



Departament de Química Orgànica

Programa de doctorat: Química Orgànica

Bienni: 2002-2004

HOMOASOCIACIÓN DE PORFIRINAS SOLUBLES EN AGUA

Memoria que presenta Carlos Escudero Rodríguez para optar al título de Doctor en
Química

Revisada por:

Josep M^a Ribó i Trujillo (director de tesis)
Departament de Química Orgànica,
Universitat de Barcelona.

Carlos Escudero Rodríguez,
Departament de Química Orgànica,
Universitat de Barcelona.

Barcelona, octubre de 2007

A mi familia...

*“El gran libro siempre abierto y que hay que
esforzarse en leer es el de la Naturaleza”*

Antoni Gaudí

ÍNDICE

Abreviaturas y acrónimos.....	i
Estructuras de los compuestos estudiados	vii
INTRODUCCIÓN GENERAL.....	ix
I. SÍNTESIS DE PORFIRINAS SULFONADAS.....	1
I.1. INTRODUCCIÓN.....	1
I.1.1. Precedentes en la síntesis de porfina y de porfirinas <i>meso</i> -sustituidas.....	2
I.1.2. Precedentes en la síntesis de <i>meso</i> -tetrafenilporfirinas	4
I.1.3. Precedentes en la síntesis de la 5,15-difenilporfirina (DPP)	11
I.1.4. Precedentes en la sulfonación de porfirinas	12
I.1.5. Objetivos	15
I.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	16
I.2.1. Obtención de porfina	16
I.2.2. Obtención de Na ₄ DPPS ₄	18
I.2.2.1. Pruebas sobre la reacción de la 5,15-difenilporfirina (DPP) con el complejo Piridina·SO ₃ (Py·SO ₃)	18
I.2.2.2. Pruebas sobre la reacción de la 5,15-difenilporfirina (DPP) con la mezcla H ₂ SO ₄ (SO ₃ 30%)/MeOH 1:1	19
I.2.2.3. Reacción de la 5,15-difenilporfirina (DPP) con la mezcla H ₂ SO ₄ (SO ₃ 30%)/MeOH 8:2	19
I.2.2.4. Reacción de la 5,15-difenilporfirina (DPP) con SO ₃	20
I.2.3. Mecanismo de sulfonación vía SO ₃	20
I.3. SUMARIO DEL CAPÍTULO I.....	28
II. HOMOASOCIACIÓN DE PORFIRINAS SULFONADAS.....	29
II.1. INTRODUCCIÓN	29
II.1.1. Estructura de <i>meso</i> -arilporfirinas sulfonadas	31
II.1.2. Homoasociación de porfirinas.....	36
II.1.2.1. Homoasociación en medio neutro	39

II.1.2.2. Homoasociación en medio ácido.....	41
II.1.3. Objetivos	44
II.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	46
II.2.1. Preparación de los ácidos sulfónicos de porfirinas <i>meso</i> -sustituidas	47
II.2.2. Estructura en solución acuosa de los ácidos sulfónicos de porfirinas <i>meso</i> -sustituidas H ₄ TPPS ₄ y de H ₃ TPPS ₃	49
II.2.2.1. Estudio por Espectroscopia UV-Vis.....	49
II.2.2.1.1. H ₄ TPPS ₄	49
II.2.2.1.2. H ₃ TPPS ₃	54
II.2.3. Estimación de las diferencias de los valores de pK _a entre los ácidos sulfónicos (H ₄ TPPS ₄ y H ₃ TPPS ₃) y las respectivas sales sódicas y pK _a de la sal tetrasódica de la 5,15-disulfonato-10-20-bis(4-sulfonatofenil)porfirina (Na ₄ DPPS ₄)	58
II.2.3.1. Na ₄ DPPS ₄	59
II.2.3.2. H ₄ TPPS ₄ y H ₃ TPPS ₃ en ausencia de contraiones distintos a los generados por autoionización (de los correspondientes ácidos sulfónicos)	62
II.2.4. Interacción de las porfirinas <i>meso</i> -sustituidas (H ₄ TPPS ₄ y H ₃ TPPS ₃) sobre superficies de cuarzo y vidrio	65
II.2.4.1. Estudio por Espectroscopia UV-Vis.....	65
II.2.4.1.1. Interacción con vidrio neutro	66
II.2.4.1.2. Interacción con cuarzo	67
II.2.4.2. Estudio por Microscopia de Fuerzas Atómicas (AFM) de la porfirina adsorbida sobre cuarzo.....	70
II.2.4.3. Estudio por Espectrometría Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	72
II.2.4.4. Modelo de adsorción de porfirinas zwitteriónicas.....	75
II.2.5. Estructura en estado sólido de los ácidos sulfónicos de porfirinas <i>meso</i> -sustituidas H ₄ TPPS ₄ y H ₃ TPPS ₃	78
II.2.5.1. Estudio por Espectroscopia FT-IR	78
II.2.5.2. Estudio por Espectroscopia UV-Vis.....	79
II.2.5.2.1. Efecto de la dilución en el caso de soluciones sólidas.....	81
II.2.5.2.2. Estimación de la interacción de acoplamiento excitónico para un dímero de zwH ₄ TPPS _n ; (n= 3, 4).....	83
II.2.6. Estudio por Microscopia de Campo Cercano de los ácidos sulfónicos de porfirinas <i>meso</i> -sustituidas H ₄ TPPS ₄ y H ₃ TPPS ₃	85
II.2.6.1. Microscopia de Fuerzas Atómicas (<i>Atomic Force Microscopy</i>)	86
II.2.6.1.1. AFM de depósitos de soluciones con ácidos sulfónicos de H ₄ TPPS ₄	87
II.2.6.1.1.1. Estudio de depósitos de soluciones que no presentan J-agregados.....	87

II.2.6.1.1.2. Estudio de depósitos de soluciones de J-agregados.....	90
II.2.6.1.2. AFM de depósitos de soluciones con ácidos sulfónicos de H ₃ TPPS ₃	93
II.2.6.1.2.1. Estudio de depósitos de soluciones que no presentan J-agregados	93
II.2.6.1.2.2. Estudio de depósitos de soluciones de J-agregados.....	95
II.2.6.1.2.2.1. Evolución de soluciones de H ₃ TPPS ₃ con J-agregados.....	98
II.2.6.1.3. Comparación de los depósitos obtenidos para H ₃ TPPS ₃ y H ₄ TPPS ₄ con los de sus respectivas sales sódicas acidificadas	102
II.2.6.2. Microscopia de Efecto Túnel (<i>Scanning Tunneling Microscopy</i>).....	103
II.2.7. Selección del signo de quiralidad en J-agregados de <i>meso</i> -4-sulfonatofenilporfirinas.....	106
II.2.7.1. Procedimiento general de las pruebas de agitación.....	108
II.2.7.2. Efecto de la agitación en soluciones agregadas de H ₄ TPPS ₄	109
II.2.7.3. Efecto de la agitación en soluciones agregadas de H ₃ TPPS ₃	111
II.2.7.3.1. Soluciones de H ₃ TPPS ₃ ~ 1 x 10 ⁻³ M.....	111
II.2.7.3.2. Soluciones de H ₃ TPPS ₃ ~ 1 x 10 ⁻⁴ M.....	113
II.2.7.3.2.1. Serie de agitación a 1600 rpm	118
II.2.7.3.2.2. Serie de agitación a 800 rpm	120
II.2.7.4. Efecto de la agitación en el rotaevaporador de soluciones de H ₃ TPPS ₃	121
II.2.7.5. Discusión sobre el fenómeno de plegamiento de los agregados de H ₃ TPPS ₃	123
II.2.8. Estudio del control de la agregación de Na ₄ TPPS ₄ en solución ácida (H ₄ TPPS ₄ ²⁻)....	127
II.2.8.1. Preparación de las soluciones de H ₄ TPPS ₄ ²⁻	129
II.2.8.2. Concentración final de Na ₄ TPPS ₄ < 3 μM	131
II.2.8.3. Concentración final de Na ₄ TPPS ₄ > 3 μM	135
II.2.8.3.1. Estudio por Espectroscopia UV-Vis y RLS	136
II.2.8.3.2. Estudio por Dicroísmo Circular (DC)	140
II.2.8.3.3. Microscopia de Fuerzas Atómicas (AFM).....	143
II.3. SUMARIO DEL CAPÍTULO II	146
III. FORMACIÓN DE MONOCAPAS DE MONOESTEARATO DE 1- GLICERILO	151
1. Estudio del origen de la monocapa	153
1.1. Estudio del ángulo de contacto	154
1.2. Aislamiento y caracterización de la especie contaminante.....	155
III.1. INTRODUCCIÓN.....	158

III.1.1. Objetivos	158
III.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	159
III.2.1. Preparación de la muestra acuosa de surfactante	159
III.2.2. Deposición de la muestra y observación por AFM	160
III.2.2.1. <i>rac</i> -MEG	160
III.2.2.2. 3- <i>sn</i> -MEG	165
III.2.3. Proceso de formación de la monocapa.....	167
III.2.3.1. Procedimiento de deposición inversa	167
III.2.3.1.1. Deposición inversa de soluciones de <i>rac</i> -MEG	169
III.2.3.1.2. Deposición inversa de soluciones de 3- <i>sn</i> -MEG	170
III.2.3.2. Comparación de la deposición normal e inversa.....	170
III.2.4. Estudio de la monocapa por STM.....	171
III.2.5. Modelo de empaquetamiento para la monocapa	171
III.3. SUMARIO DEL CAPÍTULO III	173
CONCLUSIONES.....	175
PARTE EXPERIMENTAL.....	179
1. Disolventes y reactivos	179
2. Síntesis, purificación y caracterización.....	180
2.1. Porfirinas insolubles en H ₂ O	180
2.1.1. Síntesis, purificación y caracterización de la 5,10,15,20-tetrafenilporfirina (TPP).....	180
2.1.2. Síntesis, purificación y caracterización de la 5,10,15,20-tetraquis(<i>tert</i> -butil)porfirina (TTBP)	181
2.1.3. Obtención de porfina.....	182
2.2. Sulfonación de porfirinas: obtención de porfirinas solubles en H ₂ O	183
2.2.1. Sulfonación de 5,10,15,20-tetrafenilporfirina (TPP)	183
2.2.1.1. Síntesis, purificación y caracterización de la sal tetrasódica de la 5,10,15,20-tetraquis(4-sulfonatofenil)porfirina (Na ₄ TPPS ₄).....	183

2.2.1.2. Síntesis, purificación y caracterización de la sal trisódica de la 5-fenil-10,15,20-tris(4-sulfonatofenil)porfirina (Na_3TPPS_3).....	185
2.2.2. Sulfonación de DPP	186
2.2.2.1. Síntesis, purificación y caracterización de la sal tetrasódica de la 5,15-disulfonato-10,20-bis(4-sulfonatofenil)porfirina (Na_4DPPS_4).....	186
2.2.2.2. Pruebas de sulfonación de 5,15-difenilporfirina (DPP)	188
2.2.2.2.1. Reacción con una mezcla de H_2SO_4 (30% SO_3): MeOH (1:1).....	188
2.2.2.2.2. Reacción con el complejo $\text{Py}\cdot\text{SO}_3$ en Py y en CH_2Cl_2	188
2.2.2.2.3. Reacción con una mezcla de H_2SO_4 (30% SO_3): MeOH (8:2).....	189
2.2.2.2.4. Reacción con SO_3	189
2.2.3. Prueba de sulfonación de porfina.....	191
2.3. Obtención y caracterización de la 5,10,15,20-tetraquis(4-sulfofenil)porfirina (H_4TPPS_4) y la 5-fenil-10,15,20-tris(4-sulfofenil)porfirina (H_3TPPS_3).....	191
3. Técnicas cromatográficas	193
3.1. Análisis por HPLC.....	194
3.1.1. Porfirinas sustituidas en las posiciones <i>meso</i> por grupos fenilo y 4-sulfonatofenilo (Na_4TPPS_4 , Na_3TPPS_3 , $\text{Na}_2\text{TPPS}_{2\text{ady}}$, $\text{Na}_2\text{TPPS}_{2\text{op}}$ y NaTPPS_1)	194
3.1.2. Sal tetrasódica de la 5-15-disulfonato-10,20-bis(4-sulfonatofenil)porfirina (Na_4DPPS_4).....	195
4. Instrumentación	196
4.1. pH-metro.....	196
4.2. Espectrometría de Masas	197
4.3. Resonancia Magnética Nuclear de ^1H	197
4.4. Agitadores magnéticos.....	197
4.5. Rotaevaporadores.....	198
4.6. Medidas espectroscópicas.....	198
4.6.1. Espectroscopia UV-Vis.....	198
4.6.1.1. Determinaciones espectrofotométricas de pK_a	199
4.6.2. Dicroísmo Circular y Lineal	200
4.6.3. Espectroscopia FT-IR	201
4.6.4. Espectroscopia de <i>Resonance Light Scattering</i> (RLS)	201
4.7. Espectrometría Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	201
4.8. Microscopia Confocal.....	202
4.9. Microscopias de Campo Cercano (<i>Scanning Probe Microscopy</i> , SPM)	202

4.9.1. Microscopia de Fuerzas Atómicas (<i>Atomic Force Microscopy, AFM</i>)	203
4.9.1.1. Sustratos	203
4.9.1.2. Preparación de la muestra	204
4.9.2. Microscopia de Efecto Túnel (<i>Scanning Tunneling Microscopy, STM</i>)	204
5. Materiales para el almacenamiento y trasvase de sulfoporfirinas.....	205
ANEXO	207
1. Efecto RLS (<i>Resonant Light Scattering</i>)	207
2. Dicroísmo Circular y Lineal	209
2.1. Birrefringencia y Dicroísmo Circular	210
2.2. Efecto Cotton y quiralidad excitónica.....	213
3. Efecto de la agitación mecánica.....	217
3.1. Agitadores	217
3.2. Rotaevaporadores.....	219
4. Microscopias de Campo Cercano (<i>Scanning Probe Microscopy, SPM</i>)	221
4.1. Microscopia de Fuerzas Atómicas (<i>Atomic Force Microscopy, AFM</i>)	221
4.1.1. Sondas	223
4.1.2. Sistema de detección.....	224
4.1.3. Factores relacionados con la punta	225
4.1.4. Modos de trabajo.....	227
4.1.4.1. Modo de contacto.....	227
4.1.4.2. Modo de no contacto	228
4.1.4.3. Modo de contacto intermitente o <i>tapping</i>	229
4.1.5. Tipos de imagen (señales adquiridas)	229
4.1.5.1. Imagen topográfica (o de altura).....	230
4.1.5.2. Imagen de amplitud (<i>edge enhancement</i>).....	230
4.1.5.3. Imagen de fase.....	230
4.2. Microscopia de Efecto Túnel (<i>Scanning Tunneling Microscopy, STM</i>)	231
Bibliografía.....	233
Agradecimientos	243
Difusión de los resultados descritos	247

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

A, Abs	absorbancia
Å	ångstrom/s
AcOEt	acetato de etilo
ACW	antihorario (<i>anticlockwise</i> o <i>counterclockwise</i>)
AFM	Microscopia de Fuerzas Atómicas (<i>Atomic Force Microscopy</i>)
AOT	bis(2-etilhexil)sulfosuccinato sódico
atm	atmósfera
apdo.	apartado
aprox.	aproximadamente
b. a.	banda ancha
β-H	hidrógeno pirrólico en posición β
CCDA	Cromatografía en Capa Delgada Analítica
calcd.	calculado
c _F	concentración final
cmc	concentración micelar crítica
conc.	concentrado
ct.	constante
CW	horario (<i>clockwise</i>)
2D	bidimensional
3D	tridimensional
d.	doblete
d. a.	doblete ancho
DC	Dicroísmo Circular
DDQ	2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona
DDQH ₂	2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-hidroquinona
DEP	sonda de deposición
det.	determinación
DL	Dicroísmo Lineal
DMSO	dimetilsulfóxido
DMSO- <i>d</i> ₆	dimetilsulfóxido deuterado
DPP	5,15-difenilporfirina
DSS	ácido 3-trimetilsililpropansulfónico
EDTA	ácido etilendiaminotetraacético
e ⁻	electrón

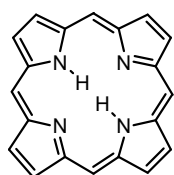
<i>e. g.</i>	<i>exemplum gratia</i>
EM	Espectrometría de Masas
EM/IE	Espectrometría de Masas por Impacto Electrónico
eq	equivalente
ES (-)	electrospray negativo
ES (+)	electrospray positivo
Et ₂ O	éter dietílico
EtOH	etanol
exp.	experimentalmente
f	frecuencia de resonancia media
FT-IR	Espectroscopia de Infrarrojo de Transformada de Fourier
FWHM	anchura máxima a media altura de pico (<i>full width at half maximum</i>)
h	hora/s
HOPG	grafito pirolítico de alto ordenamiento (Highly Ordered Pyrolytic Graphite, también Highly Oriented Pyrolytic Graphite)
HPLC	cromatografía líquida de alta presión (<i>High Pressure Liquid Chromatography</i>)
H ₂ P	forma base libre general de una porfirina P
H ₄ P ²⁺	forma ácida diprotonada general de una porfirina P
H ₂ TPP	forma base libre de la 5,10,15,20-tetrafenilporfirina
H ₄ DPP ²⁺	forma ácida diprotonada de la 5,15-difenilporfirina
H ₂ TAPP ⁴⁺	forma base libre de la 5,10,15,20-tetraquis(4-N,N,N-trimetilaminofenil)-porfirina
H ₂ TMPyP ⁴⁺	forma base libre de la 5,10,15,20-tetraquis(N-metil-4-piridil)porfirina
H ₄ TPP ²⁺	forma ácida diprotonada de la 5,10,15,20-tetrafenilporfirina
H ₂ TPPC ₄ ⁴⁻	forma base libre de la 5,10,15,20-tetraquis(4-carboxifenil)porfirina
H ₂ TPPS _{2ady}	ácido sulfónico de la 5,10-difenil-15,20-bis(4-sulfonatofenil)porfirina
H ₂ TPPS _{2op}	ácido sulfónico de la 5,15-difenil-10,20-bis(4-sulfonatofenil)porfirina
H ₂ TPPS ₃	forma base libre de la 5-fenil-10,15,20-tris(4-sulfonatofenil)porfirina en forma de ácido sulfónico
H ₂ TPPS ₃ ³⁻	forma base libre de la 5-fenil-10,15,20-tris(4-sulfonatofenil)porfirina en forma de ácido sulfónico o sal sódica en solución
H ₂ TPPS ₄	forma base libre de la 5,10,15,20-tetraquis(4-sulfonatofenil)porfirina en forma de ácido sulfónico
H ₂ TPPS ₄ ⁴⁻	forma base libre de la 5,10,15,20-tetraquis(4-sulfonatofenil)porfirina en forma de ácido sulfónico o sal sódica en solución

$H_4TPPS_3^-$	forma ácida diprotonada de la 5-fenil-10,15,20-tris(4-sulfonatofenil)-porfirina en forma de ácido sulfónico o sal sódica en solución
$H_4TPPS_4^{2-}$	forma ácida diprotonada de la 5,10,15,20-tetraquis(4-sulfonatofenil)-porfirina en forma de ácido sulfónico o sal sódica en solución
H_3TPPS_3	ácido sulfónico de la 5-fenil-10,15,20-tris(4-sulfonatofenil)porfirina
H_4TPPS_4	ácido sulfónico de la 5,10,15,20-tetraquis(4-sulfonatofenil)porfirina
<i>i.e.</i>	<i>id est</i>
IE	Impacto Electrónico
IR	infrarrojo
λ	longitud de onda
$\lambda_{anal.}$	longitud de onda analítica
$\lambda_{m\acute{a}x.}$	longitud de onda de máxima absorción
m.	multiplete
M	molar
máx	máxima
Mg(II)OEP	2,3,7,8,12,13,17,18-octaetilporfirinato de Mg (II)
min	minuto/s
<i>m</i> -Ph	protón fenílico en posición <i>meta</i>
<i>m</i> -SPh	protón sulfonatofenílico en posición <i>meta</i>
<i>m</i> -SPh _{ady}	protón sulfonatofenílico en posición <i>meta</i> en el caso de porfirinas con sustituyentes iguales en posiciones <i>meso</i> adyacentes
<i>m</i> -SPh _{op}	protón sulfonatofenílico en posición <i>meta</i> en el caso de porfirinas con sustituyentes iguales en posiciones <i>meso</i> opuestas
MPLC	cromatografía líquida preparativa de media presión (<i>Medium Pressure Liquid Chromatography</i>)
MeOH	metanol
MTBP	mono- <i>meso-tert</i> -butilporfirina
NaDPPS _{1A}	sal sódica de la 5-fenil-15-(4-sulfonatofenil)porfirina
NaDPPS _{1B}	sal sódica de la 2-sulfonato-5,15-difenilporfirina
Na ₂ DPPS _{2A}	sal disódica de la 5,15-bis(4-sulfonatofenil)porfirina
Na ₂ DPPS _{2B}	sal disódica de la 5-fenil-2-sulfonato-15-(4-sulfonatofenil)porfirina
Na ₂ DPPS _{2C}	sal disódica de la 15-fenil-2-sulfonato-5-(4-sulfonatofenil)porfirina
Na ₃ DPPS ₃	sal trisódica de la 2-sulfonato-5,15-bis(4-sulfonatofenil)porfirina
Na ₄ DPPS ₄	sal tetrasódica de la 5,15-disulfonato-10,20-bis(4-sulfonatofenil)porfirina
NaTPPS ₁	sal sódica de la 5,10,15-trifenil-20-(4-sulfonatofenil)porfirina
Na ₂ TPPS _{2ady}	sal disódica de la 5,10-difenil-15,20-bis(4-sulfonatofenil)porfirina

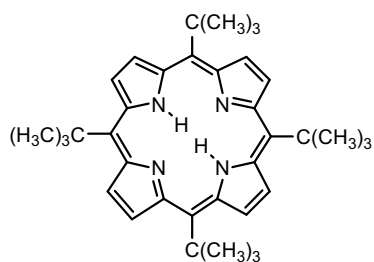
Na ₂ TPPS _{2op}	sal disódica de la 5,15-difenil-10,20-bis(4-sulfonatofenil)porfirina
Na ₃ H ₂ TPPS ₃	forma base libre de la 5-fenil-10,15,20-tris(4-sulfonatofenil)porfirina en forma de sal sódica
Na ₃ H ₄ TPPS ₃	forma ácida diprotonada de la 5-fenil-10,15,20-tris(4-sulfonatofenil)-porfirina en forma de sal sódica
Na ₃ TPPS ₃	sal trisódica de la 5-fenil-10,15,20-tris(4-sulfonatofenil)porfirina
Na ₄ H ₂ TPPS ₄	forma base libre de la 5,10,15,20-tetraquis(4-sulfonatofenil)porfirina en forma de sal sódica
Na ₄ H ₄ TPPS ₄	forma ácida diprotonada de la 5,10,15,20-tetraquis(4-sulfonatofenil)-porfirina en forma de sal sódica
Na ₄ TPPS ₄	sal tetrasódica de la 5,10,15,20-tetraquis(4-sulfonatofenil)porfirina
NC-TPP	2-aza-21-carba-5,10,15,20-tetrafenilporfirina
Nu	nucleófilo
OEP	2,3,7,8,12,13,17,18-octaetilporfirina
<i>o</i> -SPh	protón sulfonatofenílico en posición <i>orto</i>
<i>o</i> -SPh _{ady}	protón sulfonatofenílico en posición <i>orto</i> en el caso de porfirinas con sustituyentes iguales en posiciones <i>meso</i> adyacentes
<i>o</i> -SPh _{op}	protón sulfonatofenílico en posición <i>orto</i> en el caso de porfirinas con sustituyentes iguales en posiciones <i>meso</i> opuestas
[Ox]	oxidación
P ²⁻	forma de dianión general de una porfirina P en medios muy básicos
Ph	fenilo
PhSO ₃	4-sulfonatofenilo
pN	pico-Newton
pp	páginas (<i>pages</i>)
ppb	partes por billón (µg/L)
Py	piridina
R	periodicidad
<i>rac</i> -MEG	monoestearato de 1-glicerilo
Rdto.	rendimiento
ref.	referencia
R _f	coeficiente de retención
RLS	<i>Resonance Light Scattering</i>
RMN- ¹ H	resonancia magnética nuclear de hidrógeno
rpm	revoluciones por minuto
s.	singulete
s	segundo/s

sat.	saturada
S _E Ar	sustitución electrófila aromática
SiTPPS ₄	5,10,15,20-tetraquis(4-sulfonatofenil)porfirinato de Si (IV)
3- <i>sn</i> -MEG	3- <i>sn</i> -monoestearato de glicerilo
SPh _{ady}	grupo sulfonatofenilo adyacente
SPh _{op}	grupo sulfonatofenilo opuesto
SPM	Microscopia de Campo Cercano (<i>Scanning Probe Microscopy</i>)
SiO ₂	sílica
STM	Microscopia de Efecto Túnel (<i>Scanning Tunneling Microscopy</i>)
t.	triplete
^t Bu	<i>tert</i> -butilo
temp. amb.	temperatura ambiente
TFA	ácido trifluoroacético
TMS	tetrametilsilano
TMPyP	5,10,15,20-tetraquis(N-metil-4-piridil)porfirina
TPP	5,10,15,20-tetrafenilporfirina
TPPC ₄	5,10,15,20-tetraquis(4-carboxifenil)porfirina
TPPP	5,10,15,20-tetraquis(4-fosfonatofenil)porfirina
TTBP	5,10,15,20-tetraquis(<i>tert</i> -butil)porfirina
t _R	tiempo de retención
TsO ⁻	anión tosilato
u.a.	unidad arbitraria
UV-Vis	Espectroscopia de Ultravioleta-Visible
V	volumen
XPS	Espectrometría Fotelectrónica de Rayos X (<i>X-ray Photoelectron Spectrometry or X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>)
ZnTPP ²⁺	5,10,15,20-tetrafenilporfirinato de Zn (II)
zwH ₄ TPPS ₃	forma ácida diprotonada (zwitteriónica) de la 5-fenil-10,15,20-tris(4-sulfonatofenil)porfirina en forma de ácido sulfónico
zwH ₄ TPPS ₄	forma ácida diprotonada (zwitteriónica) de la 5,10,15,20-tetraquis(4-sulfonatofenil)porfirina en forma de ácido sulfónico

ESTRUCTURAS DE LOS COMPUESTOS ESTUDIADOS

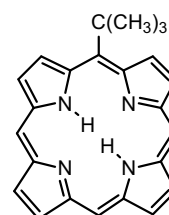


Porfina



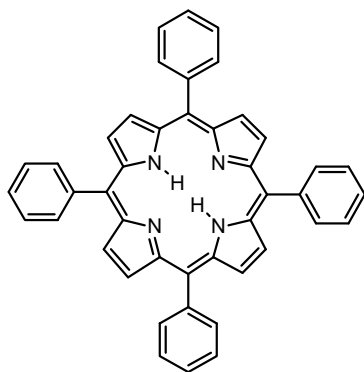
TTBP

5,10,15,20-tetraquis(*tert*-butil)porfirina



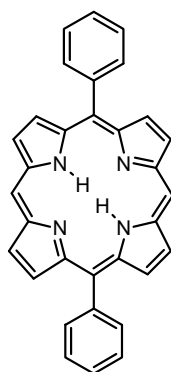
MTBP

mono-*meso-tert*-butilporfirina



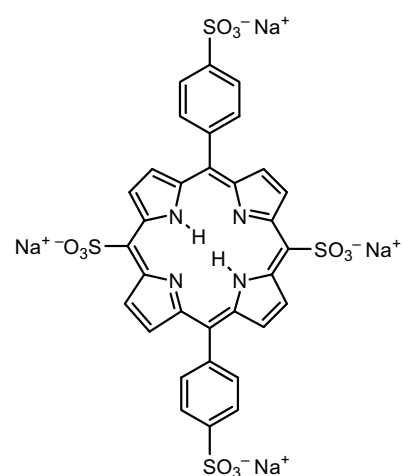
TPP

5,10,15,20-tetrafenilporfirina



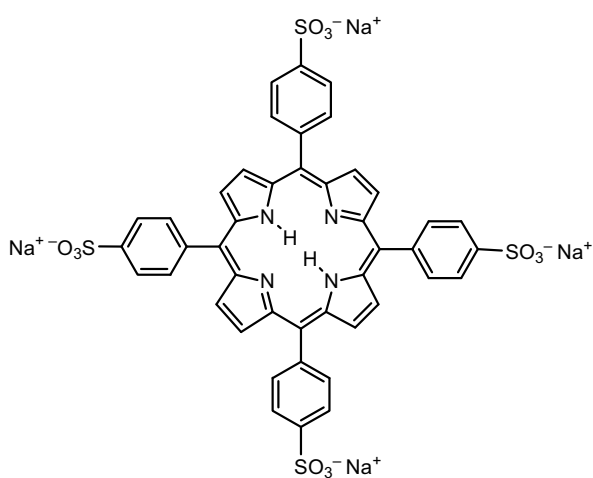
DPP

5,15-difenilporfirina



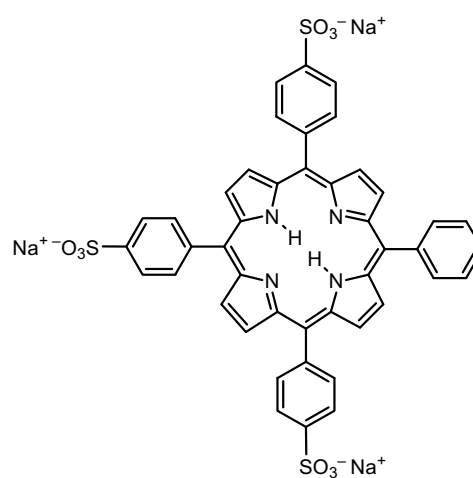
Na₄DPPS₄

sal tetrasódica de la 5,15-disulfonato-10,20-bis(4-sulfonatofenil)porfirina



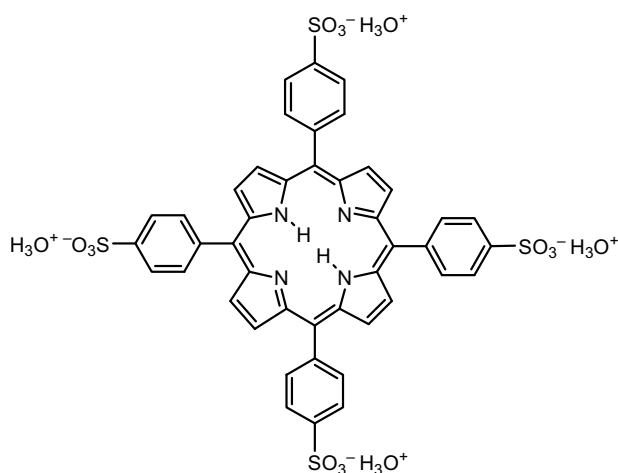
Na₄TPPS₄

sal tetrasódica de la 5,10,15,20-tetraquis-(4-sulfonatofenil)porfirina

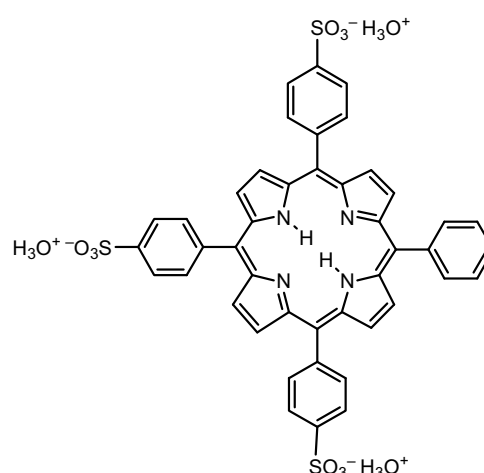


Na₃TPPS₃

sal trisódica de la 5-fenil-10,15,20-tris-(4-sulfonatofenil)porfirina

**H₄TPPS₄**

ácido sulfónico de la 5,10,15,20-tetraquis-(4-sulfonatofenil)porfirina

**H₃TPPS₃**

ácido sulfónico de la 5-fenil-10,15,20-tris(4-sulfonatofenil)porfirina

Abreviaturas utilizadas para designar las porfirinas y sus distintas especies.^a

Porfirinas		Especies en solución	
		Base-libre	Monómero diprotonado ^b
sales sódicas	Na ₄ TPPS ₄	Na ₄ H ₂ TPPS ₄	Na ₄ H ₄ TPPS ₄
	Na ₃ TPPS ₃	Na ₃ H ₂ TPPS ₃	Na ₃ H ₄ TPPS ₃
ácidos sulfónicos	H ₄ TPPS ₄	H ₂ TPPS ₄	zwH ₄ TPPS ₄
	H ₃ TPPS ₃	H ₂ TPPS ₃	zwH ₄ TPPS ₃

^a En algunos casos al describir las especies en solución también hemos utilizado para hacer referencia a la base-libre: H₂TPPS₄⁴⁻ o H₂TPPS₃³⁻ y para la forma monomérica diprotonada ácida: H₄TPPS₄²⁻, H₄TPPS₃⁻, sin distinguir si su procedencia es de las sales sódicas o de los ácidos sulfónicos.

^b En el caso de las sales sódicas obtenido por la adición de ácidos y en el caso de los ácidos sulfónicos por autoprotónación.

