

# Análisis de la distribución del tamaño de *partícula de agregados de porfirinas* por dispersión dinámica de luz

## Analysis of the Porphyrin Additive Particle per Light Dynamic Dispersion

Carlos E. Díaz-Uribe\*, William A. Vallejo

Grupo de Investigación en Fotoquímica y Fotobiología. Programa de Química. Facultad de Ciencias Básicas. Universidad del Atlántico. Barranquilla, Colombia.

FECHA DE ENTREGA: 28 DE ABRIL DE 2015

FECHA DE EVALUACIÓN: 30 DE MAYO 2015

FECHA DE APROBACIÓN: 3 DE JUNIO DE 2015

**Resumen** La formación de sus agregados recibe considerable interés debido a las distintas aplicaciones ópticas y electrónicas. La *distribución del tamaño de partícula* es una propiedad fundamental para caracterizar sistemas de partículas en suspensión de agregados moleculares. En este trabajo se estudió la distribución del tamaño de partícula de agregados de tetracarboxifenilporfirinas de Zn (TCPPZn) y Cu (TCPPCu) en solución. Los compuestos fueron sintetizadas utilizando la metodología desarrollada por Achar. Las tetracarboxifenilporfirinas fueron caracterizadas por espectrofotometría y el tamaño de partícula en solución fue determinado por Espectroscopia de Correlación Fotónica (ECF). Los resultados de espectro fotometría mostraron las señales características de tetracarboxifenilporfirinas; adicionalmente el estudio del tamaño de agregados mostró un valor promedio de 5419 nm para los agregados de TCPPZn, mientras que para la TCPPCu fue de 5560 nm.

**Abstract** Porphyrins are essential compounds involved in a variety of processes, the formation of its aggregates received considerable interest due to the different optical and electronic applications. The distribution of the particle size is a critical property for characterizing systems of particles in suspension of molecular aggregates. In this paper we studied the distribution of the particle size of aggregates of tetracarboxyphenylprophyrins of Zn (TCPPZn) and Cu (TCPPCu). Compounds were synthesized using the methodology developed by Achar. Compounds were characterized by UV-Vis spectrophotometry and the particle size in solution was determined through Photon Correlation Spectroscopy. Spectrophotometry results showed typical signals to tetracarboxyphenylprophyrins, furthermore, the study of aggregate size showed a mean value of 5419 nm for aggregates of TCPPZn while for TCPPCu was 5560 nm.

---

\* carlosdiaz@mail.uniatlantico.edu.co

**Palabras Clave:** porfirina, agregados, tamaño de partícula.

**Keywords:** porphyrin, aggregates, particle size.

## 1. Introducción

Las porfirinas son compuestos esenciales involucrados en una diversidad de procesos, y participan en una serie de procesos biológicos de gran relevancia para los seres vivos como son: la catálisis bioquímica, la transferencia electrónica, el transporte y activación de oxígeno y la fotosíntesis [1], [2], [3]. Ellas son utilizadas como sensibilizadores debido a su alta absorción en la región visible [4], en procesos de terapia fotodinámica antimicrobiana [5], en celdas solares [6] y para la modificación de electrodos [7].

Los sistemas basados en porfirinas son muy interesantes tanto en el punto sintético como supramolecular [8]. La formación de agregados de porfirinas ha recibido considerable atención debido a las diversas aplicaciones ópticas y electrónicas [9], [10]. Los agregados de porfirinas se pueden formar en solución en forma de fibras, cintas y tubos por la libre asociación o los distintos métodos de agregación [11]. El carácter bidimensional de la molécula de porfirina con 22 electrones  $\pi$  permite una fuerte interacción  $\pi$ - $\pi$ , facilitando la formación de nanoestructuras unidimensionales tales como los agregados tipo J y H a través del apilamiento lado a lado y cara a cara respectivamente [12], [13].

La técnica de dispersión de luz dinámica permite determinar el tamaño de partículas en suspensión hasta rangos del orden de los nanómetros, el uso del movimiento Browniano de las partículas en suspensión permite alcanzar estos límites de sensibilidad, adicionalmente este método no altera de ninguna manera la matriz de estudio debido a que es una técnica no destructiva. En este trabajo se utilizó esta técnica con el fin de estudiar la distribución del tamaño de partícula de agregados de tetracarboxifenilporfirinas de cobre y zinc.

## 2. Metodología

### 2.1. Síntesis y caracterización de las tetracarboxifenilporfirinas

La tetracarboxifenilporfirina sin metal (TCPP) se sintetizó añadiendo 30 mmol de pirrol previamente destilado a una mezcla de 4-carboxibenzaldehído (30 mmol), ácido propiónico (105 mL) y nitrobenzono (45 mL). La mezcla se calentó a 120 °C durante 1h. El solvente se removió por destilación al vacío y el sólido obtenido se disolvió con una solución de NaOH (0,1 M). La porfirina se precipitó con una solución de HCl 0,1 M, se disolvió en etanol y se cristalizó por evaporación del solvente [14]. Las metaloporfirinas (TCPPM) se prepararon colocando a reflujo la TCPP (0,33 mmol) con cloruro de cobre (II) decahidratado o acetato de zinc (II) dihidratado (cantidades correspondientes a 1,82 mmol) en N,N'-dimetilformamida (70 mL) durante 2 h, para las porfirinas de Cu y Zn respectivamente. La N,N'-dimetilformamida se removió por destilación y la

TCPPM se precipitó, adicionando agua. El precipitado se disolvió en una solución de NaOH (0,1 M) y se recrystalizó con una solución de HCl (1 M). Finalmente, las porfirinas se filtraron y secaron a temperatura ambiente. Los espectros UV-vis de las porfirinas en etanol se registraron usando un espectrofotómetro Hewlett-Packard 8453.

## 2.2. Caracterización del tamaño de partícula por dispersión dinámica de luz

El tamaño de partícula en suspensión fue determinado mediante la técnica de dispersión dinámica de luz (espectroscopia de correlación fotónica). El equipo utilizado fue un Zetasizer versión 6.2 de Malvern Instruments Ltda. Para el análisis se tomó 1 g/L de la TCPPM en etanol como medio dispersante. Todos los experimentos se midieron mediante dispersión dinámica, el cual mide las fluctuaciones de la intensidad de la dispersión en función del tiempo. La distribución de intensidad vista en el programa DLS se obtuvo por el análisis de la función de correlación por el análisis del menor de los cuadrados no negativo.

## 3. Resultados y discusión

### 3.1. Espectrofotometría

El espectro UV-vis de la TCPP presenta una banda de absorción Soret a 419 nm (transición  $a_{1u}(\pi) - e_g^*(\pi)$ ), y 4 bandas Q (514, 548, 588 y 645 nm) características de la porfirina no metálica, correspondientes a transiciones  $a_{2u}(\pi) - e_g^*(\pi)$  (figura 1) [15].

Los espectros UV-vis de las metaloporfirinas exhiben una banda Soret y dos bandas Q para la TCPPZn y 1 banda Q para la TCPPCu. La disminución del número de bandas Q es típico de las metaloporfirinas. Cuando el ión metálico se coordina con los átomos de nitrógeno del macrociclo, la simetría de la molécula se incrementa y el número de bandas Q decrece [16]. En el cuadro 1 se muestran los máximos de absorción de las porfirinas.

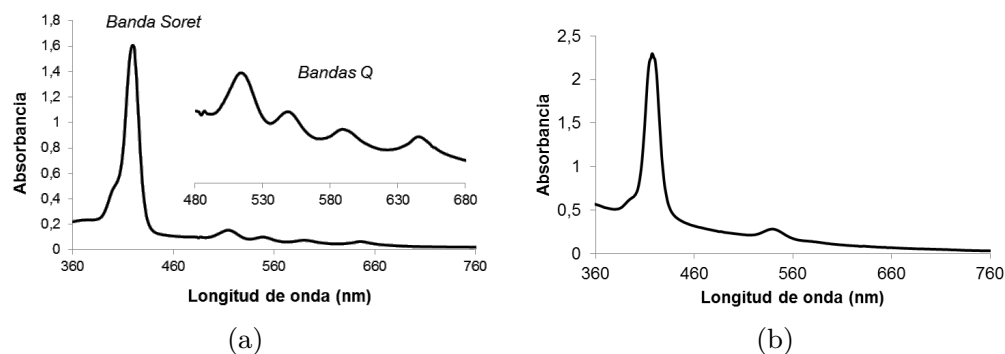


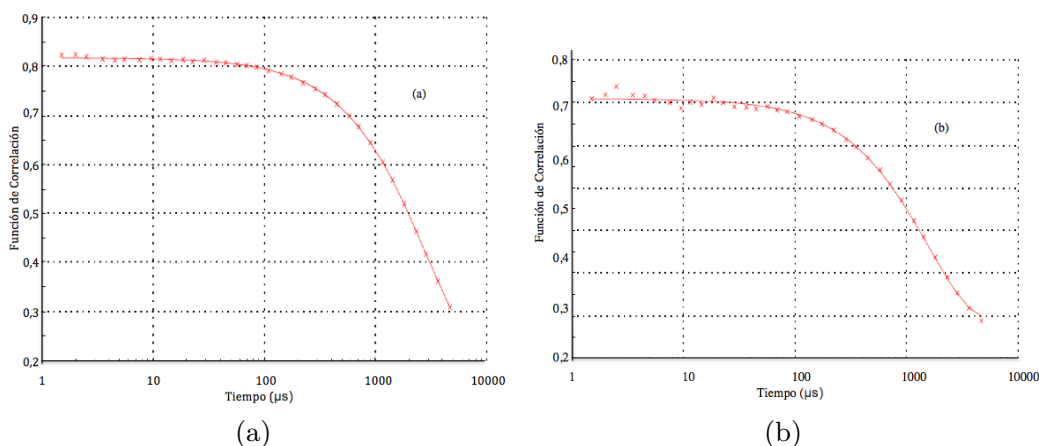
Figura 1. Espectro UV-vis de: (a)TCPP y (b) TCPPCu.

Porfirina	Banda Soret $\lambda_{max}$ (nm)	Bandas Q $\lambda_{max}$ (nm)
TCPP	419	514, 548, 588 y 645
TCPPZn	420	541, 579
TCPPCu	417	539

**Cuadro 1.** Bandas máximas de absorción UV-vis para las porfirinas.

### 3.2. Caracterización por dispersión dinámica de luz

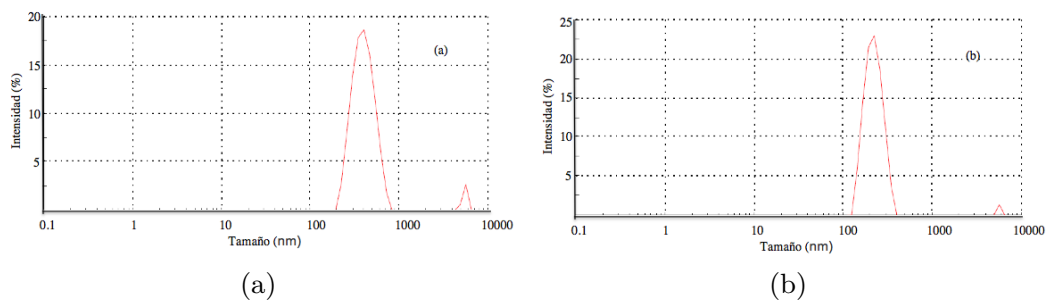
La figura 2 muestra la calidad del ajuste de cumulantes a los datos medidos. Los resultados indican que el diámetro calculado y la dispersidad obtenida para las partículas medidas son fiables. En ellas se puede ver que las funciones de autocorrelación de la intensidad de luz dispersada disminuyen más rápidamente después de los 1000  $\mu$ s.



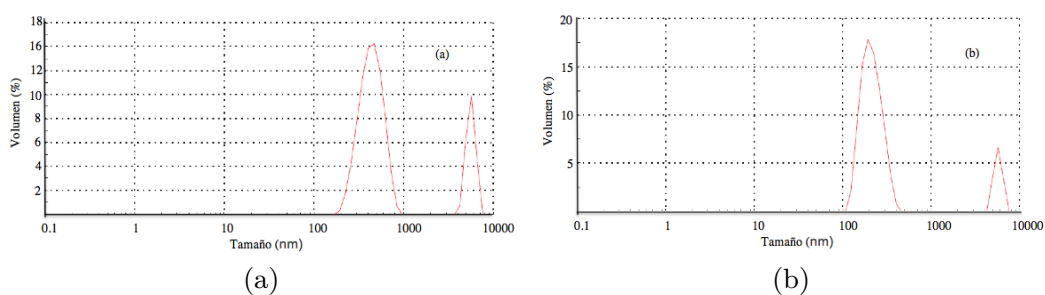
**Figura 2.** Función de autocorrelación de luz dispersada (a) TCPPZn (b) TCPPCu.

Los resultados en intensidad muestran dos picos para ambas porfirinas (figura 3), esto sugiere la formación de dos grupos de partículas: las primeras (100nm - 1000nm) corresponden a un grupo de partículas pequeñas y las otras partículas con mayores tamaños (5000nm - 6000nm) posiblemente como resultado de agregación de la porfirinas. También se puede observar que la intensidad de la formación de agregados es menor para la TCPPCu, esto posiblemente puede deberse a la interrupción de la planaridad del anillo macrociclo. El diámetro de partícula promedio para los agregados de TCPPZn es de 5419 nm mientras que para la TCPPCu es de 5560 nm.

Las gráficas de volumen en función del tamaño de partícula, confirman que hay dos tipos de partículas (figura 4), esto confirma la posible formación de agregados de las porfirinas.

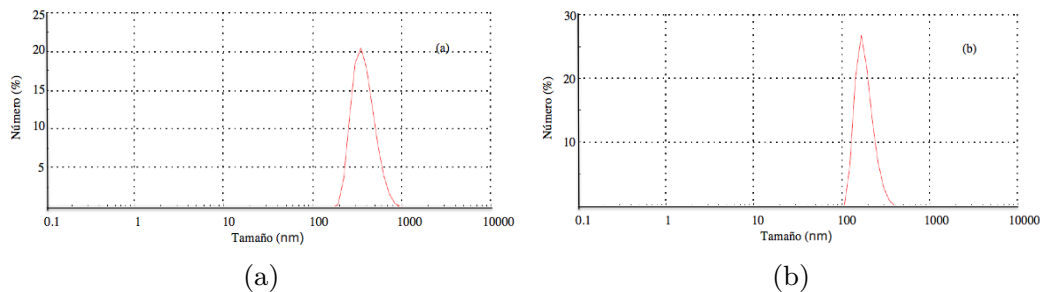


**Figura 3.** Estudio de DLS en intensidad: (a) TCPPZn y (b) TCPPCu.



**Figura 4.** Distribución del volumen en función del tamaño de partícula (a) TCPPZn (b) TCPPCu.

En la figura 5 se muestran las gráficas del tamaño de partícula en función del número de partículas. Se puede observar que en ambos casos hay una señal, esto se debe a que la cantidad de partículas mayores que se encuentran agregadas es muy baja proporción, lo que no permite generar señal en el análisis.



**Figura 5.** Distribución del número de partículas (a) TCPPZn (b) TCPPCu.

## 4. Conclusiones

Fue posible sintetizar tetracarboxifenilporfirinas utilizando la metodología de Achar, los resultados de espectrofotometría mostraron las señales típicas de tetracarboxifenilporfirinas.

Mediante la técnica de dispersión dinámica de luz fue posible determinar el número de tipo de partículas dispersas en etanol, las partículas de mayor tamaño son posiblemente debido a la formación de agregados.

También fue posible verificar que hay mayor formación de agregados para la TCPPZn que para la TCPPCu.

Finalmente los resultados obtenidos son relevantes debido a la portencial aplicación de las tetracarboxifenilporfirinas en la sensibilización de fotoelectrodos de TiO<sub>2</sub> en sistemas fotocatalíticos y fotovoltaicos.

## Agradecimientos

Los autores agradecen al profesor Fernando Martínez Ortega de la Universidad Industrial de Santander, Colombia, por el análisis de DLS.

## Referencias

1. Valez, V.; Cassina A.; Batinic-Haberle, I.; Kalyanaraman, B.; Ferrer-Sueta, G.; Radi, R. *Arch. Biochem. Biophys.* 2013, 529, 45-54.
2. Pessoto, F.; Mayumi, N.; Nepomuceno, M.; Ruggiero, A.; Nascimento, O.; Vercesi, A.; Nantes, I. *Chem-Biol. Interact.* 2009, 181, 400-408.
3. Bottari, G.; Trukhina, O.; Ince, M.; Torres, T. *Coord. Chem. Rev.* 2012, 256, 2453-2477.
4. Díaz-Uribe, C.E., Daza, M., Martínez, F.; Páez-Mozo, E.; Guedes, C.; Di Mauro, E. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2010, 215, 172-178.
5. Hanakova, A.; Bogdanova, K.; Tomankova, K.; Pizova, K.; Malohlava, J.; Binder, S.; Bajgar, R.; Langova, K.; Kolar, M.; Mosinger, J.; Kolarova H. *Microbiol. Res.* 2014, 169, 163-170.
6. Luechai, A.; Pootrakulchote, N.; Kengthanomma, T.; Vanalabhpatana, P.; Tham-yongkit, P. *J. Org. Chem.* 2014, 753, 27-33.
7. García, M.; Aguirre, M.; Canzi, G.; Kubiak, C.; Ohlbaum, M.; Isaacs, M. *Electrochim. Acta.* 2014, 115, 146-154.
8. Villari, V.; Mineo, P.; Scamporrino, E.; Micali, N. *Chem. Phys.* 2012, 409, 23-31.
9. Gonçalves, P.J.; Corrêa, D.S.; Franzen, P.L.; Boni, L.; Almeida, L.M.; Mendonça, C.R.; Borissevitch, I.E.; Zílio, S.C. *Spectrochim. Acta.* 2013, 112, 309-317.
10. Hamer, M.; Tomba, J.; Rezzano I. *Sensor. Actuat. B: Chem.* 2014, 193, 121-127.
11. Rotomskis, R.; Augulis, R.; Snitka, V.; Valiokas, R.; Liedberg, B. *J. Phys. Chem. B.* 2004, 108, 2833-2835.
12. Li, X.; Zhang, L.; Mu, J. *Colloid. Surface. A.* 2007, 311, 187-190.
13. Würthner, F.; Kaiser, T.E.; Saha-Möller, C.R. *Angew. Chem. Int.* 2011, 50, 3376-3378.
14. Adler, A.D.; Longo, F.R.; Finarelli, J.D.; Goldmacher, J.; Assour, J.; Korsakoff, L. *J. Org. Chem.* 1967, 32, 476-476.
15. Gouterman, M.; Wagnière, G.H.; Snyder, L.C. *J. Mol. Spectrosc.* 1963, 11, 108-127.
16. Zheng, W.; Shan, N; Yu, L.; Wang, X. *Dyes Pigm.* 2008, 77, 153-157.