



BUAP

**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE
PUEBLA**

Facultad de Ciencias Químicas

Posgrado en Química Inorgánica

Abril 2021

**Síntesis de porfirinas para el diseño de moléculas de
autoensamble y como modelos de transporte de
carga**

Tesis presentada para obtener el grado de:

Doctorado en Ciencias

Presenta:

Esteban Sánchez Muñoz

Director de Tesis:

Dr. José Luis Garate Morales

Asesor:

Dra. Rocío Aguilar Sánchez

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a las siguientes personas que me permitieron tener el honor de trabajar con ellos, y que con sus enseñanzas me ayudaron a tener un conocimiento mas amplio de la química, también por la confianza que depositaron en mi para poder realizar estudios y manejar equipos especializados lo cual me ayudo en gran manera para crecer profesionalmente.

Dr. **Eric Borguet**, por su firme enseñanza y por incentivarme siempre a explorar nuevas áreas de la química, a manejar equipos más sofisticados y especializados, además de mostrarme que no hay límites en la química y que siempre podemos obtener datos importantes si vemos las cosas de diferentes puntos de vista.

Dr. **Zhihai Li**, por su confianza, consejos y sus enseñanzas en el laboratorio, y a nivel personal me ayudo a ver las cosas siempre con un ánimo positivo, también por ser un ejemplo a seguir y ser una inspiración en el laboratorio.

Dr. **Julio Hernández**, por su ayuda constante en los cálculos teóricos, por sus consejos y sus enseñanzas como profesor.

Dr. **Jacinto Sandoval**, por su amistad y por su ayuda en la realización de los cálculos teóricos y su disposición a siempre ayudar.

Dra. **Rocío Aguilar**, por su profesionalismo, sus enseñanzas, su confianza hacia mí y su disponibilidad para siempre revisar los datos y los resultados y orientarme con mis dudas.

Dr. **José Luis Garate**, por su gran confianza hacia mí, sus enseñanzas, su constante ayuda en mi formación profesional, por siempre ver que haga cosas que me permitan superarme personal y profesionalmente, y por ser mi asesor y permitirme trabajar con él durante todo este tiempo.

A **CONACyT** por las becas otorgadas

A la **VIEP** por los apoyos a los congresos en los que pude presentar mis resultados.

Y también a todos los compañeros que tuve en el laboratorio que me aportaron un poco de ellos y me ayudaron a salir adelante.

GRACIAS

INDICE

Abreviaturas	5
Índice de figuras	7
RESUMEN	9
Antecedentes	10
Propiedades y estabilidad redox	12
Estudios de conductancia unimolecular	24
JUSTIFICACIÓN	37
OBJETIVOS	38
Objetivo general.....	38
Objetivos específicos.....	38
Metodología	39
Síntesis de Porphirinas	39
Síntesis de meso-tetrakis piridin porfirina (TPyP), meso-tetrakis (4-carboxifenil) porfirina (TCPP) y meso-tetrakis (4-dimetilaminofenil) porfirina (TDAP).	39
Síntesis de meso-tetrakis piridin porfirina Zn(II) (TPyPZn).....	40
Síntesis del compuesto trans DMSOPdCl	40
Síntesis del compuesto TPyPZn-PdCl ₂	40
Síntesis del compuesto meso-tetrakis (4-carboxifenil) porfirina Zn(II) (TCPP-Zn)	41
Síntesis del compuesto TCPP-Zn-PdCl ₂	41
Análisis espectrofotométrico por UV-Vis	41
Análisis de TPyP-Zn, TPyP-PdCl ₂ , TCPP-Zn y TPP-Zn-PdCl ₂ con imidazol y piridina.	42
Análisis electroquímico	42
Análisis de TCPP-TDAP por AFM.....	43
Análisis computacional.....	43
Análisis por STM de TPyP sobre Au (111)	44
Análisis de Conductancia de la molécula de Porfina y TPyP utilizando la técnica STM break junctions.....	45
Resultados y discusión	45
Análisis por espectroscopia de UV-Vis	45
Análisis electroquímico	52
Estudio de la formación de ensamblajes moleculares bidimensionales de porfirina por interacciones electrostáticas.....	58
Análisis de microscopía de barrido por tunelaje.....	72

Análisis por STM de la molécula de Porfina sobre Au(111)	72
Análisis por STM de TPyP sobre Au(111)	74
Análisis de Conductancia de la molécula de porfina utilizando la técnica STM break junctions..	76
Análisis de Conductancia de TPyP utilizando la técnica STM break junctions.....	78
Conclusiones	83
BIBLIOGRAFIA.....	86

ABREVIATURAS

ΔE	Diferencia de potencial
A	Amperios
AFM	Microscopía de Fuerza Atómica
BDT	1,4 bencen ditiol
BJ	Break junctions (rompimiento de uniones)
D	Coeficiente de difusión
DFT	Teoría del funcional de la densidad
DMSO	Dimetil sulfóxido
E	Potencial
G_0	Cuanto de Conductancia
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MCBJ	Mechanically Controlled Break Junctions
OEP	Octa etil porfirina
PCTBA	Perclorato de tetrabutylamonio
SMCBJ	Single Molecular Controlled Break Junction
STM	Microscopía de barrido por tunelaje
T CPP	Tetracarboxifenilporfirina
T CPP-Zn	Tetracarboxilfenilporfirina Zinc(II)
TDAP	Tetradimetilaminoporfirina
TE	Transporte electrónico
THF	Tetrahidrofurano
TPP	Tetrafenilporfirina
TPP-M	Tetrafenilporfirina metalada
TPyP	Tetrapiridinporfirina

TPyP-Zn	Tetrapiridinporfirina zinc(II)
UV-Vis	Ultravioleta Visible
VC	Voltamperometría cíclica
VDP	Voltamperometría diferencial de pulsos
Vpt	Potencial en Volts con respecto a un electrodo de platino
Ωcm	Resistividad eléctrica (Ohm-centímetro)

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Nomenclatura del anillo de la porfirina; a) designación numérica de los átomos de carbono y nitrógeno b) posiciones de los posibles sustituyentes.....	11
Figura 2. Voltamperograma que muestra el gap HOMO-LUMO de la TPP-M en CH ₂ Cl ₂	17
Figura 3. Ejemplo de temas en el campo de la transferencia electrónica.	19
Figura 4. Esquema de la movilidad de las moléculas en una monocapa en análisis electroquímicos en disolución.	21
Figura 5. Esquema de inmovilización de una monocapa sobre un sustrato (electrodo), restringiendo su arreglo espacial.	23
Figura 6. A) Esquema del proceso de MCBJ B) Esquema de la formación de la unión unimolecular de DBT	26
Figura 7. A) Conductancia Au-Au, B) histograma correspondiente de A construido de 1000 repeticiones, C) Conductancia de la unión Au-molécula-Au después de que se ha roto por completo la unión Au-Au, D) Histograma de C construido a partir de 1000 repeticiones y donde se muestran picos en 0.01, 0.02 y 0.03 G ₀ los cuales se atribuyen al contacto de 1, 2 y 3 moléculas respectivamente, E y F) histograma en ausencia de moléculas, ningún contacto es observado. ⁵⁷ ..	28
Figura 8. Gráfica de alta conductancia de uniones unimoleculares de 4,4'-bipiridina (BPY), 1,2-di-(piridin-4-yl)eteno (BPY-EE), y 1,2-di(piridin-4-yl)etano (BPY-EA), en electrodos de Ag, Cu, Au. ³⁵ ..	29
Figura 9. A) Esquema de una porfirina conectada a dos electrodos en un experimento de STM break junction, B) Ilustración de los diferentes grupos funcionales utilizados en el estudio. ⁴²	30
Figura 10. Espectros de UV-Vis de TPyP, TPyP-Zn y TPyP-Zn-PdCl ₂ realizados en cloroformo.	46
Figura 11. Espectros de UV-Vis de TPyP-Zn-PdCl ₂ en presencia de imidazol y piridina a diferentes concentraciones.	47
Figura 12. expansión de los espectros de UV-Vis que muestra las bandas Soret de TPyP-Zn-PdCl ₂ donde se observa la disminución de la absorbancia y un desplazamiento de la longitud de onda en presencia de Imidazol y piridina.....	48
Figura 13. Expansión de los espectros de UV-Vis que muestra las bandas Q de TPyP-Zn-PdCl ₂ en presencia de Imidazol y piridina.....	48
Figura 14. Espectro de UV-vis de TPyP-Zn en presencia de imidazol y de piridina a diferentes concentraciones, A) bandas Soret, B) bandas Q.	49
Figura 15. Espectros de UV-Vis de TCPP, TCPP-Zn y TCPP-Zn-PdCl ₂ realizados en Etanol.	50
Figura 16. Expansión de los espectros de UV-Vis de TCPP, TCPP-Zn y TCPP-Zn-PdCl ₂ realizados en Etanol A) bandas Soret, B) Bandas Q.	51
Figura 17. Espectros de UV-Vis de TCPP, TCPP-Zn y TCPP-Zn-PdCl ₂ en presencia de imidazol (línea naranja) y de piridina (línea azul) realizados en Etanol A) bandas Soret, B) bandas Q.	51
Figura 18. Voltamperogramas de TCPP, TPP y TPyP como monocapa sobre un electrodo de Au (111), velocidad de barrido 20 mV/s, en H ₂ SO ₄ 0.1 M como electrolito.	53
Figura 19. Voltamperograma de TPyP como monocapa sobre un electrodo de Au(111) en H ₂ SO ₄ 0.1 M como electrolito, velocidad de barrido 20 mV/s, A) primer ciclo, B) segundo ciclo.....	54
Figura 20. Voltamperograma de K ₃ [Fe(CN) ₆] 1x10 ⁻³ M en H ₂ SO ₄ 0.1 M como electrolito, electrodo de trabajo Au(111) velocidad de barrido 20 mV/s.....	55
Figura 21. Voltamperogramas de TPyP, TCPP y TPP como monocapa sobre un electrodo de Au(111) en presencia de K ₃ [Fe(CN) ₆] 1x10 ⁻³ M en H ₂ SO ₄ 0.1 M como electrolito de fondo, velocidad de barrido 20 mV/s.	56

Figura 22. Voltamperogramas de TPyP como monocapa sobre un electrodo de Au(111) en presencia de $K_3[Fe(CN)_6]$ 1×10^{-3} M en H_2SO_4 0.1 M como electrolito de fondo, a diferentes velocidades de barrido.....	57
Figura 23. Voltamperogramas de TCPP como monocapa sobre un electrodo de Au(111) en presencia de $K_3[Fe(CN)_6]$ 1×10^{-3} M en H_2SO_4 0.1 M como electrolito de fondo, a diferentes velocidades de barrido.....	58
Figura 24. Voltamperogramas de TPP como monocapa sobre un electrodo de Au(111) en presencia de $K_3[Fe(CN)_6]$ 1×10^{-3} M en H_2SO_4 0.1 M como electrolito de fondo, a diferentes velocidades de barrido.....	58
Figura 25. Espectros de absorción UV-Vis de A) TCPP y B) TDAP en etanol.	60
Figura 26. A) Cambios espectrales obtenidos al agregar TCPP a TDAP. B) Los puntos isobécticos aparecen a 380 nm y 430 nm. Recuadro: curva de titulación a medida que aumenta la concentración de TCPP.....	61
Figura 27. Espectros de absorción electrónica teóricos de la titulación de TDAP con ácido benzoico	65
Figura 28. Voltammogramas cíclicos de A) TDAP y B) TDAP en presencia de TCPP, ambas porfirinas 1×10^{-5} M, usando un electrodo de carbono vítreo en DMSO y PCTBA 0.1 M como electrolito. Velocidad de escaneo de 20 mV s^{-1}	67
Figura 29. Voltamperograma diferencial de pulsos de TDAP (línea negra continua) y la evolución correspondiente de la señal redox con una cantidad creciente de TCPP (líneas grises continuas). Velocidad de escaneo 10 mV s^{-1}	69
Figura 30 B) Imagen de AFM a 9 nm^2 donde se observa la disposición del conjunto TDAB-TCPP en el sustrato de oro, en el eje X la distancia es de 2.18 y en el eje Y es de 3.08 nm midiendo en las áreas marcadas en líneas verdes.	70
Figura 31. A) imagen de la molécula de Porfina sobre un electrodo de Au(111) escala $50 \times 50 \text{ nm}^2$, B) Imagen del mismo experimento a una escala de $25 \times 25 \text{ nm}^2$	73
Figura 32. A) Imagen obtenida por STM en una escala de $10 \times 10 \text{ nm}^2$ B) Esquema del ordenamiento de la molécula de Porfina.....	73
Figura 33. A) Imagen obtenida por STM de TPyP en una escala de $50 \times 50 \text{ nm}^2$ B) Imagen de TPyP a $20 \times 20 \text{ nm}^2$ mostrando el arreglo sobre el electrodo.	75
Figura 34. Análisis de distancias entre moléculas vecinas de TPyP	76
Figura 35. Histograma de las 3099 curvas obtenidas en el análisis de conductancia de la molécula de Porfina	77
Figura 36. Histograma del contacto Au-Au construido a partir de 3998 curvas	78
Figura 37. Histograma del análisis de TPyP en disolución formado a partir de 3998 curvas.....	79
Figura 38. Imagen de TPyP preadsorbida en Au(111) a 100 nm^2 obtenida por STM usando una punta de Au	80
Figura 39. Histograma de TPyP preadsorbida formado a partir de 3998 curvas	81

RESUMEN

El transporte electrónico es un fenómeno que se ha tratado de utilizar en la construcción de alambres a escalas nano y moleculares, han existido grandes avances en este campo que han llevado a diseñar moléculas en las que se vea favorecido el transporte electrónico, pero uno de los grandes problemas es el tratar de llevar los fenómenos unimoleculares a sistemas de monocapas, ya que no se ha podido extender el comportamiento que presentan los alambres moleculares en sistemas de monocapas de auto ensamble (SAM's), Nosotros mostramos un estudio en donde tratamos de minimizar los factores que interfieren en el transporte electrónico que se presenta en SAM's, para estos estudios nos basamos en el hecho de que controlando la conformación espacial de las moléculas que forman la monocapa, las interacciones entre ellas y el medio, se pueden reducir interacciones como molécula-disolvente, molécula-electrodo y entre moléculas vecinas entre otras.

El fenómeno de transporte electrónico es un proceso que aún tiene interrogantes, a pesar de que desde 1974 Aviram y Ratner propusieron por primera vez usando un modelo teórico que moléculas orgánicas podrían presentar transferencia electrónica, hasta la fecha muchos estudios sobre transporte de carga se han realizado, el reto ahora no es saber si hay transferencia, sino entender el mecanismo por el cual se lleva a cabo esta transferencia electrónica.

ANTECEDENTES

Porfirinas

Las porfirinas pueden definirse como un macrociclo orgánico constituido por 4 pirroles que están unidos entre sí a través de uno de sus átomos de carbono formando un puente metino. Las porfirinas son una clase de compuestos que juegan un importante rol en el metabolismo de organismos vivos. La estructura o núcleo de la porfirina se conoce como porfina ($C_{20}H_{14}N_4$), el cual es un sólido estable a temperatura ambiente, existe una nomenclatura sugerida por la IUPAC para nombrar ciertas partes del núcleo de la porfirina, los átomos de carbono son nombrados del 1 al 20, y los 4 átomos de nitrógeno del 21 al 24 (figura 1).¹ Los nitrógenos en las posiciones 21 a 23 están enlazados a un átomo de hidrogeno cada uno, los cuales se proyectan hacia el interior del macrociclo.

La porfirina puede tener diferentes sustituyentes y estos pueden estar en las posiciones β y *meso* situados en la periferia del núcleo de la porfirina, cuando la porfirina carece de sustituyentes entonces se menciona solamente como porfina.² Las dimensiones y distancias del núcleo del macrociclo son generalmente muy similares sin importar que tipo de sustituyentes se encuentren en la periferia, incluso si se encuentra un metal unido a los átomos de nitrógeno del centro de la porfirina.

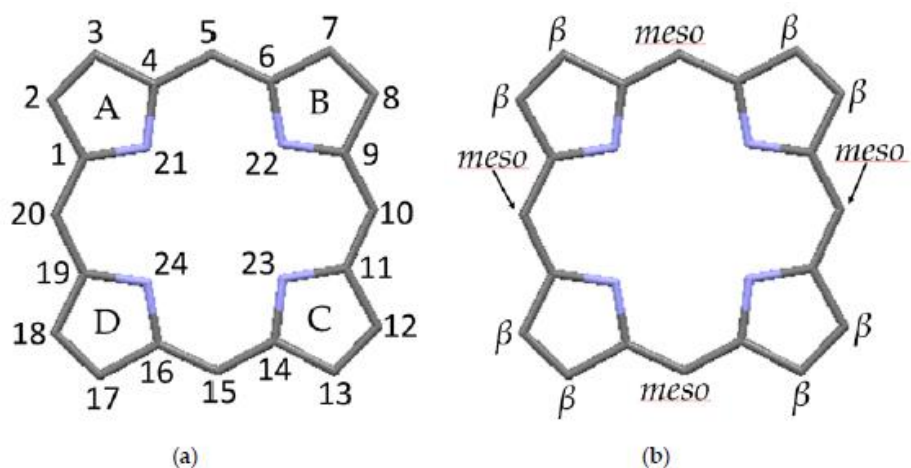


Figura 1. Nomenclatura del anillo de la porfirina; a) designación numérica de los átomos de carbono y nitrógeno b) posiciones de los posibles sustituyentes.

La geometría de las porfirinas libres cae dentro de la geometría D_{2h} y sus derivados metalados en la geometría D_{4h} .³ Como se mencionó anteriormente un metal puede estar unido a los átomos de nitrógeno del centro de la porfirina, ya que estos pueden funcionar como ligandos, específicamente se estaría hablando de un ligando tetra dentado, el espacio libre en el centro de la porfirina puede albergar iones metálicos de cierto radio, ya que ese espacio libre tiene una distancia de 3.7 Å aproximadamente.⁴ Cuando un ion metálico se coordina a los nitrógenos de los pirroles se liberan dos átomos de hidrogeno dejando dos cargas negativas, las cuales pueden ser contrarrestadas por las cargas positivas del ion metálico o no, dependiendo del estado de oxidación del metal, en caso de que sean neutralizadas se habla de una porfirina neutra, si las cargas positivas son mayores a las cargas negativas se nombraría con el sufijo ato (porfirinato), normalmente la porfirina puede generar derivados metálicos con los metales de transición (con estados de oxidación de M^{2+} hasta M^{4+}) y guardan una relación de 1:1 los cuales son muy estables, ésta estabilidad de los radicales π de porfirinas mono y di-catiónicas hace que esto sistemas (porfirinas metaladas) sean

especialmente interesantes para los procesos de fotoionización y están estrechamente relacionados con la fotosíntesis y el estudio de la transferencia de electrones.⁵

El sistema de anillo de la porfirina es muy estable, como se ha mencionado, ya sea en su forma libre o en sus derivados metálicos y presentan un carácter aromático, por lo cual pueden funcionar como buenos cromóforos ya que son muy sensibles a los cambios en su periferia (posiciones β y *meso*) o en su núcleo (átomos de nitrógeno). Las porfirinas y sus derivados metálicos pueden ser analizados por medio de la espectroscopía de Ultravioleta-Visible (UV-Vis) ya que presentan generalmente bandas de absorción intensas y nítidas características en la región del visible. El sistema de electrones π altamente conjugados del anillo porfirínico es responsable de su intenso color, en específico dos transiciones electrónicas $\pi - \pi^*$ son responsables de las bandas de absorción típicamente encontradas en los espectros de porfirinas. Una banda intensa ($\epsilon \approx 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) se detecta alrededor de 400 nm y ésta se conoce como banda γ , banda de Soret, o banda B; bandas mucho más débiles ($\epsilon \approx 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) son observadas en la región visible de 500-600 nm. Estas bandas más débiles se conocen como bandas Q o bandas β - α . La banda α corresponde a la transición pura más baja $Q_0 \pi-\pi^*$ de la porfirina y la banda β a la transición electrónica acoplada con vibraciones Q_v .⁶

Propiedades y estabilidad redox

La transferencia electrónica (TE) es uno de los procesos más fundamentales en sistemas químicos con relevancia en áreas como la biología, conversión de energía solar, electroluminiscencia, fotosíntesis artificial, electroquímica molecular, separación de carga, catálisis y almacenamiento de energía. Por lo tanto, el entendimiento de la transferencia electrónica interfacial entre moléculas (funcionalidad química para las aplicaciones) y

electrodos (conexión al mundo de los transductores y de medición), y su dinámica a un nivel unimolecular es importante desde el punto de vista fundamental y de aplicaciones tecnológicas. La transferencia electrónica es un factor crucial para incrementar la eficiencia en dispositivos moleculares y nuevos materiales que pueden mimetizar fenómenos de la naturaleza como por ejemplo la fotosíntesis. Para ello es fundamental encontrar métodos experimentales convenientes para modificar y funcionalizar superficies de electrodo con moléculas orgánicas o híbridas, así como comprender el fenómeno de transferencia electrónica a través de ellas. En este sentido el autoensamblado molecular es una de las pocas estrategias prácticas, relativamente fáciles para preparar ensambles de nanoestructuras moleculares en superficies sólidas. El autoensamblado molecular está basado en interacciones moleculares convenientes, las cuales deben ser suficientemente débiles para permitir que las entidades químicas exploren la energía interfacial del sustrato, y al mismo tiempo, deben soportar una fuerza apropiada para estabilizar la estructura deseada como una entidad molecular completa. Bajo este contexto, interacciones de tipo ácido-base, de enlace de hidrógeno y electrostáticas son importantes para definir la construcción de estructuras químicas ordenadas en equilibrio. Un alto grado de orden dentro de una estructura molecular puede suministrarla base para relacionar las características estructurales con el transporte electrónico y de energía.⁷ Entonces es crucial enfocar un número de preguntas experimentales y fundamentales con respecto al control del proceso de autoensamblado, incluyendo interacciones de tipo intermolecular.

La química supramolecular ha sido una de las fuentes de inspiración para entender varios procesos biológicos, la fabricación de estructuras supramoleculares involucra ensambles de moléculas organizadas por medio de la asociación de dos o más entidades moleculares a través de enlaces covalentes, fuerzas electrostáticas o interacciones débiles de Van Der

Waals. Muchas de estas estructuras están dirigidas hacia el estudio de fenómenos como el de transporte electrónico, el cual está basado en mimetizar algunos comportamientos de la naturaleza y en algunas propiedades electroquímicas como el almacenamiento de energía o de datos.

Existe un infinito número de posibilidades en el que se pueden fabricar este tipo de estructuras supramoleculares que surgen de la gran variedad de especies químicas ya conocidas. Durante mucho tiempo la construcción de ensamblajes supramoleculares se basaron en compuestos de coordinación, esto era porque este tipo de uniones proveían de un enfoque único y atractivo que permitía la explotación de las propiedades y afinidades de la interacción metal-ligante para construir arquitecturas complejas con fines de reconocimiento molecular y ensamblaje.⁸ El enfoque de ensamblaje supramolecular basado en compuestos de coordinación estaba dirigido principalmente por las afinidades metal-ligante, la estereoquímica y las propiedades de sustitución de los complejos involucrados, pero este tipo de sistemas por sí solos no permitía que se pudieran dirigir de manera controlada los ensamblajes supramoleculares, por lo que el sintetizar de manera directa una estructura supramolecular era y es complicado por métodos de síntesis directa,⁹⁻¹¹ actualmente existen alternativas de construcción para compuestos supramoleculares, para ello se ha recurrido a estudiar interacciones de tipo intermolecular para crear sistemas más grandes sin tener que buscar rutas sintéticas complejas,¹² con ayuda del entendimiento de las interacciones intermoleculares se busca la creación y diseño de estructuras supramoleculares que puedan formarse por medio de auto ensamblajes de una manera más fácil.

Algunas de las moléculas más utilizadas para construir estructuras supramoleculares son las porfirinas, ya que estas pueden funcionar como bloques en la construcción de estructuras supramoleculares¹³⁻¹⁶ y a que tienen gran influencia electrónica debido a su sistema pi

altamente conjugado, estos bloques de porfirina pueden ser sintetizados con diferentes entornos químicos¹⁷ (grupos funcionales) que permiten un mejor control sobre las propiedades químicas y físicas de la estructura supramolecular final.

Existen dos rutas diferentes de enlazar porfirinas y generar estructuras supramoleculares, estas son covalentes y no covalentes. La síntesis de estructuras supramoleculares por medio de uniones covalentes requiere de varias reacciones consecutivas y los rendimientos que se obtienen al final son muy bajos¹⁸, por otro lado el uso de uniones de tipo no covalentes tiende a ser más fácil para la creación de estructuras supramoleculares,^{12, 19, 20} el único requerimiento para que este tipo de uniones se lleven a cabo es que las moléculas tengan una estructura apropiada para que se pueda realizar la unión de tipo no covalente de manera ordenada y sistemática,²¹ de modo que las moléculas que se usen para la formación de la estructura supramolecular puedan dirigirse adecuadamente en disolución.

Las uniones de tipo no covalente permiten una gran variedad de estructuras ya que puede usarse un sistema tipo host-guest (receptor-huésped),^{22, 23} este tipo de sistemas pueden incluir; puentes de hidrógeno,²⁴ interacciones metal-ligante-metal,²⁵ e interacciones de tipo electrostáticas.²⁶ Para la formación de estructuras supramoleculares por medio de auto ensamblajes, como ya se menciona anteriormente, es necesario que las moléculas se reconozcan unas a otras y se puedan enlazar en disolución de manera fácil, para esto las moléculas que se utilicen deben ser complementarias, de tal modo que las propiedades de las moléculas permitan la interacción entre ellas.²⁶

Una gran cantidad de derivados de las porfirinas han sido estudiados para conocer sus propiedades electroquímicas, principalmente en medios no acuosos, estos compuestos que son electroactivos, es decir, son moléculas que presentan alguna actividad al ser estimulados por un campo eléctrico, y tienen múltiples procesos redox, los cuales se conocen muy bien y

que dependen del intervalo de potencial del disolvente utilizado, el tipo de macrociclo (principalmente de los sustituyentes que se encuentren en la periferia de la porfirina) y del tipo de coordinación axial de los grupos funcionales que se utilicen, teniendo en cuenta también que las porfirinas se oxidan en pasos sucesivos de un electrón.²⁷ El potencial al cual ocurren los procesos redox y el sitio de transferencia de electrones en sí puede variar dependiendo de ciertos factores, algunos de ellos están relacionados con la planaridad de la porfirina, otros con el estado de oxidación del ion central y su electronegatividad y también del tipo y número de ligantes axiales coordinados, así como también de la basicidad de la porfirina.^{27, 28}

Una de las propiedades electroquímicas conocidas de las porfirinas es que el proceso de reducción se vuelve más difícil y su oxidación más fácil conforme se incrementa la densidad de electrones π .

Los primeros estudios electroquímicos (voltamperometría cíclica) se llevaron a cabo con la tetrafenil porfirina (TPP), y la octaetil porfirina (OEP), y varios complejos derivados de estas dos porfirinas donde demostraron que la mayoría de las porfirinas muestra una diferencia de potencial constante entre el primer y segundo proceso redox del núcleo de la porfirina, así como un gap similar entre el HOMO-LUMO de 2.25 ± 0.15 V el cual se ve representado gráficamente como la diferencia de potencial entre el primer y segundo proceso redox como se muestra en la figura 2.²⁸

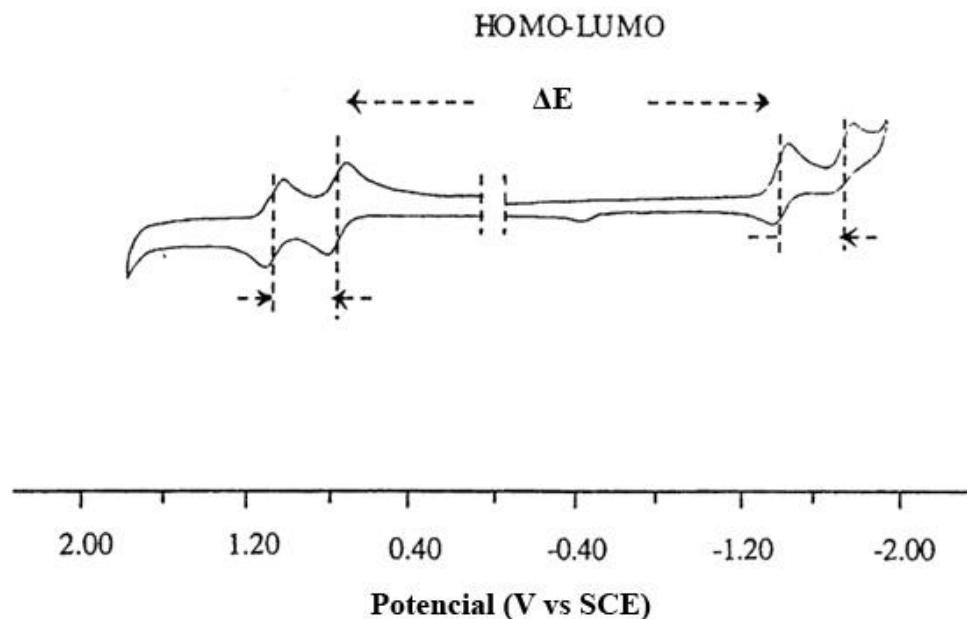


Figura 2. Voltamperograma que muestra el gap HOMO-LUMO de la TPP-M en CH_2Cl_2 .

Experimentos posteriores demostraron que la naturaleza de los sustituyentes puede afectar el gap de los orbitales HOMO-LUMO, lo cual afecta directamente a los procesos que involucren transferencia de electrones haciendo que sea más fácil o difícil el intercambio de los electrones en estructuras supramoleculares donde la comunicación intermolecular es la que predomina. La modificación del gap entre el HOMO y el LUMO puede ser afectada también por la geometría de la porfirina, esto es, si se fuerza a la molécula a tener una configuración espacial no plana el orbital que se ve más afectado es el HOMO,²⁹ y gracias a las propiedades espectroscópicas de las porfirinas esto puede verse reflejado en espectros de absorción, donde cualquier alteración substancial en la geometría está acompañada de un cambio en sus propiedades espectrales³⁰. Cuando las porfirinas tienden hacia estructuras no planares se produce desplazamiento hacia el rojo en su espectro electrónico.^{29, 31, 32} También se ha demostrado que grupos arilo en las posiciones meso de las porfirinas con estructuras

no planares causan un estrechamiento en el gap HOMO-LUMO que se atribuye a la desestabilización del HOMO. Estas distorsiones que se conocen también como distorsiones *Saddle* (estructura tipo silla) permiten que los grupos arilo giren sustancialmente en el plano del anillo de la porfirina e interactúen más fuertemente con el sistema π .

Los estudios donde se correlaciono la geometría de las porfirinas con los orbitales HOMO-LUMO permitieron entender mejor las propiedades electroquímicas de las porfirinas y a una mejor comprensión del fenómeno de transferencia electrónica. En este fenómeno la comunicación intermolecular es muy importante puesto que permite la movilidad de los electrones a través de las moléculas ya que, en contraste con el estado de transición convencional de la imagen de reacción química, se ha notado que en las reacciones de transferencia de electrones simples no se rompen ni se forman enlaces químicos por lo que se necesita un panorama diferente para el entendimiento de los mecanismos de transferencia electrónica. Marcus R.³³ menciona la importancia de la transferencia electrónica en diferentes campos (figura 3).

Desarrollos en Reacciones de Transferencia de Electrones

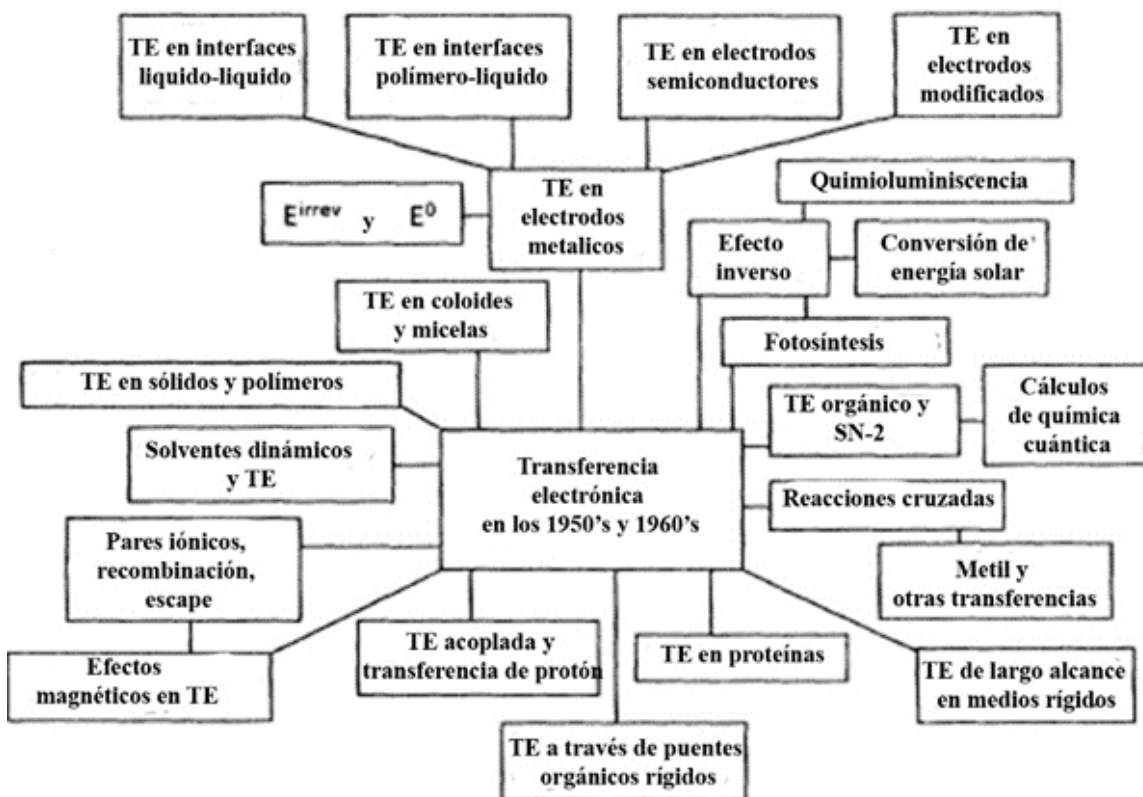


Figura 3. Ejemplo de temas en el campo de la transferencia electrónica.

Marcus menciona que para entender el transporte electrónico se debe recurrir a diferentes estrategias para comprender todos los detalles que involucra este fenómeno, entre los cuales está el uso de moléculas que puedan formar monocapa sobre un sustrato metálico que haga el papel de electrodo, esto facilitaría el estudio de las propiedades de TE ya que se le puede suministrar al electrodo diferentes potenciales y medir la velocidad con la que se transfieren los electrones en un ambiente electroquímico.

El fenómeno de transporte electrónico a través de las moléculas es un proceso que aún tiene interrogantes, a pesar de que desde 1974 Aviram y Ratner³⁴ propusieron por primera vez

usando un modelo teórico que moléculas orgánicas podrían presentar transferencia electrónica. A la fecha muchos estudios sobre transporte de carga se han realizado³⁵⁻³⁷, el reto ahora no es saber si hay transferencia electrónica, sino entender el mecanismo por el cual se lleva a cabo para hacer un proceso más eficiente y que pueda ser aplicado, varios estudios ya han demostrado que la longitud del puente orgánico (molécula) y los dos contactos metálicos (electrodos) influye en el tipo de movimiento o trayectoria que sigue el electrón hopping o tunneling^{38, 39}.

Uno de los sistemas más estudiados para comprender el proceso de TE han sido las porfirinas, ya que son moléculas con una gran influencia electrónica debido a su sistema π altamente conjugado, varios estudios se han realizado con porfirinas, desde la modificación a la conjugación del sistema π usando diferentes sustituyentes (asimétricas)⁴⁰, extendiendo la longitud de la periferia de la porfirina (alquenos, tioles, etc.)⁴¹, formación de polímeros¹⁴, entre otros. Una de las grandes interrogantes es el hecho de que las porfirinas no siempre se hacen más eficientes cuando son modificadas, incluso en algunas ocasiones su comportamiento no cambia de manera considerable⁴². Existen estudios en donde la conformación de la porfirina no saca ventaja de ciertas consideraciones que en teoría debería de favorecer al fenómeno de TE, pudiera parecer que aun con modificaciones en la molécula esta no se ve fuertemente afectada como para cambiar ruta por el cual se lleva a cabo el fenómeno de TE⁴³, es por eso que además de modificaciones en la molécula se debe pensar en otra posibilidad para modular la ruta de comunicación por la cual se lleva a cabo la transferencia electrónica. Cambios en su conformación espacial podría modificar la ruta de transporte electrónico, cuando se restringe su movilidad y la conformación espacial es fijada el proceso de transporte electrónico podría ser limitado también, de modo que se pueda

estudiar solo una ruta de transporte que sea constante sin importar el medio, sustituyentes o longitud de la molécula.

El tipo de configuración espacial que podría mantenerse y reproducirse sería donde la molécula se encuentra en posición paralela al electrodo (plana), otra configuración sería cuando la porfirina se encuentra en posición perpendicular al electrodo, pero es posible que no se encuentre completamente vertical y presente cambios en el ángulo que forma con el electrodo (figura 4) y por lo tanto el proceso o velocidad de transferencia de carga sea el promedio de las diferentes etapas en las que se encuentre al momento de llevarse cabo la transferencia, porque es posible incluso que las moléculas se toquen en esta conformación.

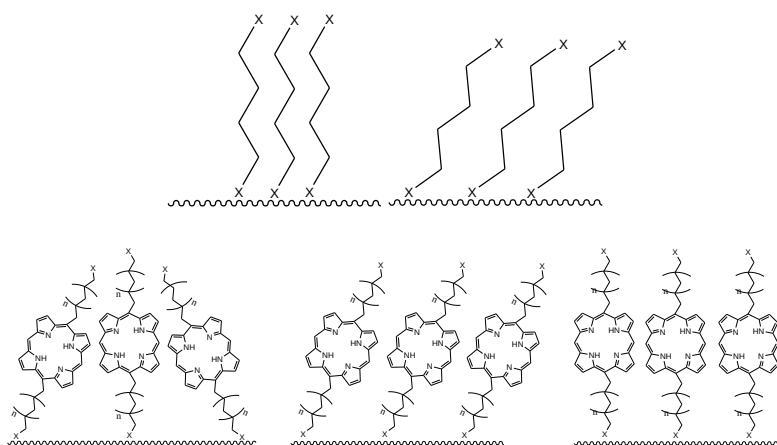


Figura 4. Esquema de la movilidad de las moléculas en una monocapa en análisis electroquímicos en disolución.

El comportamiento de una sola molécula aislada debería de ser similar al comportamiento de una monocapa en donde hay miles de moléculas unidas a un sustrato, por lo que el comportamiento sería que N moléculas transportarían N cantidad de corriente tal y como lo haría una molécula aislada⁴⁴. El problema resulta a la hora de fabricar las monocapas, ya que estas deben tener el mismo comportamiento y ser reproducibles, no obstante, éstas se ven afectadas por diversos factores, como el ambiente en el que se encuentren (en aire o en

disolución), efectos térmicos y arreglo del sustrato. Se ha demostrado que, a bajas temperaturas y voltajes, las moléculas en una monocapa, así como moléculas aisladas tienen una normalización en la conducción. Pero cuando el voltaje de corriente aumenta, el comportamiento de una molécula aislada tiene un incremento en su conductancia y se puede comparar a la conductancia de varias moléculas, pero para las moléculas en una monocapa la conductancia no aumenta de la misma manera, e incluso es menos eficiente⁴⁵.

El medio afecta fuertemente al TE ya que el simple hecho de cambiar de disolventes puede hacer que un estado redox se estabilice o que pueda presentar una reacción electroquímica si se encuentra oxígeno presente por ejemplo, además las moléculas vecinas en una monocapa son parte del medio, y éstas pueden afectar el TE por cuestiones térmicas, vibracionales o por su conformación espacial⁴⁶.

Dado que la brecha de los orbitales HOMO y LUMO es muy sensible a cambios en las vibraciones energéticas, estas alteraciones pueden provenir de cuestiones térmicas (energía potencial) o por el contacto con moléculas vecinas en una monocapa⁴⁵.

Una manera de tener un mejor control sobre el TE es haciendo que las moléculas sean rígidas o que la posición en la que se encuentren no tengan demasiada movilidad sobre el sustrato, en algunas ocasiones la formación de una monocapa no siempre limitará la movilidad de las moléculas, esto es que, aun en una monocapa es posible tener cierto grado de libertad de las moléculas permitiendo interacciones entre moléculas vecinas, lo que dará lugar a que puedan existir más de un solo camino para el transporte electrónico⁴⁷. Si se limita la ruta de transporte electrónico a un solo fenómeno (hopping o tunneling) se podrán estudiar mejor las propiedades de las moléculas y permitirá observar esa sinergia que se esperaría de una monocapa funcionando como muchos contactos unimoleculares.

La movilidad de las porfirinas se puede restringir haciendo que se adsorban sobre un sustrato (electrodo) de manera paralela a él (figura 5). Cuando la porfirina se encuentre adsorbida sobre el electrodo las interacciones que la mantengan unida podrían ser más débiles que si utilizáramos un grupo ancla para soportarla, pero esto nos llevaría a buscar una no linealidad en el transporte de carga, es decir, el electrón que se transfiera no tendrá que recorrer todo el anillo de la porfirina para llegar al otro extremo para que se dé el transporte. Al tener una configuración espacial restringida (interacciones débiles) solo podrá recorrer una ruta, aunque según modelos teóricos cuando el acoplamiento o unión entre la molécula y el electrodo es débil, se esperaría una TE por hopping⁴⁸ debido a que la escala de tiempo en la que se transfiere un electrón es relativamente más larga que la relajación térmica, por lo cual el proceso de transferencia se llevaría a cabo en varios pasos o etapas (saltos) sucesivas y cada etapa tendría su propia velocidad de transferencia. Si esto ocurre estaríamos limitando las rutas de transporte aislando solo una ruta posible, permitiéndonos estudiarla libremente.

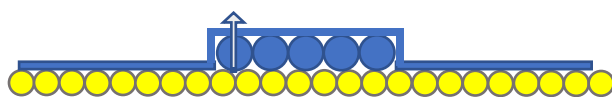


Figura 5. Esquema de inmovilización de una monocapa sobre un sustrato (electrodo), restringiendo su arreglo espacial.

Esa conformación espacial puede restringirse de varias maneras entre ellas usando sus propiedades electroquímicas o mecánicas, la primera se logra usando potenciales en donde la molécula adopte la configuración que deseemos⁴⁹ (control de potencial) la segunda puede ser a través de un recubrimiento utilizando una película muy delgada de algún polímero (nafion), o a través de interacciones débiles con un sustrato metálico que permita una conformación plana, esto obligaría a que las moléculas de una monocapa una vez ensamblada

no tengan movilidad y las moléculas vecinas no se afecten entre sí en los procesos de transferencia electrónica.

Estudios de conductancia unimolecular

Las uniones moleculares han motivado el interés científico por sus propiedades y aplicaciones prácticas, el concepto consiste en fabricar uniones entre las moléculas que permitan el fenómeno de transporte de carga, el cual no está completamente entendido, debido a los numerosos factores que pueden afectar esa transferencia de carga, como por ejemplo, el proceso de fabricación de las uniones entre las moléculas y los electrodos, la estabilidad del dispositivo, la geometría de contacto, la conformación de la molécula, el número exacto de moléculas que se estudian o examinan y las condiciones de medición⁵⁰. Para resolver las preguntas sobre cómo afectan estos factores es que se han diseñado diferentes métodos para entender el fenómeno de TE, dentro de los que destacan métodos litográficos, electrodeposición, creación de nanogaps controlados⁵¹, rompimiento de uniones mecánicamente controladas MCBJ (mechanically controlled break junctions)³⁹, microscopía de barrido por tunelamiento utilizando la técnica de rompimiento de uniones STM-BJ (Scanning Tunneling Microscopy)³⁹, microscopía de fuerza atómica ATM (Atomic Force Microscopy)⁵². Específicamente, el método STM-BJ otorgó una nueva herramienta de alta definición en el campo del análisis de superficies, el principio en el que se basa la técnica de STM es el tunelamiento electrónico. En principios básicos poniendo el ejemplo de un solo átomo en el vacío se puede llevar a cabo un efecto donde un electrón cercano al núcleo de un átomo se mueve a la órbita de un electrón de valencia y quedarse ahí, y a esto se le llama tunelización en el vacío, si en el mismo caso se aplica un potencial eléctrico el electrón puede

hacer el efecto túnel y atravesar la barrera de potencial que lo mantiene y dejar el átomo, siguiendo estos conceptos si dos átomos están lo suficientemente cerca uno del otro, en el momento en que se aplique un potencial eléctrico a uno de los átomos un electrón puede cruzar la barrera de potencial y tunelizar al otro átomo.

En el caso específico de los metales la barrera de potencial de los átomos en el interior está quencheada (fracturada) y los electrones se pueden mover libremente por las bandas de energía conocidas como bandas de conducción, pero en los átomos de la superficie no es así ya que el potencial inicia en el lado del vacío formando una barrera de tunelamiento

En 1974 Aviram y Ratner propusieron por primera vez la utilización de uniones unimoleculares en dispositivos^{34, 36, 53, 54}. Ellos predijeron de manera teórica que un dispositivo podría tener propiedades de diodo utilizando una unión molecular construida por un sistema donador π y un sistema aceptor π conectados a una parte aislante (metileno). Pero no fue sino hasta 1997 cuando Reed⁵⁵ y colaboradores tuvieron éxito en la fabricación de una unión unimolecular utilizando 1,4-benzenditiol (BDT) con la técnica de MCBJ usando una configuración metal-molécula-metal pudieron estudiar las propiedades de transferencia de carga, donde el metal era un alambre de Au el cual estaba inmerso en una disolución de THF y BDT, después de manera mecánica se estira el alambre de oro hasta su ruptura formando así dos electrodos de Au en los cuales las moléculas de DBT se enlazan formando una unión unimolecular, después el THF se evapora y mecánicamente se retiran la puntas para después volverlas a aproximar, monitoreando sus propiedades eléctricas (figura 6).

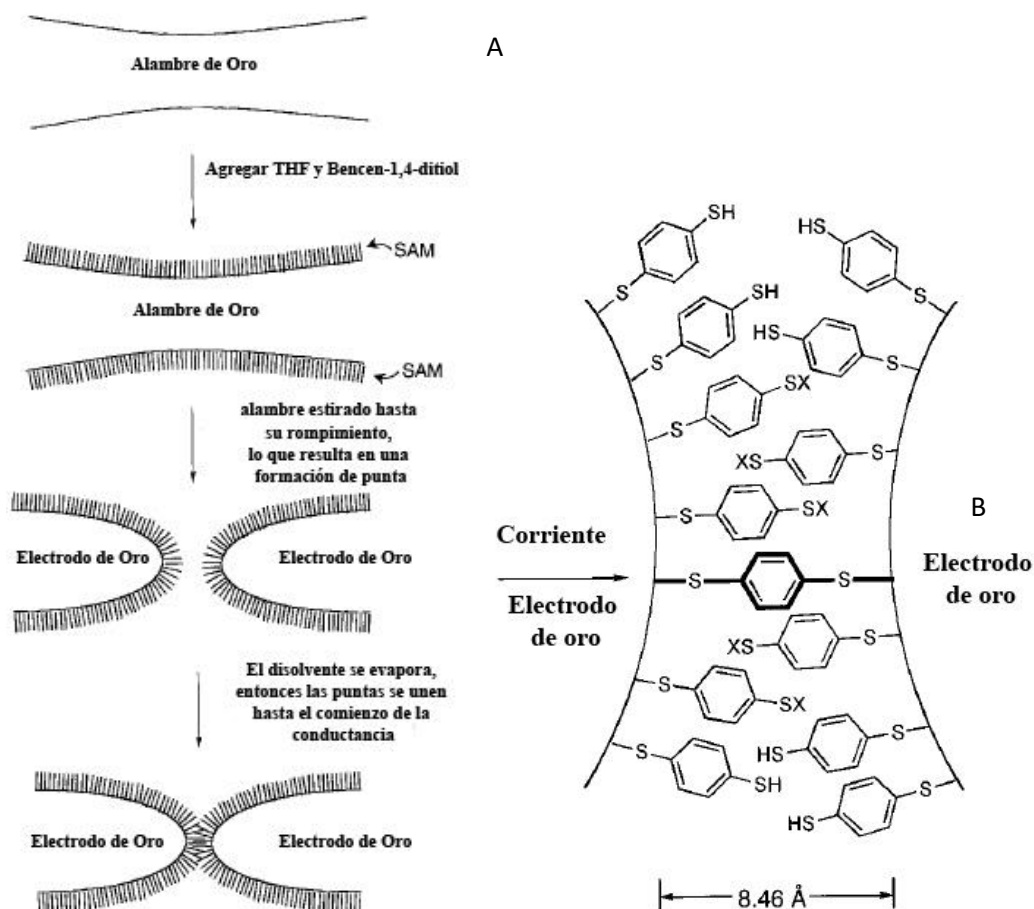


Figura 6. A) Esquema del proceso de MCBJ B) Esquema de la formación de la unión unimolecular de DBT

La creación de uniones unimoleculares fue un logro sustancial ya que estas uniones permiten tener mayor control sobre la molécula, y se pueden estudiar de manera localizada sus propiedades tanto físicas como químicas, ayudando así a diseñar moléculas que tengan ciertas propiedades específicas que faciliten la forma de controlar la geometría y también la longitud de la molécula.

Una de las técnicas que en la pasada década proporcionó mayores ventajas para estudiar las propiedades eléctricas en uniones unimoleculares con respecto a la técnica de MCBJ, fue la desarrollada por Xu y Tao⁵⁶ en el 2003 en la cual usaban un microscopio de barrido por tunelamiento (STM), esta técnica al día de hoy es la más utilizada para las mediciones de

conductancia. La técnica consiste en medir la conductancia de una sola molécula formando repetidas veces una unión molecular, en la cual la molécula puede estar en disolución o directamente ensamblada a un sustrato de Au que funciona como un electrodo, y una punta de Au (punta del STM) que funciona como otro electrodo (teniendo así el sistema metal-molécula-metal). La punta se aproxima al sustrato de manera que al tener contacto se forme la unión y después se retrae la punta rompiendo el contacto, este proceso se realiza repetidas veces (1000 o más repeticiones), con esta técnica se obtienen curvas de conductancia para cada unión formada, así como también de su rompimiento, el conjunto de curvas puede ser representado como histogramas y así se puede hacer un análisis estadístico de las propiedades de conductancia de la unión unimolecular.

Esta técnica nos permite identificar la conductancia de las moléculas ensambladas en los electrodos, ya que se ha demostrado que el comportamiento de la conductancia entre dos electrodos de Au, que en este caso uno de los electrodos es una punta de Au y el otro electrodo es un sustrato (cristal) de Au (contacto Au-Au) decrece de manera cuantizada en múltiplos del cuanto de conductancia G_0 ($= 2e^2/h$, e es la carga del electrón y h la constante de Plank) conforme la punta se va alejando del sustrato hasta que se rompe la unión Au-Au (figura 7).

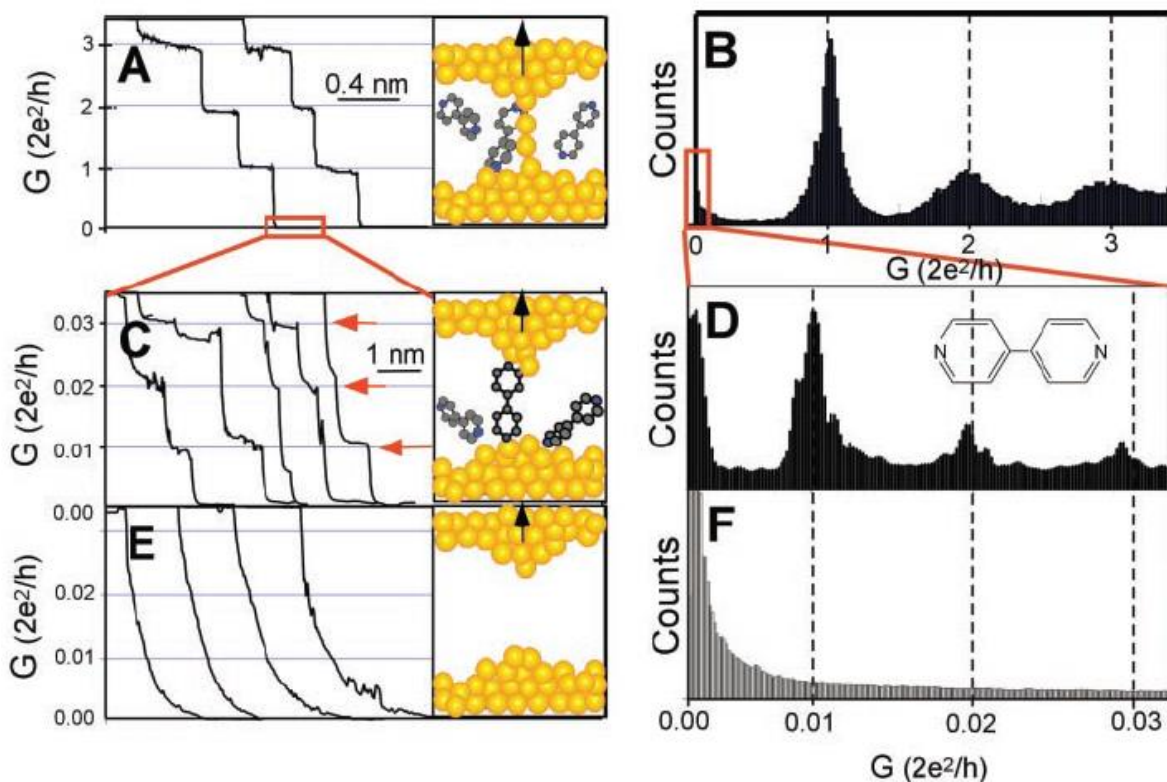


Figura 7. A) Conductancia Au-Au, B) histograma correspondiente de A construido de 1000 repeticiones, C) Conductancia de la unión Au-molécula-Au después de que se ha roto por completo la unión Au-Au, D) Histograma de C construido a partir de 1000 repeticiones y donde se muestran picos en 0.01, 0.02 y 0.03 G_0 los cuales se atribuyen al contacto de 1, 2 y 3 moléculas respectivamente, E y F) histograma en ausencia de moléculas, ningún contacto es observado.⁵⁷

En el sistema metal-molécula-metal pueden existir variaciones de la conductancia, esto debido a que el entorno así como las propiedades de la molécula pueden afectar al fenómeno de transporte de carga, la selección del metal que se utiliza para los electrodos así como su orientación son factores que afectan la transferencia de carga ya que la molécula puede o no ensamblarse de manera eficiente, es por ello que el metal más utilizado para realizar estas mediciones es Au ya que forma enlace covalentes con varios grupos químicos funcionales. En años recientes se han realizado experimentos con diferentes metales como Ag y Cu

usando moléculas que ya fueron estudiadas en sistemas de Au y los resultados muestran que hay una menor conductancia de la molécula cuando se ensambla en estos metales (figura 8).³⁵

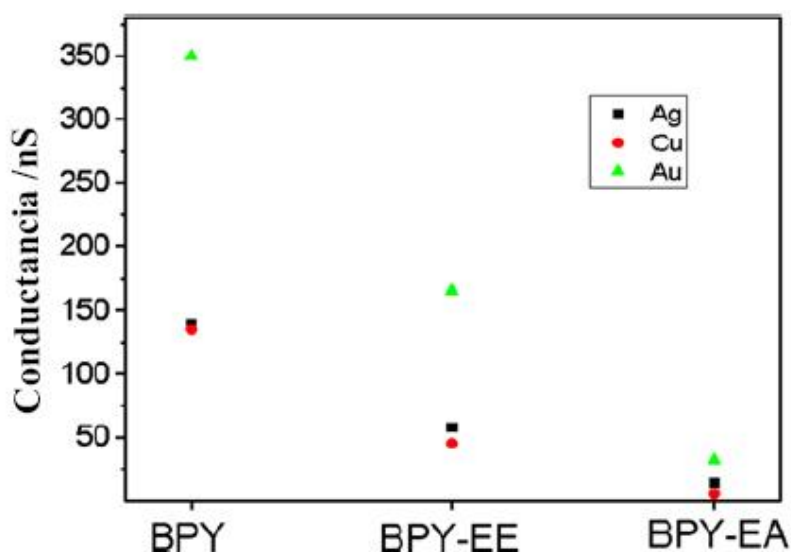


Figura 8. Gráfica de alta conductancia de uniones unimoleculares de 4,4'-bipiridina (BPY), 1,2-di(piridin-4-yl)eteno (BPY-EE), y 1,2-di(piridin-4-yl)etano (BPY-EA), en electrodos de Ag, Cu, Au.³⁵

Una vez establecido que el tipo de metal afecta la conductancia y que la mejor elección al día de hoy es el Au (pero que en un futuro esto puede cambiar), el otro factor a tomar en cuenta son los grupos funcionales que se usan para unirse al metal, a estos grupos se les conoce como grupos ancla y son los que permitirán la unión entre los electrodos actuando como puentes, el efecto del grupo ancla puede producir una alta o baja conductancia, ya que dependiendo de la naturaleza de este grupo se puede tener una mayor resistencia al transporte de carga afectando así la conductividad, esto se comprobó en un estudio realizado con diferentes grupos ancla pero teniendo en común un mismo núcleo o esqueleto.⁴² En el presente trabajo se estudiaron una serie de *meso* porfirinas en donde el núcleo de la porfirina se mantenía constante y solo se cambiaba las posiciones meso (posiciones 5, 10, 15, 20 en el anillo de la porfirina) por diferentes grupos ancla (figura 9).

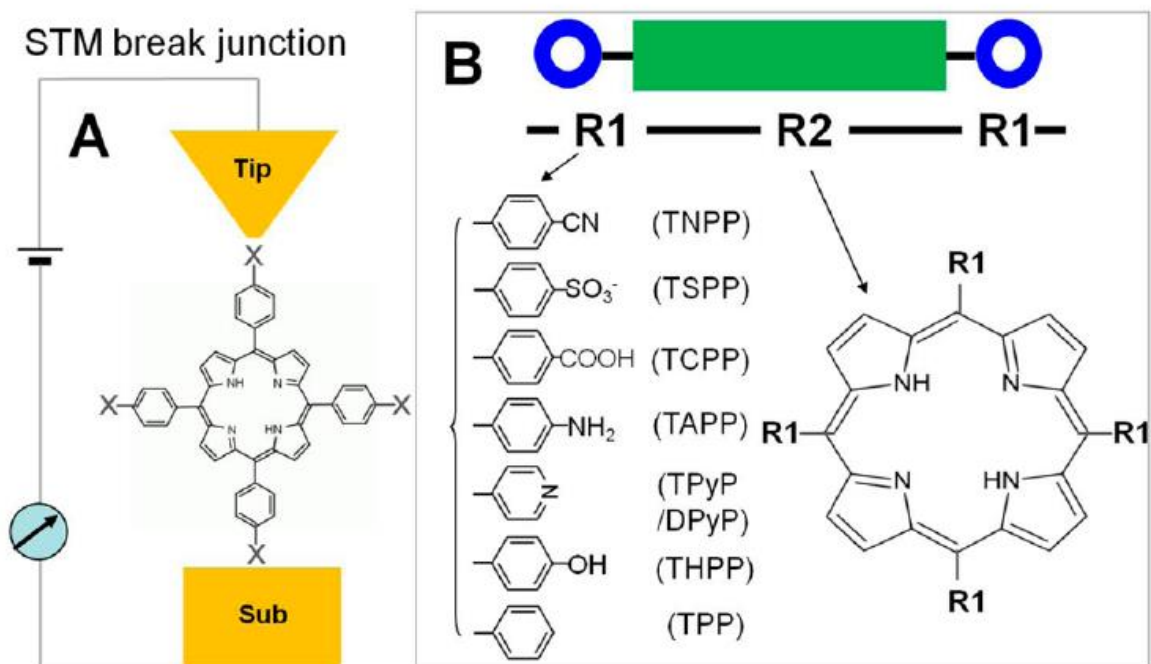


Figura 9. A) Esquema de una porfirina conectada a dos electrodos en un experimento de STM break junction, B) Ilustración de los diferentes grupos funcionales utilizados en el estudio.⁴²

Este experimento mostró que los valores de conductancia siguen la secuencia de DPyP > p-DPyP ≈ TPyP > TAPP > TSPP > TNPP > TCPP. El grupo piridil registró los mayores valores de conductancia para esta serie y esto tiene que ver con el hecho de que el átomo de N que se une a los electrodos está directamente conectado como parte del anillo aromático.

El transporte de carga entre los electrodos también puede ser mediado por los niveles de energía de una molécula o de un conjunto de ellas (capas o películas delegadas) las cuales pueden estar sujetas a un estímulo externo como la luz, campo magnético o un campo eléctrico.⁵⁸

El contacto del ensamble con los electrodos es un factor importante, como se ha visto anteriormente los grupos ancla afectan a este fenómeno, pero también la geometría y

orientación pueden afectar los mecanismos de transporte de carga, haciendo que la velocidad de transferencia se vea afectada, así como también la cantidad de corriente. Se ha demostrado que la distancia del puente entre los electrodos afecta al transporte de carga y esto es debido a que el proceso puede llevarse a cabo por dos rutas las cuales son tunelamiento (tunneling) o por salto (hopping) y dependerán de la longitud de la molécula o moléculas entre los dos electrodos³⁹.

El proceso más eficiente es el de tunelamiento, puesto que en este proceso el electrón pasa de un electrodo con un orbital ocupado a otro electrodo con un orbital vacío sin pérdida de energía lo cual se conoce como tunelamiento elástico.⁵⁰ Es por ello que las uniones moleculares en el sistema electrodo-molécula-electrodo han llevado a la creación de diferentes estrategias para el estudio de las moléculas, las cuales están relacionadas al tipo y fuerza de enlace de la molécula puente con los electrodos^{59,36}.

En años recientes se ha trabajado en uniones unimoleculares para estudiar los fenómenos de transporte de carga en una amplia variedad de moléculas, en particular se buscan uniones unimoleculares que puedan presentar estados redox que sean reversibles y que contengan dos o más estados de oxidación⁶⁰ de la molécula que servirá como puente entre dos electrodos metálicos para el sistema metal| molécula| metal, este modelo ha sido estudiado de manera teórica y experimental^{57, 61}, estos estudios han permitido entender las propiedades del transporte de carga mostrando que puede existir una ruta no lineal en el sistema de uniones antes descrito, y que se puede obtener un mecanismo de control ofrecido por la correlación que existe entre los estados de carga y las propiedades conductoras de la molécula a estudiar⁶².

De acuerdo a lo que Nitzan et al.⁴⁸ establecen en sus estudios teóricos, la habilidad de una unión molecular para cambiar de estado redox implica que ésta vaya de la mano con la capacidad de la molécula para localizar un electrón durante el proceso de transferencia, y esto dependerá de ciertos factores, como una alineación en las energías de Fermi de los electrodos y los niveles de energía de los orbitales HOMO y LUMO de la molécula, además de la interacción entre la molécula y sus ambientes térmicos, ya que a diferentes temperaturas los niveles de energía pueden cambiar.

Una de las cosas que juega un factor importante en los experimentos electroquímicos es el disolvente, ya que puede ayudar a asistir la localización del electrón, además de que puede ayudar a proveer un buen ambiente para estudios de electroquímica de gating⁶¹ (electrochemical gating es cuando un sistema tiene 2 contactos y entonces su conductividad eléctrica puede ser medida *in situ* como una función de la densidad de portadores de carga que varía por el potencial electroquímico, de modo que, el disolvente que se usa puede hacer que el potencial viaje más rápido o más lento dependiendo de la resistencia que oponga⁶³).

Las propiedades redox de una unión molecular se deriva de dos factores que aparecen simultáneamente. Primero y el más importante es la existencia de procesos secuenciales de transporte electrónico que hagan que la molécula cambie entre dos o más estados de carga. Esto requiere que un orbital relevante como el HOMO o el LUMO estén o puedan ser localizados cerca de un grupo redox molecular y que la localización del electrón esté estabilizada por un adecuado rearreglo y polarización del ambiente nuclear.

Los efectos dominantes de las termalizaciones y procesos de localización marcan la transición de un efecto de tunelamiento o de salto (tunneling y hopping respectivamente)^{61,}

^{64, 65}.

Las uniones moleculares redox, es decir, las uniones cuya operación involucra transiciones reversibles entre dos o más estados de oxidación del puente molecular⁴⁸, envuelven al menos dos canales de transmisión, uno de los canales cuya eficiencia se deriva de un orbital deslocalizado que está muy bien acoplado a los dos electrodos y un segundo canal que está asociado con un orbital localizado, que se encuentra débilmente conectado a dos electrodos por lo cual se puede obtener (a) una captura de electrones transitoria que puede reforzarse por sí misma por relajaciones nucleares subsecuentes y (b) una trampa de electrones⁶⁵.

De modo que cuando la molécula se acopla débilmente al electrodo, existe una escala de tiempo para la transferencia electrónica, la cual es relativamente más larga que para la relajación térmica. El transporte electrónico mediante la unión molecular toma lugar a través de sucesivos procesos de salto (hopping), donde cada salto está asociado con una velocidad obtenida dentro del sistema de la teoría de Marcus de TE.

La física de la TE entre un electrodo metálico y una molécula es diferente a la de dos centros moleculares en dos aspectos, primero la reorganización del disolvente es afectada por las transiciones redox solamente en la molécula (la carga del metal no afecta al disolvente dado que esta carga es rápidamente deslocalizada). Segundo, los balances de energía incluyen la energía de la transferencia del electrón hacia o desde el nivel de Fermi (nivel de Fermi es el nivel de energía donde se encuentran los electrones en un metal) y depende de la alineación de los niveles de energía molecular con respecto a la primera energía de Fermi y al potencial de voltaje en la unión⁴⁸.

Con el objetivo de comprender reacciones químicas con resolución espacial y temporal^{66, 67}, varios grupos a nivel internacional se han dado a la tarea de investigar las propiedades de transporte de carga a través de uniones moleculares. También se han propuesto construir

estructuras supramoleculares para controlar las trayectorias de transporte de carga y controlar el autoensamblado molecular en interfaces cargadas. Este conocimiento en la reactividad, dinámica y estructura es aplicado para modificar las propiedades interfaciales y controlar procesos en interfaces sólido/líquido con potenciales aplicaciones. La meta ha sido avanzar el conocimiento actual de la ciencia interfacial y el desarrollo de habilidades técnicas para abordar la transferencia electrónica y la química a nivel unimolecular con el fin de mejorar los procesos involucrados en las diferentes aplicaciones (transductores, sensores, inhibidores de corrosión, diodos, separadores de carga, fotosíntesis artificial, celdas solares y de combustible). A este respecto, durante la búsqueda de nuevo conocimiento los investigadores se han enfrentado a una serie de problemas técnicos; fabricación de electrodos de tamaño nanométrico, acoplamiento de una sola molécula a electrodos metálicos, observación real de los sistemas a resolución molecular e incluso atómica y la falta de instrumentación altamente sensible que permita medir y estudiar las propiedades eléctricas, ópticas, magnéticas, estructurales y catalíticas a nivel unimolecular.

Después de varias investigaciones de transporte electrónico unimolecular es claro que éste depende fuertemente de la *estructura molecular* y *posiblemente* de su *orientación*^{68, 69}. En la actualidad se ha logrado investigar con mucha precisión las propiedades eléctricas de una gran cantidad de moléculas. Algunos de los fascinantes frutos que han arrojado las investigaciones son; dependencia de las propiedades eléctricas con la estructura molecular, la naturaleza del grupo ancla, posición, patrón de conjugación y ángulo de torsión. Sin embargo, aún hay muchos aspectos a investigar para futuras aplicaciones. Entre ellos se encuentra el transporte electrónico a través de sistemas conjugados o con apilamientos del tipo π ^{70, 71}, los cuales son altamente conductores debido a la deslocalización electrónica y que

son interesantes en aplicaciones fotovoltaicas^{72, 73}, alambres biológicos de ADN⁷⁴, complejos bioactivos redox⁷⁵ y multicapas de grafeno⁷⁶ en electrónica molecular. Recientemente, se descubrió⁷⁷ y se encontró que la velocidad de transporte de carga es más rápida en moléculas con alto acoplamiento π entre las moléculas a través del espacio. También se ha determinado que la trayectoria del transporte electrónico en dos porfirinas estructuralmente similares⁴³, no sigue el camino más corto entre los grupos vecinos, sino el óptimo, aunque sea el más largo entre los grupos ancla. Los experimentos a nivel unimolecular también han permitido distinguir entre dos isómeros estructurales, lo cual es importante en discriminación molecular y la química y síntesis de porfirinas. Del mismo modo, se ha estudiado el efecto del grupo ancla en la conductancia a nivel unimolecular en porfirinas⁴². Los resultados revelaron que los valores de conductancia siguen la secuencia piridil>amina>sulfonato>nitrilo>ácido carboxílico lo cual está en acuerdo con cálculos teóricos. Esto representa información útil para dispositivos basados en moléculas y el diseño y funcionalidad de porfirinas. En otro trabajo⁷⁸, se determinaron las resistencias moleculares de porfirinato de zinc (II) enlazadas por etinos en la posición *meso* conectados a dos electrodos de oro empleando la técnica de rompimiento de uniones STM. Se mostró que estos compuestos manifiestan una conductancia molecular dual y una dependencia cuasi-ohmica de la resistencia a través de uniones unimoleculares de porfirina con grupos ancla tiol. Varias configuraciones han sido estudiadas en cuanto a sistemas porfirínicos se refiere. No obstante, el transporte electrónico de moléculas de porfirina que han sido ensambladas con el anillo principal orientado hacia el sustrato de oro aún no ha sido explorado. Según los estudios tanto teóricos⁶⁸ como experimentales^{69, 77} realizados con anterioridad, el transporte electrónico puede ser más eficiente y rápido a través de moléculas autoensambladas de modo paralelo a los contactos metálicos. Adicionalmente, la tecnología basada en sistemas a nanoescala demanda por una

metodología de preparación simplificada y fácilmente controlable, lo que podría lograrse a través del autoensamblado de bloques químicos de construcción a nanoescala. Se ha demostrado que el acoplamiento⁶⁹ a través de deslocalización π es tan fuerte que no se tiene la necesidad de formar enlaces covalentes a través de grupos ancla, con la ventaja de un ensamblado fácil del sistema y propiedades adicionales como quiralidad molecular⁷⁹.

Los estudios experimentales de alambres moleculares en donde la molécula está ensamblada de modo paralelo al sustrato son muy escasos^{69, 80}, pero se han hecho esfuerzos teóricos para estudiar el efecto del acoplamiento del orbital π en las propiedades electrónicas y eléctricas de sistemas π . En un esfuerzo por simular un dispositivo más realista, la conductancia de una cadena de benceno con apilamientos π , entre dos contactos de oro ha sido estudiada por teoría del funcional de la densidad y función de Green⁶⁸. Durante este proyecto buscaremos evidencias que sugieran que existe movilidad de los portadores de carga a lo largo de la dirección perpendicular a las moléculas orientadas de modo paralelo al sustrato. La configuración permitirá investigaciones que conduzcan a una correlación directa entre la conductividad máxima y el ensamble molecular óptimo.

JUSTIFICACIÓN

Las propiedades de transferencia electrónica de las porfirinas soportadas de modo paralelo a un sustrato sólido han sido poco estudiadas a nivel unimolecular. La modulación de las posiciones meso del anillo porfirínico utilizando sustituyentes que permitan la funcionalización para crear sistemas de autoensamble proporcionan la opción de modificar la arquitectura de sistemas supramoleculares, así como de sus propiedades electrónicas. Debido a las amplias aplicaciones de las porfirinas y a sus propiedades únicas, en este trabajo se propone diseñar, sintetizar y caracterizar las propiedades de transferencia electrónica de sistemas porfirínicos autoensamblados sobre superficies sólidas (electrodos metálicos).

OBJETIVOS

Objetivo general

Diseñar, sintetizar y funcionalizar porfirinas con diferentes sustituyentes en las posiciones meso del anillo porfirínico, que permitan crear fácilmente autoensambles moleculares en disolución, utilizando puentes metálicos e interacciones de tipo ácido-base de los grupos funcionales de las posiciones meso de las porfirinas, que permitan formar estructuras planas bidimensionales sobre un sustrato metálico, con el fin de explorar las propiedades fundamentales involucradas en la aplicación de sistemas de transporte electrónico.

Específicamente se estudiará el transporte electrónico a través de los ensambles bidimensionales y alambres unimoleculares en una configuración **sustrato de Au|Porfirina|punta de Au**, en donde la porfirina estará orientada de modo paralelo al sustrato, configuración que aún no ha sido explorada a nivel experimental.

Objetivos específicos

- Sintetizar y caracterizar espectroscópicamente porfirinas y metaloporfirinas que contengan grupos funcionales de carácter ácido (COOH) y básico (N) en las posiciones *meso* para la formación de estructuras de autoensamble por medio de puentes metálicos o de interacciones débiles.
- Explorar las propiedades de las porfirinas autoensambladas a través de un puente metálico y por medio de interacciones electrostáticas en las posiciones *meso* empleando espectrofotometría.

- Estudiar las propiedades de las porfirinas sintetizadas y de los ensambles moleculares con diferente grupo funcional en las posiciones *meso* empleando voltamperometría cíclica.
- Investigar el arreglo bidimensional y estructural de las porfirinas autoensambladas en posición paralela a un sustrato metálico (Au) por microscopía de fuerza atómica (AFM).
- Estudiar la conductancia a nivel unimolecular y la influencia del grupo *meso* en las propiedades eléctricas de las porfirinas orientadas de modo paralelo al sustrato por medio de la técnica STM-BJ (Scanning Tunelling Microscopy Break Junction).

METODOLOGÍA

Síntesis de Porfirinas

Síntesis de meso-tetrakis piridin porfirina (TPyP), meso-tetrakis (4-carboxifenil) porfirina (TCPP) y meso-tetrakis (4-dimetilaminofenil) porfirina (TDAP).

Estas porfirinas fueron sintetizadas por el método de Adler-Longo⁸¹ mezclando pirrol con 4-piridin carboxaldehído, ácido 4-formil benzoico, y 4 dimetilamin benzaldehído respectivamente en ácido propiónico en condiciones de reflujo. TPyP fue purificada por cromatografía en columna con cloroformo, TCPP fue purificada por cromatografía con cloroformo y metanol, TDAP fue lavada con etanol frío y luego purificada por cromatografía en columna utilizando alúmina y cloroformo. Rendimientos del 10-20%.

Meso-tetrakis (4-carboxifenil) porfirina (TCPP: UV-Vis (Et-OH/nm) λ_{max} (S) 415 ϵ = 136664, (Q) 520, 550, 595, 645; Fluorescencia (Et-OH/nm) $\lambda_{\text{emisión}}$ 650 , 715; IR-FT (KBr/cm⁻¹) 3433 t (N-H), 1692 t (C=O acid.); FAB⁺ -MS (m/z) M⁺ 790 (calculado para TCPP 790.21), ácido

benzoico $pK_a = 4.02$; ^1H RMN (500 MHz, $CDCl_3$) δ_H 8.44 (8H, s, β -H), 8.32 (8H, d, Ar-*meta*-H), 8.44 (8H, d, Ar-*orto*-H), -2.85 (2H, s, N H)

Meso-tetrakis (4-dimetilaminofenil) porfirina (TDAP): UV-Vis (Et-OH/nm) λ_{max} (S) 435 $\epsilon = 21642$, (Q) 530, 575, 660; Fluorescencia (Et-OH/nm) $\lambda_{emisión}$ 679; IR-FT(KBr/ cm^{-1}) 3406 t (N-H), 2974 t (C-H), 1558 t (C=N); FAB⁺-MS (m/z) M^+ 787 (calculado. para TDAP 787.01), N,N-dimetilanilina $pK_a = 5.07$.

Meso-tetrakis piridin porfirina (TPyP); UV-Vis (Et-OH/nm) λ_{max} (S) 415, $\epsilon = 73551 = 2.24 \times 10^{-5}$ (Q) 515, 550, 590, 650;; Fluorescencia (Et-OH/nm) $\lambda_{emisión}$ (no presente); IR-TF (KBr/ cm^{-1}) 3414 t (N-H), 1591 t (C=N ar); FAB⁺-MS (m/z) M^+ 619 (calculado para TPyP 619.23), piridina $pK_a = 5.16$; ^1H RMN (500 MHz, $CDCl_3$) δ_H 8.88 (8H, s, β -H), 9.07 (8H, d, Ar-*meta*-H), 8.17 (8H, d, Ar-*orto*-H), -2.93 (2H, s, N H)

Síntesis de meso-tetrakis piridin porfirina Zn(II) (TPyP-Zn)

82

Se pone en agitación una mezcla de 1mmol de TPyP en 10 mL de ácido propiónico en un matraz de bola durante 5 min, después se agrega 1 mmol de acetato de zinc y se pone a reflujo durante 1 h, se deja enfriar el matraz a temperatura ambiente y se filtra, se obtiene un polvo de color morado opaco, el sólido se lava con cloroformo en repetidas ocasiones para eliminar rastros del ácido propiónico y se obtiene un rendimiento del 80%.

Síntesis del compuesto trans DMSOPdCl⁸³

Se mezcla 1 mmol de $PdCl_2$ en 2 mL de DMSO y se deja en agitación durante una hora, se filtra con vacío y se obtiene un polvo de color amarillo con un rendimiento del 90%.

Síntesis del compuesto TPyP-Zn-PdCl⁸³

En 30 mL de cloroformo se añade 1 mmol de TPyP-Zn y DMSOPdCl y se pone a reflujo con agitación durante 4 h. Después se filtra en caliente y se obtiene un polvo color morado claro; *Soret* 430 nm, bandas *Q* 562, 601 nm.

Síntesis del compuesto meso-tetrakis (4-carboxifenil) porfirina Zn(II) (TCPP-Zn)⁸²

Se coloca en un matraz de bola 1 mmol de TCPP en una disolución de metanol al 1% de H₂SO₄, se deja en agitación y reflujo durante 1 h, después se deja enfriar a temperatura ambiente, posteriormente se filtra la mezcla de reacción y se obtiene un polvo rojo claro.

Una vez que se han protegido los grupos funcionales del ácido carboxílico convirtiéndolos en éster se coloca 1 mmol del compuesto esterificado y se disuelve en 30 mL de cloroformo y se deja en agitación por 5 min, se agrega 1 mmol de acetato de zinc y se pone a reflujo durante 2 hrs, después se deja enfriar a temperatura ambiente y se filtra con vacío, el producto resultante es un polvo de color rosado con un rendimiento del 90%.

Ya que el compuesto está metalado se desprotege el ácido carboxílico usando una mezcla de H₂O al 1% de HCl, el cual se deja en agitación durante 1 hora y se filtra después con vacío.

Síntesis del compuesto TCPP-Zn-PdCl₂⁸³

En 30 mL de cloroformo se añade 1 mmol de TCPP-Zn y DMSOPdCl y se pone a reflujo con agitación durante 4 h. Después se filtra en caliente y se obtiene un polvo color rosa claro; *Soret* 425 nm, bandas *Q* 522, 559, 599 nm.

Análisis espectrofotométrico por UV-Vis

Los análisis por UV-Vis se llevan a cabo en una celda de cuarzo de 1 cm de paso óptico, usando un espectrofotómetro UV-Vis Carey 50, velocidad de barrido rápido (sensibilidad

1nm), las celdas se sumergieron previamente en una disolución piraña $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ (3:1) (*¡Precaución!, esta mezcla es altamente reactiva*) y después fueron lavadas con agua destilada en repetidas ocasiones, antes de cada medición las celdas se lavaron con acetona y después con CHCl_3 y fueron secadas con aire.

Análisis de TPyP-Zn, TPyP-PdCl₂, TCPP-Zn y TPP-Zn-PdCl₂ con imidazol y piridina.

Los análisis se realizaron en una disolución de etanol/piridina y etanol/imidazol a diferentes concentraciones.

Análisis electroquímico

Los análisis de voltamperometría cíclica (VC) y diferencial de pulsos (VDP) fueron realizados en un potenciostato-galvanostato EpsilonEC, usando un alambre de Pt y Ag como electrodo de referencia y contra electrodo respectivamente, y un electrodo de carbón vítreo y de Au(111) como electrodo de trabajo para los diferentes análisis. El material de vidrio y el electrodo de Au(111) empleados fueron previamente limpiados con disolución piraña y después lavados exhaustivamente con agua ultra pura ($>18.5 \text{ M } \Omega\text{cm}$).

Los alambres de Ag y Pt fueron pulidos y lavados con agua desionizada varias veces y después se les realizó un baño sónico con acetona, posteriormente el alambre de Pt se trató térmicamente para eliminar residuos orgánicos.

El electrodo de Au(111) fue alineado a la flama con gas butano hasta adquirir un color rojo brillante por 10 minutos y enfriado con agua ultra pura ($>18.5 \text{ M } \Omega\text{cm}$).

Análisis de TCPP-TDAP por AFM

El análisis estructural se realizó mediante microscopía de fuerza atómica (AFM), empleando un microscopio Nanosurf Naio-AFM provisto de puntas de carburo de silicio y las mediciones se realizaron en modo de contacto (contact mode). Los cristales individuales Au(111) utilizados fueron cilindros masivos de 2 mm de altura y 10 mm de diámetro con un ángulo de corte nominal de 0.1 ° de Mateck (Alemania). Antes de cada experimento, la superficie de Au(111) se limpió con disolución piraña y se alineó a la flama en una llama de gas butano hasta alcanzar una coloración rojo brillante durante 10 minutos. La capa de la estructura supramolecular se preparó sumergiendo el cristal de Au(111) en una disolución etanólica TDAP-TCPP 0.1 mM durante 20 segundos. El cristal de oro con la superficie modificada fue retirado de la disolución de ensamble y posteriormente se enjuagó repetidas veces con etanol y se transfirió inmediatamente al plato de soporte del equipo AFM.

Análisis computacional

Todos los cálculos fueron realizados usando Gaussian 09 y las estructuras fueron visualizadas por el programa Chemcraft 1.6. Todas las estructuras fueron optimizadas empleando la teoría del funcional de la densidad (DFT) en el nivel PBE1PBE/cc-pVDZ con el modelo SDM para describir el efecto del disolvente. El disolvente considerado para este análisis fue etanol. Todas las estructuras mínimas se validaron mediante cálculos de frecuencia posteriores al mismo nivel de teoría. Las estructuras mínimas tienen un conjunto de segundas derivadas positivas. El análisis espectroscópico UV-Vis se realizó utilizando la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT) con CAM-B3LYP / cc-pVDZ (SCRF = (SMD, disolvente = etanol) de las geometrías optimizadas (PBE1PBE / cc-pVDZ).

Análisis por STM de TPyP sobre Au (111)

Para el experimento se utilizó una punta de W cortada electroquímicamente con una disolución de NaOH 1 M utilizando un anillo de platino como electrodo a un voltaje de 0.4V, después la punta de W fue cubierta con polietileno.

El cristal de Au (111) así como la celda y anillo de teflón empleados fueron previamente limpiados con disolución piraña y después lavados exhaustivamente con agua ultra pura ($>18.5 \text{ M } \Omega\text{cm}$).

El cristal de Au (111) fue alineado térmicamente usando una flama de H_2 y enfriado en agua ultra pura rica en H_2 .

La celda y el aro de teflón se ensamblaron junto con el cristal de Au (111) sobre el plato de STM y se adicionó H_2SO_4 0.1mM como electrolito de fondo hasta cubrir la celda, como electrodo y contra electrodo se utilizaron dos alambres de Pt.

El plato con la celda y el electrodo de Au se montan en la cabeza del STM y antes de hacer la conexión eléctrica se retira con cuidado de no tocar el electrodo de trabajo la disolución de H_2SO_4 con una pipeta Pasteur previamente limpiada con disolución piraña y lavada con agua ultra pura ($>18.5 \text{ M } \Omega\text{cm}$), una vez retirada la disolución se conecta eléctricamente el plato de STM a la cabeza del microscopio, se adiciona nuevamente H_2SO_4 0.1 M por el lado del electrodo de referencia hasta cubrir la celda (este procedimiento se realiza para tener un ambiente de potencial controlado) , después se retira una mínima porción de la disolución que se encuentra en la celda y se agrega una gota de TPyP y 0.2mM en una disolución de 0.1 M de H_2SO_4 , el mismo procedimiento se realiza para la molécula de Porfina.

Las condiciones electroquímicas fueron las siguientes, potencial de la punta $-0.500 \text{ V}_{\text{Pt}}$, potencial de la muestra $-0.550 \text{ V}_{\text{Pt}}$, potencial de voltaje $-0.100 \text{ V}_{\text{Pt}}$.

Análisis de Conductancia de la molécula de Porfina y TPyP utilizando la técnica STM break junctions

El procedimiento de montaje de la celda y modificación del electrodo es el que se describió anteriormente para los análisis de STM de la molécula de Porfina.

En el análisis de conductancia se sustituyó la punta de W por una punta de Au cortada mecánicamente la cual fue cubierta con polietileno.

Las condiciones del análisis de conductancia para la molécula de Porfina fueron las siguientes; Potencial de la punta de Au $-400\text{ mV}_{\text{Pt}}$, potencial de la muestra $-300\text{ mV}_{\text{Pt}}$, potencial de polarización $100\text{ mV}_{\text{Pt}}$, barrido de 1.5 a 3.0 nm, dirección ascendente, duración 0.5 s, curvas obtenidas 3099.

Las condiciones del análisis de conductancia para la TPyP fueron las siguientes; Potencial de la punta de Au $-500\text{ mV}_{\text{Pt}}$, potencial de la muestra $-600\text{ mV}_{\text{Pt}}$, potencial de polarización $100\text{ mV}_{\text{Pt}}$, barrido de 1.5 a 3.0 nm, dirección ascendente, duración 0.5 s, curvas obtenidas 3098.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis por espectroscopia de UV-Vis

Se construyó el primer ensamble de tipo porfirina-metal-porfirina basado en las interacciones tipo covalente-coordinado, el paladio se utiliza como sistema de pruebas debido a que en la literatura este tipo de sitios metálicos pueden funcionar como sistemas catalizadores o en aplicaciones en el área biológica. Se utiliza zinc como centro metálico en la porfirina para forzar a la estructura a una conformación más rígida y así evitar distorsiones no controladas cuando se adicione el paladio, además de evitar que el paladio pueda coordinarse al centro

de la porfirina. Se realizó un análisis por UV-Vis para estudiar los cambios en las bandas *Soret* y *Q* de los compuestos derivados de la TPyP, con Zn y con el puente de Pd (figura 10). En la figura 10 se puede observar el desplazamiento hacia longitudes de onda más largas de la banda *Soret* conforme se va modificando la porfirina, así como también la disminución de cuatro bandas *Q* (TPyP) a dos bandas *Q* (TPyP-Zn y TPyP-Zn-PdCl₂). Estos cambios proporcionan información acerca de la modificación del entorno electrónico y de la configuración estructural del ensamble, el desplazamiento de la banda *Soret* es indicativo de un cambio en el ambiente electrónico π conjugado al coordinarse los grupos meso con Pd.³⁰

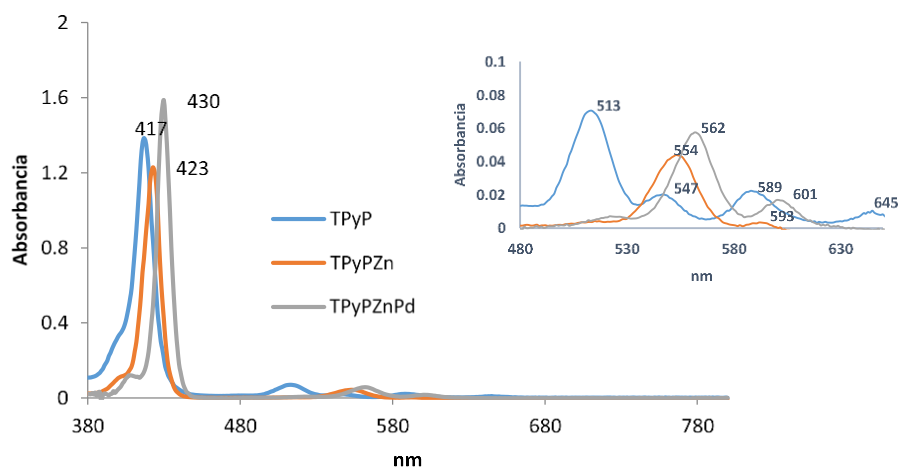


Figura 10. Espectros de UV-Vis de TPyP, TPyP-Zn y TPyP-Zn-PdCl₂ realizados en cloroformo.

Una vez obtenidos los espectros de UV-Vis de las porfirinas y sus derivados se procedió a realizar un experimento adicionando imidazol y piridina para estudiar la modificación de la geometría y del ambiente electrónico del ensamble mediante una posible coordinación en el

Pd que haría que la estructura se modificara o incluso perdiera estabilidad, viéndose reflejado los cambios en las propiedades ópticas del compuesto.

Los análisis se realizaron en una disolución de etanol/piridina 0.0124 M y 1.47×10^{-4} M, y también en etanol/imidazol a concentraciones de 0.0124 M y 2.43×10^{-4} M, como se muestra en la figura 11

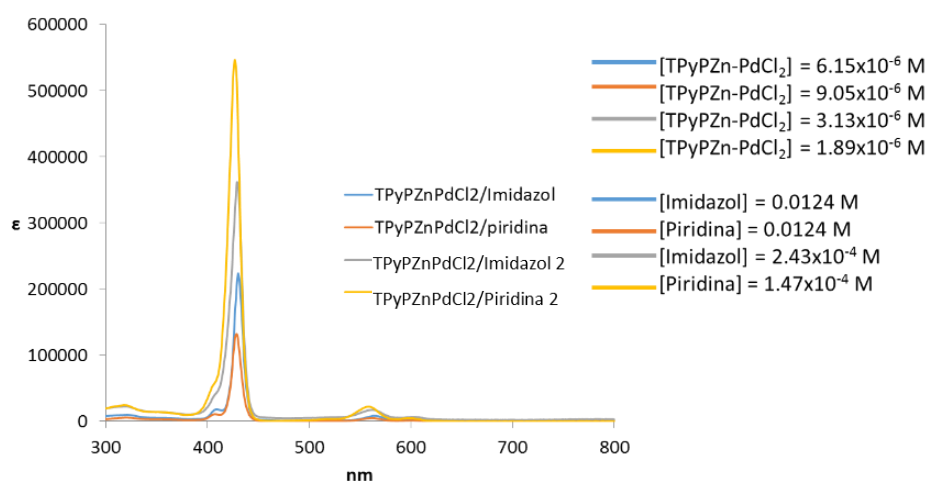


Figura 11. Espectros de UV-Vis de TPyP-Zn-PdCl₂ en presencia de imidazol y piridina a diferentes concentraciones.

La banda Soret se desplaza cuando la piridina o imidazol se encuentra presente en la disolución. En el primer caso la banda Soret disminuye bastante su absorbancia cuando la concentración de piridina es mayor, en el segundo caso la absorbancia también decrece, pero en menor medida cuando se utiliza una concentración mayor de imidazol.

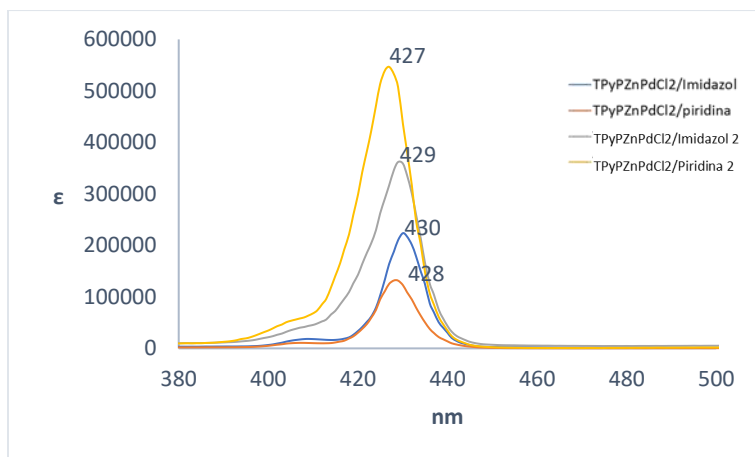


Figura 12. expansión de los espectros de UV-Vis que muestra las bandas Soret de TPyP-Zn-PdCl₂ donde se observa la disminución de la absorbancia y un desplazamiento de la longitud de onda en presencia de Imidazol y piridina.

El mismo comportamiento se observa para las bandas Q como se puede apreciar en la figura 13.

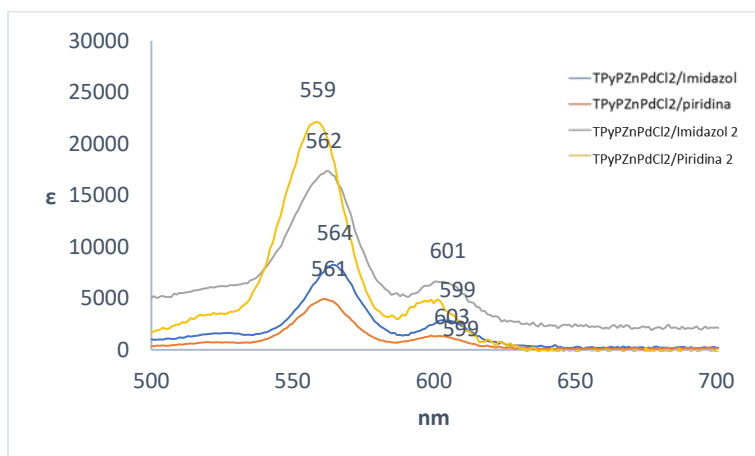


Figura 13. Expansión de los espectros de UV-Vis que muestra las bandas Q de TPyP-Zn-PdCl₂ en presencia de Imidazol y piridina.

Es posible que la piridina y el imidazol también se pudieran coordinar sobre el ion Zn que se encuentra en el centro de la porfirina, por lo que se realizó el mismo estudio ala TPyP-Zn. La figura 14 muestra el comportamiento de la TPyP-Zn con piridina e imidazol

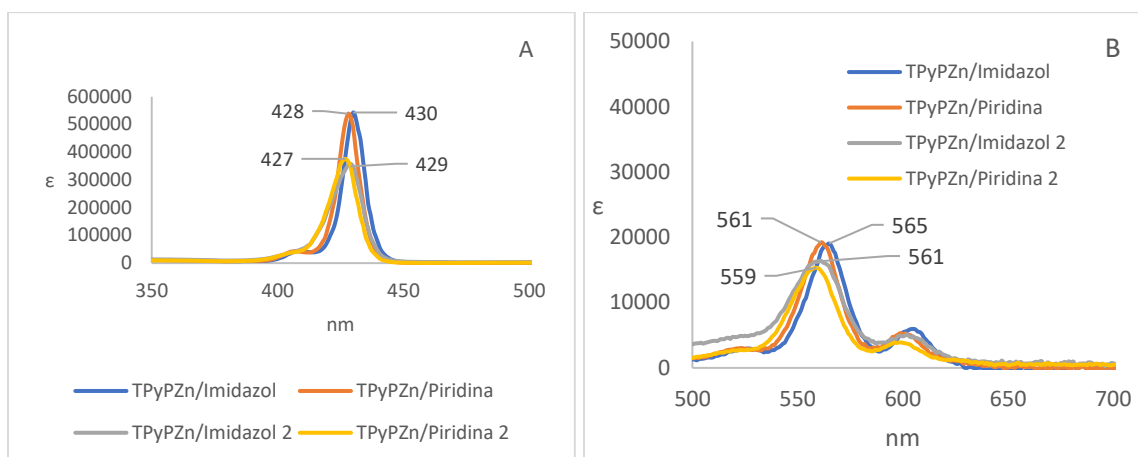


Figura 14. Espectro de UV-vis de TPyP-Zn en presencia de imidazol y de piridina a diferentes concentraciones, A) bandas Soret, B) bandas Q.

Como se puede observar en la figura 14A la banda Soret se desplaza de su longitud de onda original (423 nm) a longitudes de onda mayores en la presencia de imidazol y piridina, para el caso del imidazol observamos el mayor desplazamiento 430 nm (7 nm más de la longitud de onda original) cuando se encuentra a mayores concentraciones y a 429 nm cuando la concentración es menor, el mismo efecto se puede ver para las bandas Q originales (554 y 593 nm) que se desplazan a mayores longitudes de onda 565 y 561 nm en la figura 14B.

Analizando estos espectros podemos notar una similitud cuando se agregan el imidazol y la piridina en ambos casos (TPyP-Zn y TPyP-Zn-PdCl₂), cuando se adiciona imidazol a la TPyP-Zn y TPyP-Zn-PdCl₂ la banda Soret se desplaza a menores energías (corrimiento al rojo) y en el caso de la adición de la piridina el desplazamiento también es a menores energías

de la banda Soret aunque es menor, este tipo de comportamiento puede ser utilizado como sensores en sistemas que contengan grupos imidazol o piridina como un plus a las propiedades que se están estudiando en este trabajo.

Para extender más este estudio y ver los alcances que pueden tener este tipo de ensambles se procedió a realizar el mismo procedimiento de análisis utilizando imidazol y piridina como sustrato en presencia de TCPP-Zn y TCPP-Zn-PdCl₂, en la figura 15 se muestran los espectros de UV-Vis de las especies TCPP, TCPP-Zn y TCPP-Zn-PdCl₂

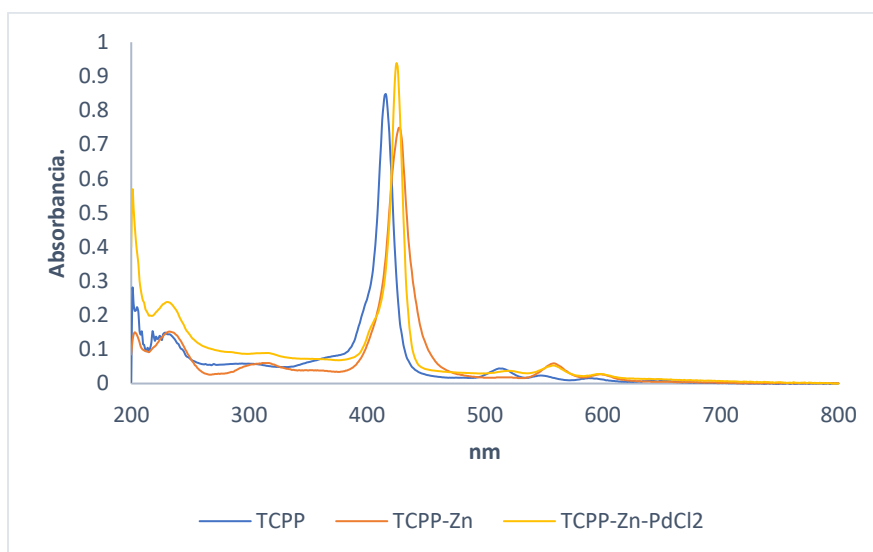


Figura 15. Espectros de UV-Vis de TCPP, TCPP-Zn y TCPP-Zn-PdCl₂ realizados en Etanol.

En la figura 15 se pueden observar las bandas *Soret* y las bandas *Q* expandidas de las 3 especies, cabe señalar que cuando se realiza la metalación con Zn las bandas *Q* disminuyen de 4 a 2 bandas como se esperaría, pero cuando se realiza la reacción de coordinación de los grupos -COOH al Pd las bandas *Q* incrementan de 2 a 3 bandas (figura 16B), siendo la nueva banda *Q* en 521 nm, y se mantienen las otras 2 bandas en la misma longitud de onda (559 y

598 nm), la banda *Soret* se ve desplazada de 427 nm a 425 nm hacia menor longitud de onda como se muestra en la figura 16A.

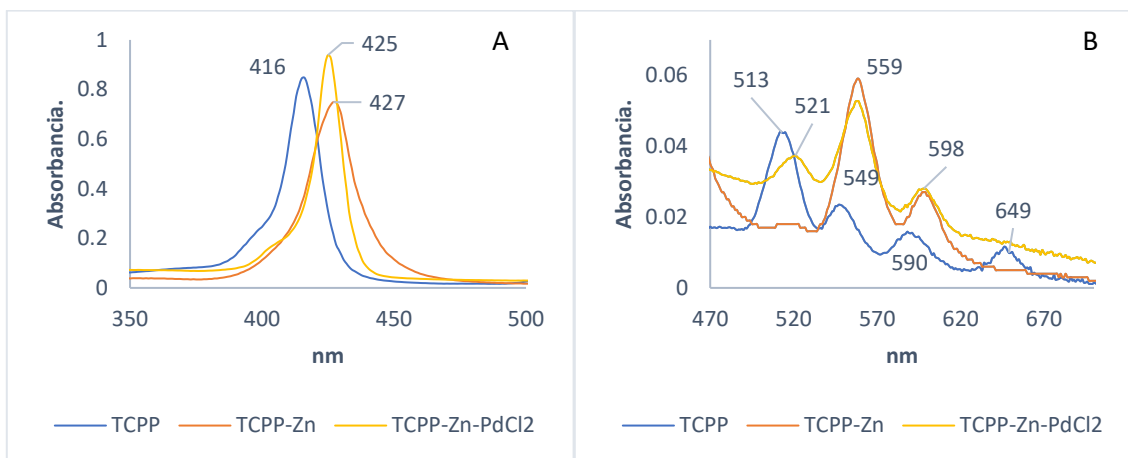


Figura 16. Expansión de los espectros de UV-Vis de TCPP, TCPP-Zn y TCPP-Zn-PdCl₂ realizados en Etanol A) bandas Soret, B) Bandas Q.

Cuando se realizó el estudio con las disoluciones de imidazol y piridina con la especie TCPP-Zn-PdCl₂ no se mostró ningún cambio en la Banda *Soret* y ni en las bandas Q como se muestra en la figura 17 A y B.

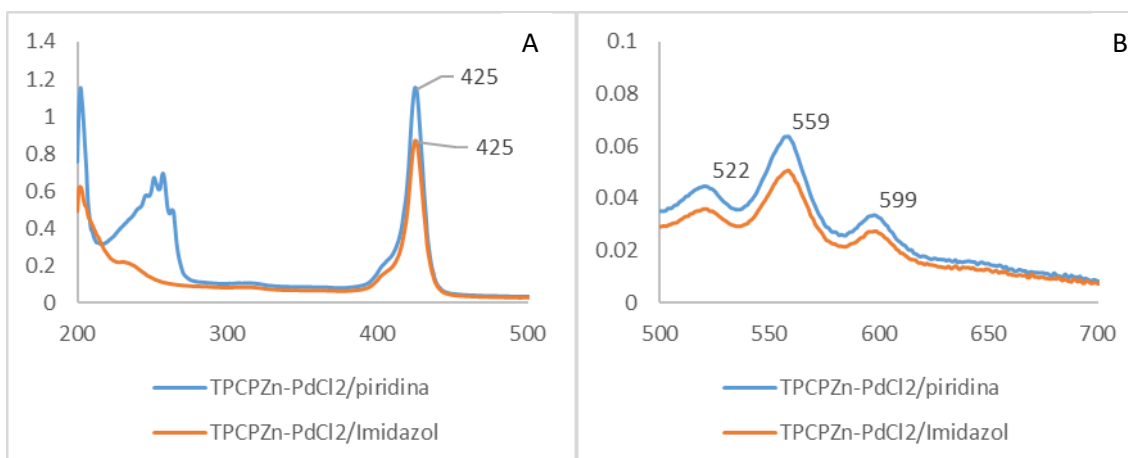


Figura 17. Espectros de UV-Vis de TCPP, TCPP-Zn y TCPP-Zn-PdCl₂ en presencia de imidazol (línea naranja) y de piridina (línea azul) realizados en Etanol A) bandas Soret, B) bandas Q.

El hecho de que la TCPP-Zn y TCPP-Zn-PdCl₂ no mostrarán cambios en las propiedades ópticas con la adición de imidazol y piridina, nos indica que el estudio de las propiedades del ensamble está siendo afectado por otros fenómenos, ya que los resultados esperados eran que los sustratos se posicionaran sobre los centros metálicos y esto permitiera cambiar el entorno electrónico y estructural del ensamble viéndose reflejado en sus propiedades ópticas. Por lo que se puede deducir con estos experimentos que el único factor que está presente y que por lo tanto es el que está influenciando a las propiedades ópticas es el grupo funcional en las posiciones meso, cuando se tiene ahí un grupo como piridina que actúa como grupo coordinante en la periferia los cambios ópticos están presentes, pero cuando se utiliza un grupo como el ácido benzoico de la TCPP los cambios no se pueden notar, por lo que hay varias posibilidades para explicar este comportamiento: en el ultimo caso los sustratos (imidazol y piridina) no se están coordinando en los centros metálicos de Zn y Pd, otra explicación sería que el efecto de la adición de estos sustratos son minimizados por algún efecto del grupo carboxilo de la TCPP, otra posibilidad y que puede tener mejor sustento es que el grupo meso de la TCPP que es un ácido (R-COOH) y que en presencia de imidazol o piridina las cuales son bases formen un equilibrio en disolución, lo cual puede interferir en que las propiedades ópticas sean observables.

Este comportamiento nos obliga a realizar estudios enfocados a buscar el tipo de influencia que tiene el grupo meso en la formación del autoensamble que nos faciliten el entendimiento y que podamos dirigir hacia su aplicación en sistemas de transporte electrónico y/o catálisis.

Análisis electroquímico

Para estudiar las propiedades de la influencia del grupo meso se realizó un estudio electroquímico por VC adsorbiendo previamente en un electrodo de Au (111) porfirinas con diferente grupo meso (TCPP, TPyP y TPP), de modo que tenemos una porfirina con características ácidas (TCPP) una con carácter básico (TPyP) y una porfirina con un grupo funcional “neutro” como el grupo fenil (TPP).

El experimento se realizó a un intervalo de potencial de -300 mV hasta 200 mV a una velocidad de barrido de 20 mV/s para el caso de la TPyP, para la TCPP la ventana de potencial fue de -250 mV a 50 mV a una velocidad de barrido de 20 mV/s, para la TPP la ventana de potencial fue de -400 mV a 200 mV a una velocidad de barrido de 20 mV/s.

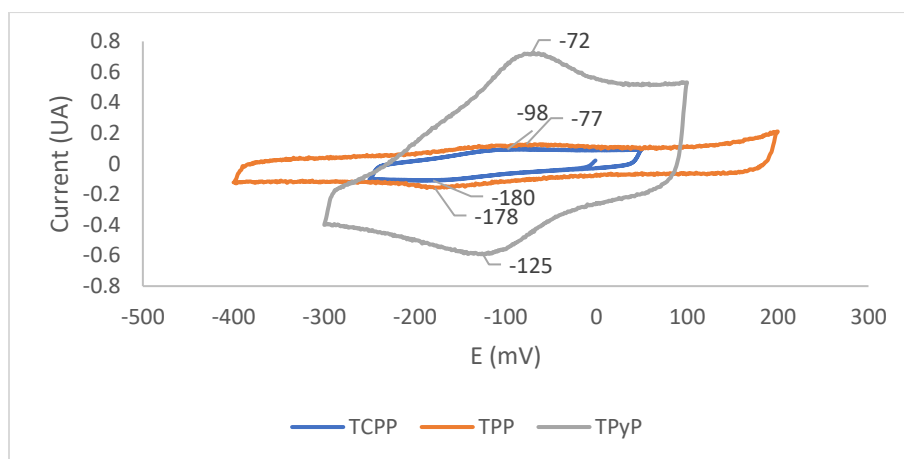


Figura 18. Voltamperogramas de TCPP, TPP y TPyP como monocapa sobre un electrodo de Au (111), velocidad de barrido 20 mV/s, en H_2SO_4 0.1 M como electrolito.

Como se puede observar en la figura 18 cada experimento muestra señales diferentes, esto corresponde a la capacitancia de las porfirinas (TPyP, TCPP y TPP) sobre el electrodo de Au (111) y proporciona una idea acerca de las propiedades dieléctricas de las porfirinas. Para el caso de la TPP el voltamperograma da información de que la monocapa adsorbida sobre el

electrodo de oro es bastante homogénea ya que la corriente que produce es baja, para el caso de la TPyP la corriente registrada es mayor, esto quiere decir que la capa que se formó sobre el electrodo de oro dejó huecos y no es homogénea y la corriente de carga es mayor al tener un contacto directo sobre el electrodo de oro. La ventana de potencial a la cual se trabaja en estos análisis estará limitada por el proceso de desorción de las porfirinas, si se amplía la ventana a potenciales más negativos se puede observar un pico anódico (círculo rojo) el cual corresponde a la desorción de la capa de porfirina como en el caso de la figura 19 que representa el caso de la TPyP el cual a potenciales más negativos de -400 mV la TPyP se desorbe.

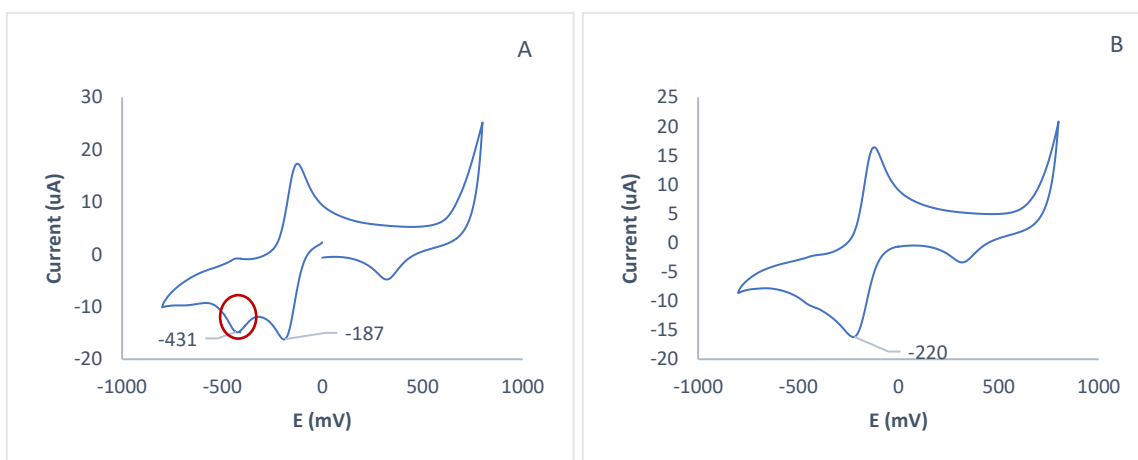


Figura 19. Voltamperograma de TPyP como monocapa sobre un electrodo de Au(111) en H₂SO₄ 0.1 M como electrolito, velocidad de barrido 20 mV/s, A) primer ciclo, B) segundo ciclo.

Una vez realizado el análisis de la formación de la monocapa de porfirinas (TPyP, TCPP y TPP) se procede a realizar un análisis de medición de potencial con un estándar el cual será K₃[Fe(CN)₆] a una concentración de 1×10^{-3} M en una disolución de ácido sulfúrico 0.1 M.

Se realizó primero el análisis de $K_3[Fe(CN)_6]$ solo con el electrolito de fondo y el electrodo de Au(111) limpio (se realizó el mismo procedimiento de limpieza que para los experimentos anteriores), y se observó el potencial de redox como se muestra en la figura 20 donde se muestra un estado redox cuasi reversible (ΔE 124 mV).

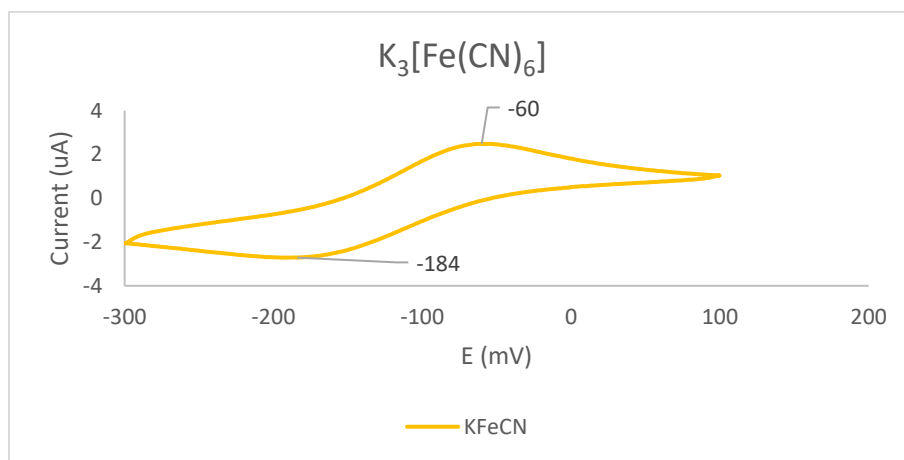


Figura 20. Voltamperograma de $K_3[Fe(CN)_6]$ 1×10^{-3} M en H_2SO_4 0.1 M como electrolito, electrodo de trabajo Au(111) velocidad de barrido 20 mV/s.

Una vez que se han comparado los potenciales de cada una de las especies (TPyP, TCPP, TPP y $K_3[Fe(CN)_6]$) y se ha observado que no existen similitudes en los potenciales redox entre ellas se procede a realizar el estudio de la monocapa de porfirina usando como estándar al $K_3[Fe(CN)_6]$ y ver la influencia de cada una de las especies de porfirina sobre él.

El método de ensamble de la monocapa fue el mismo que se describió anteriormente y fue el mismo para cada especie.

Una vez que se ensambla la celda junto con el electrodo de Au(111) modificado con cada una de las porfirinas se sumerge el electrodo en una celda electroquímica que contiene una

disolución de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 1×10^{-3} M en presencia de H_2SO_4 0.1 M hasta que el electrodo toque la disolución y forme un menisco.

Como se muestra en la figura 21 el potencial de cada una de las especies varia con respecto de la otra, moviendo el potencial redox del estándar $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ hacia potenciales más positivos (TCPP) o negativos (TPyP y TPP).

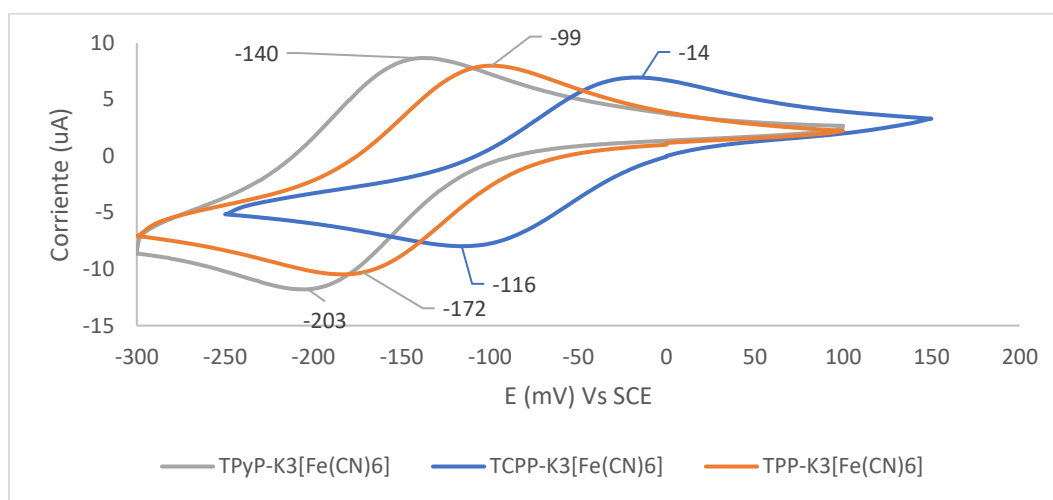


Figura 21. Voltamperogramas de TPyP, TCPP y TPP como monocapa sobre un electrodo de Au(111) en presencia de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 1×10^{-3} M en H_2SO_4 0.1 M como electrolito de fondo, velocidad de barrido 20 mV/s.

Una vez que se observó que la respuesta modificaba el potencial redox del estándar $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ se procedió a hacer un análisis a diferentes velocidades de barrido para medir la estabilidad de la monocapa para cada una de las especies.

Para el caso de la TPyP el comportamiento que se observa no muestra desorción de la monocapa a diferentes velocidades de barrido (figura 22).

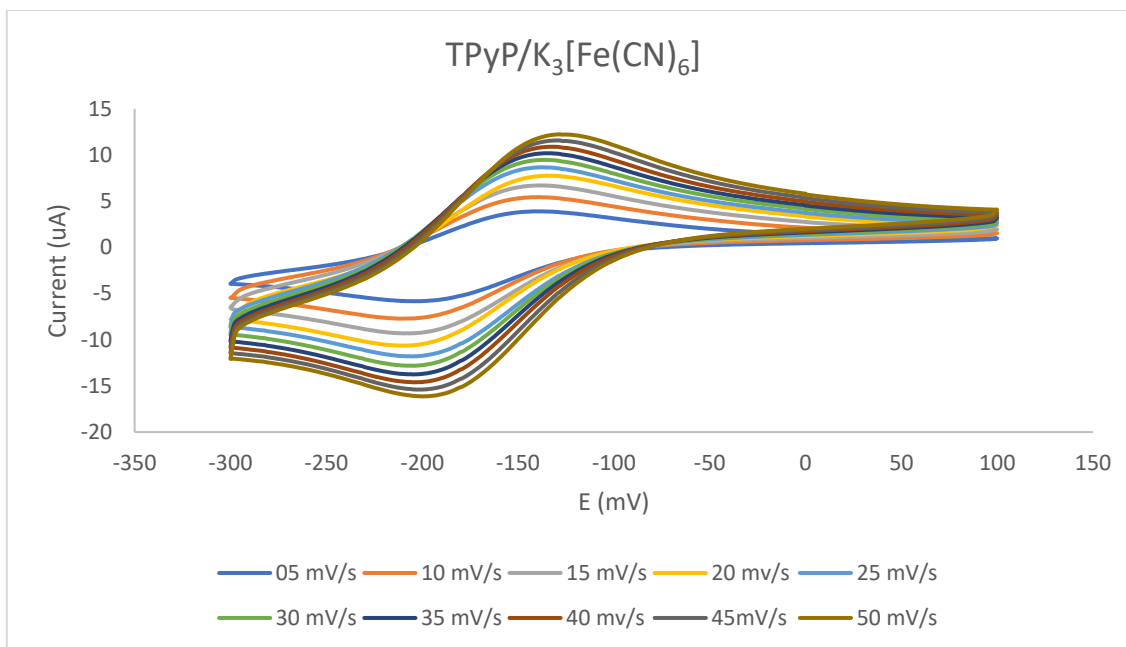


Figura 22. Voltamperogramas de TPyP como monocapa sobre un electrodo de Au(111) en presencia de $K_3[Fe(CN)_6]$ 1×10^{-3} M en H_2SO_4 0.1 M como electrolito de fondo, a diferentes velocidades de barrido.

En el caso de la TCPP el comportamiento también es el mismo, lo cual muestra que la estabilidad de la monocapa es buena, aunque la corriente sea ligeramente menor a la de la TPyP.

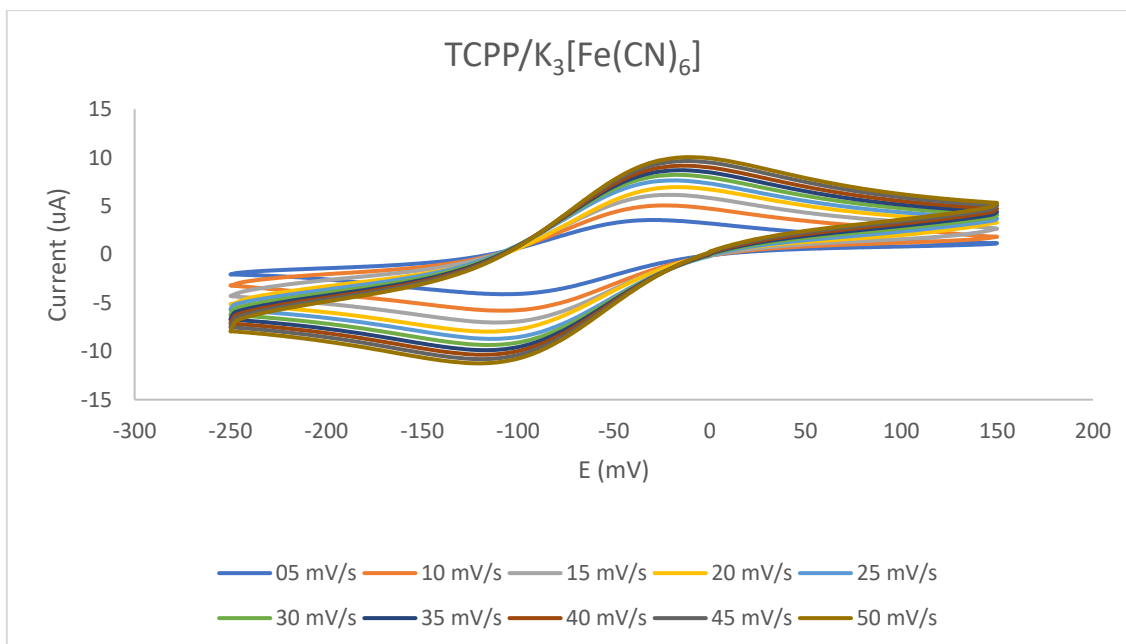


Figura 23. Voltamperogramas de TCPP como monocapa sobre un electrodo de Au(111) en presencia de $K_3[Fe(CN)_6]$ 1×10^{-3} M en H_2SO_4 0.1 M como electrolito de fondo, a diferentes velocidades de barrido.

Para el caso de la TPP el comportamiento es estable, considerando que no tiene grupos ancla en la periferia de la porfirina lo cual sugiere que la única forma de adsorberse al electrodo de Au(111) es por los nitrógenos del anillo de la porfirina.

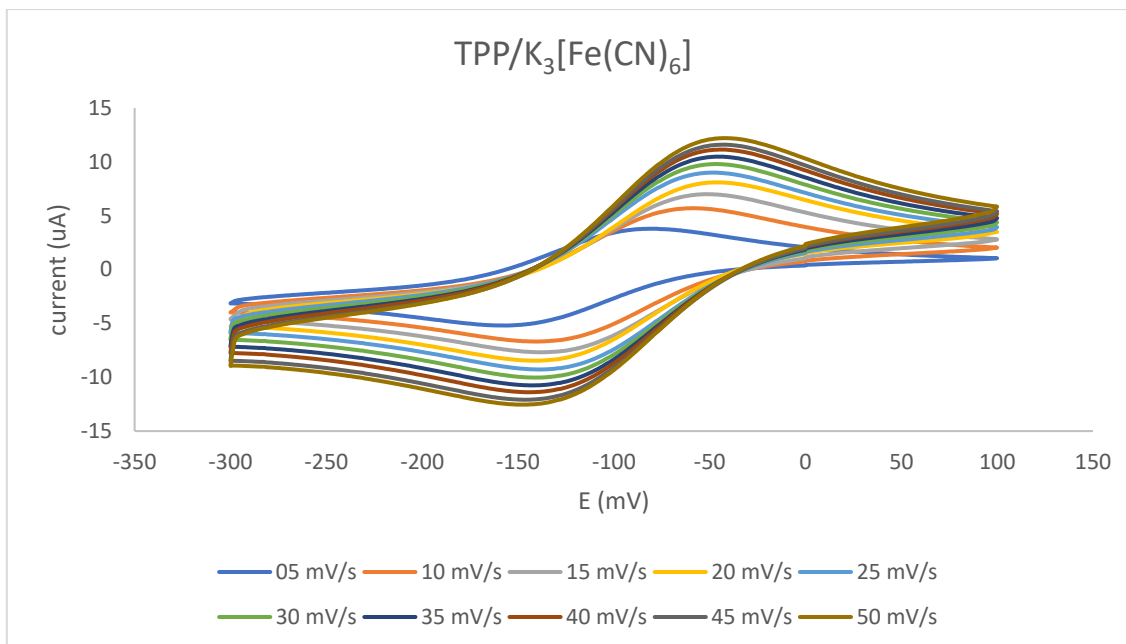


Figura 24. Voltamperogramas de TPP como monocapa sobre un electrodo de Au(111) en presencia de $K_3[Fe(CN)_6]$ 1×10^{-3} M en H_2SO_4 0.1 M como electrolito de fondo, a diferentes velocidades de barrido.

Estudio de la formación de ensamblajes moleculares bidimensionales de porfirina por interacciones electrostáticas.

La posición meso es uno de los centros más reactivos hacia ataque nucleofílico y reacciones electrofílicas, de modo que la periferia puede ser decorada con diversos grupos funcionales los cuales pueden ofrecer una vía conveniente para la formación de monocapas a partir de interacciones no-covalentes. La investigación de las porfirinas y sus derivados ha

experimentado un gran avance en disolución, no obstante, el conocimiento de los parámetros fundamentales involucrados en los ensambles moleculares, para formar materiales bi- y tridimensionales es aún un reto. Una vez estudiadas las propiedades electroquímicas de las porfirinas, sus propiedades de transferencia de carga a nivel de un ensamble y conociendo que su estabilidad permite la adsorción de estas moléculas, el siguiente paso es la exploración de sus propiedades ópticas y electroquímicas durante la formación de un ensamble.

Aunque las interacciones intermoleculares muy específicas como las de coordinación, dan lugar al diseño de ensambles muy predecibles, las interacciones intermoleculares no específicas proveen de una preparación facilitada para la formación de nanoensambles bidimensionales. Derivado de este hecho, en esta sección se presentan los resultados de estudios espectroscópicos y electroquímicos realizados durante la formación de ensambles formados a través de interacciones electrostáticas entre TDAP y TCPP.

Los espectros UV-Vis de TDAP y TCPP se muestran en la figura 25. La transición fuerte al segundo estado excitado de la porfirina libre (bandas de Soret)³⁰ se observa en 435 para TDAP (figura 25B) y 415 nm para TCPP (figura 25A). Las regiones de las bandas Q están notablemente bien definidas a 520, 550, 595, 645 nm para TCPP, mientras que para las bandas Q de hombro tipo TDAP se observan a energías más bajas y la banda Soret de TDAP se desplaza ligeramente hacia el rojo. Las bandas Q en TCPP son indicativas de que el núcleo del anillo de porfirina no está protonado y está reteniendo la simetría D_{2h} de la porfirina libre.^{84, 85} Las diferencias en los espectros UV-Vis de las dos porfirinas reflejan las diferencias en la simetría molecular y la naturaleza de los diferentes sustituyentes en el anillo.^{30, 86, 87} Los coeficientes de extinción se midieron a 435 nm $\epsilon = 21642 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ (TDAP)

y 415 nm $\epsilon = 136664 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ (TCPP) relacionando bien las propiedades de absorción de la luz de las moléculas.

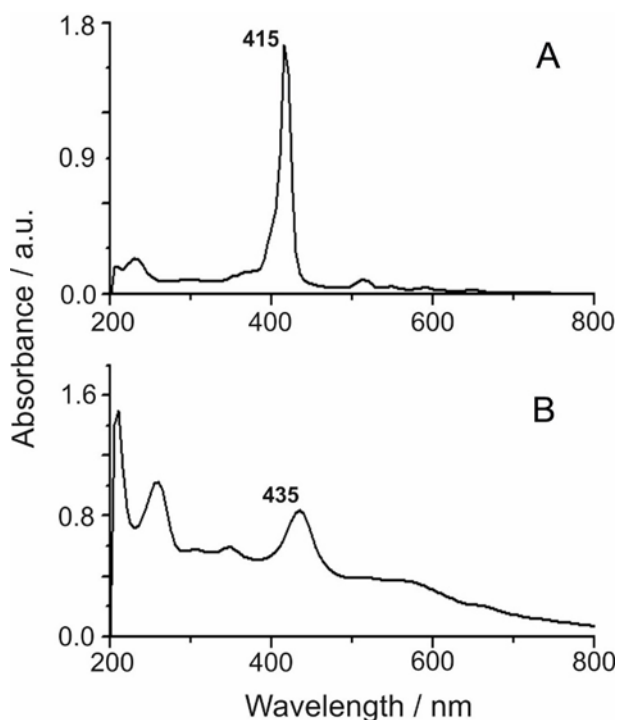


Figura 25. Espectros de absorción UV-Vis de A) TCPP y B) TDAP en etanol.

La figura 26 muestra los cambios espectrales y las curvas de titulación correspondientes de TDAP cuando se agregó TCPP. Después de la adición de TCPP, la banda Soret presentó un desplazamiento al azul de 435 nm hacia longitudes de onda más cortas de 425 nm, y su intensidad aumentó. El desplazamiento hacia el azul se ha reportado como resultado de las interacciones electrostáticas en los nanoagregados de autoensamblado de TCPP en presencia de surfactantes catiónicos que contienen una amina terciaria,⁸⁸ y debido a la interacción electrostática de las porfirinas con polielectrolitos como resultado del ensamblaje iónico.⁸⁹ Dado que las porfirinas unidas covalentemente en las posiciones meso-meso muestran señales de Soret individuales para cada porfirina en los espectros UV-Vis⁸⁸, se considera que

el desplazamiento al azul de la banda de Soret observado durante la titulación espectrofotométrica de TDAP cuando se agregó TCPP se debe a una interacción electrostática débil entre las dos porfirinas.

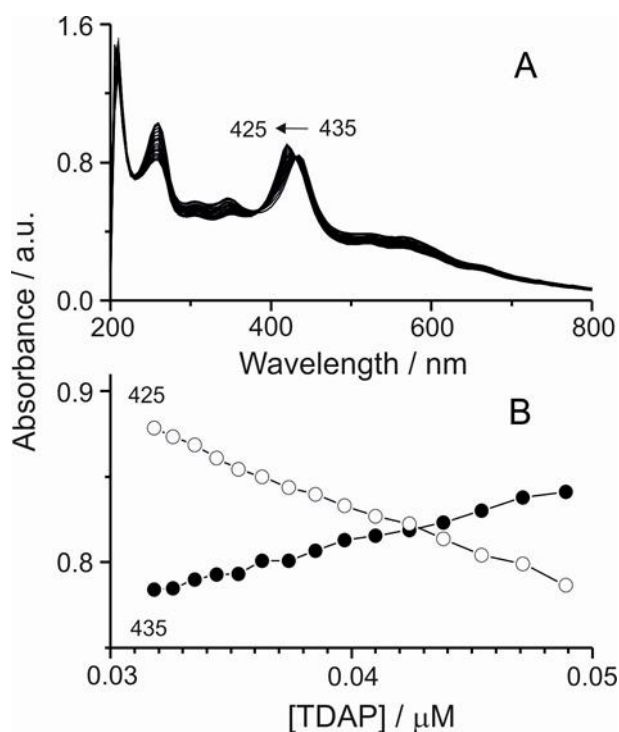
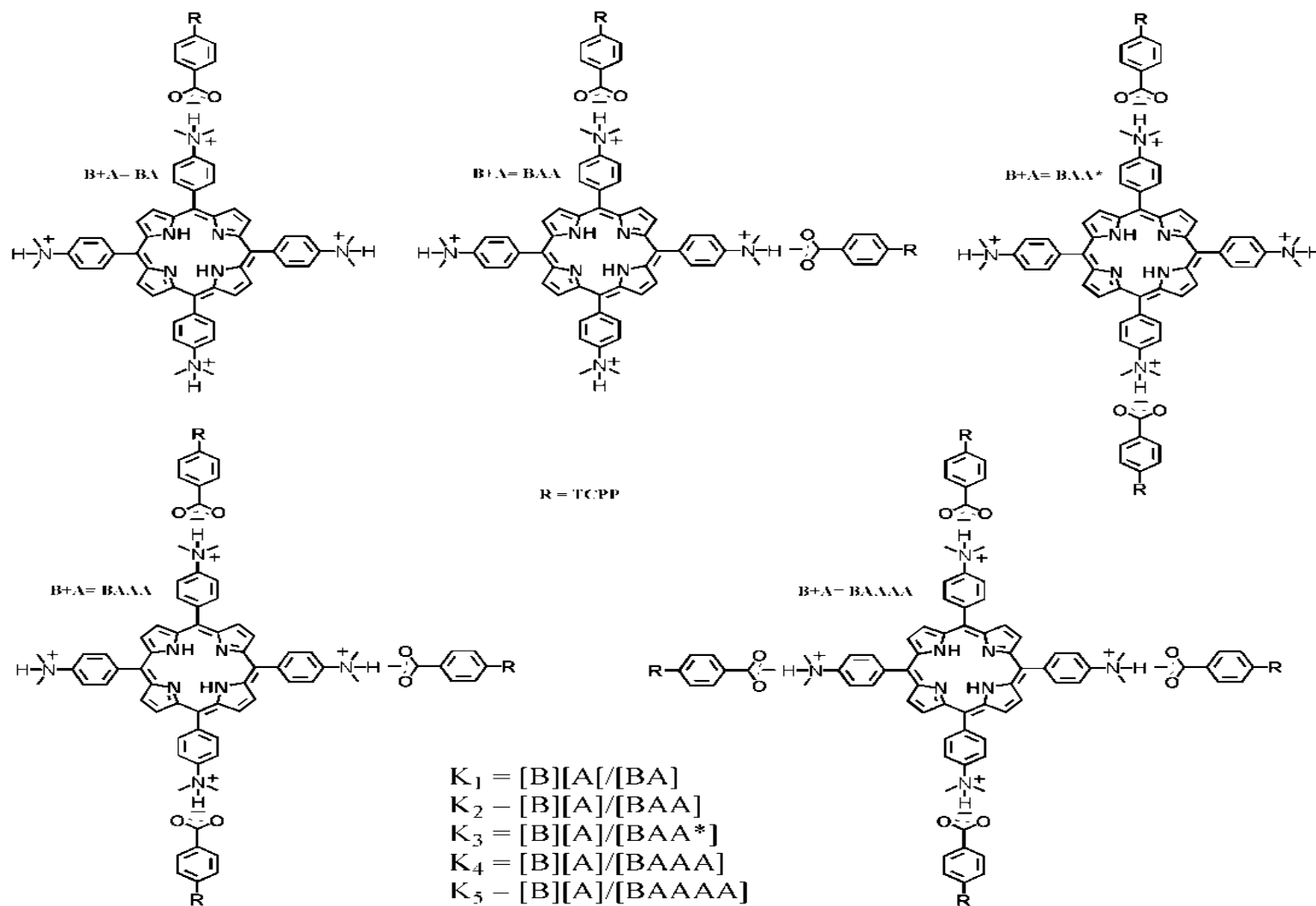


Figura 26. A) Cambios espectrales obtenidos al agregar TCPP a TDAP. B) Los puntos isobésticos aparecen a 380 nm y 430 nm. Recuadro: curva de titulación a medida que aumenta la concentración de TCPP.

Mediante el análisis de los puntos isobesticos,⁸⁸ se determinó que la relación estequiométrica era de 2:1 (TDAP:TCPP), lo que proporciona evidencia adicional de la unión de las porfirinas. La curva de titulación (figura 26B) ilustra la fuerza y la estequiometría de la interacción TDAP/TCPP.

Los puntos isobésticos a 380 y 430 nm observados en el espectro de UV-Vis están asociados al equilibrio entre las dos porfirinas que forman el ensamble molecular, donde el grupo amino de la TDAP y el grupo carboxílico de la TCPP en la posición meso, tienden a formar enlaces por interacciones ácido-base en un disolvente polar (es decir, etanol) hasta que se obtiene una

forma iónica $\text{R-COO}^- - ^+\text{NH}(\text{CH}_3)_2\text{-R}$. Para explicar el desplazamiento hacia el azul, se propone que la especie que funciona como base (TDAP) se pueda protonar fácilmente cuando se agrega TCPP (ácido). El esquema 1 ilustra las especies químicas propuestas generadas durante la titulación de TDAP con TCPP.



Esquema 1. Especies propuestas generadas durante la adición de TCPP a TDAP.

Se realizó un análisis computacional para investigar la interacción entre TDAP y un protón (del ácido carboxílico) en un enfoque cercano. Dado que los grupos funcionales involucrados en la interacción electrostática son una amina terciaria ($-N(CH_3)_2$) y un ácido carboxílico ($-COOH$), para TDAP y TCPP respectivamente, el cálculo se realizó con una combinación de TDAP y ácido benzoico para facilitar la optimización. La figura 27 representa los espectros de absorción calculados por DFT para TDAP durante la titulación con TCPP (representado por ácido benzoico), después de la interacción con cuatro protones ácidos, es decir, cuando cuatro moléculas de ácido benzoico están interactuando con la TDAP formando una matriz supramolecular.

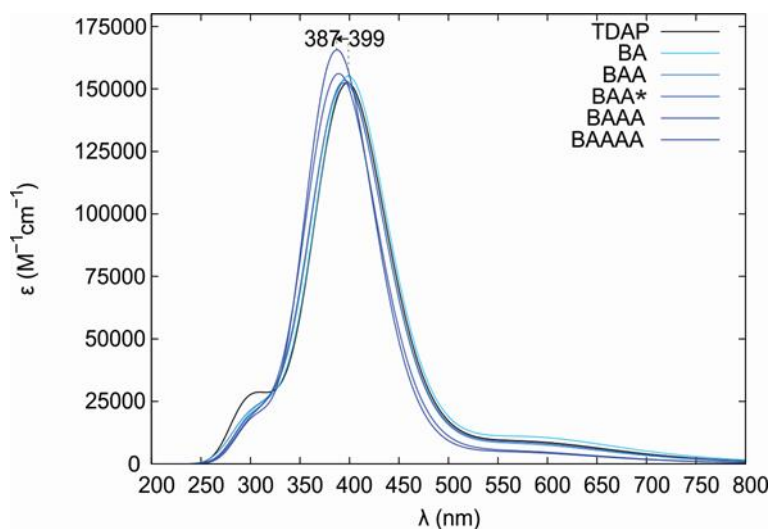


Figura 27. Espectros de absorción electrónica teóricos de la titulación de TDAP con ácido benzoico

El análisis computacional (tabla 1) predice que la energía del compuesto supramolecular TDAP-Ácido benzoico es mayor (desplazamiento al azul) que la energía para la absorción de la TDAP sola de acuerdo con los resultados experimentales (figura 26). Cabe mencionar

que en el cálculo por DFT, las contribuciones del disolvente y las interacciones intermoleculares no se tuvieron en cuenta. Para estimar la fuerza de interacción entre TDAP y TCPP, se calculó en fase gaseosa, la energía de interacción entre estas porfirinas. Se encontró que esta energía de interacción es de -14.95 kcal / mol (o -11.08 kcal / mol cuando se usa la corrección de contrapeso). La matriz TDAP-TCPP muestra un enlace de hidrógeno entre N (TDAP) y O-H (TCPP) con una distancia de 1.78 Å. Estas características sugieren que este enlace de hidrógeno es moderado.⁹⁰

Tabla 1. Orbitales moleculares frontera, valores de la energía en eV y GAP (HOMO-LUMO).

OM	TDAP	BA	BAA	BAA*	BAAA	BAAAA
HOMO-1	-6.3779	-6.3893	-6.4069	-6.4132	-6.4313	-6.4484
HOMO	-5.7961	-5.7808	-5.8785	-5.8594	-5.9967	-6.0590
LUMO	-1.5840	-1.6035	-1.6237	-1.6314	-1.6491	-1.6700
LUMO+1	-1.5600	-1.5781	-1.6035	-1.5933	-1.6264	-1.6518
GAP(H-L)	4.2122	4.1773	4.2547	4.2279	4.3476	4.3891

Las propiedades redox de TDAP y TCPP en medios no acuosos se investigaron mediante voltamperometría cíclica y diferencial de pulso. Dado que el número de procesos redox y el sitio de reducción y oxidación dependen en gran medida de las condiciones de la disolución, se eligió el perclorato de tetrabutilamonio (TBAP) 0.1 mol L⁻¹ en DMSO como electrolito de soporte dado que, en estas condiciones, las porfirinas tienden a oxidarse en pasos seriados de un electrón,²⁷ formando radicales monocatiónicos y especies de dicatión. El mismo proceso ocurre para la reducción, produciendo radicales monoaniónicos y dianiones. La figura 28A ilustra el voltamperograma cíclico para la reducción de TDAP. El experimento comenzó a 0.1 V y el potencial se barrió a valores negativos. Se observó una señal de reducción redox bien definida a -0.622 V que corresponde a la formación del radical aniónico. Cambiando el potencial del electrodo, hacia densidades de carga positivas, hace que la oxidación ocurra a

-0.531 V, lo que da una diferencia de potencial máximo entre picos catódicos y anódicos de aproximadamente 90 mV, a velocidades de barrido lentas de 20 mV s^{-1} . El potencial para que ocurran estos procesos redox varía según el entorno químico de la porfirina. El voltamperograma de la figura 28B muestra la respuesta electroquímica de TDAP en presencia de TCPP a la misma concentración ($1 \times 10^{-5} \text{ M}$). Se puede observar un pico de reducción a aproximadamente en -0.360 V, presumiblemente debido a la presencia de un producto menos electroquímicamente estable. Vale la pena señalar que los potenciales de reducción y oxidación reportados anteriormente (figura 28A) para la TDAP sola, cambiaron a potenciales menos negativos en aproximadamente $70 (\pm 5) \text{ mV}$ en presencia de TCPP, esto puede atribuirse a la alta extracción de electrones de la TCPP combinado con TDAP, proporcionando evidencia de la interacción electrostática entre TDAP y TCPP.

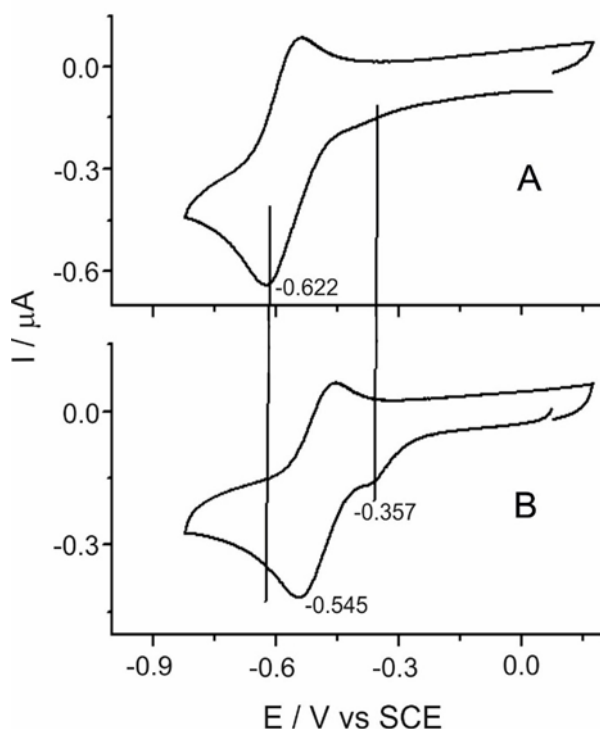
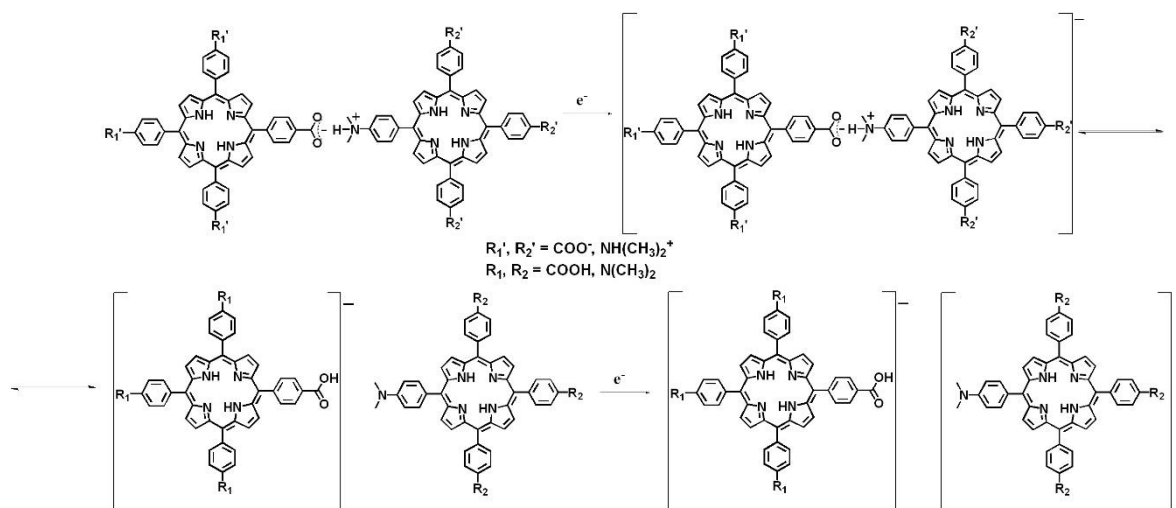


Figura 28. Voltammogramas cíclicos de A) TDAP y B) TDAP en presencia de TCPP, ambas porfirinas $1 \times 10^{-5} \text{ M}$, usando un electrodo de carbono vítreo en DMSO y PCTBA 0.1 M como electrolito. Velocidad de escaneo de 20 mV s^{-1} .

Aparentemente, el producto autoensamblado se reduce más fácilmente que la TDAP sola y este producto no se puede volver a oxidar. Estos dos hechos reflejan la estabilidad del producto reducido. Dado que la reducción a aproximadamente -0.360 V parece ser irreversible, planteamos la hipótesis de que las interacciones ácido-base se rompen a este potencial. La señal redox de la TDAP aparece con potenciales menos negativos como consecuencia de su interacción con la TCPP reducida después de la ruptura del compuesto ensamblado, haciéndolo menos estable. El mecanismo propuesto del comportamiento redox para la formación del ensamblaje molecular se muestra en el esquema 3. La evidencia adicional de este mecanismo proviene del monitoreo de la titulación TDAP-TCPP, explorada por voltamperometría diferencial de pulso. Los perfiles voltamperométricos y la respuesta del sistema se ilustran en la figura 29. Cada adición individual de TCPP se monitorea después del equilibrio. A una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} , la señal redox inicialmente medida apareció aproximadamente a -0.55 V con una corriente catódica correspondiente de $-1.8\text{ }\mu\text{A}$. A medida que se agrega una mayor cantidad de TCPP, la magnitud de corriente disminuye y el potencial máximo se desplaza a valores menos negativos (aproximadamente 30 mV). La disminución de la corriente es acompañada del aumento de una nueva señal redox en -0.370 V aproximadamente, que se correlaciona bien con el pico observado por voltamperometría cíclica. La disminución de la corriente y la señal redox emergente pueden asociarse con la formación de la nanoestructura ensamblada. Se espera que la corriente de TDAP disminuya a medida que aumenta la cantidad de TCPP, ya que algunas de las moléculas de TDAP son compartidas con la TCPP para formar el ensamble supramolecular a través de las

interacciones electrostáticas, y el nuevo ensamble tiene un potencial redox diferente que indica menos estabilidad (en comparación con la TDAP) al potencial aplicado.



Esquema 3. Mecanismo propuesto del comportamiento redox del compuesto supramolecular TDAP-TCPP.

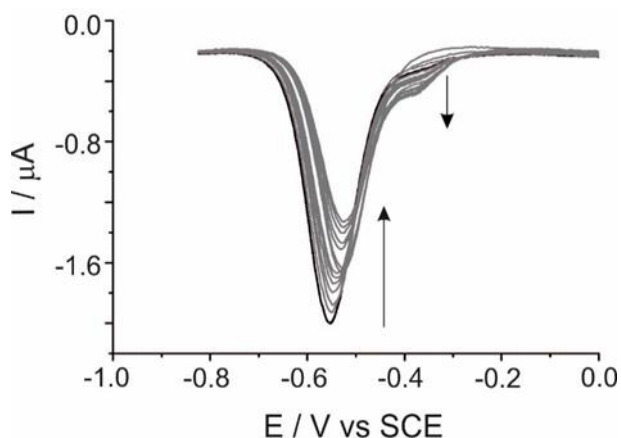


Figura 29. Voltamperograma diferencial de pulsos de TDAP (línea negra continua) y la evolución correspondiente de la señal redox con una cantidad creciente de TCPP (líneas grises continuas). Velocidad de escaneo 10 mV s^{-1} .

Las propiedades de la estructura del autoensamble supramolecular se investigaron mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) en aire en modo de no contacto. La figura 30 muestra

una imagen típica de AFM a gran escala de la capa TDAP-TCPP autoensamblada. Las terrazas de oro están completamente cubiertas por grandes dominios moleculares que forman redes que están separadas por áreas que forman múltiples capas en la parte superior de los defectos del sustrato. Experimentos de alta resolución como el de la figura 30B revelaron detalles estructurales de las porfirinas que forman dominios con una estructura ordenada de largo alcance en Au(111). Debido a su gran sistema π plano, se espera que las porfirinas adopten una orientación plana para maximizar la unión π a la superficie de oro. Sin embargo, una inspección cuidadosa de la sección transversal correspondiente en las imágenes de alta resolución muestra que las moléculas no están completamente planas sobre la superficie, sino que están dispuestas en una posición doblada de tal manera que es fácil formar una red 2D.

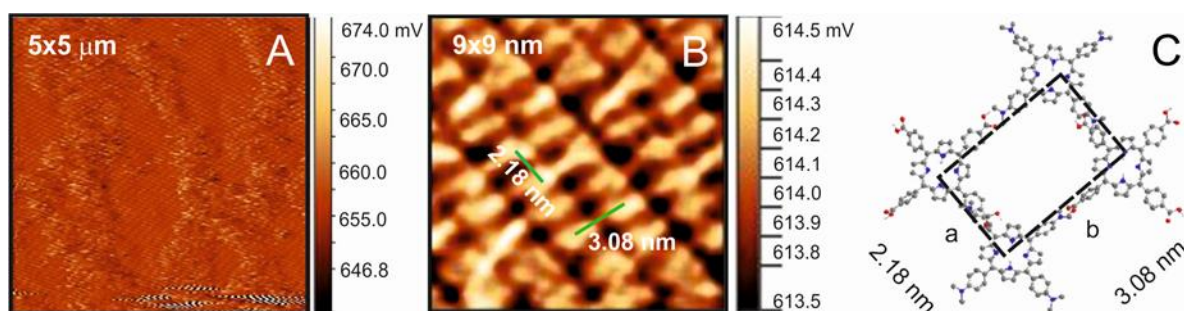


Figura 30 B) Imagen de AFM a 9 nm^2 donde se observa la disposición del conjunto TDAB-TCPP en el sustrato de oro, en el eje X la distancia es de 2.18 y en el eje Y es de 3.08 nm midiendo en las áreas marcadas en líneas verdes.

El arreglo del ensamble TDAP-TCPP en el sustrato de oro muestra un patrón casi rectangular de porfirinas, la dimensión de la celda unitaria estimada a partir de los perfiles de altura da los parámetros de celda $a = 2.18 \text{ nm}$ y $b = 3.08 \text{ nm}$. Según la literatura, la distancia promedio entre los grupos meso de una porfirina como TCPP o TDAP es de alrededor de 1.55 nm ^{43, 91} para el modo de unión en el eje **Y**, la suma de las dos moléculas coincide con los valores. En

este estudio, el valor del eje X es más corto porque hay una distorsión entre los grupos meso de la TCPP y TDAP, el grupo carbonilo de la TCPP es el que mantiene la estructura anclada al sustrato de oro, lo que reduce la distancia de unión. entre las moléculas vecinas obteniendo un valor de 2.18 nm.

Las protuberancias de porfirina brillante definen filas moleculares que están alineadas en pares en la dirección corta de la celda unitaria (figura 30B). El hecho de que una estructura tan grande pueda acomodarse paralelamente al sustrato y mantenerse en condiciones estándar se debe al hecho de que el ensamble TDAP-TCPP está unido al sustrato de oro por interacciones débiles. Estas interacciones, aunque débiles, se repiten sistemáticamente en todo el sustrato, manteniendo la molécula TDAP-TCPP unida sin utilizar un factor externo como potencial eléctrico.

Debido a su flexibilidad estructural, las porfirinas son propensas a adoptar varias configuraciones geométricas mientras se adsorben en una superficie.⁹² Parece que el grupo PhCOOH puede adoptar una configuración coplanar con el núcleo principal de porfirina para poder formar un enlace de hidrógeno con el grupo dimetil-amino-fenil de la TDAP. Por lo tanto, se propone una estructura donde la orientación relativa de TCPP está un poco fuera del plano con los grupos carboxílicos inclinados con respecto a la superficie como muestra el modelo en la figura 30C. Lo más probable es que el enlace de hidrógeno a través de grupos carboxilo esté jugando un papel importante en esta estructura, incluso la energía de interacción es pequeña (como ya se mencionó anteriormente). Se ha encontrado que la TCPP puede formar varios tipos de matrices para enlaces de hidrógeno intermoleculares que pueden estabilizar las redes moleculares.⁹¹

Teniendo en cuenta que TDAP y TCPP tienen grupos funcionales amino y carboxilato, respectivamente, concluimos que las fuerzas de interacción dominantes para la formación de una estructura ordenada son de naturaleza no covalente. La estructura se estabiliza principalmente por interacciones electrostáticas entre el grupo carboxilato aniónico y el grupo amino protonado del TDAP.

Análisis de microscopía de barrido por tunelaje

Análisis por STM de la molécula de Porfina sobre Au(111)

Se buscaron las condiciones adecuadas en donde se observará un arreglo de la molécula de Porfina, utilizando un potencial de la punta $-0.500 \text{ V}_{\text{Pt}}$ y un potencial de voltaje $-0.200 \text{ V}_{\text{Pt}}$. Para el potencial de la muestra se realizó un barrido lentamente desde un potencial de 0 V y se fue incrementando en pasos de 50 mV hacia valores de potencial negativo en cada escaneo hasta llegar a un potencial de la muestra de $-0.300 \text{ V}_{\text{Pt}}$ que fue donde se observó un arreglo definido de la molécula de Porfina como se muestra en la figura 31A, una vez encontrado el potencial al cual la molécula tiene un orden definido se fue reduciendo el área de escaneo a 25 nm^2 para obtener una mejor imagen del ordenamiento de la molécula en donde existe una mejor definición del tipo de arreglo que presenta la molécula sobre las terrazas del sustrato de oro (figura 31B).

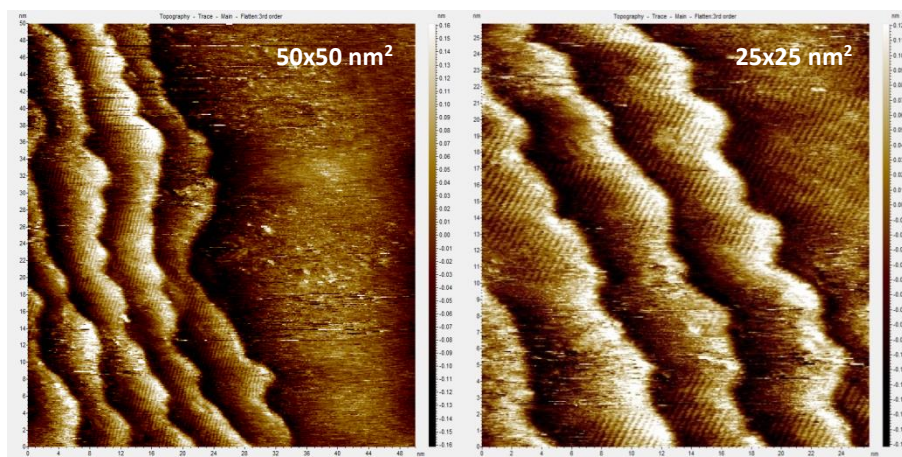


Figura 31. A) imagen de la molécula de Porfina sobre un electrodo de Au(111) escala 50x50 nm², B) Imagen del mismo experimento a una escala de 25x25 nm².

De acuerdo con las imágenes y el arreglo que se observa sobre el electrodo de Au(111) podemos decir que la Porfina se encuentra ordenada de manera paralela al sustrato, por lo tanto, las condiciones óptimas para que la Porfina tenga un arreglo definido son a un potencial de -300 mV_{Pt} utilizando HClO₄ 0.1mM como electrolito de fondo, de modo que podemos proponer un arreglo lineal tipo cadena (figura 32B).

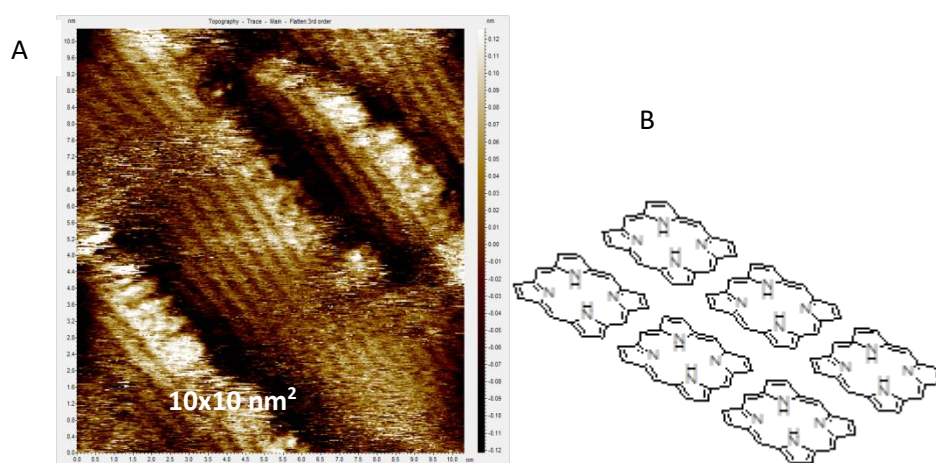


Figura 32. A) Imagen obtenida por STM en una escala de 10x10 nm² B) Esquema del ordenamiento de la molécula de Porfina.

Una de las razones por las cuales este arreglo sea el óptimo para esta molécula es que al no tener grupos funcionales en la periferia las interacciones con otra molécula vecina no son posibles por lo cual se generan brechas o límites muy marcados entre cada molécula, es por eso por lo que su arreglo no es tan compacto como otras estructuras.

Este tipo de moléculas pueden soportarse de manera paralela al sustrato gracias a los átomos de N que se encuentran en el anillo de la Porfina que sirven como grupos ancla, sin embargo sin un potencial externo aplicado la molécula no podría adsorberse sobre el sustrato de oro pese a tener los grupos ancla en el centro de la molécula, esto es debido a que la estructura de la molécula en sí misma no es plana³⁰, y se encuentra deformada lo que impide un contacto pleno con el sustrato de oro, sin embargo cuando se aplica el potencial adecuado, como en este caso que es de 0.300 V_{Pt}, se fuerza a la molécula a la planaridad permitiendo que los átomos de nitrógeno puedan interactuar con los átomos de oro del sustrato formando los arreglos observados en la figura 32A.

Análisis por STM de TPyP sobre Au(111)

La molécula de TPyP a diferencia de la molécula de Porfina contiene grupos piridina en las posiciones meso, lo cual incrementa sus posibilidades de poder adsorberse sobre la superficie de un sustrato metálico, existen reportes sobre la adsorción de esta porfirina y otras estructuras similares pero que contienen grupos fenilos, estas moléculas se lograron colocar de manera lineal sobre el sustrato bajo condiciones electroquímicas^{93, 94} (bajo control de potencial)

Las condiciones electroquímicas en las que observo un arreglo definido fueron las siguientes; potencial de la punta $-0.500\text{ V}_{\text{Pt}}$, potencial de la muestra $-0.550\text{ V}_{\text{Pt}}$, potencial de voltaje $-0.100\text{ V}_{\text{Pt}}$.

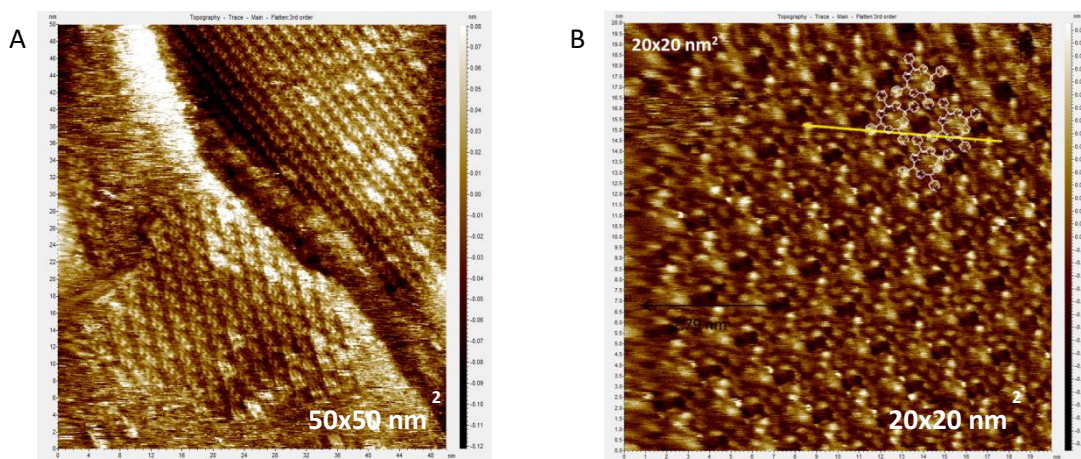


Figura 33. A) Imagen obtenida por STM de TPyP en una escala de $50 \times 50\text{ nm}^2$ B) Imagen de TPyP a $20 \times 20\text{ nm}^2$ mostrando el arreglo sobre el electrodo.

En la figura 33A se muestra el arreglo de las moléculas de TPyP, los puntos brillantes son zonas donde se encuentran apiladas otras moléculas de TPyP por lo cual tienen una altura mayor. La figura 33B se propone un arreglo para la TPyP el cual es un arreglo muy compacto dejando pocos huecos a diferencia de la molécula de Porfina.

Se analizaron las distancias entre las moléculas vecinas las cuales resultan ser muy similares a las reportadas para la TPP⁹⁴ como se muestra en la figura 34.

Las imágenes nos muestran que la TPyP tienen un arreglo definido sobre el electrodo de Au, a un potencial de $-550\text{ mV}_{\text{Pt}}$ en $\text{H}_2\text{SO}_4\text{ }0.1\text{ M}$.

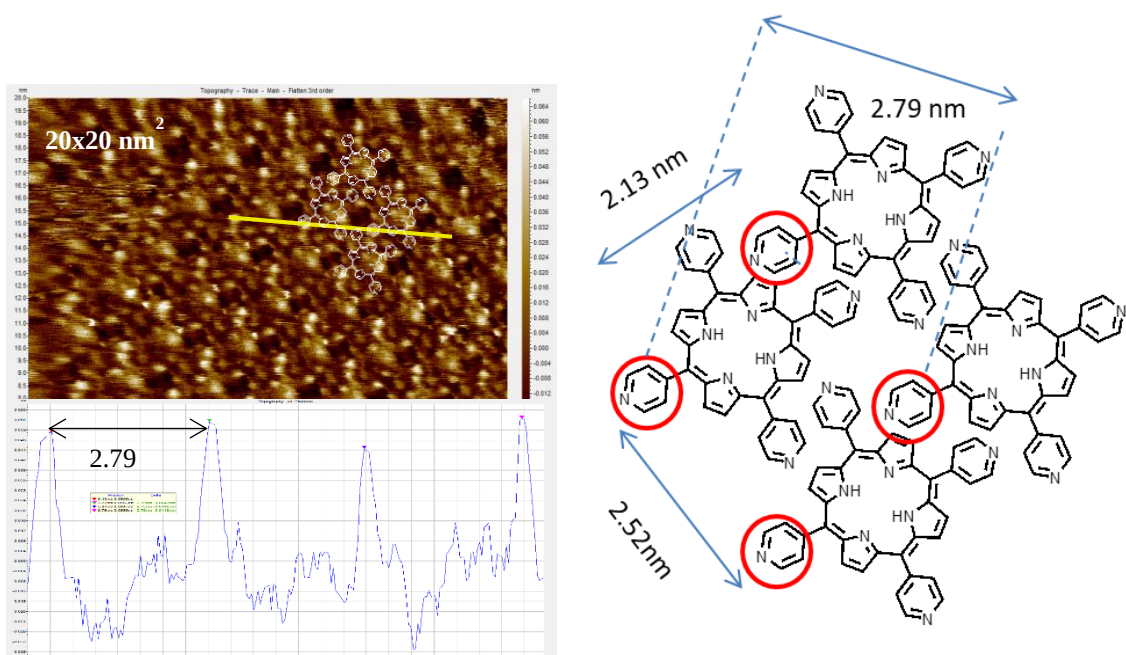


Figura 34. Análisis de distancias entre moléculas vecinas de TPyP

Análisis de Conductancia de la molécula de Porfina utilizando la técnica STM break junctions

Una vez identificado a que potencial las moléculas de porfina tiene un arreglo horizontal al electrodo de Au se pueden realizar los análisis de conductancia.

Las condiciones del análisis de conductancia fueron las siguientes, Potencial de la punta de Au -400 mV_{Pt}, potencial de la muestra -300 mV_{Pt}, potencial de polarización 100 mV_{Pt}, barrido de 1.5 a 3.0 nm, dirección ascendente, duración 0.5 s, curvas obtenidas 3099.

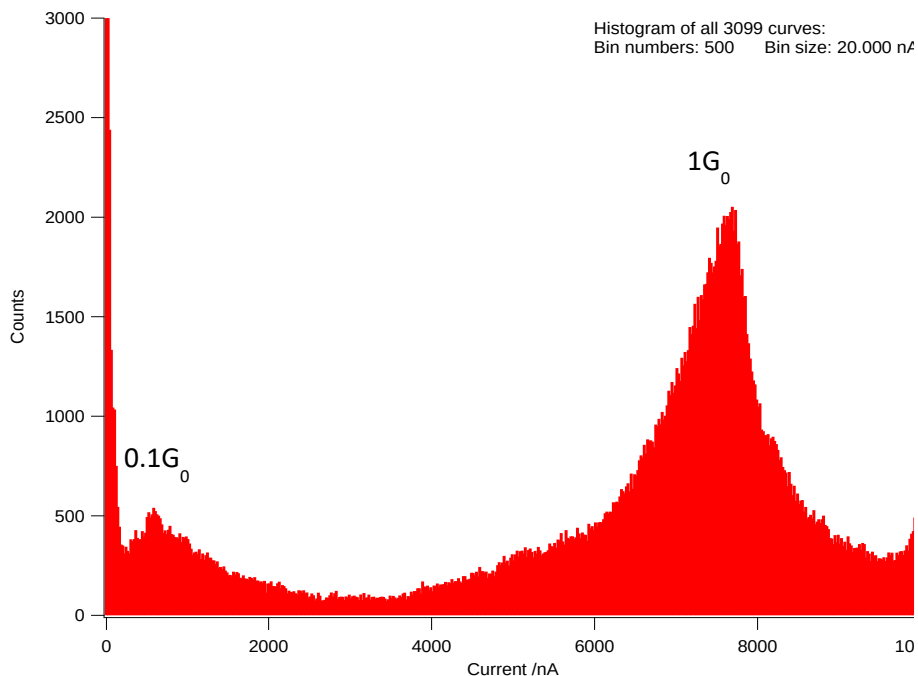


Figura 35. Histograma de las 3099 curvas obtenidas en el análisis de conductancia de la molécula de Porfina

En la figura 35 podemos observar el histograma construido a partir de las 3099 curvas recolectadas en el análisis de conductancia, en esa gráfica podemos observar 2 picos, el más alto corresponde a la conductancia de la unión Au-Au del electrodo-punta el cual tiene un valor de $1G_0$ y otro pico más pequeño con un valor de $0.1 G_0$ el cual se atribuye al valor de conductancia de la unión Au-Porfina-Au ya que previo a este experimento se realizó un experimento de control donde el electrodo de Au se encontraba libre de la molécula de Porfina (figura 36) y solo se observa un pico correspondiente a la conductancia de la unión Au-Au con un valor de $1G_0$.

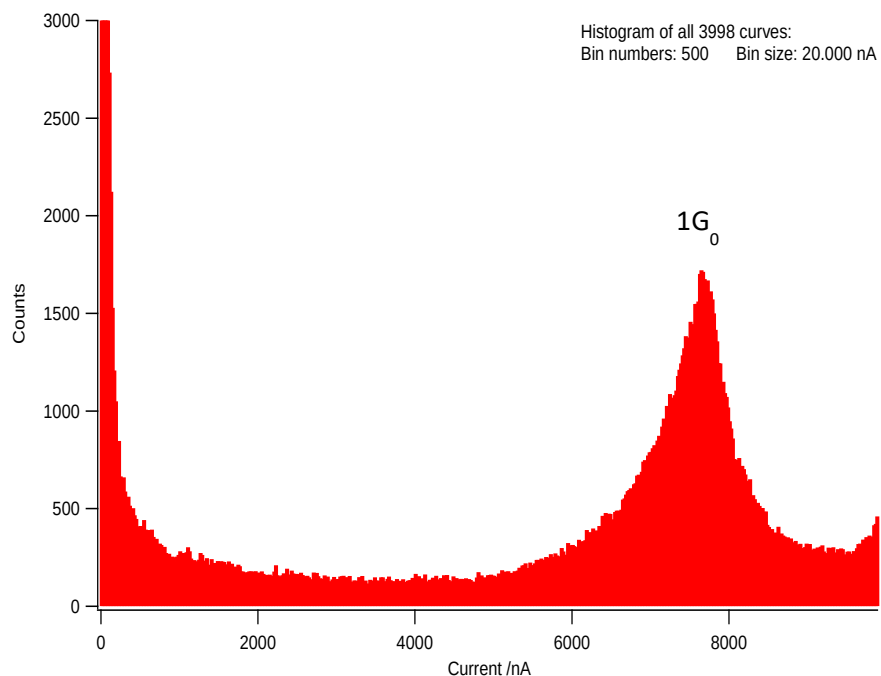


Figura 36. Histograma del contacto Au-Au construido a partir de 3998 curvas

Análisis de Conductancia de TPyP utilizando la técnica STM break junctions

Las condiciones del análisis de conductancia fueron las siguientes, potencial de la punta de Au -500 mV_{Pt}, potencial de la muestra -600 mV_{Pt}, potencial de polarización 100 mV_{Pt}, barrido de 1.5 a 3.0 nm, dirección ascendente, duración 0.5 s, curvas obtenidas 3098.

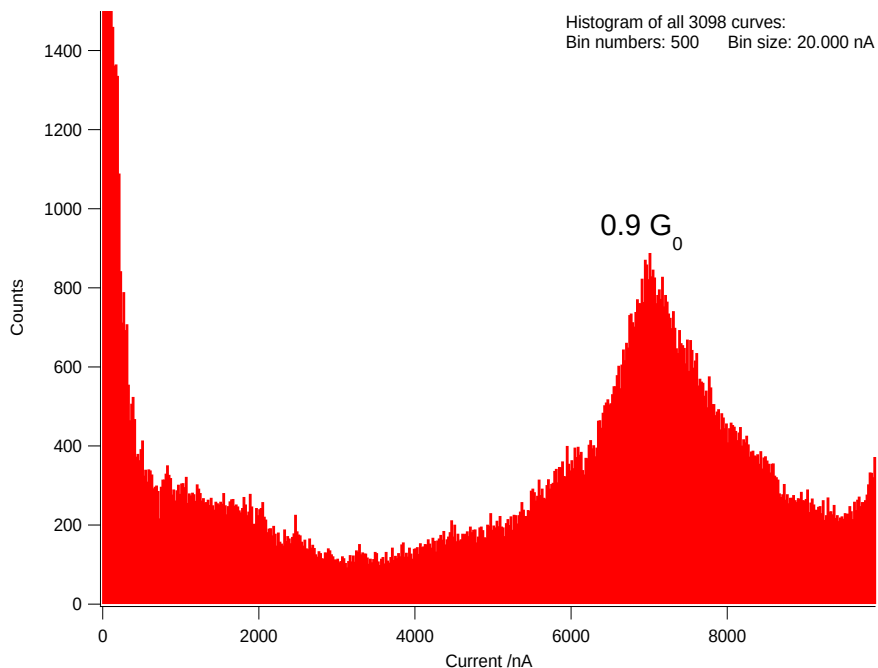


Figura 37. Histograma del análisis de TPyP en disolución formado a partir de 3998 curvas

Como se puede observar en la figura 37 el pico más alto al cual se atribuye al contacto Au-Au se encuentra desplazado a un valor $0.9 G_0$, esto se debe a que la superficie del electrodo se encuentra cubierta por capas de TPyP que forman un arreglo muy compacto lo cual impide un contacto directo entre ambos electrodos de Au, es por ello que el valor de conductancia disminuye al estar en medio una molécula entre las uniones formadas.

Posterior al experimento de TPyP de conductancia donde la porfirina se encontraba en disolución cuando se realizó el análisis de SMCBJ, se realizó otro experimento, pero el procedimiento se modificó para que en esta ocasión solo se encontrará una monocapa sobre el electrodo Au(111) y el electrolito estuviera libre de TPyP.

Para ello se realizó una preadsorción bajo control de potencial de TPyP sobre Au(111), en donde una vez que se obtuvo la imagen por STM mostrando el arreglo de la TPyP sobre la superficie del electrodo se procedió a retirar la disolución de la celda y lavar el electrodo con

una disolución de H_2SO_4 0.1 M en repetidas ocasiones para eliminar las capas que no estuvieran unidas al electrodo de Au(111), una vez realizado el lavado se volvió a montar el electrodo a la celda y se añadió H_2SO_4 0.1 M libre de TPyP hasta cubrir la celda. Una vez montado el sistema se escaneo por STM para corroborar que la capa de TPyP se encontraba presente (figura 38).

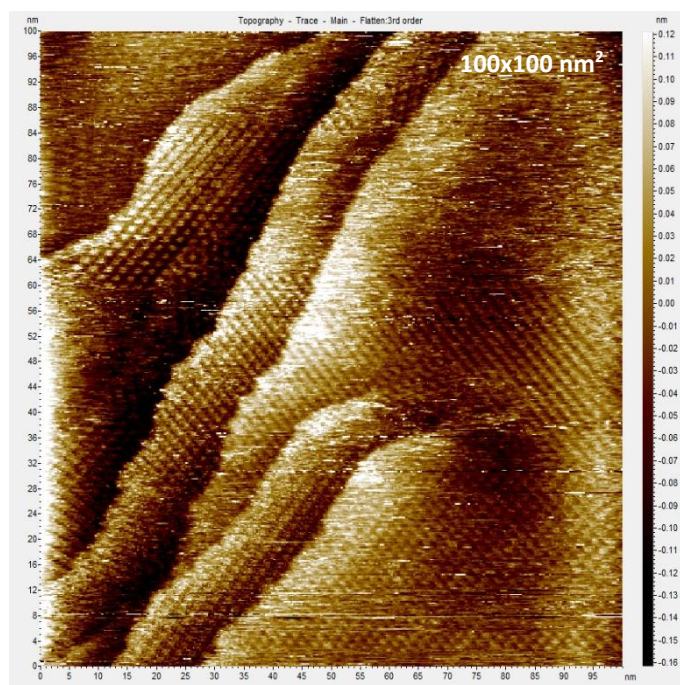


Figura 38. Imagen de TPyP preadsorbida en Au(111) a 100 nm^2 obtenida por STM usando una punta de Au

Una vez que se corroboró que la capa de TPyP fuera adsorbida sobre el electrodo de Au(111) se procedió al análisis por SMCBJ sustituyendo la punta de W por una punta de Au cubierta con polietileno, las condiciones del análisis de conductancia fueron las siguientes, potencial de la punta de Au -500 mVPt, potencial de la muestra -600 mVPt, potencial de polarización 100 mVPt, barrido de 1.5 a 3.0 nm, dirección ascendente, duración 0.5 s, curvas obtenidas 3019.

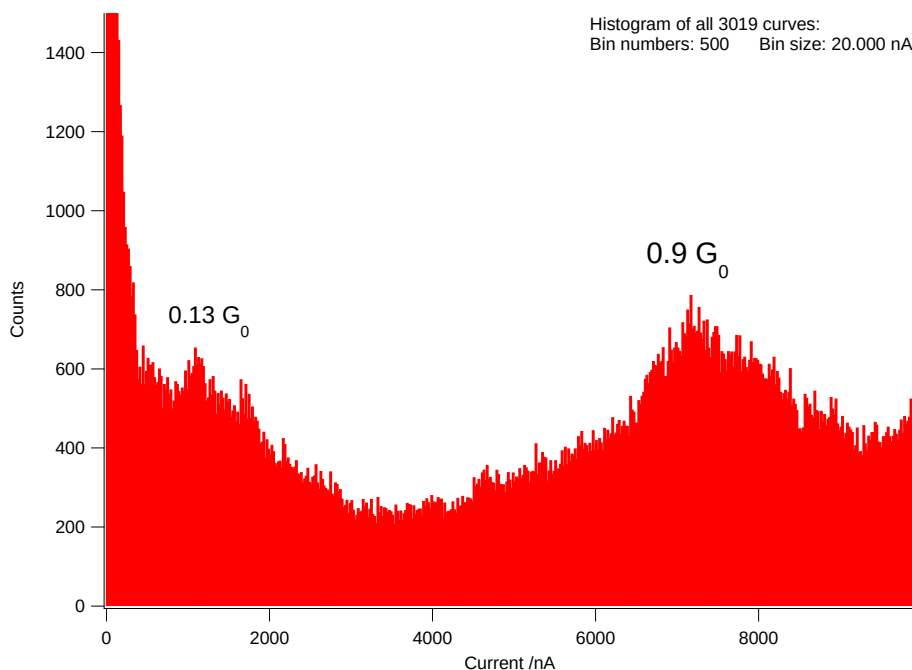


Figura 39. Histograma de TPyP preadsorbida formado a partir de 3998 curvas

Como se puede observar en la figura 39 el valor de conductancia para el contacto Au-Au se encuentra en valores cercanos que para el experimento donde no se preadsorbió la molécula de TPyP, puede apreciarse que existe un pico de conductancia más notable en $0.13 G_0$ correspondiente a la unión Au-TPyP-Au que en el experimento sin preadsorber la molécula, además de que el número de eventos de Au-TPyP-Au está muy cercano al de la unión Au-Au lo cual corrobora que la monocapa de TPyP tiene un arreglo compacto dejando pocos huecos como para que se lleve a cabo de manera libre la unión Au-Au (punta-electrodo) como se mencionó anteriormente.

Estos valores de conductancia se compararon con los valores reportados para moléculas de porfirina, pero cuya orientación era perpendicular al sustrato. Para el caso de la TPyP orientada en forma perpendicular el valor de conductancia reportado fue de $2.65 \times 10^{-4} G_0$ ⁴³, mientras que en una orientación paralela la conductancia registrada fue de $0.13 G_0$, esto es

un indicativo de que la orientación es un factor importante en los fenómenos de conducción ya que la conductancia incremento en casi 3 órdenes de magnitud, otro aspecto a resaltar es que las conductancias de la TPyP y la Porfina orientadas de manera paralela al sustrato tienen conductancias similares 0.13 y 0.1 G_0 respectivamente, lo que nos hace suponer que los grupos funcionales afectan muy poco al fenómeno de conductancia.

CONCLUSIONES

- Se sintetizó y caracterizó espectroscópicamente las porfirinas meso-tetrakis piridin porfirina (TPyP), meso-tetrakis (4-carboxifenil) porfirina (TCPP) y meso-tetrakis (4-dimetilaminofenil) porfirina (TDAP), meso-tetrakis piridin porfirina Zn (II) (TPyPZn), TPyPZn-PdCl₂, meso-tetrakis (4-carboxifenil) porfirina Zn (II) (TCPP-Zn), TCPP-Zn-PdCl₂, meso-tetrakis fenil porfirina (TPP).
- Las porfirinas TPyPZn-PdCl₂ y TCPP-Zn-PdCl₂ en presencia de imidazol y piridina no mostraron el mismo comportamiento espectroscópico, lo cual indica que la influencia de los grupos meso de las porfirinas tenían una influencia en la deposición de imidazol y piridina sobre los centros metálicos.
- Se estudiaron las propiedades y la estabilidad redox de las porfirinas TCPP, TPyP y TPP como monocapas adsorbidas sobre un electrodo de Au(111), en este estudio se pudo observar que el arreglo de las moléculas sobre la superficie del electrodo no todos eran similares, resultando que quien tenía un arreglo más homogéneo era la TPP al presentar una corriente más baja y una ventana de potencial más amplia. Sin embargo, cuando se evaluó un analito como el ferricianuro de potasio, las porfirinas estudiadas mostraron valores de corriente muy similares, pero los procesos redox ocurrieron a potenciales diferentes.
- Se fabricó un compuesto de autoensamble entre la TDAP y la TCPP el cual fue soportado sobre un disco de Au. Por medio de microscopía de fuerza atómica se pudo realizar el estudio estructural del compuesto TDAP-TCPP el cual reveló la formación de una red plana en 2D sobre el sustrato, demostrando que el ensamble pudo ser dirigido de una forma controlada permitiendo obtener una estructura bidimensional

sobre el sustrato, este tipo de ensamblaje facilitara la realización de estudios con estructuras similares sin necesidad de utilizar un ambiente electroquímico (con un control de potencial).

- Se realizó el análisis de STM bajo control de potencial que demuestra que la molécula de Porfina puede adsorberse sobre el electrodo de Au(111) y mantener una configuración paralela al sustrato pese a no poseer grupos funcionales en las posiciones meso.
- Se realizaron los estudios de SMCBJ para la Porfina y la TPyP los cuales revelan que al ser preadsorbidas al electrodo Au(111) los valores de conductancia de la unión Au-TPyP-Au no varían mucho con respecto a los obtenidos para la Porfina ya que están en valores de conductancia de $0.13 G_0$ y $0.1 G_0$ respectivamente, de modo que el grupo funcional meso de la piridina aporta poco para obtener un valor mayor de conductancia. Al mismo tiempo este análisis nos permitió ver el efecto que tiene la TPyP al ser adsorbida de manera paralela al sustrato, ya que en el experimento de SMCBJ se pudo observar una pequeña disminución en la conductancia de la unión Au-Au, este decremento en la conductancia probablemente se deba a la interferencia de la TPyP la cual no permite que se realice un contacto completo entre la punta y el electrodo de Au debido a que su arreglo es muy compacto.
- Se demostró que la orientación de las porfirinas sobre el sustrato modifica los valores de conductancia siendo que para el caso de la TPyP orientada en forma perpendicular el valor de conductancia reportado fue de $2.65 \times 10^{-4} G_0$ ⁴², mientras que para la orientación paralela fue de $0.13 G_0$, esto nos indica que la orientación es un factor

importante en los fenómenos de conducción ya que la conductancia incrementó en casi 3 órdenes de magnitud.

BIBLIOGRAFIA

1. Cook, L. P.; Brewer, G.; Wong-Ng, W. J. C., Structural aspects of porphyrins for functional materials applications. **2017**, 7 (7), 223.
2. Chen, B. M.; Tulinsky, A. J. J. o. t. A. C. S., Redetermination of the Structure of Porphine. **1972**, 94 (12), 4144-4151.
3. Lamoen, D.; Parrinello, M. J. C. p. l., Geometry and electronic structure of porphyrins and porphyrazines. **1996**, 248 (5-6), 309-315.
4. Biesaga, M.; Pyrzyńska, K.; Trojanowicz, M. J. T., Porphyrins in analytical chemistry. A review. **2000**, 51 (2), 209-224.
5. Chou, J.-H.; Kosal, M. E.; Nalwa, H. S.; Rakow, N. A.; Suslick, K. S. J. T. p. h., Applications of porphyrins and metalloporphyrins to materials chemistry. **2000**, 6, 43-131.
6. Lombardi, A.; Nastri, F.; Pavone, V. J. C. r., Peptide-based heme– protein models. **2001**, 101 (10), 3165-3190.
7. Kim, T.; Ham, S.; Lee, S. H.; Hong, Y.; Kim, D., Enhancement of exciton transport in porphyrin aggregate nanostructures by controlling the hierarchical self-assembly. *Nanoscale* **2018**, 10 (35), 16438-16446.
8. Toma, H. E.; Araki, K., Supramolecular assemblies of ruthenium complexes and porphyrins. *Coordination Chemistry Reviews* **2000**, 196 (1), 307-329.
9. Osuka, A.; Shimidzu, H., meso, meso-Linked Porphyrin Arrays. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1997**, 36 (1-2), 135-137.
10. Kane, J. J.; Liao, R.-F.; Lauher, J. W.; Fowler, F. W., Preparation of layered diacetylenes as a demonstration of strategies for supramolecular synthesis. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, 117 (48), 12003-12004.

11. Scherman, O. A.; Ligthart, G. B. W. L.; Ohkawa, H.; Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W., Olefin metathesis and quadruple hydrogen bonding: A powerful combination in multistep supramolecular synthesis. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2006**, *103* (32), 11850-11855.
12. Bis, J. A.; Zaworotko, M. J., The 2-Aminopyridinium-carboxylate Supramolecular Heterosynthons: a robust motif for generation of multiple-component crystals. *Crystal growth & design* **2005**, *5* (3), 1169-1179.
13. Sharma, C. K.; Broker, G. A.; Huddleston, J. G.; Baldwin, J. W.; Metzger, R. M.; Rogers, R. D., Design strategies for solid-state supramolecular arrays containing both mixed-metalated and freebase porphyrins. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121* (6), 1137-1144.
14. Day, N. U.; Walter, M. G.; Wamser, C. C., Preparations and Electrochemical Characterizations of Conductive Porphyrin Polymers. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119* (30), 17378-17388.
15. Ma, J.; Li, Z.; Lin, Q.; Zhang, W.; Han, Y., Diffusion controlling porphyrin assembled structures. *Chemical Engineering Journal* **2016**, *283*, 1051-1058.
16. Son, H.-J.; Jin, S.; Patwardhan, S.; Wezenberg, S. J.; Jeong, N. C.; So, M.; Wilmer, C. E.; Sarjeant, A. A.; Schatz, G. C.; Snurr, R. Q., Light-harvesting and ultrafast energy migration in porphyrin-based metal–organic frameworks. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135* (2), 862-869.
17. Sreenivasu, M.; Suzuki, A.; Adachi, M.; Kumar, C. V.; Srikanth, B.; Rajendar, S.; Rambabu, D.; Kumar, R. S.; Malleshham, P.; Rao, N., Synthesis and Characterization of Donor– π -Acceptor-Based Porphyrin Sensitizers: Potential Application of Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemistry—A European Journal* **2014**, *20* (43), 14074-14083.

18. Peng, X.; Aratani, N.; Takagi, A.; Matsumoto, T.; Kawai, T.; Hwang, I.-W.; Ahn, T. K.; Kim, D.; Osuka, A., A dodecameric porphyrin wheel. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126 (14), 4468-4469.
19. Drain, C. M.; Hupp, J. T.; Suslick, K. S.; Wasielewski, M. R.; Chen, X., A perspective on four new porphyrin-based functional materials and devices. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **2002**, 6 (04), 243-258.
20. Dastidar, P.; Stein, Z.; Goldberg, I.; Strouse, C. E., Supramolecular Assembly of Functionalized Metalloporphyrins. Porous Crystalline Networks of Zinc-Tetra (4-Carboxyphenyl) Porphyrin. *Supramolecular Chemistry* **1996**, 7 (4), 257-270.
21. Wathier, M.; Grinstaff, M. W., Synthesis and properties of supramolecular ionic networks. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130 (30), 9648-9649.
22. Ji, X.; Yao, Y.; Li, J.; Yan, X.; Huang, F., A supramolecular cross-linked conjugated polymer network for multiple fluorescent sensing. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, 135 (1), 74-77.
23. Fu, Z. Y.; Wu, X. T.; Dai, J. C.; Hu, S. M.; Du, W. X.; Zhang, H. H.; Sun, R. Q., The Structure and Fluorescence Properties of Two Novel Mixed-Ligand Supramolecular Frameworks with Different Structural Motifs. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2002**, 2002 (10), 2730-2735.
24. Bhyrappa, P.; Wilson, S. R.; Suslick, K. S., Hydrogen-bonded porphyrinic solids: supramolecular networks of octahydroxy porphyrins. *Journal of the American Chemical Society* **1997**, 119 (36), 8492-8502.
25. Manna, K.; Zhang, T.; Greene, F. X.; Lin, W., Bipyridine-and Phenanthroline-Based Metal–Organic Frameworks for Highly Efficient and Tandem Catalytic Organic

Transformations via Directed C–H Activation. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137* (7), 2665-2673.

26. Martin, K. E.; Wang, Z.; Busani, T.; Garcia, R. M.; Chen, Z.; Jiang, Y.; Song, Y.; Jacobsen, J. L.; Vu, T. T.; Schore, N. E., Donor– Acceptor Biomorphs from the Ionic Self-Assembly of Porphyrins. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (23), 8194-8201.

27. Giraudeau, A.; Callot, H.; Gross, M., Effects of electron-withdrawing substituents on the electrochemical oxidation of porphyrins. *Inorganic Chemistry* **1979**, *18* (1), 201-206.

28. Kadish, K. M.; Van Caemelbecke, E., Electrochemistry of porphyrins and related macrocycles. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2003**, *7* (5), 254-258.

29. DiMagno, S. G.; Wertsching, A. K.; Ross, C. R., Electronic Consequences of Nonplanar Core Conformations in Electron-Deficient Porphyrins: The Structure and Spectroscopic Properties of [5, 10, 15, 20-Tetrakis (heptafluoropropyl) porphinato] cobalt (II). *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117* (31), 8279-8280.

30. Gouterman, M., Spectra of porphyrins. *Journal of Molecular Spectroscopy* **1961**, *6*, 138-163.

31. Mandon, D.; Ochenbein, P.; Fischer, J.; Weiss, R.; Jayaraj, K.; Austin, R.; Gold, A.; White, P.; Brigaud, O. J. I. C., . beta.-Halogenated-pyrrole porphyrins. Molecular structures of 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-octabromo-5, 10, 15, 20-tetramesitylporphyrin, nickel (II) 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-octabromo-5, 10, 15, 20-tetramesitylporphyrin, and nickel (II) 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-octabromo-5, 10, 15, 20-tetrakis (pentafluorophenyl) porphyrin. *Inorganic Chemistry*, **1992**, *31* (11), 2044-2049.

32. Medforth, C. J.; Senge, M. O.; Smith, K. M.; Sparks, L. D.; Shelnutt, J. A., Nonplanar distortion modes for highly substituted porphyrins. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114* (25), 9859-9869.
33. Marcus, R. A., Electron transfer reactions in chemistry. Theory and experiment. *Reviews of Modern Physics* **1993**, *65* (3), 599-610.
34. Aviram, A.; Ratner, M. A., Molecular rectifiers. *Chemical Physics Letters* **1974**, *29* (2), 277-283.
35. Zhou, X.-Y.; Wang, Y.-H.; Qi, H.-M.; Zheng, J.-F.; Niu, Z.-J.; Zhou, X.-S., Single-molecule conductance of dipyrindines binding to Ag electrodes measured by electrochemical scanning tunneling microscopy break junction. *Nanoscale research letters* **2014**, *9* (1), 1-6.
36. Kiguchi, M.; Kaneko, S., Single molecule bridging between metal electrodes. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15* (7), 2253-2267.
37. Liu, Z.-F.; Wei, S.; Yoon, H.; Adak, O.; Ponce, I.; Jiang, Y.; Jang, W.-D.; Campos, L. M.; Venkataraman, L.; Neaton, J. B., Control of Single-Molecule Junction Conductance of Porphyrins via a Transition-Metal Center. *Nano Letters* **2014**, *14* (9), 5365-5370.
38. Zhihai Li, T.-H. P., Jeff Rawson, Michael J. Therien, and Eric Borguet, Quasi-Ohmic Single Molecule Charge Transport through Highly Conjugated meso-to-meso Ethyne-Bridged Porphyrin Wires. *Nano Letters*. **2012**, *12*, 2722–2727.
39. Ferreira, Q.; Bragança, A. M.; Alcácer, L.; Morgado, J., Conductance of Well-Defined Porphyrin Self-Assembled Molecular Wires up to 14 nm in Length. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118* (13), 7229-7234.
40. Sreenivasu, M.; Suzuki, A.; Adachi, M.; Kumar, C. V.; Srikanth, B.; Rajendar, S.; Rambabu, D.; Kumar, R. S.; Mallesham, P.; Rao, N., Synthesis and Characterization of

Donor- π -Acceptor-Based Porphyrin Sensitizers: Potential Application of Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemistry-A European Journal* **2014**, 20 (43), 14074-14083.

41. Lu, J.; Zhang, B.; Yuan, H.; Xu, X.; Cao, K.; Cui, J.; Liu, S.; Shen, Y.; Cheng, Y.; Xu, J., D- π -A Porphyrin Sensitizers with π -Extended Conjugation for Mesoscopic Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, 118 (27), 14739-14748.

42. Li, Z.; Smeu, M.; Ratner, M. A.; Borguet, E., Effect of Anchoring Groups on Single Molecule Charge Transport through Porphyrins. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, 117 (29), 14890-14898.

43. Li, Z.; Borguet, E., Determining Charge Transport Pathways through Single Porphyrin Molecules Using Scanning Tunneling Microscopy Break Junctions. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 134 (1), 63-66.

44. Selzer, Y.; Cai, L.; Cabassi, M. A.; Yao, Y.; Tour, J. M.; Mayer, T. S.; Allara, D. L., Effect of local environment on molecular conduction: Isolated molecule versus self-assembled monolayer. *Nano letters* **2005**, 5 (1), 61-65.

45. Jones, G.; Elias, W.; Elliott, M.; Matthai, C., A computational study of the factors affecting the electrical conductance of long chain n-porphyrin di-thiols. *Physica B: Condensed Matter* **2014**, 446, 71-79.

46. Lindsay, S., Molecular wires and devices: Advances and issues. *Faraday discussions* **2006**, 131, 403-409.

47. Lu, Q.; Liu, K.; Zhang, H.; Du, Z.; Wang, X.; Wang, F., From tunneling to hopping: a comprehensive investigation of charge transport mechanism in molecular junctions based on oligo (p-phenylene ethynylene) s. *ACS nano* **2009**, 3 (12), 3861-3868.

48. Migliore, A.; Nitzan, A., Nonlinear charge transport in redox molecular junctions: A Marcus perspective. *ACS Nano* **2011**, 5 (8), 6669-6685.

49. He, Y.; Ye, T.; Borguet, E., Porphyrin self-assembly at electrochemical interfaces: Role of potential modulated surface mobility. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124* (40), 11964-11970.
50. Yu, H.; Luo, Y.; Beverly, K.; Stoddart, J. F.; Tseng, H.-R.; Heath, J. R., The Molecule–Electrode Interface in Single-Molecule Transistors. *Angewandte Chemie* **2003**, *115* (46), 5884-5889.
51. Strachan, D. R.; Smith, D. E.; Johnston, D. E.; Park, T.-H.; Therien, M. J.; Bonnell, D. A.; Johnson, A. T., Controlled fabrication of nanogaps in ambient environment for molecular electronics. *Applied Physics Letters* **2005**, *86* (4), -.
52. Connelly, L. S.; Meckes, B.; Larkin, J.; Gillman, A. L.; Wanunu, M.; Lal, R., Graphene Nanopore Support System for Simultaneous High-Resolution AFM Imaging and Conductance Measurements. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2014**, *6* (7), 5290-5296.
53. Tao, N. J., Electron transport in molecular junctions. In *Nanoscience And Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals*, World Scientific: **2010**; pp 185-193.
54. Stokbro, K.; Taylor, J.; Brandbyge, M. J. J. o. t. A. C. S., Do aviram– ratner diodes rectify? *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125* (13), 3674-3675.
55. Reed, M. A.; Zhou, C.; Muller, C. J.; Burgin, T. P.; Tour, J. M., Conductance of a Molecular Junction. *Science* **1997**, *278* (5336), 252-254.
56. Xu, B.; Tao, N. J., Measurement of single-molecule resistance by repeated formation of molecular junctions. *Science* **2003**, *301* (5637), 1221-1223.
57. Chen, F.; Hihath, J.; Huang, Z.; Li, X.; Tao, N., Measurement of single-molecule conductance. *Annual Review of Physical Chemistry* **2007**, *58*, 535-564.

58. Kuo, C.-T.; Su, L.-C.; Chen, C.-h., Transitions between Electron Transporting Mechanisms in Molecular Junctions and Transistors. *Journal of the Chinese Chemical Society* **2014**, *61* (1), 101-114.
59. Lipkowski, J.; Shi, Z.; Chen, A.; Pettinger, B.; Bilger, C., Ionic adsorption at the Au(111) electrode. *Electrochimica Acta* **1998**, *43* (19–20), 2875-2888.
60. Joachim, C.; Ratner, M. A., Molecular electronics: Some views on transport junctions and beyond. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2005**, *102* (25), 8801-8808.
61. Kuznetsov, A. M.; Ulstrup, J., Mechanisms of in situ scanning tunnelling microscopy of organized redox molecular assemblies. *The Journal of Physical Chemistry A* **2000**, *104* (49), 11531-11540.
62. Li, C.; Zhang, D.; Liu, X.; Han, S.; Tang, T.; Zhou, C.; Fan, W.; Koehne, J.; Han, J.; Meyyappan, M., Fabrication approach for molecular memory arrays. *Applied Physics Letters* **2003**, *82* (4), 645-647.
63. Vanmaekelbergh, D.; Houtepen, A.; Kelly, J., Electrochemical gating: a method to tune and monitor the (opto) electronic properties of functional materials. *Electrochimica Acta* **2007**, *53* (3), 1140-1149.
64. Li, Z.; Liu, Y.; Mertens, S. F.; Pobelov, I. V.; Wandlowski, T., From redox gating to quantized charging. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (23), 8187-8193.
65. Muralidharan, B.; Datta, S., Generic model for current collapse in spin-blockaded transport. *Physical Review B* **2007**, *76* (3), 035432.
66. Göstl, R.; Senf, A.; Hecht, S. J. C. S. R., Remote-controlling chemical reactions by light: towards chemistry with high spatio-temporal resolution. **2014**, *43* (6), 1982-1996.

67. Frederik, P.; Sommerdijk, N. J. C. O. i. C.; Science, I., Spatial and temporal resolution in cryo-electron microscopy—a scope for nano-chemistry. **2005**, *10* (5-6), 245-249.
68. Liu, X.-Y.; Raynolds, J.; Wells, C.; Welch, J.; Cale, T. J. J. o. a. p., First-principles modeling of electronic transport in π -stacked molecular junctions. *Journal of applied physics* **2005**, *98* (3), 033712.
69. Kiguchi, M.; Murakoshi, K. J. T. S. F., Highly conductive single molecular junctions by direct binding of π -conjugated molecule to metal electrodes. *Thin Solid Films* **2009**, *518* (2), 466-469.
70. Aguilar-Sanchez, R.; Su, G.; Homberger, M.; Simon, U.; Wandlowski, T. J. T. J. o. P. C. C., Structure and Electrochemical Characterization of 4-Methyl-4'-(n-mercaptoalkyl) biphenyls on Au (111)-(1 $\times$ 1). *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111* (46), 17409-17419.
71. Su, G. J.; Aguilar-Sanchez, R.; Li, Z.; Pobelov, I.; Homberger, M.; Simon, U.; Wandlowski, T. J. C., Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy Studies of 4-Methyl-4'-(n-mercaptoalkyl) biphenyls on Au (111)-(1 $\times$ 1). *ChemPhysChem* **2007**, *8* (7), 1037-1048.
72. Scholes, G.; Rumbles, G., *Nature Mater.* **5**, 683–696 (2006).
73. Nakano, T. J. P. j., Synthesis, structure and function of π -stacked polymers. *Polymer journal* **2010**, *42* (2), 103.
74. Slinker, J. D.; Muren, N. B.; Renfrew, S. E.; Barton, J. K. J. N. c., DNA charge transport over 34 nm. *Nature chemistry* **2011**, *3* (3), 228.
75. Hirao, T. J. C. c. r., Conjugated systems composed of transition metals and redox-active π -conjugated ligands. *Coordination chemistry reviews* **2002**, *226* (1-2), 81-91.

76. Ohta, T.; Bostwick, A.; McChesney, J. L.; Seyller, T.; Horn, K.; Rotenberg, E. J. P. R. L., Interlayer interaction and electronic screening in multilayer graphene investigated with angle-resolved photoemission spectroscopy. *Physical Review Letters* **2007**, *98* (20), 206802.
77. Batra, A.; Kladnik, G.; Vázquez, H.; Meisner, J. S.; Floreano, L.; Nuckolls, C.; Cvetko, D.; Morgante, A.; Venkataraman, L. J. N. c., Quantifying through-space charge transfer dynamics in π -coupled molecular systems. *Nature communications* **2012**, *3*, 1086.
78. Li, Z.; Park, T.-H.; Rawson, J.; Therien, M. J.; Borguet, E. J. N. l., Quasi-ohmic single molecule charge transport through highly conjugated meso-to-meso ethyne-bridged porphyrin wires. *Nano letters* **2012**, *12* (6), 2722-2727.
79. Su, G.-j.; Li, Z.-h.; Aguilar-Sanchez, R. J. A. c., Phase transition of two-dimensional chiral supramolecular nanostructure tuned by electrochemical potential. *Analytical chemistry* **2009**, *81* (21), 8741-8748.
80. Afsari, S.; Li, Z.; Borguet, E. J. A. C. I. E., Orientation-Controlled Single-Molecule Junctions. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53* (37), 9771-9774.
81. Adler, A. D.; Longo, F. R.; Finarelli, J. D.; Goldmacher, J.; Assour, J.; Korsakoff, L., A simplified synthesis for meso-tetraphenylporphine. *The Journal of Organic Chemistry* **1967**, *32* (2), 476-476.
82. Buchler, J. J. P., Synthesis and properties of metalloporphyrins. **1978**, *1*, 389-483.
83. Beletskaya, I.; Tyurin, V. S.; Tsivadze, A. Y.; Guillard, R.; Stern, C. J. C. r., Supramolecular chemistry of metalloporphyrins. **2009**, *109* (5), 1659-1713.
84. Maiti, N. C.; Mazumdar, S.; Periasamy, N., J-and H-aggregates of porphyrin-surfactant complexes: time-resolved fluorescence and other spectroscopic studies. *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102* (9), 1528-1538.

85. Castriciano, M. A.; Romeo, A.; Angelini, N.; Micali, N.; Longo, A.; Mazzaglia, A.; Scolaro, L. M., Structural Features of meso-Tetrakis (4-carboxyphenyl) porphyrin Interacting with Amino-Terminated Poly (propylene oxide). *Macromolecules* **2006**, 39 (16), 5489-5496.
86. Gouterman, M.; Holten, D.; Lieberman, E., Porphyrins XXXV. Exciton coupling in μ -oxo Scandium dimers. *Chemical Physics* **1977**, 25 (1), 139-153.
87. Gouterman, M., Study of the effects of substitution on the absorption spectra of porphyrin. *The Journal of Chemical Physics* **1959**, 30 (5), 1139-1161.
88. Mayer, R. G.; Drago, R. S., Interpretation of isosbestic points. *Inorganic Chemistry* **1976**, 15 (8), 2010-2011.
89. Liu, Q.; Zhou, H.; Zhu, J.; Yang, Y.; Liu, X.; Wang, D.; Zhang, X.; Zhuo, L. J. M. S.; C, E., Self-assembly into temperature dependent micro-/nano-aggregates of 5, 10, 15, 20-tetrakis (4-carboxyl phenyl)-porphyrin. *Materials Science and Engineering: C* **2013**, 33 (8), 4944-4951.
90. Steiner, T. J. A. C. I. E., The hydrogen bond in the solid state. *Angewandte Chemie* **2002**, 41 (1), 48-76.
91. Yuan, Q.; Xing, Y.; Borguet, E., An STM study of the pH dependent redox activity of a two-dimensional hydrogen bonding porphyrin network at an electrochemical interface. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132 (14), 5054-5060.
92. Zhang, Q.; Zheng, X.; Kuang, G.; Wang, W.; Zhu, L.; Pang, R.; Shi, X.; Shang, X.; Huang, X.; Liu, P. N. J. T. j. o. p. c. l., Single-molecule investigations of conformation adaptation of porphyrins on surfaces. *The journal of physical chemistry letters* **2017**, 8 (6), 1241-1247.

93. He, Y.; Borguet, E., Dynamics of Porphyrin Electron-Transfer Reactions at the Electrode–Electrolyte Interface at the Molecular Level. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, 46 (32), 6098-6101.
94. Sadegh Hassani, S.; Kim, Y.-G.; Borguet, E. J. L., Self-assembly of insoluble porphyrins on Au (111) under aqueous electrochemical control. *Langmuir* **2011**, 27 (24), 14828-14833.