

074977

UAM-I
✓CBI

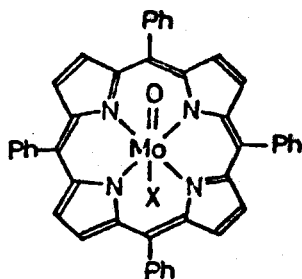
✓Espectroscopía de Resonancia Paramagnética
Electrónica en Porfirinas de Molibdeno(V)
y Tungsteno(V)

Tesis que presenta
✓ALEJANDRO NIÑO ROJAS
Para la obtención del grado de

✓MAESTRO EN QUIMICA
marzo, 1985 ✓

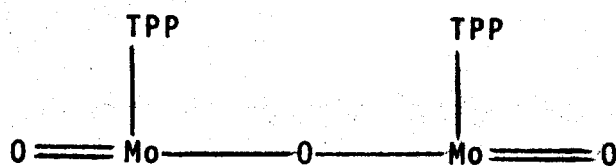
RESUMEN

El presente trabajo consiste en un estudio mediante resonancia paramagnética electrónica (RPE) principalmente, de los complejos:



(Ph = fenilo, X = Cl)

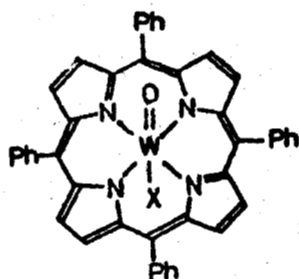
OXOCLORO (5,10,15,20-TETRAFENILPORFINATO) DE MOLIBDENO(V) [1]



(TPP = 5,10,15,20-tetrafenilporfinato)

MU-OXO-BIS(OXO-5,10,15,20-TETRAFENILPORFINATO DE MOLIBDENO(V)) [2]

074977



(X = OCH₃)

(METOXO)OXO(5,10,15,20-TETRAFENILPORFINATO) DE TUNGSTENO(V) [3]

En forma previa al mencionado estudio, se sintetizaron la porfirina libre de metal meso-tetrafenilporfina [4] y los complejos.

La porfirina libre se caracterizó por medio de: análisis térmico, espectroscopía infrarroja y espectroscopía electrónica.

Los complejos se caracterizaron con las mismas técnicas y mediante susceptibilidad magnética y RPE.

ESTA TESIS SE DESARROLLÓ EN EL
AREA DE QUÍMICA INORGÁNICA DEL
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA DE LA
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLI-
TANA UNIDAD IZTAPALAPA, BAJO LA
DIRECCIÓN DEL DR. ANTONIO CAM-
PERO CELIS.

AGRADECIMIENTOS

**AL DR. MARCO PATRÓN DEL DEPARTAMENTO DE FÍSICA POR
HABERME FACILITADO LA OBTENCIÓN DE LOS ESPECTROS DE RPE.**

**AL QUÍMICO RUBÉN ARROYO DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POR SU COLABORACION EN LA OBTENCIÓN DE LOS ESPECTROS
ELECTRÓNICOS.**

**A LA SRA. MIREYA SOTO DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POR LA MECANOGRAFÍA DE LA PRESENTE TESIS.**

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA:

DR. CECILIO ALVAREZ TOLEDANO

DR. ANTONIO CAMPERO CELIS

DR. JACOBO GÓMEZ LARA

**A LA MEMORIA DE
MI HERMANA:**

ANA ISABEL

**A MIS PADRES:
ALEJANDRO Y ROSA
CON CARÍÑO**

**A MIS HERMANOS:
ABSALÓN, LAUREANO, VÍCTOR MIGUEL,
ILBA MARÍA, ELISEO, ROSA INÉS Y
MARTHA CECILIA**

A MIS DEMÁS FAMILIARES

A MIS AMIGOS

AL DR. ANTONIO CAMPERO
CON AGRADECIMIENTO

I N D I C E

I.	INTRODUCCION	1
II.	DESARROLLO DEL TEMA	2
	A. ANTECEDENTES	2
	1. LAS PORFIRINAS METÁLICAS	2
	2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	11
	3. ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA	18
	4. SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA	23
	5. RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA	26
	B. PARTE EXPERIMENTAL	34
	C. RESULTADOS Y DISCUSION	39
	1. ESPECTROS DE INFRARROJO	40
	2. ESPECTROS ELECTRÓNICOS	44
	3. DATOS DE SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA	46
	4. ESTUDIO DE RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA	49
	D. ESPECTROS	78
III.	CONCLUSIONES	93
IV.	BIBLIOGRAFIA	95

I. INTRODUCCION

El objetivo de la presente tesis ha sido realizar un estudio mediante espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (RPE) y otras técnicas, sobre porfirinas de molibdeno (V) y tungsteno (V).

Las porfirinas metálicas tienen su mayor importancia, por cuanto algunas de ellas o complejos relacionados, desempeñan papeles fundamentales en los procesos biológicos como son la captación de energía lumínica y el transporte de oxígeno, entre otros.

Particularmente las porfirinas de molibdeno y tungsteno, son importantes porque:

a. Frecuentemente, las especies activas en RPE, poseen importantes propiedades en catálisis tanto heterogénea como homogénea (61).

b. Se sabe que complejos metálicos, cuyos modelos simplificados podrían ser del tipo de las porfirinas mencionadas en esta tesis, realizan la fijación del nitrógeno gaseoso en algunos vegetales (62).

De otra parte, hemos tenido un interés particular en aplicar la técnica de RPE en las porfirinas metálicas, porque siendo uno de los objetivos de la química de coordinación el estudio de la parte metálica de los complejos, en el caso de los que nos conciernen, debido a la imposibilidad de investigar la estructura electrónica del metal mediante espectroscopía UV-Vis, se ha visto la necesidad de emplear otro tipo de técnicas. Es así como al experimentar con resonancia paramagnética electrónica, se ha podido observar que ella es una de las principales alternativas para llevar a cabo tales investigaciones.

II. DESARROLLO DEL TEMA

A. ANTECEDENTES

1. LAS PORFIRINAS METALICAS

Aspectos Generales

El más simple de los ligandos porfirinas que se usan para formar complejos metálicos es la porfina (H_2Por) que no posee sustituyentes (Figura 1). Los ligandos porfirinas se pueden dividir en dos clases (1):

a. Las porfinas las cuales no tienen sustituyentes en los anillos pirrólicos pero generalmente sí los poseen en los carbonos metino, además son producidas sintéticamente (2); ejemplo: las meso-tetrafenilporfinas TPP (Figura 2).

b. Las porfirinas, las cuales tienen sustituyentes en los anillos pirrólicos pero generalmente no tienen ninguno en los carbonos metino (Figura 3). Normalmente se aíslan de fuentes naturales (3) o se derivan de macrociclos que ocurren naturalmente. Una excepción es la octaetilporfirina (OEP) que se sintetiza en el laboratorio (4).

Generalmente se emplea el término porfirinas para denominar ambos grupos de compuestos (abreviado: Por).

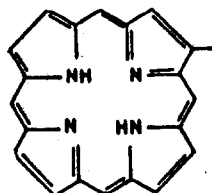


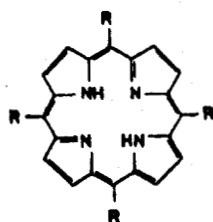
FIGURA 1. La porfina es la porfirina más simple.

Las porfirinas difieren unas de otras tanto en las propiedades químicas como en las físicas.

Desde el punto de vista de su utilidad como ligandos las propiedades relevantes son:

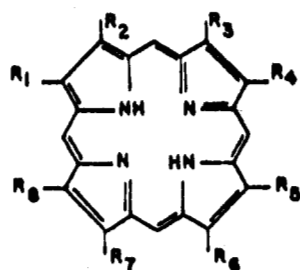
a. Su solubilidad (así como la de sus complejos). Las TPP sin grupos cargados son generalmente solubles en solventes no acuosos solamente. Las TPP con grupos cargados o Py tienen alguna solubilidad en solución acuosa ácida o básica.

Las porfirinas (grupo b) tienen apreciable solubilidad en solventes no acuosos solamente cuando se tienen como sustituyentes ésteres de metilo. La solubilidad de estas porfirinas se presenta en soluciones básicas o neutras cuando hay presentes sustituyentes carboxílicos y en soluciones ácidas o neutras cuando existen sustituyentes de amina.



<u>Abrev.</u>	<u>R</u>	<u>Nombre de la porfina</u>
H ₂ TPP		meso-tetrafenilporfina [4]
H ₂ TPyP		meso-tetrapiridilporfina
H ₂ TPPX		meso-tetra(X-fenil)porfina

FIGURA 2. Ejemplos de TPP



Abrev.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈
H ₂ Por	H	H	H	H	H	H	H	H
H ₂ OEP	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
H ₂ Etio	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅
H ₂ Deut	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	P	P	CH ₃

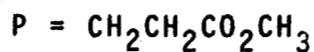
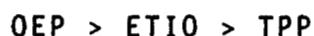


FIGURA 3. Ejemplos de porfirinas

b. Su poder donante fuerte. Esta propiedad está relacionada con la presencia de sustituyentes donadores de electrones, es decir entre mayor sea el poder donante de los sustituyentes, mayor será el poder donante de las porfirinas.

El orden del poder donante en las porfirinas medido a un pKa

del orden de 3 es (5):



Dentro de los derivados TPP, la habilidad de donante del ligando varía con el sustituyente del anillo de fenilo, del modo esperado, tomando en cuenta el efecto inductivo y el efecto de conjugación (6).

C. Otra propiedad de las porfirinas es que son ligandos dibásicos y pierden dos protones en la coordinación de los cuatro nitrógenos donadores al metal.

La carga dinegativa del ligando satisface la carga de los metales divalentes y entonces se pueden formar complejos como: $[\text{M}(\text{Por})]$.

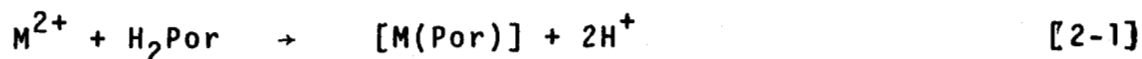
En el caso de metales trivalentes y tetravalentes, ligandos aniónicos adicionales se requieren para formar complejos como: $[\text{M}(\text{Por})\text{X}]$ y $[\text{M}(\text{Por})\text{X}_2]$.

Síntesis

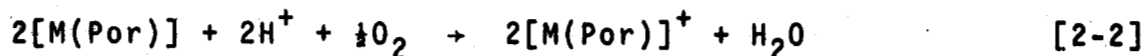
La comodidad y el método de formación de los complejos metálicos de las porfirinas, depende del metal en particular.

Varios procedimientos generales han sido desarrollados para la síntesis de las metaloporfirinas (7).

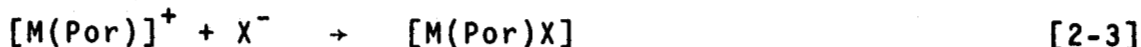
Un método es tipificado por la reacción de una sal metálica divalente en dimetilformamida (DMF) o ácido acético glacial a reflujo:



La subsecuente exposición a oxígeno puede también dar el estado de oxidación trivalente del metal:



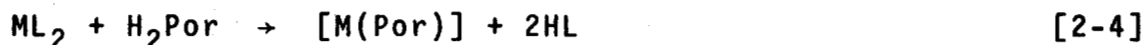
La subsecuente adición del anión X^- , produce:



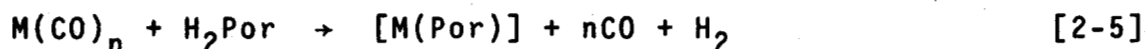
Los elementos de la primera serie de transición: Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, producen un complejo M(II) como en la ecuación [2-1]. En presencia de oxígeno pueden formarse complejos de valencia alta para: Cr(III), Fe(III), Mn(III), Co(III), Ti(IV)O, y V(IV)O.

Los elementos de la segunda y tercera series dan complejos con el metal en estados de oxidación altos, ejemplos: Zr(IV), Hf(IV), Mo(IV), Mo(V) y W(V).

Un método reciente de síntesis de porfirinas metálicas involucra una reacción con intercambio de ligandos y con la formación de un producto volátil como acetil-acetona, el cual conduce hacia la reacción de complejación:



El uso de reactivos organometálicos también conduce a la formación de ciertas metaloporfirinas (8):



Muchos complejos no usuales donde la porfirina actúa como ligante bidentado o tridentado, pueden ser preparados de esta última forma que es de utilización reciente.

Estructura

El dianión de la porfirina es un buen donador sigma, estando los cuatro nitrógenos pirrólicos interaccionando fuertemente con los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} del metal. En adición a esto se presenta una interacción fuera del plano del más alto orbital molecular ocupado (HOMO) de la porfirina o el más bajo orbital molecular desocupado (LUMO) con los orbitales d_{xz} d_{yz} del metal. Este tipo de interacción varía considerablemente con el metal, mientras que la del orbital molecular enlazante en el plano con el orbital del metal d_{xy} no es importante (1).

Un diagrama de niveles de energía para los orbitales relevantes de la porfirina y los orbitales d del metal, se presenta en la figura 4.

Para un metal de transición típico en un complejo plano cuadrado, el orbital de energía más alta es el sigma fuertemente antienlazante $d_{x^2-y^2}$ mientras que el sigma débilmente antienlazante d_{z^2} , se halla sustancialmente abajo de esta energía. Contrariamente, los cálculos muestran que en una estructura hexacoordinada, la energía del orbital d_{z^2} es incrementada y la brecha entre este y el $d_{x^2-y^2}$ se reduce.

Para un complejo pentacoordinado, la situación es intermedia con los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} siendo algo desestabilizados. Las interacciones pi son generalmente menores en la estructura pentacoordinada que en los complejos tetra y hexacoordinados.

La distribución del orbital d y los estados de spin para las tres geometrías moleculares comunes de las metaloporfirinas de un número de elementos de la primera serie de transición, puede determinarse por un modelo cualitativo simple de campo ligando (9).

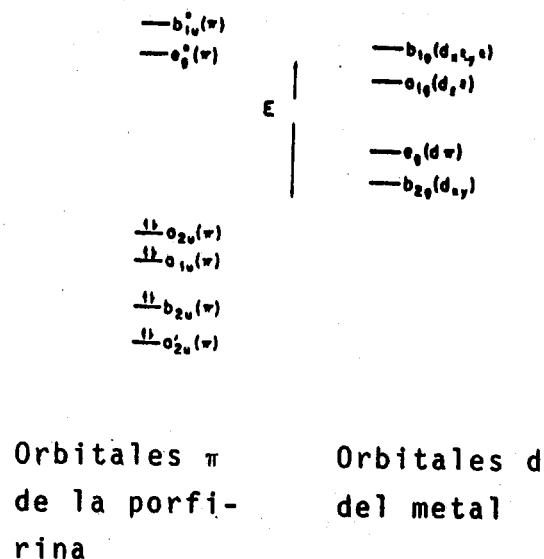


FIGURA 4. Esquema de niveles de energía orbital cualitativo para las metaloporfirinas.

Por ejemplo, el complejo cuadrado plano tetracoordinado de Níquel (II), $[(Ni)Por]$ es diamagnético ($S=0$) mientras el complejo tetragonal hexacoordinado $[Ni(Por)L_2]$ es paramagnético ($S=1$). Las respectivas distribuciones del orbital d aquí son:

$$1) (d_{xy})^2(d_{xz}d_{yz})^4(d_{z^2})^2$$

$$2) (d_{xy})^2(d_{xz}d_{yz})^4(d_{z^2})^1(d_{x^2-y^2})^1$$

Entonces el incremento de la energía del campo ligando a lo largo del eje z por la adición de los ligandos bases de Lewis desestabiliza el orbital d_{z^2} y reduce la brecha sustancialmente entre el orbital d_{z^2} y el $d_{x^2-y^2}$.

El caso del hierro es muy interesante y biológicamente relevante. Las observaciones son mostradas en la figura 5.

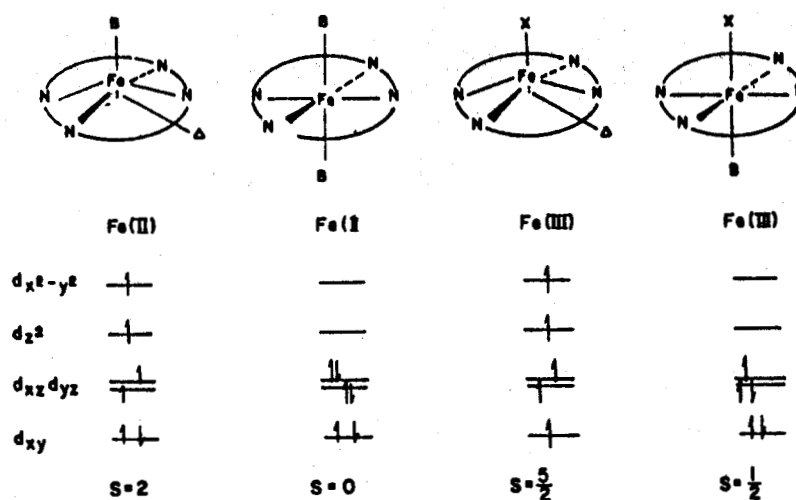


FIGURA 5. Cambio en el estado de spin de las porfirinas de hierro con el número de coordinación.

Los complejos pentacoordinados de Fe(II) y Fe(III) son de spin alto con las siguientes ocupaciones del orbital d:

$$1) (d_{xy})^2(d_{xz}d_{yz})^2(d_{z^2})^1(d_{x^2-y^2})^1$$

$$2) (d_{xy})^1(d_{xz}d_{yz})^2(d_{z^2})^1(d_{x^2-y^2})^1$$

En este caso el metal está fuera del plano de la porfirina, con el resultado de que el orbital $d_{x^2-y^2}$ está algo estabilizado y parcialmente ocupado.

La adición de un sexto ligando a lo largo del eje z, trans al quinto, incrementa la energía del campo ligando a lo largo de esta dirección y como resultado el orbital d_{z^2} está desestabilizado. El resultado es que ambos complejos son de spin bajo con las siguientes distribuciones del orbital d:

$$1. (d_{xy})^2(d_{xz}d_{yz})^4$$

$$2. (d_{xy})^2(d_{xz}d_{yz})^3$$

Las porfirinas de hierro representan un comportamiento intermedio entre los primeros elementos de transición y los últimos. Entonces las de Cr(II), Cr(III), Mn(II) y Mn(III) son de spin alto mientras que las de Co(II) y Co(III) son de spin bajo. Como es de esperarse las metaloporfirinas de la segunda y tercera series de transición son de spin bajo.

2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

La espectroscopía infrarroja de las porfirinas se ha desarrollado desde los años cincuenta en adelante y ha consistido de una serie de correlaciones empíricas, entre las bandas observadas y estructuras químicas definidas. Lo anterior ha conducido a la asignación de vibraciones para muchos de los grupos sustituyentes del anillo porfirínico que producen bandas de absorción bien definidas. Además, un cierto número de vibraciones parece ser característico del anillo porfirínico pero no ha sido asignado teóricamente (10).

Un análisis parcial de coordenadas normales de las porfirinas metálicas (II) usando campos de fuerza, ha permitido hacer asignaciones para 18 bandas E_u de simetría D_{4h} (11). La mayoría de estas asignaciones han sido confirmadas por un análisis completo de coordenadas normales, usando campos de fuerza de valencia que incluyen todos los modos vibracionales en el plano (10).

Las bandas de absorción infrarrojas han sido empíricamente asignadas mediante la realización de comparaciones entre un gran número de porfirinas y metaloporfirinas cuya estructura química ha sido definida por síntesis, análisis elemental y una variedad de métodos espectroscópicos (12, 13, 14). Los modos vibracionales de los grupos han sido posteriormente definidos por comparación con moléculas más simples, para las cuales los modos de vibración han sido establecidos (15).

En el reciente trabajo de Mason (16), absorciones debidas al N-H en el plano y los modos de deformación fuera del plano fueron determinados por comparación con derivados deuterados y con los modos de vibración del pirrol.

Caughey y colaboradores (12, 17, 18) han examinado el espectro infrarrojo de un gran número de derivados del éster dimetílico de la deuteroporfirina, de sus complejos metálicos y de los análogos de etioporfirinas. Los derivados del éster dimetílico de la deuteroporfirina sustituidos en las posiciones 2 y 4, muestran bandas de absorción muy similares con diferencias específicas debidas a modos vibracionales de grupos y diferencias estructurales. Esos modos vibracionales de grupos están también de acuerdo con las frecuencias generalmente observadas para moléculas pequeñas.

La tabla 1 es un sumario de muchos de los modos vibracionales de grupos que han sido observados con los derivados del éster dimetílico de la deuteroporfirina (12,13). Los intervalos de frecuencias indicados son debidos a la inclusión de una variedad de derivados de porfirinas. Las vibraciones de las columnas de la izquierda son de alargamiento, mientras que la mayoría de las de la derecha son modos de deformación.

Las porfirinas libres de metal tienen simetría reducida debida a los grupos N-H del pirrol, mientras que los complejos metálicos (II) tienen simetría aproximada de D_{4h} . Los complejos de Níquel(II) son d^8 y de bajo spin. Los complejos de Níquel(II) de la octaetilporfirina (OEP) y los de la porfina (P), han sido estudiados debido a que por su alto grado de simetría facilitan el análisis estructural.

Las asignaciones dadas en la columna izquierda de la tabla 2 son empíricas mientras que las de la derecha se obtuvieron de valores computados para las vibraciones E_u y A_{2u} de la porfirina metálica (II) (10).

TABLA 1. Vibraciones de grupos de las porfirinas

Grupo		Frecuencia (cm ⁻¹)			
OH	Alcohol	3590-3610			
NH	Pirrol	3310-3326		975-990	675-700
CH	Cm - H	3077-3125	3025-3062	1210-1235	830-850
	Cp - H	3076-3151	3025-3062	1065-1045	772-805
	Vinilo				
	CH ₂	3106-3077		1403	900
	CH	2976-3077		1295	986
	Metilo				
	Acetilo	2976-3003			
	Metóxido		2793-2801		935
	Metileno				
	Beta-pirrol	2907-2915	2849-2890	1460	
	-(CH ₂)(CO)-			1433-1443	
CN	Nitrilo	2208-2212			
CO	Carbometoxi	1708			
	Acido carboxílico	1680-1695			

Abreviaturas: Cm = Carbono meso

Cp = Carbono beta del anillo pirrónico

Los modos de vibración normales de una porfirina metálica con simetría D_{4h} son dados en la tabla 3. La simetría puede ser reducida a C_{2v} o puede bajarse más, por remoción del metal o por sustitución en el anillo porfirínico.

Para la espectroscopía IR es útil que muchas bandas aparezcan relativamente sin modificarse aún en derivados con simetría reducida. Sin embargo la simetría reducida produce un incremento en el número de bandas de absorción, muchas de las cuales tienen intensidades de absorción bajas.

TABLA 2. Asignación de bandas IR para porfirinas de Níquel

Asignación	Ni(OEP)	NiP	Asignación	
			Modo	Componente mayor
ν_{Cm-H}	3078	3150	ν_1	ν_{Cp-H}
		3030	$\nu_{2,3}$	ν_{C-H}
		1655	ν_4	ν_{Cp-Cm}
		1547	$\nu_{5,6}$	$\nu_{C=C}, \nu_{C=N}$
$\delta_{CH_2-(CO)-}$	1466	1463	ν_7	$\nu_{C=N}, \delta_{CCN}$
	1317	1398	ν_8	$\nu_{C=C}, \delta_{CpH}$
		1320	ν_9	$\delta_{CmH}, \delta_{CpH}$
Deformación del anillo	1148	1151	ν_{10}	$\delta_{CpH}, \delta_{CmH}$

Subíndices: p = beta pirrólico, m = metino

TABLA 3. Clasificación de las vibraciones normales en la porfina metálica de simetría D_{4h} .

Vibraciones			
En el plano		Fuera del plano	
$A_{1g}(R)$	9	A_{1u}	3
A_{2g}	8	$A_{2u}(IR)$	6
$B_{1g}(R)$	9	B_{1u}	5
$B_{2g}(R)$	9	$B_{2u}(R)$	4
$E_g(IR)$	18	$E_u(R)$	8
total:	71	total:	34

La meso-tetrafenilporfina (H_2TPP) tiene una simetría D_{2h} . Para encontrar la especie de simetría a la que pertenece cada modo normal de vibración y a la vez encontrar si son activos en IR o en Raman o si son inactivos, se debe hacer uso de la tabla de caracteres del grupo puntual al que pertenece la molécula. La representación reducible que se obtiene es:

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	σ_{xy}	σ_{xz}	σ_{yz}
Γ_{red}	234	0	-4	-2	0	46	2	4

Esta Γ_{red} representa todos los movimientos de la molécula, pero no muestra cuales son ni qué simetría poseen. Esta información acerca de los modos normales de vibración, puede ser obtenida de la representación reducible, encontrando las representaciones irreducibles que la componen. Entonces se obtiene la siguiente ecuación irreducible:

$$\begin{aligned} \Gamma_{red} = & 35 A_g + 35 B_{1g} + 23 B_{2g} + 24 B_{3g} + 22 A_u \\ & + 25 B_{1u} + 35 B_{2u} + 35 B_{3u} \end{aligned} \quad [2-6]$$

En esta ecuación están contenidas las rotaciones y translaciones además de los modos normales de vibración. Para eliminar las representaciones correspondientes a las rotaciones y translaciones, observamos la tabla de caracteres y tenemos que las translaciones sobre x, y, z pertenecen a las especies B_{1u} , B_{2u} y B_{3u} y las rotaciones sobre R_x , R_y , R_z pertenecen a las especies B_{1g} , B_{2g} y B_{3g} . Restando estas a la Γ_{red} obtenemos la ecuación irreducible para las vibraciones:

$$\begin{aligned} \Gamma_{vib}: = & 35 A_g + 34 B_{1g} + 22 B_{2g} + 23 B_{3g} + 22 A_u \\ & + 24 B_{1u} + 34 B_{2u} + 34 B_{3u} \end{aligned} \quad [2-7]$$

Los grados de libertad de vibración para una molécula no-lineal son $3N-6$, en el caso del H_2TPP resultan ser 228 lo cual coincide con el total de vibraciones de la ecuación [2-7].

Finalmente, de acuerdo a si las especies pertenecientes a la Γ_{vib} son activas o inactivas en Raman (R) o IR tenemos la tabla 4.

TABLA 4. Clasificación de las vibraciones normales en H_2TPP

Especie	A_g	B_{1g}	B_{2g}	B_{3g}	A_u	B_{1u}	B_{2u}	B_{3u}
Número de frecuencia	35	34	22	23	22	24	34	34
Actividad	R	R	R	R	Inac.	IR	IR	IR

Se puede concluir, tal como se observa en la tabla 4, que se espera teóricamente que en el espectro IR de la H_2TPP aparezcan 92 bandas principales.

3. ESPECTROSCOPIA ELECTRONICA

a. Metaloporfirinas Regulares

Son aquellas cuyos espectros electrónicos de absorción y emisión están determinados esencialmente por los electrones π del anillo de porfirina, con solamente una pequeña perturbación causada por los electrones del átomo central. Pertenecen a ellas los grupos I-V con valencias I-V y además el Torio IV y el Uranio VI.

Espectro de Absorción

Todas las metaloporfirinas muestran el siguiente espectro característico (19):

1) Bandas Q: Dos bandas en el visible se observan entre 500 y 600 nm las cuales están separadas por aproximadamente 34 nm. La banda de energía más baja llamada alfa se denota como Q(0,0). La banda de energía más alta llamada beta es denotada como Q(1,0). La banda Q(1,0) tiene un coeficiente de extinción molar en un angosto intervalo entre 1.2 y $2 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (20).

2) Bandas B: Una excesivamente intensa banda llamada de Soret aparece entre 380 y 420 nm. Es denotada B(0,0) y tiene generalmente un coeficiente de extinción molar entre 2 y $4 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Esta banda es característica de los macrociclos (7) y fue observada en las porfirinas por Gamgee (7). Los espectros mejor resueltos, algunas veces muestran otra banda, en aproximadamente 34 nm desplazada hacia menores longitudes de onda.

3) Bandas N, L y M: Las metaloporfirinas generalmente muestran una banda más débil llamada N a 325 nm aproximadamente y una banda M a 215 nm aproximadamente. Entre las dos a menudo hay otra más débil llamada L.

Como se puede deducir de discusiones teóricas, todas estas bandas se pueden interpretar como originadas en transiciones:



La nomenclatura Q, B fue originalmente dada por Platt (21). B implica un estado excitado fuertemente permitido y Q un estado semi-permitido. Todas las bandas han sido observadas en solución con excepción de las M que sólo se identifican en fase de vapor.

Espectro de Emisión

Se caracteriza por poseer tiempos de vida y por una producción cuántica de fluorescencia. En este caso los estados moleculares son singuletes y tripletes.

b. Metaloporfirinas Irregulares

Las metaloporfirinas irregulares difieren de las regulares en el espectro de emisión y en la mayoría de los casos también en el de absorción.

Se pueden caracterizar los tipos de absorción no usuales como hipso e hiper los cuales se definen como sigue:

1) Hipso: es un espectro de absorción normal pero desplazado hacia menores longitudes de onda. Lo producen las metaloporfirinas con metales de transición de los grupos VIII y IB con con-

figuración del metal d^m , $m = 6-9$ y teniendo los orbitales $e_g(d_\pi)$ llenos.

2) Hiper: muestra bandas de absorción extras prominentes además de las bandas Q, B y N en la región $\lambda > 320$ nm.

En las metaloporfirinas irregulares además de emisión fluorescente se pueden distinguir otros tres tipos de emisión: fosforescente, luminiscente y no-radiactiva, cuyas características son:

1) MPor Fosforescentes: muestran no más de una prominencia fluorescente la cual es débil. En muchos casos no se observa fluorescencia.

2) MPor Lumniscentes: contienen metales paramagnéticos. La emisión no es fluorescente porque los estados moleculares no son singuletes ni tripletes.

3) MPor No-radiactivas: muestran en su mayoría una emisión muy débil que en muchos casos no puede ser detectada.

Hipsoporfirinas

La banda de Soret de las hipsoporfirinas tiende a estar desplazada hacia menores longitudes de onda. La longitud de onda de esta banda en las hipsoporfirinas, varía con respecto a la normal, de acuerdo a los sustituyentes del anillo y al solvente empleado en la obtención del espectro.

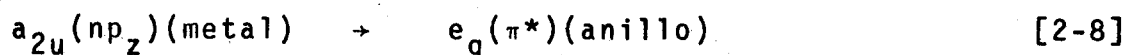
Todos los metales de los complejos hipso tienen el nivel $t_{2g}(d_{xy}d_{xz}d_{yz})$ lleno, usando notación de simetría octaédrica.

En cuanto al espectro de emisión, en las hipsoporfirinas se encuentran los tres tipos de emisión irregular.

Hiperporfirinas

Existen tres subclases las cuales son:

1) Hiperporfirinas tipo p formadas por los grupos IIIA, IVA y VA con valencias I, II y III respectivamente. Las bandas extras están claramente bien establecidas como debidas a transiciones de transferencia de carga (TC) del tipo (19):



El espectro de emisión de algunas de estas porfirinas presenta fosforescencia, otros presentan emisión no-radiactiva pero parece que en ninguno hay fluorescencia.

2) Hiperporfirinas tipo d constituidas por los grupos VIB, VIIB y VIII. Se encuentran con metales de transición de configuración d^m ($1 \leq m \leq 6$) que tienen huecos en los orbitales $e_g(d_\pi)$ y estados de oxidación estables. Las bandas extras, aunque con no mucha certeza, se atribuyen a transiciones de transferencia de carga del tipo (19):



El espectro de emisión de estas porfirinas presenta alguna de las formas de emisión irregular:

Complejos de porfirinas estudiados (19) de W(V), Mo(V) y

Cr(III) presentan una banda extra en la región: $440 \text{ nm} < \lambda < 500 \text{ nm}$ del espectro. Esta banda ha sido asignada a transiciones de TC del tipo:



Entonces una condición necesaria para que se presenten tales transiciones es que haya orbitales $e_g(d\pi)$ vacíos.

3) Hiperporfirinas no-usuales formadas por los grupos VIIB y VIII con valencias I y II. En ellas las bandas extras parecen tener otros orígenes diferentes a la TC.

Estas porfirinas aunque tienen espectro de absorción hiper poseen los orbitales $e_g(d\pi)$ llenos.

4. SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA

Las medidas de susceptibilidad magnética son una rutina usada por los químicos inorgánicos, para probar la estereoquímica y el estado electrónico del ión metálico en los compuestos de coordinación (22, 23, 24).

La susceptibilidad de sólidos o soluciones puede ser medida en muestras grandes (> 100 mg) por el método de Gouy. La técnica de Faraday sin embargo es más útil para el estudio de las porfirinas, donde solamente una limitada cantidad de material sólido (< 5 mg) es utilizable (25).

Ambos métodos requieren un patrón estándar de susceptibilidad conocida y el $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ ha sido el más ampliamente usado (26).

Muchos investigadores han determinado las susceptibilidades de las metaloporfirinas en solución por el método de RMP (27). El cambio de una línea de resonancia protónica de una sustancia de referencia inerte, debido a especies paramagnéticas es dado por:

$$\frac{\Delta H}{H} = \left(\frac{2\pi}{3} \right) \Delta k \quad [2-11]$$

donde: Δk = cambio en la susceptibilidad volumétrica.

La misma precisión en la medida de la susceptibilidad paramagnética, puede ser obtenida por un estudio de RMP sobre 50 mg del material a 60 MHz que con el método de Gouy sobre 400 mg (25). A 220 MHz solamente 7 mg se requieren bajo condiciones favorables.

Cuando a la susceptibilidad observada se le efectúan las correcciones debidas a las impurezas ferromagnéticas, al paramagnetismo independiente de la temperatura y a las contribuciones diamagnéticas, la dependencia con la temperatura de la susceptibilidad magnética molar (χ_M) usualmente sigue la ley de Curie:

$$\chi_M = \frac{C}{T} \quad [2-12]$$

o la ley de Curie-Weiss:

$$\chi_M = \frac{C}{(T + \theta)} \quad [2-13]$$

siendo: C = constante de Curie
 θ = constante de Weiss

El momento magnético efectivo (μ_{eff}) en unidades de magnetones de Bohr (MB) es dado por la expresión:

$$\mu_{eff} = 2.84 (\chi_M T)^{\frac{1}{2}} \quad [2-14]$$

y los resultados son reportados en esta forma.

La mayoría de las medidas de susceptibilidad magnética de las metaloporfirinas, se hacen para confirmar o establecer el estado de oxidación del ión metálico, y para encontrar si algunas interacciones magnéticas peculiares están presentes. Para este propósito μ_{eff} es comparado con el valor de "spin solamente" (μ_{so}) computado a partir de la ecuación:

$$\mu_{so} = (N(N+2))^{\frac{1}{2}} \quad [2-15]$$

donde: N = número de electrones desapareados.

Más información por su puesto puede ser obtenida, a partir de estudios de susceptibilidad a bajas temperaturas y en presencia de campos muy fuertes usando cristales simples.

Estados de oxidación

La mayoría de las metaloporfirinas obedecen la ley de Curie a 77°K (28) y los momentos magnéticos resultantes, son claramente indicaciones no ambiguas del estado de oxidación del metal. Dificultades pueden presentarse sin embargo, en base a la pureza o a la forma del complejo en cuestión.

Los bajos momentos magnéticos para la protohemina tanto en solución básica como en estado sólido (aislada bajo condiciones básicas), podría provenir de la agregación y dimerización mediante puentes de oxígeno (29).

El bajo momento magnético de 2.84 MB mostrado por Cr(II) Meso-DME en estado sólido (30, 31) indica interacciones magnéticas que están ausentes en solución donde $\mu_{\text{eff}} = 5.19$ MB. Esta interacción no se encuentra en el Cr(II) TPP sólido ($\mu_{\text{eff}} = 4.9$ MB) donde los anillos de fenilo pueden impedir el contacto entre los metales centrales (8).

5. RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRONICA (RPE)

Un cierto número de investigadores han trabajado en las metaloporfirinas y en sistemas relacionados, utilizando el método de RPE para probar aspectos estructurales y dinámicos, así como para la comprensión del rol de estos complejos dentro de los sistemas biológicos.

Un número de monografías y artículos de revisión, han detallado el tratamiento de la teoría básica y las técnicas de la resonancia paramagnética electrónica (32-36).

El Tensor g

El tensor g depende del momento angular orbital (L) y del momento angular de spin (S).

En simetría esférica L es igual a cero y g tiene el valor correspondiente al electrón libre así que $g = 2.0023$.

En los iones metálicos de transición hay desviaciones del valor de g del electrón libre, los cuales se correlacionan con el acoplamiento spin-órbita (37).

El factor g puede ser de dos clases:

a. Isotrópico: cuando no depende de la orientación del campo magnético ($g = 2.0023$).

b. Anisotrópico: cuando depende de la orientación del campo magnético. Se presenta en sólidos.

El g anisotrópico en simetría axial a su vez es de dos clases:

1) $g_{\perp} \equiv g_x \equiv g_y$, si el campo es perpendicular al eje de simetría (z).

2) $g_{\parallel} \equiv g_z$, si el campo es paralelo al eje de simetría (z).

La situación b se observa en la mayoría de las metaloporfirinas. El factor g es característico del ión metálico, su estado de oxidación y su geometría molecular. El valor de g se mide del espectro experimental de RPE (Figura 6).

Parámetro de Interacción Hiperfina (A)

Representa la interacción del momento magnético de un electrón desapareado y del momento magnético del núcleo. Posee dos componentes como puede observarse en la siguiente ecuación:

$$\vec{A} = \vec{T} + \vec{I}a \quad [2-16]$$

siendo: T = contribución anisotrópica

a = contribución isotrópica

Consideraciones sobre la RPE de Metaloporfirinas

Las metaloporfirinas son compuestos altamente simétricos con simetría D_{4h} o C_{4v} .

En un espectro electrónico de las metaloporfirinas, las tran-

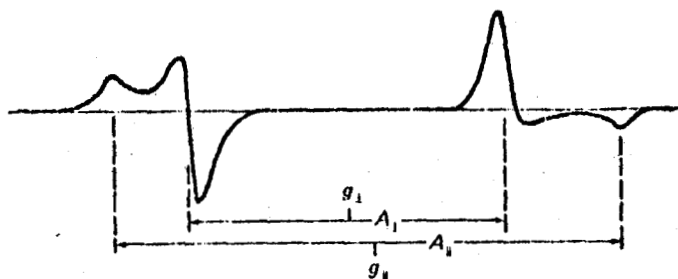
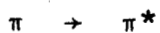
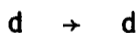


FIGURA 6. Espectro de RPE de un sistema con $S = \frac{1}{2}$,
 $I = \frac{1}{2}$ y simetría axial, $g_{\perp} > g_{\parallel}$,
 $A_{\parallel} > A_{\perp}$ (38).

siciones fuertes:



apantallan a las transiciones débiles:



por esta razón la espectroscopía electrónica se hace inútil para estudiar la estructura electrónica del metal. Esto permite a la RPE ser una alternativa para tales investigaciones, siendo entonces su objetivo primario, el estudio de la estructura electrónica del metal (39).

Consideraciones sobre los Orbitales Moleculares (OM) de las Metaloporfirinas

En forma general, los orbitales predominantemente metálicos, es decir los OM antienlazantes de un complejo D_{4h} o C_{4v} son:

$$\psi_{b_1} = \alpha d_{x^2-y^2} - \alpha' \phi_{b_1} \quad [2-17]$$

$$\psi_{a_1} = \beta d_{z^2} - \beta' \phi_{a_1} \quad [2-18]$$

$$\psi_e = \begin{cases} \gamma d_{xz} & = & \gamma' \phi_{xz} \\ \gamma d_{yz} & = & \gamma' \phi_{yz} \end{cases} \quad [2-19]$$

$$\psi_{b_2} = \delta d_{xy} - \delta' \phi_{b_2} \quad [2-20]$$

siendo: ϕ 's = combinaciones lineales apropiadamente normalizadas de los orbitales de los ligandos.

Los coeficientes se relacionan por la ecuación:

$$\alpha^2 + \alpha'^2 - 2\alpha\alpha'S = 1 \quad [2-21]$$

donde: S = traslape del grupo

para:

$$\psi_{b_1}$$

$$S = \langle d_{x^2-y^2} | \phi_{b_1} \rangle \quad [2-22]$$

El traslape (S) generalmente puede ser despreciado para los

otros orbitales moleculares, así que:

$$\beta' = \sqrt{1 - \beta^2} \quad [2-23]$$

$$\gamma' = \sqrt{1 - \gamma^2} \quad [2-24]$$

$$\delta' = \sqrt{1 - \delta^2} \quad [2-25]$$

Información suministrada por RPE

Los cambios de g (a partir de su valor para el electrón libre) dan información con respecto a los niveles de energía orbital.

La estructura hiperfina del espectro permite determinar los coeficientes de los OM.

Metaloporfirinas d^9 , $S = \frac{1}{2}$ — Porfirinas de Cobre (40-43)

El hamiltoniano de spin en medio fluido es:

$$\hat{H}_{\text{isotr}} = g_e \beta_e H_z \hat{S}_z + a_M \hat{I}_M \hat{S}_M + \sum_i \hat{S}_z a_{1i} \hat{I}_{1i} \quad [2-26]$$

donde:

β_e = magnetón de Bohr del electrón

H_z = campo magnético en dirección del eje de simetría

$\hat{S}$ = operador del momento angular de spin electrónico

$\hat{I}$ = operador del momento angular de spin nuclear

M = metal

074977

li = ligandos

g_e = factor g del electrón (2.0023)

Sin embargo a partir de la técnica RPE de sólidos, se obtiene información acerca de los componentes de g, y el hamiltoniano es:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \beta_e [g_u \quad H_z \hat{S}_z + g_L (H_x \hat{S}_x + H_y \hat{S}_y)] \\ & + A_u \hat{S}_z \hat{I}_z + A_L (\hat{S}_x \hat{I}_x + \hat{S}_y \hat{I}_y) \end{aligned} \quad [2-27]$$

La configuración para el estado fundamental en las porfirinas de cobre es:

$$(b_2)^2 (e)^4 (a_1)^2 (b_1)^1$$

En el esquema del "hueco complementario" puede considerarse como un "d¹"

Las ecuaciones para obtener los componentes de g y de A son:

$$g_u = g_e + \frac{8\xi\alpha^2\delta^2}{\Delta_u} \quad [2-28]$$

$$g_L = g_e + \frac{2\xi\alpha^2\gamma^2}{\Delta_L} \quad [2-29]$$

$$A_u^{Cu} = -K + P[-\frac{4}{7}\alpha^2 + (g_u - g_e) + \frac{3}{7}(g_L - g_e)] \quad [2-30]$$

$$A_1^{\text{Cu}} = -K + P \left[\frac{2}{7} \alpha^2 + \frac{11}{14} (g_A - g_e) \right] \quad [2-31]$$

donde:

ξ = parámetro de acoplamiento spin-órbita; siendo los valores de P y ξ correspondientes al ión metálico libre,

$$P = g_e \beta_e g_n \beta_n \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \quad [2-32]$$

$$\Delta_H = E_{b_1} - E_{b_2} \quad [2-33]$$

$$\Delta_1 = E_{b_1} - E_e \quad [2-34]$$

β_n = magnetón nuclear

g_n = momento magnético nuclear

K = es una medida de la parte isotrópica de la interacción hiperfina

Una vez calculados los valores de P y ξ para el ión metálico libre, K y α^2 se pueden obtener de las ecuaciones [2-30] y [2-31].

Las relaciones $\frac{\Delta_H}{\delta^2}$ y $\frac{\Delta_1}{\gamma^2}$ pueden entonces ser calculadas a partir de las expresiones [2-28] y [2-29]. Estas últimas cantidades se han llamado energías no reducidas.

Metaloporfirinas d^1 , $S = \frac{1}{2}$ - Porfirinas de Vanadio (44-46)

Las expresiones que corresponden a los componentes de g y A son análogas a las del cobre:

$$g_{II} = g_e - \frac{8\xi\delta^2\alpha^2}{\Delta_{II}} \quad [2-35]$$

$$g_I = g_e - \frac{2\xi\delta^2\gamma^2}{\Delta_I} \quad [2-36]$$

$$A_{II} = -K + P\left[-\frac{4}{7}\delta^2 + (g_{II} - g_e) + \frac{3}{7}(g_I - g_e)\right] \quad [2-37]$$

$$A_I = -K + P\left[\frac{2}{7}\delta^2 + \frac{11}{14}(g_I - g_e)\right] \quad [2-38]$$

siendo:

$$\Delta_{II} = E_{b_1} - E_{b_2}$$

$$\Delta_I = E_e - E_{b_2}$$

Metaloporfirinas d^7 , $S = \frac{1}{2}$ - Porfirinas de Cobalto (47-49)

Las ecuaciones para los componentes de g y A son:

$$g_{II} = g_e \quad [2-39]$$

$$g_I = g_e - \frac{6\xi}{\Delta_I} \quad [2-40]$$

$$A_{II} = -K + P\left[\frac{4}{7} - \frac{1}{7}(g_{II} - g_e)\right] \quad [2-41]$$

$$A_I = -K + P\left[-\frac{2}{7} - \frac{45}{42}(g_I - g_e)\right] \quad [2-42]$$

donde:

$$\Delta_I = E_e - E_{a_1}$$

B. PARTE EXPERIMENTAL

1. INSTRUMENTOS Y REACTIVOS

El barrido de calorimetría diferencial (DSC), se efectuó mediante un instrumento de análisis térmico controlado Perkin-Elmer, adaptado a una computadora.

Las determinaciones de infrarrojo fueron llevadas a cabo en un aparato Nicolet MX-1. Este instrumento cuenta con un sistema láser que le permite alcanzar una exactitud tan grande como 0.02 cm^{-1} . Además de lo anterior el aparato mide el espectro de una muestra un gran número de veces y hace un promedio, dando con esto una mayor precisión en las determinaciones que efectúa. Las muestras fueron preparadas en pastillas de KBr.

Los espectros electrónicos se trazaron con un espectrofotómetro Varian Cary 17D, en soluciones de benceno y en la región de 800 a 400 nm.

Las mediciones de susceptibilidad magnética se determinaron a temperatura ambiente por el método de Faraday, con la muestra en estado sólido, empleando una electrobalanza Cahn acoplada a un electroimán en la que se pueden utilizar pequeñas cantidades de muestra (del orden de miligramos) en las determinaciones. Se emplearon el $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ y el $[\text{Ni}(\text{en})_3]\cdot\text{S}_2\text{O}_3$ como estándares.

Los espectros de resonancia paramagnética electrónica (RPE) se trazaron con un espectrómetro Varian E-104A en la banda X, a temperatura ambiente, hallándose las muestras en polvo y siendo la frecuencia de oscilación del campo de 9.465 GHz.

El pirrol fue obtenido de Pfaltz-Bauer y se destiló antes de su uso. La decalina se obtuvo de Aldrich Chemical Company y se des-

tiló en forma previa a su utilización. El diclorometano (Merck) fue destilado por dos veces antes de usarse. La N,N dimetilformamida (DMF) (Merck) fue guardada con agitación en hidróxido de potasio durante dos días y luego fue destilada por dos veces y guardada sobre tamiz molecular. El benzaldehído, el ácido propiónico, el metanol, el benceno, el éter, la acetona, el pentano, el isooctano y el hidróxido de potasio se obtuvieron de J.T. Baker y se utilizaron sin purificación posterior. Los hexacarbonilos de molibdeno y tungsteno se utilizaron de productos alfa. El cloroformo y el xileno se obtuvieron de Merck. La alúmina se obtuvo de Merck (grado de actividad I) y se activó conservándola en una estufa a 100°C durante 24 horas en forma previa a su uso.

2. SINTESIS

Meso-Tetrafenilporfina (H_2TPP) [4]

Fue obtenida mediante una modificación del método de Adler y colaboradores (50).

Se hicieron reaccionar 28 ml (0.4 moles) y 40 ml (0.4 moles) de benzaldehído en 1.5 L de ácido propiónico a reflujo.

Después de mantenerse el reflujo por 30 minutos, la solución se enfrió a temperatura ambiente y se filtró. Los cristales de H_2TPP (impuros) fueron lavados con una mezcla de 10 volúmenes de éter y 1 volumen de acetona hasta que el filtrado salió de color rosa claro. Los cristales luego se lavaron con metanol y se secaron al vacío.

Estos cristales crudos se purificaron mediante extracción con 150 ml de benceno en un extractor Soxhlet. El benceno fue enfriado a temperatura ambiente (lentamente) y los cristales fueron removidos de él por filtración. Estos cristales fueron nuevamente

extraídos con benceno fresco y recrystalizados. Posteriormente fueron secados al vacío.

El peso del producto puro fue 8g para un rendimiento del 16%.

Oxocloro (5,10,15,20-Tetrafenilporfinato) de Molibdeno(V),

OMo(TPP)Cl [1]

Se preparó mediante una modificación del método de Ledón y Mentzen (51).

Se hicieron reaccionar 1.87 g (3 m moles) de H_2TPP y 3.96 g (15 m moles) de hexacarbonilo de Molibdeno $Mo(CO)_6$, a reflujo, bajo atmósfera inerte (nitrógeno) por un período de dos horas, en una mezcla anhidra de decalina (120 ml) e isooctano (30 ml). Unos cristales azul-oscuros que precipitaron fueron separados por filtración al vacío y lavados con pentano.

El producto fue cromatografiado sobre alúmina (procedimiento que se realizó dos veces). La metaloporfirina obtenida fue eluída con diclorometano y el solvente fue evaporado a sequedad en un rotavapor bajo presión reducida. Los cristales obtenidos de OMo(TPP)Cl, de color verde esmeralda, son secados al vacío a $100^\circ C$ por siete horas.

El peso del producto puro fue 0.6 g con un rendimiento del 26.29%.

μ -oxo-bis(oxo-5,10,15,20-Tetrafenilporfinato de Molibdeno(V)),

$[\text{OMo}(\text{TPP})]_2\text{O}$ [2]

Este método de preparación es diferente al empleado por Ledón y colaboradores (53).

Se disolvió 1g (1.6 m moles) de H_2TPP en 400 ml de decalina y se adicionaron 7 g (26.5 m moles) de hexacarbonilo de molibdeno $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Esta mezcla se reflujo durante seis horas en una atmósfera de nitrógeno. Transcurrido este tiempo la solución fue enfriada y pasada a través de una columna empacada con alúmina.

La columna se eluyó con benceno primero y luego con cloroformo. La fracción del benceno y la primera fracción del cloroformo fueron descartadas. La fracción final verde fue concentrada en un rotavapor bajo presión reducida. La solución concentrada fue mezclada con algunos mililitros de xileno y guardada durante varios días para su cristalización. Los cristales obtenidos fueron filtrados, lavados con xileno y secados al aire. Finalmente los cristales de un color verde oscuro, fueron secados al vacío a 100°C , obteniéndose 0.25 g de producto puro con un rendimiento del 21.32%.

(Metoxo)oxo(5,10,15,20-Tetrafenilporfinato) de Tungsteno(V),

$\text{OW}(\text{TPP})(\text{OCH}_3)$ [3]

Se preparó haciendo reaccionar 1g (1.6 m moles) de H_2TPP y un ligero exceso estequiométrico 0.6 g (1.7 m moles) de hexacarbonilo de tungsteno $\text{W}(\text{CO})_6$, a reflujo en 100 ml de N,N-dimetilformamida (DMF) durante tres días. Transcurrido ese tiempo la mezcla de la reacción fue enfriada a temperatura ambiente, y colocada con

agitación en un vaso de precipitado que contenía 100 ml de agua enfriada con hielo. El sólido formado fue filtrado, lavado con agua y secado al vacío.

El complejo crudo fue purificado mediante cromatografía en columna sobre alúmina (procedimiento que se efectuó dos veces) usando benceno como eluyente hasta que no se detectó la presencia de H_2TPP . Luego se usó una mezcla de metanol-cloroformo (4:1) para eluir la porfirina de tungsteno. El solvente fue evaporado y el sólido fue secado al vacío, obteniéndose unos cristales de color verde oscuro, con un peso de 0.35 g de producto puro, para un rendimiento del 25.92%.

C. RESULTADOS Y DISCUSION

La pureza de la porfirina libre y de los complejos de molibdeno y tungsteno fue comprobada mediante dos técnicas:

a. Un barrido de calorimetría diferencial que nos permitió observar una gráfica del calor absorbido contra la temperatura, y en la cual se observó solamente un pico correspondiente a la temperatura de fusión. Si hubiera habido varios picos se podría pensar en la presencia de impurezas. Los puntos de fusión obtenidos por este método se hallan en la tabla 5 y están de acuerdo con los reportados para otras porfirinas (52).

b. Cromatografía en capa fina bidimensional, técnica que podemos considerar apropiada, teniendo en cuenta el tipo de impurezas que se presentan usualmente en estas síntesis.

TABLA 5. Algunas propiedades físicas de la porfirina libre y los complejos sintetizados

Especie	Color	Punto de fusión
H_2TPP	púrpura	450°C
$OMo(TPP)Cl$	verde esmeralda	530°C
$[OMo(TPP)]_2O$	verde oscuro	545°C
$OW(TPP)(OCH_3)$	verde oscuro	535°C

1. ESPECTROS DE INFRARROJO

La asignación de frecuencias de vibración para la meso-tetrafenilporfina (H_2TPP) sintetizada, se puede observar en la tabla 6.

Los espectros de infrarrojo correspondientes a los complejos sintetizados, presentan las bandas de absorción pertenecientes a las vibraciones del macrociclo (TPP), que son las mismas del H_2TPP , exceptuando aquellas que corresponden al grupo N-H; además exhiben unas bandas que se pueden relacionar con vibraciones características de cada complejo, las cuales nos han permitido su caracterización como puede verse en la tabla 7.

La porfirina de molibdeno (monómero) presenta en 905 cm^{-1} una banda débil que es asignada por Ledón y Mentzen (51), como perteneciente a una vibración de alargamiento del grupo $Mo=O$. También se observa en esta porfirina una banda a 245 cm^{-1} que es atribuida por los mismos autores (51) a un alargamiento del grupo $Mo-Cl$. Con base en la información anterior se puede llegar a concluir que el complejo sintetizado es $OMo(TPP)Cl$.

La porfirina de molibdeno (dímero) exhibe tres bandas de absorción fuertes situadas en los 625 , 608 y 583 cm^{-1} , las cuales son asignadas por Ledón y colaboradores (53) a vibraciones del grupo $Mo-O-Mo$. Además presenta otra banda débil en 900 cm^{-1} que es atribuida por Ledón y Mentzen (51) a un alargamiento del $Mo=O$. Teniendo en cuenta lo anterior, es posible concluir que el complejo (dímero) es $[OMo(TPP)]_2O$.

El espectro de la porfirina de tungsteno exhibe en 1013 y 906 cm^{-1} dos bandas de absorción, las cuales son asignadas por Buchler y colaboradores (54), a vibraciones de alargamiento del

074977

grupo $\text{W}=0$. También se observa una banda en 2800 cm^{-1} que es atribuida por Alben (10) al grupo metóxido. Con la información obtenida del espectro se deduce que el complejo preparado es $\text{OW(TPP)(OCH}_3\text{)}$.

TABLA 6. Asignación de frecuencias de vibración para el H₂TPP

<u>Grupo</u>	<u>Frecuencia en cm⁻¹</u>	<u>Asignación</u>
N-H	3315	v
C _p -H	3100	v _a
C-H	3050	v _s
C-H	3020	v
C _p -C _m	1655	v
C=C	1615	v
C=N	1565	v
C=C, C=N	1540	v
C=N	1475	δ
CCN	1475	v
C=C	1400	v
C _p -H	1400	δ
C _p -H	1350	δ
Anillo	1155	Deformación
CCN	1070	δ
C-H	1030	δ _{ep}
Anillo	1000	Deformación
N-H	980	δ
Anillo	905	Deformación
C-H	850	δ _{fp}
C-H	800	δ
C-H	785	δ
Anillo	760	Deformación
Anillo	745	Deformación
N-H	700	δ
CCN	700	δ

Nota: Para la asignación se ha tenido en cuenta la referencia (10). Los subíndices significan: p = pirrol; m = metino; ep = en el plano; fp = fuera del plano; s = simétrica, a = asimétrica.

TABLA 7. Frecuencias de infrarrojo para las bandas debidas a vibraciones caracterfsticas de los complejos sintetizados.

Complejo	Grupo	Frecuencia en cm^{-1}	Referencia
OMo(TPP)Cl	Mo=O	905	(51)
	Mo-Cl	245	(51)
$[\text{OMo(TPP)}]_2\text{O}$	Mo-O-Mo	625	(53)
		608	(53)
		583	(53)
	Mo=O	905	(51)
$\text{OW(TPP)(OCH}_3\text{)}$	W=O	1013	(54)
		906	(54)
	$-(\text{OCH}_3)$	2800	(10)

2. ESPECTROS ELECTRONICOS

En la tabla 8 se encuentran relacionados los resultados obtenidos, con los espectros electrónicos de la H_2TPP así como de los complejos preparados.

Las cuatro especies sintetizadas presentan todas la banda de Soret, la cual se ha omitido en los espectros y en la tabla 8; la presencia de la mencionada banda nos indica, que se trata de una porfirina libre o de una metaloporfirina (7).

El espectro de la H_2TPP exhibe cuatro bandas en la región visible, en orden decreciente de absorbancia, que son características de un espectro de porfirina libre tipo etio (7).

El complejo $OMo(TPP)Cl$ presenta tres bandas de absorción en el visible, dos de las cuales, las de mayor longitud de onda, pueden asignarse a las bandas alfa y beta que son características de toda metaloporfirina (1); la tercera banda se puede considerar como de transferencia de carga, las cuales son comunes en las porfirinas de molibdeno (19).

El espectro del dímero $[OMo(TPP)]_2O$ exhibe cuatro bandas (entre los 800 y 400 nm), siendo dos asignables a las bandas alfa y beta (1), que son las de mayor longitud de onda; las otras dos se pueden considerar como de transferencia de carga (19).

El complejo $OW(TPP)(OCH_3)$ presenta únicamente dos bandas de absorción (en la región estudiada), las cuales se asignan a las bandas alfa y beta (1).

TABLA 8. Resultados de los espectros electrónicos

Especie	λ máx.(nm)	Absorbancia	Absorptividad molar (ϵ)	Energía de la transición (cm^{-1})	Transición
H_2TPP	506	1.1	16905	19762	$\pi \rightarrow \pi^*$
	540	0.44	6762	18518	$\pi \rightarrow \pi^*$
	583	0.29	4456	17152	$\pi \rightarrow \pi^*$
	639	0.24	3688	15649	$\pi \rightarrow \pi^*$
OMo(TPP)Cl	504	-	--	19849	$\pi \rightarrow d(\text{TC})$
	632	-	8400	15822	$\pi \rightarrow \pi^*$
	678	-	9200	14749	$\pi \rightarrow \pi^*$
$[\text{OMo(TPP)}]_2\text{O}$	550	0.074	--	18181	$\pi \rightarrow d(\text{TC})$
	575	0.081	--	17391	$\pi \rightarrow d(\text{TC})$
	606	0.085	--	16501	$\pi \rightarrow \pi^*$
	637	0.069	--	15698	$\pi \rightarrow \pi^*$
$\text{OW(TPP)(OCH}_3\text{)}$	572	0.1056	2227	17482	$\pi \rightarrow \pi^*$
	635	0.1134	2391	15748	$\pi \rightarrow \pi^*$

Nota: TC = Transferencia de carga

3. DATOS DE SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA

Las mediciones de susceptibilidad magnética (tablas 9 y 10), indican que los tres complejos preparados son paramagnéticos.

Los momentos magnéticos (μ_{eff}) obtenidos como resultado de nuestras mediciones, son consecuentes con los calculados a partir del spin solamente (μ_{so}), para una configuración d^1 .

Podemos concluir entonces, que los complejos tienen un electrón desapareado y que el número de oxidación del metal central es 5+.

Como era de esperarse estos complejos son de spin bajo, lo cual es propio de las metaloporfirinas de los metales de la segunda y tercera series de transición (1).

TABLA 9. Resultados obtenidos en la susceptibilidad magnética

Compuesto	Susceptibilidad mag. esp.	Peso molecular	Susceptibilidad mag. molar	Corrección diamagnética	Suscept. mag. molar corregida
	$\chi_g \times 10^{-6}$ (cgs)	PM (g-mol ⁻¹)	$\chi_M \times 10^{-6}$ (cgs)	CD $\times 10^{-6}$ (cgs)	$\chi_M^{Corr} \times 10^{-6}$ (cgs)
OMo(TPP)Cl	+2.20	760.1	+1672.2	-386.7	+1285.5
[OMo(TPP)] ₂ O	+2.28	741.7*	+1691.1	-376.6	+1314.5
[OW (TPP)(OCH ₃)	+1.88	843.6	+1585.9	-386.9	+1199.0

Nota: Las medidas de χ_g se hicieron en estado sólido y a temperatura ambiente. Para calcular las CD se utilizó la referencia (22).

* = Se hizo el cálculo para el monómero correspondiente.

TABLA 10. Resultados obtenidos en la susceptibilidad magnética
(continuación)

Compuesto	Momento magnético μ_{eff} (MB)	Momento mag. de spin μ_{so}	Magnetismo	Estado de oxidación	Configuración
OMo(TPP)Cl	1.75	1.73	Para	5+	d ¹
[OMo(TPP)Cl] ₂ O	1.77	1.73	Para	5+	d ¹
OW(TPP)(OCH ₃)	1.69	1.73	Para	5+	d ¹

Nota: Para = Paramagnético

4. ESTUDIO DE RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRONICA

OMo(TPP)Cl

Al efectuar el estudio de RPE de este complejo, se han tomado en consideración los trabajos conocidos de porfirinas de cobre (39-43) y también los de porfirinas de vanadio (39, 44-46).

En la tabla II se muestran los valores de los componentes del tensor g y del parámetro de interacción hiperfina (A), obtenidos del espectro experimental de RPE el cual fue tomado a temperatura ambiente, con la muestra en polvo y aplicando un campo oscilante con una frecuencia de 9.465 GHz.

Para el cálculo de $A_{||}$ a partir del espectro experimental, se tomó la distancia en Gauss entre dos picos paralelos que se hallan seguidos y esa magnitud se transformó a cm^{-1} con las siguientes ecuaciones (60):

$$A(\text{MHz}) = 2.80247 \left(\frac{g_{\text{iso}}}{g_e} \right) a(\text{Gauss}) \quad [4-1]$$

siendo: a = magnitud medida

g_{iso} = g isotrópico que se halla a partir del valor del campo en el punto donde se encuentra la señal mayor (en este trabajo: $g_{\text{iso}} = 1.91$).

$$A(\text{cm}^{-1}) = 0.333564 \times 10^{-4} A(\text{MHz}) \quad [4-2]$$

Para obtener $A_{\perp}$ se procedió en forma similar que para el caso de $A_{||}$, pero esta vez la magnitud medida fue la distancia entre dos picos perpendiculares que se hallan continuos en el espectro.

El cálculo de g_{II} se efectuó localizando el sitio del espectro que es equidistante a los dos picos utilizados para medir A_{II} . A partir de la magnitud obtenida en Gauss se halló g_{II} empleando la ecuación (60):

$$g_{II} = \frac{h\nu}{\beta_e H_{II}} \quad [4-3]$$

siendo:

- h = constante de Planck
- ν = frecuencia del campo oscilante
- β_e = magnetón de Bohr del electrón
- H = campo magnético en Gauss (leído del espectro)

La obtención de g_I se llevó a cabo de manera semejante a la de g_{II} , pero en esta ocasión se emplearon los dos picos de A_I . En este caso la ecuación [4-3] queda así:

$$g_I = \frac{h\nu}{\beta_e H_I} \quad [4-4]$$

En un experimento de RPE, solamente el valor absoluto de los componentes del parámetro hiperfino A , es determinado. Por un tratamiento subsecuente se deben conocer los signos que les corresponden.

Para el molibdeno A_{II} y A_I se han tomado positivas como lo asumen Manoharam y Rogers (59) debido a que el ^{95}Mo y el ^{97}Mo tienen momentos magnéticos nucleares negativos.

Por otra parte, los componentes de g siempre tienen signo positivo.

074977

TABLA 11. Datos del espectro experimental de RPE para el $\text{OMo}(\text{TPP})\text{Cl}$

$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$A_{\text{Mo}\parallel} \times 10^{-4}$ (cm^{-1})	$A_{\text{Mo}\perp} \times 10^{-4}$ (cm^{-1})
1.91	1.92	88.33	46.37

Otro aspecto importante es que en la tabla 11 se observa que:

$$g_{\perp} > g_{\parallel} \quad \text{y} \quad A_{\parallel} > A_{\perp}$$

lo cual era de esperarse para un complejo de molibdeno d^1 y con $S = \frac{1}{2}$ como es el caso del estudiado.

El complejo $\text{OMo}(\text{TPP})\text{Cl}$ pertenece al grupo de simetría C_{4v} y posee el estado fundamental 2B_2 con la siguiente configuración:

$$(b_2)^1(e)^0(a_1)^0(b_1)^0$$

Las expresiones para los orbitales moleculares ψ_{b_1} , ψ_{a_1} , ψ_e y ψ_{b_2} , están representadas por las ecuaciones: [2-17], [2-18], [2-19] y [2-20].

Cuando la interacción spin-órbita es tomada en cuenta, algunos estados excitados son mezclados con el fundamental. El operador hamiltoniano para este acoplamiento es:

$$\hat{H}_{so} = \sum_i \xi_i l_i s_i \quad [4-5]$$

donde: l_i = momento angular orbital de cada electrón
 s_i = momento angular de spin de cada electrón

Usualmente el acoplamiento spin-órbita es tratado como una perturbación de primer orden y las ecuaciones entonces obtenidas, son usadas para derivar fórmulas para los parámetros de RPE.

Las expresiones generales originales fueron derivadas por Abragam y Pryce (55). Maki y McGarvey las aplicaron a los complejos de cobre D_{4h} (56). Kivelson y Neiman posteriormente las ampliaron para incluir contribuciones debidas a traslapes (57).

Las expresiones para el complejo de molibdeno son análogas a las del cobre (ecuaciones 2-28, 2-29, 2-30 y 2-31), sin embargo, en el caso de las correspondientes a los componentes de g , debido a que:

$$g_N < g_e \quad \text{y} \quad g_I < g_e$$

el segundo término de ellas es negativo. También ocurre que para el molibdeno:

$$\Delta_N = E_{b_1} - E_{b_2} \quad [4-6]$$

$$\Delta_I = E_e - E_{b_2} \quad [4-7]$$

esto se debe a que el electrón desapareado no se halla en el orbital b_1 como en el complejo de cobre sino en el orbital b_2 .

Como consecuencia de lo anterior, se presenta también un cambio de α por γ en algunos términos de la ecuación de g_1 y además en el término asociado a la integral de traslape hay un reemplazo de α por δ , lo cual es propio de una configuración d^1 (39).

Las ecuaciones derivadas para el cobre por Maki y McGarvey (56) contienen términos resultantes de las contribuciones del ligando. Sin embargo esos términos estarían multiplicados por ξ del nitrógeno en lugar de ser por ξ del cobre. El primero siendo en orden de magnitud menor en una unidad que el segundo. De otro modo, los coeficientes de los orbitales moleculares del ligando, que son pequeños, reducen esta contribución en al menos otro orden de magnitud. De modo que esos términos pueden entonces ser despreciados (39).

Las expresiones para los componentes de g del $OMo(TPP)Cl$ son:

$$g_H = g_e - \frac{8\xi\alpha^2\delta^2}{\Delta_H} \left[1 - \left(\frac{\delta'}{\delta}\right)S - \frac{1}{2}\left(\frac{\alpha'\delta'}{\alpha\delta}\right)T(n) \right] \quad [4-8]$$

$$g_1 = g_e - \frac{2\xi\delta^2\gamma^2}{\Delta_1} \left[1 - \left(\frac{\delta'}{\delta}\right)S - \frac{1}{2}\left(\frac{\delta'\gamma'}{\delta\gamma}\right)T(n) \right] \quad [4-9]$$

donde: $T(n)$ = términos de corrección que involucran exponentes de orbitales de Slater.

Como los términos asociados a $T(n)$ generalmente son muy pequeños se pueden despreciar (42). Las ecuaciones [4-8] y [4-9] quedan así:

$$g_{II} = g_e - \frac{8\xi\alpha^2\delta^2}{\Delta_{II}} \left[1 - \left(\frac{\delta'}{\delta} \right) S \right] \quad [4-10]$$

$$g_I = g_e - \frac{2\xi\delta^2\gamma^2}{\Delta_I} \left[1 - \left(\frac{\delta'}{\delta} \right) S \right] \quad [4-11]$$

En el caso de las ecuaciones de los componentes de A, se presenta en el complejo de molibdeno, con respecto al de cobre, la sustitución en los términos asociados al parámetro P de α por δ . La razón es la misma que para los componentes de g.

Las expresiones son:

$$A_{II} = -K + P \left[-\frac{4}{7} \delta^2 + \frac{8\xi\alpha^2\delta^2}{\Delta_{II}} + \frac{6}{7} \frac{\xi\delta^2\gamma^2}{\Delta_I} \right] \left[1 - \left(\frac{\delta'}{\delta} \right) S \right] \quad [4-12]$$

$$A_I = -K + P \left[\frac{2}{7} \delta^2 + \frac{11}{7} \frac{\xi\delta^2\gamma^2}{\Delta_I} \right] \left[1 - \left(\frac{\delta'}{\delta} \right) S \right] \quad [4-13]$$

Las dos ecuaciones anteriores se pueden escribir de otra forma que es más útil para nuestros cálculos. Para ello basta sustituir [4-10] y [4-11] en [4-12] y [4-13] y también despreciar la integral de traslape (S) lo cual en este caso es posible (39) obteniéndose:

$$A_{II} = -K + P \left[-\frac{4}{7} \delta^2 + (g_{II} - g_e) + \frac{3}{7} (g_I - g_e) \right] \quad [4-14]$$

$$A_I = -K + P \left[\frac{2}{7} \delta^2 + \frac{11}{14} (g_I - g_e) \right] \quad [4-15]$$

Lás ecuaciones [4-10], [4-11], [4-14] y [4-15] que hemos derivado para el OMo(TPP)Cl , son aproximadamente equivalentes a las correspondientes a porfirinas de vanadio: [2-35], [2-36], [2-37] y [2-38]; habiendo la diferencia de que en $g_{\parallel}$ y $g_{\perp}$ del molibdeno, se ha mantenido el término correspondiente a la integral de traslape.

Por lo anterior, nos parece que nuestras expresiones son acertadas debido a que:

a. La configuración en ambos casos es d^1 .

b. Resultados obtenidos en parámetros de RPE de porfirinas de vanadio, son semejantes a los de molibdeno, por lo cual se ha concluido que los dos complejos tienen un comportamiento similar en RPE(37).

Teniendo ya deducidas las ecuaciones para $g_{\parallel}$, $g_{\perp}$, $A_{\parallel}$ y $A_{\perp}$, se debe proseguir con la selección de los valores de los parámetros P y ξ los cuales corresponden al ión metálico libre.

Debido a que la carga efectiva del molibdeno se espera que sea menor que su número de oxidación en alrededor de dos unidades (59), y siendo el ión metálico del complejo, Mo^{5+} , debemos tomar los valores de P y ξ que corresponden al Mo^{3+} (tabla 12).

El signo negativo de P en la tabla 12, se explica debido al momento magnético nuclear negativo del molibdeno (39).

En las expresiones originales de Abragam y Pryce (55) en reemplazo de K se halla Pk , por lo cual se deduce que:

$$k = \frac{K}{P}$$

[4-16]

TABLA 12. Valores de los parámetros para el ión metálico libre tomados de B.R. McGarvey (58).

Ión	$\xi(\text{cm}^{-1})$	$10^4 P(\text{cm}^{-1})$
Mo^{3+}	817	-54.4

siendo: k = término de contacto de Fermi.

Al sustituir los valores de: g_e , P (tabla 12), g_{II} , g_I , $A_{\text{Mo}_{II}}$ y A_{Mo_I} (tabla 11) en las ecuaciones: [4-14], [4-15] y [4-16] y resolviéndolas, se obtienen los resultados que aparecen en la tabla 13. y parte de la 15.

TABLA 13. Valores obtenidos para el complejo estudiado del término de contacto de Fermi y el parámetro K .

Sistema	$K(\text{cm}^{-1})$	k
OMo(PPP)Cl	-0.00555	1.02

Para estimar las energías Δ_{II} y Δ_I (tabla 14 y figura 7), se ha procedido de manera semejante a como lo han hecho Manoharam

y Rogers (42) para obtener las de porfirinas de plata ($4d^9$) a partir de las conocidas de cobre ($3d^9$). Ellos han asumido, en base a una serie de consideraciones, que en el caso de la plata las energías se incrementan con respecto a las del cobre en 5000 cm^{-1} .

En este trabajo, en base a la imposibilidad de tomar como referencia otro elemento más afín al de nuestro complejo, hemos relacionado nuestra porfirina ($4d^1$) con las de vanadio ($3d^1$) y hemos hecho estas consideraciones:

a. Δ_{II} lo hemos estimado incrementando 5000 cm^{-1} al valor de la energía correspondiente a las TPP de vanadio (tabla 16).

b. Δ_I lo estimamos incrementando 3000 cm^{-1} al valor de la energía correspondiente a las TPP de vanadio (tabla 16). No hemos sumado en este caso 5000 cm^{-1} a la energía porque no hubiéramos obtenido un valor razonable del coeficiente γ .

Desafortunadamente, a partir de los datos de RPE, la energía del orbital a_1 no puede ser determinada, sin embargo uno puede visualizar, que ella debe ser mayor que la de e debido al traslape de sigma fuertemente con el oxígeno.

El coeficiente del ligando δ' (tabla 16) se obtiene del valor de δ (tabla 15) utilizando la ecuación de normalización:

$$\delta^2 + (\delta')^2 - 2\delta\delta'S_{b_2} = 1 \quad [4-17]$$

considerando (59):

$$S_{b_2} = 0.12$$

TABLA 14. Energías orbitales en cm^{-1} obtenidas para el OMo(TPP)Cl .

$\frac{\Delta_{II}}{\alpha^2}$	$\frac{\Delta_I}{\gamma^2}$	Δ_{II}	Δ_I
52260	14652	26450	13860

Las energías no reducidas: $\frac{\Delta_{II}}{\alpha^2}$ y $\frac{\Delta_I}{\gamma^2}$ (tabla 14) se calculan a partir de las ecuaciones [4-10] y [4-11] sustituyendo en ellas por su valor: g_e , ξ (tabla 12), δ y δ' (tabla 15) y $S = S_{b_2}$.

Los coeficientes α y γ (tabla 15) se obtienen de los datos de las energías de la tabla 14.

El coeficiente del ligando α' se calcula de la ecuación de normalización:

$$\alpha^2 + (\alpha')^2 - 2\alpha\alpha'S_{b_1} = 1 \quad [4-18]$$

considerando (59):

$$S_{b_1} = 0.2$$

El coeficiente γ' se obtiene de la ecuación [2-24].

El término de contacto de Fermi (k) es una propiedad de la parte electrónica del ión metálico; el valor un poco alto de k de la tabla 13, indica una polarización en el spin de los electrones

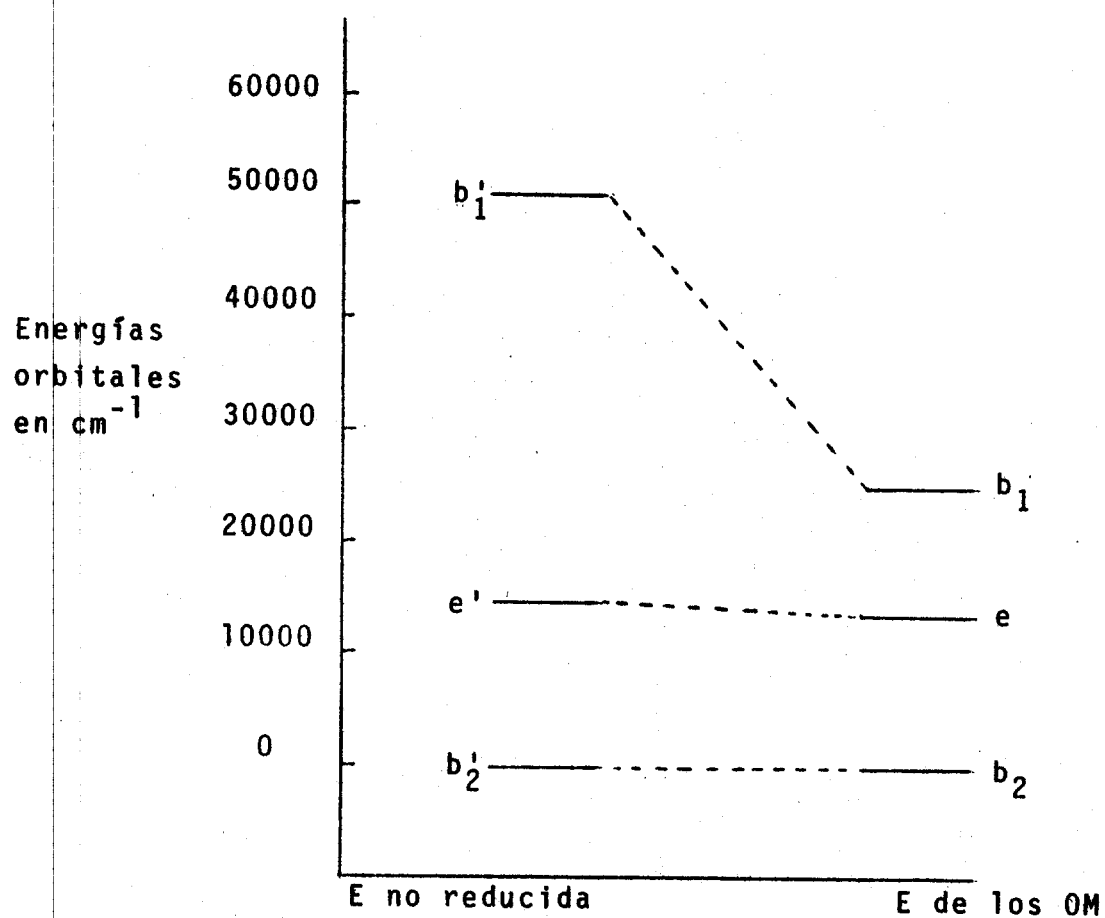


FIGURA 7. Diagrama de los niveles de energía orbital calculados para el complejo $\text{OMo}(\text{TPP})\text{Cl}$.

TABLA 15. Coeficientes de los OM obtenidos para el OM(TPP)Cl.

α	γ	δ	α'	γ'	δ'
0.71	0.97	0.90	0.86	0.24	0.56

s internos del molibdeno (60).

El coeficiente α el cual corresponde al orbital $d_{x^2-y^2}$ del metal nos da una idea acerca del enlace sigma en el plano, α (tabla 15) no es muy grande y en cambio α' tiene un valor relativamente alto, lo que nos permite deducir que el enlace sigma del plano es bastante covalente, porque para la formación del OM hay mayor contribución del orbital del ligando que del metálico.

El valor de α es un poco menor que el reportado para porfirinas de cobre (tabla 16) debido a que, por estar el molibdeno fuera del plano, se disminuye el traslape entre el orbital $d_{x^2-y^2}$ del metal y el b_1 de la porfirina. Sin embargo la disminución no es considerable, porque en el molibdeno interviene un orbital 4d que ocupa mayor volumen que un 3d, que es el que participa en el caso del cobre, permitiendo el primero un mayor traslape que el segundo.

El coeficiente δ que corresponde al orbital d_{xy} del metal nos informa acerca del enlace pi en el plano; un valor de δ cercano a 1 (tabla 15), significa un enlace pi en el plano poco formado, presentándose una alta contribución del orbital d_{xy} del me-

074977

tal en la formación del OM.

Que δ para las metaloporfirinas sea cercano a 1, es razonable debido a que los orbitales p del plano de los átomos de nitrógeno, están relativamente ocupados en la formación del enlace sigma del anillo porfirínico.

El coeficiente γ del orbital $d_{xz}d_{yz}$ del metal, nos da información sobre el enlace pi fuera del plano; una magnitud muy alta de γ nos indica que este enlace es muy poco covalente. Esta situación se explica, considerando la ubicación del molibdeno con respecto al plano de la porfirina.

La tabla 16 contiene parámetros de RPE para sistemas semejantes al estudiado, los datos que en ella se encuentran, están de acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo.

TABLA 16. Resultados de los estudios de RPE para sistemas similares al del trabajo

Complejo	g_H	g_L	A_H	A_L	α	γ	δ	Δ_H	Δ_L	Ref.
MoOCl_5^{2-}	1.970	1.938	74.6	30.5	0.75	0.90	0.90	22600	14350	(59)
MoOF_5^{2-}	1.874	1.911	92.93	45.13	0.89	0.96	0.95	22000	13100	(59)
OV(TPP)	1.961	1.986	160	57	0.87	0.77	0.99	21450	10860	(39)
CuTPP	2.179	2.033	212.2	--	0.88	0.92	1.00	26300	24500	(42)
AgTPP	2.110	2.030	--	--	0.82	0.67	0.61	31300	29500	(42)
OMo(TPP)Cl	1.910	1.920	88.33	46.37	0.71	0.97	0.90	26450	13860	Este trabajo

Nota: A se halla en $\text{cm}^{-1} \times 10^{-4}$ y las energías en cm^{-1} .

OW(TPP)(OCH₃)

En el estudio de RPE de este complejo, hemos tenido en cuenta los trabajos ya citados acerca de porfirinas de cobre y de vanadio, y principalmente el trabajo llevado a cabo por nosotros con el complejo de molibdeno.

En la tabla 17 aparecen los valores de los componentes del tensor g y del parámetro de interacción hiperfina (A), obtenidos del espectro experimental en iguales condiciones que las del molibdeno.

Para obtener a partir del espectro experimental: $A_{||}$, $A_{\perp}$, $g_{||}$ y $g_{\perp}$, se ha procedido en forma similar que para el molibdeno, pero en el caso del complejo de tungsteno se ha encontrado:

$$g_{iso} = 1.8$$

Como ya se ha dicho, en un experimento de RPE solamente los valores absolutos de los componentes de la constante de interacción hiperfina se obtienen, así que debemos después proceder a conocer el signo que les corresponden. Para el tungsteno $A_{||}$ y $A_{\perp}$ las hemos tomado negativas, debido a que el ^{183}W tiene momento magnético nuclear positivo.

Examinando los datos de la tabla 17 se concluye que:

$$g_{\perp} > g_{||} \quad \text{y} \quad A_{||} > A_{\perp}$$

lo cual es de esperar para un complejo d^1 con $S = \frac{1}{2}$ (59) como es el caso del estudiado.

El complejo OW(TPP)(OCH₃) pertenece al grupo de simetría C_{4v}

TABLA 17. Datos del espectro experimental de RPE para $\text{OW(TPP)(OCH}_3\text{)}$.

$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$A_{w\parallel} \times 10^4$ (cm^{-1})	$A_{w\perp} \times 10^4$ (cm^{-1})
1.80	1.81	-95	-86

y tiene la siguiente configuración para el estado fundamental (2B_2):

$$(b_2)^1(e)^0(a_1)^0(b_1)^0$$

Además, de la tabla 17 se pueden deducir las relaciones:

$$g_{\parallel} < g_e \quad \text{y} \quad g_{\perp} < g_e$$

Examinando estas últimas características de la porfirina de tungsteno, se puede concluir que ellas son iguales a las del complejo de molibdeno. Por lo tanto en el caso de la porfirina que nos concierne, se pueden emplear las ecuaciones: [4-6], [4-7], [4-10], [4-11], [4-14] y [4-15].

Teniendo ya seleccionadas las expresiones de $g_{\parallel}$, $g_{\perp}$, $A_{\parallel}$ y $A_{\perp}$ que se van a utilizar, se debe proseguir con la selección o determinación de P y ξ , los cuales corresponden al ión metálico libre.

Considerando que la carga efectiva del tungsteno sea menor que su número de oxidación en alrededor de dos unidades, los valo-

de P y ξ que debemos tomar para los cálculos con el complejo de W^{5+} , son los que corresponden a W^{3+} (tabla 18).

El valor de ξ de la tabla 18 lo hemos obtenido de las tablas de Goodman y Raynor (60). El valor de P procederemos a calcularlo.

El parámetro P se obtuvo a partir de la ecuación [2-32], para lo cual el momento magnético nuclear del ^{183}W , se tomó de las tablas de Goodman y Raynor (60):

$$g_n = 0.115 \text{ magnetones nucleares}$$

Debido a que g_n es positivo, como consecuencia P (tabla 18) tiene signo positivo.

El valor de $\langle \frac{1}{r^3} \rangle$ se calculó como se explica a continuación.

De las tablas de Goodman y Raynor (60) se obtuvieron los datos de $\langle \frac{1}{r^3} \rangle$ para los diferentes estados de oxidación del Mo y para algunos del W. Asumiendo un comportamiento semejante de estos elementos y considerando que estos parámetros pueden obtenerse por extrapolación (58); hemos extrapolado los datos de que disponíamos y de esa forma se ha obtenido la gráfica de $\langle \frac{1}{r^3} \rangle$ contra el estado de oxidación que aparece en la figura 8, de la cual se deduce que:

$$\langle \frac{1}{r^3} \rangle (W^{3+}) = 6.7465 \text{ u.a.}$$

Sustituyendo $\langle \frac{1}{r^3} \rangle$ y g_n en la ecuación [2-32] junto con los demás parámetros que son conocidos, nos resulta el valor de P para el ión metálico que aparece en la tabla 18.

De otra parte, al sustituir los valores de: g_e , P (tabla 18), g_{II} , g_I , A_{WH} y A_{WI} (tabla 17) en las ecuaciones [4-14], [4-15] y [4-16] y resolviéndolas se obtienen los resultados que aparecen en la tabla 19 y parte de la 21.

Para estimar las energías Δ_{II} y Δ_I (tabla 20 y figura 9) hemos procedido en forma similar a como se ha hecho con el $OMo(TPP)Cl$; efectuándose en este caso el incremento de energías por el paso de un complejo 4d a uno 5d de la siguiente manera: el Δ_{II} del molibdeno (tabla 14) se ha incrementado en 5000 cm^{-1}

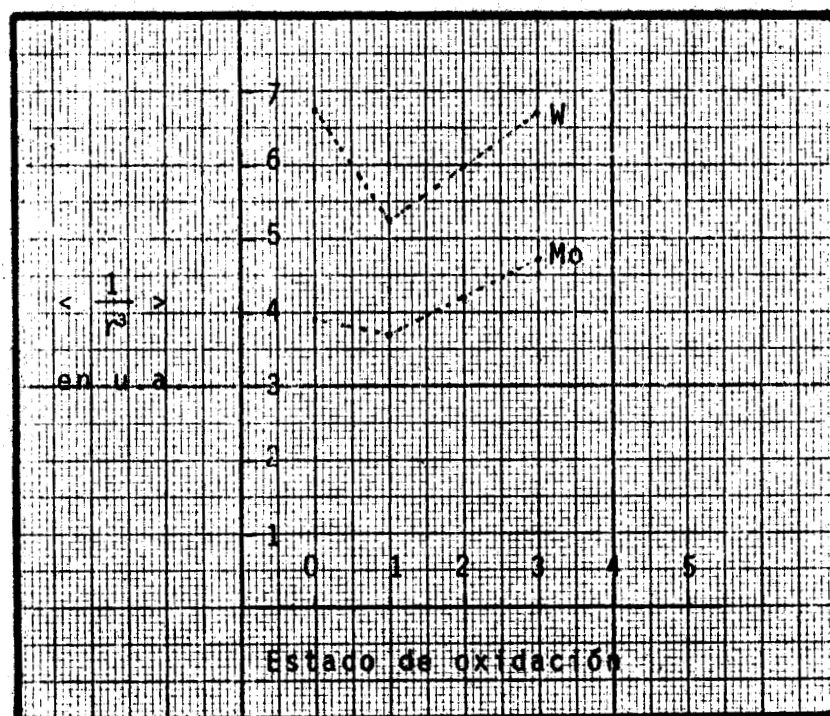


FIGURA 8. Gráfica de $\langle \frac{1}{r^3} \rangle$ contra el estado de oxidación para molibdeno y tungsteno.

TABLA 18. Valores de los parámetros para el ión metálico libre.

Ión	$\xi(\text{cm}^{-1})$	$10^4 P(\text{cm}^{-1})$	Ref.
W^{3+}	1800	----	(60)
	--	9.85	Este trabajo

para obtener el de tungsteno (tabla 20), y el Δ_1 (tabla 14) se ha aumentado solamente en 2000 cm^{-1} para calcular así el del complejo de tungsteno (tabla 20), debido a que esa cifra nos producía resultados más satisfactorios.

TABLA 19. Valores obtenidos para el complejo estudiado del término de contacto de Fermi y el parámetro K.

Sistema	$K(\text{cm}^{-1})$	k
$\text{OW(TPP)(OCH}_3\text{)}$	0.00871	8.84

Aunque a partir de los datos RPE no se puede deducir la energía del orbital a_1 , sí es posible al igual que en el caso del molibdeno, concluir que $a_1 > e$ en base a las razones ya expuestas.

TABLA 20. Energías orbitales en cm^{-1} obtenidas para $\text{OW(TPP)(OCH}_3\text{)}$.

$\frac{\Delta_{II}}{\alpha^2}$	$\frac{\Delta_I}{\gamma^2}$	Δ_{II}	Δ_I
60579	15931	31450	15860

El coeficiente δ' (tabla 21) se obtiene a partir de δ (tabla 21) empleando la ecuación [4-17] y asumiendo el mismo traslape en el tungsteno que en el molibdeno.

Las energías no reducidas $\frac{\Delta_{II}}{\alpha^2}$ y $\frac{\Delta_I}{\gamma^2}$ (tabla 20) se calculan de las ecuaciones [4-10] y [4-11] reemplazando en ellas por su correspondiente valor: g_e , ξ (tabla 18), δ y δ' (tabla 21) y $S = S_{b_2}$.

Las magnitudes de α y γ (tabla 21) se obtienen de los datos de la tabla 20.

Los coeficientes α' y γ' se calculan de las ecuaciones [4-18] y [2-24] respectivamente, asumiendo para α' el mismo traslape que en el molibdeno.

El término de contacto de Fermi (tabla 19) tiene un valor mucho más alto que el del molibdeno, lo cual nos indica una más fuerte polarización en el spin de los electrones s internos del tungsteno (60).

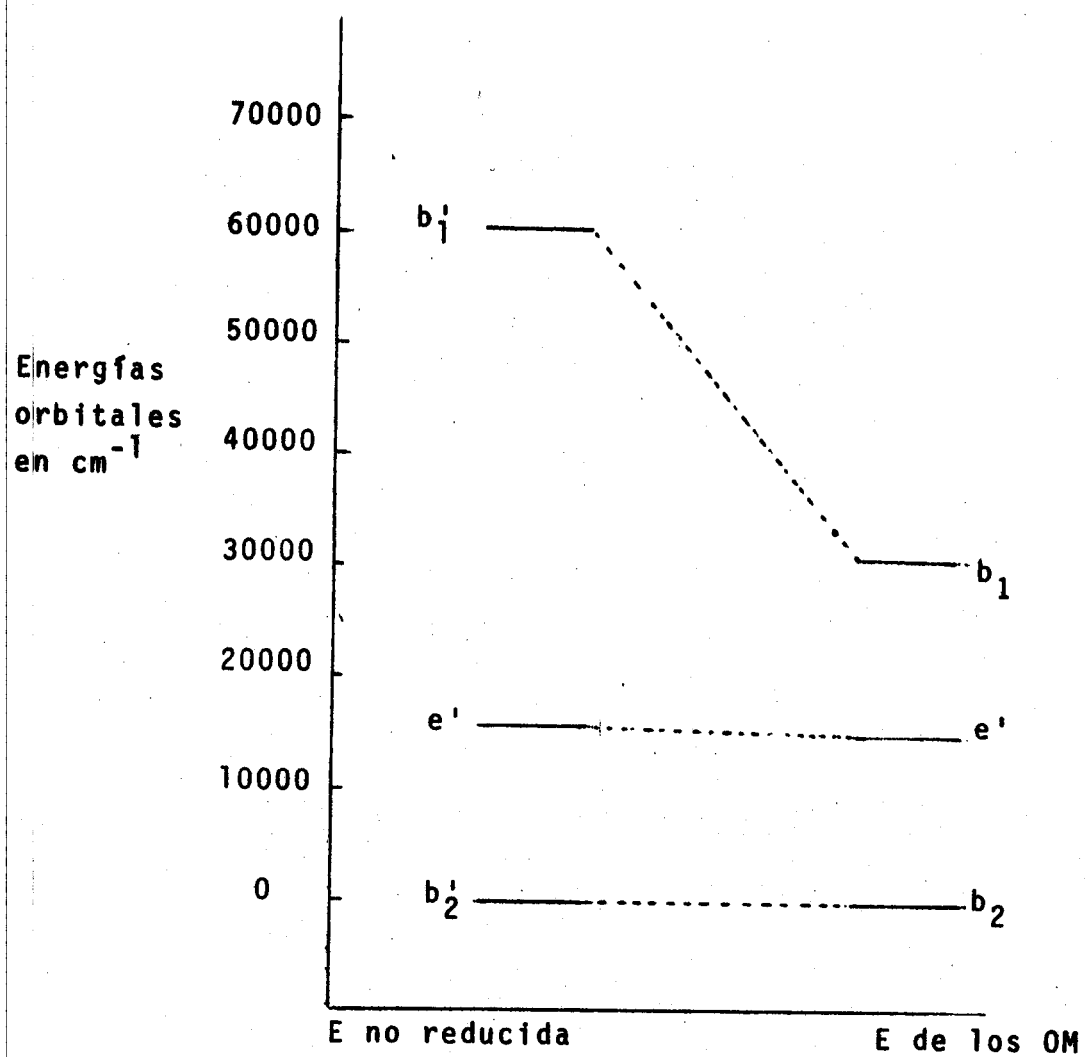


FIGURA 9. Diagrama de niveles de energía orbital calculados para el complejo $\text{OW(TPP)(OCH}_3\text{)}$.

TABLA 21. Coeficientes de los orbitales moleculares obtenidos para el $\text{OW(TPP)(OCH}_3\text{)}$.

α	γ	δ	α'	γ'	δ'
0.72	0.99	0.95	0.85	0.14	0.45

El valor del coeficiente α (tabla 21), ligeramente mayor que el del complejo de molibdeno, se explica en el hecho de que en el caso del tungsteno participa en el enlace sigma del plano, un orbital 5d que permite mayor traslape que el 4d del molibdeno; por la anterior situación se aumenta α , sin embargo es muy poco en este caso debido a que el tungsteno está más salido del plano, lo que dificulta un poco el traslape.

La magnitud del coeficiente δ (tabla 21) bastante alta y de mayor orden que en el complejo de molibdeno, nos indica que el enlace pi en el plano es más débil, lo cual se explica por la estereoquímica de la molécula. Aquí está influyendo mucho el hecho de que para la formación de un enlace pi, sea importante la orientación de los orbitales participantes.

Un coeficiente metálico γ muy alto en magnitud (tabla 21), se puede explicar con argumentos similares a los expuestos en el caso de la porfirina de molibdeno.

La tabla 22 permite comparar los resultados de este trabajo, en lo que respecta a los obtenidos con la porfirina de tungsteno y aquellos que se obtuvieron con la de molibdeno.

TABLA 22. Parámetros de RPE para los dos complejos estudiados de molibdeno y tungsteno.

Complejo	g_{II}	g_L	A_{II}	A_L	α	γ	δ	Δ_{II}	Δ_L
OMo(TPP)Cl	1.910	1.920	88.33	46.37	0.71	0.97	0.90	26450	13860
OW(TPP)(OCH ₃)	1.800	1.810	-95	-86	0.72	0.99	0.95	31450	15860

Nota: A se halla en $\text{cm}^{-1} \times 10^{-4}$ y las energías en cm^{-1} .

$[OMo(TPP)]_2O$

En la tabla 23 se pueden observar los valores de los componentes de g y A que se obtuvieron del espectro experimental, en las mismas condiciones que el monómero $(OMo(TPP)Cl)$. Para determinar estas magnitudes se procedió de manera semejante al $OMo(TPP)Cl$, pero en este caso se ha obtenido:

$$g_{iso} = 1.92$$

Los componentes del parámetro de interacción hiperfina, se han tomado positivos por la misma razón que en el otro complejo de molibdeno.

De la tabla 23 se deducen las relaciones:

$$g_{\parallel} > g_{\perp} \quad \text{y} \quad A_{\parallel} > A_{\perp}$$

que son las mismas que en el caso del monómero.

El complejo $[OMo(TPP)]_2O$ es un d^1 con $S = \frac{1}{2}$, pertenece al grupo de simetría D_{4h} y presenta el estado fundamental ${}^2B_{2g}$ con una configuración:

$$(b_{2g})^1(e_g)^0(a_{1g})^0(b_{1g})^0$$

Las expresiones [4-6] y [4-7], para el caso del dímero de molibdeno, se transforman en:

$$\Delta_{\parallel} = E_{b_{1g}} - E_{b_{2g}} \quad [4-17]$$

$$\Delta_{\perp} = E_{e_g} - E_{b_{2g}} \quad [4-18]$$

De la tabla 23 también se deduce que:

$$g_H < g_e \quad \text{y} \quad g_L < g_e$$

lo cual además, es observado en el OMo(TPP)Cl .

Por otra parte, cuando sustituimos los valores de: g_e , P (tabla 12), A_{MoH} y A_{MoL} (tabla 23) en las expresiones [4-14], [4-15] y [4-16], nos resultan los datos de la tabla 24 y parte de la 26.

TABLA 23. Datos del espectro experimental de RPE para el $[\text{OMo(TPP)}]_2\text{O}$.

g_H	g_L	$A_{\text{MoH}} \times 10^4$ (cm^{-1})	$A_{\text{MoL}} \times 10^4$ (cm^{-1})
1.92	1.93	85	45

En el caso de las energías Δ_H y Δ_L de la tabla 23 y la figura 10, ellas se han considerado para el $[\text{OMo(TPP)}]_2\text{O}$, de igual magnitud que para el OMo(TPP)Cl , debido a que en ambos interviene un molibdeno d^1 con el mismo estado de oxidación (5+).

Los coeficientes del metal (tabla 26) α y γ y los del ligando α' , γ' y δ' , se calcularon en forma semejante a la efectuada en el monómero de molibdeno.

TABLA 24. Resultados obtenidos para el dímero de molibdeno del término de contacto de Fermi y el parámetro K.

Sistema	$K(\text{cm}^{-1})$	k
$[\text{OMo}(\text{TPP})]_2\text{O}$	-0.005426	0.997

TABLA 25. Energías orbitales en cm^{-1} calculadas para el $[\text{OMo}(\text{TPP})]_2\text{O}$.

$\frac{\Delta_{II}}{\alpha^2}$	$\frac{\Delta_I}{\gamma^2}$	Δ_{II}	Δ_I
57720	16268	31450	15860

De la tabla 27 podemos deducir, que el $\text{OMo}(\text{TPP})\text{Cl}$ y el $[\text{OMo}(\text{TPP})]_2\text{O}$ tienen en RPE aproximadamente el mismo comportamiento, además de que de los estudios de susceptibilidad magnética también hemos deducido que magnéticamente se comportan de un modo semejante.

TABLA 26. Coeficientes de los OM calculados para el $[\text{OMo}(\text{TPP})]_2\text{O}$.

α	γ	δ	α'	γ'	δ'
0.68	0.92	0.89	0.88	0.39	0.57

Los valores obtenidos para los coeficientes de los orbitales moleculares, se pueden discutir en una forma similar a como se hizo para el complejo monómero de molibdeno.

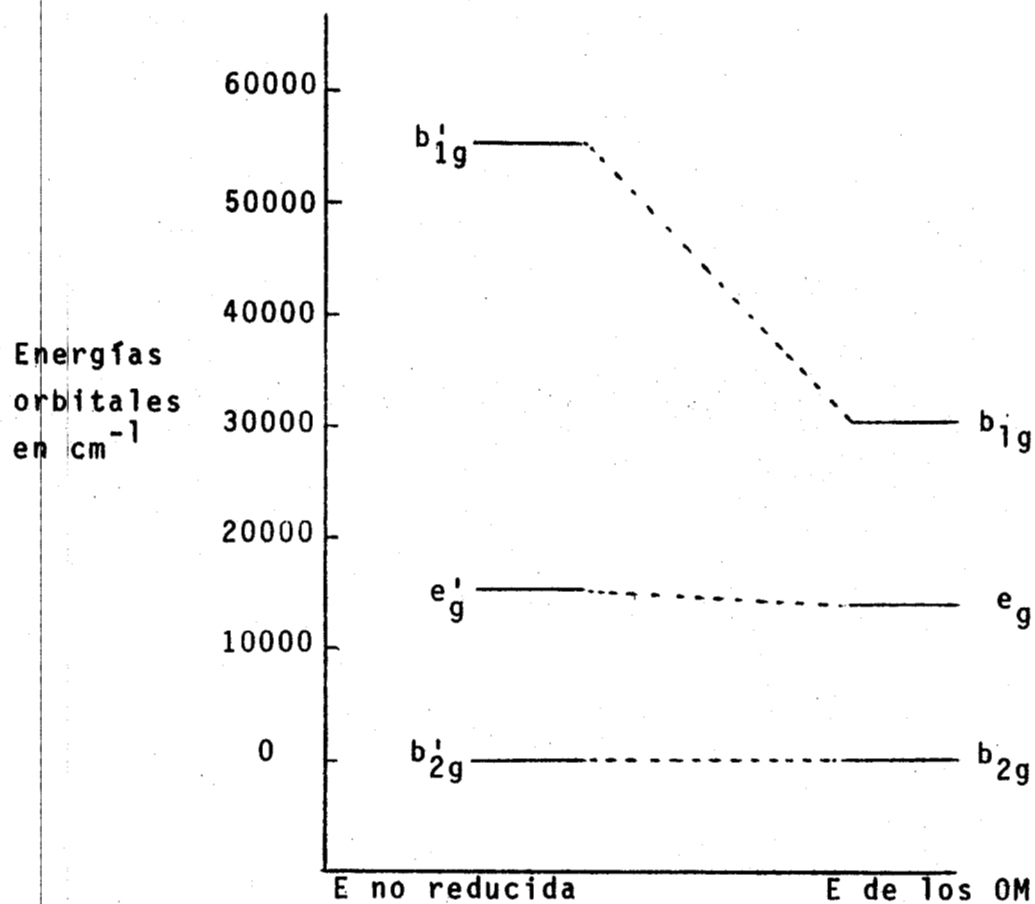


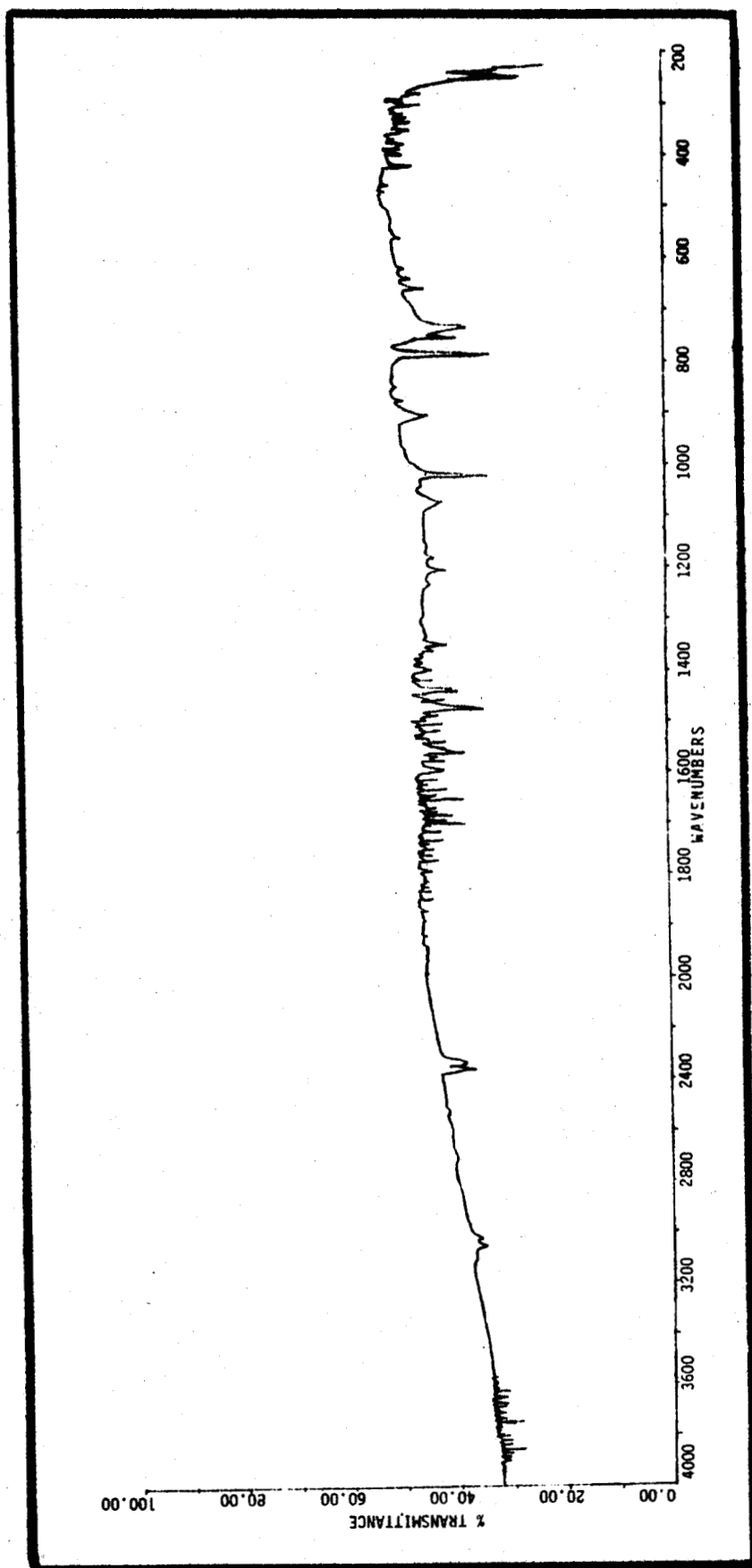
FIGURA 10. Diagrama de los niveles de energía orbital para el $[\text{OMo}(\text{TPP})]_2\text{O}$.

TABLA 27. Parámetros de RPE para los dos complejos estudiados de molibdeno.

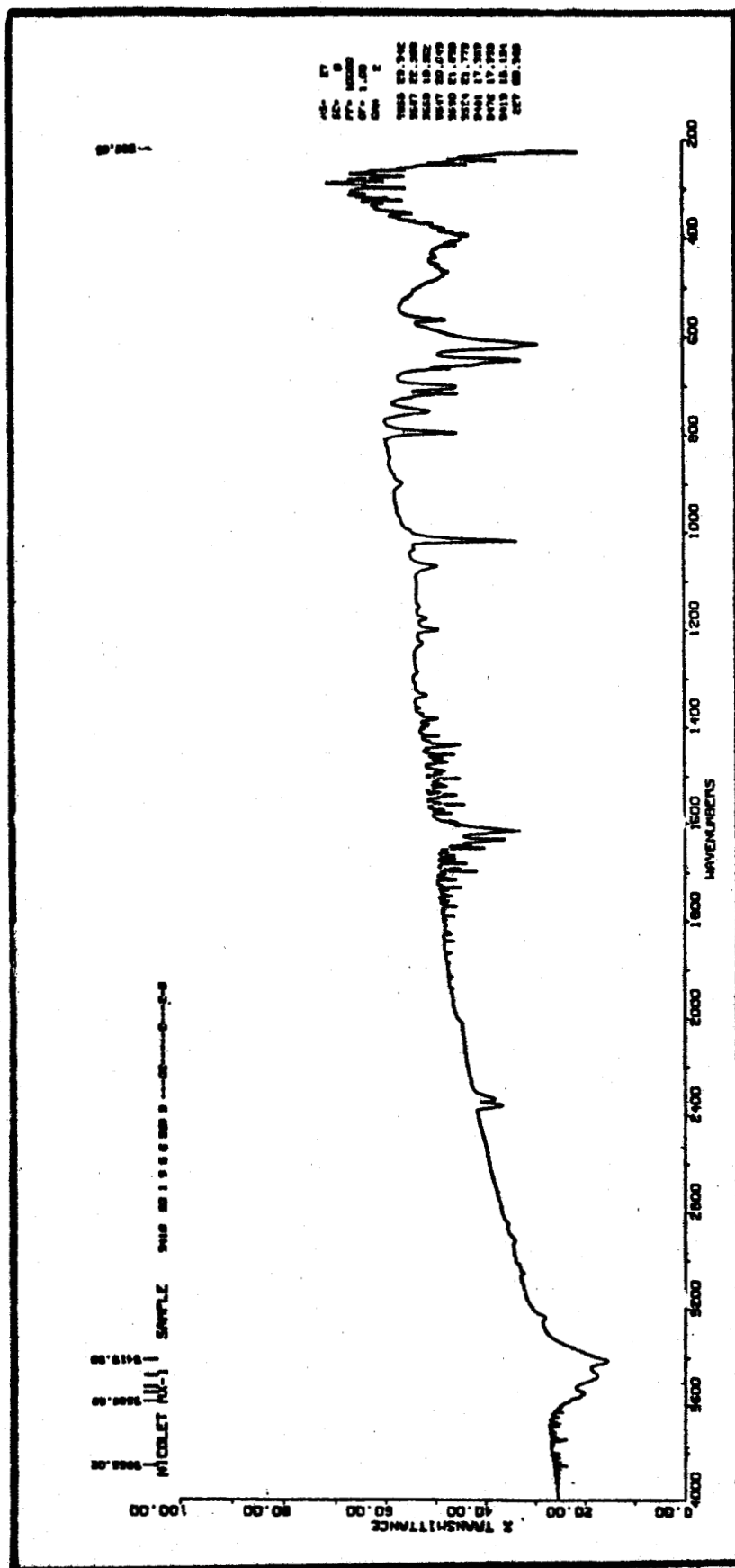
Complejo	g_n	g_L	A_n	A_L	α	γ	δ	Δ_n	Δ_L
OMo(TPP)Cl	1.910	1.920	88.33	46.37	0.71	0.97	0.90	26450	13860
[OMo(TPP)] ₂ O	1.920	1.930	85.00	45.00	0.68	0.92	0.89	26450	13860

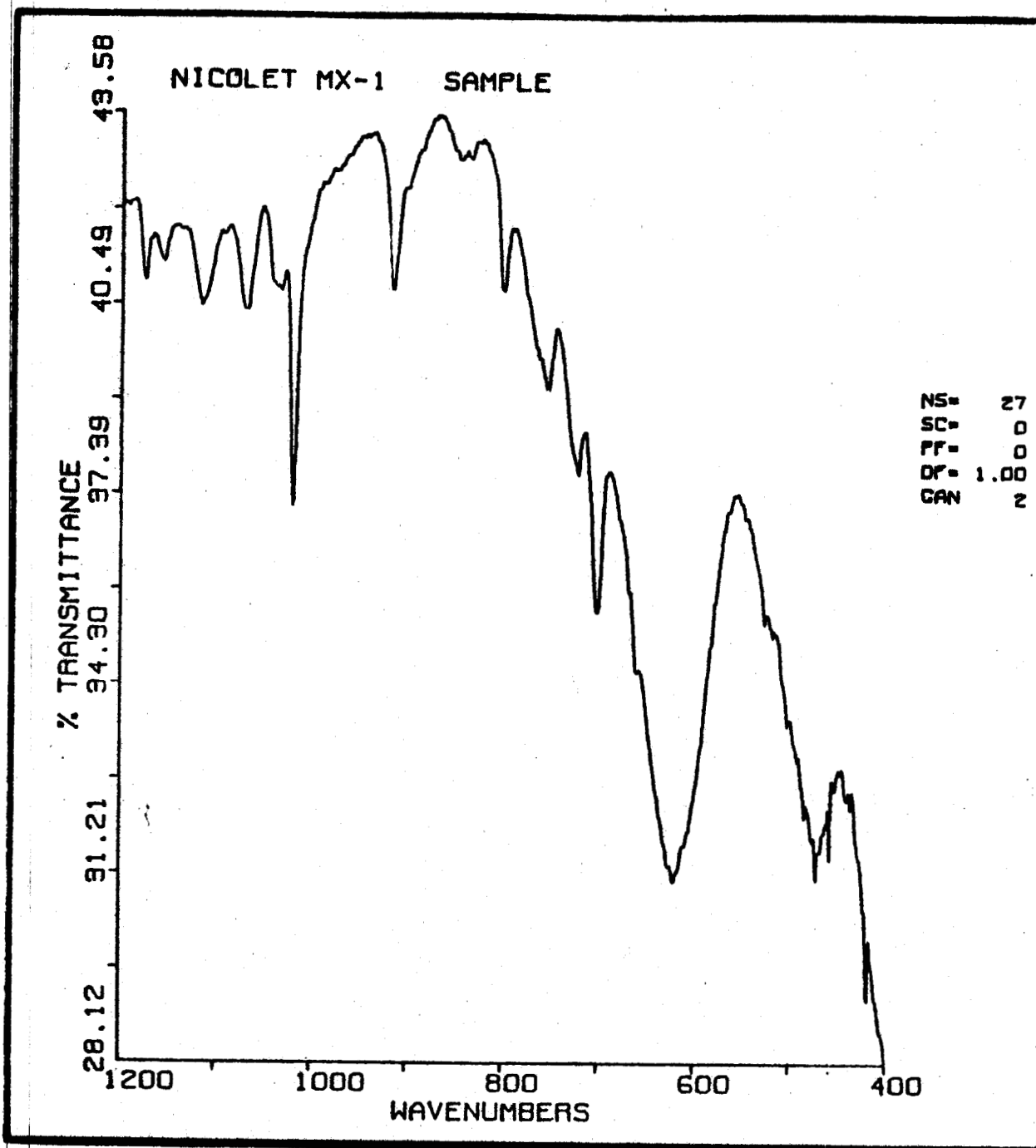
Nota: A se halla en $\text{cm}^{-1} \times 10^{-4}$ y las energías en cm^{-1} .

D. ESPECTROS

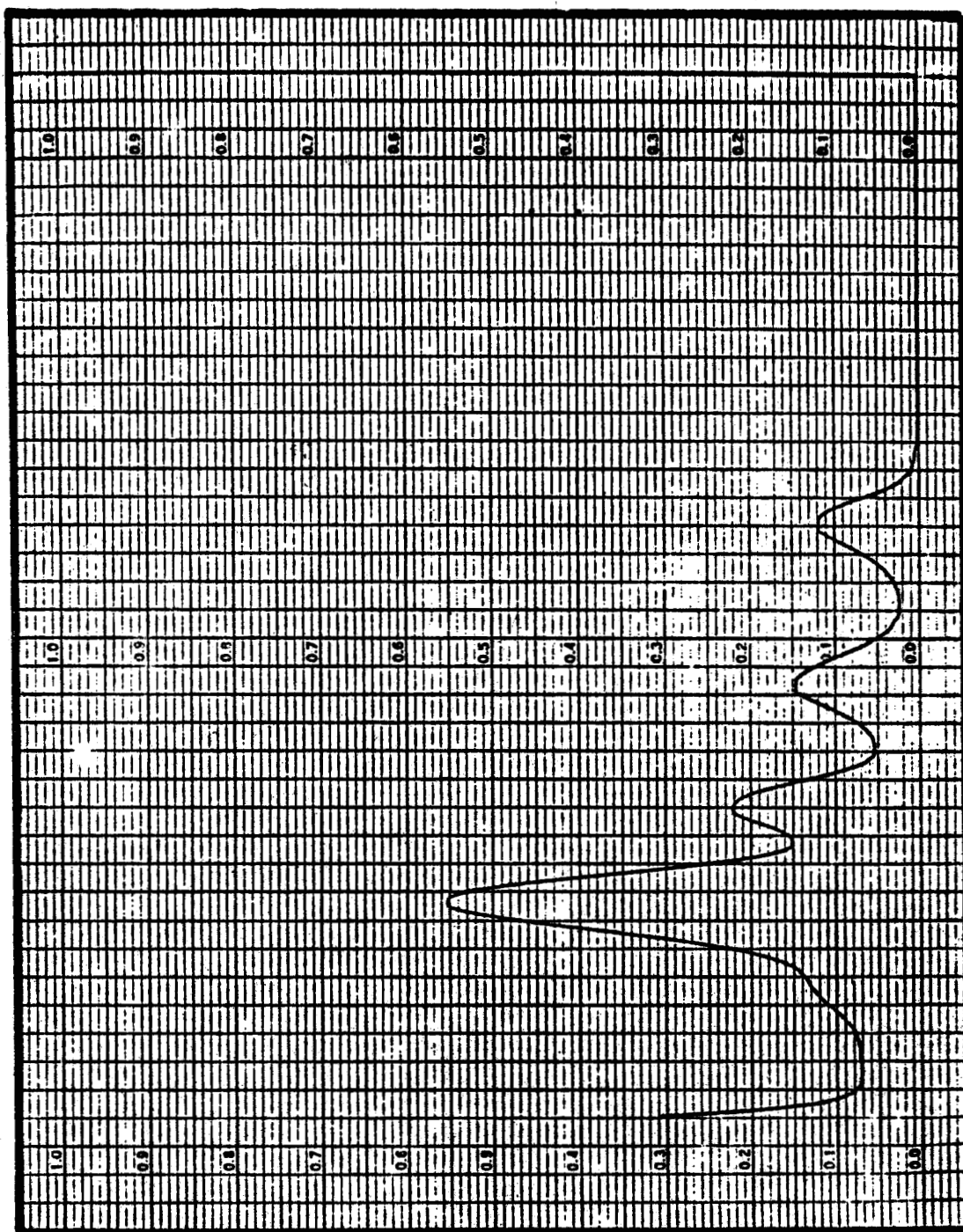


ESPECTRO 2. Espectro infrarrojo de OMo(TPP)Cl

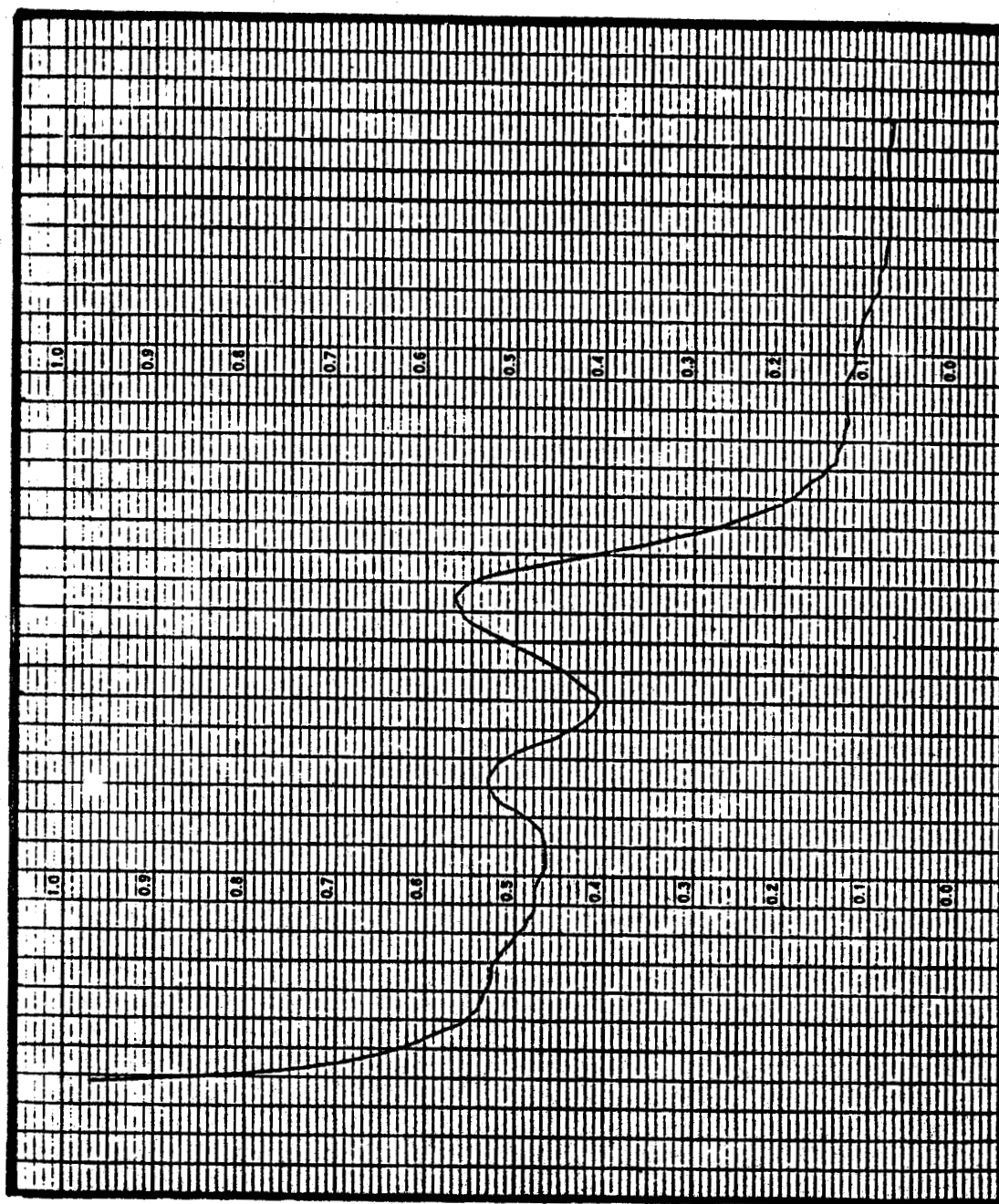
ESPECTRO 3. Espectro infrarrojo de [OMo(TPP)]₂O



ESPECTRO 4. Espectro infrarrojo de $\text{OW(TPP)(OCH}_3\text{)}$

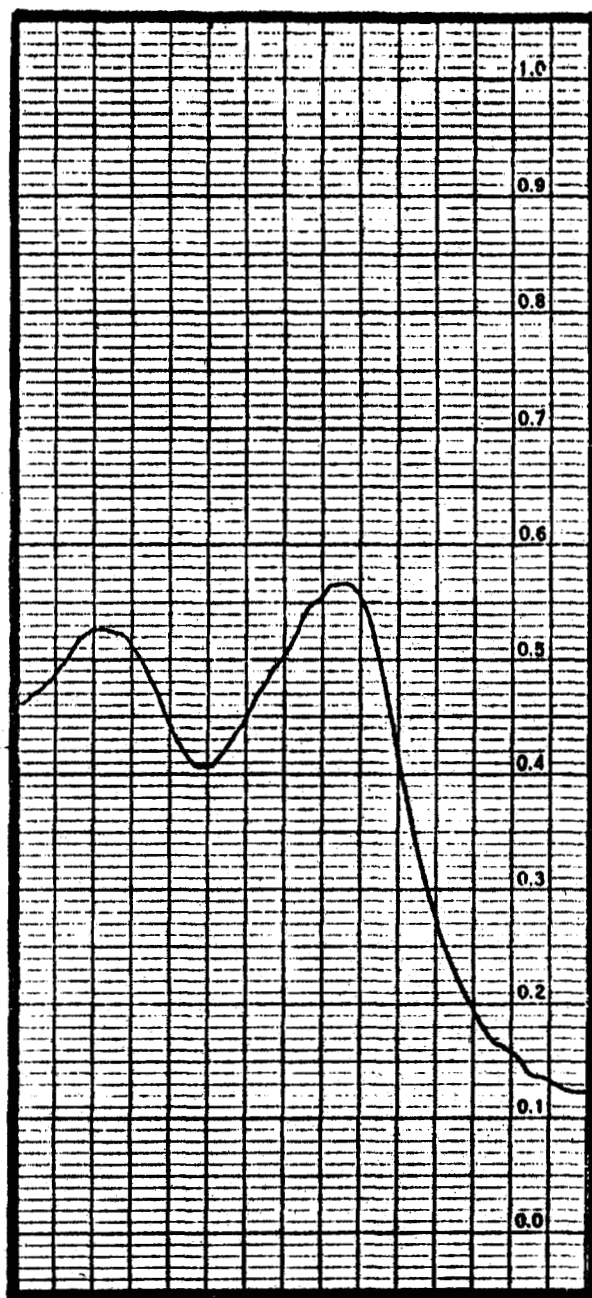


ESPECTRO 5. Espectro electrónico de H_2TPP

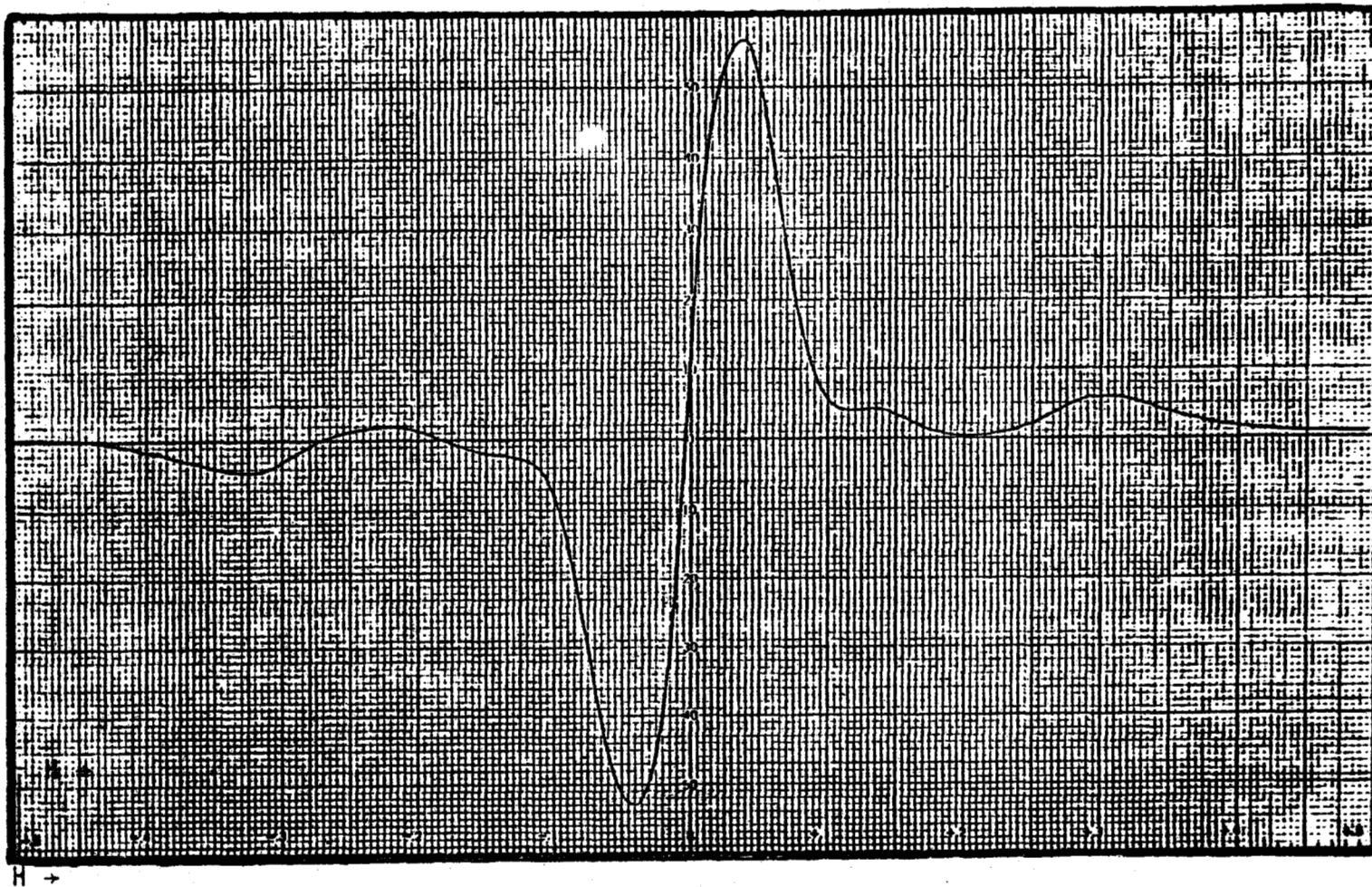


ESPECTRO 6. Espectro electrónico de OMo(TPP)Cl

ESPECTRO 7. Espectro electrónico de $[OMo(TPP)]_2O$



ESPECTRO 8. Espectro electrónico de OW(TPP)(OCH₃)

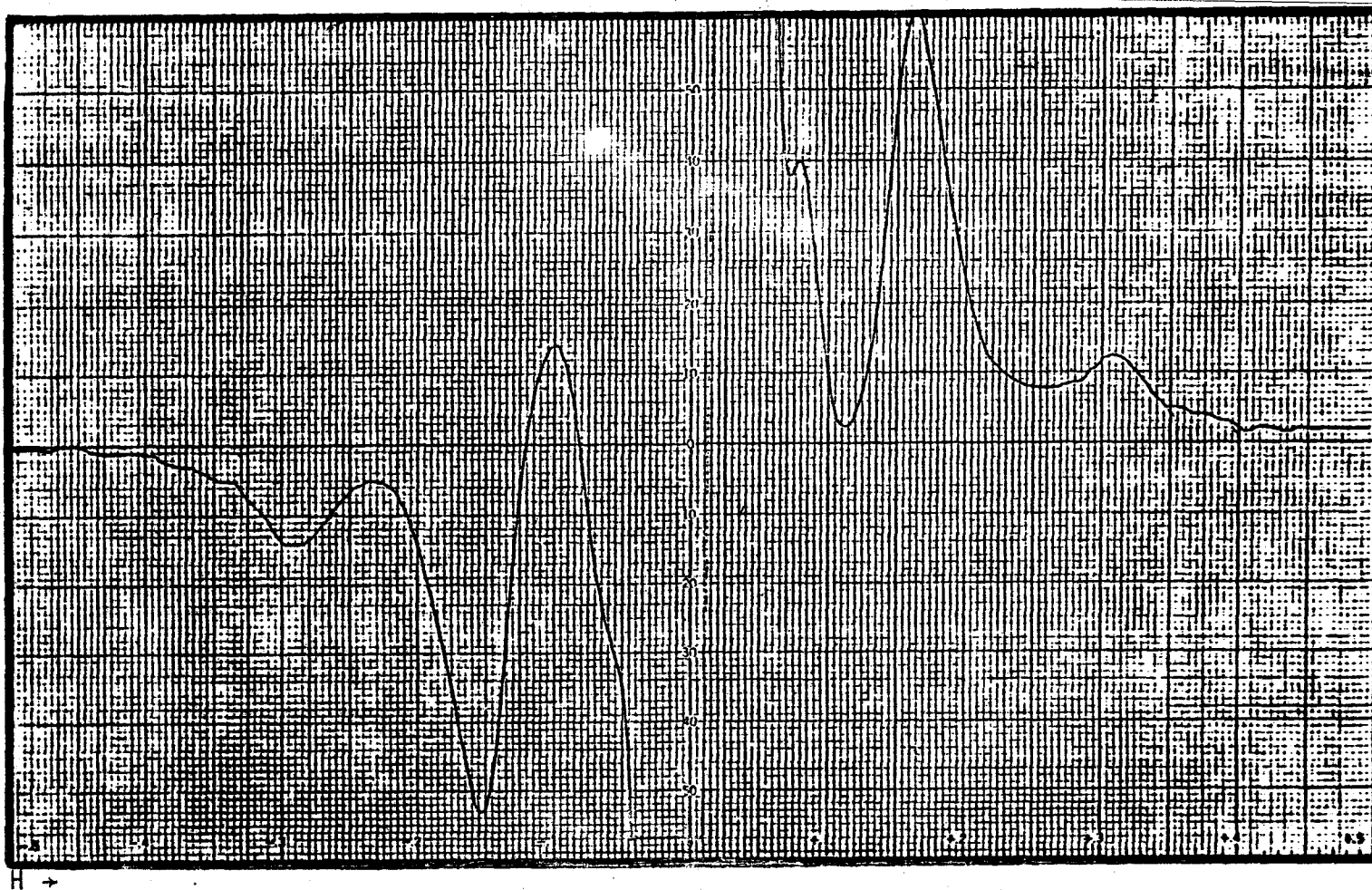


ESPECTRO 9. Espectro de resonancia paramagnética electrónica de OMo(TPP)Cl .

Campo magnético: de 3030 a 3830 Gauss.

Ganancia: 4×10

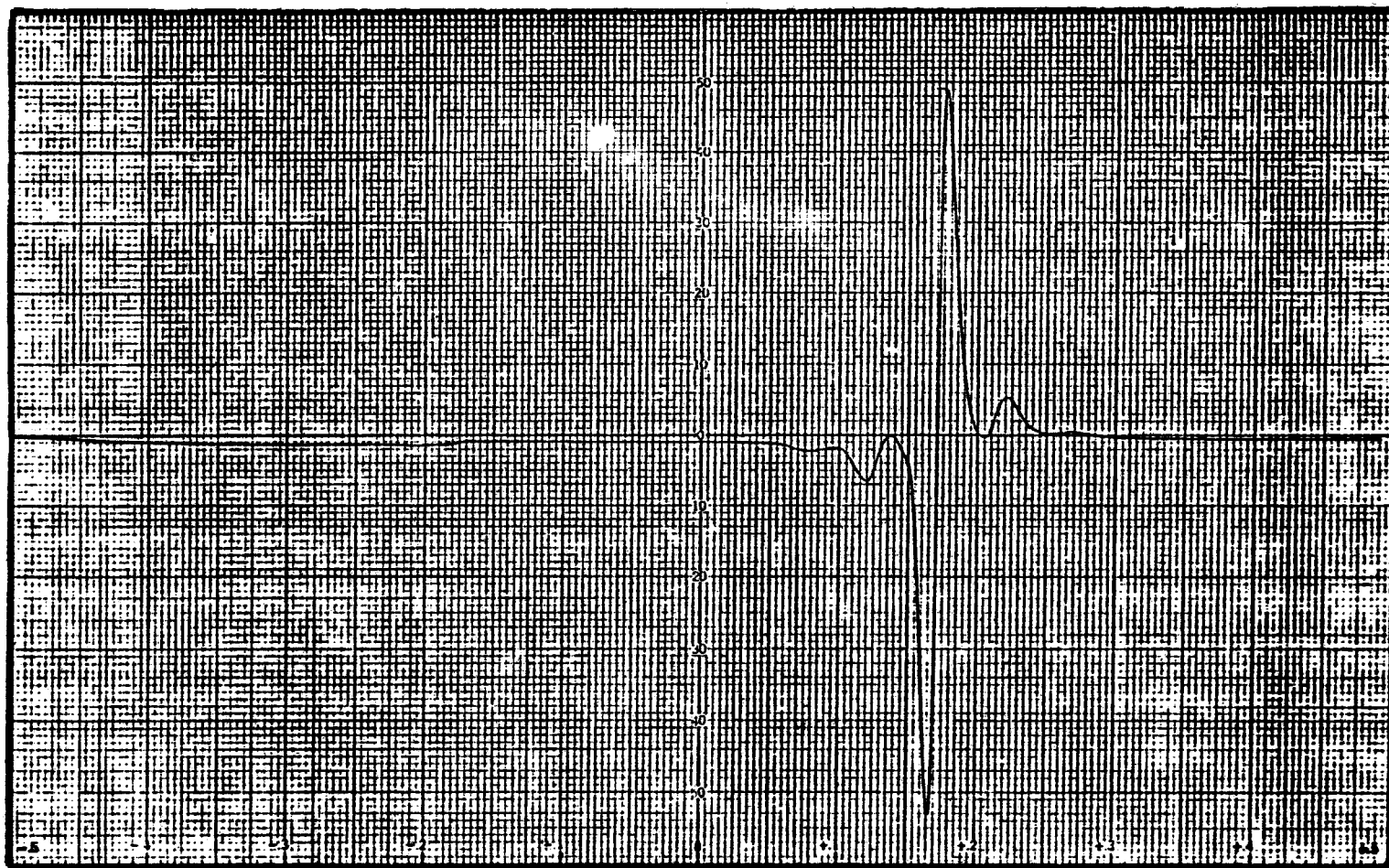
Modulación: 1.6



ESPECTRO 10. Espectro de resonancia paramagnética electrónica de $\text{OMo}(\text{TPP})\text{Cl}$.

Campo magnético: de 2600 a 4200 Gauss.

Ganancia: $4 \times 10 \times 10$ Modulación: 1.6



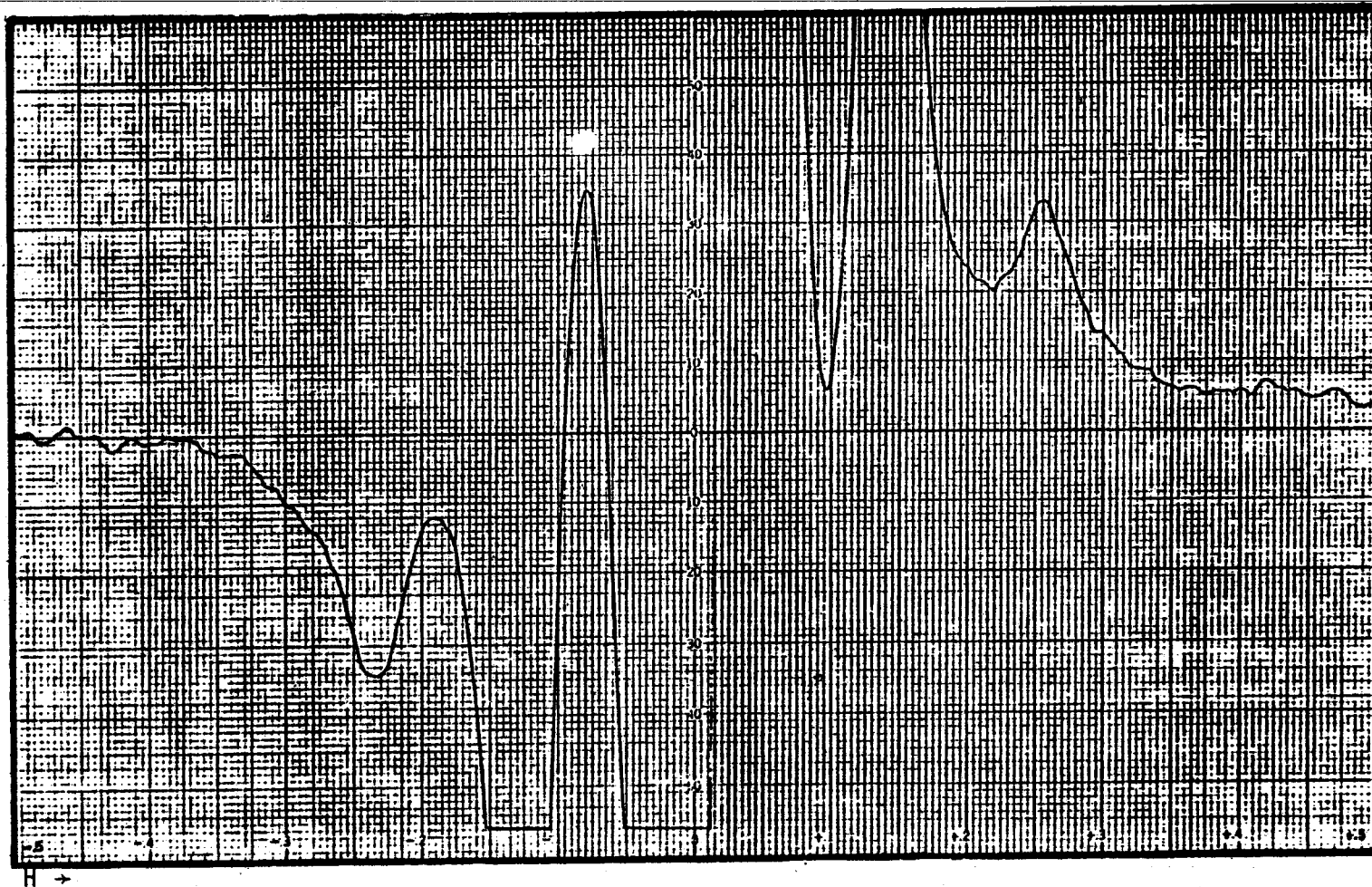
H →

ESPECTRO 11. Espectro de resonancia paramagnética electrónica de $[\text{OMo}(\text{TPP})]_2\text{O}$.

Campo magnético: de 0 a 5000 Gauss.

Ganancia: 5×10

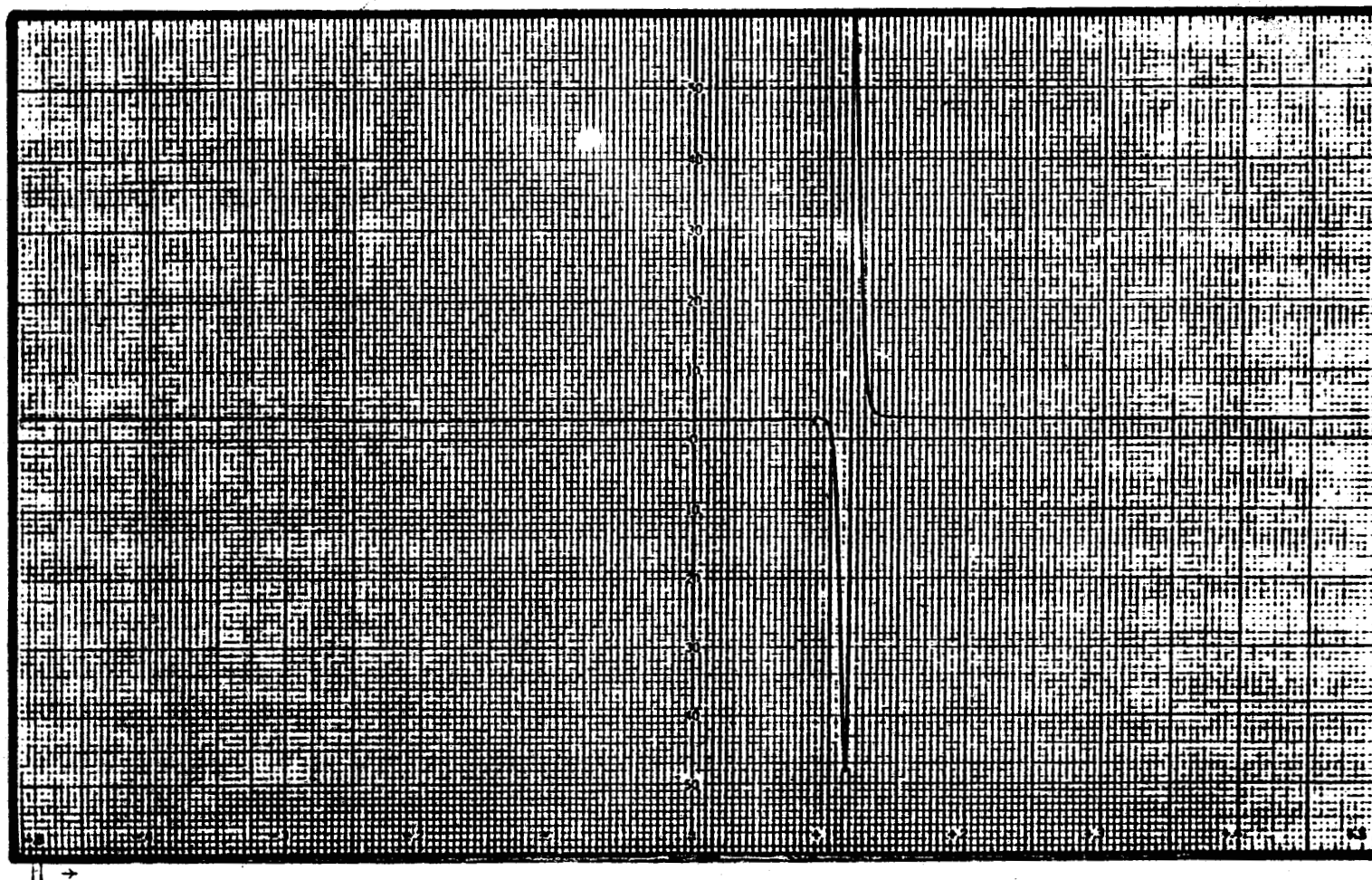
Modulación: 1.6



ESPECTRO 12. Espectro de resonancia paramagnética electrónica de $[\text{OMo}(\text{TPP})]_2\text{O}$.

Campo magnético: de 2400 a 4400 Gauss.

Ganancia: $10 \times 10 \times 10$ Modulación: 1.6

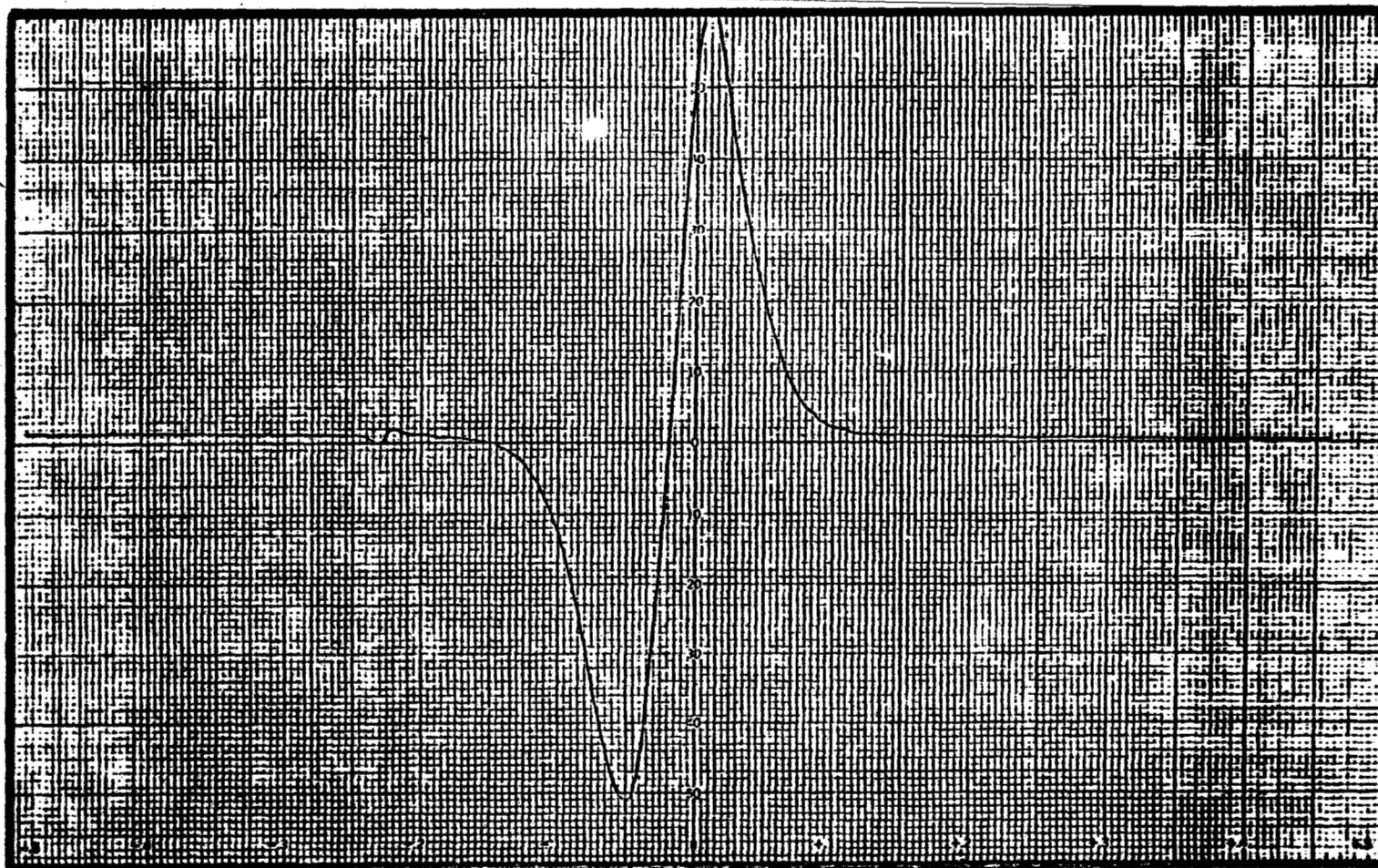


ESPECTRO 13. Espectro de resonancia paramagnética electrónica de $\text{OW(TPP)(OCH}_3\text{)}$.

Campo magnético: de 0 a 5000 Gauss.

Ganancia: 3.2×10

Modulación: 1.25



H →

ESPECTRO 14. Espectro de resonancia paramagnética electrónica de
 $\text{OW(TPP)(OCH}_3\text{)}$.

Campo magnético: de 3090 a 4090 Gauss.

Ganancia: 3.2×10

Modulación: 1.25

III. CONCLUSIONES

Los complejos $[\text{OMo}(\text{TPP})]_2\text{O}$ y $\text{OW}(\text{TPP})(\text{OCH}_3)$, han sido preparados por métodos no reportados.

La asignación de bandas del espectro infrarrojo que se efectuó para la meso-tetrafenilporfina, no se encuentra en la literatura.

Las investigaciones de resonancia paramagnética electrónica sobre los complejos, son de importancia, pues la utilización sistemática de los parámetros $g_{\parallel}$, $g_{\perp}$, $A_{\parallel}$ y $A_{\perp}$ obtenidos a partir de los espectros experimentales, ha permitido llegar al conocimiento íntimo de las interacciones de los electrones s con núcleos de ^{95}Mo , ^{97}Mo y ^{183}W así como de los coeficientes de las combinaciones lineales de los orbitales atómicos metal-ligando, que constituyen los orbitales moleculares; de ahí se ha obtenido el diagrama de niveles de energía, suponiendo que el estado base es 2B_2 para el $\text{OMo}(\text{TPP})\text{Cl}$ y el $\text{OW}(\text{TPP})(\text{OCH}_3)$ y $^2B_{2g}$ para el $[\text{OMo}(\text{TPP})]_2\text{O}$.

Estas investigaciones de RPE se habían llevado a cabo sobre algunas metaloporfirinas de la primera serie de transición y una de la segunda. En el presente trabajo se ha efectuado la investigación sobre dos metaloporfirinas de la segunda serie, no estudiadas, y por primera vez se ha realizado con una de la tercera serie de transición.

Este tipo de estudios de resonancia paramagnética electrónica, sobre dímeros de porfirinas, también es la primera vez que se lleva a efecto.

De los resultados obtenidos con RPE se concluye, que si bien es cierto que en metaloporfirinas de la primera serie de transición, dentro de las expresiones para el tensor g y el parámetro de interacción hiperfina, es posible siempre despreciar las integrales de traslape; en las de la segunda y tercera series de transición, los traslapes deben conservarse y solamente se despreciarán en algunos casos los cuales deben analizarse cuidadosamente.

De los datos de susceptibilidad magnética y RPE se deduce, que un monómero de porfirina de molibdeno (V) y su dímero, tienen aproximadamente el mismo comportamiento magnético.

IV. BIBLIOGRAFIA

- (1). L.J. Boucher, "Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds", G.A. Melson, Ed.; Plenum Press, Nueva York, 1979, capítulo 8.
- (2). A.D. Adler, F.R. Longo, J.D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour y L. Korsakoff, J. Org. Chem. 32, 476 (1967).
- (3). A.R. Battersby y E. McDonald, "Porphyrins and Metalloporphyrins", K.M. Smith, Ed.; Elsevier, Amsterdam, 1975, p.61.
- (4). H.W. Whitlock y R. Hanauer, J. Org. Chem. 33, 2161 (1968).
- (5). W.S. Caughey, W.J. Fujimoto y B.P. Johnson, Biochemistry 5, 3830 (1966).
- (6). F.A. Walker, D. Beroiz y K.M. Kadish, J. Am. Chem. Soc. 98, 3484 (1976).
- (7). K.M. Smith, "Porphyrins and Metalloporphyrins", K.M. Smith, Ed.; Elsevier, Amsterdam, 1975, capítulos 1,2.
- (8). D. Ostfeld y M. Tsutsui, Acc. Chem. Res. 7, 52 (1974).
- (9). M. Gouterman, L.K. Hanson, G.E. Khalil, W.R. Leemstra y J.W. Buchler, J. Chem. Phys. 62, 2343 (1975).
- (10). J.O. Alben, "The Porphyrins", D. Dolphin, Ed.; Academic Press, Nueva York, 1978, Vol. 3, capítulo 7.
- (11). H. Ogoshi, Y. Saito y K. Nakamoto, J. Chem. Phys. 57, 4194 (1972).

- (12). W.S. Caughey, J.O. Alben , W.Y. Fujimoto y J.L. York, J. Org. Chem. 31, 2631 (1966).
- (13). J. L. Boucher y J.J. Katz, J. Am. Chem. Soc. 89, 1340 (1967).
- (14). H. Ogoshi, E. Watanabe, Z. Yoshida, H. Kincaid y K. Nakamoto, J. Am. Chem. Soc. 95, 2845 (1973).
- (15). L.J. Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules", 2a. ed. Wiley, Nueva York, 1958.
- (16). S. F. Mason, J. Chem. Soc., 976 (1958).
- (17). J. O. Alben y W.S. Caughey, Biochemistry 7, 175 (1968).
- (18). J. O. Alben, W. H. Fuchsman, C. A. Beaudreau y W. S. Caughey, Biochemistry 7, 624 (1968).
- (19). M. Gouterman, "The Porphyrins", D. Dolphin, Ed.; Academic Press, Nueva York, 1978, Vol. 3, capítulo 1.
- (20). J. E. Falk, "Porphyrins and Metalloporphyrins", Elsevier, Amsterdam, 1964.
- (21). J. R. Platt, "Radiation Biology", A. Hollaender, Ed.; McGraw-Hill, Nueva York, 1956, Vol. 3, capítulo 2.
- (22). B.N. Figgis y J. Lewis, "Modern Coordination Chemistry", J. Lewis y R. J. Wilkins, Ed.; Interscience, Nueva York, 1960, capítulo 6.

- (23). A. Earnshaw, "Introduction to Magnetochemistry", Academic Press, Londres, 1968.
- (24). B.N. Figgis, "Introduction to Ligand Fields", Interscience, Nueva York, 1966.
- (25). P. Hambright y A.J. Bearden, "Porphyrins and Metalloporphyrins", K.M. Smith, Ed.; Elsevier, Amsterdam, 1975, capítulo 12.
- (26). B.N. Figgis y R. S. Nyholm, J. Chem. Soc., 4190 (1958); 338 (1959).
- (27). D.F. Evans, J. Chem. Soc., 2003 (1959).
- (28). P. Hambright, A. Thorpe y C. Alexander, J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 3119 (1968).
- (29). I.A. Cohen, J. Am. Chem. Soc. 91, 1980 (1969).
- (30). M. Tsutsui, M. Ichikawa, F. Vohwinkel y K. Suzuki, J. Am. Chem. Soc. 88, 854 (1966).
- (31). C. Maricondi, W. Swift y D.K. Straub, J. Am. Chem. Soc. 91, 5205 (1969).
- (32). A. Carrington y A. D. McLachlan, "Introduction to Magnetic Resonance", Harper-Row, Nueva York, 1967.
- (33). J. Wertz y J. R. Bolton, "Electron Spin Resonance-Elementary Theory and applications", McGraw Hill, Nueva York, 1972.
- (34). S. Geschwind, (Ed.), "Electron Paramagnetic Resonance", Plenum, Nueva York, 1972.

- (35). T. F. Yen, (Ed.), "Electron Spin Resonance of Metal Complexes", Plenum, Nueva York, 1969.
- (36). A. Abragam y B. Bleaney, "Paramagnetic Resonance of Transition Metal Ions", Oxford University Press, Oxford, 1970.
- (37). J. Subramanian, "Porphyrins and Metalloporphyrins", K. M. Smith, Ed.; Elsevier, Amsterdam, 1975, capítulo 13.
- (38). R. S. Drago, "Physical Methods in Inorganic Chemistry", Reinhold Publishing Corp., Nueva York, 1965.
- (39). W.C. Lin, "The Porphyrins", D. Dolphin, Ed.; Academic Press, Nueva York, 1978, Vol. 4, capítulo 7.
- (40). D.J. E. Ingram, J.E. Bennett, P. George y J.M. Goldstein, J. Am. Chem. Soc. 78, 3545 (1956).
- (41). J. M. Assour, J. Chem. Phys. 43, 2477 (1965).
- (42). P.T. Manoharan y M. T. Rogers, "Electron Spin Resonance of Metal Complexes", T.F. Yen, Ed.; Plenum Press, Nueva York, 1969, p. 143.
- (43). E. M. Roberts y W. S. Koski, J. Am. Chem. Soc. 82, 3006 (1960).
- (44). D. E. O'Reilly, J. Chem. Phys. 29, 1188 (1958).
- (45). E.M. Roberts, W. S. Koski y W. S. Caughey, J. Chem. Phys. 34, 591 (1961).
- (46). D. Kivelson y S. K. Lee, J. Chem. Phys. 41, 1896 (1964).

- (47). J. M. Assour y W. K. Kahn, J. Am. Chem. Soc. 87, 207 (1965).
- (48). B. B. Wayland y Abd-Elmageed, J. Am. Chem. Soc. 96, 4809 (1974).
- (49). E. Melamud, B.L. Silver y Z. Dori, J. Am. Chem. Soc. 96, 4698 (1974).
- (50). A. D. Adler, F.R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour y L. Korsakoff, J. Org. Chem. 32, 476 (1966).
- (51). H. Ledón y B. Mentzen, Inorg. Chim. Acta 31, L393 (1978).
- (52). P. R. Rothmund y A. R. Menotti, J. Am. Chem. Soc. 70, 1808 (1948).
- (53). H. J. Ledón, M. C. Bonnet, Y. Brigandat y F. Varescon, Inorg. Chem. 19, 3488 (1980).
- (54). J. W. Buchler, L. Puppe, K. Rohbock y H. H. Schneehage, Chem. Ber. 106, 2710 (1973).
- (55). A. Abragam y M. H. L. Pryce Proc. Roy. Soc. A205, 135 (1951).
- (56). A. H. Maki y B. R. McGarvey, J. Chem. Phys. 29, 31 (1958).
- (57). D. Kivelson y R. Neiman, J. Chem. Phys. 35, 149 (1961).
- (58). B. R. McGarvey, "Electron Spin Resonance of Metal Complexes" T.F. Yen, Ed.; Plenum Press, Nueva York, 1969, p. 1.

- (59). P. T. Manoharan y M. T. Rogers, J. Chem. Phys. 49, 5510 (1968).
- (60). B. A. Goodman y J. B. Raynor, "Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry", H. J. Emeléus y A. G. Sharpe, Ed.; Academic Press, Nueva York, 1970, Vol. 13, p. 136.
- (61). Lundsford, J. Adv. in Cat., 22, 265 (1972).
- (62). Gingerich, K.A., J. Chem. Phys., 49, 14 (1968).