.* 50, 989.
- Walling C. (1975). *Accounts Chem. Res.* 8,125.
- \_\_\_\_\_, Goosen A. (1973). *J. Am. Chem. Soc.* 95, 2987.
- Wang C., Li J., Mele G., Yang G.M., Zhang F-X., Palmisano L., Vasapollo G. (2007). *Appl. Catal. B: Environ.* 76, 218.
- Wang N., Li X., Wang Y., Quan X., Chen G. (2009). *Chem. Eng. J.* 146, 30.
- White E., Vaughan P.P., Zepp R.G. (2003). *Aquat. Sci.* 65, 402.
- Wilkinson F., Helman W.P., Ross A.B. (1993). *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 22, 663.
- Wilkinson F., Helman W.P., Ross A.B. (1995) *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 24, 663.
- Wu H., Cui C., Song Q., Wang H., Wu A. *Theochem.* 916, 86.
- Xiong Z., Zu Y., Zhu L., Zhao J. (2005). *Environ. Sci. Technol.* 39, 651.
- Xu S., Shen J., Chen S., Zhang M., Shen T. (2002). *J. Photochem. Photobiol B: Biol.* 67, 64.

- Xu S., Shen J., Chen S., Zhang M., Shen T. (2002). *J. Photochem. Photobiol B: Biol.* 67, 64.
- Xu W., Guo H., Akins D.L. (2001). *J. Phys. Chem. B.* 105, 1543.
- Yang R., Wang M., Shen Z., Wang W., Ma H., Gu J. (2007). *Rad. Phys. Chem.* 76, 1122.
- Yu J., Chen J., Li C., Wang X., Ding H. (2004). *J. Phys. Chem. B.* 108, 2781.
- Yu J., Chen J., Li C., Wang X., Ding H. (2004). *J. Phys. Chem. B.* 108, 2781.
- Yu W. (2005). *Biochim. Biophys. Acta.* 30, 1725.
- Zacheis G.A., Gray K., Kamat P.V. (2001). *J. Phys. Chem. B.* 105, 4715.
- Zapata A., Velegraki T., Sánchez-Pérez J.A., Mantzavinos D., Maldonado M.I., Malato S. (2009). *Applied Catal. B: Environ.* 88, 448.
- Zhang J., Song Q., Hu X., Zhang E., Gao H. (2008). *J. Lumin.* 128, 1880.
- Zhao X., Xu T., Yao W., Zhang C., Zhu Y. (2007). *Appl. Catal. B: Environ.* 72, 92
- Zheng W., Shan N., Yu L., Wang X. (2008). *Dyes Pigm.* 77, 153.