

R. 4636

UNIVERSIDAD DE VALENCIA
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA

EQUILIBRIOS DE PROTONACION Y DESPROTONACION DE H_2TPPS^{4-} . CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LAS METALOPORFIRINAS $MgTPPS^{4-}$, $ZnTPPS^{4-}$ Y $CuTPPS^{4-}$. SINTESIS Y CARACTERIZACION DE ALGUNOS DERIVADOS DE $Fe^{III}TPPS$. EQUILIBRIOS ACIDO-BASE DE PORFIRINAS DE $Fe(III)$ BASKET-HANDLE Y ESTUDIO DE SU INTERACCION CON PIROCATEQUINA.

Memoria presentada en el Departamento
de Química Inorgánica de la Universidad
de Valencia para optar al Grado de
Doctor en Ciencias Químicas por el
Licenciado

HERMAS RAFAEL JIMENEZ GARCIA

1988

UMI Number: U607174

All rights reserved

INFORMATION TO ALL USERS

The quality of this reproduction is dependent upon the quality of the copy submitted.

In the unlikely event that the author did not send a complete manuscript and there are missing pages, these will be noted. Also, if material had to be removed, a note will indicate the deletion.



UMI U607174

Published by ProQuest LLC 2014. Copyright in the Dissertation held by the Author.
Microform Edition © ProQuest LLC.

All rights reserved. This work is protected against
unauthorized copying under Title 17, United States Code.



ProQuest LLC
789 East Eisenhower Parkway
P.O. Box 1346
Ann Arbor, MI 48106-1346

FACULTAD QUIMICA
BIBLIOTECA

Cat.
Encuad. 802
Ent. 4636 Q
Mat. 546.72(043)
Sell.
Test.
Top. T.D.Q
335

Ri. 18686023.

JUAN FAUS PAYA, Catedrático de Química Inorgánica y JOSE MORATAL MASCARELL, Profesor Titular de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Valencia.

CERTIFICAN:

Que D. HERMAS RAFAEL JIMENEZ GARCIA ha realizado en los laboratorios del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Valencia y bajo nuestra dirección, el trabajo que para optar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas presenta con el título de "Equilibrios de protonación y desprotonación de H_2TPPS^{4-} . Constantes de estabilidad de las metaloporfirinas $MgTPPS^{4-}$, $ZnTPPS^{4-}$ y $CuTPPS^{4-}$. Síntesis y caracterización de algunos derivados de $Fe^{III}TPPS$. Equilibrios ácido-base de porfirinas de $Fe(III)$ basket-handle y estudio de su interacción con pirocatequina".



Y para que de ello quede constancia, firmamos la presente en Burjassot a ocho de julio de mil novecientos ochenta y ocho.



Fdo: Juan Faus

Fdo: José Moratal

PRESENTACION

El presente trabajo se ha realizado en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Valencia durante los años 1985-1988, bajo la dirección de los Doctores D. Juan Faus Payá y D. José Moratal Mascarell, Profesores ambos de Química Inorgánica a quienes deseo expresar mi agradecimiento por toda la ayuda, consejos y apoyo constante en la planificación y desarrollo de esta Tesis Doctoral.

Deseo expresar mi gratitud a todos los miembros del Departamento de Química Inorgánica que han colaborado en el desarrollo de este trabajo directa o indirectamente, de una forma muy especial a Miguel Julve por su entusiasmo y ayuda hacia mi trabajo, Enrique García-España por su colaboración en la realización de potenciometrías, Miguel Mollar por su ayuda y consejos en la realización y uso de programas de cálculo, Francisco Lloret por su ayuda y consejos, M^{ra} Luisa Calatayud, Juan José Ruiz, Fidel Almazan, Manuel Castelló, Isabel Castro y el resto de compañeros del laboratorio de Química de Coordinación.

Asimismo quiero extender este sentimiento de gratitud a otros compañeros de los Departamentos de Química Analítica y Química Orgánica en especial a Isabel Fernández.

Algunas partes de este trabajo son fruto de colaboraciones con otros laboratorios, por lo que expreso mi agradecimiento a:

- M. Momenteau (Instituto Curie, Sección de Biología, Universidad de Paris-Sur, ORSAY), que ha sintetizado las porfirinas "basket-handle" de hierro(III).
- Y. Journaux y M. Verdaguer (Laboratorio de Spectrochimie des Éléments de Transition, Universidad de Paris-Sur, ORSAY) que han realizado los espectros de rse a 77 y 4 K.

Finalmente, quiero expresar mi agradecimiento a la Consellería de Cultura, Educación y Ciencia de la Generalidad Valenciana por la concesión de una Beca para la realización del proyecto de investigación conducente a la obtención del grado de doctor durante los cursos 1986-87, 1987-88 y 1988-89.

Burjassot, Septiembre de 1988

**A mis padres
y hermana.**

RESUMEN

Las porfirinas y sus complejos metálicos las metaloporfirinas, son compuestos importantes ya que el estudio de su comportamiento químico es esencial para la comprensión de procesos biológicos de vital importancia.

Hemos aislado la porfirina $\text{Na}_4(\text{H}_2\text{TPPS}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{TPPS}^{4-}$ = meso-tetra(p-sulfonatofenil)porfirina. Una vez sulfonada la meso-tetrafenilporfirina se precipita en forma del compuesto $(\text{Hfen})_4(\text{H}_2\text{TPPS})$. El tratamiento del sólido con una resina de canje iónico permite aislar la sal sódica de la porfirina en estado puro.

Se han estudiado espectrofotométricamente los equilibrios de protonación y desprotonación de $\text{H}_2\text{TPPS}^{4-}$, así como los equilibrios de formación de los complejos con Mg^{2+} , Zn^{2+} y Cu^{2+} en disoluciones de $\text{DMSO}-\text{H}_2\text{O}$ (80:20). Esto nos ha permitido determinar por vez primera las constantes de estabilidad de tres metaloporfirinas, MgTPPS^{4-} ($\log \beta=28.8$), ZnTPPS^{4-} ($\log \beta=34.6$) y CuTPPS^{4-} ($\log \beta=38.1$) a 25°C y $(\text{KClO}_4 + \text{HClO}_4)$ 0.1 M.

En segundo lugar hemos aislado y caracterizado algunos derivados nuevos de la porfirina de Fe(III) meso-tetra(p-sulfonatofenil)porfirinato ferrato(III), $\text{M}_3\text{Fe}(\text{TPPS}) \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Hfen}, \text{H}_3\text{O}, \text{K}$), modificando el método descrito. Se describe la síntesis del acuocomplejo monómero $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPPSH})]\text{ClO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, perclorato de meso-tetra(p-sulfonicofenil)porfirinato hierro(III).

La estructura electrónica de estos compuestos se ha investigado a partir de medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura y espectroscopía de resonancia de spin electrónica.

En tercer lugar hemos estudiado potenciométrica-espectrofotométricamente las reacciones de hidrólisis de dos porfirinas de hierro (III) basket-handle, una de la serie amida, $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{a-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})$, y una de la serie éter, $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{e-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})$, en un amplio intervalo de pH, utilizando como disolvente DMSO o mezclas $\text{DMSO}-\text{H}_2\text{O}$ (80:20).

En $\text{DMSO}-\text{H}_2\text{O}$ se observa un solo equilibrio que conduce a la formación de un monohidroxo complejo monómero, habiendo determinado la constante de estabilidad en cada caso ($\log \beta=12.0$ y 11.1 respectivamente, 25°C y KNO_3 0.1 M).

En DMSO sin embargo se observa la formación de dihidroxo complejos aniónicos hexacoordinados de spin alto que predomina sobre las formas monohidroxo.

También estudiamos la interacción de las metaloporfirinas $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})$, éter y amida, con pirocatequina en $\text{DMSO}-\text{H}_2\text{O}$ (80:20) tanto en medio ácido como en medio básico. Hemos estudiado la estabilidad del complejo $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{a-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})\text{-CatH}$, $\log \beta = 8.6$ a 25°C y KNO_3 0.1 M.

SUMMARY

The meso-tetra(p-sulphonatophenyl) porphyrin, $\text{Na}_4(\text{H}_2\text{TPPS}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ has been synthesized by a modification of the previously reported method. Our procedure involves the precipitation of the porphyrin as the phenanthroline derivative $(\text{Hphen})_4(\text{H}_2\text{TPPS}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. High-purity sodium porphyrin is obtained by treating an aqueous suspension of the phenanthroline compound with a cation-exchange resin.

Spectrophotometric studies of the protonation and deprotonation equilibria of $\text{H}_2\text{TPPS}^{4-}$, as well as the formation equilibria of the Mg^{2+} , Zn^{2+} and Cu^{2+} complexes have been carried out in DMSO-water (80:20) solution. These studies allowed us to determine for the first time the stability constants of three metalloporphyrins, MgTPPS^{4-} ($\log \beta = 28.8$), ZnTPPS^{4-} ($\log \beta = 34.6$) and CuTPPS^{4-} ($\log \beta = 38.1$) at 25 °C and 0.1 mol dm^{-3} ($\text{KClO}_4 + \text{HClO}_4$).

Secondly, we have isolated and characterized some new derivatives of meso-tetra(p-sulphonatophenyl) porphyrinato ferrate(III), $\text{M}_3\text{Fe}(\text{TPPS}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Hphen}, \text{H}_3\text{O}, \text{K}$), by modifying the previously reported synthetic method for this iron(III) porphyrin. The synthesis of the mononuclear iron(III) complex of formulae $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPPSH})]\text{ClO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ is reported.

The electronic structure of these compounds has been investigated by E.S.R. and magnetic susceptibility measurements as a function of the temperature.

Thirdly, we have studied the protonation and deprotonation equilibria of two iron(III) 'basket-handle' porphyrins namely, $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{a-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})$ and $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{e-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})$, in dmsowater (80:20). A combined spectrophotometric and potentiometric study allowed the determination of the stability constants of the formation equilibria of monohydroxo complexes, ($\log \beta = 12.0$ and 11.1 respectively at 0.1 mol dm^{-3} KNO_3 , 25 °C). Formation of high-spin six-coordinated dihydroxo complexes occurs in dmsowater.

The interaction of the metalloporphyrins $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})$ as ether and amide, with catechol has been investigated in a DMSO-water (80:20) so much in acid as in basic regions. This study has allowed us to determine the stability constant of the complex, $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{a-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})\text{-HCat}$ ($\log \beta = 8.6$ at 25 °C and 0.1 mol dm^{-3} KNO_3).

INDICE

	Pág.
I. INTRODUCCION.....	1
I.1. Porphirinas. Equilibrios de protonación y desprotonación. Reacciones de metalación. Estabilidad de las metaloporphirinas.....	3
I.2. Estructura electrónica y estereoquímica en las porfirinas de Fe(III). Meso-tetra(p-sulfonatofenil)porfirinato ferrato(III), Fe ^{III} TPPS.....	12
I.3. Química ácido-base de las porfirinas de hierro(III). Porphirinas basket-handle.....	20
I.4. Interacción de las porfirinas de Fe(III) con ligandos potencialmente bidentados.....	23
II. OBJETIVOS.....	25
III. PARTE EXPERIMENTAL.....	29
III.1. Reactivos y disolventes.....	31
III.1.1. Reactivos generales.....	31
III.1.2. Dimetilsulfóxido.....	32
III.1.3. Síntesis de meso-tetrafenilporfirina.....	36
III.1.4. Síntesis de la metaloporphirina MgTPPS.....	37
III.1.5. Metaloporphirinas Fe ^{III} BHP(C ₁₂) ₂ CT.....	40
III.2. Análisis.....	45
III.2.1. Análisis elemental.....	45
III.2.2. Análisis de sodio y magnesio.....	45
III.2.3. Análisis térmico.....	46
III.3. Instrumentos y dispositivo experimental.....	47
III.3.1. Espectrofotometría ultravioleta-visible.....	47
III.3.2. Espectrofotometría de flujo-potenciometría.....	48
III.3.3. Medidas de susceptibilidad magnética.....	51
III.3.4. Espectroscopía de R.S.E.....	53
III.3.5. Otras técnicas.....	53

III.4. Método experimental.....	55
III.4.1. Determinación espectrofotométrica de constantes de equilibrio.....	55
III.4.1.1. Método de Asmus.....	55
III.4.1.2. Método de extrapolación lineal. Curva de formación.....	57
III.4.2. Medida de la concentración de iones hidrógeno. Determinación de la constante de autoprotolisis del disolvente DMSO-H ₂ O (80:20 v/v).....	59
IV. RESULTADOS.....	65
IV.1. Síntesis de la porfirina H ₂ TPPS ⁴⁻	67
IV.2. Equilibrios de protonación-desprotonación de la porfirina H ₂ TPPS ⁴⁻ en DMSO-H ₂ O (80:20 v/v).....	70
IV.2.1. Disoluciones de la porfirina H ₂ TPPS ⁴⁻ en DMSO-H ₂ O (80:20 v/v): Ley de Lambert-Beer.....	70
IV.2.2. Equilibrios de protonación de la porfirina H ₂ TPPS ⁴⁻	75
IV.2.2.1. Espectros de absorción.....	75
IV.2.2.2. Método de Asmus.....	80
IV.2.2.3. Curva de protonación. Método de extrapolación lineal.....	88
IV.2.3. Equilibrios de desprotonación de la porfirina H ₂ TPPS ⁴⁻	92
IV.2.3.1. Espectros de absorción.....	92
IV.2.3.2. Método de Asmus.....	95
IV.2.3.3. Curva de protonación. Método de extrapolación lineal.....	100
IV.3. Equilibrios de metalación de la porfirina H ₂ TPPS ⁴⁻ con Mg ²⁺ , Zn ²⁺ y Cu ²⁺ en DMSO-H ₂ O (80:20 v/v). Constantes de estabilidad.....	105
IV.3.1. Equilibrio de desmetalación de la metaloporfirina MgTPPS ⁴⁻	105
IV.3.1.1. Espectros de absorción.....	105
IV.3.1.2. Método de extrapolación lineal.....	108

IV.3.2. Equilibrio de metalación de la porfirina H_2TPPS^{4-} con Zn^{2+}	111
IV.3.2.1. Espectros de absorción.....	111
IV.3.2.2. Método de Asmus.....	115
IV.3.2.3. Método de extrapolación lineal.....	121
IV.3.3. Equilibrio de metalación de la porfirina H_2TPPS^{4-} con Cu^{2+}	125
IV.3.3.1. Espectros de absorción.....	125
IV.3.3.2. Método de extrapolación lineal.....	128
IV.3.4. Constantes de estabilidad de las metaloporfirinas $MgTPPS^{4-}$, $ZnTPPS^{4-}$ y $CuTPPS^{4-}$	131
IV.4. Síntesis de la metaloporfirina $Fe^{III}TPPS$	133
IV.4.1. Metalación.....	133
IV.4.2. Aislamiento de algunos derivados de $Fe^{III}TPPS$	135
IV.4.3. Aislamiento del derivado catiónico $[Fe^{III}TPPSH]ClO_4$	138
IV.4.4. Síntesis del complejo $(Hfen)_3 Fe^{III}TPPS-fen$	140
IV.5. Espectros de R.S.E. y propiedades magnéticas de la metaloporfirina $Fe^{III}TPPS$	143
IV.5.1. Derivado catiónico $[Fe^{III}TPPSH]ClO_4$	143
IV.5.2. Metaloporfirina $(H_3O)_3 Fe^{III}TPPS$	147
IV.5.3. Metaloporfirina $(Hfen)_3 Fe^{III}TPPS$	151
IV.5.4. Metaloporfirina $K_3 Fe^{III}TPPS$	155
IV.6. Equilibrios ácido-base de las metaloporfirinas $Fe^{III}BHP(C_{12})_2CT$ en $DMSO-H_2O$ (80:20 v/v) y $DMSO$	157
IV.6.1. Equilibrio ácido-base de la metaloporfirina $Fe^{III}(a-BHP(C_{12})_2CT)$ en $DMSO-H_2O$ (80:20 v/v).....	157
IV.6.1.1. Espectros de absorción.....	157
IV.6.1.2. Curva de protonación. Método de extrapolación lineal.....	160
IV.6.1.3. Otros cambios en el espectro de absorción a pH básico.....	165
IV.6.2. Equilibrio ácido-base de la metaloporfirina $Fe^{III}(e-BHP(C_{12})_2CT)$ en $DMSO-H_2O$ (80:20 v/v).....	167
IV.6.2.1. Espectros de absorción.....	167
IV.6.2.2. Curva de protonación. Método de extrapolación lineal.....	171

IV.6.3. Equilibrio ácido-base de la metaloporfirina Fe ^{III} (e-BHP(C ₁₂) ₂ CT) en DMSO.....	175
IV.6.3.1. Espectros de absorción.....	175
IV.6.3.2. Método de Asmus.....	178
IV.6.3.3. Curva de formación. Método de extrapolación lineal.....	183
IV.6.3.4. Otros electrolitos de fondo.....	187
IV.6.4. Equilibrio ácido-base de la metaloporfirina Fe ^{III} (a-BHP(C ₁₂) ₂ CT) en DMSO.....	189
IV.6.4.1. Espectros de absorción.....	189
IV.6.4.2. Espectros de R.S.E.....	190
IV.7. Interacción de metaloporfirinas Fe ^{III} BHP(C ₁₂) ₂ CT con pirocatequina en DMSO-H ₂ O (80:20 v/v).....	193
IV.7.1. Interacción de Fe ^{III} (a-BHP(C ₁₂) ₂ CT) con pirocatequina.....	193
IV.7.1.1. Espectros de absorción a pH ácido.....	193
IV.7.1.2. Curva de formación. Método de extrapolación lineal.....	198
IV.7.1.3. Espectros de absorción a pH neutro y básico.....	203
IV.7.2. Interacción de Fe ^{III} (e-BHP(C ₁₂) ₂ CT) con pirocatequina.....	206
V. DISCUSION.....	209
VI. BIBLIOGRAFIA.....	225

ABREVIATURAS

H ₂ TPP	meso-tetrafenilporfirina
H ₂ TPPS ⁴⁻	meso-tetra(p-sulfonatofenil)porfirina
Fe ^{III} TPPS ³⁻	meso-tetra(p-sulfonatofenil)porfirinato ferrato(III)
Fe ^{III} TPPSH ⁺	meso-tetra(p-sulfonicofenil)porfirinato hierro(III)
MgTPPS ⁴⁻	meso-tetra(p-sulfonatofenil)porfirinato magnesio(II)
ZnTPPS ⁴⁻	meso-tetra(p-sulfonatofenil)porfirinato cinc(II)
CuTPPS ⁴⁻	meso-tetra(p-sulfonatofenil)porfirinato cobre(II)
Fe ^{III} (a-BHP(C ₁₂) ₂ CT)	porfirina de hierro(III) basket-handle amida
Fe ^{III} (e-BHP(C ₁₂) ₂ CT)	porfirina de hierro(III) basket-handle eter
DMSO	dimetilsulfóxido
fen	1,10-fenantrolina
H ₂ Cat	pirocatequina
HTBA	hidroxido de tetrabutilamonio
HTMA	hidroxido de tetrametilamonio
HTEA	hidroxido de tetraetilamonio
DDQ	2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona

I. INTRODUCCION

I.1. PORFIRINAS. EQUILIBRIOS DE PROTONACION Y DESPROTONACION. REACCIONES DE METALACION. ESTABILIDAD DE LAS METALOPORFIRINAS.

El estudio del comportamiento químico de las porfirinas y de sus complejos metálicos, las metaloporfirinas, es muy importante por su relevancia en los sistemas biológicos. Funciones tan importantes como el almacenamiento y transporte de oxígeno o la transferencia electrónica en la cadena respiratoria, entre otras, se realizan por proteínas que tienen una porfirina de Fe como grupo prostético (1).

En un trabajo realizado recientemente en este Departamento de Química Inorgánica (2) se incluye una descripción exhaustiva de las porfirinas naturales y sintéticas más comunes, por lo que en la presente introducción nos limitaremos a describir los datos de la bibliografía relacionados con la investigación desarrollada.

En la última década se han sintetizado porfirinas solubles en agua tratando de evitar los problemas que se presentaban con las porfirinas naturales y sintéticas más sencillas cuya naturaleza obliga a realizar los estudios en disolventes no polares (3).

Las porfirinas solubles en agua se preparan mediante la introducción de grupos ionizables como sustituyentes en el anillo de la porfirina (4).

Este proceso se ha realizado generalmente con porfirinas sintéticas, siendo la más común la meso-tetrafenilporfirina (H_2TPP), (5).

Entre las distintas porfirinas solubles en agua que se conocen actualmente destaca la meso-tetra(p-sulfonatofenil)porfirina H_2TPPS^{4-} , cuya estructura se indica en la figura I.1.1. Esta porfirina fue sintetizada por Fleischer en 1971 (6) aislándola en forma de sal amónica y posteriormente por Krishnamurthy en 1977 (7) en forma de sal sódica. Se obtiene por sulfonación de H_2TPP con ácido sulfúrico concentrado y caliente.

Las porfirinas tienen tendencia a la asociación intermolecular dando lugar al incumplimiento de la ley de Lambert-Beer y dificultando en algunos casos los estudios espectrofotométricos.

Los estudios de agregación del derivado tetrasulfonado H_2TPPS^{4-} conducen a resultados no concordantes (6,8,9). Fleischer y col. en 1971 (6) indican que la H_2TPPS^{4-} en disolución acuosa a pH neutro y básico cumple la ley de Lambert-Beer muy bien, en el intervalo de concentraciones $\sim 1 \times 10^{-4}$ - 1×10^{-9} M a fuerza iónica ~ 0 , en $NaClO_4$ 0.1 M (pH=7), y NaOH 0.1 M (pH=13).

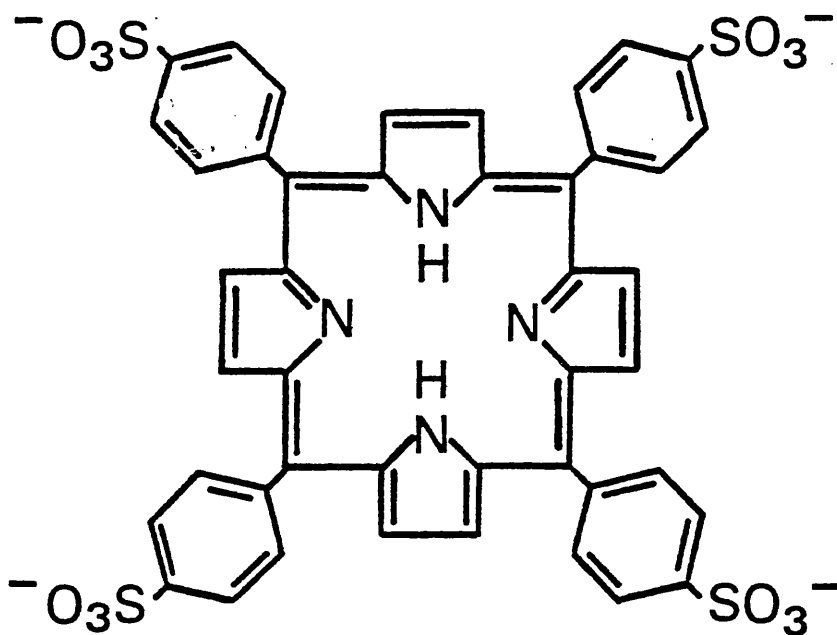
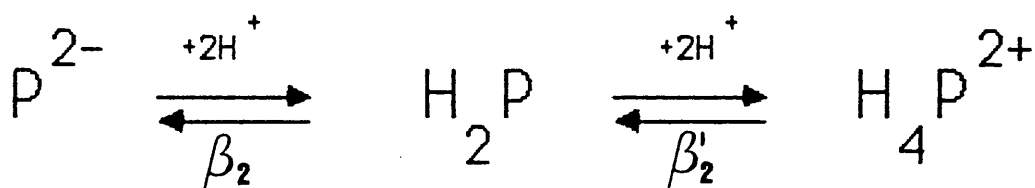


FIGURA I.1.1. meso-tetra(p-sulfonatofenil)porfirina H_2TPPS^{4-} .

Posteriormente, Hambright y Chock en 1974 (8b) confirman que la H_2TPPS^{4-} sigue la ley de Lambert-Beer y la consideran monomérica.

Más recientemente Krishnamurthy y Hambright en 1975 (9a) realizan estudios cinéticos de relajación llegando a la conclusión que la porfirina H_2TPPS^{4-} se dimeriza con una $K_D = 9.6 \times 10^4 M^{-1}$.

De las propiedades químicas de las porfirinas, H_2P , nos interesan particularmente las relacionadas con sus características ácido-base. En el anillo porfirínico dos de los nitrógenos pirrólicos están unidos a átomos de hidrógeno, mientras que los otros dos disponen de pares electrónicos solitarios. Así, pueden sufrir en disolución reacciones de protonación y desprotonación según los siguientes equilibrios:



Estos procesos de protonación y desprotonación se pueden estudiar espectrofotométricamente, ya que se producen importantes cambios espectrales.

En general, la protonación tiene lugar fácilmente en agua, habiéndose estudiado cuantitativamente en algunos casos.

Fleischer y Webb en 1963 (10) estudian la protonación de meso-tetra piridilporfirina, H_2TPyP hasta $pH=2.5$, y Hambright y Fleischer en 1970 (11) estudian la protonación de meso-tetra(N-metilpiridil)porfirina, H_2TMPyP^{4+} . En ambos casos realizan el estudio espectrofotométricamente en la región Soret y sólo detectan la especie diprotonada H_4P^{2+} .

También Stone y Fleischer en 1968 (12) estudian la protonación de las porfirinas H_2TPP y H_2TPyP no pudiendo detectar la existencia en disolución de las especies monoprotionadas H_3P^+ . Aíslan los cationes diácidos y determinan su estructura molecular por difracción de rayos-X.

Más tarde Baker y Hambright en 1973 (13), a partir de un estudio espectrofotométrico en la región visible detectan la especie monoprotionada y diprotonada para H_2TMPyP^{4+} .

Fleischer y col. en 1971 (6) estudian la protonación de H_2TPPS^{4-} obteniendo sólo la especie diprotonada. La constante de protonación que determinan es sólo aproximada, debido a que en la zona ácida la porfirina forma agregados.

B. D. Berezin y col. en 1980 (14) determinan la constante de diprotonación de H_2TPPS^{4-} en forma de sal amónica en mezclas etanol-agua, encontrando en función de la composición del disolvente valores de $\log K$ de 9.8 (H_2O) a 6.6 en 60% EtOH- H_2O a 25 °C.

Finalmente White y Plane en 1974 (15) encuentran, para una serie homóloga de porfirinas obtenidas por reacción de aminas con el dimetiléster de la (protoporfirina IX), además del monocatió y dicatió del monómero el monocatió y dicatió de la porfirina dímica, con constantes de protonación muy parecidas, del orden de $\log K = 3$, en NaCl 0.1 M.

En la tabla I.1.1 se resumen los valores de constantes de protonación de porfirinas solubles en agua, obtenidas por distintos autores.

Se han realizado estudios con porfirinas solubilizadas en agua por acción de detergentes que mantienen las porfirinas en la forma monómera (16). Los resultados obtenidos no se mencionan, ya que dependen ampliamente de una serie de factores ajenos al sistema, como la naturaleza y concentración del detergente utilizado e incluso del tamaño de la micela (17). Por ejemplo, se ha encontrado que según el tipo de detergente se estabiliza o desestabiliza la especie monoprotionada H_3P^+ .

TABLA I.1.1

Valores de las constantes de protonación de porfirinas solubles en agua.

Porfirina	carga (ionica)	$\log k_3$	$\log K_4$	$\log \beta'_2$ ^{a)}	I, tem (°C)	Ref.
H ₂ TPPS	(4-)	—	—	~4.8	0.1 NaNO ₃	6
		—	—	9.8	25	14
H ₂ TPPS	(3-)	4.95	4.86	9.81		19
H ₂ TMPyP	(4+)	1.4	<1	<2.4	0.2 NaNO ₃ -26	13
		2.2	0.9	3.1	2.0 NaNO ₃ -26	13
				2.2	27	11
		2.06	0.8	2.86		8b
		3.38			25	18a
H ₂ TAPP	(4+)	4.11	3.95	8.06	0.2 NaNO ₃ -30	18b
H ₂ TDMPPS	(4-)	3.4	3.2	6.6		21
H ₂ TPyP(pH<2.5)	(4+)	—	—	1.1		10
H ₂ (En Proto-IX-DME)(7+)		5.0	2.8	7.8	0.1 KNO ₃ -28	20
H ₂ (Copro-III)	(4-)	7.2	4.2	11.4	0.005/0.1-20	22
H(NMeCopro-III)	(4-)	11.3	0.7	12.0		22
H ₂ (Deut-IX-DSA)(2-)		4.7	0.3	5.0		22
H ₂ (UROPI)	(8-)	6.0	—	—	0.1(NaOH/NaClO ₄)-25	23

$$a) \beta'_2 = K_3 \cdot K_4$$

Las porfirinas son ácidos muy débiles por lo que su desprotonación es mucho más difícil de estudiar. La ionización de las porfirinas en disoluciones fuertemente básicas, implica la pérdida de uno o los dos protones de los grupos NH.

En disolución acuosa Hambright y Fleischer en 1970 (11) han estudiado el comportamiento de la porfirina H_2TMPyP^{4+} en medios fuertemente básicos encontrando que se produce la pérdida de un protón originando el monoanión HP^- . Obtienen un valor de $\log K_2 = (12.9 \pm 0.2)$ a 27 °C.

Clarke y col. en 1973 (24) observan la desprotonación de algunas porfirinas en medios muy básicos en un disolvente mixto agua-dimetilsulfóxido-tolueno, pero no pueden determinar las constantes de acidez. Sólo en un caso se ha puesto de manifiesto la existencia del monoanión HP^- en concentraciones apreciables, mientras que en todos los demás casos solo existe la especie doblemente desprotonada P^{2-} . Esta especie desprotonada se descompone lentamente de forma irreversible (8b,24).

Estos dos estudios mencionados sobre los equilibrios de desprotonación son los únicos que se pueden encontrar en la bibliografía, por lo que hasta el momento actual no hay datos completos del equilibrio de desprotonación de ninguna porfirina.

Las metaloporfirinas son derivados de las porfirinas en que al menos uno de los pares electrónicos solitarios de los átomos centrales de nitrógeno de la porfirina, se enlazan a un ión metálico, que actúa como ácido de Lewis. En el caso normal, el ión metálico no sólo se coordina a los dos pares de electrones solitarios de esos nitrógenos, sino que sustituye también a los átomos de hidrógeno de los grupos NH. En lo que sigue nos referimos a este segundo caso que es el habitual.

La formación de metaloporfirinas tiene lugar con desprotonación del ligando porfirina:



En estas metaloporfirinas, el ligando es el anión porfirinato (P^{2-}), que se coordina al ión metálico como ligando tetradentado, a través de los cuatro nitrógenos pirrólicos, formando un complejo cuadrado plano.

La carga negativa del anión porfirinato se deslocaliza sobre la nube electrónica- π de la que forman parte los cuatro átomos de nitrógeno centrales.

La reacción de metalación es generalmente lenta debido a la cuasi rigidez que presenta el sistema porfirina, de ahí que la síntesis de metaloporfirinas precise de altas temperaturas, debiendo utilizarse para ello disolventes de elevado punto de ebullición y que no posean carácter ácido que podrían protonar la porfirina, impidiendo la introducción del ión metálico en el hueco central.

Un disolvente muy adecuado y ampliamente utilizado con este fin, ya que reúne las características indicadas es la dimetilformamida (DMF), (25).

La cinética de las reacciones de metalación, así como su catálisis ha sido exhaustivamente investigada (26). En la tabla I.1.2 se dan las constantes de velocidad para la incorporación de iones divalentes en la porfirina, H_2TMPyP^{4+} (8).

Mediante los estudios cinéticos realizados, se ha concluido que los mecanismos de las reacciones de incorporación de un ión metálico son complicados, formándose y rompiéndose muchos enlaces (27).

Tabla I.1.2

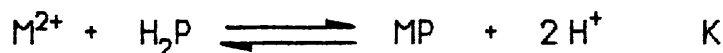
Constantes de velocidad de reacciones de metalación de H_2TMPyP^{4+} ($t=22\text{ }^\circ\text{C}$)

Ión	$K \times 10^{-2} \text{ (M}^{-2} \text{ min}^{-1}\text{)}$
Cu^{2+}	13800 \pm 1800
Zn^{2+}	300 \pm 20
Mn^{2+}	15 \pm 1
Co^{2+}	13 \pm 1
Ni^{2+}	0.3

Las metaloporfirinas son complejos metálicos de una estabilidad grande. Esa estabilidad puede atribuirse al carácter tetradentado y macrocíclico del ligando porfirinato. Sin embargo no se han realizado medidas cuantitativas de las constantes de estabilidad de estos complejos.

Hay dos dificultades importantes en el estudio termodinámico de los equilibrios de formación de las metaloporfirinas: 1) las reacciones ocurren muy lentamente a temperatura ambiente y se requiere mucho tiempo para alcanzar el equilibrio, y 2) es necesario conocer las constantes de acidez de la porfirina, porque el anión porfirinato, $P^=$, es el verdadero ligando.

El equilibrio entre iones metálicos divalentes y porfirinas para dar metaloporfirinas (MP) se representa generalmente por la ecuación (19):



Es sorprendente notar que son pocos los estudios cuantitativos realizados sobre estos equilibrios. Así, los únicos estudios publicados son los de Brisbin y Balahura en 1966 (28) sobre protoporfirina IX de cinc, el estudio de Hambright en 1977 (29) sobre la metaloporfirina tetra (2-N-metilpiridil)porfirina de cinc y el estudio de Tabata y Tanaka en 1985 (30) sobre meso-tetra(p-sulfonatofenil)porfirina de cinc utilizando el efecto catalítico del mercurio(II).

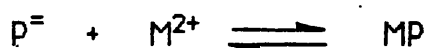
Además de equilibrios de formación de metaloporfirinas de cinc se han estudiado en el caso de plomo y cadmio por Hambright y col. (33,34) y también para el mercurio (II) por Adeyemo y Krishnamurthy en 1984 (31).

Se han realizado además estudios en los que se determina a partir de datos cinéticos la constante del equilibrio de formación (19,29).

En la tabla I.1.3 se resumen los valores de las constantes de equilibrio para la reacción de metalación de distintas porfirinas.

Para determinar la constante de estabilidad de una metaloporfirina, es necesario conocer además de la constante de equilibrio de la reacción de metalación, las constantes de acidez de la porfirina.

Dado que hasta ahora no se conoce ninguna constante de acidez, no se pueden calcular constantes de estabilidad, es decir la constante de equilibrio de la reacción:



Los muy escasos valores que se citan en la bibliografía (29) se han calculado a partir de la estimación de la constante de acidez (32).

Debido a la falta de datos cuantitativos de la estabilidad de las metaloporfirinas se ha establecido un criterio cualitativo de estabilidad. A cada metaloporfirina se le asigna una "clase de estabilidad" (4) según la acidez del medio que se requiere para su desmetalación, tabla I.1.4.

En la tabla I.1.5 se muestran las clases de estabilidad asignadas para metaloporfirinas de distintos iones metálicos.

TABLA I.1.3

Valores de las constantes de equilibrio para la reacción de metalación de distintas metaloporfirinas en agua.

Metaloporfirina	K (M)	I, tem (°C)	Ref.
Zn(Hematoporfirina IX)	1.3×10^{-7} a)	0.1 NaClO ₄ -25	28
Zn(En-protoporfirina IX)	2.8×10^{-8} b)		29
ZnTPPS ⁴⁻	4.4×10^{-2} b)		19a
ZnTPPS ⁴⁻	3.7×10^{-1} a)	0.1 NaNO ₃ -25	30
ZnTMPyP ⁴⁺	4.4 b)		8b
ZnTMPyP ²⁺	1.9×10^2 a,b)	1.0 LiNO ₃ /HNO ₃ -25.5	29
Pb ^{II} TMPyP ⁴⁺	9.5×10^{-8} a)	0.2 NaNO ₃ -25	33
Pb ^{II} TMPyP ²⁺	3.2×10^{-8} a)	0.2 NaNO ₃ -25	33
Pb ^{II} TAP	3.0×10^{-10} a)	0.2 NaNO ₃ -25	33
CdTPPS ⁴⁻	8.2×10^{-11} b)	0.1 NaNO ₃ -25	19b
CdTMPyP ⁴⁺	7.9×10^{-7} a)	0.2 NaNO ₃ -25	34
CdTMPyP ²⁺	2.0×10^{-8} a)	0.2 NaNO ₃ -25	34
CdTAP	1.7×10^{-10} a)	0.2 NaNO ₃ -25	34
HgTPPS ⁴⁻	4.2×10^{-9} a)		31
HgTAPP	4.6×10^{-9} a)		31

a) Determinada a partir de medidas de equilibrio.

b) Determinada a partir de medidas cinéticas.

TABLA I.1.4

Clase de estab.	Reacc. (25 °C, 2 h)	Comportamiento
I	H ₂ SO ₄ concentrado	Parcialmente desmetalada
II	H ₂ SO ₄ concentrado	Completamente desmetalada
III	HCl/H ₂ O-CH ₂ Cl ₂	Desmetalada
IV	HOAC glacial	Desmetalada
V	H ₂ O-CH ₂ Cl ₂	Desmetalada

TABLA I.1.5

Clases de estabilidad de diversas metaloporfirinas.

Metal	Estado de oxidación	Clase de estabilidad
V	4	I
Cr	3	I
Fe	3	II
Ni	2	II
Cu	2	II
Zn	2	III
Fe	2	III
Pb	2	IV
Hg	2	IV
Cd	2	IV
Mg	2	IV
Ca	2	V



I.2. ESTRUCTURA ELECTRONICA Y ESTEREOQUIMICA EN LAS PORFIRINAS DE Fe(III). MESO-TETRA(p-SULFONATOFENIL) PORFIRINATO FERRATO(III), Fe^{III}TPPS.

Entre todas las metaloporfirinas, las de hierro son las que han despertado mayor interés por su relevancia en los sistemas biológicos, ya que constituyen el centro activo de todas las hemoproteínas.

Su comportamiento químico es muy variado, pudiendo existir en diversos estados de oxidación siendo los más comunes Fe^{II} y Fe^{III}. Además son posibles varios estados de spin y varios índices de coordinación.

La unión del ligando porfirinato al ión metálico, no satura en general las posibilidades de coordinación del metal, de forma que puede completar su esfera de coordinación uniéndose a uno o dos ligandos axiales.

El estado de spin y la estereoquímica del Fe^{III} en una metaloporfirina depende de la naturaleza de los ligandos axiales. Con ligandos de campo fuerte se forman complejos hexacoordinados de spin bajo, s. b., ($S = 1/2$).

Si disminuye el campo de los ligandos axiales, el valor del desdoblamiento del campo de los ligandos (Δ_o) será menor y permitirá que se produzca un cambio de spin, con lo que se ocuparán los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} . La ocupación del orbital $d_{x^2-y^2}$ hace que el enlace Fe-N_(pirrólico) se haga más largo, lo que puede tener dos consecuencias diferentes: 1) En la mayor parte de los casos el ión metálico "se sale" del plano medio de la porfirina, dando lugar a un complejo pentacoordinado de spin alto con geometría de pirámide de base cuadrada ($S = 5/2$, 6A_1).

2) En otros casos, mucho menos frecuentes, se produce una expansión del esqueleto de la porfirina, ocupando el Fe(III) el centro del plano, por lo que se forma un complejo hexacoordinado de spin alto, s. a., ($S = 5/2$, 6A_1).

En estos casos además del aumento de la distancia Fe-N_(pirrólico) respecto a los complejos hexacoordinados de spin bajo, se produce también un alargamiento de los enlaces Fe-L, debido a la ocupación del orbital d_{z^2} .

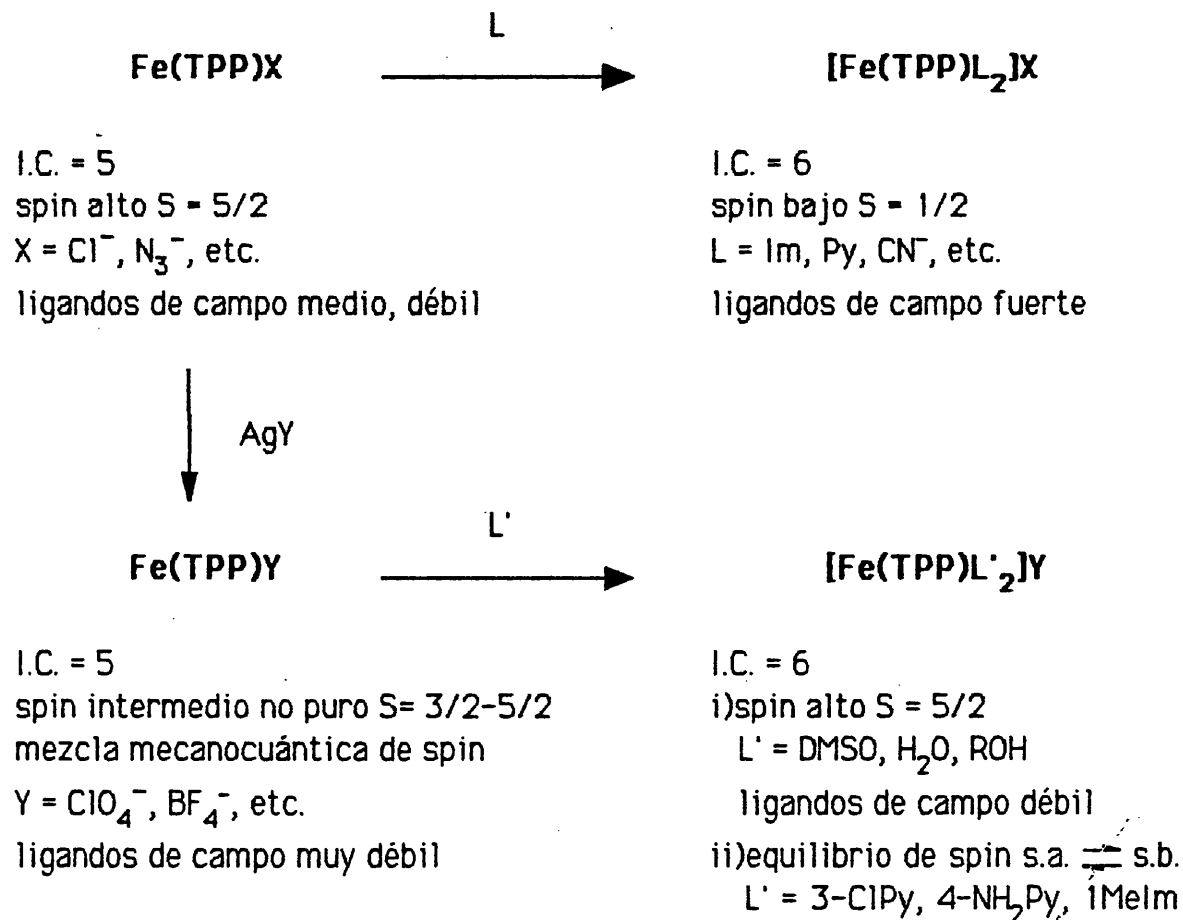
Con ligandos de campo medio es posible obtener compuestos en los que existe un equilibrio de spin.

Con ligandos de campo muy débil se produce una situación nueva. Al disminuir la interacción con el ligando en el eje z, se intensifica la atracción en el plano xy de los ligandos hacia el átomo de hierro (entorno "casi" cuadrado plano) produciéndose un desdoblamiento más grande entre el orbital $d_{x^2-y^2}$ (antienlazante) y el d_{xy} (no enlazante) lo que estabiliza un nuevo estado de spin intermedio ($S = 3/2$, 4A_2).

Su comportamiento magnético no es simple, siendo μ_{eff} fuertemente dependiente de la temperatura. La estructura electrónica de estas metaloporfirinas no queda descrita correctamente por un estado $S=3/2$ "puro". La diferencia de energía entre el estado $S = 5/2$ y $S = 3/2$, es comparable en magnitud a la constante de acoplamiento spin órbita, por lo que se produce una mezcla de los mismos llegando a un estado fundamental mixto 4A_2 y 6A_1 , lo que se denomina mezcla mecanocuántica de spin. Esta diferencia de energía es además muy sensible a la naturaleza del ligando.

Como una extensión lógica de la tendencia hacia un estado de spin intermedio, al ir disminuyendo la fuerza del campo de los ligandos axiales, podríamos predecir la existencia de porfirinas de Fe(III) sin ligandos axiales, con una coordinación cuadrado plana y con un spin $S = 3/2$. Sin embargo hasta el momento no se conoce ningún compuesto de este tipo.

En el esquema siguiente se relacionan entre sí los distintos tipos de metaloporfirinas de Fe(III) que hemos descrito.



En la tabla I.2.1 se indican algunos ejemplos de metaloporfirinas de Fe(III) con diversos estados de spin e índices de coordinación.

TABLA I.2.1

Porfirinas de Fe(III) con diversos estados de spín e índices de coordinación (35).

Hexacoordinadas

s.b. (S = 1/2)	s.a. (S = 5/2)	s.a. \rightleftharpoons s.b.
[Fe(TPP)(HIm) ₂]Cl	[Fe(TPP)[(CH ₂) ₄ SO] ₂]ClO ₄	[Fe(OEP)(3-Cl-Py) ₂]ClO ₄
[Fe(TPP)(CN) ₂]K	[Fe(TPP)(H ₂ O) ₂]ClO ₄	(triclinico)
[Fe(TPP)(PMS) ₂]ClO ₄	[Fe(OEP)(EtOH) ₂]ClO ₄	293 K s.a.-s.b. (1:1)
Fe(TPP)(N ₃)(py)	[Fe(TPP)(EtOH) ₂]BF ₄	98 K s.b.
[Fe(TPP)(2-Melm) ₂]ClO ₄		
Fe(TPP)(CN)(py)		
Fe(TPP)(NCS)(py)		
Fe(TPP)(C ₆ H ₅)(THF)		
[Fe(OEP)(HIm) ₂]ClO ₄		
[Fe(Proto IX)(1-Melm) ₂]		

Pentacoordinadas

s.i. no puro (S = 3/2-5/2)	s.a. (S = 5/2)
Fe(TPP)OCIO ₃	Fe(TPP)(I)
Fe(OEP)OCIO ₃	Fe(TPP)(Br)
[Fe(TPP)[C(CN) ₃]] _x	Fe(TPP)(Cl)
[Fe(OEP)(3-Cl-Py)]ClO ₄	Fe(TPP)(F)
monoclinico (Ref. 39)	Fe(TPP)(NO ₃)
	Fe(TPP)(NCS)
	Fe(TPP)] ₂ O
	Fe(Proto IX)(Cl)
	Fe(meso IX DME)(OCH ₃)

Una de las técnicas más potentes para la determinación de la estructura electrónica de metaloporfirinas con iones metálicos paramagnéticos es la medida de la susceptibilidad magnética, junto con el estudio del espectro de resonancia de spin electrónico. Esta técnica puede combinarse con la utilización de la espectroscopía Mössbauer.

Las medidas de susceptibilidad magnética aportan gran información, especialmente si las medidas se hacen sobre monocristal y en un extenso intervalo de temperatura.

De las medidas de anisotropía magnética obtenidas a partir de un monocristal se pueden determinar los parámetros de distorsión tetragonal (41).

Se ha estudiado la susceptibilidad magnética de un gran número de porfirinas de hierro(III) de s.a. en un extenso intervalo de temperaturas. Las medidas se han realizado sobre monocristal y también sobre muestras policristalinas, estando la teoría de acuerdo con los resultados. El momento magnético a temperatura ambiente tiene un valor de 5.9 M.B. y permanece casi constante hasta 40 K.

El rápido decrecimiento de μ_{eff} a temperaturas bajas es característico de casi todas las porfirinas de Fe(III) de s.a. y es indicativo del desdoblamiento a campo cero del estado fundamental.

Los estudios magnéticos de porfirinas de Fe(III) de spin-bajo son escasos. Frecuentemente se han medido los momentos magnéticos a temperatura ambiente y en algunos casos se han realizado medidas hasta 77 K. El momento magnético a temperatura ambiente se encuentra en el intervalo de 2.0-2.4 M.B. y muestra una dependencia pequeña con la temperatura.

Recientemente se han sintetizado algunas porfirinas de Fe(III) con ligandos como ClO_4^- y etanol, que muestran propiedades magnéticas anómalas. Estos compuestos presentan momentos magnéticos inferiores a 5.9 M.B. a temperatura ambiente ($\mu_{\text{eff}} = 4.5-5.5$) y al disminuir la temperatura el momento magnético disminuye, pero de forma más lenta que si hubiese un cambio de spin. Solo los valores inferiores a 50 K presentan una disminución brusca que se puede atribuir al mencionado desdoblamiento a campo cero.

Este comportamiento magnético se ha explicado mediante la mezcla mecanocuántica de spin de los niveles 6A_1 y 4A_2 en distintas proporciones.

En la tabla I.2.2 se dan los momentos magnéticos de porfirinas de Fe(III) con diversos estados de spin e índices de coordinación.

TABLA I.2.2

Valores del momento magnético de metaloporfirinas de Fe(III).

Metaloporfirinas	I C	Estado Spin	μ_{eff}	T (K)	Ref.
[Fe(TPP)(HIm) ₂]Cl	6	1/2	2.36-2.36	50-4.2	35
Fe(TPP)N ₃ (Py)	6	1/2	2.33-2.09	297-77	35
[Fe(TPP)(2-MeHIm) ₂]. ClO ₄ .THF.H ₂ O	6	1/2	2.7-2.2	290-6	37
[Fe(TPP)(EtOH) ₂]BF ₄	6	5/2	5.9-5.9	300-100	35
Fe(Proto-IX)(Cl)	5	5/2	5.89-5.89	300-77	35
Fe(TPP)(Br)	5	5/2	5.9-5.9-4.5	300-40-4	35
Fe(TPP)(Cl)	5	5/2	5.9-5.9-4.8	300-40-4	35
Fe(TPP)(I)	5	5/2	5.9-5.9-4.5	300-40-4	35
Fe(TPP)(NCS)	5	5/2	5.9-5.9-5.9	300-40-4	35
Fe(TPP)ClO ₄	5	3/2-5/2	5.05-4.5	290-80	35
Fe(OEP)ClO ₄	5	3/2-5/2	4.78-4.25	290-80	35
Fe(TPP)[C(CN) ₃]	5	3/2-5/2	5.4-5.4	298-78	35
Fe(TPP)(B ₁₁ CH ₁₂)C ₇ H ₈	5	3/2-5/2	4.2-2	300-6	40
Fe(TPP)(EtOH) ₂]ClO ₄	6	3/2-5/2	5.2-5.2	293-80	35
Fe(TPP)(H ₂ O) ₂]ClO ₄	6	3/2-5/2	5.5-5.5	297-77	35
Fe(TPP)(ClO ₄).2(EtOH). 1/2 CH ₂ Cl ₂	6	3/2-5/2	5.2-5.2-3.6	290-70-3.5	35
Fe(OEP)(EtOH) ₂]ClO ₄	6	3/2-5/2	4.8-4.1	295-80	35
Fe(TPP)(THF) ₂]ClO ₄	6	3/2-5/2	4.7-4.4-4.4-3.2	290-130-40-1.7	38
Fe(OEP)(3-Cl-Py) ₂]ClO ₄	6	3/2-5/2	4.7-3.7	295-77	39
Fe(TPP)[C=C(p-ClC ₆ H ₄) ₂]Cl	6	3/2	3.9-3.9-2.9	300-40-4	36

En los últimos años los estudios de rse de porfirinas de Fe(III) han despertado un creciente interés. La información más directa que se extrae del espectro de rse es el factor g . El valor de g depende del índice de coordinación y de la geometría del centro paramagnético.

Para porfirinas de Fe(III) de spin alto en un campo tetragonal fuerte se observa solo una transición altamente anisotrópica con una señal intensa a $g_{\perp} \sim 6.0$ y otra muy débil a $g_{\parallel} \sim 2.0$.

Estos valores de g son considerados como la huella digital para sistemas d^5 de alto spin en un campo tetragonal fuerte con simetría axial.

Para simetrías menores que axial, rómbica, se observan tres valores de g ($g_z > 6$, $g_y < 6$, $g_x \sim 2$).

Con ligandos axiales de campo fuerte se obtienen porfirinas de Fe(III) de spin bajo generalmente con distorsión rómbica, obteniéndose tres valores de g (g_x , g_y , g_z) alrededor de 2.

Las porfirinas de Fe(III) con mezcla mecanocuántica de spin muestran una única transición anisotrópica con un doblete $g_{\perp} = 4$ y $g_{\parallel} = 2$.

Una característica importante de las porfirinas de Fe(III) es que no dan espectros de rse a temperatura ambiente porque los tiempos de relajación spin-red son muy cortos. Se requieren temperaturas del N_2 líquido o helio líquido para obtener un espectro razonablemente bueno.

En la tabla I.2.3 se muestran los datos de rse para algunas porfirinas de Fe(III).

En porfirinas de Fe(III) el estudio del espectro Mössbauer puede aportar información adicional a partir de los parámetros de desplazamiento isómero (δ_0) y desdoblamiento cuadrupolar (ΔE). En la tabla I.2.4. se dan los intervalos de δ_0 y ΔE para diversos índices de coordinación y estados de spin de porfirinas de Fe(III).



TABLA I.2.3

Datos de RSE típicos de porfirinas de Fe(III).

Metaloporfirinas	I C	Estado Spin	g	T (K)	Ref.
Fe(TPP)Cl	5	5/2	2.0, 6.0	4	35
[Fe(TPP)(EtOH) ₂]BF ₄	6	5/2	2.0, 6.0	77	35
[Fe(TPP)(Im) ₂]Cl en CHCl ₃ /EtOH	6	1/2	1.556, 2.296, 2.923	4	35
[Fe(TPP)(4-Melm) ₂]Cl	6	1/2	1.587, 2.29, 2.851	4	42
Fe(TPP)ClO ₄	5	3/2-5/2	2.03, 4.74	10	35
Fe(OEP)ClO ₄	5	3/2-5/2	2, 4.37	78	35
Fe(TPP)[C(CN) ₃]	5	3/2-5/2	2.0, 5.26	78	35
Fe(OEP)(THF) ₂ ClO ₄	6	3/2-5/2	2.03-4.54	4.2	38
Fe(TPP)[C=C(p-ClC ₆ H ₄) ₂]Cl	6	3/2	2.01, 3.55, 4.64	4	36

TABLA I.2.4

Parámetros Mössbauer de porfirinas de Fe(III) (4, 35)

I C	Estado Spin	Desplazamiento isomero. δ_0 (mm/s)	Desdoblamiento cuadrupolar. ΔE (mm/s)
6	5/2	0.45	1.22
6	1/2	0.40-0.44	2.05-2.11
5	5/2	0.58-0.76	0.63-1.33
5	3/2-5/2	0.30-0.38	2.0-3.50

Actualmente se posee un conocimiento detallado de la estructura molecular de un gran número de porfirinas de Fe(III). Sin embargo todos los compuestos caracterizados hasta el momento por difracción de rayos X son insolubles en agua. No se conoce la estructura molecular de ninguna porfirina de Fe(III) soluble en agua y en general son muy pocas las metaloporfirinas de este tipo cuya estructura se haya resuelto. Este hecho es debido a la dificultad o imposibilidad de obtener monocristales adecuados para el estudio cristalográfico.

De entre las diferentes porfirinas de Fe(III) solubles en agua nosotros nos hemos interesado en la mesotetra (p-sulfonatofenil)porfirinato ferrato(III), Fe^{III}TPPS. Este complejo fué sintetizado por vez primera por Fleischer en 1971 (6) que aisló la sal sódica Na₃FeTPPS.nH₂O. Posteriormente se ha descrito la sal de litio (43). Generalmente las porfirinas de Fe(III) se obtienen haciendo interaccionar la porfirina con una sal de Fe(II) en el disolvente apropiado. Sin embargo se ha descrito también la obtención de Na₃FeTPPS a partir de hierro metálico en polvo (44), aunque el procedimiento parece que sólo es efectivo a muy pequeña escala.

Aunque se ha estudiado el comportamiento de esta metaloporfirina en disolución acuosa es muy poco lo que se sabe de su estructura. De hecho ni siquiera está claro si es penta o hexacoordinada. El estudio de su comportamiento magnético en disoluciones ácidas muestra que es una porfirina de Fe(III) de spin alto ($\mu_{\text{eff}} = 5.9$ M.B.). En base a este resultado se supuso que debía ser pentacoordinada con un solo ligando aquo axial. Es evidente que a la vista de los datos estructurales más recientes, antes discutidos, esta conclusión es por lo menos dudosa. Estudios más recientes sugieren, que por lo menos en disolución debe ser hexacoordinada. Se han realizado también algunos estudios de rse que muestran que el espectro es muy sensible a la concentración, disolvente y pH (45).

Es curioso que hasta el momento no se haya realizado ningún estudio sobre los compuestos sólidos aislados. Posiblemente la causa se deba a que los procedimientos de síntesis descritos no conducen a compuestos bien definidos sino que están extensamente hidrolizados y dimerizados conteniendo mayoritariamente el μ -oxodímero (Fe^{III}TPPS)₂O (2).

I.3. QUIMICA ACIDO-BASE DE LAS PORFIRINAS DE HIERRO(III). PORFIRINAS BASKET-HANDLE.

Las porfirinas de hierro(III) sufren con facilidad reacciones de hidrólisis debido a la desprotonación de una molécula de agua coordinada axialmente. El producto de la hidrólisis generalmente es el oxo dímero $PFe^{III}-O-Fe^{III}P$ resultado de la condensación entre dos hidroxocomplejos monómeros (46-49).

El estudio de la hidrólisis de meso-tetra(parasulfonatofenil) porfirinato ferrato (III), $Fe^{III}TPPS$, en solución acuosa por espectrofotometría y potenciometría muestra la presencia de dos únicas especies en equilibrio $Fe^{III}TPPS(H_2O)^{3-}$ y $(Fe^{III}TPPS)_2O^{8-}$ (43,50).

El monohidroxo complejo $Fe^{III}TPPS(OH)^{4-}$ puede ser observado como una especie transitoria utilizando técnicas de stopped-flow (51).

El anión OH^- no es un ligando común en las porfirinas de hierro(III) debido a la gran estabilidad de el μ -oxocomplejo, aunque en algunos casos se puede estabilizar cinéticamente el hidroxocomplejo. Así, al adicionar un gran exceso de base a disoluciones de $Fe^{III}TPPS(H_2O)^{3-}$ se forma $Fe^{III}TPPS(OH)^{4-}$, que acaba dimerizándose lentamente en este medio (52).

Este comportamiento diferencia a las porfirinas de hierro simples de las proteínas hemo, en las que el voluminoso ligando proteína impide el proceso de dimerización.

En los equilibrios de desprotonación de meso-tetra(N-metilpiridil) porfirinato ferrato(III), $Fe^{III}TMPyP$ se forman hidroxocomplejos, aunque el comportamiento de esta metaloporfirina no se comprende bien y los resultados de distintos autores no son concordantes (53-55). Recientemente (56) se ha estudiado el equilibrio de desprotonación de tetra(2,6-dimetil-3-sulfonatofenil)porfirinato ferrato(III), formándose un monohidroxo complejo ($pK_a = 7.25$).

En los últimos años se han sintetizado una variedad de porfirinas de hierro modificadas en las que se introducen sustituyentes químicos en el anillo que producen impedimentos estéricos más o menos acusados alrededor del ión metálico (57-59), de esta forma se evita la μ -oxo dimerización.

Unas de las más interesantes son las porfirinas basket-handle sintetizadas por M. Momenteau y col. (60) en las que una larga cadena hidrocarbonada cruza cada una de las caras de la mesotetrafenilporfirina uniéndose a esta por dos grupos fenilo opuestos. Son posibles diferentes isómeros, figura I.3.1, siendo el más interesante el isómero cross-trans (CT).

Hay dos series de compuestos los cuales difieren en el modo de fijación de la cadena al macrociclo, grupos éter (e) y amida (a), figuras 1.3.2 y 1.3.3.

Se han aislado y caracterizado monohidroxo complejos neutros de porfirinas de Fe(III), (58,59,61) pero hasta el momento se ha estudiado muy poco su química ácido-base en disolución.

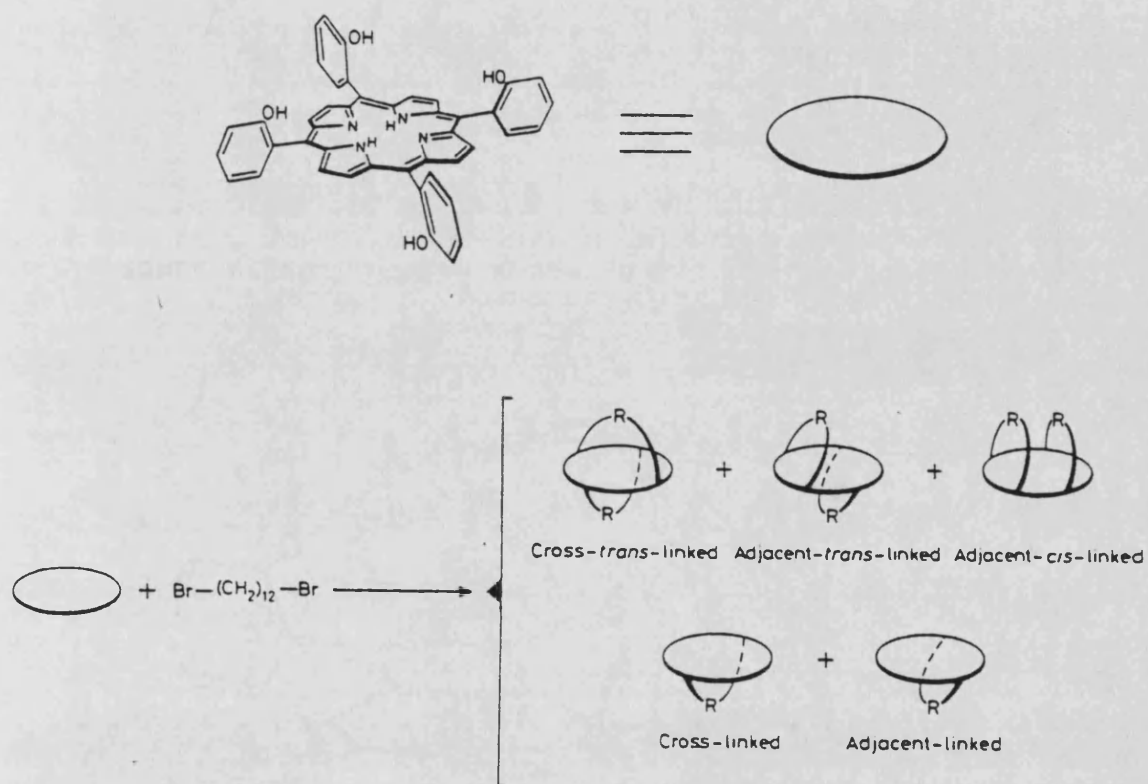


FIGURA 1.3.1. Diferentes isómeros de porfirinas basket-handle.

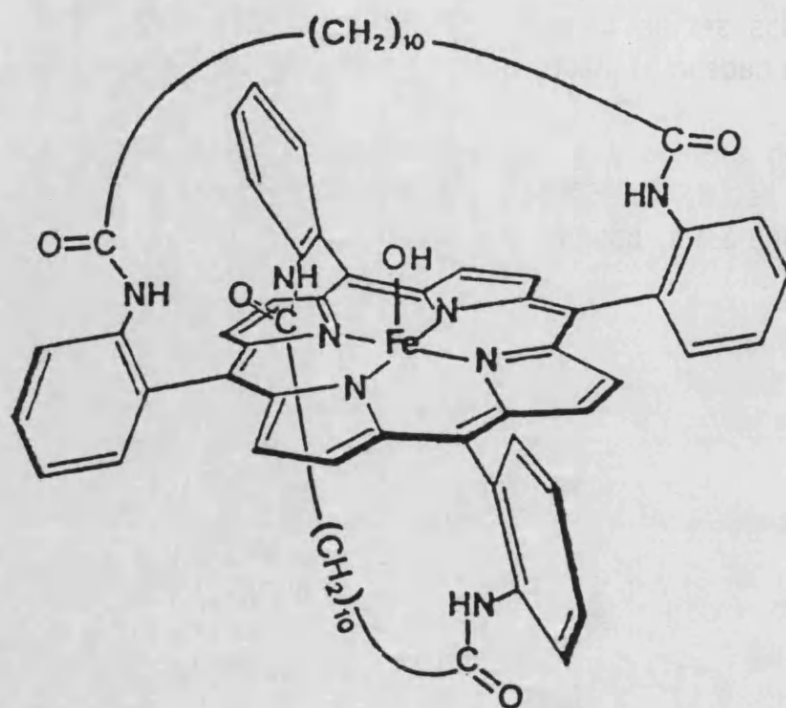


FIGURA I.3.2. Porfirina de hierro(III) basket-handle amida
 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{a-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})$.

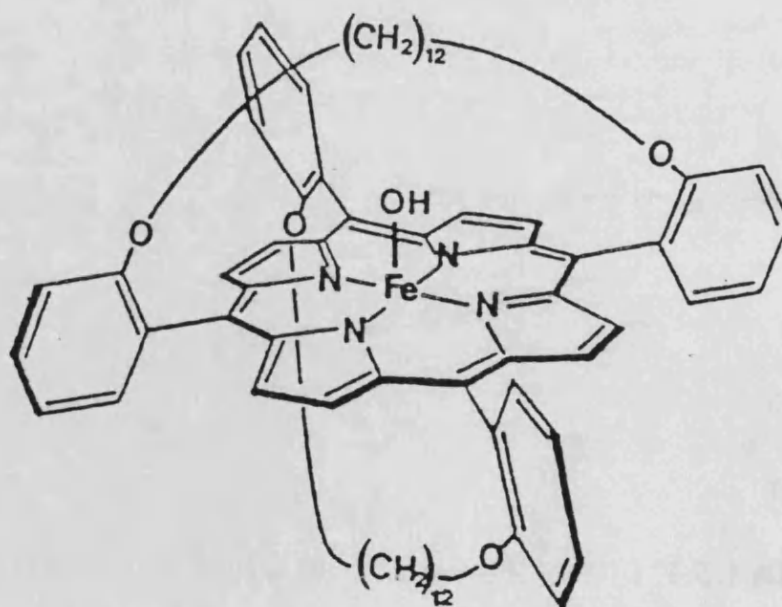


FIGURA I.3.3. Porfirina de hierro(III) basket-handle éter
 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{e-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})$.

I.4. INTERACCION DE LAS PORFIRINAS DE Fe(III) CON LIGANDOS POTENCIALMENTE BIDENTADOS.

Uno de los aspectos más interesantes de las porfirinas de hierro es su química de coordinación axial. El anión porfirinato es un ligando tetradentado plano que ocupa cuatro posiciones de coordinación del ión metálico. El complejo cuadrado plano resultante puede interactuar con diferentes ligandos que ocupan una o las dos posiciones axiales vacantes. Como ya hemos discutido anteriormente la estructura electrónica de las porfirinas de hierro es muy sensible a la naturaleza de los ligandos axiales.

Aunque se ha estudiado con cierto detalle la interacción de ligandos monodentados tales como HIm, Py, CN^- , etc. con las porfirinas de hierro, es muy poco lo que se sabe de su comportamiento frente a ligandos bidentados. Únicamente en el caso del complejo $[\text{Fe}(\text{TPP})\text{NO}_3^-]$ los estudios de difracción de Rayos X muestran que el anión NO_3^- se une al ión metálico como ligando bidentado muy asimétrico (62).

Se ha estudiado la interacción de la fenantrolina y ligandos análogos con diversas porfirinas de hierro(III) (50). En disolventes no acuosos la fenantrolina aumenta la estabilidad del complejo con imidazol pero no interacciona en absoluto con la porfirina de hierro. Sin embargo en disolución acuosa se forman complejos de estequiometría 1:1 bastante estables. El estudio de la interacción sugiere que no existe coordinación directa al metal sino a través de un ligando axial aquo.

Un ligando bidentado particularmente interesante es la pirocatequina. Aunque los complejos de hierro(III) con la pirocatequina se conocen desde hace mucho tiempo se han investigado exhaustivamente en los últimos años debido a su relevancia en los sistemas biológicos. La pirocatequina 1,2-dioxigenasa es una proteína de hierro no hemo que cataliza la oxidación de la pirocatequina por el O_2 para dar ácido cis-mucónico (63a). Esta metaloproteína contiene un ión $\text{Fe}(\text{III})$ de spin alto unido directamente a la cadena polipeptídica. Recientemente se ha sugerido que en el complejo enzima-sustrato un anión pirocatequinato, cat^{2-} , se coordina como ligando monodentado al $\text{Fe}(\text{III})$ (63b).

El anión pirocatequinato se coordina generalmente como ligando bidentado a través de los dos oxígenos fenolato, como por ejemplo en el complejo $[\text{Fe}(\text{cat})_3]^{3-}$ (64-66). Hasta el momento no se ha caracterizado ningún complejo simple en el que el anión cat^- actúe como ligando monodentado. Que y col. han aislado y caracterizado el complejo de $\text{Fe}(\text{III})$, $[\text{Fe}(\text{saloph})(\text{Hcat})]$, saloph = o-fenilen bis(saliciliden imina), en el que el ión metálico es pentacoordinado, existiendo un ligando hidrogenopirocatequinato monodentado (67).

Sin embargo el ligando tetradentado saloph²⁻ no es tan rígido como se suponía, y en disolución se distorsiona lo suficiente como para que se forme el complejo [Fe(saloph)(cat)]⁻ hexacoordinado (68).

Parece pues que la única forma de estabilizar un anión cat⁼ monodentado es impidiendo físicamente su coordinación en forma quelada. El ión metálico no debe disponer de dos posiciones de coordinación contiguas vacantes o fácilmente accesibles.

De esta forma el estudio de la interacción de las porfirinas de Fe(III) con la pirocatequina es interesante, a pesar de que el enzima no es una proteína hemo, ya que la rigidez del anión porfirinato impide su distorsión por lo que debe forzar la coordinación de la pirocatequina como ligando monodentado.

La porfirina de hierro(III), [Fe(TPPS)]³⁻, reacciona con pirocatequina en disolución acuosa para dar el complejo [Fe(TPPS)(Hcat)]⁴⁻ que contiene el ligando monodentado, Hcat⁻ (68). Desafortunadamente no es posible estudiar su desprotonación para originar un ligando cat²⁻ monodentado, debido a que la formación del μ -oxocomplejo dímero [(Fe^{III}TPPS)₂O]⁶⁻ predomina en medio básico, disociándose el complejo con pirocatequina, menos estable.

II. OBJETIVOS

Los objetivos generales del presente trabajo han sido los siguientes:

- 1) Desarrollar procedimientos de síntesis más convenientes de H_2TPPS^{4-} y $Fe^{III}TPPS^{3-}$.

Una gran parte del trabajo cuyos resultados se presentan en esta Memoria se ha dedicado al estudio de la porfirina soluble en agua H_2TPPS^{4-} y a la correspondiente metaloporfirina $Fe^{III}TPPS^{3-}$. Los procedimientos de síntesis de ambos compuestos descritos en la bibliografía no son completamente satisfactorios. Resulta tedioso y difícil obtener productos en alto grado de pureza y además en el caso de la metaloporfirina los sólidos aislados no son compuestos bien definidos sino mezclas de la porfirina de hierro monómera y el μ -oxodímero. Uno de nuestros propósitos iniciales fué el de resolver estos problemas poniendo a punto procedimientos de síntesis más adecuados.

- 2) Resolver el problema experimental de determinación de las constantes de estabilidad de las metaloporfirinas.

Hasta el momento no se ha determinado en ningún caso la constante de estabilidad de una metaloporfirina. El problema principal es la falta de conocimiento de las constantes de acidez del ligando ya que las porfirinas son ácidos extraordinariamente débiles. Nosotros hemos estudiado los equilibrios de protonación y desprotonación de H_2TPPS^{4-} utilizando como disolvente la mezcla dimetilsulfóxido-agua (80:20, v/v). El pK_w de este medio (18.42 a 25 °C y $KClO_4$ 0.1 M) permite estudiar la desprotonación de sustancias que no se desprotonan en disolución acuosa.

El conocimiento de las constantes de acidez de H_2TPPS^{4-} abre las puertas a la determinación de las constantes de estabilidad de sus complejos metálicos con la única limitación que la impuesta por la velocidad a la que se alcanza el equilibrio de metalación que depende en gran medida de la naturaleza del ión metálico. Nosotros hemos estudiado la formación de $MgTPPS^{4-}$, $ZnTPPS^{4-}$ y $CuTPPS^{4-}$ determinando por vez primera sus constantes de estabilidad.

- 3) Caracterizar la estructura electrónica y molecular de la metaloporfirina $Fe^{III}TPPS^{3-}$.

Como hemos indicado en la Introducción, esta porfirina de hierro(III) apenas está caracterizada estructuralmente. Nuestro propósito inicial fué aislar algunos compuestos que contengan este anión complejo y determinar su estructura cristalina.

Desafortunadamente aunque hemos obtenido cristales en algún caso, éstos no han resultado adecuados para el estudio de difracción. No obstante hemos estudiado las propiedades magnéticas y el espectro de rse de estos compuestos, poniendo de manifiesto que su estructura electrónica no es tan simple como podría imaginarse.

4) Estudiar los equilibrios ácido-base de las porfirinas de hierro(III) basket-handle.

La mayor parte de las porfirinas de Fe(III) se hidrolizan con la formación exclusiva de un μ -oxocomplejo dímero. El impedimento estérico producido por las cadenas hidrocarbonadas que cruzan ambas caras del ligando en las porfirinas de Fe(III) basket-handle inhibe la dimerización habiéndose aislado en forma de hidroxocomplejos que se han caracterizado por RSE, RMN e IR.

Nuestro propósito fué estudiar los equilibrios de protonación-desprotonación de dos de estas metaloporfirinas $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{a-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})$ y $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{e-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})$. Como resultado de este estudio hemos puesto de manifiesto que además de monohidroxo complejos se forman además en ciertas condiciones dihidroxo complejos previamente desconocidos.

5) Estudiar la interacción de porfirinas de hierro basket-handle con la pirocatequina.

El objetivo es estudiar la formación y el comportamiento de un complejo de Fe(III) con un ligando cat^- monodentado. A diferencia de lo que sucede con $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS}^{3-}$ y otras porfirinas de hierro(III) simples, las de tipo basket-handle no forman μ -oxodímeros en medio básico por lo que la formación del pirocatequinato complejo puede estar más favorecida.

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1. REACTIVOS Y DISOLVENTES.

III.1.1. REACTIVOS GENERALES.

Los productos para la síntesis de porfirinas y metaloporfirinas fueron pirrol y benzaldehído Merck para síntesis que se destilaban antes de ser utilizados, ácido propiónico para síntesis, 2,3-dicloro-5,6-diciano-p-benzoquinona (DDQ) para síntesis, alúmina para cromatografía neutra con 0.6% de agua, clorhidrato de 1,10-fenantrolina para análisis, sulfato ferroso para análisis, óxido de magnesio para análisis, cloruro sódico para análisis y cloruro potásico para análisis, todos ellos de la casa Merck; cloruro de amonio para análisis y resina catiónica LEWATIT S100 Panreac.

Los disolventes utilizados en la síntesis fueron cloroformo, diclorometano, dimetilformamida, benceno y éter dietílico, todos Scharlau Ferosa purísimo; metanol y etanol Panreac purísimo.

Otros reactivos utilizados fueron ácido sulfúrico 96% y ácido clorhídrico 35% para análisis, hidróxido sódico 97%, ácido perclórico 60%, cloruro de bario dihidrato, bicarbonato de sodio, ácido ascórbico y zinc granalla purísimo, todos ellos de la casa Panreac; 1,10-fenantrolina para análisis, cloruro de cromo (III) purísimo y silica-gel para cromatografía de la casa Merck.

En los estudios en disolución se han utilizado como electrolitos de fondo nitrato de potasio y perclorato de potasio, ambos Merck para análisis.

Para los estudios de metalación hemos utilizado $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ Merck para análisis, los cuales se mantienen en frigorífico.

En los estudios en dimetilsulfóxido se han utilizado hidróxido de tetrabutilamonio en solución acuosa al 40% de la casa BDH, hidróxido de tetraetilamonio en solución 0.1 M en 2-propanol/metanol Merck, hidróxido de tetraetilamonio en solución acuosa al 20% Merck para síntesis y nitrato de tetrabutilamonio obtenido por evaporación a sequedad bajo presión reducida de una disolución de HTBA neutralizada con ácido nítrico.

El ligando estudiado, pirocatequina, era Merck para síntesis y se purificaba por sublimación entre 60-70 °C poco antes de proceder a su uso.

Acidos valorantes.

Se han utilizado ácido perclórico 60% Scharlau Ferosa para análisis del cual se prepara una disolución acuosa 2 M, y se valora con el patrón primario tris(hidroximetil)-amino-metano Merck para análisis por el método de Gran (69).

Acido paratoluensulfónico monohidrato Merck para análisis que por su carácter higroscópico, lo guardamos en un desecador de cloruro cálcico. En estas condiciones se mantiene como monohidrato tal como hemos comprobado potenciométricamente.

Bases valorantes.

Hemos utilizado KOH Merck para análisis en disolución 1 M exenta de carbonatos, valorada potenciométricamente con hidrogenoftalato de potasio Merck para análisis por el método de Gran; y NaOH ~0.1 M exenta de carbonatos preparada en atmósfera inerte a partir de una disolución concentrada al 50% en donde precipitan los carbonatos presentes y valorándose de la misma forma que el hidróxido potásico.

III.1.2. DIMETILSULFOXIDO (DMSO).

Propiedades como disolvente.

El DMSO es un líquido transparente, incoloro e inodoro. Es muy higroscópico, pues a 20°C y 1 atmósfera de presión, bajo una humedad relativa de 65%-70%, puede absorber su propio peso de agua (70).

Su baja toxicidad, amplio intervalo de temperatura en estado líquido (18.5-189 °C), así como su pequeña presión de vapor y fácil manejo, hacen de este disolvente un medio adecuado para el estudio de muchas reacciones químicas.

En DMSO la mayoría de las sales inorgánicas se encuentran completamente dissociadas a concentraciones inferiores a 10^{-2} M, como se ha demostrado a través de medidas conductimétricas.

El elevado número dador del DMSO, junto con sus propiedades estéricas favorables, da lugar a que reaccione prácticamente con todos los cationes inorgánicos para dar especies solvatadas.

Es muy utilizado en espectroscopía ya que es transparente en la zona del visible e infrarrojo cercano, región comprendida entre los 350 y los 2200 nm. También es muy utilizado en espectroscopía de RMN y EPR.

El dimetilsulfóxido incrementa la basicidad de soluciones acuosas o alcohólicas de bases fuertes. Soluciones de bases en mezclas de dimetilsulfóxido-agua o dimetilsulfóxido-alcohol han sido muy utilizadas como disolvente en estudios espectrofotométricos de desprotonación de muchos ácidos débiles (24,71).

Método de purificación.

Los métodos de purificación del DMSO dependen de su uso posterior y de la naturaleza y concentración de las impurezas contaminantes. En la bibliografía consultada (72), se citan cuatro métodos: destilación, adsorción, extracción y cristalización fraccionada.

Para uso de laboratorio, se recomienda la purificación destilando a presiones reducidas de 2 a 5 milímetros de mercurio, evitando así reacciones de descomposición. Si además se requiere un bajo contenido en agua, debe combinarse la destilación con la adsorción sobre alúmina activada o tamices moleculares.

El DMSO utilizado por nosotros es Panreac químicamente puro y el método de purificación seguido es el de destilación a vacío, tal como describen H.L. Schlafer y W. Schaffernicht (73).

Se destila a 5 torr, calentando de modo regular a una temperatura de 60°C. Antes de comenzar la calefacción, conviene someter a vacío la disolución a destilar durante una hora con el fin de eliminar las impurezas orgánicas más volátiles. Cuando comienza la destilación, desechamos la primera fracción, ya que en él van incluidas las especies más volátiles, como agua e hidrocarburos.

El líquido así purificado se guarda en botellas de vidrio perfectamente tapadas.

Para los estudios realizados en medio básico, se ha de eliminar todo el CO₂ presente en el DMSO utilizado. Para ello se somete al proceso adicional de vacío a una presión de 20 mmHg hasta la desaparición del burbujeo de los gases absorbidos por el DMSO, incluido el CO₂. Seguidamente, se introduce en el recipiente donde está el DMSO Ar o N₂ para evitar que absorba el aire que se ha eliminado.

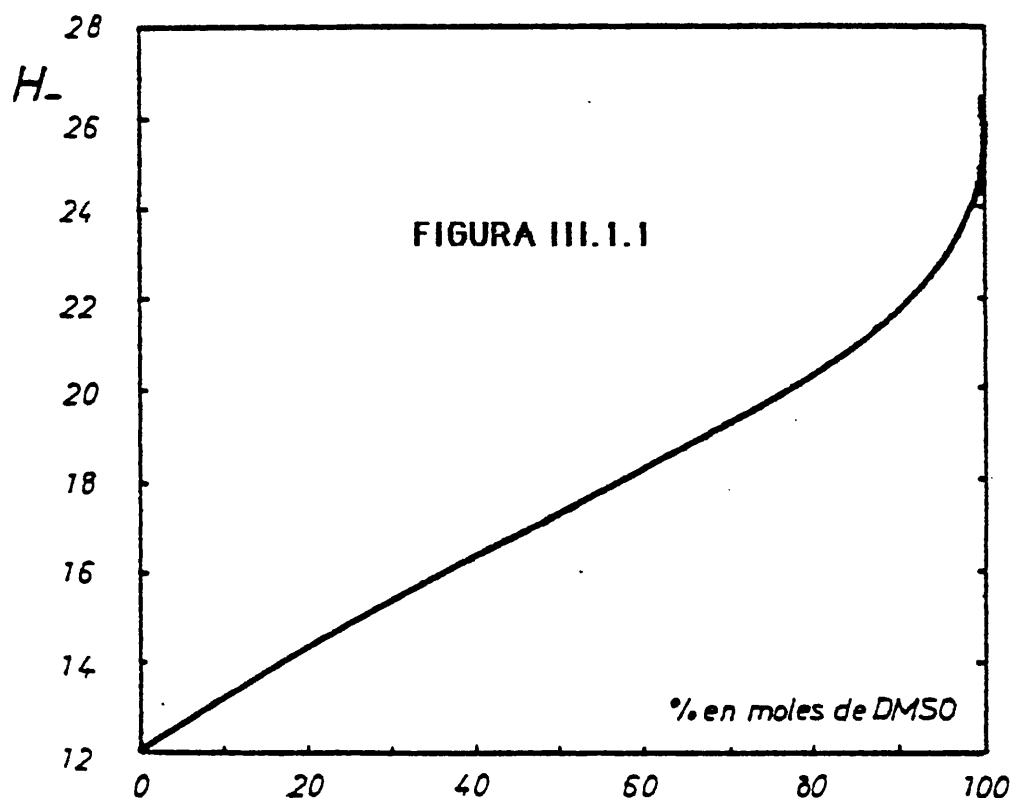
La mezcla DMSO-H₂O (80:20 v/v) como disolvente.

Anteriormente se han señalado una serie de propiedades características del DMSO, que hacen de este disolvente un medio adecuado para el estudio de muchas reacciones químicas. Desafortunadamente, el DMSO anhidro presenta ciertos inconvenientes de manejo que restringen su empleo en el campo de las valoraciones ácido-base.

Así, el DMSO anhidro es altamente higroscópico y este hecho, junto con el drástico cambio de basicidad del DMSO por la presencia de pequeñas cantidades de agua, puede dar lugar a importantes errores en las medidas ácido-base realizadas en este medio.



En este sentido Stewart (74,75) ha estudiado la variación de la acidez de una disolución 0.011 M de hidróxido de tetrametilamonio (HTMA) en DMSO en función de su contenido en agua. En la figura III.1.1 se han representado los valores de acidez, H_- (la variación de H_- tiene el mismo significado físico que la variación de pH) frente al porcentaje molar de DMSO en la disolución 0.011 M de HTMA. Se observa una linealidad hasta un 85% de moles de DMSO, a partir de este punto la basicidad del medio empieza a aumentar bruscamente.



Debido a esto, se requiere un control muy riguroso del contenido en agua del DMSO, así como de la humedad ambiental del laboratorio, requiriéndose atmósferas secas para el cálculo de constantes de acidez en este medio.

Por el contrario, la mezcla DMSO-H₂O (80:20 v/v) es muy poco higroscópica (76) y además pequeñas cantidades de agua no afectan apreciablemente a la basicidad del medio y por tanto a su constante de autoprotólisis (figura III.1.1). La mezcla DMSO-H₂O (80:20 v/v) es equimolar.

La mezcla DMSO-H₂O también es un excelente solvatante (76) y permite el uso de reactivos tales como NaOH y KOH, que en DMSO anhidro son muy poco solubles; así la solubilidad de NaOH en DMSO anhidro es menor de 10⁻³ M (77).

La solubilidad de sales metálicas, tales como nitratos y percloratos de metales de transición cuya solubilidad en DMSO anhidro raramente excede de 10^{-2} M, aumenta considerablemente en esta mezcla disolvente.

Las propiedades ácido-base de la mezcla DMSO-H₂O (80:20 v/v) son muy diferentes a las del agua y aunque la presencia de ésta limita el campo de acidez de este medio, $pK_w = 18.42$, 25°C y $KClO_4$ 0.1 M y $pK_{DMSO} \approx 33$, son varios los investigadores que también han elegido esta mezcla para las valoraciones de ácidos débiles.

III.1.3. SINTESIS DE MESO-TETRAFENILPORFIRINA (H₂TPP).

Para la síntesis de H₂TPP, hemos seguido el método publicado por A. D. Adler y col. en 1968 (5).

Se añaden 5.6 ml de pirrol recientemente destilado (0.8 moles) y 8 ml de benzaldehído (0.8 moles) sobre 300 ml de ácido propiónico a temperatura de ebullición. Se mantiene a reflujo durante 30 minutos y se deja enfriar a la temperatura ambiente durante la noche produciéndose la cristalización de la porfirina. Se filtra la disolución y el sólido se lava con metanol y luego con agua caliente. Los cristales púrpura que se obtienen se secan al aire y luego al vacío para eliminar el ácido propiónico retenido. Hemos obtenido rendimientos del 23% iguales a los publicados.

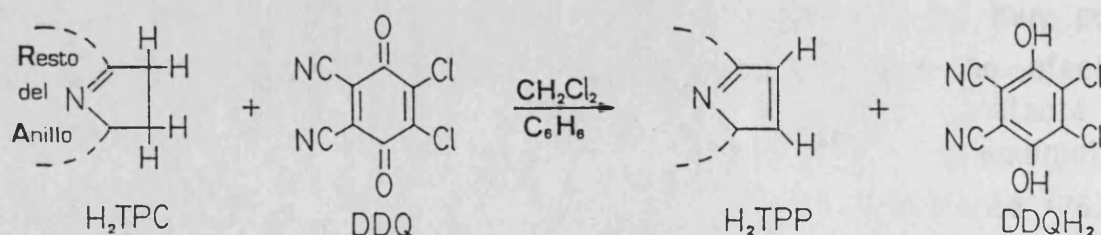
El producto obtenido no es puro y contiene alrededor de un 3% de tetrafenilclorina (H₂TPC). La clorina se diferencia de la porfirina en que uno de los dobles enlaces pirrólicos se ha hidrogenado.

Para la purificación de la mezcla de H₂TPP y H₂TPC seguimos el método publicado por C. B. Barnett y col. en 1973 (78).

Se disuelve 1 g del producto obtenido en 250 ml de diclorometano a reflujo y entonces se trata con una disolución de 2,3-dicloro-5,6-dicianobenzoquinona (DDQ) (250 mg) en benceno (15 ml). Después de mantenerlo a reflujo durante 30 minutos, se evapora a sequedad. El sólido resultante se disuelve en cloroformo caliente y se cromatografía sobre 200 g de alúmina neutra de grado de actividad III (6% de agua).

En el proceso de purificación se da una reacción de deshidrogenación de H₂TPC con DDQ para dar H₂TPP, esquema III.1.1 (79). La DDQ de color amarillo, una vez reducida es de color verde (DDQH₂) y queda retenida en la alúmina.

ESQUEMA III.1.1



La disolución de H_2TPP eluida se evapora hasta que queden unos 100 ml y entonces se añade el mismo volumen de metanol, continuando la evaporación hasta separar todo el cloroformo; a continuación, se recoge la H_2TPP en estado puro por filtración, se lava con metanol y se deja secar al aire. Hemos obtenido rendimientos similares a los publicados (alrededor del 90%).

La H_2TPP se obtiene en forma de cristales de color púrpura, insolubles en agua y solubles en disolventes orgánicos como benceno, cloroformo, etc. Hemos registrado el espectro de absorción en la región visible de H_2TPP en benceno y coincide con el descrito en la bibliografía (78).

III.1.4. SINTESIS DE LA METALOPORFIRINA $MgTPPS$.

Para la síntesis de $MgTPPS$, hemos seguido el método publicado por O. Herrmann y col. en 1978 (44).

A una suspensión de 2.5 g de óxido de magnesio en 800 ml de agua destilada exenta de CO_2 a temperatura de ebullición, se añaden 0.5 g de Na_4TPPS , obtenido tal como se describe en el apartado IV.1.1. El matraz de reacción se protege de la luz manteniéndose a reflujo y con agitación durante 24 horas.

Al cabo de este tiempo se comprueba que la metalación es completa registrando el espectro de absorción en el visible de una muestra, a la que se le ha añadido una disolución de bicarbonato de sodio para diluirla sin que se desmetale nada, y comprobando la desaparición de las cuatro bandas de absorción de la porfirina a 515, 553, 579 y 634 nm; y la aparición de las dos bandas de la metaloporfirina de magnesio a 569 y 614 nm.

Se concentra la disolución hasta unos 100 ml y se deja enfriar en baño de hielo para disminuir la solubilidad del óxido de magnesio. Se filtra la disolución con placas de N°3 y N°5 separando así el exceso de óxido de magnesio que presenta un color verde oscuro por la metaloporfirina adsorbida. Para eliminar la mayor cantidad posible del óxido de magnesio que queda disuelto, se vuelve a concentrar hasta 60 ml y enfriar en baño de hielo la disolución filtrada, realizando después una ultrafiltración con un filtro Minisart NML de 0.2 μm .

La disolución obtenida se evapora por destilación a presión reducida hasta sequedad y el sólido obtenido se seca en la estufa a 80°C durante 24 horas y se guarda en un desecador de $CaCl_2$, ya que es higroscópico. El rendimiento obtenido es del 75 %.

Los análisis de Na, Mg y térmico del sólido aislado confirman que se trata de la sal sódica de la metaloporfirina de magnesio con seis moléculas de agua, $\text{Na}_4\text{MgTPPS} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. En la tabla III.1.1 se indican los resultados experimentales junto a los valores calculados.

El producto obtenido es un sólido de coloración violeta-púrpura muy soluble en agua.

Tabla III.1.1

	% Na	% Mg	% H_2O
Obtenido	8.11	2.04	9.21
Calculado	7.97	2.11	9.37

Las disoluciones acuosas de la metaloporfirina MgTPPS no son estables y se desmetalan. En la oscuridad el proceso es lento observándose el cambio en las bandas de absorción de la metaloporfirina a la porfirina, ver figura III.1.2. La luz cataliza este proceso desmetalándose mucho más rápidamente.

En la mezcla DMSO- H_2O (80:20) no se observa desmetalación alguna, tanto en la oscuridad como a la luz.

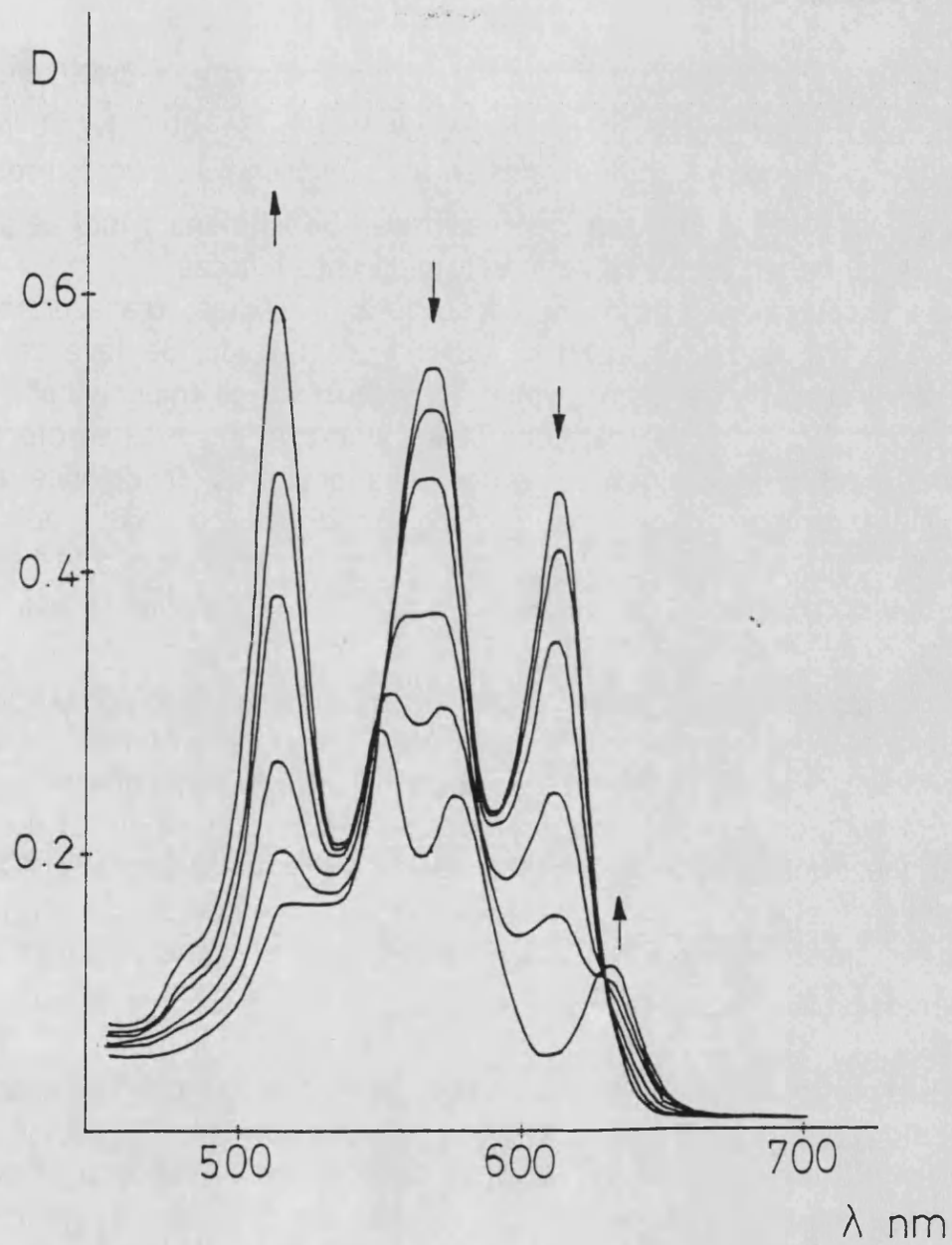


FIGURA III.1.2. Espectros en la región visible de la desmetalación de una disolución acuosa 4.35×10^{-5} M de MgTPPS.

III.1.5. METALOPORFIRINAS $\text{Fe}^{\text{III}}\text{BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT}$.

Los isómeros cross-trans (CT) de las metaloporfirinas éter y amida basket-handle porfirina hierro(III) han sido sintetizadas por M. Momenteau y colaboradores (60b,60d).

El isómero CT de la porfirina eter basket-handle, e-BHP(C₁₂)₂CT, se obtiene como se muestra en el esquema III.1.2. Se disuelve 1 mol de o-metoxibenzaldehído y 0.25 moles de Zn(Ac)₂·2H₂O en 6 l de ácido propiónico calentando a 100 °C y agitando vigorosamente. Se adiciona 1 mol de pirrol y la mezcla resultante se mantiene a reflujo durante 4 horas.

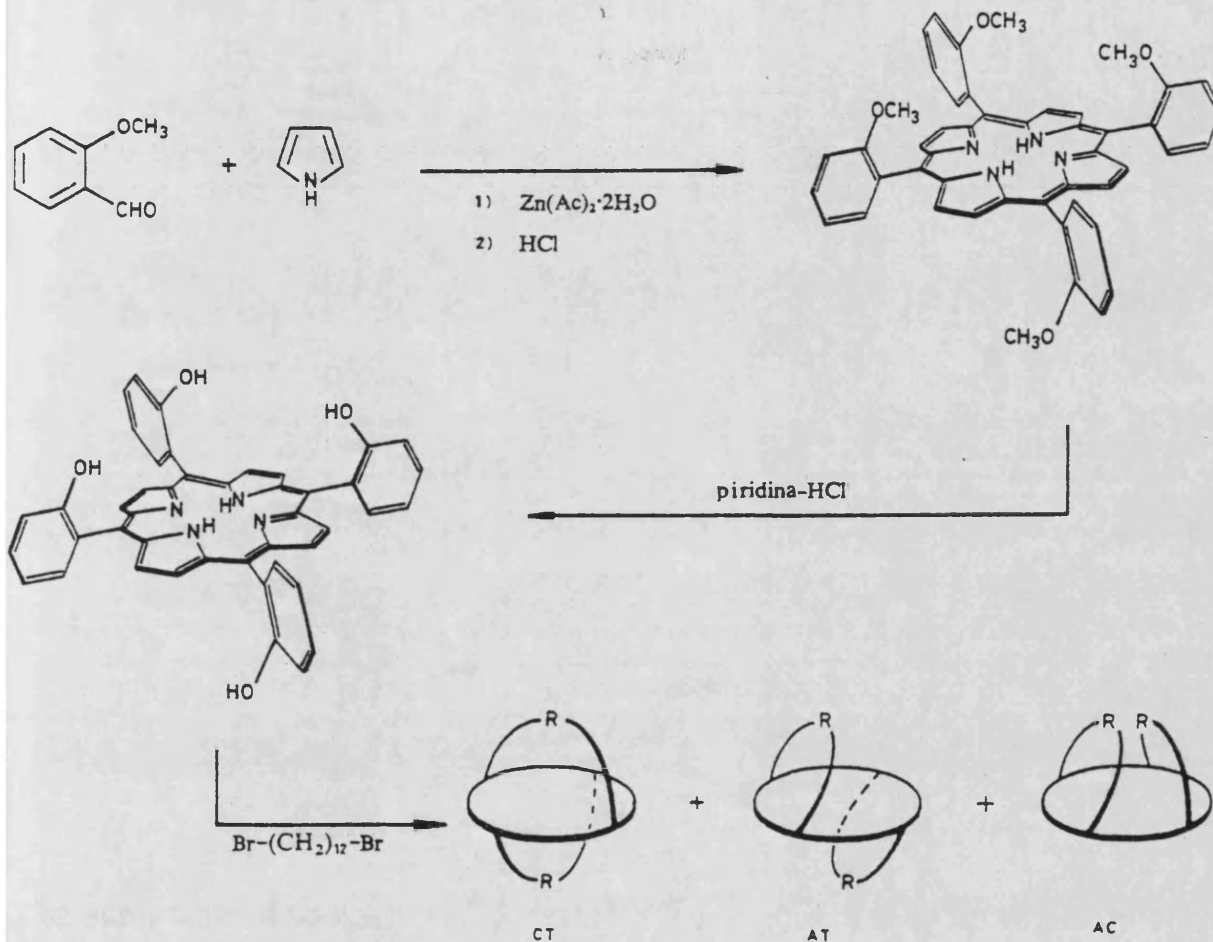
La disolución se deja en reposo durante 3 días, transcurridos los cuales se filtra la metaloporfirina que ha precipitado. Se lava con ácido propiónico y etanol y se seca al aire. El producto algo impurificado con la correspondiente clorina se trata con DDQ. La mezcla disuelta en cloroformo se cromatografía sobre gel de sílice. Las primeras fracciones eluidas contienen el compuesto de cinc deseado. Se diluye con 1.8 l del mismo disolvente y se lava sucesivamente con HCl concentrado, agua y disolución acuosa de bicarbonato sódico. Se seca con Na₂SO₄ y se evapora la disolución a sequedad.

Se obtiene tetra(o-metoxifenil)porfirina como un sólido púrpura por recristalización en diclorometano-metanol (1:1 v/v), (Rendimiento 10%).

A continuación 10 mmoles de tetra(o-metoxifenil)porfirina en 150 g de hidrocloreuro de piridina se mantienen a reflujo (220-225 °C) durante 2 horas. La mezcla se vierte en 2 l de agua y la porfirina se extrae con acetato de etilo. La disolución orgánica se lava dos veces con ácido clorhídrico (0.1 M) y agua, secándose con Na₂SO₄. Se obtiene el compuesto cristalino tetra(o-hidroxifenil)porfirina por evaporación lenta de una disolución en diclorometano-metanol (4:1, v/v), (Rendimiento 93 %).

La porfirina eter basket-handle se obtiene haciendo reaccionar tetra(o-hidroxifenil)porfirina con dibromododecano. Una disolución de 12 mmoles de dibromododecano en 50 ml de dimetilformamida seco se adiciona con precaución durante 4 horas a una mezcla de 3 mmoles de tetra(o-hidroxifenil)porfirina y un exceso de carbonato potásico anhidro (35 mmol) en 100 ml del mismo disolvente a 100 °C. Se burbujea nitrógeno a través de la disolución durante la reacción. Después de completar la adición, se continúa agitando durante 4 horas a la misma temperatura.

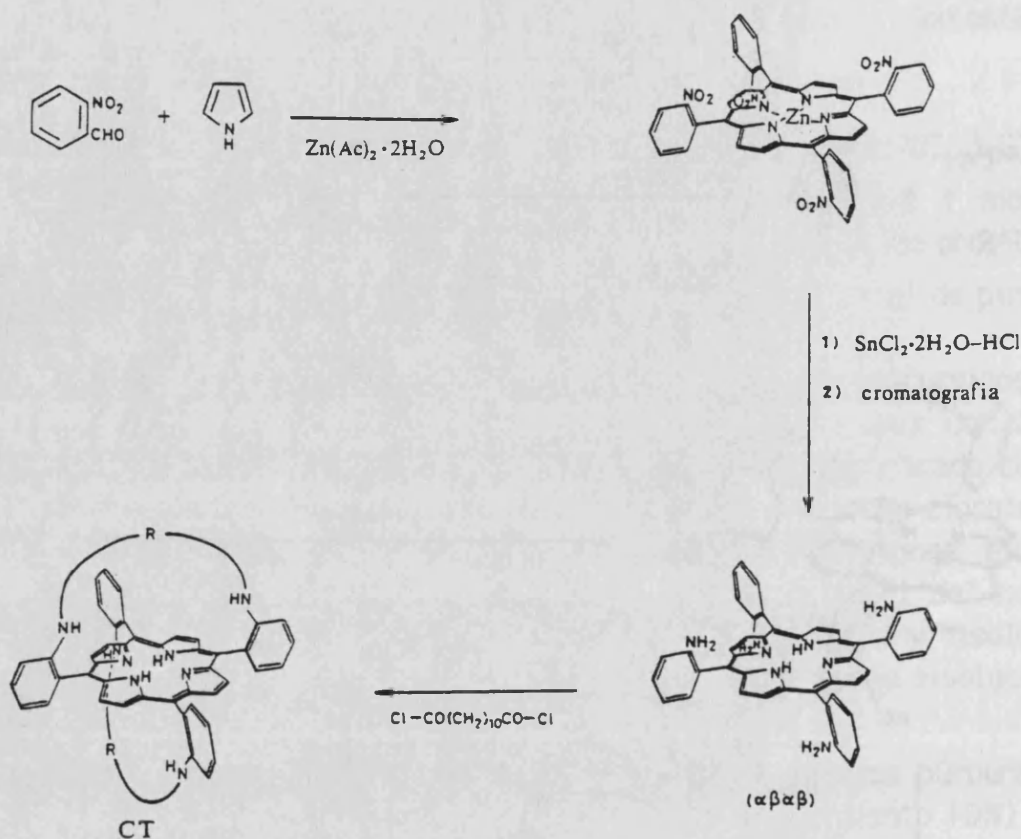
La disolución se enfría a temperatura ambiente y se filtra, evaporándose a sequedad bajo presión reducida. El residuo se trata con cloroformo y la capa orgánica se lava tres veces con agua, se seca con Na₂SO₄ y después se evapora a sequedad.

ESQUEMA III.1.2

El residuo se disuelve en tolueno y se cromatografía sobre gel de sílice obteniéndose una mezcla de los tres isómeros de la porfirina (CT, AT y AC), que se separan mediante una cromatografía líquida sobre gel de sílice con tolueno-ciclohexano.

Al eluir se separan tres bandas, lo que permite aislar cada uno de los productos. La primera banda corresponde al compuesto menos polar y se identifica por espectroscopía de R.M.N. como el isómero cross-trans. Finalmente la porfirina e-BHP(C₁₂)₂CT se cristaliza en cloroformo-metanol dando cristales color púrpura.

El isómero CT de la porfirina amida basket-handle, a-BHP(C₁₂)₂CT, se obtiene como se muestra en el esquema III.1.3. Se disuelve 1 mol de o-nitrobenzaldehído y 0.25 moles de $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 3 l de ácido acético poniéndose todo a reflujo.

ESQUEMA III.1.3

Se adiciona 1 mol de pirrol resultando una disolución oscura que se mantiene a reflujo durante 20 minutos. Posteriormente se adicionan 400 ml de cloroformo a la disolución y la mezcla se enfría rápidamente a 35 °C.

El producto cristalino se filtra y lava con cloroformo y metanol hasta que los disolventes de lavado son incoloros, secándose al aire. El producto obtenido está algo impurificado con la correspondiente clorina y se trata con DDQ. Se obtiene tetra(*o*-nitrofenil)porfirina de cinc como un sólido púrpura, (Rendimiento 11%).

A continuación se disuelven 20 mmoles de tetra(*o*-nitrofenil)porfirina de cinc en 800 ml de ácido clorhídrico a temperatura ambiente a los que se adiciona un exceso de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (65 g). La mezcla verde resultante se calienta a 65-70 °C durante 25 minutos y se neutraliza con 1 l de amoníaco acuoso al 20% hasta la formación de una suspensión marrón-rojiza. Se adiciona 1.4 l de cloroformo a la suspensión caliente y la mezcla se agita durante 1 hora.

La capa de cloroformo se separa y la capa acuosa se extrae tres veces con cloroformo.

El extracto orgánico se filtra y concentra a 1 l, lavándose con amoníaco acuoso diluido y agua; y secándose con Na_2SO_4 . Se adicionan 375 ml de etanol y 250 ml de hexano. La disolución resultante se evapora lentamente hasta 500 ml dando una mezcla de cuatro isómeros ($\alpha\alpha\alpha\alpha$, $\alpha\alpha\alpha\beta$, $\alpha\beta\alpha\beta$, $\alpha\alpha\beta\beta$) de tetra(o-aminofenil)porfirina, (Rendimiento 67 %).

El isómero $\alpha\beta\alpha\beta$ deseado se separa por cromatografía sobre gel de sílice con éter(5 %)-diclorometano.

La porfirina amida basket-handle se obtiene haciendo reaccionar tetra(o-aminofenil)porfirina (isómero $\alpha\beta\alpha\beta$) con el cloruro de diácido correspondiente.

Una suspensión de 1.5 mmoles de ácido decano-1,10-dicarboxílico en 10 ml de tolueno se tratan con 4 ml de cloruro de oxalilo. La mezcla se calienta a 50-60 °C durante la noche. El disolvente y el exceso de reactivo se eliminan por evaporación, y el residuo se disuelve en tolueno seco. El disolvente se elimina de nuevo por evaporación y el residuo de cloruro de diácido se trata con 80 ml de THF.

Esta disolución se adiciona con precaución durante 2 horas a una mezcla de 1.5 mmoles de tetra(o-aminofenil)porfirina (isómero $\alpha\beta\alpha\beta$) y 3 mmoles de trietilamina en 250 ml del mismo disolvente a temperatura ambiente. Se burbujea nitrógeno a través de la disolución durante la reacción. Después de completar la adición, se continúa agitando durante 2 horas.

El disolvente se elimina en un rotavapor y el residuo se disuelve en cloroformo. La disolución se lava tres veces con agua, se seca con Na_2SO_4 y se concentra. Se realiza una cromatografía sobre gel de sílice y la elución con cloroformo-éter (1:1 v/v) da el isómero cross-trans, α -BHP(C_{12})₂CT, que se identifica por espectroscopía de R.M.N.

La inserción anaerobia de hierro en estas porfirinas se realiza con cloruro de hierro(II) anhidro en dimetilformamida bajo reflujo en presencia de 2,6-dimetilpiridina. Posteriormente se cromatografía sobre gel de sílice con cloroformo-metanol (10:1 v/v). La cristalización en diclorometano-metanol conteniendo HCl seco permite obtener cristales de los cloro complejos de hierro (III), $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})\text{-Cl}$.

Una disolución de las metaloporfirinas anteriores en tolueno se agita vigorosamente con una disolución acuosa saturada de carbonato potásico durante 12 horas. La disolución orgánica se separa de la mezcla y se seca con K_2CO_3 . La posterior evaporación de la disolución y precipitación en mezclas tolueno-hexano da los hidroxocomplejos de hierro(III), $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})\text{-OH}$, los cuales se caracterizan por RSE, espectroscopía IR y voltametría cíclica (59).

Las metaloporfirinas éter y amida basket-handle porfirina hidroxohierro(III) son insolubles en agua y algo solubles en DMSO-H₂O (80:20). El derivado amida es soluble en DMSO y el derivado éter solamente es soluble en DMSO en medio ácido.

III.2. ANALISIS.

III.2.1. ANALISIS ELEMENTAL.

El contenido en C, H y N de las porfirinas y metaloporfirinas aisladas se ha determinado con un analizador elemental Carlo Erba Modelo MO6 1106 del Servicio de Microanálisis del Dep. Química Orgánica Biológica. CSIC.

Los análisis realizados sobre dos muestras como mínimo daban desviaciones inferiores al 1 %.

III.2.2. ANALISIS DE SODIO Y MAGNESIO.

El contenido en sodio y magnesio ha sido analizado mediante un espectrofotómetro de absorción atómica Shimadzu AA-670/G V-5.

Hemos utilizado el método de adición estándar o del agregado patrón (80), sin destrucción de la materia orgánica. De esta forma se evitan las interferencias del anillo porfirina en el análisis.

Sodio.

Como patrón primario se utiliza cloruro sódico Merck para análisis mantenido durante 2 horas en la estufa a 120 °C y luego en un desecador de cloruro cálcico.

Se preparan varias disoluciones de la muestra problema, de forma que el contenido en Na^+ sea del orden de 0.2 ppm. A cada una de estas disoluciones se les incrementa la concentración en Na^+ (de 0 a 0.8 ppm) a partir de la disolución patrón.

La abscisa en el origen de la recta que se obtiene al representar los valores de absorción de las disoluciones frente a las ppm del Na^+ adicionado, nos permite calcular la concentración de Na^+ en la muestra.

Magnesio.

Como patrón primario se utiliza cloruro de magnesio Merck para análisis mantenido durante 2 horas en la estufa a 120 °C y luego en un desecador de cloruro cálcico.

Se preparan varias disoluciones de la muestra problema, de forma que el contenido en Mg^{2+} sea del orden de 0.1 ppm. A cada una de estas disoluciones se les incrementa la concentración en Mg^{2+} (de 0 a 0.4 ppm) a partir de la disolución patrón, y se les adiciona la cantidad suficiente de ácido clorhídrico para desmetalizar la metaloporfirina y tener el Mg^{2+} de la muestra problema libre (3×10^{-5} M de HCl en las disoluciones de muestra problema).

La concentración de Mg^{2+} en la muestra se calcula igual que para el Na^+ .

III.2.3. ANALISIS TERMICO.

Se ha realizado el análisis térmico del proceso de deshidratación de algunos de los productos aislados. Para ello utilizamos una termobalanza Setaram B-70, con registro simultáneo de TG, DTG y ATD.

Las experiencias se realizan en atmósfera dinámica de nitrógeno, manteniendo el caudal constante.

A partir de las pérdidas de peso de la muestra registradas en el termograma, es posible determinar el número de moléculas de agua de hidratación que contienen los compuestos estudiados.

III.3. INSTRUMENTOS Y DISPOSITIVO EXPERIMENTAL.

III.3.1. ESPECTROFOTOMETRIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE.

Debido a que las porfirinas y metaloporfirinas poseen espectros de absorción en el visible muy intensos y característicos, un gran número de los estudios sobre estos compuestos utilizan técnicas espectrofotométricas. Nosotros hemos utilizado también esta técnica en todos los estudios en disolución descritos en esta memoria.

Los espectros ópticos en la región visible y Soret se han registrado con un espectrofotómetro Pye Unicam SP8-100, tanto para el registro gráfico de los espectros como para las medidas puntuales a las longitudes de onda adecuadas. Las cubetas de cuarzo utilizadas son de 0.1, 1 y 2 cm de espesor y han sido previamente contrastadas.

Para la realización de las distintas experiencias se prepara una serie de disoluciones en matraces aforados de 25 ó 10 ml. En todos los casos se mantiene constante la temperatura (25.0 ± 0.1) °C y la fuerza iónica del medio 0.1 M en los distintos medios y con distintos electrolitos de fondo.

Dado que las disoluciones de porfirinas y metaloporfirinas son sensibles a la luz, se ha tenido la precaución de mantenerlas en todo momento en la oscuridad.

La mayor parte de las medidas se han efectuado en disoluciones DMSO-H₂O (80:20 v/v), sin embargo no siempre ha sido posible preparar las disoluciones directamente. Debido a las distintas características de solubilidad de los compuestos en estudio hemos partido de disoluciones acuosas o en DMSO.

En estos casos se ha de preparar la mezcla DMSO-H₂O (80:20) en el mismo matraz aforado por lo que se ha de mantener en un baño de agua fría mientras se realiza la mezcla, para evitar que se caliente en exceso el aforado y varíe su volumen. Esto es debido a que el proceso de dilución del agua en DMSO o del DMSO en agua es muy exotérmico, liberándose calor.

Por otra parte la mezcla DMSO-H₂O (80:20 v/v) presenta una contracción de volumen de aproximadamente un 2% a 25 °C, y que varía ligeramente con la temperatura. Por tanto, para los casos mencionados anteriormente, después de tener la mezcla en el aforado, se tiene durante varias horas en el laboratorio a 25 °C y luego se afora con una pequeña cantidad de la mezcla DMSO-H₂O a 25 °C también.

III.3.2. ESPECTROFOTOMETRIA DE FLUJO-POTENCIOMETRIA.

Para los estudios espectrofotométricos que requieren además una medida exacta y fiable de la concentración de iones hidrógeno hemos utilizado el sistema de flujo descrito en la figura III.3.1.

Las medidas de potencial en DMSO-H₂O (80:20) se realizan con un pH-mV-metro Radiometer PHM 84 (± 0.1 mV) y un electrodo combinado Ingold 9811. El electrodo, recientemente regenerado, se mantiene en DMSO-H₂O durante 30 minutos antes de su uso. La ecuación de Nernst, $E = E''_A + 0.0591 \log [H^+]$ se cumple estrictamente en este medio y los valores de E''_A además del pK_w del disolvente se determinan antes de cada experiencia utilizando el método de Gran (69) tal como se describe en el apartado III.4.2.

Las experiencias se realizan en un vaso de reacción Ingold de 70 ml de capacidad con varias bocas, figura III.3.2, donde se acoplan todos los accesorios. La disolución se homogeneiza constantemente mediante un agitador magnético sobre el que se monta el dispositivo experimental.

Las valoraciones se llevan a cabo en atmósfera de nitrógeno exento de oxígeno, CO₂ y presaturado con el disolvente, para lo cual se burbujea el gas a través de disoluciones de Cr(II), NaOH al 50% y finalmente en DMSO-H₂O (80:20).

El valorante se añade a la disolución mediante una autobureta Crison 738 (± 0.001 ml). La disolución en el vaso de reacción se bombea por un circuito cerrado de tubo teflon a través de la cubeta espectrofotométrica de flujo mediante una bomba peristáltica LKB Bromma Microperpex 2132.

El conjunto se termostata a $(25.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ con un termostato Tamson Holland PMT. La fuerza iónica del medio se mantiene constante en todas las experiencias (0.1 M en KNO₃).

El espectro de absorción en la región visible se registra con un espectrofotómetro Pye Unicam SP8-100. La cubeta de flujo utilizada es de 1 cm de espesor y está previamente contrastada.

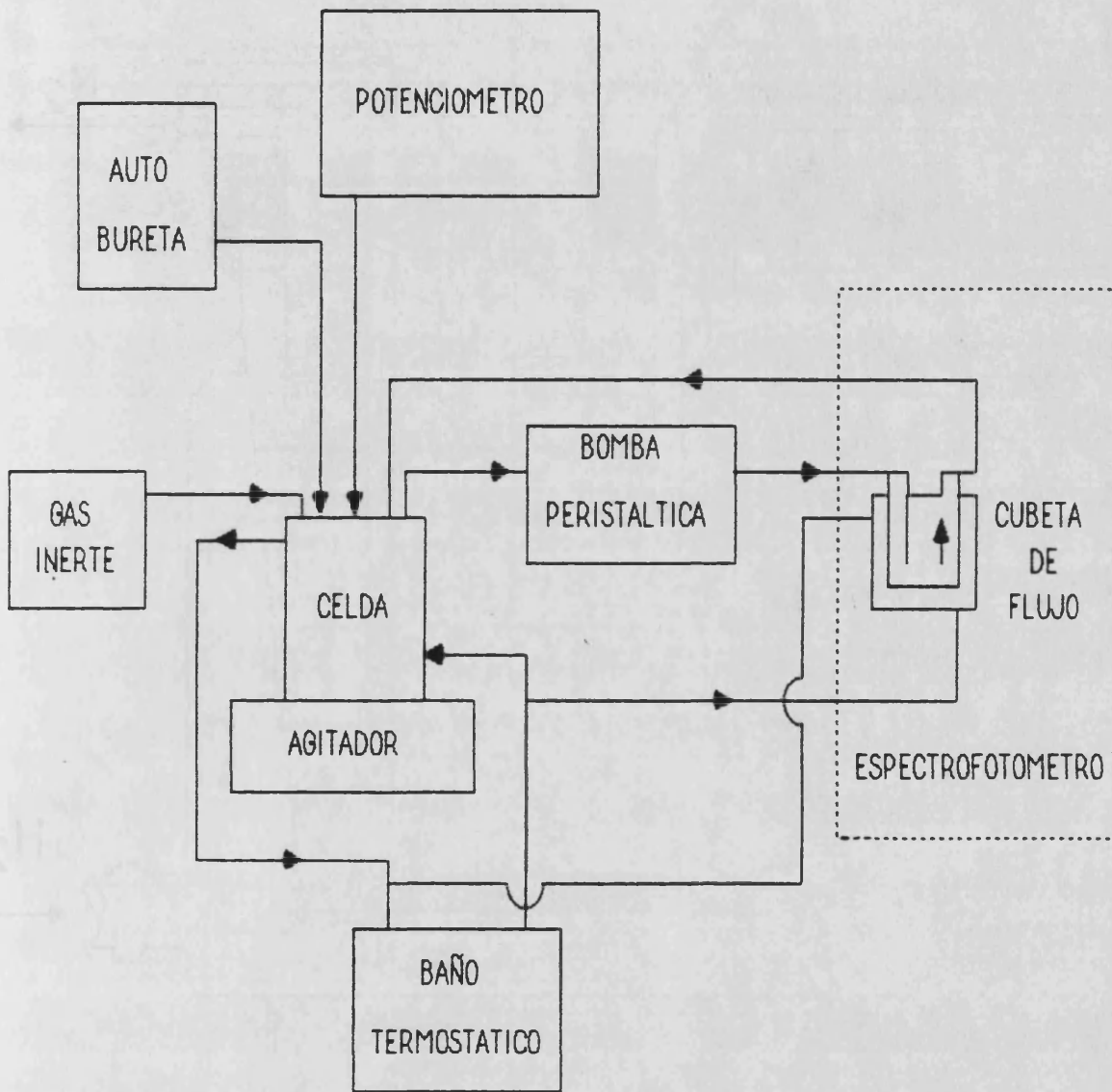


FIGURA III.3.1. Dispositivo experimental del sistema de flujo.

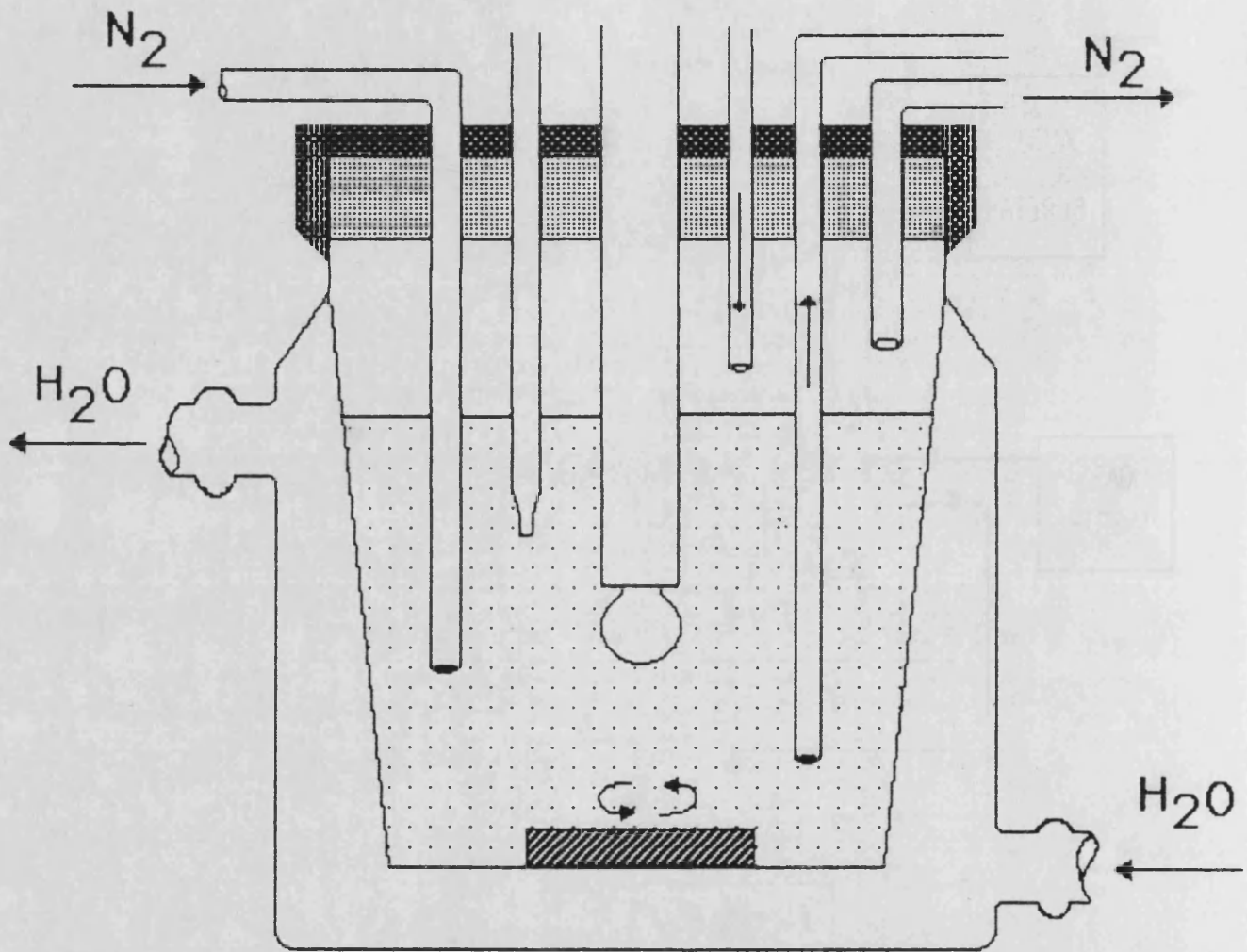


FIGURA III.3.2. Celda de valoración empleada en el sistema de flujo.

III.3.3. MEDIDAS DE SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA.

Las medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura se han realizado con un magnetómetro tipo péndulo Aztec modelo DSM 5 basado en el método de Faraday y equipado con un criostato de N₂ líquido Oxford. El sistema es controlado automáticamente por un microordenador Olivetti M-24.

Los valores de susceptibilidad magnética molar para una muestra vienen dados por la expresión:

$$X_M = [K(I) \Delta S M / m] + [\text{Dia}] \quad (\text{III.3.1})$$

siendo:

X_M	Susceptibilidad magnética molar (cm ³ /mol)
$K(I)$	Constante de calibrado para un valor determinado de intensidad de corriente ($K(I) = 3.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \mu\text{g}^{-1}$, $I = 80 \text{ A}$)
M	Masa molecular del producto (g/mol)
m	Masa de la muestra (g)
ΔS	Valor de la señal medida (μg)
[Dia]	Correcciones diamagnéticas del producto a medir (cm ³ /mol)

La constante de calibrado, $K(I)$, se determina en el intervalo de temperaturas de 300-80 K utilizando el patrón estándar tetra(tiocianato) cobaltato(II) de mercurio, $\text{HgCo}(\text{NCS})_4$, cuya susceptibilidad magnética ha sido determinada con gran precisión por Bunzli (81).

El comportamiento del patrón estándar $\text{HgCo}(\text{NCS})_4$ se ajusta a la ley de Curie-Weiss:

$$X_M = C / (T - \theta) \quad (\text{III.3.2})$$

o también
$$1/X_M = T/C - \theta/C \quad (\text{III.3.3})$$

A partir de las constantes de la ley de Curie-Weiss dadas por Bunzli, $C = 2.433 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, $\theta = -1.1 \text{ K}$ se obtiene la susceptibilidad molar paramagnética y restando la corrección diamagnética $189 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ tenemos la susceptibilidad molar del patrón que se relaciona con la señal del magnetómetro.

$$\{ X_M(\text{observada}) = X_M - [\text{Dia}] = K(I) M/m \Delta S \}.$$

La susceptibilidad magnética de las metaloporfirinas medidas se ha corregido por el diamagnetismo de la muestra, determinado mediante la medida experimental de la susceptibilidad diamagnética del ligando porfirina y las constantes de Pascal (82) de los átomos constituyentes restantes.

Hemos determinado la susceptibilidad diamagnética experimental para la sal de fenantrolinio de la porfirina, $(\text{Hfen})_4\text{H}_2\text{TPPS}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obteniendo un valor de $989 \times 10^{-6} \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$. Restando de este valor el diamagnetismo experimental de los cuatro cationes fenantrolinio y las dos moléculas de agua (83) obtenemos un diamagnetismo para el ligando porfirina TPPS^{6-} de $451 \times 10^{-6} \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$.

Además habrá que tener en cuenta en cada caso las correcciones del ión metálico Fe(III), agua de hidratación y contraión (83).

A partir de las medidas de susceptibilidad realizadas se determina el momento magnético efectivo mediante la expresión:

$$\mu_{\text{eff}}(\text{MB}) = (7.997 \chi_{\text{M}} T)^{1/2} \quad (\text{III.3.4})$$

III.3.4. ESPECTROSCOPIA DE R.S.E.

Los espectros de resonancia de spin electrónico han sido registrados en un espectrómetro (banda-X) Bruker ER 200D con unidades estándar de temperatura variable por flujo de nitrógeno líquido, sobre muestras sólidas o en disolución (concentración $\sim 10^{-3}$ M) a diversas temperaturas.

Los espectros sobre muestras sólidas a temperaturas inferiores a 100 K han sido realizados con un espectrómetro (banda-X) Bruker ER 200, dotado con un criostato de helio de flujo continuo del Laboratoire de Spectrochimie des Eléments de Transition, Université de Paris-Sud.

Los valores de g se han determinado de los espectros mediante la expresión:

$$g = h \nu / \beta H = 714.6 \nu / H \quad (\text{III.3.5})$$

siendo:

- g Constante giromagnética.
- h Constante de Planck ($6.6262 \cdot 10^{-27}$ erg s)
- β Magnetón de Bohr ($9.273 \cdot 10^{-21}$ erg/gauss)
- ν Frecuencia en GHz de la radiación utilizada (9.43 GHz)
- H Campo al que aparece la señal (gauss)

III.3.5. OTRAS TECNICAS.

Espectroscopía IR.

Los espectros de infrarrojo han sido registrados con un espectrofotómetro de Infrarrojo con Transformada de Fourier Perkin-Elmer 1750, sobre muestras sólidas diluidas con KBr al 1%.

Reflectancia difusa.

Los espectros de reflectancia difusa han sido realizados con un espectrofotómetro de UV/VIS/NIR Perkin-Elmer LAMBDA 9, sobre muestras sólidas suspendidas en nujol y fijadas sobre papel de filtro (Blauband 589). Como blanco se ha utilizado papel de filtro impregnado de nujol.

Conductividad.

Las medidas de conductividad han sido realizadas con un conductímetro Radiometer CDM3 a temperatura ambiente.

Medida de la concentración de iones hidrógeno en DMSO (84).

Hemos utilizado un electrodo combinado Ingold 9811 en el que se ha sustituido la disolución acuosa interna saturada de KCl por otra metanólica también saturada de KCl.

Antes de utilizarlo debe permanecer un tiempo mínimo de dos días en contacto con DMSO para que la respuesta sea estable.

El calibrado del electrodo se realiza mediante la valoración de un ácido fuerte (ácido paratoluensulfónico) de concentración conocida con una base fuerte (HTBA) a 25 °C y fuerza iónica 0.1 M en KNO_3 , utilizando el método de Gran tal como se describe en el apartado III.4.2.

La ecuación de Nernst, $E = E^*_A + 0.0591 \log [\text{H}^+]$ se cumple estrictamente en este medio para el intervalo de concentraciones de iones hidrógeno medido.

III.4. METODO EXPERIMENTAL.

III.4.1. DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE CONSTANTES DE EQUILIBRIO.

De los distintos métodos desarrollados para el tratamiento de datos espectrofotométricos, el método de Asmus (85) es el más apropiado para los estudios realizados, ya que permite determinar simultáneamente la estequiometría de la interacción metal-ligando de una reacción de formación de complejos, el valor de la constante de estabilidad y el coeficiente de extinción molar en sistemas donde se forma un solo complejo de estabilidad media o baja.

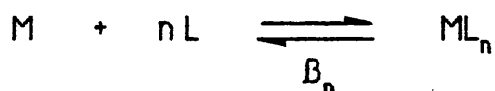
Por otra parte, el conocimiento de los coeficientes de extinción molar de las especies coloreadas existentes en disolución permite calcular la curva de formación del sistema y aplicar los métodos gráficos de extrapolación lineal y ajuste de curvas (86).

III.4.1.1. Método de Asmus.

Este método ha sido ampliamente utilizado, y por considerarlo de conocimiento general no desarrollaremos su fundamento teórico.

Puesto que en el desarrollo original del método se supone que el ión metálico a la longitud de onda del estudio no absorbe, hemos introducido algunas modificaciones sencillas, ya que son dos especies las que absorben en nuestro caso.

Considerando esta situación, para un equilibrio de formación de complejos en la forma:



donde n puede ser un número entero o fraccionario. La expresión final a la que se llega es:

$$D^* = \{ \epsilon^* l v_0 C_{M_0} / V \} / \{ 1 + B_n^{-1} (V / C_{L_0} v)^n \} \quad (III.4.1)$$

siendo: D^* Densidad óptica exceso = $D - D_0$.

D Densidad óptica de cada muestra.

D_0 Densidad óptica de la muestra de ión metálico sin ligando.

ϵ^* Coeficiente de extinción molar exceso = $\epsilon_\infty - \epsilon_0$

- E_{∞} Coeficiente de extinción molar del complejo.
 E_0 Coeficiente de extinción molar del ión metálico.
 C_{M_0} Concentración de la disolución inicial de ión metálico.
 C_{L_0} Concentración de la disolución inicial de ligando.
 v_0 Volumen constante tomado de la disolución inicial de ión metálico para la preparación de las muestras.
 v Volumen variable tomado de la disolución inicial de ligando para la preparación de las muestras.
 V Volumen total de las muestras.
 l Espesor de la cubeta en cm.

La experiencia se lleva a cabo manteniendo constante la concentración de metal y variable la de ligando, para lo cual se preparan series de disoluciones con volúmenes de ión metálico constante (v_0) y variables de ligando (v), aforando todos ellos a un volumen constante V .

Al representar los valores de densidad óptica exceso (D^*) frente a los volúmenes crecientes de ligando, se obtiene una curva sigmoideal excepto para el caso de $n = 1$, en el que la curva es constantemente cóncava, por lo que ya se puede ver si se trata de un complejo 1:1 o superior, en cuyo caso no se puede decidir el valor de n por el solo aspecto de dicha curva.

Reagrupando los términos de la ecuación (III.4.1) se llega a la expresión:

$$(1/v)^n = [\epsilon^* l v_0 C_{M_0} B_n (C_{L_0})^n / V^{n+1}] 1/D^* - [B_n (C_{L_0})^n / V^n] \quad (III.4.2)$$

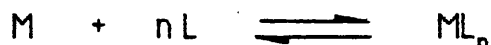
Representando $(1/v)^n$ en función de $1/D^*$ se obtiene una línea recta sólo para el valor correcto del coeficiente estequiométrico n .

La constante de equilibrio se puede calcular a partir del valor de la ordenada en el origen y, una vez conocida ésta, se puede obtener el coeficiente de extinción molar a partir del valor de la pendiente.

Según Asmus, el método da buenos resultados para complejos de estabilidad media, teniendo la ventaja de que no se precisa conocer la concentración de las disoluciones de partida para determinar n .

III.4.1.2. Método de extrapolación lineal. Curva de formación.

Consideremos el equilibrio de formación de complejos:



siendo β_n la constante de estabilidad del complejo:

$$\beta_n = [ML_n] / ([M] [L]^n) \quad (III.4.3)$$

Si a la longitud de onda de estudio sólo absorbe M y ML_n y considerando el espesor de la cubeta igual a 1 cm, tendremos:

$$D = \epsilon_0 [M] + \epsilon_\infty [ML_n] \quad (III.4.4)$$

$$D_0 = \epsilon_0 C_M \quad (III.4.5)$$

$$D_\infty = \epsilon_\infty C_M \quad (III.4.6)$$

y teniendo en cuenta el balance de masas:

$$C_M = [M] + [ML_n] \quad (III.4.7)$$

se llega fácilmente a la expresión:

$$\bar{n} = n [ML_n] / C_M = n (D - D_0) / (D_\infty - D_0) \quad (III.4.8)$$

siendo \bar{n} el número medio de ligandos unidos al metal. Introduciendo el valor de β_n en (III.4.8) y simplificando, se obtiene:

$$\bar{n} = n \beta_n [L]^n / (1 + \beta_n [L]^n) \quad (III.4.9)$$

La representación gráfica de la función \bar{n} frente a $\log [L]$ da una curva de formación única, esto es su forma no depende del valor de β_n , pudiendo calcularse teóricamente si introducimos una variable normalizada $a = \beta_n [L]^n$.

La escala de abcisas de la curva normalizada ha de ser $1/n$ veces la de la curva experimental.

Para obtener β_n se desplaza la curva teórica sobre la experimental haciendo coincidir los ejes de abcisas y superponiéndolos de forma que se obtenga el mejor ajuste entre la curva teórica y los puntos experimentales.

El valor de $\log \beta_n$ viene dado por el de la abscisa de la gráfica experimental que coincide con el punto para el que $\log a$ es cero en la curva teórica y multiplicado por n . El método de ajuste de curvas permite utilizar todos los puntos experimentales y determinar los límites de error de la constante a partir del desplazamiento máximo horizontal de la curva normalizada compatible con el mejor ajuste.

El método de extrapolación lineal trata de linealizar la expresión (III.4.9) para obtener la constante β_n de la ordenada en el origen.

Así reordenando dicha ecuación se llega a:

$$\bar{n} / (n - \bar{n}) = \beta_n [L]^n \quad (\text{III.4.10})$$

$$\log \bar{n}/(n - \bar{n}) = \log \beta_n + n \log [L] \quad (\text{III.4.11})$$

por lo que representando $\log \bar{n}/(n - \bar{n})$ frente a $\log [L]$ se obtiene una línea recta de pendiente n y cuya ordenada en el origen es igual a $\log \beta_n$.

Cuando se trate de equilibrios de protonación, para distinguirlo, se cambia n por j pasando a ser el ligando iones hidrógeno. Teniendo esto en cuenta las expresiones son análogas a las vistas anteriormente.

III.4.2. MEDIDA DE LA CONCENTRACION DE IONES HIDROGENO.
 DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE AUTOPROTOLISIS DEL
 DISOLVENTE DMSO-H₂O (80:20 v/v).

En anteriores trabajos realizados en este Departamento (87), se ha utilizado un electrodo de vidrio para medir la concentración de iones hidrógeno en el disolvente DMSO-H₂O (80:20), observándose un estricto cumplimiento de la ecuación de Nernst en un amplio intervalo de pH.

La medida de la concentración de iones hidrógeno, requiere un calibrado del electrodo utilizando midiendo la fuerza electromotriz en disoluciones de iones hidrógeno de concentración perfectamente conocida. Mediante la ecuación de Nernst relacionamos la concentración de iones hidrógeno de la disolución con la fuerza electromotriz medida:

$$E = E^{\circ} + RT/F \ln [H^+] \quad (\text{III.4.12})$$

a 25 °C nos queda $E = E^{\circ} + 0.05915 \log [H^+] \quad (\text{III.4.13})$

La utilización de esta ecuación requiere conocer el valor de E° para cada experiencia concreta, ya que incluye términos variables con el tiempo, como el potencial de asimetría.

La determinación de E° se realiza midiendo la fuerza electromotriz de distintas disoluciones cuya concentración de iones hidrógeno sea perfectamente conocida. La mejor manera de hacerlo es mediante una valoración de un ácido fuerte de concentración conocida con una base fuerte. No es necesario a priori conocer la concentración de la base ya que se puede determinar en la propia valoración. Nosotros hemos aplicado el método de Gran (69) para hallar el punto de equivalencia.

Este método consiste en calcular las funciones Q y Q' y representarlas frente a v_b.

$$Q = (v_0 + v_b) 10^{E / 59.15} \quad \text{para } v_b < v_e \quad (\text{III.4.14})$$

$$Q' = (v_0 + v_b) 10^{-E / 59.15} \quad \text{para } v_b > v_e \quad (\text{III.4.15})$$

siendo: v_b volumen de base añadido (ml).

v₀ volumen inicial de la disolución a valorar (ml).

v_e volumen de base adicionado para alcanzar el punto de equivalencia (ml).

E fuerza electromotriz en mV.

Se obtienen dos líneas rectas que deben cortarse con el eje de abscisas en el volumen de equivalencia de la valoración.

La posible carbonatación de la base valorante origina una curvatura en la zona básica de tal manera que la rama básica corta al eje de abscisas en v_e' siendo $v_e' > v_e$.

Una vez conocida la concentración de la base, podemos calcular los valores de $[H^+]$ y $[OH^-]$ para los puntos de la valoración $v_b < v_e$ y $v_b > v_e$ respectivamente, mediante las expresiones:

$$[H^+] = (C_A v_o - C_B v_b) / (v_o + v_b) \quad (III.4.16)$$

$$[OH^-] = (C_B v_b - C_A v_o) / (v_o + v_b) \quad (III.4.17)$$

donde C_A concentración de ácido inicial a valorar
 C_B concentración de la base valorante.

Tal como se ha indicado anteriormente, los valores de la fuerza electromotriz en mV vienen determinados por la expresión:

$$E = E^{\circ\prime}_A + 59.15 \log [H^+] \quad (III.4.18)$$

La representación gráfica de los valores de E frente a los de $-\log [H^+]$ nos proporciona una línea recta cuya ordenada en el origen es el valor de $E^{\circ\prime}_A$, que representa el valor de E de una disolución $[H^+] = 1$ M.

Igualmente los valores de E los podemos relacionar con $[OH^-]$ mediante la ecuación:

$$E = E^{\circ\prime}_B - 59.15 \log [OH^-] \quad (III.4.19)$$

donde $E^{\circ\prime}_B$ representa el valor de E de una disolución de $[OH^-] = 1$ M. El valor de $E^{\circ\prime}_B$ lo podemos determinar de forma análoga a $E^{\circ\prime}_A$, mediante una representación gráfica de E frente a los valores de $-\log [OH^-]$.

Conocidos $E^{\circ\prime}_A$ y $E^{\circ\prime}_B$ podemos calcular el valor de la constante de autoprotólisis del medio, K_w , a partir de las expresiones (III.4.18) y (III.4.19) teniendo en cuenta que $K_w = [H^+] [OH^-]$

$$pK_w = (E^{\circ\prime}_A - E^{\circ\prime}_B) / 59.15 \quad (III.4.20)$$

A continuación vamos a describir uno de los muchos calibrados efectuados en DMSO-H₂O (80:20).

El sistema potenciométrico utilizado para efectuar las valoraciones es el descrito en el apartado III.3.2. Este sistema se controla automáticamente por un microordenador Apple IIe a través del programa Valpot en lenguaje Basic (88).

Hemos valorado 50 ml de una disolución de ácido paratoluensulfónico 0.724×10^{-3} M con una disolución aproximadamente 2.2×10^{-2} M de NaOH. El sistema se termostata a (25.0 ± 0.1) °C manteniendo constante la fuerza iónica 0.1 M en KNO₃.

En las tablas III.4.1 y III.4.2 se indican los valores experimentales y las magnitudes con ellos relacionadas que se obtienen a partir de las ecuaciones anteriores, para la rama ácida y básica respectivamente. En la figura III.4.1 se muestra la curva de valoración.

En la figura III.4.2 se representa las funciones de Gran Q y Q' frente al volumen de base adicionado. Como puede observarse ambas rectas cortan al eje de abscisas aproximadamente en el mismo punto, indicando que la base está libre de carbonatos. Se obtiene un volumen de equivalencia de 1.60 ml y la concentración de la base es 2.26×10^{-2} M.

En las figuras III.4.3 y III.4.4 se representan los valores de potencial frente a los de $-\log [H^+]$ y $-\log [OH^-]$ respectivamente. Obtenemos dos líneas rectas de pendientes 59.23 y 59.15 que confirman el estricto cumplimiento de la ecuación de Nernst en ambos casos. Las ordenadas en el origen nos proporcionan los valores $E^*_A = 424.2$ mV y $E^*_B = -675.4$ mV.

En la siguiente tabla se dan los valores de las constantes de autoprotólisis del disolvente DMSO:H₂O (80:20 v/v) determinadas con distintos electrolitos de fondo:

Valoración	Electrolito de fondo (0.1 M)	pK _w
CH ₃ (C ₆ H ₄)SO ₃ H / NaOH	KNO ₃	18.60
HClO ₄ / KOH	KClO ₄	18.42

TABLA III.4.1

Función de Gran y ecuación de Nernst para la rama ácida.

$C_A = 0.724 \times 10^{-3} \text{ M}$		$v_0 = 50 \text{ ml}$	
$v_b \text{ (ml)}$	$E \text{ (mV)}$	$Q \times 10^{-3}$	$-\log [\text{H}^+]$
0.1	236.0	489.43	3.169
0.2	234.3	459.01	3.200
0.3	232.4	427.13	3.233
0.4	230.4	395.92	3.269
0.5	228.1	362.73	3.307
0.6	225.7	331.03	3.349
0.7	223.0	298.60	3.396
0.8	220.0	266.21	3.448
0.9	216.6	233.67	3.506
1.0	212.4	198.81	3.574
1.1	207.7	165.89	3.654
1.2	201.8	132.11	3.751
1.3	194.0	97.70	3.876
1.4	182.2	61.84	4.052
1.5	160.3	26.42	4.350

TABLA III.4.2

Función de Gran y ecuación de Nernst para la rama básica.

$C_A = 0.724 \times 10^{-3} \text{ M}$		$v_0 = 50 \text{ ml}$	
$v_b \text{ (ml)}$	$E \text{ (mV)}$	$Q' \times 10^{-7}$	$-\log [\text{OH}^-]$
1.7	-413.0	49.63	4.367
1.8	-431.2	100.99	4.063
1.9	-441.5	151.09	3.887
2.0	-449.0	202.71	3.762
2.1	-454.6	252.57	3.665
2.2	-459.2	302.68	3.587
2.3	-463.2	354.36	3.520
2.4	-466.6	405.28	3.463
2.5	-469.5	454.58	3.413
2.6	-472.2	505.92	3.368
2.7	-474.6	556.52	3.327
2.8	-476.8	607.43	3.290

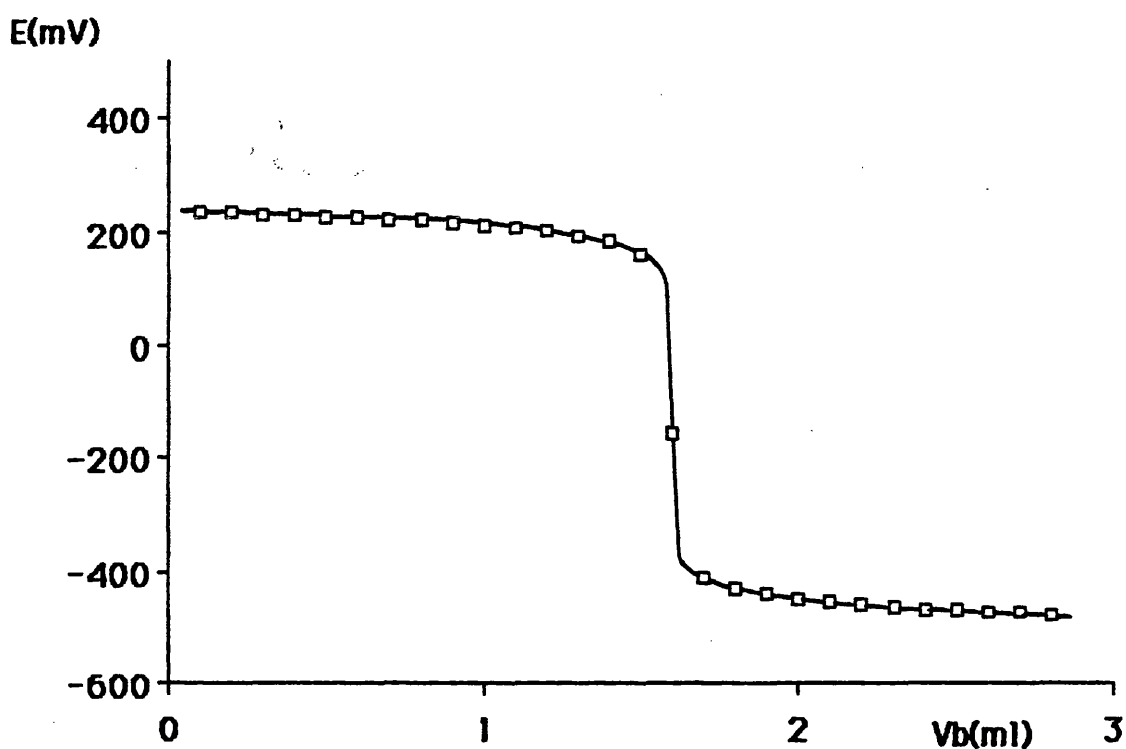


FIGURA III.4.1. Curva de valoración de $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3\text{H}$ $0.724 \times 10^{-3} \text{ M}$ con NaOH $2.2 \times 10^{-2} \text{ M}$.

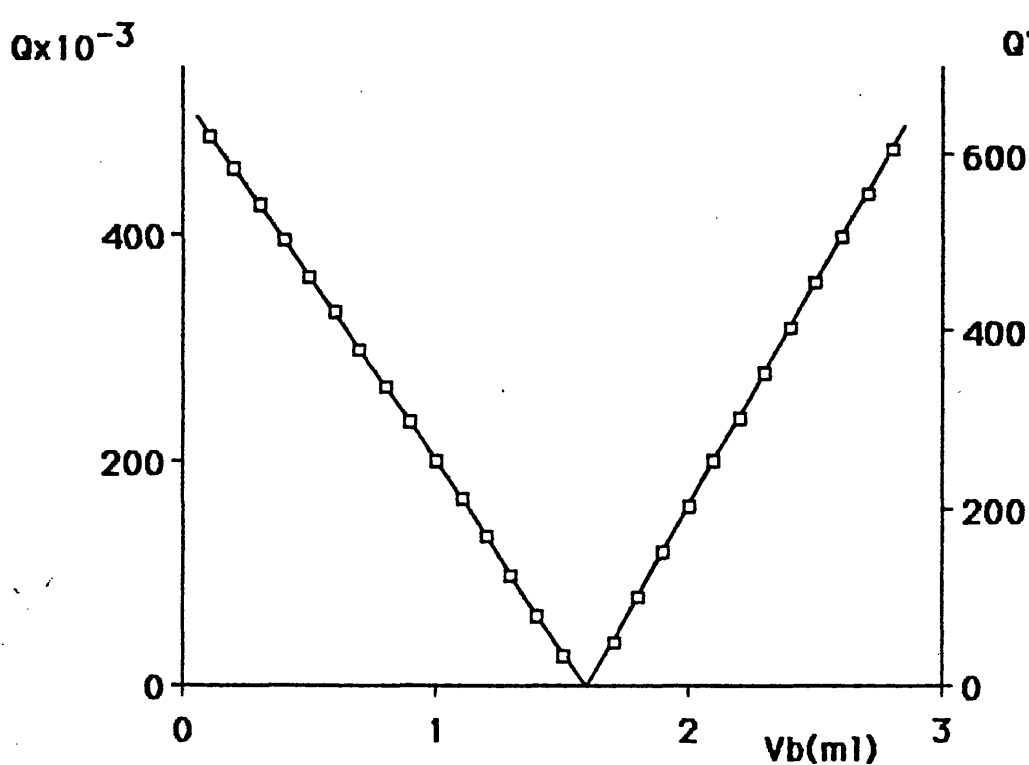


FIGURA III.4.2. Representación de las funciones de Gran.

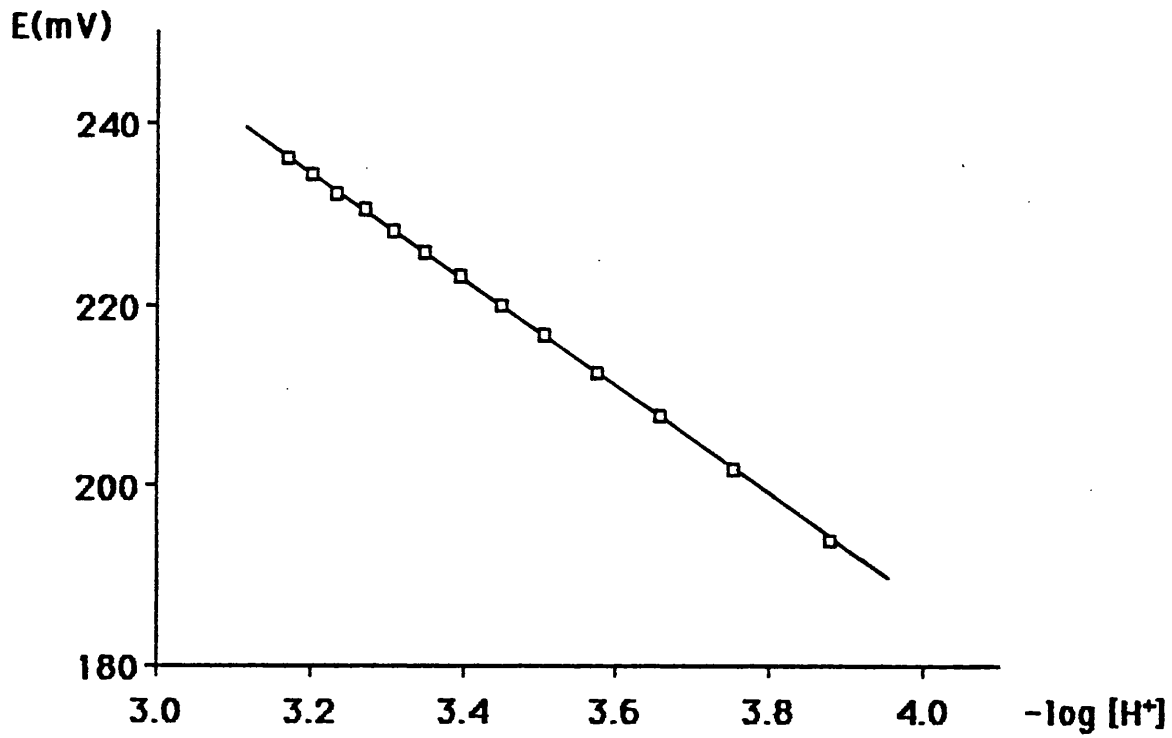


FIGURA III.4.3. Representación de Nernst para la rama ácida.

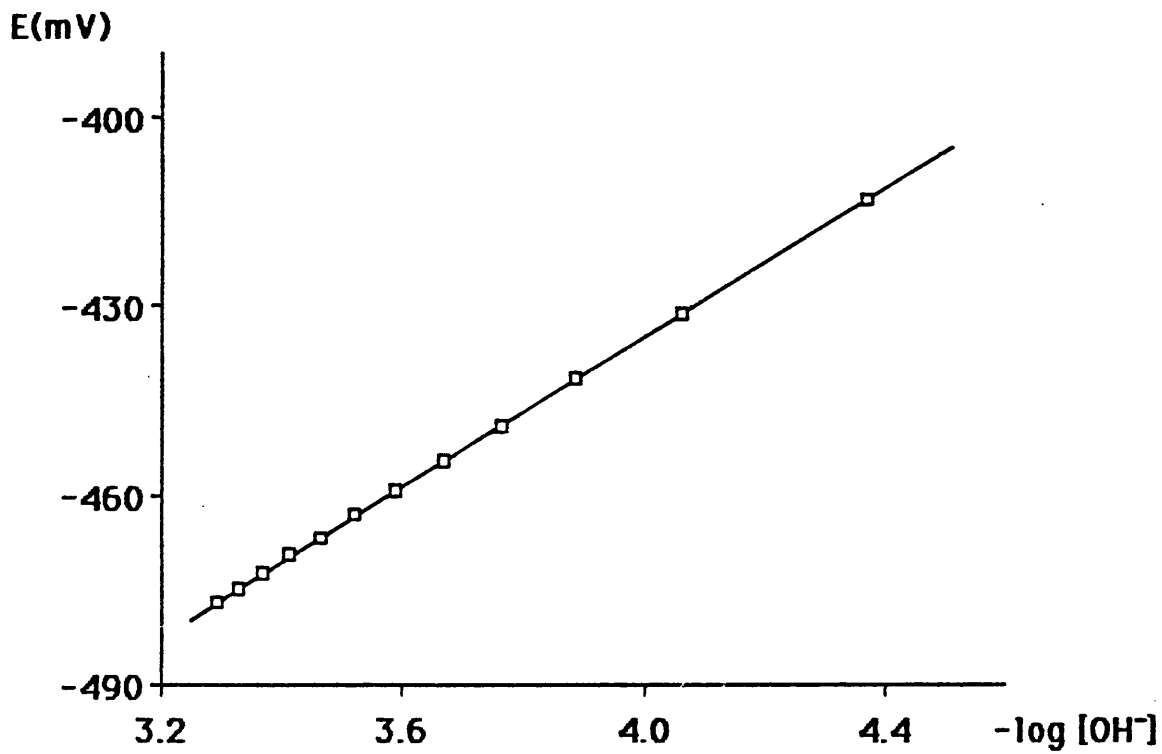


FIGURA III.4.4. Representación de Nernst para la rama básica.

IV. RESULTADOS

IV.1. SINTESIS DE LA PORFIRINA H_2TPPS^{4-} .

Un gramo de H_2TPP , obtenida tal como se describe en el apartado III.1.3, se mezclan íntimamente con 4 ml de ácido sulfúrico concentrado, obteniendo una pasta de color verde, que se transfiere a un matraz de 250 ml recogiendo los restos que quedan en el mortero con 5 ml de ácido sulfúrico concentrado.

La pasta se calienta en un baño de vapor durante 4-5 horas y se deja reposar durante la noche.

A la pasta se le añaden muy cuidadosamente 100 ml de agua muy fría y la disolución resultante se alcaliniza con hidróxido sódico, manteniendo el recipiente donde se lleva a cabo la reacción en un baño de hielo. La alcalinización termina cuando la suspensión de color verde pasa a ser una disolución de color rojo. Se ajusta el pH de la disolución aproximadamente a 6. El color de la disolución ha de seguir siendo rojo.

Por otra parte se disuelven 1.9 g de clorhidrato de 1,10-fenantrolina en 50 ml de agua destilada. Se ajusta el pH de esta disolución a 5 y se vierte con agitación y de forma gradual sobre la disolución de porfirina.

Aparece un precipitado inmediatamente, que se deja reposar durante la noche, para que la precipitación sea total. Al día siguiente se decanta la disolución, se filtra y se lava con agua destilada hasta que las aguas de lavado no den turbidez blanca con una disolución de Ba^{2+} . No es conveniente lavar en exceso, ya que se produce una redisolución parcial del precipitado. El sólido obtenido se seca en la estufa a $80^\circ C$ durante 24 horas y se guarda en un desecador de $CaCl_2$. Tenemos un rendimiento de sal de fenantrolinio de la porfirina de un 90%.

El producto obtenido es un polvo fino de color rojo oscuro, insoluble en disolventes orgánicos apróticos y apolares tanto en frío como en caliente, es insoluble en agua fría y algo soluble en caliente. Se disuelve en disolventes apróticos y polares como dimetilformamida y dimetilsulfóxido, dando disoluciones de color rojo-violeta.

El análisis térmico y espectro de infrarrojo del producto obtenido, confirman que se trata de la sal de fenantrolinio de la porfirina con dos moléculas de agua de hidratación, $(Hfen)_4(H_2TPPS) \cdot 2 H_2O$.

A partir de $(Hfen)_4H_2TPPS$ es fácil intercambiar el catión $Hfen^+$ por otros cationes. Nosotros hemos obtenido la sal sódica, utilizando la resina catiónica Lewatit S100.

Se suspende 1.5 g de $(\text{Hfen})_4(\text{H}_2\text{TPPS}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con 50 ml de agua en un vaso de precipitados de 200 ml, agitando durante varios minutos. Por otra parte 35 g de la resina seca, una vez hidratada y puesta en forma sódica, se vierten sobre la suspensión de porfirina. Al instante se observa cómo la suspensión pasa a ser una disolución de color rojo oscuro. Se guarda en reposo y en oscuridad durante 24 horas, para que la resina intercambie todos los cationes Hfen^+ por Na^+ .

Se transfiere la disolución roja y la resina a una columna que contiene otros 32 g de resina hidratada en forma sódica. Cuando la muestra se ha incorporado totalmente a la resina, se hace pasar agua destilada a través de la columna.

El avance de la porfirina por la columna puede apreciarse por el color rojo intenso que esta adquiere. La elución es total cuando se produce la decoloración del lecho.

Para comprobar que el catión Hfen^+ ha sido totalmente intercambiado, una pequeña porción de la disolución acuosa de porfirina eluida se basifica con NaOH , se la añade éter para extraer la posible fen y este éter se ensaya con una disolución acuosa de Fe^{2+} . No se detecta coloración naranja del complejo de Fe^{2+} con fenantrolina.

La disolución obtenida se evapora por destilación a vacío hasta sequedad y el sólido obtenido se seca en la estufa a 80°C durante 24 horas. El producto obtenido es un sólido de coloración violeta, brillo metálico y muy soluble en agua. El espectro visible de sus disoluciones acuosas a $\text{pH}=7$, figura IV.1.1, presenta máximos de absorción a 518 nm ($\epsilon = 1.34 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 557 nm ($\epsilon = 0.73 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 580 nm ($\epsilon = 0.53 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) y 644 nm ($\epsilon = 0.30 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

El sólido es higroscópico, por lo que se ha de mantener en un desecador.

Hemos analizado el contenido en C, H, N, H_2O y Na del sólido aislado utilizando los métodos indicados en el capítulo III. Los análisis se han realizado sobre muestras mantenidas 24 horas en la estufa a 80°C y luego en desecador de CaCl_2 . En la tabla IV.1.1 se indican los resultados experimentales junto a los valores calculados para $\text{Na}_4(\text{H}_2\text{TPPS}) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Tabla IV.1.1

	% C	% H	% N	% H_2O	% Na
Obtenido	48.9	3.01	5.60	6.62	8.44
Calculado	48.3	3.13	5.12	6.58	8.40

El estudio del comportamiento térmico del producto indica una pérdida de 4 moléculas de agua por molécula de porfirina en las distintas muestras analizadas.

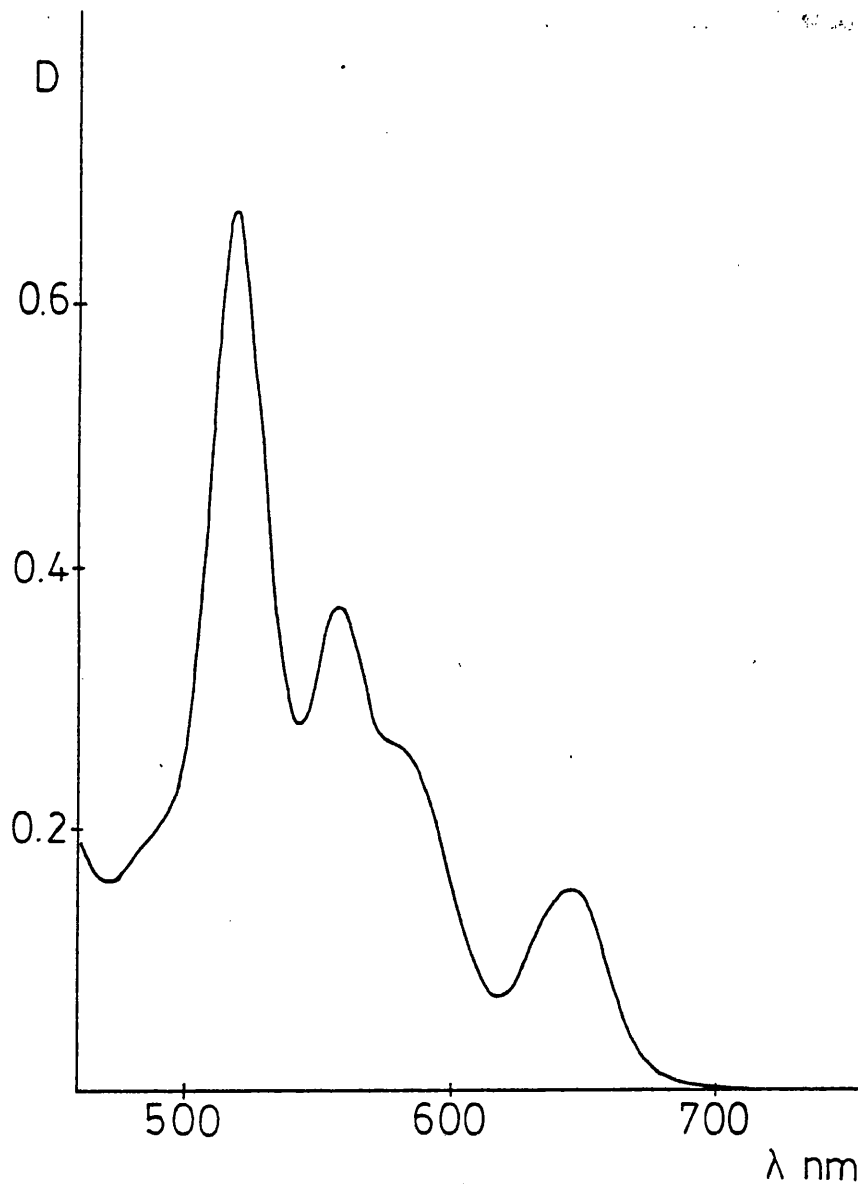


FIGURA IV.1.1. Espectro visible de una disolución acuosa 5.00×10^{-5} M de la porfirina H_2TPPS^{4-} (pH = 7, 0.1 M $NaNO_3$, l = 1 cm).

IV.2. EQUILIBRIOS DE PROTONACION-DESPROTONACION DE LA PORFIRINA H_2TPPS^{4-} EN DMSO- H_2O (80:20 v/v).

IV.2.1. DISOLUCIONES DE LA PORFIRINA H_2TPPS^{4-} EN DMSO- H_2O (80:20 v/v): LEY DE LAMBERT-BEER.

Con objeto de comprobar si la porfirina H_2TPPS^{4-} es dímera o monómera en nuestro medio de reacción, hemos investigado el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer. Para ello hemos registrado los espectros de absorción de una serie de disoluciones de distinta concentración de H_2TPPS^{4-} , preparadas según se indica en el apartado (III.3.1).

En la tabla IV.2.1 se indica la composición de las disoluciones y los valores de absorbancia medidos a las longitudes de onda de 515 y 419 nm, que corresponden a los máximos de las bandas de mayor intensidad; así como el espesor de las cubetas utilizadas en cada caso.

En las figuras IV.2.1 y IV.2.2 se representan los espectros de absorción de la serie de disoluciones. El espectro es análogo al observado en disolución acuosa, pero los máximos aparecen trasladados.

En la serie de espectros obtenidos no se observa ningún desplazamiento de los máximos de absorción en función de la concentración.

En las figuras IV.2.3 y IV.2.4 se han representado gráficamente los datos de absorbancia frente a las concentraciones de porfirina.

Se pone de manifiesto que las disoluciones de H_2TPPS^{4-} en DMSO- H_2O (80:20 v/v) cumplen estrictamente la ley de Lambert-Beer en el amplio intervalo de concentraciones estudiado (1×10^{-6} a 80×10^{-6} en la región visible, y desde 2×10^{-7} a 300×10^{-7} en la región Soret).

Este hecho, dado el amplio intervalo de concentraciones abarcado, sugiere que la H_2TPPS^{4-} es monómera en este medio.

Los valores de los coeficientes de extinción molar obtenidos son:

λ (nm)	ϵ ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$) $\times 10^{-4}$
515	1.95
419	49.1

TABLA IV.2.1

Datos espectrofotométricos de disoluciones de $\text{H}_2\text{TPPS}^{4-}$

$t = (25.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$

$I = 0.1 \text{ M } \text{KClO}_4$

Muestra	$[\text{H}_2\text{TPPS}^{4-}] \times 10^6 \text{ (mol/l)}$	$l \text{ (cm)}$	$D \text{ (515 nm)}$	$l \text{ (cm)}$	$D \text{ (419 nm)}$
1	80.00	1	1.555		
2	65.00		1.273		
3	50.00		0.980		
4	30.00		0.590	0.1	1.472
5	15.00		0.294		0.762
6	8.00		0.153		0.402
7	4.00	2	0.152		0.200
8	3.00		0.114	1.0	1.431
9	2.00		0.076		0.978
10	1.00		0.038		0.494
11	0.80				0.395
12	0.60				0.300
13	0.40				0.195
14	0.20				0.094

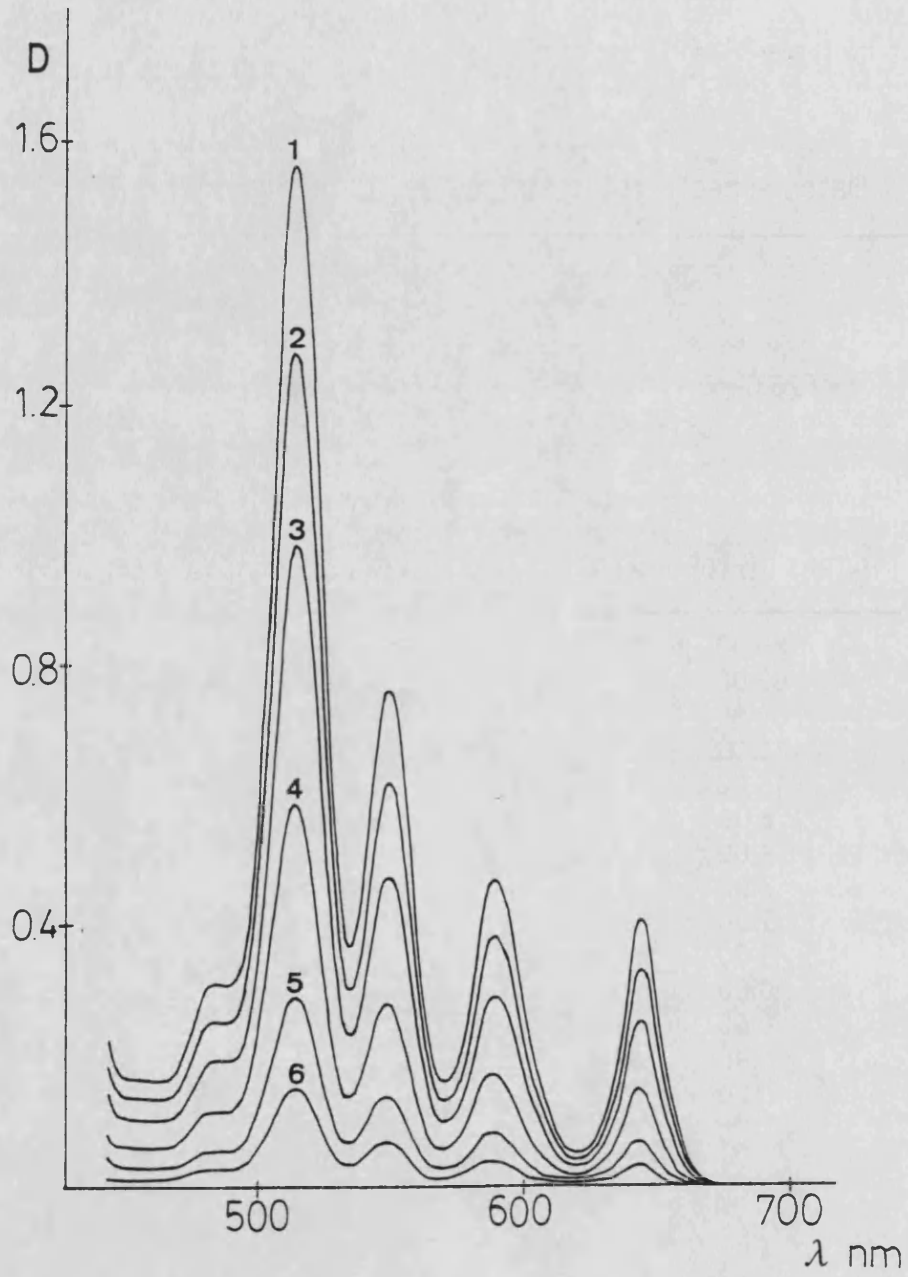


FIGURA IV.2.1. Espectros en la región visible de disoluciones de H_2TPPS^{4-} .

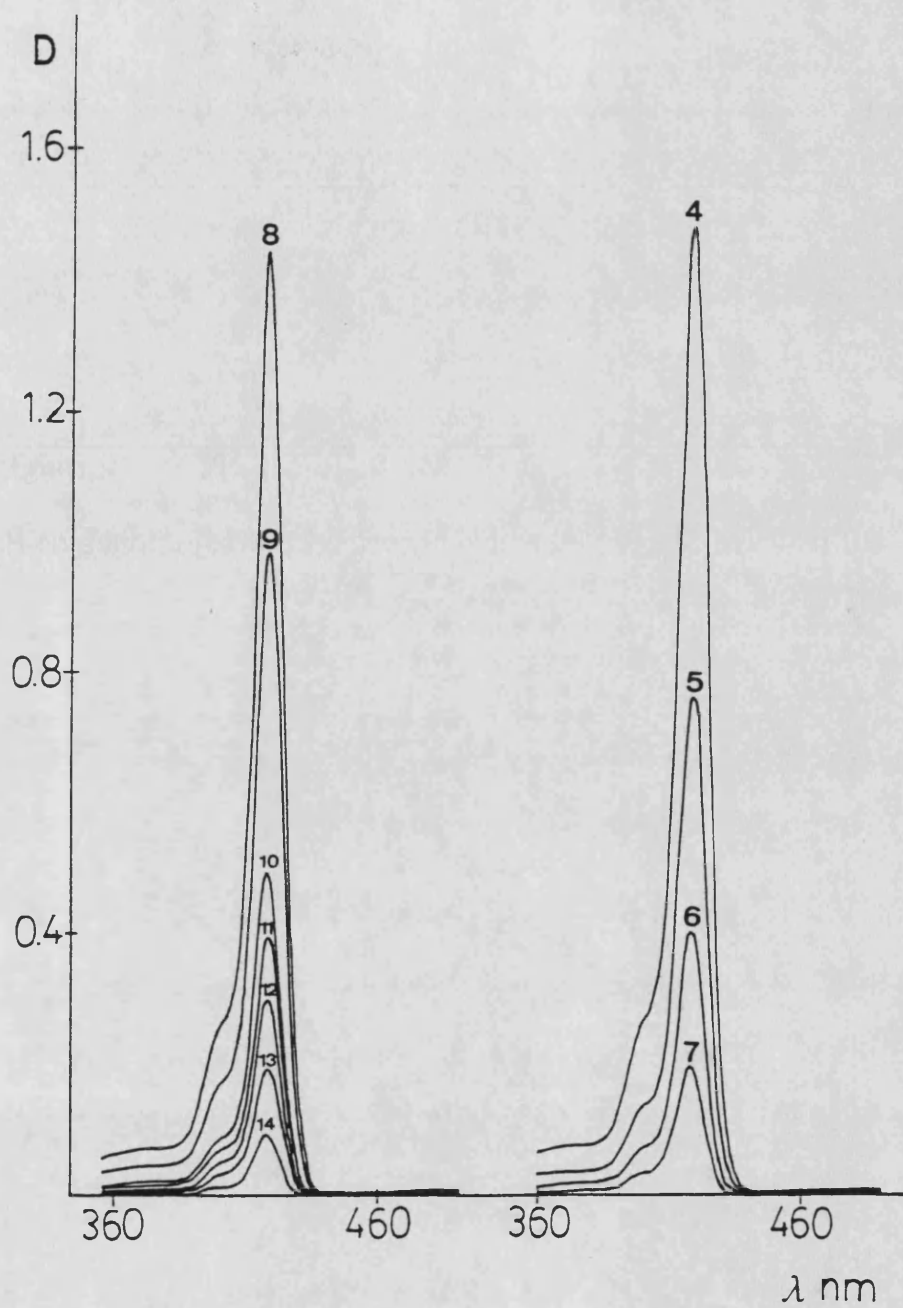


FIGURA IV.2.2. Espectros en la región soret de disoluciones de H_2TPPS^{4-} .

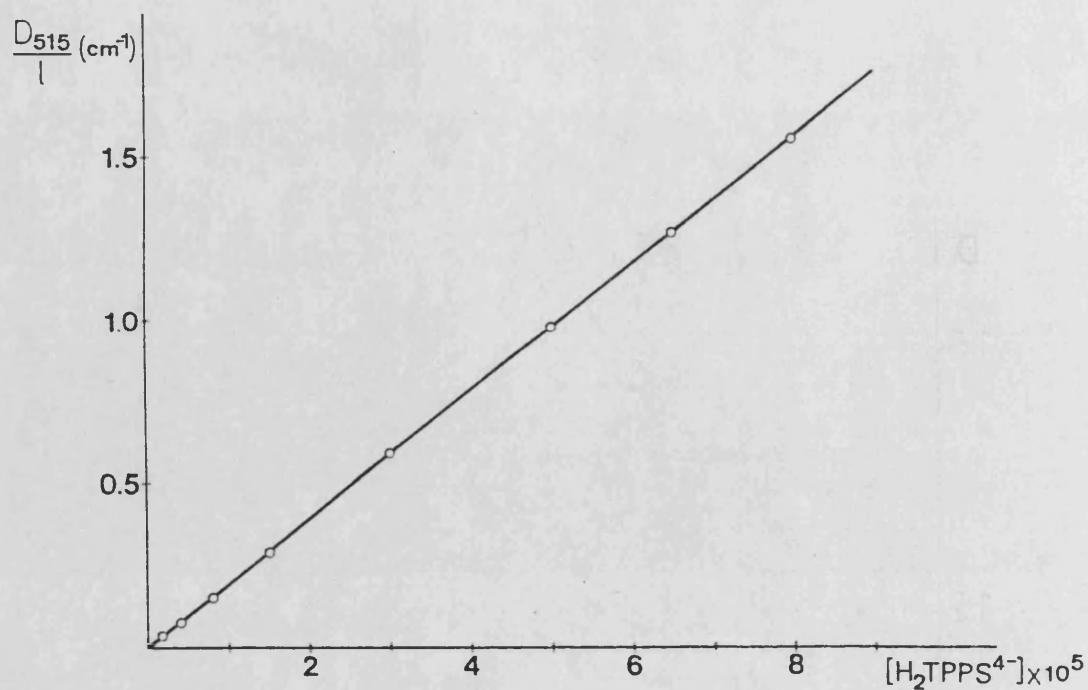


FIGURA IV.2.3. Ley de Lambert-Beer para disoluciones de H₂TPPS⁴⁻.
 $\lambda = 515 \text{ nm}$.

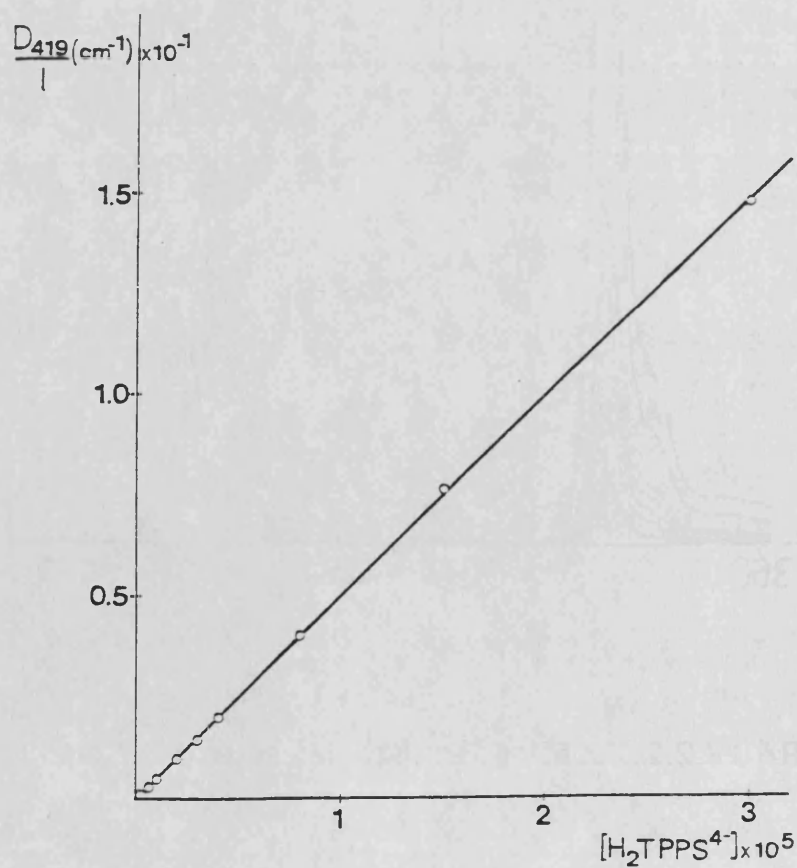


FIGURA IV.2.4. Ley de Lambert-Beer para disoluciones de H₂TPPS⁴⁻.
 $\lambda = 419 \text{ nm}$.

IV.2.2. EQUILIBRIOS DE PROTONACION DE LA PORFIRINA H_2TPPS^{4-} .

IV.2.2.1. Espectros de absorción.

La adición de un gran exceso de ácido perclórico a las disoluciones de H_2TPPS^{4-} produce un cambio de color de rojo-violeta a verde, debido a la protonación de los nitrógenos pirrólicos.

Hemos estudiado espectrofotométricamente el equilibrio de protonación de la porfirina H_2TPPS^{4-} . Para ello, hemos registrado los espectros de absorción de una serie de disoluciones con concentración de porfirina constante y diferentes excesos de ácido perclórico, preparados a partir de 5 ml de la disolución de porfirina 2.00×10^{-4} M y volúmenes variables de la disolución de ácido perclórico 2.03×10^{-1} M en matraces aforados de 25 ml.

Debido a que los excesos de ácido perclórico no son despreciables con respecto a la fuerza iónica 0.1 M, es necesario trabajar manteniendo constante la concentración de ClO_4^- , ($KClO_4 + HClO_4$) 0.1 M.

El espectro de absorción de las disoluciones presenta importantes cambios, disminuyendo la absorción de las bandas a 515, 550 y 419 nm características de H_2TPPS^{4-} y apareciendo nuevos máximos a 660 y 445 nm característicos de la especie protonada H_4TPPS^{2-} .

En la tabla IV.2.2 se indica la composición de las disoluciones y los valores de absorbancia medidos a las longitudes de onda más características.

En la figura IV.2.5 se representan los espectros de absorción de la serie de disoluciones en la región visible y en la figura IV.2.6 la región Soret. En la figura IV.2.7 se representa el espectro a saturación de la especie protonada, que se obtiene para relaciones de $HClO_4/H_2TPPS^{4-}$ de 2400-2500, utilizando cubetas de 0.1 cm de espesor.

Los valores de absorbancia obtenidos a 419 nm se ven afectados de cierto error por tratarse de una banda excesivamente intensa y muy estrecha, como puede verse en la figura IV.2.6. Por ello a la longitud de onda de 419 nm no vamos a realizar cálculos cuantitativos. No en vano se recomienda no realizar estudios cuantitativos en la región Soret (91).

TABLA IV.2.2.

Datos espectrofotométricos del equilibrio de protonación
de la porfirina H_2TPPS^{4-}

$t = (25.0 \pm 0.1) ^\circ C$

$I = 0.1 M (KClO_4 + HClO_4)$

Muestra	v (ml)	$C_H \times 10^2$	C_H/C_L	D l = 1 cm		D l = 0.1 cm	
				$\lambda = 660 \text{ nm}$	$\lambda = 515 \text{ nm}$	$\lambda = 445 \text{ nm}$	$\lambda = 419 \text{ nm}$
1	---	---	----	0.031	0.783	0.008	1.970
2	0.5	0.41	101.2	0.156	0.738	0.120	1.788
3	0.6	0.49	121.5	0.196	0.714	0.157	1.756
4	0.8	0.65	162.0	0.295	0.676	0.239	1.685
5	1.0	0.81	202.5	0.415	0.630	0.337	1.600
6	1.1	0.89	222.7	0.477	0.608	0.383	1.556
7	1.3	1.06	263.2	0.597	0.564	0.488	1.466
8	1.4	1.14	283.5	0.651	0.543	0.534	1.420
9	1.5	1.22	303.7	0.712	0.522	0.583	1.365
10	1.6	1.30	324.0	0.777	0.498	0.633	1.320
11	1.8	1.46	364.5	0.895	0.459	0.731	1.228
12	1.9	1.54	384.7	0.937	0.440	0.763	1.188
13	2.0	1.62	405.0	0.993	0.422	0.817	1.140
14	2.3	1.87	465.7	1.126	0.370	0.914	1.025
15	2.5	2.03	506.2	1.203	0.342	0.975	0.962
16	3.0	2.44	607.4	1.388	0.277	1.121	0.802
17	3.5	2.84	708.7	1.509	0.234	1.216	0.700
18	4.0	3.25	809.9	1.617	0.196	1.300	0.612
19	10.0	8.12	2024.7	2.000	0.075	1.562	0.294
20	11.0	8.93	2227.2	2.050	0.070	1.581	0.283
21	12.0	9.74	2429.7	2.050	0.070	1.591	0.271
22	12.5	10.14	2530.9	2.060	0.070	1.595	0.267

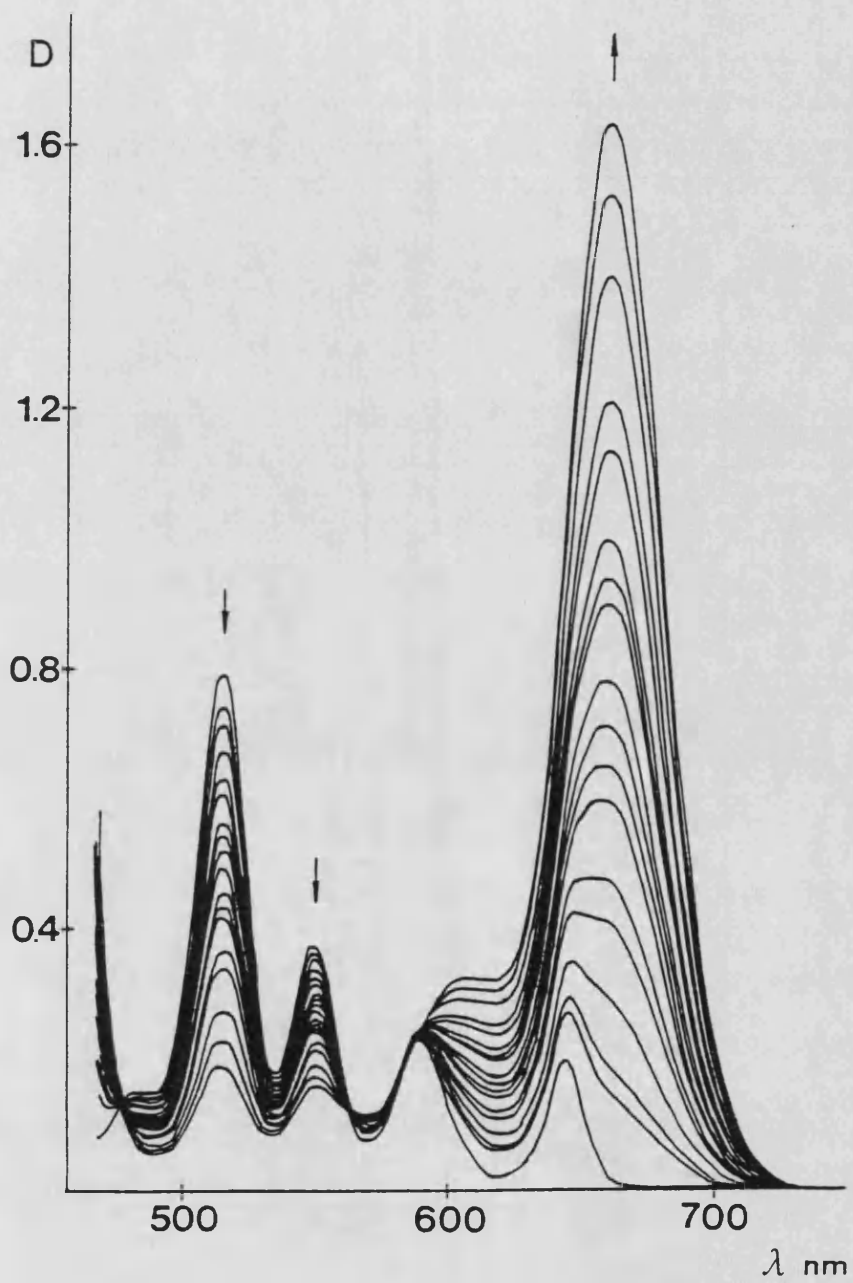


FIGURA IV.2.5. Espectros en la región visible de disoluciones de H₂TPPS⁴⁻ valoradas con HClO₄.

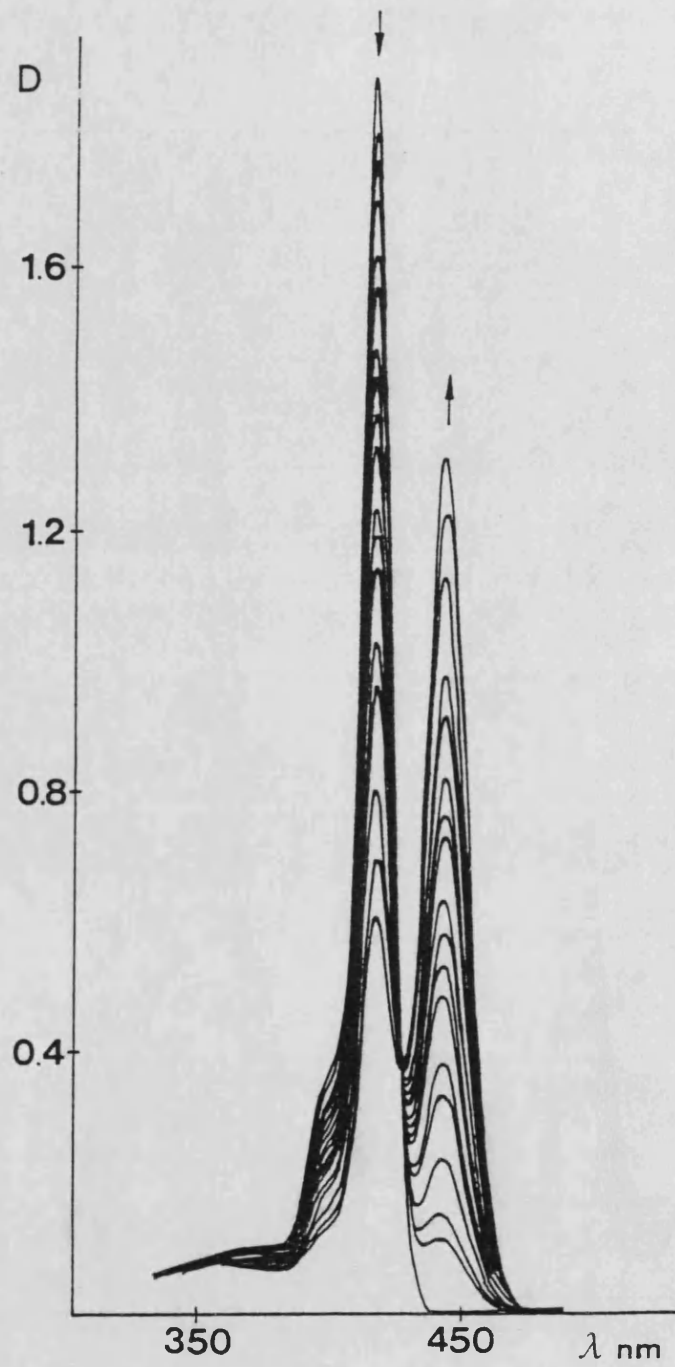


FIGURA IV.2.6. Espectros en la región Soret de disoluciones de H_2TPPS^{4-} valoradas con $HClO_4$.

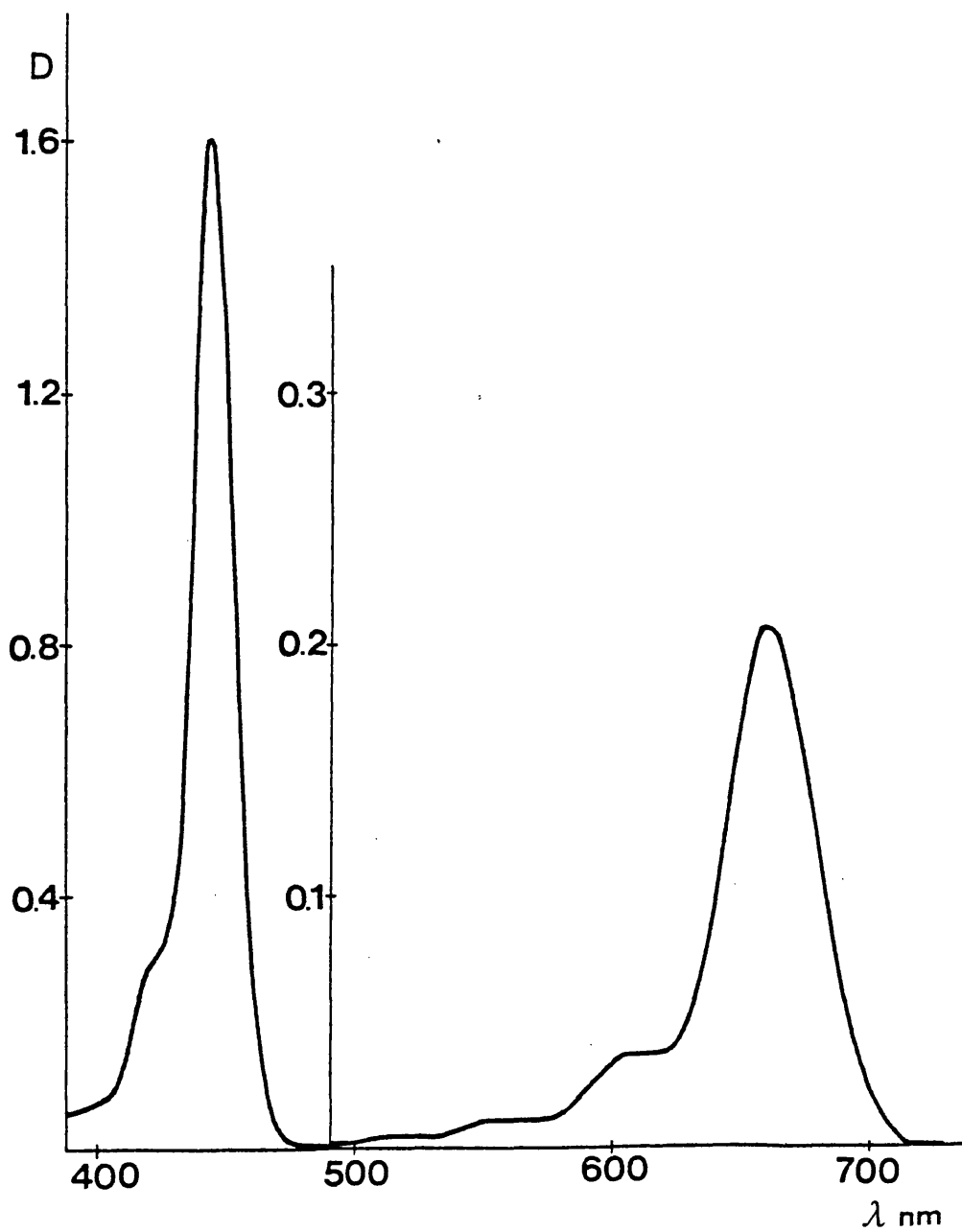


FIGURA IV.2.7. Espectro visible de una disolución 4.00×10^{-5} M de la porfirina protonada H_4TPPS^{2-} (0.1 M $HClO_4$, $l = 0.1$ cm).

IV.2.2.2. Método de Asmus.

A partir de los valores de absorbancia de la tabla IV.2.2, calculamos las absorbancias exceso en cada una de las disoluciones de la serie estudiada, tabla IV.2.3. Representando gráficamente estos valores frente a la concentración de ácido, obtenemos las curvas de saturación que se muestran en las figuras IV.2.8 y IV.2.9. La forma sigmoidal de las curvas pone de manifiesto que en el proceso de protonación se precisa más de un protón por molécula de H_2TPPS^{4-} .

Hemos aplicado el método de Asmus (85) a las diferentes longitudes de onda de estudio. Los resultados obtenidos se indican en la tabla IV.2.4. y en las figuras IV.2.10, IV.2.11 y IV.2.12.

Estos resultados indican claramente que la estequiometría de la reacción de protonación es 1:2, no detectándose la especie monoprotonada.

A partir de los valores de la ordenada en el origen y de la pendiente de la recta obtenida hemos calculado la constante del equilibrio de protonación y los valores del coeficiente de extinción molar de la porfirina protonada a las diversas longitudes de onda.

Los resultados se resumen en la tabla siguiente:

λ (nm)	B'_{j_2}	$\log B'_{j_2}$	ϵ'_{j_2} (Asmus)	ϵ'_{j_2} (Saturación)
660	3.7×10^3	3.57	4.95×10^4	5.14×10^4
515	4.2×10^3	3.62	0.22×10^4	0.20×10^4
445	4.0×10^3	3.60	39.3×10^4	39.8×10^4

Los resultados que se obtienen a las tres longitudes de onda son prácticamente coincidentes.

Dadas las características de la banda a 660 nm, parece la más adecuada para realizar estudios cuantitativos, por lo que limitaremos la aplicación de los demás métodos de cálculo a los datos a esta longitud de onda.

TABLA IV.2.3

Equilibrio de protonación de $\text{H}_2\text{TPPS}^{4-}$. Absorbancias exceso.

Muestra	v (ml)	D* ₆₆₀	- D* ₅₁₅	D* ₄₄₅	- D* ₄₁₉
1	---	-----	-----	-----	-----
2	0.5	0.125	0.045	0.112	0.182
3	0.6	0.165	0.069	0.149	0.214
4	0.8	0.264	0.107	0.231	0.285
5	1.0	0.384	0.153	0.329	0.370
6	1.1	0.446	0.175	0.375	0.414
7	1.3	0.566	0.219	0.480	0.504
8	1.4	0.620	0.240	0.526	0.550
9	1.5	0.681	0.261	0.575	0.605
10	1.6	0.746	0.285	0.625	0.650
11	1.8	0.864	0.324	0.723	0.742
12	1.9	0.906	0.343	0.755	0.782
13	2.0	0.962	0.361	0.809	0.830
14	2.3	1.095	0.413	0.906	0.945
15	2.5	1.172	0.441	0.967	1.008
16	3.0	1.357	0.506	1.113	1.168
17	3.5	1.478	0.549	1.208	1.270
18	4.0	1.586	0.587	1.292	1.358
19	10.0	1.969	0.708	1.554	1.676
20	11.0	2.019	0.713	1.573	1.687
21	12.0	2.019	0.713	1.583	1.699
22	12.5	2.029	0.713	1.587	1.703

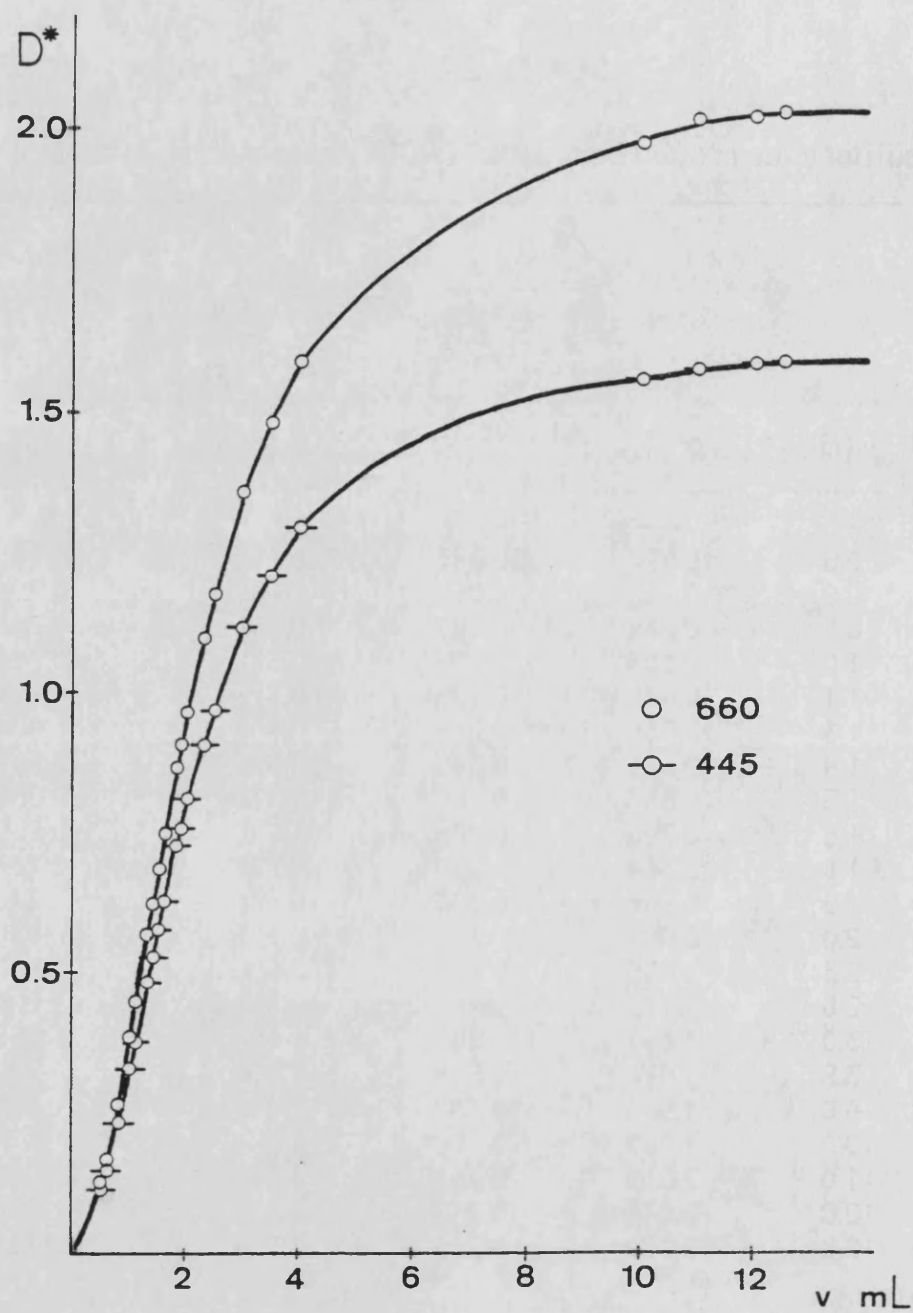


FIGURA IV.2.8. Curva de saturación para la protonación de H_2TPPS^{4-} , $\lambda = 660$ y 445 nm.

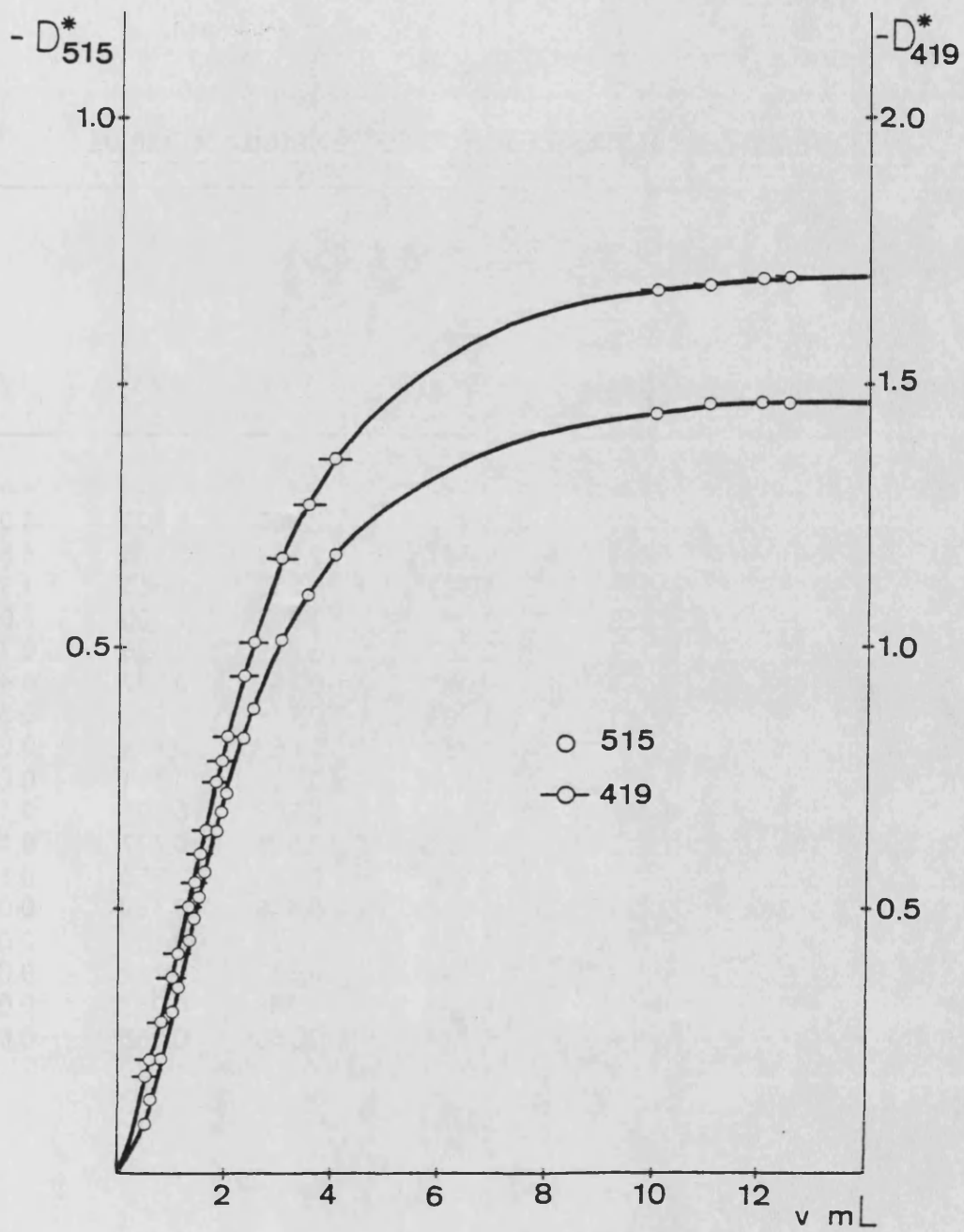


FIGURA IV.2.9. Curva de saturación para la protonación de H_2TPPS^{4-} , $\lambda = 515$ y 419 nm.

TABLA IV.2.4.

Equilibrio de protonacion de H_2TPPS^{4-} . Método de Asmus.

Muestra	$1/D^{*660}$	$-1/D^{*515}$	$1/D^{*445}$	$1/v$	$1/v^2$	$1/v^3$
1	----	----	----	----	----	----
2	8.000	22.22	8.929	2.000	4.000	8.000
3	6.061	14.49	6.711	1.667	2.778	4.630
4	3.788	9.346	4.329	1.250	1.563	1.953
5	2.604	6.536	3.040	1.000	1.000	1.000
6	2.242	5.714	2.667	0.909	0.826	0.751
7	1.767	4.566	2.083	0.769	0.592	0.455
8	1.613	4.167	1.901	0.714	0.510	0.364
9	1.468	3.831	1.739	0.667	0.444	0.296
10	1.340	3.509	1.600	0.625	0.391	0.244
11	1.157	3.086	1.383	0.556	0.309	0.171
12	1.104	2.915	1.325	0.526	0.277	0.146
13	1.040	2.770	1.236	0.500	0.250	0.125
14	0.913	2.421	1.104	0.435	0.189	0.082
15	0.853	2.268	1.034	0.400	0.160	0.064
16	0.737	1.976	0.898	0.333	0.111	0.037
17	0.677	1.821	0.828	0.286	0.082	0.023
18	0.631	1.704	0.774	0.250	0.063	0.016

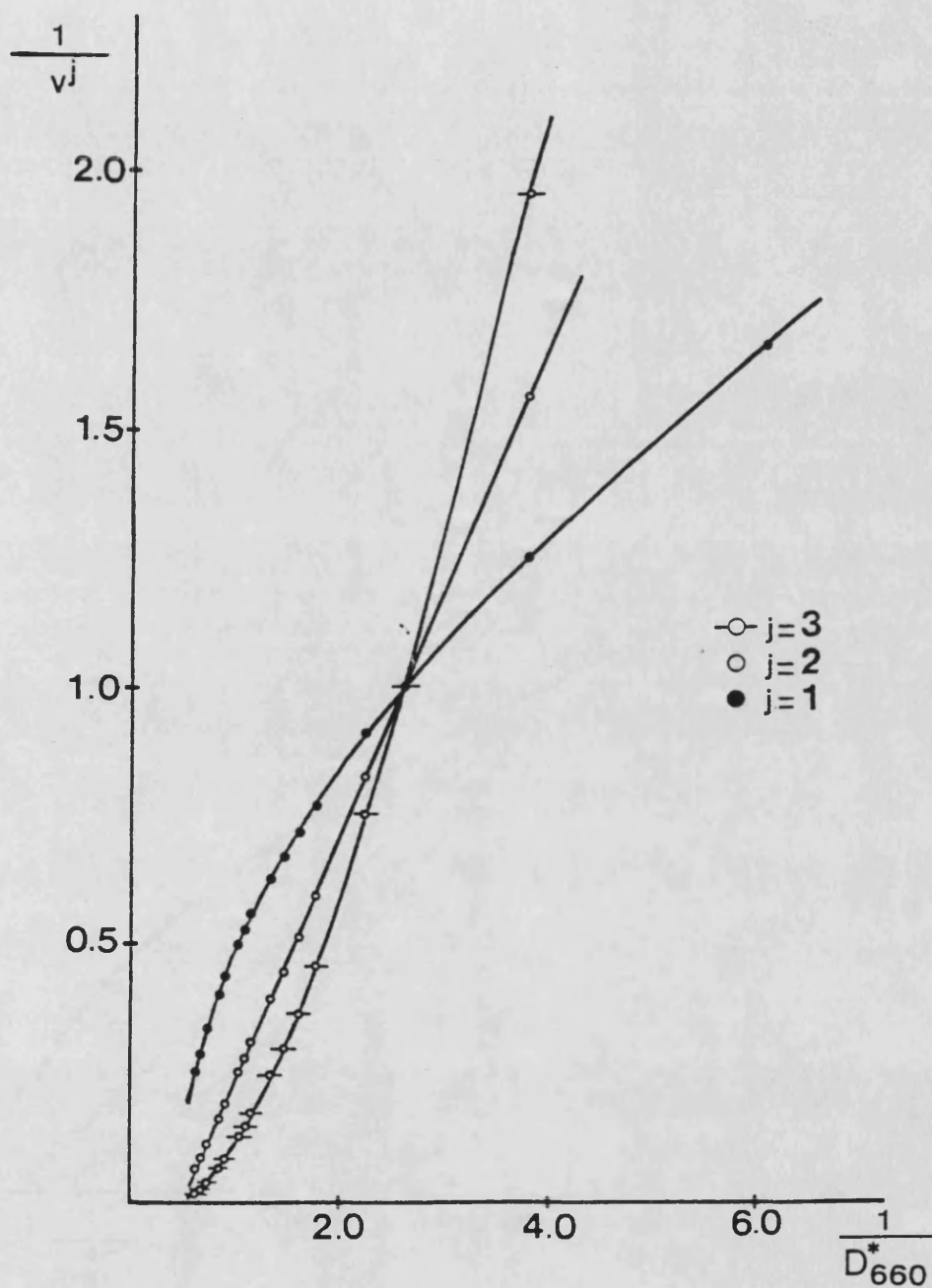


FIGURA IV.2.10. Gráfica de Asmus para la protonación de H_2TPPS^{4-} , $\lambda = 660$ nm.

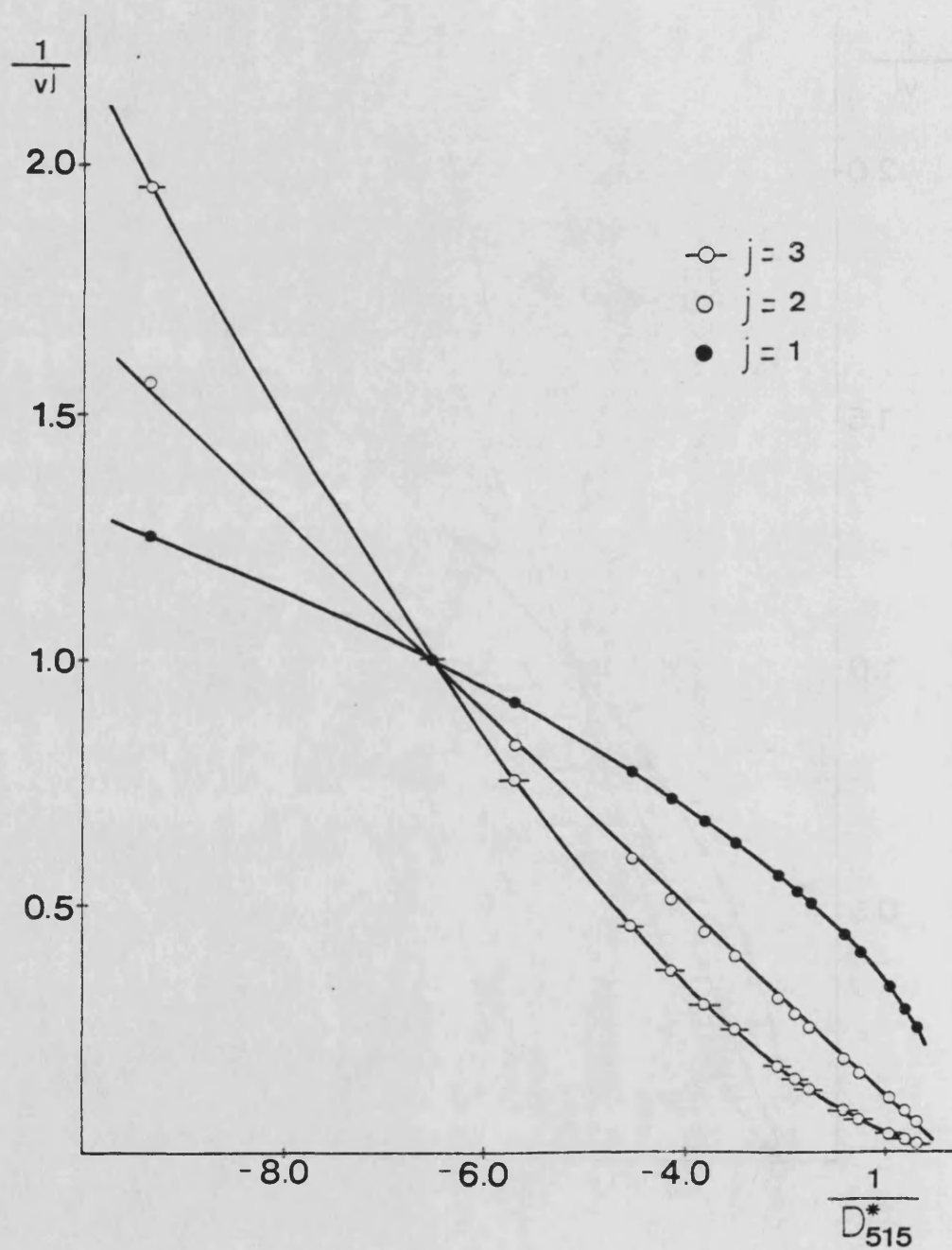


FIGURA IV.2.11. Gráfica de Asmus para la protonación de H_2TPPS^{4-} , $\lambda = 515$ nm.

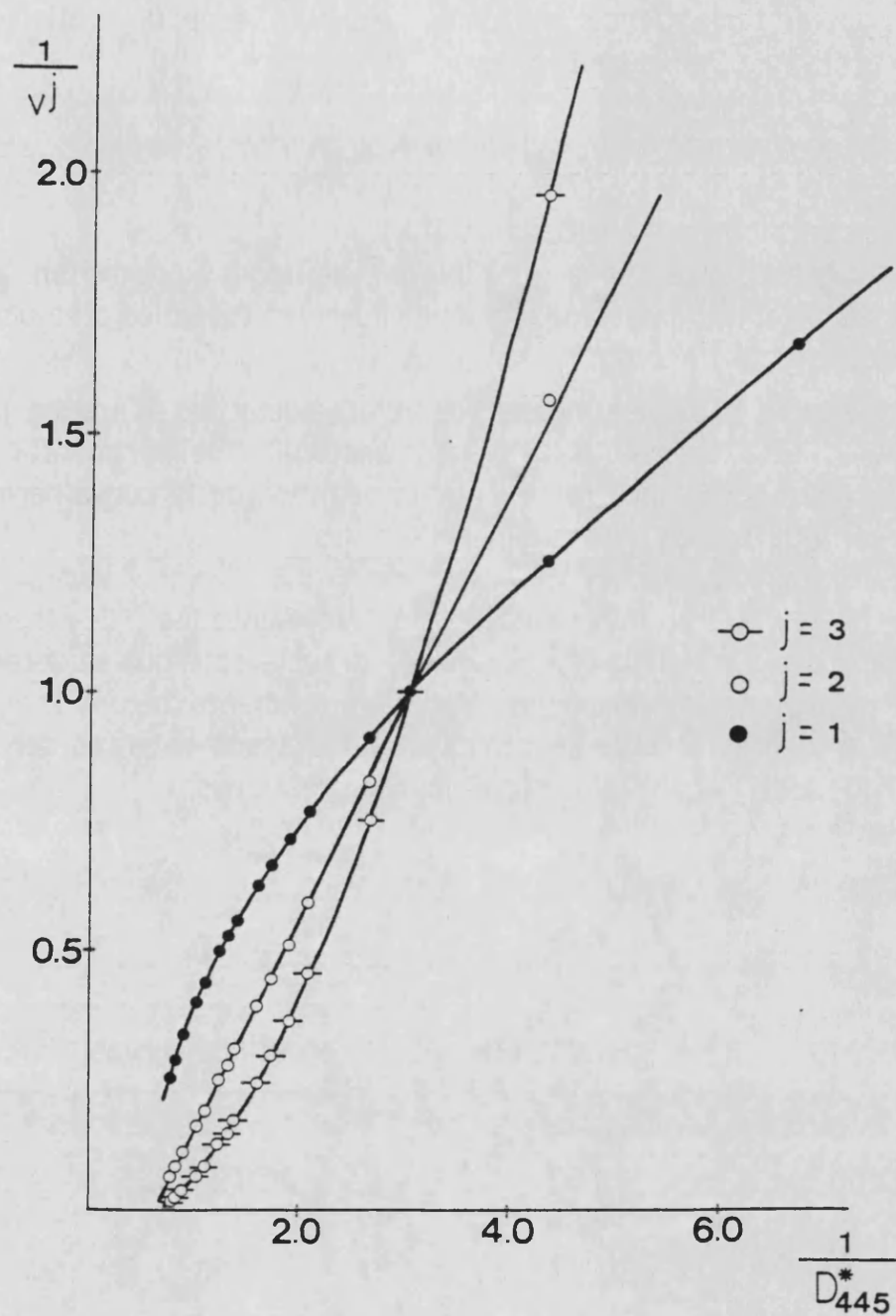


FIGURA IV.2.12. Gráfica de Asmus para la protonación de H_2TPPS^{4-} , $\lambda = 445$ nm.

IV.2.2.3. Curva de protonación. Método de extrapolación lineal.

El conocimiento del coeficiente de extinción molar de la especie protonada nos permite determinar la curva de protonación experimental.

En un sistema donde se forma una sola especie protonada y la estequiometría es 1:2 se cumple que:

$$\bar{j} = j [H_2L] / C_L = 2 (D - D_0) / (D_\infty - D_0)$$

tal como se describe en el apartado (III.4.1.2.).

Los grandes excesos de ácido utilizados permiten conocer exactamente la concentración de iones hidrógeno en todas las disoluciones ya que $[H^+] = C_H$.

En la tabla IV.2.5, se indican los valores de \bar{j} , $\log [H^+]$ y $\log \bar{j}/2 - \bar{j}$. En la figura IV.2.13 se representa la curva de protonación experimental \bar{j} frente a $\log [H^+]$; la curva continua representa la posición de la curva normalizada que mejor se ajusta a los puntos experimentales.

En la figura IV.2.14 se representa gráficamente $\log \bar{j}/2 - \bar{j}$ frente a $\log [H^+]$. Del valor de la ordenada en el origen de la recta obtenida se determina la constante de protonación, siendo el valor de la pendiente 2.

En la siguiente tabla se compara el resultado obtenido con los dos métodos aplicados y el obtenido con el método de Asmus.

λ (nm)	$\log B'_{j_2}$		
	Extrapolación lineal	Ajuste de curvas	Asmus
660	3.57	3.58 ± 0.02	3.57

TABLA IV.2.5.

Equilibrio de protonación de la porfirina H_2TPPS^{4-} .
Curva de protonación y método de extrapolación.

Muestra	$-\log [H^+]$	\bar{j} (660 nm)	$\log \bar{j} / (2 - \bar{j})$
2	2.39	0.128	-1.165
3	2.31	0.169	-1.035
4	2.19	0.270	-0.806
5	2.09	0.393	-0.611
6	2.05	0.457	-0.529
7	1.98	0.580	-0.389
8	1.95	0.635	-0.332
9	1.92	0.697	-0.271
10	1.89	0.764	-0.209
11	1.84	0.885	-0.101
12	1.81	0.928	-0.063
13	1.79	0.985	-0.013
14	1.73	1.121	0.106
15	1.69	1.200	0.176
16	1.61	1.390	0.357
17	1.55	1.514	0.493
18	1.49	1.624	0.636

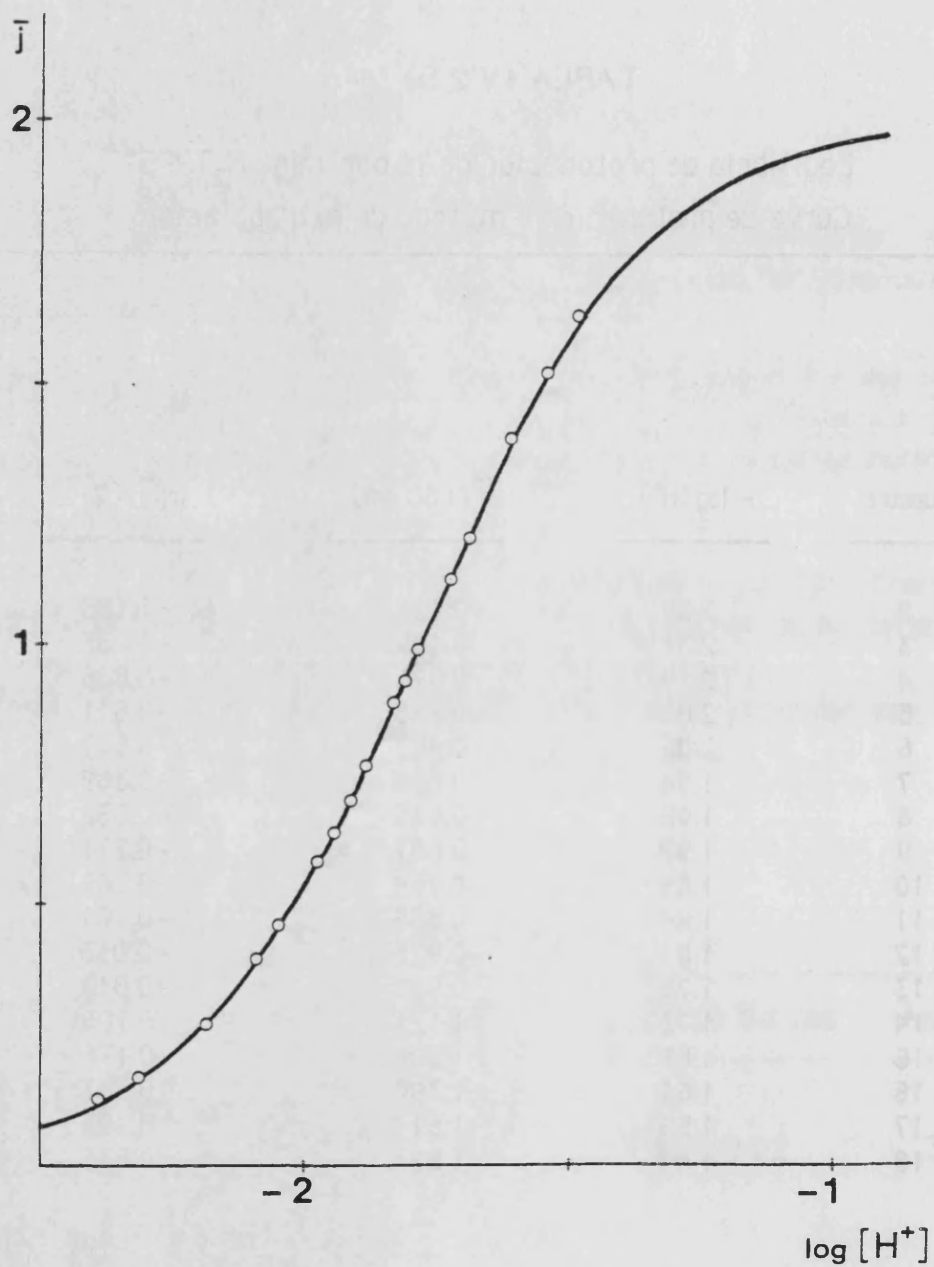


FIGURA IV.2.13. Curva de protonación experimental (o) de H_2TPPS^{4-} y curva normalizada (-), $\lambda = 660 \text{ nm}$.

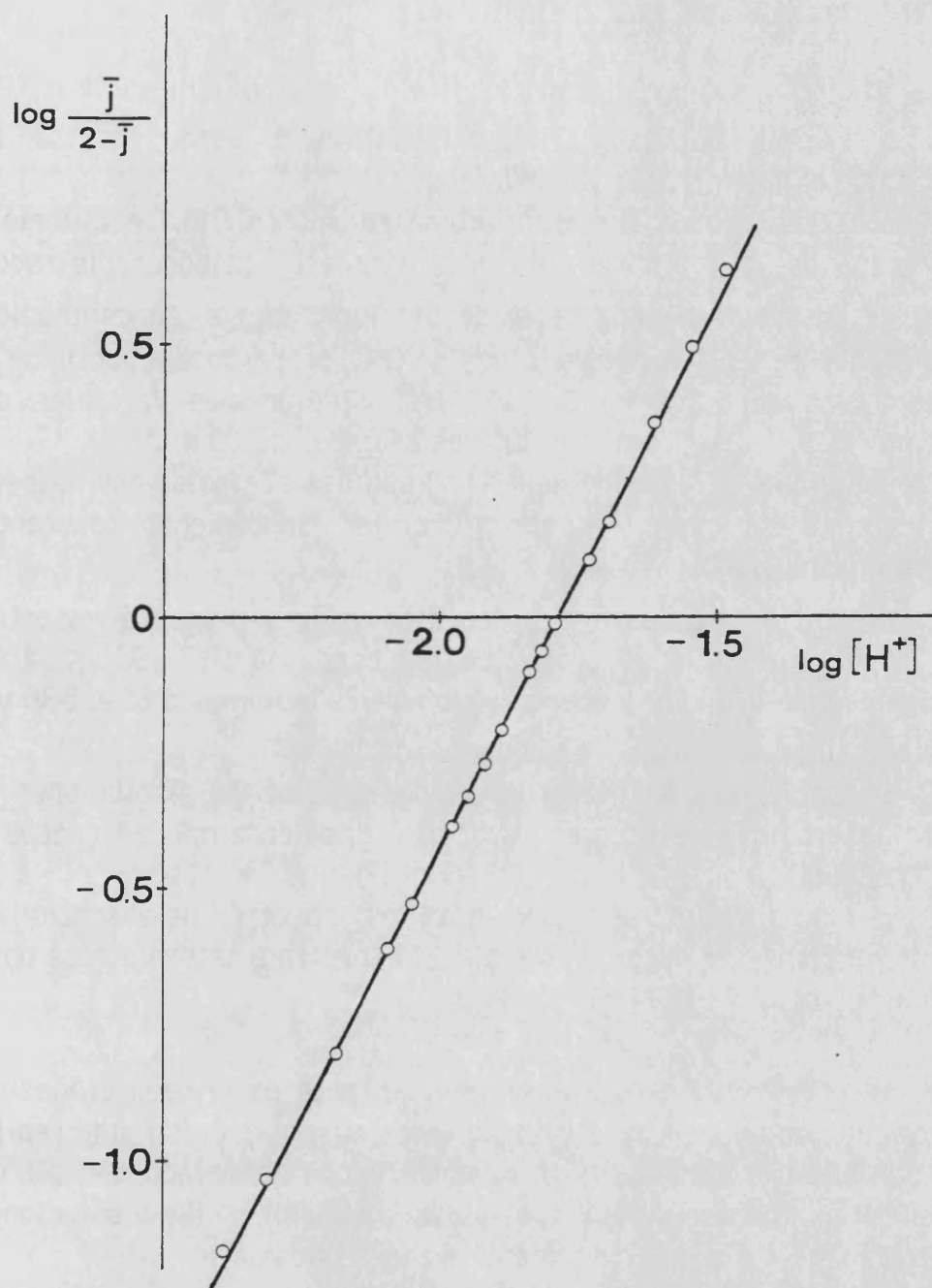


FIGURA IV.2.14. Gráfica del método de extrapolación lineal para la protonación de $\text{H}_2\text{TPPS}^{4-}$, $\lambda = 660 \text{ nm}$.

IV.2.3. EQUILIBRIOS DE DESPROTONACION DE LA PORFIRINA H_2TPPS^{4-} .

IV.2.3.1. Espectros de absorción.

La adición de un gran exceso de KOH a las disoluciones de H_2TPPS^{4-} produce un cambio de color de rojo-violeta a verde, debido a la desprotonación de los nitrógenos pirrólicos.

Hemos estudiado espectrofotométricamente el equilibrio de desprotonación de la porfirina H_2TPPS^{4-} . Para ello, hemos registrado los espectros de absorción de una serie de disoluciones con concentración de porfirina constante y diferentes excesos de OH^- , preparados a partir de 5 ml de la disolución de porfirina 2.02×10^{-4} M y volúmenes variables de la disolución de KOH 1.00×10^{-1} M en matraces aforados de 25 ml.

Debido a que los excesos de KOH no son despreciables con respecto a la fuerza iónica 0.1 M es necesario trabajar manteniendo constante la concentración de K^+ , (KOH + $KClO_4$) 0.1 M.

El espectro de absorción de las disoluciones presenta importantes cambios, disminuyendo la absorción de las bandas a 515, 550 y 419 nm características de H_2TPPS^{4-} y apareciendo nuevos máximos a 629, 586 y 439 nm característicos de la especie desprotonada $TPPS^{6-}$.

En la tabla IV.2.6 se indica la composición de las disoluciones y los valores de absorbancia medidos a las longitudes de onda más adecuadas para realizar el estudio.

En la figura IV.2.15 se representan los espectros de absorción de la serie de disoluciones en la región visible. El espectro a saturación se obtiene para relaciones de OH^- / H_2TPPS^{4-} de 1200.

Hemos observado que la especie resultante de la desprotonación se descompone lentamente en la oscuridad, esta observación ha sido realizada también por Clarke y Dawson (24). Además hemos observado que sufre una alteración fotoquímica muy rápida, cambiando el color de las disoluciones de verde a azul, azul-violáceo y finalmente a anaranjado pálido.

Dada la sensibilidad fotoquímica de la especie desprotonada hay que tomar la precaución de protegerla de la luz y registrar los espectros inmediatamente después de la preparación de las disoluciones para no tomar lecturas erróneas.

TABLA IV.2.6.

Datos espectrofotométricos del equilibrio de desprotonación de la porfirina H_2TPPS^{4-}

$t = (25.0 \pm 0.1)^\circ C$

$I = 0.1 M (KClO_4 + KOH)$

Muestra	v (ml)	$C_{OH} \times 10^3$	C_{OH}/C_L	D $l = 1 \text{ cm}$	
				$\lambda = 629 \text{ nm}$	$\lambda = 515 \text{ nm}$
1	---	----	----	0.045	0.788
2	1.4	5.58	138.2	0.258	0.586
3	1.6	6.38	158.0	0.307	0.554
4	1.8	7.17	177.8	0.348	0.524
5	2.0	7.97	197.5	0.387	0.492
6	2.2	8.77	217.3	0.428	0.458
7	2.6	10.36	256.7	0.503	0.404
8	3.0	11.95	296.2	0.562	0.354
9	3.5	13.95	345.6	0.628	0.301
10	4.0	15.94	395.0	0.680	0.257
11	4.5	17.93	444.4	0.720	0.232
12	6.0	23.91	592.5	0.796	0.170
13	10.0	39.84	987.5	0.888	0.098
14	12.0	47.81	1184.9	0.908	0.084

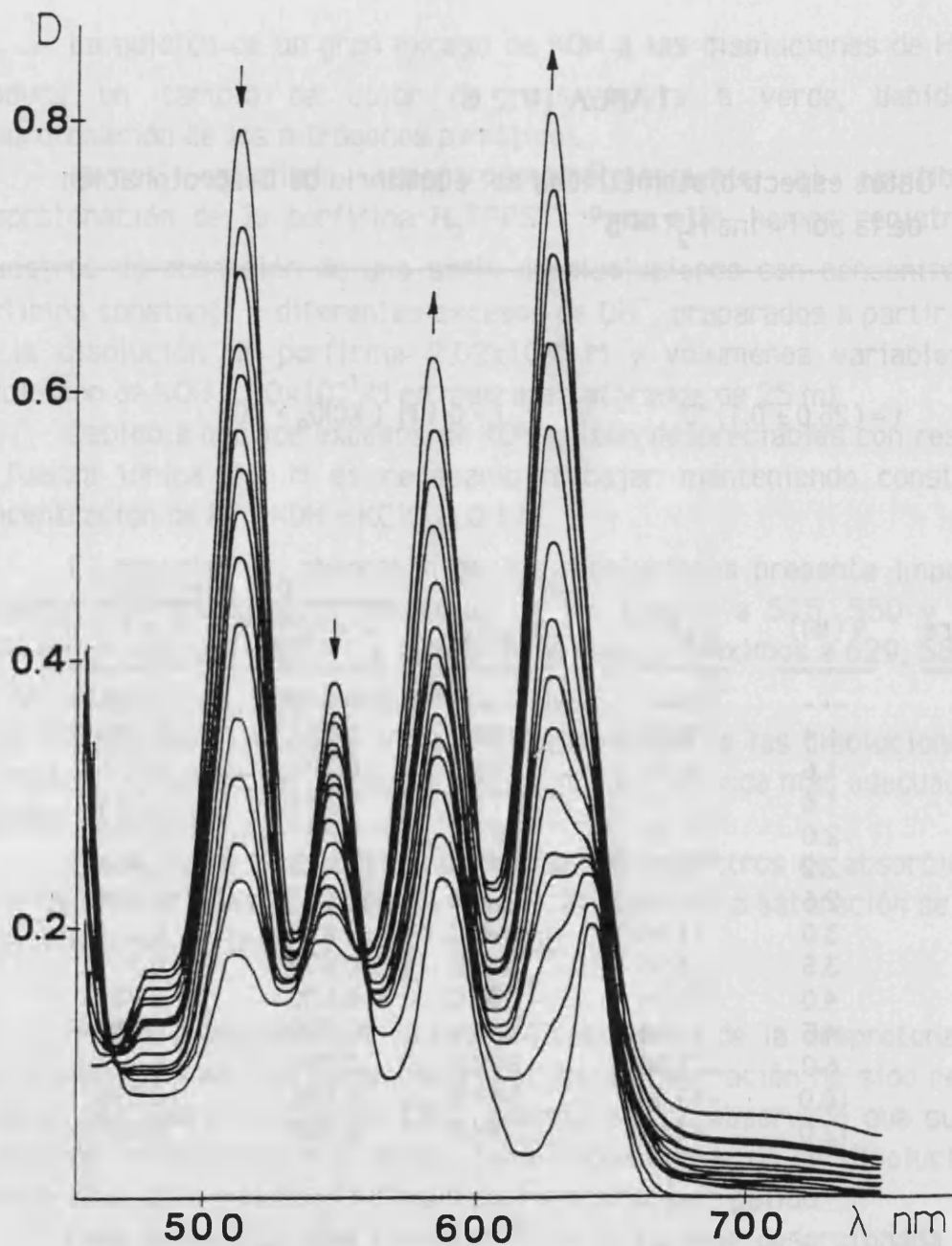


FIGURA IV.2.15. Espectros en la región visible de disoluciones de H_2TPPS^{4-} valoradas con KOH.

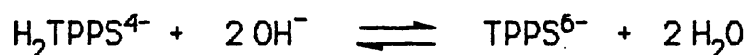
IV.2.3.2. Método de Asmus.

A partir de los valores de absorbancia de la tabla IV.2.6, calculamos las absorbancias exceso en cada una de las disoluciones de la serie estudiada, tabla IV.2.7. Representando gráficamente estos valores frente a la concentración de base, obtenemos las curvas de saturación que se muestran en la figura IV.2.16. La forma sigmoideal de las curvas pone de manifiesto que en el proceso de desprotonación se precisa más de un OH^- por molécula de $\text{H}_2\text{TPPS}^{4-}$.

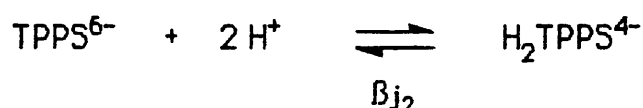
Hemos aplicado el método de Asmus (85) a las diferentes longitudes de onda de estudio. Los resultados obtenidos se indican en la tabla IV.2.8 y en las figuras IV.2.17 y IV.2.18.

Estos resultados indican claramente que la estequiometría de la reacción de desprotonación es 1:2, no detectándose de forma apreciable la especie monodesprotonada.

A partir de los valores de la pendiente y de la ordenada en el origen de la recta hemos obtenido los coeficientes de extinción molar de la porfirina desprotonada a las diversas longitudes de onda y la constante del equilibrio de desprotonación:



Con esta constante y el $\text{pK}_w = 18.42$ del disolvente calculamos la constante de equilibrio de la reacción de protonación:



Los resultados se resumen en la tabla siguiente:

λ (nm)	B_{j_2}	$\log B_{j_2}$	ϵ_{j_2} (Asmus)	ϵ_{j_2} (Saturación)
629	6.3×10^{32}	32.80	2.25×10^4	2.29×10^4
515	6.0×10^{32}	32.78	2.10×10^3	2.07×10^3

Los resultados que se obtienen a las dos longitudes de onda son prácticamente coincidentes.

TABLA IV.2.7

Equilibrio de desprotonación de H_2TPPS^{4-} . Absorbancias exceso.

Muestra	v (ml)	D* ₆₂₉	- D* ₅₁₅
1	---	----	----
2	1.4	0.213	0.202
3	1.6	0.262	0.234
4	1.8	0.303	0.264
5	2.0	0.342	0.296
6	2.2	0.383	0.330
7	2.6	0.458	0.384
8	3.0	0.517	0.434
9	3.5	0.583	0.487
10	4.0	0.635	0.531
11	4.5	0.675	0.556
12	6.0	0.751	0.618
13	10.0	0.843	0.690
14	12.0	0.863	0.704

TABLA IV.2.8.

Equilibrio de desprotonación de H_2TPPS^{4-} . Método de Asmus.

Muestra	1/D* ₆₂₉	-1/D* ₅₁₅	1/v' i)	1/v' ²	1/v' ³
1	----	----	----	----	----
2	4.695	4.950	1.286	1.653	2.125
3	3.817	4.274	1.125	1.266	1.424
4	3.300	3.788	1.000	1.000	1.000
5	2.924	3.378	0.900	0.810	0.729
6	2.611	3.030	0.818	0.669	0.548
7	2.183	2.604	0.692	0.479	0.331
8	1.934	2.304	0.600	0.360	0.216
9	1.715	2.053	0.514	0.265	0.136
10	1.575	1.883	0.450	0.202	0.091
11	1.481	1.798	0.400	0.160	0.064
12	1.332	1.618	0.300	0.090	0.027

i) Los volúmenes experimentales (v) se han corregido para la representación de Asmus (v'), a partir de la expresión $v' = v/v_4$.

v_4 (volumen experimental para la muestra nº 4) = 1.8 ml

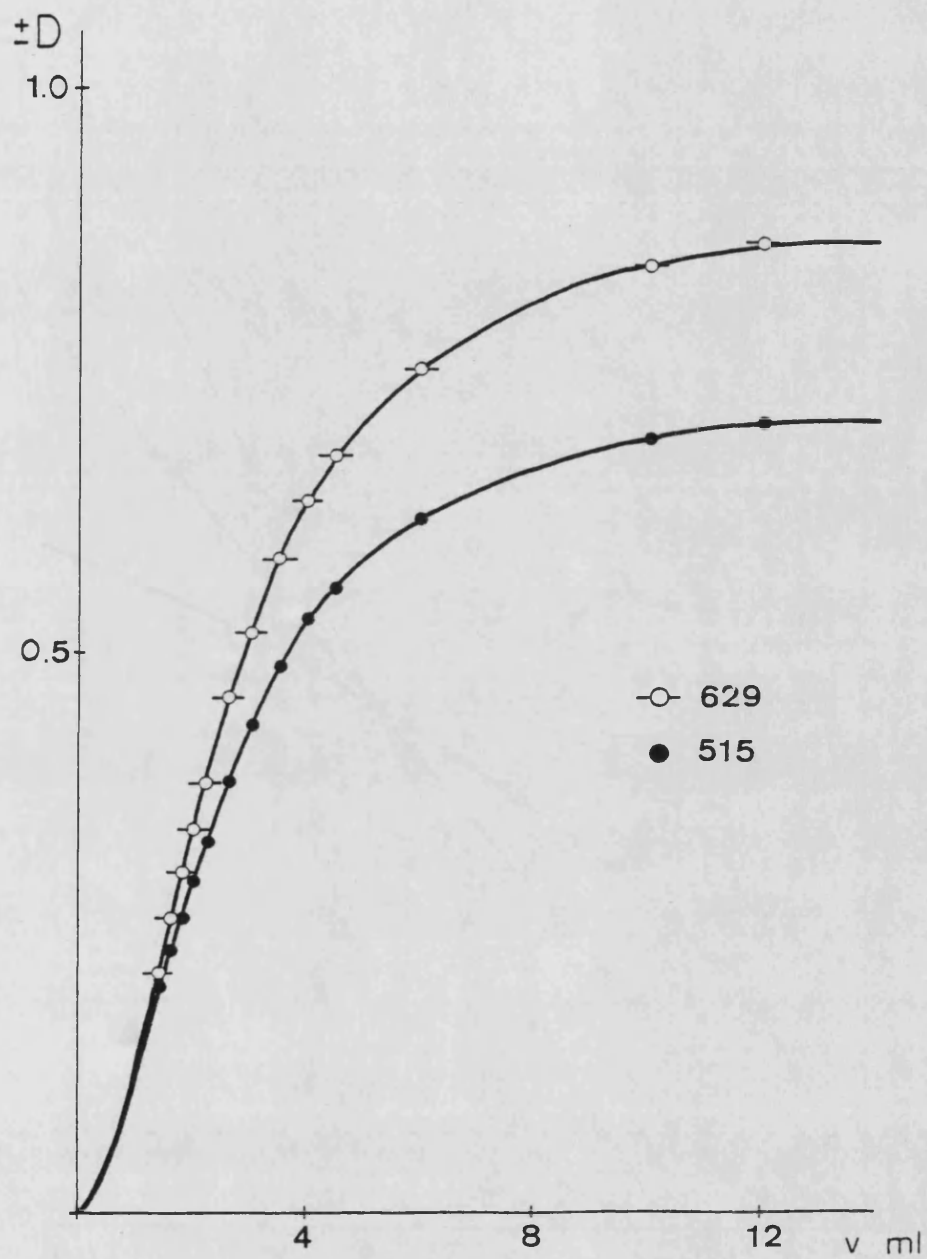


FIGURA IV.2.16. Curva de saturación para la desprotonación de H_2TPPS^{4-} , $\lambda = 629$ y 515 nm.

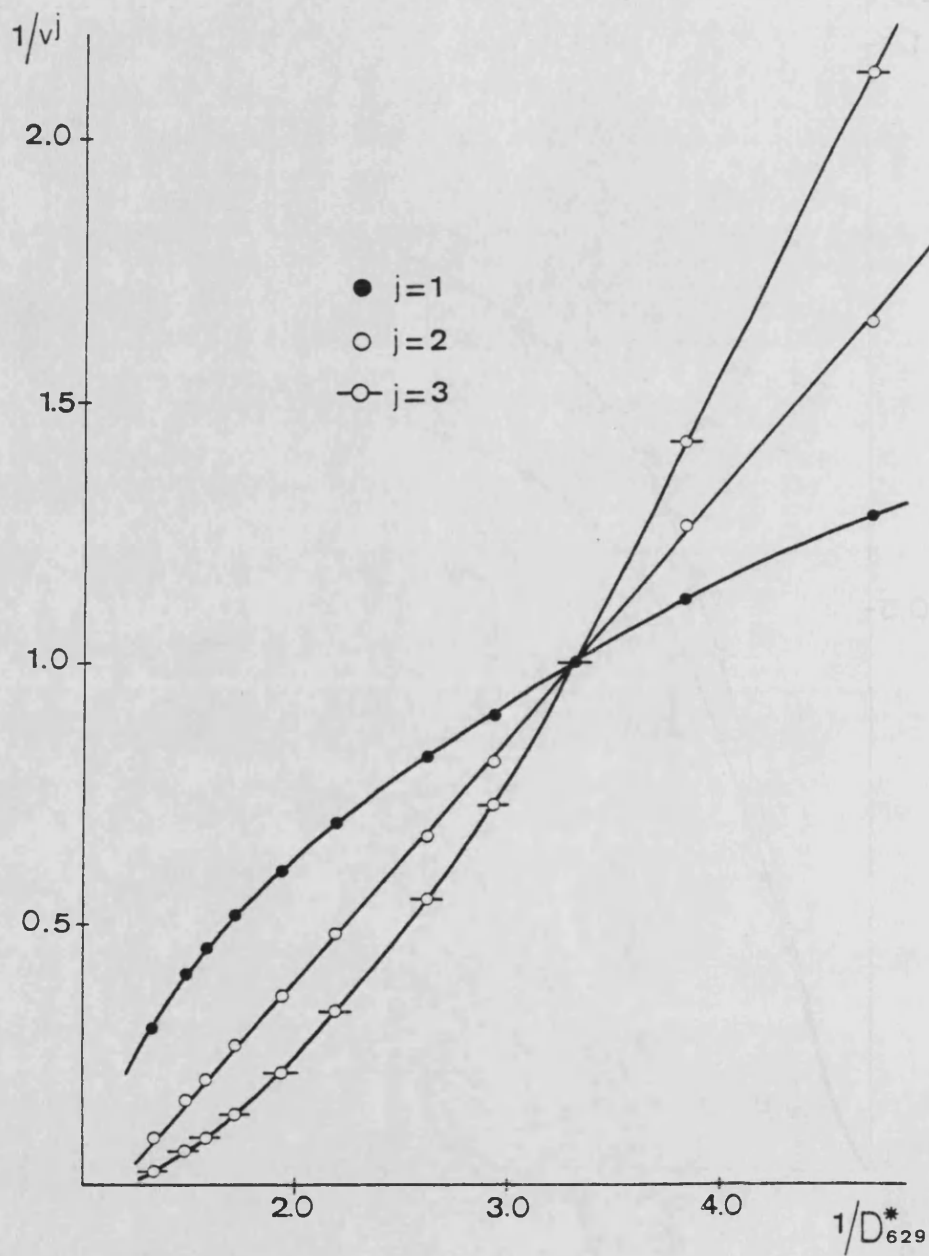


FIGURA IV.2.17. Gráfica de Asmus para la desprotonación de H_2TPPS^{4-} , $\lambda = 629$ nm.

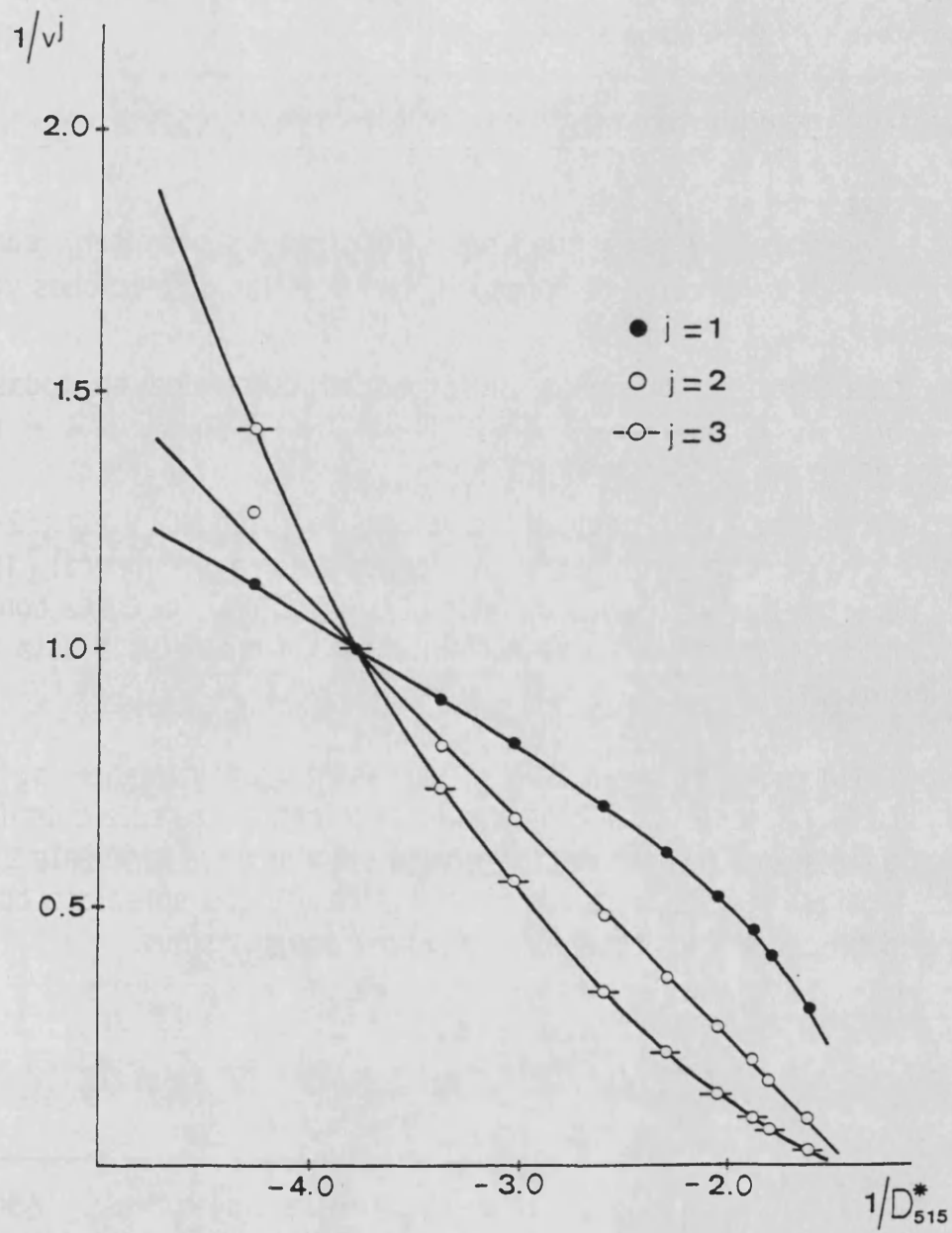


FIGURA IV.2.18. Gráfica de Asmus para la desprotonación de $\text{H}_2\text{TPPS}^{4-}$, $\lambda = 515 \text{ nm}$.

IV.2.3.3. Curva de protonación. Método de extrapolación lineal.

El conocimiento del coeficiente de extinción molar de la especie desprotonada nos permite determinar la curva de protonación experimental.

En un sistema donde se forma una sola especie protonada y la estequiometría es 1:2 se cumple que:

$$\bar{j} = j [H]L / C_L = 2 (D - D_0) / (D_\infty - D_0)$$

tal como se describe en el apartado (III.4.1.2).

Los grandes excesos de base utilizados permiten conocer exactamente la concentración de iones OH^- en todas las disoluciones ya que $[OH^-] = C_{OH^-}$.

La concentración de iones hidrógeno se determina en todas las disoluciones a partir de la relación $[H^+] = K_w/[OH^-]$ siendo $pK_w = 18.42$ (DMSO- H_2O , 80:20 v/v) a 25 °C y $KClO_4$ 0.1 M.

En la tabla IV.2.9, se indican los valores de \bar{j} , $\log [H^+]$ y $\log \bar{j}/2 - \bar{j}$. En la figura IV.2.19 se representa la curva de protonación experimental \bar{j} frente a $\log [H^+]$ para las dos longitudes de onda 629 y 515 nm ; la curva continua representa la posición de la curva normalizada que mejor se ajusta a los puntos experimentales.

En la figura IV.2.20 y IV.2.21 se representa gráficamente $\log \bar{j}/2 - \bar{j}$ frente a $\log [H^+]$. Del valor de la ordenada en el origen de la recta obtenida se determina la constante de protonación, siendo el valor de la pendiente 2.

En la siguiente tabla se comparan los resultados obtenidos con los dos métodos aplicados y los obtenidos con el método de Asmus.

λ (nm)	$\log \beta_{j_2}$		
	Extrapolación lineal	Ajuste de curvas	Asmus
629	32.81	32.80 ± 0.04	32.80
515	32.77	32.76 ± 0.04	32.78

TABLA IV.2.9.

Equilibrio de desprotonación de la porfirina H_2TPPS^{4-} .
Curva de protonación y método de extrapolación.

Muestra	$-\log [H^+]$	$\lambda = 629 \text{ nm}$		$\lambda = 515 \text{ nm}$	
		\bar{j}	$\log \bar{j}/(2-\bar{j})$	\bar{j}	$\log \bar{j}/(2-\bar{j})$
2	16.16	1.506	0.484	1.426	0.395
3	16.22	1.393	0.361	1.335	0.303
4	16.27	1.298	0.267	1.250	0.222
5	16.32	1.207	0.183	1.159	0.139
6	16.36	1.112	0.098	1.063	0.054
7	16.43	0.939	-0.053	0.909	-0.079
8	16.49	0.802	-0.174	0.767	-0.206
9	16.56	0.649	-0.318	0.616	-0.351
10	16.62	0.528	-0.445	0.491	-0.487
11	16.67	0.436	-0.555	0.420	-0.575
12	16.80	0.259	-0.826	0.244	-0.856

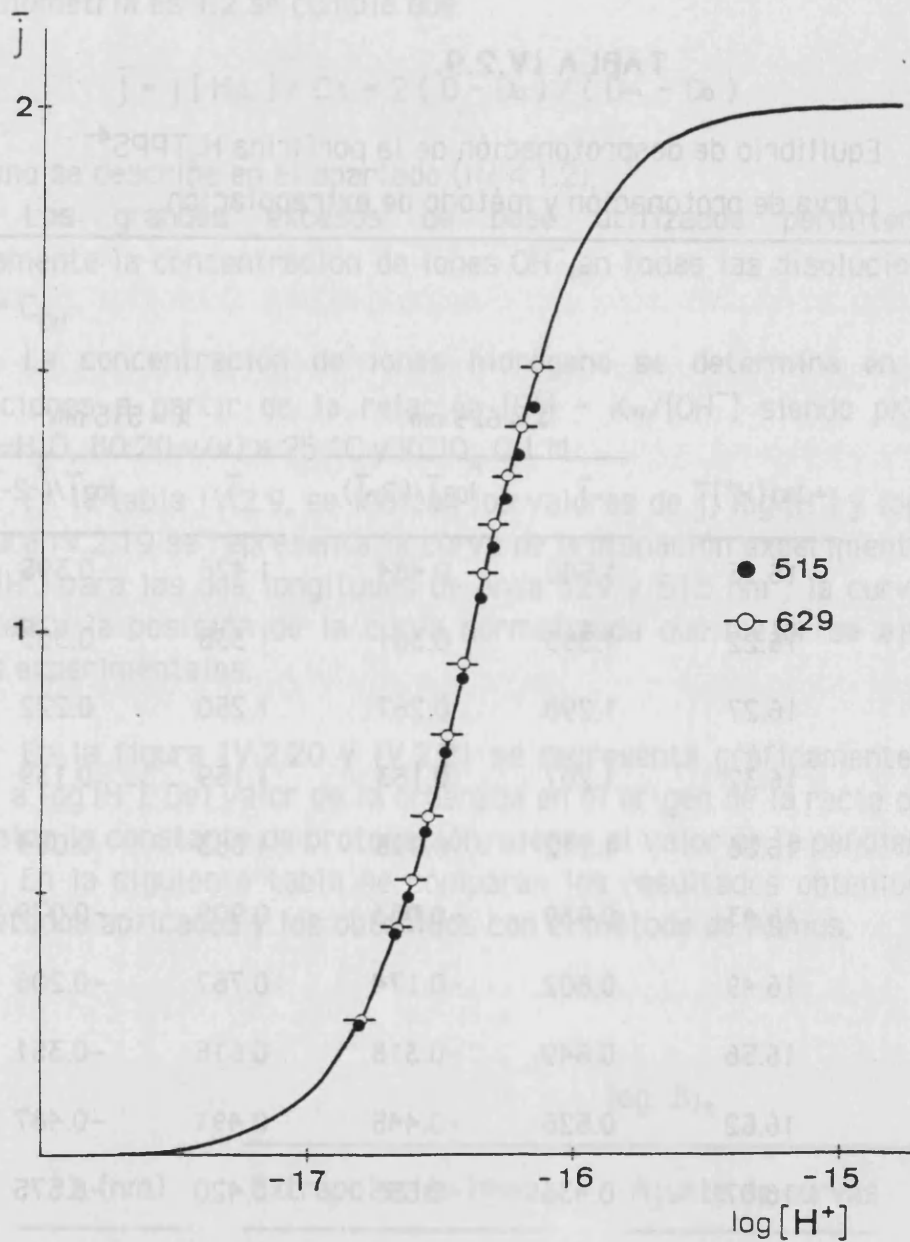


FIGURA IV.2.19. Curva de protonación experimental (●,○) de TPPS^{6-} y curva normalizada (—), $\lambda = 629$ y 515 nm.

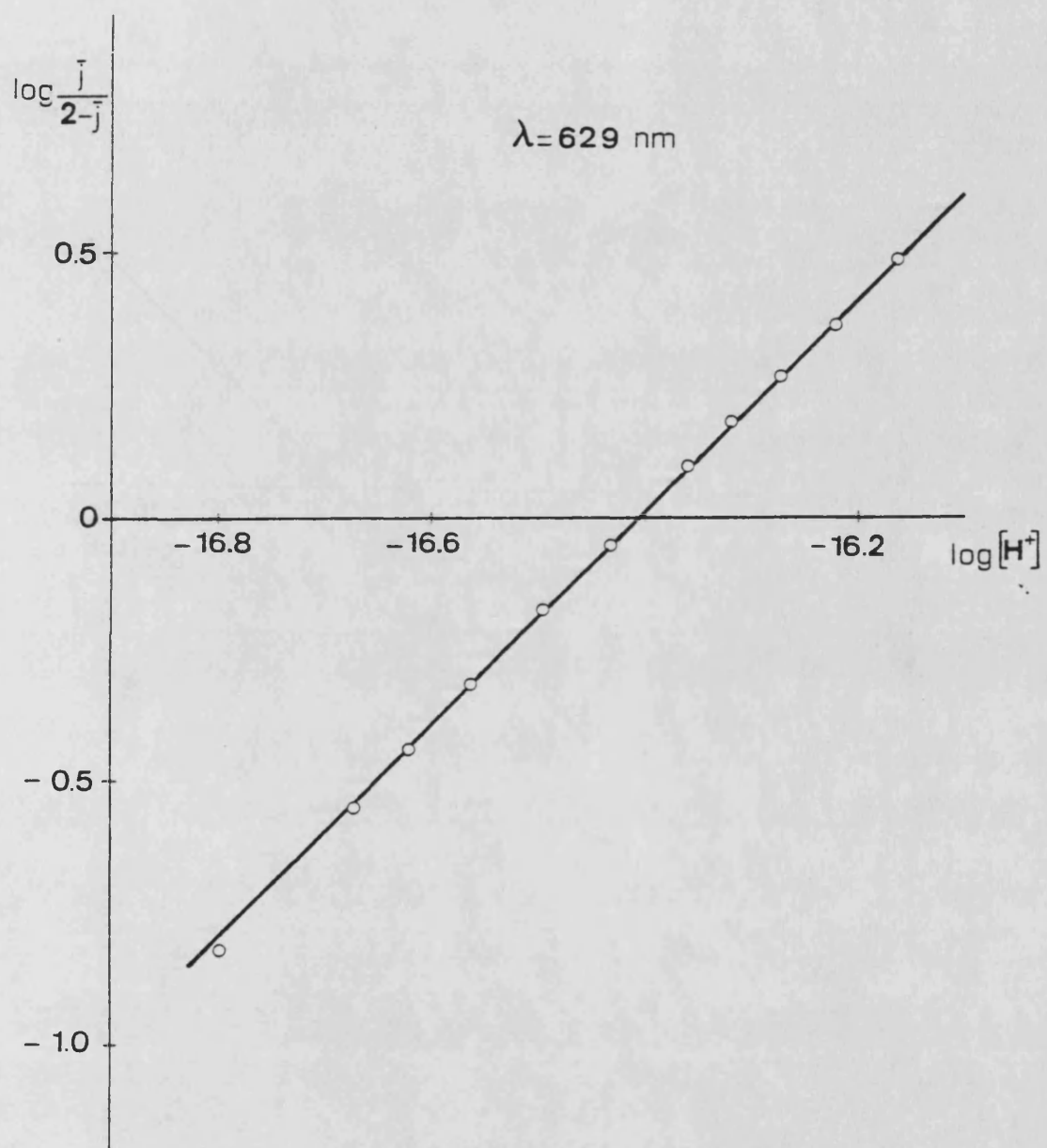


FIGURA IV 2.20. Gráfica del método de extrapolación lineal para la protonación de TPPS⁶⁻, $\lambda = 629$ nm.

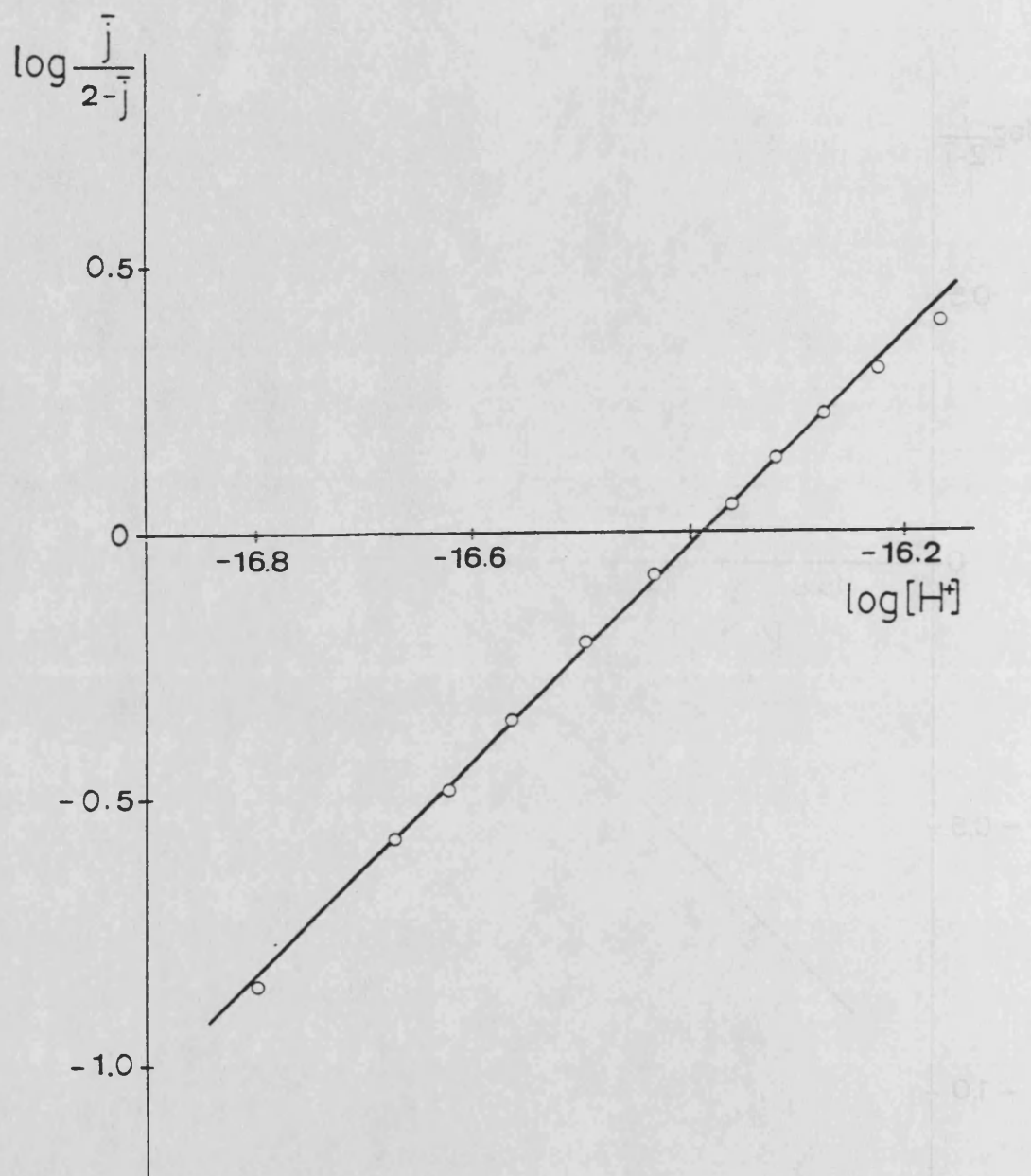


FIGURA IV.2.21. Gráfica del método de extrapolación lineal para la protonación de TPPS⁶⁻, $\lambda = 515$ nm.

IV.3. EQUILIBRIOS DE METALACION DE LA PORFIRINA H_2TPPS^{4-} CON Mg^{2+} , Zn^{2+} Y Cu^{2+} EN DMSO- H_2O (80:20 v/v). CONSTANTES DE ESTABILIDAD.

Como ya hemos indicado anteriormente en la introducción las reacciones de metalación o desmetalación son muy lentas, lo que dificulta su estudio.

Nosotros hemos observado que siendo lenta la reacción de metalación lo es más todavía la reacción de desmetalación, por lo que es más aconsejable abordar el estudio partiendo del ión metálico libre y la porfirina en medios fuertemente ácidos.

En cambio para la porfirina de magnesio, dada su menor estabilidad, la desmetalación se produce con facilidad en medios ligeramente ácidos y es más conveniente partir de la porfirina de magnesio en medios débilmente ácidos.

IV.3.1. EQUILIBRIO DE DESMETALACION DE LA METALOPORFIRINA $MgTPPS^{4-}$.

IV.3.1.1. Espectros de absorción.

Hemos realizado medidas espectrofotométricas del equilibrio de desmetalación para la porfirina de magnesio $MgTPPS^{4-}$. Para ello, hemos registrado los espectros de absorción de una serie de disoluciones con concentración de metaloporfirina constante y diferentes excesos de ácido perclórico. Las disoluciones se preparan a partir de 5 ml de disolución de porfirina de magnesio 1.95×10^{-4} M y volúmenes variables de ácido perclórico 1.03×10^{-3} M en matraces aforados de 25 ml.

La metaloporfirina se adiciona en último lugar para evitar concentraciones locales altas de ácido perclórico y la fuerza iónica se mantiene constante a 0.1 M en $KClO_4$.

Debido a la lenta cinética de esta reacción de desmetalación las disoluciones se han de guardar en la oscuridad a 25°C durante dos meses, en el transcurso de los cuales se sigue la evolución de las disoluciones espectrofotométricamente hasta alcanzar el estado de equilibrio.

El espectro de absorción de las disoluciones presenta importantes cambios, disminuyendo la absorción de las bandas a 564, 604 y 427 nm características de la metaloporfirina $MgTPPS^{4-}$ y apareciendo nuevos máximos a 515, 550, 589, 645 y 419 nm característicos de la porfirina H_2TPPS^{4-} .

En la tabla IV.3.1 se indican los volúmenes de ácido añadidos, lecturas de potencial y los valores de absorbancia medidos a las longitudes de onda más características.

Debido a que se requieren concentraciones bajas de ácido para estudiar la desmetalación de la metaloporfirina de magnesio es necesario medir la concentración de iones hidrógeno en cada disolución. Las medidas se realizan tal como se describe en el apartado III.4.2.

En la figura IV.3.1 se representan los espectros de absorción de la serie de disoluciones en la región visible.

Dadas las características de la banda a 515 nm parece la más adecuada para realizar estudios cuantitativos, por lo que limitaremos la aplicación del método de extrapolación lineal a los datos a esta longitud de onda.

TABLA IV.3.1.

Datos espectrofotométricos del equilibrio de desmetalación de MgTPPS^{4-} en $\text{DMSO-H}_2\text{O}$ (80:20)

$t = (25.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ $I = 0.1 \text{ M KClO}_4$ $E^*_A = 452 \text{ mV}$					
Muestra	v_a (ml)	E (mV)	$-\log[\text{H}^+]$	D l = 1 cm	
				$\lambda = 515 \text{ nm}$	$\lambda = 564 \text{ nm}$
0	---			0.156	0.698
1	2.0	109	5.80	0.168	0.686
2	2.5	140	5.27	0.200	0.642
3	3.0	163	4.89	0.265	0.571
4	3.5	188	4.46	0.370	0.440
5	4.0	200	4.26	0.484	0.317
6	4.5	203	4.21	0.519	0.278
7	5.0	209	4.11	0.574	0.210
8	5.5	214	4.02	0.612	0.182
9	6.0	218	3.96	0.635	0.165
10	6.5	221	3.90	0.646	0.153

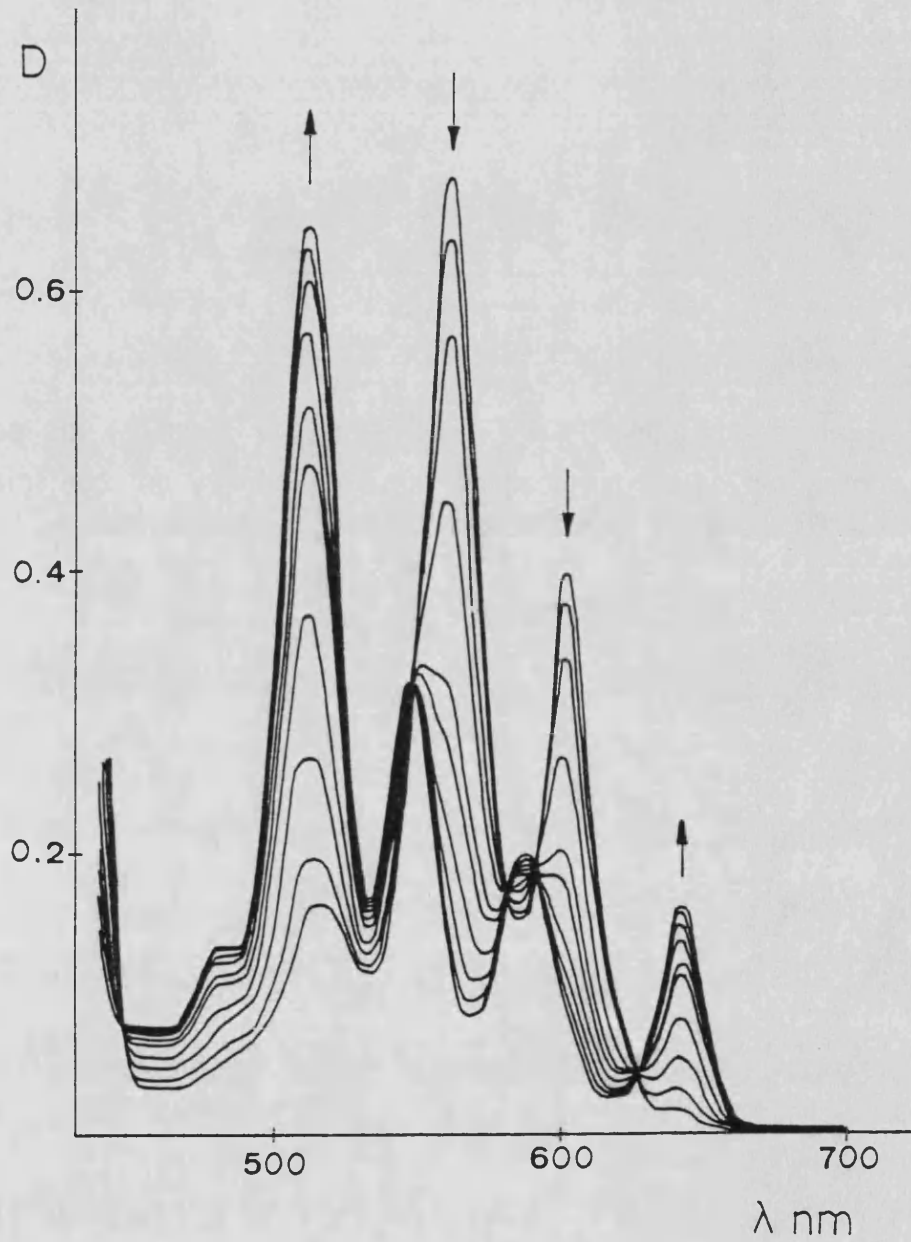
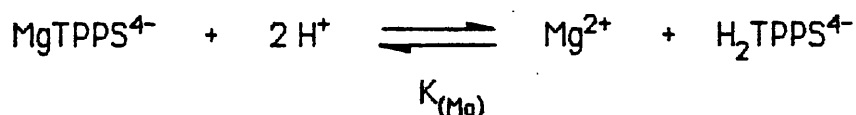


FIGURA IV.3.1. Espectros en la región visible de disoluciones de MgTPPS⁴⁻ con cantidades variables de HClO₄.

IV.3.1.2. Método de extrapolación lineal.

La metaloporfirina MgTPPS^{4-} se desmetalata en disolución de DMSO- H_2O (80:20) según la reacción:



donde

$$K_{(\text{Mg})} = \frac{[\text{Mg}^{2+}] [\text{H}_2\text{TPPS}^{4-}]}{[\text{MgTPPS}^{4-}] [\text{H}^+]^2}$$

Los valores de $[\text{MgTPPS}^{4-}]$, $[\text{H}_2\text{TPPS}^{4-}]$ y $[\text{Mg}^{2+}]$ los podemos expresar en función de la densidad óptica exceso D^* y del coeficiente de extinción molar exceso ϵ^* , mediante las siguientes ecuaciones:

$$C_L = [\text{H}_2\text{TPPS}^{4-}] + [\text{MgTPPS}^{4-}]$$

$$D = \epsilon_0 [\text{H}_2\text{TPPS}^{4-}] + \epsilon_\infty [\text{MgTPPS}^{4-}]$$

$$C_M = [\text{MgTPPS}^{4-}] + [\text{Mg}^{2+}]$$

a partir de las cuales se llega a:

$$[\text{H}_2\text{TPPS}^{4-}] = D^*/\epsilon^* , \quad [\text{MgTPPS}^{4-}] = C_L - [\text{H}_2\text{TPPS}^{4-}] (1 + \beta'_{j2} [\text{H}^+]^2)$$

$$\text{y} \quad [\text{Mg}^{2+}] = C_M - [\text{MgTPPS}^{4-}]$$

siendo:

$$D^* = D - \epsilon_0 C_L, \quad \epsilon^* = \epsilon_\infty - \epsilon_0 \quad \text{y} \quad \beta'_{j2} = [\text{H}_4\text{TPPS}^{2-}] / ([\text{H}_2\text{TPPS}^{4-}] [\text{H}^+]^2)$$

Se ha incluido la concentración de porfirina protonada, aunque resulta despreciable frente a la concentración de la especie $\text{H}_2\text{TPPS}^{4-}$.

La representación de los valores de $\log ([\text{H}_2\text{TPPS}^{4-}] / [\text{MgTPPS}^{4-}])$ frente a $\log ([\text{H}^+]^2 / [\text{Mg}^{2+}])$ debe dar una línea recta con una pendiente de 1.

En la tabla IV.3.2 se dan los datos experimentales y en la figura IV.3.2 se representan gráficamente para la longitud de onda de 515 nm. Del valor de la ordenada en el origen de la recta obtenida se determina la constante del equilibrio siendo la pendiente igual a uno.

Obtenemos un resultado de $\log K_{(Mg)} = 4.0$.

TABLA IV.3.2.

Equilibrio de desmetalación de $MgTPPS^{4-}$.
Método de extrapolación lineal.

$$C_L = C_M = 3.90 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\epsilon_0(515) = 4.0 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$B'_{j2} = 3981$$

$$\epsilon_\infty(515) = 1.95 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$Y = [H_2TPPS^{4-}] / [MgTPPS^{4-}]$$

$$X = [H^+]^2 / [Mg^{2+}]$$

Muestra	$\lambda = 515 \text{ nm}$	
	$\log Y$	$-\log X$
1	-1.694	5.485
2	-1.105	5.001
3	-0.658	4.617
4	-0.261	4.065
5	0.074	3.845
6	0.177	3.787
7	0.351	3.646
8	0.487	3.515
9	0.582	3.401
10	0.632	3.309

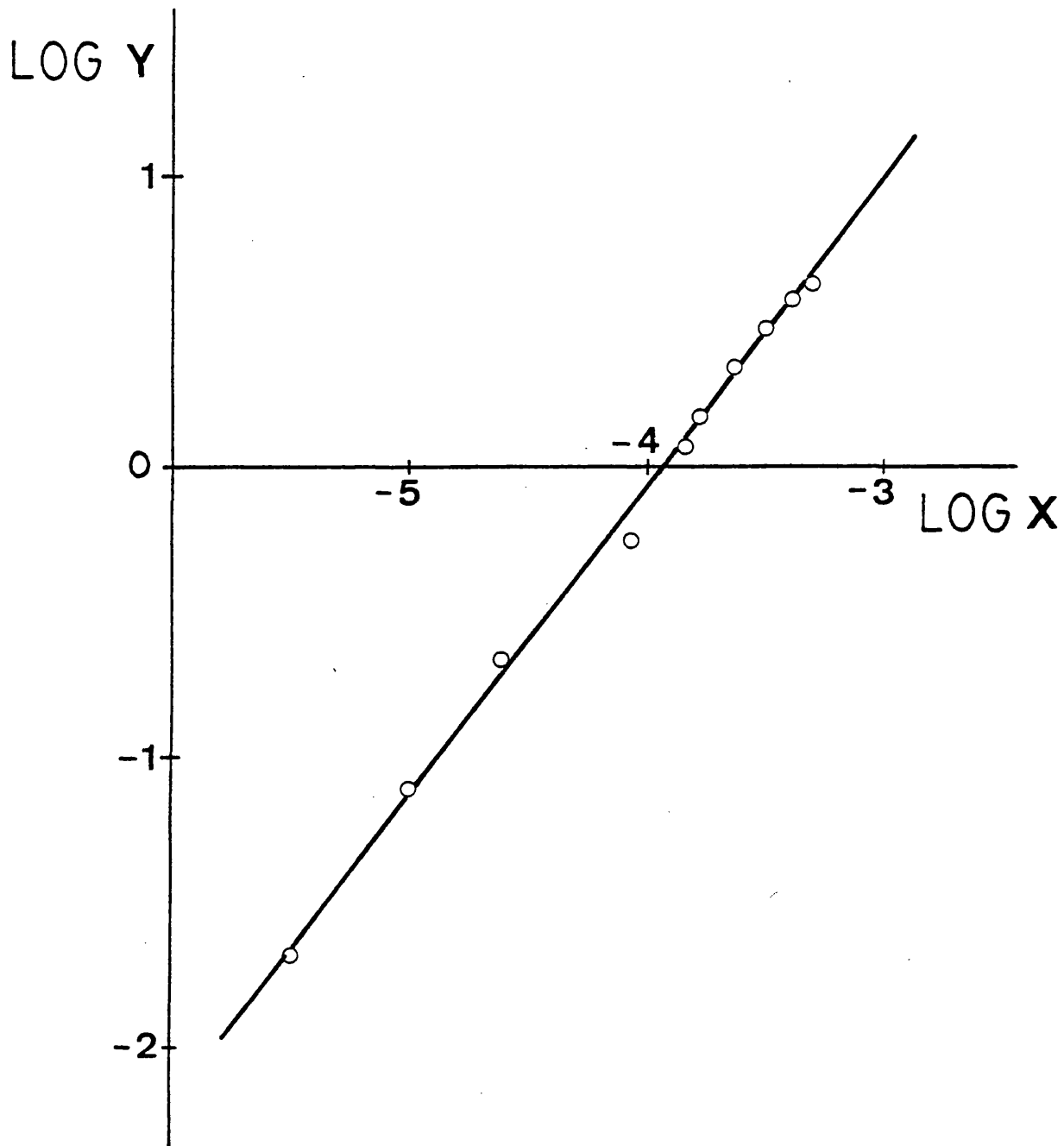


FIGURA IV.3.2. Gráfica del método de extrapolação lineal para la desmetalación de MgTPPS⁴⁻, $\lambda = 515 \text{ nm}$.
($Y = [\text{H}_2\text{TPPS}^{4-}] / [\text{MgTPPS}^{4-}]$, $X = [\text{H}^+]^2 / [\text{Mg}^{2+}]$)

IV.3.2. EQUILIBRIO DE METALACION DE LA PORFIRINA H_2TPPS^{4-} CON Zn^{2+} .

IV.3.2.1. Espectros de absorción.

Hemos realizado medidas espectrofotométricas del equilibrio de metalación para la porfirina de cinc $ZnTPPS^{4-}$ con distintos excesos de metal. Para ello, hemos registrado los espectros de absorción de dos series de disoluciones con concentración de porfirina y de cinc constantes, y diferentes excesos de ácido perclórico.

Las disoluciones se preparan a partir de 5 ml de la disolución de porfirina 2.02×10^{-4} M, 5 ml de disolución de cinc 1.00×10^{-2} M ó 2.00×10^{-2} M y volúmenes variables de ácido perclórico 2.04×10^{-1} M en matraces aforados de 25 ml.

El ácido perclórico se adiciona después de transcurrir unos días para facilitar la metalación de la porfirina. Puesto que los excesos de ácido perclórico no son despreciables con respecto a la fuerza iónica 0.1 M, es necesario trabajar manteniendo constante la concentración de ClO_4^- , ($KClO_4 + HClO_4$) 0.1 M.

Debido a la lenta cinética de esta reacción las disoluciones se han de guardar en la oscuridad a $25^\circ C$ durante diez meses, en el transcurso de los cuales se sigue la evolución de las disoluciones espectrofotométricamente hasta alcanzar el estado de equilibrio.

El espectro de absorción de las disoluciones presenta importantes cambios, disminuyendo la absorción de las bandas a 559, 599 y 428 nm características de la metaloporfirina $ZnTPPS^{4-}$ y apareciendo nuevos máximos a 660 y 445 nm propios de la porfirina protonada H_4TPPS^{2-} .

En las tablas IV.3.3 y IV.3.4 se indica la composición de las disoluciones y los valores de absorbancia medidos a las longitudes de onda más características, para las dos experiencias con distintos excesos de cinc.

En la figura IV.3.3 se representan los espectros de absorción de la serie de disoluciones en la región visible para la experiencia con exceso de cinc $C_M/C_L = 49.6$.

A la longitud de onda de 660 nm, sólo absorbe la porfirina protonada H_4TPPS^{2-} , y por tanto resulta la más adecuada para realizar estudios cuantitativos, por lo que limitaremos la aplicación de los métodos de cálculo a esta longitud de onda.

TABLA IV.3.3.

Datos espectrofotométricos del equilibrio de metalación
de ZnTPPS^{4-} en $\text{DMSO-H}_2\text{O}$ (80:20)

$t = (25.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$

$I = 0.1 \text{ M (KClO}_4 + \text{HClO}_4)$

$C_M/C_L = 49.6$

Muestra	v (ml)	$C_H \times 10^2$	C_H/C_L	D $l = 1 \text{ cm}$		
				$\lambda = 660 \text{ nm}$	$\lambda = 599 \text{ nm}$	$\lambda = 559 \text{ nm}$
0	---	---	----	0.000	0.457	0.897
1	2.5	2.04	506.1	0.010	0.452	0.889
2	3.0	2.45	607.3	0.023	0.450	0.883
3	3.5	2.86	708.5	0.044	0.446	0.862
4	4.0	3.27	809.8	0.070	0.443	0.859
5	4.5	3.68	911.0	0.111	0.442	0.839
6	5.0	4.08	1012.2	0.160	0.439	0.819
7	5.5	4.49	1113.4	0.245	0.430	0.795
8	6.0	4.90	1214.6	0.323	0.424	0.740
9	6.5	5.31	1315.9	0.405	0.420	0.723
10	7.0	5.72	1417.1	0.514	0.410	0.667
11	7.5	6.13	1518.3	0.637	0.405	0.619
12	8.0	6.53	1619.5	0.732	0.403	0.597
13	8.5	6.94	1720.7	0.843	0.396	0.550
14	9.0	7.35	1822.0	0.954	0.390	0.510
15	9.5	7.76	1923.2	1.104	0.385	0.472
16	10.0	8.17	2024.4	1.253	0.380	0.438

TABLA IV.3.4.

Datos espectrofotométricos del equilibrio de metalación
de ZnTPPS⁴⁻ en DMSO-H₂O (80:20)

$t = (25.0 \pm 0.1) ^\circ\text{C}$

$I = 0.1 \text{ M (KClO}_4 + \text{HClO}_4)$

$C_H/C_L = 99.1$

Muestra	v (ml)	$C_H \times 10^2$	C_H/C_L	D $l = 1 \text{ cm}$		
				$\lambda = 660 \text{ nm}$	$\lambda = 599 \text{ nm}$	$\lambda = 559 \text{ nm}$
0	---	---	----	0.000	0.451	0.887
1	4.5	3.68	911.0	0.052	0.444	0.858
2	5.0	4.08	1012.2	0.081	0.443	0.848
3	5.5	4.49	1113.4	0.117	0.440	0.833
4	6.0	4.90	1214.6	0.165	0.438	0.815
5	6.5	5.31	1315.9	0.216	0.435	0.795
6	7.0	5.72	1417.1	0.277	0.431	0.771
7	7.5	6.13	1518.3	0.361	0.427	0.740
8	8.0	6.53	1619.5	0.452	0.422	0.706
9	8.5	6.94	1720.7	0.523	0.417	0.679
10	9.0	7.35	1822.0	0.634	0.412	0.635
11	9.5	7.76	1923.2	0.719	0.409	0.607
12	10.0	8.17	2024.4	0.828	0.397	0.558
13	10.5	8.58	2125.6	0.927	0.393	0.524
14	11.0	8.98	2226.8	1.020	0.390	0.497

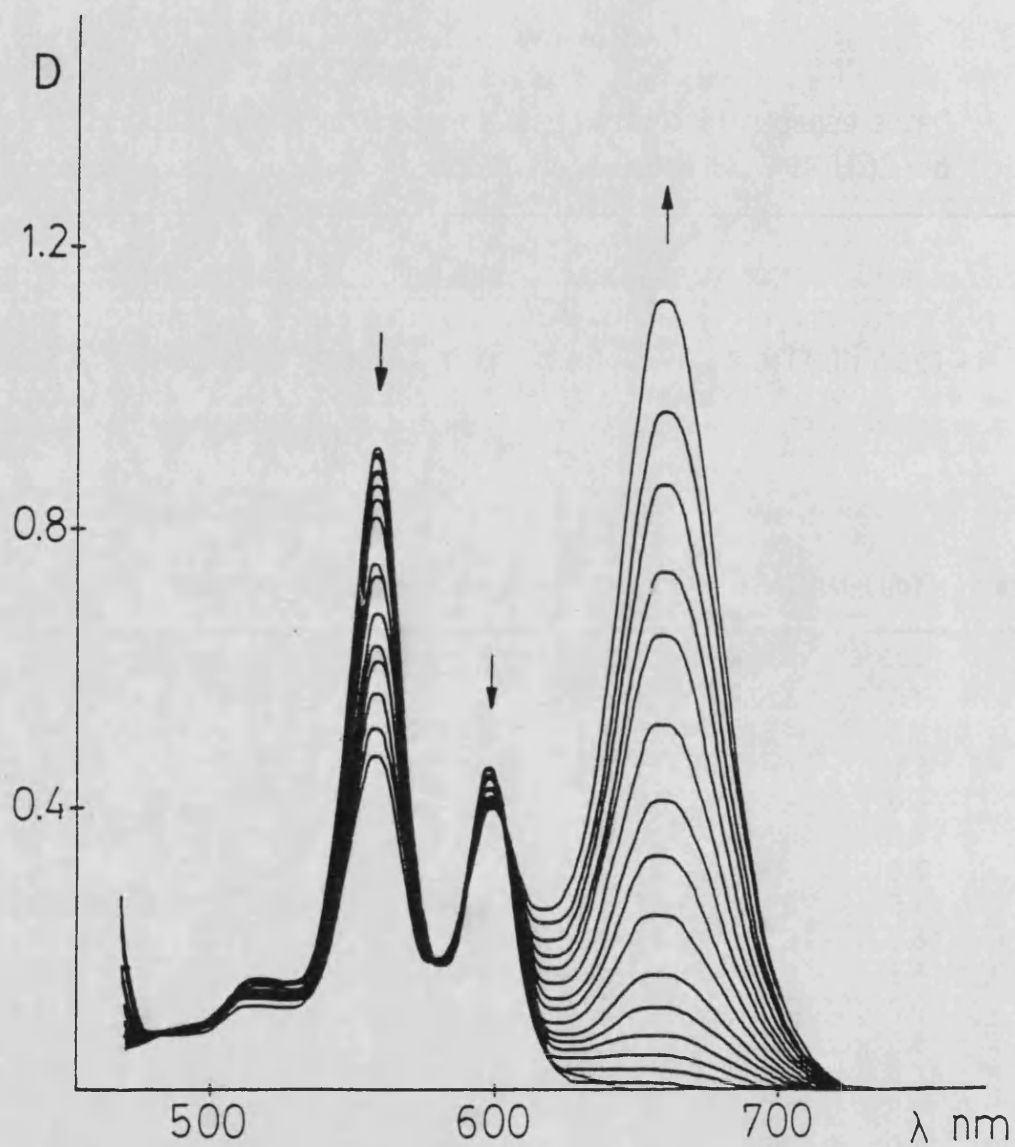


FIGURA IV.3.3. Espectros en la región visible de disoluciones de $\text{H}_2\text{TPPS}^{4-}$, Zn^{2+} y cantidades variables de HClO_4 .
($C_M/C_L = 49.6$)

IV.3.2.2. Método de Asmus.

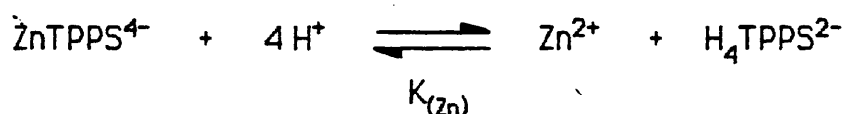
La utilización de grandes excesos de ácido y de metal permite aplicar el método de Asmus a las distintas experiencias realizadas.

Representando gráficamente las absorbancias a 660 nm frente a los excesos de ácido, de las tablas IV.3.3 y IV.3.4, obtenemos las curvas de saturación parcial que se muestran en la figura IV.3.4. La forma sigmoideal de las curvas pone de manifiesto que en la reacción se precisa más de un protón por molécula de ZnTPPS^{4-} .

Hemos aplicado el método de Asmus tal como se describe en el apartado (III.4.1.1) a la longitud de onda de estudio. Los resultados obtenidos con distintos excesos de cinc, se indican en las tablas y figuras IV.3.5 y IV.3.6.

Estos resultados indican claramente que la estequiometría de la reacción es 1:4, no detectandose la porfirina $\text{H}_2\text{TPPS}^{4-}$.

A partir de los valores de la ordenada en el origen y de la pendiente de la recta obtenida, así como de la concentración de cinc constante, hemos calculado la constante del equilibrio



y el coeficiente de extinción molar de la porfirina protonada.

Los resultados se resumen en la tabla siguiente, para $\lambda = 660$ nm.

C_M/C_L	K_{Zn}	$\log K_{\text{Zn}}$	$\epsilon_{\text{H}_4\text{TPPS}^{2-}} (\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$ a)
49.6	6.3×10^1	1.80	5.12×10^4
99.1	6.0×10^1	1.78	5.30×10^4

a) $\epsilon = 4.95 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (Asmus en el equilibrio de protonación de $\text{H}_2\text{TPPS}^{4-}$)

$\epsilon = 5.14 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (Saturación en el equilibrio de protonación de $\text{H}_2\text{TPPS}^{4-}$)

Los resultados que se obtienen con distintos excesos de cinc son prácticamente coincidentes.

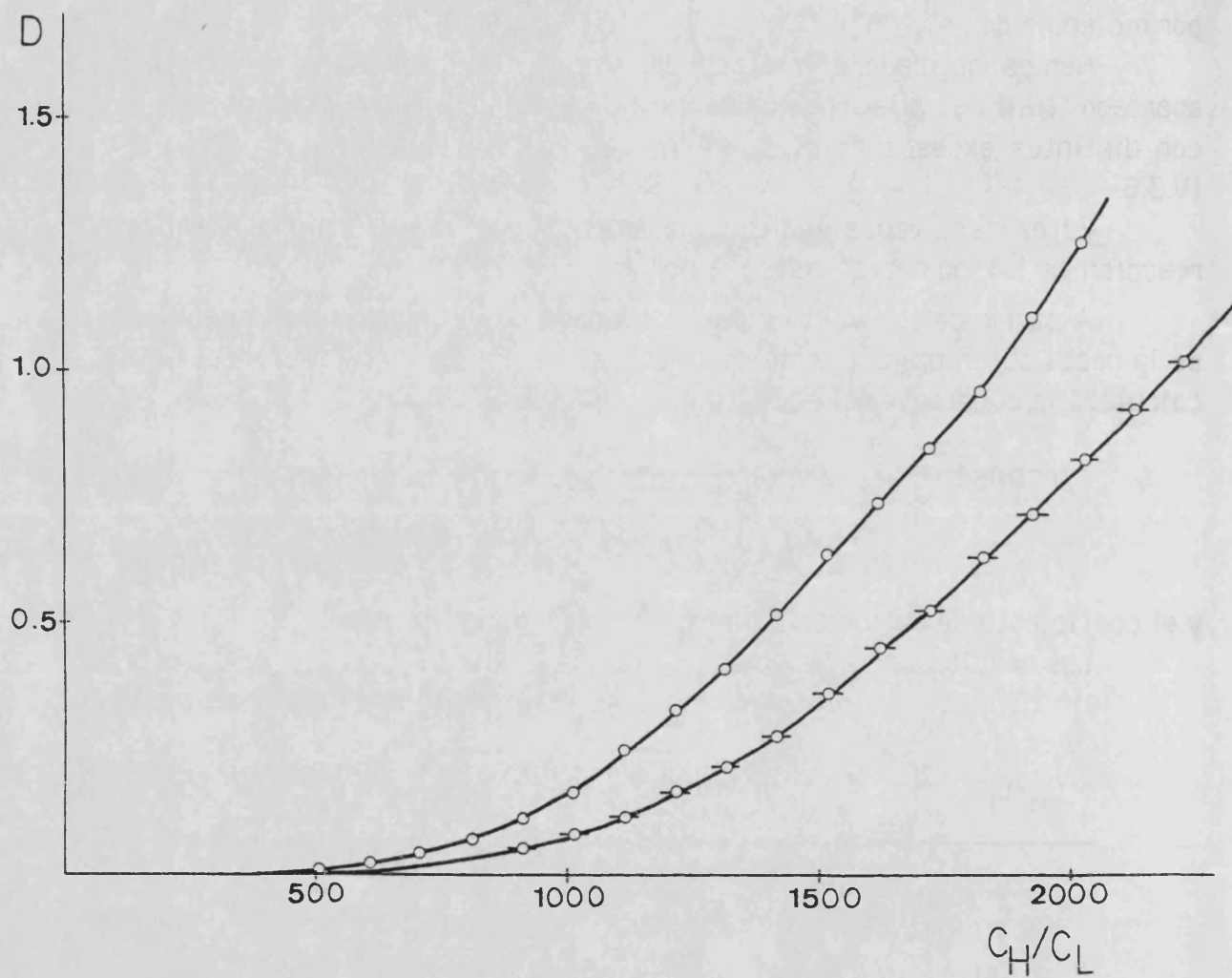


FIGURA IV.3.4. Curva de saturación para la metalación de $ZnTPPS^{4-}$,
 $\lambda = 660 \text{ nm}$, (o) $C_M/C_L = 49.6$, (-o-) $C_M/C_L = 99.1$

TABLA IV.3.5

Equilibrio de metalación de ZnTPPS⁴⁻. Método de Asmus. ($C_M/C_L = 49.6$)

Muestra	1/D ₆₆₀	1/v' ³ i)	1/v' ⁴	1/v' ⁵
1	100.000	2.744	3.841	5.378
2	43.478	1.588	1.853	2.162
3	22.727	1.000	1.000	1.000
4	14.286	0.670	0.586	0.513
5	9.009	0.471	0.366	0.285
6	6.250	0.343	0.240	0.168
7	4.082	0.258	0.164	0.104
8	3.096	0.199	0.116	0.068
9	2.469	0.156	0.084	0.045
10	1.946	0.125	0.063	0.031
11	1.570	0.102	0.047	0.022
12	1.366	0.084	0.037	0.016
13	1.186	0.070	0.029	0.012
14	1.048	0.059	0.023	0.009
15	0.906	0.050	0.018	0.007
16	0.798	0.043	0.015	0.005

i) Los volúmenes experimentales (v) se han corregido para la representación de Asmus (v'), a partir de la expresión $v' = v/v_3$.

v_3 (volumen experimental para la muestra nº 3) = 3.5 ml

TABLA IV.3.6

Equilibrio de metalación de ZnTPPS⁴⁻. Método de Asmus. ($C_M/C_L = 99.1$)

Muestra	$1/D_{660}$	$1/v^3$ i)	$1/v'^4$	$1/v'^5$
1	19.231	1.826	2.231	2.727
2	12.346	1.331	1.464	1.610
3	8.547	1.000	1.000	1.000
4	6.061	0.770	0.706	0.647
5	4.630	0.606	0.513	0.434
6	3.610	0.485	0.381	0.299
7	2.770	0.394	0.289	0.212
8	2.212	0.325	0.223	0.154
9	1.912	0.271	0.175	0.114
10	1.577	0.228	0.139	0.085
11	1.391	0.194	0.112	0.065
12	1.208	0.166	0.092	0.050
13	1.079	0.144	0.075	0.039
14	0.980	0.125	0.063	0.031

i) Los volúmenes experimentales (v) se han corregido para la representación de Asmus (v'), a partir de la expresión $v' = v/v_3$.

v_3 (volumen experimental para la muestra nº 3) = 5.5 ml

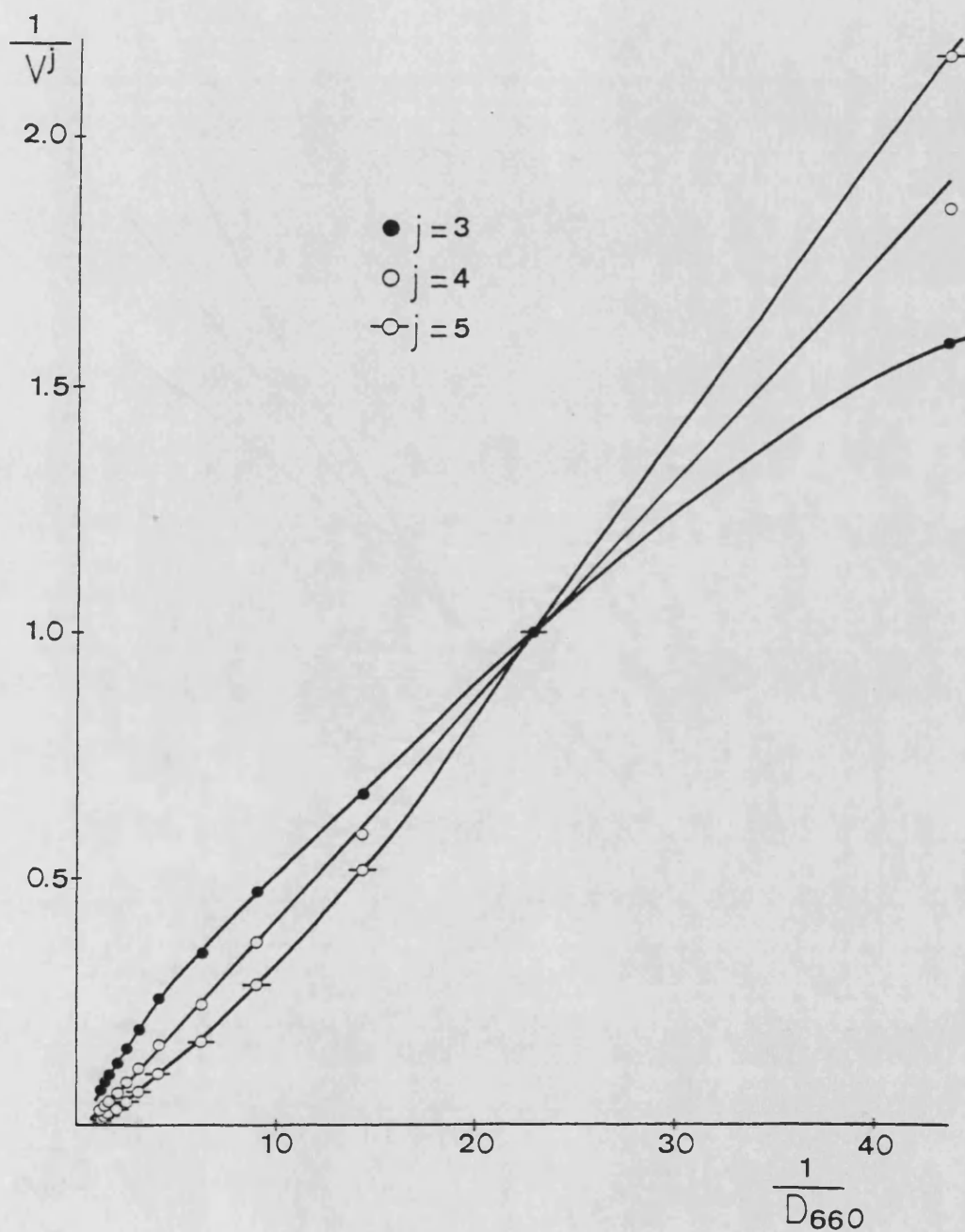


FIGURA IV.3.5. Gráfica de Asmus para la metalación de ZnTPPS⁴⁻,
 $\lambda = 660 \text{ nm}$, $C_M/C_L = 49.6$



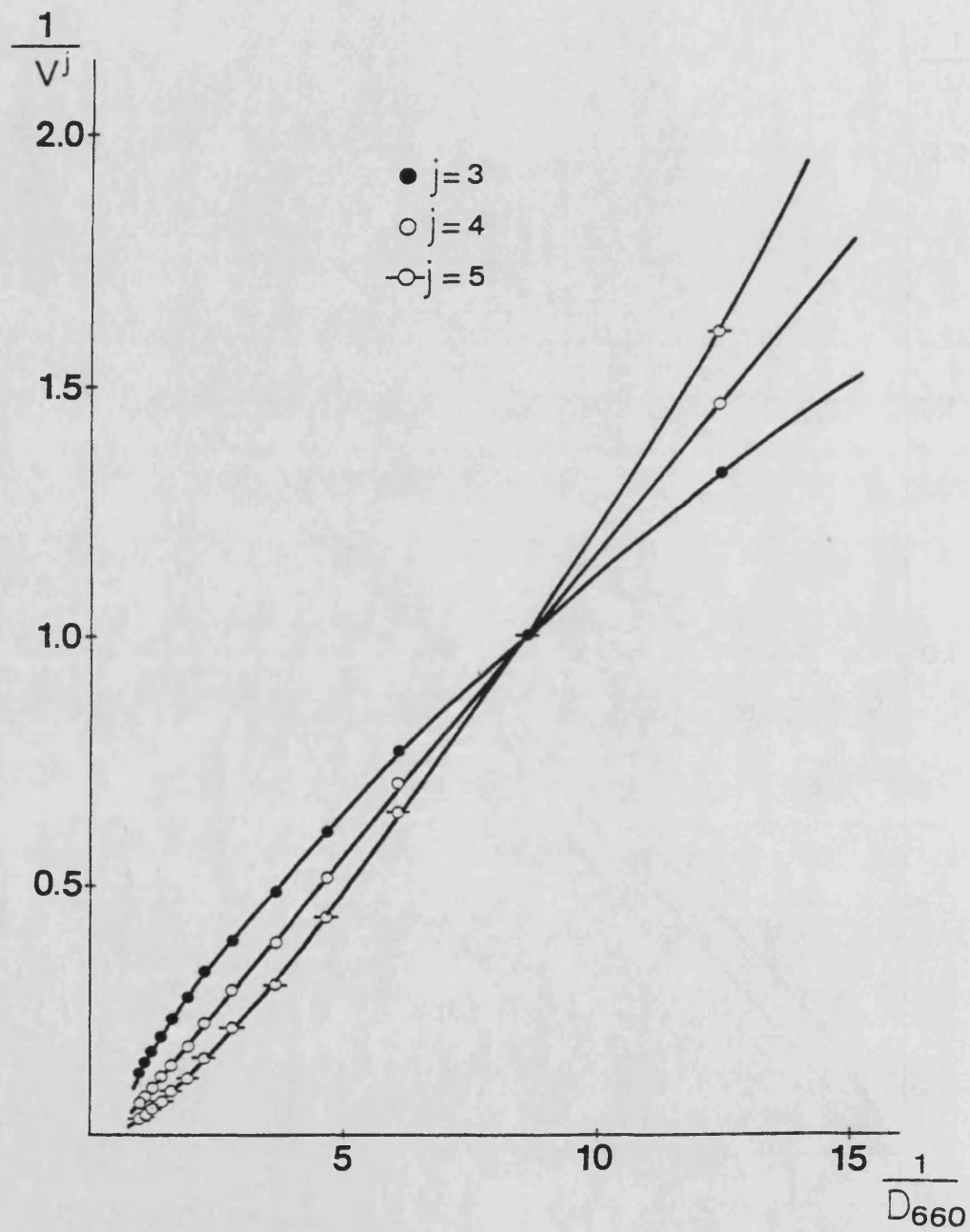
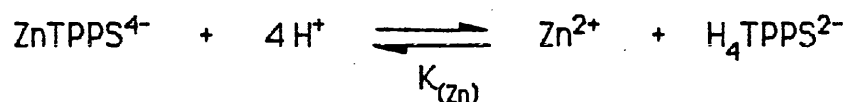


FIGURA IV.3.6. Gráfica de Asmus para la metalación de ZnTPPS⁴⁻,
 $\lambda = 660 \text{ nm}$, $C_M/C_L = 99.1$

IV.3.2.3. Método de extrapolación lineal.

En disolución de DMSO-H₂O (80:20) para la metaloporfirina ZnTPPS⁴⁻ se produce la siguiente reacción:



donde

$$K_{(\text{Zn})} = \frac{[\text{Zn}^{2+}] [\text{H}_4\text{TPPS}^{2-}]}{[\text{ZnTPPS}^{4-}] [\text{H}^+]^4}$$

Los valores de [H₄TPPS²⁻], [ZnTPPS⁴⁻], y [Zn²⁺] los podemos expresar en función de la densidad óptica D y del coeficiente de extinción molar Co, mediante las siguientes ecuaciones:

$$D = \epsilon_0 [\text{H}_4\text{TPPS}^{2-}] \quad (\lambda = 660 \text{ nm})$$

$$C_L = [\text{ZnTPPS}^{4-}] + [\text{H}_4\text{TPPS}^{2-}] + [\text{H}_2\text{TPPS}^{4-}]$$

$$C_M = [\text{ZnTPPS}^{4-}] + [\text{Zn}^{2+}]$$

a partir de las cuales se llega a:

$$[\text{H}_4\text{TPPS}^{2-}] = D_{660} / \epsilon_0(660) ,$$

$$[\text{ZnTPPS}^{4-}] = C_L - [\text{H}_4\text{TPPS}^{2-}] \left\{ (1 + B'_{j2} [\text{H}^+]^2) / (B'_{j2} [\text{H}^+]^2) \right\}$$

$$\text{y} \quad [\text{Zn}^{2+}] = C_M - [\text{ZnTPPS}^{4-}]$$

siendo:

$$B'_{j2} = [\text{H}_4\text{TPPS}^{2-}] / ([\text{H}_2\text{TPPS}^{4-}] [\text{H}^+]^2)$$

Los grandes excesos de ácido utilizados permiten conocer exactamente la concentración de iones hidrógeno en todas las disoluciones ya que [H⁺] = C_H.

La representación de $[H_4TPPS^{2-}] / [ZnTPPS^{4-}]$ frente a $[H^+]^4 / [Zn^{2+}]$ debe dar una línea recta que pase por el origen y cuya pendiente nos proporciona la constante del equilibrio $K_{(Zn)}$.

En la tabla IV.3.7 se dan los datos experimentales y en la figura IV.3.7 se representan gráficamente para las dos experiencias con distintos excesos de cinc. Del valor de la pendiente de la recta obtenida se determina la constante del equilibrio.

En la siguiente tabla se comparan los resultados obtenidos con los métodos aplicados, para $\lambda = 660$ nm:

C_M/C_L	$\log K_{(Zn)}$	
	Extrapolación lineal	Asmus
49.6	1.81	1.80
99.1	1.81	1.78

TABLA IV.3.7.

Equilibrio de metalación de ZnTPPS^{4-} .
Método de extrapolación lineal. ($\lambda = 660 \text{ nm}$)

$$C_L = 4.035 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\epsilon_0(660) = 4.95 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$B'_{j2} = 3981$$

$$Y = [\text{H}_4\text{TPPS}^{2-}] / [\text{ZnTPPS}^{4-}]$$

$$X = [\text{H}^+]^4 / [\text{Zn}^{2+}]$$

Muestra	$C_M/C_L = 49.6$		$C_M/C_L = 99.1$	
	$Y \cdot 10^1$	$X \cdot 10^3$	$Y \cdot 10^1$	$X \cdot 10^3$
1	0.051	0.089	0.269	0.461
2	0.117	0.184	0.425	0.702
3	0.227	0.341	0.627	1.028
4	0.366	0.581	0.909	1.455
5	0.595	0.930	1.226	2.004
6	0.882	1.417	1.630	2.695
7	1.423	2.072	2.239	3.549
8	1.969	2.933	2.976	4.593
9	2.603	4.036	3.614	5.851
10	3.560	5.422	4.753	7.350
11	4.835	7.136	5.760	9.120
12	5.989	9.229	7.276	11.191
13	7.593	11.748	8.926	13.596
14	9.551	14.749	10.788	16.369

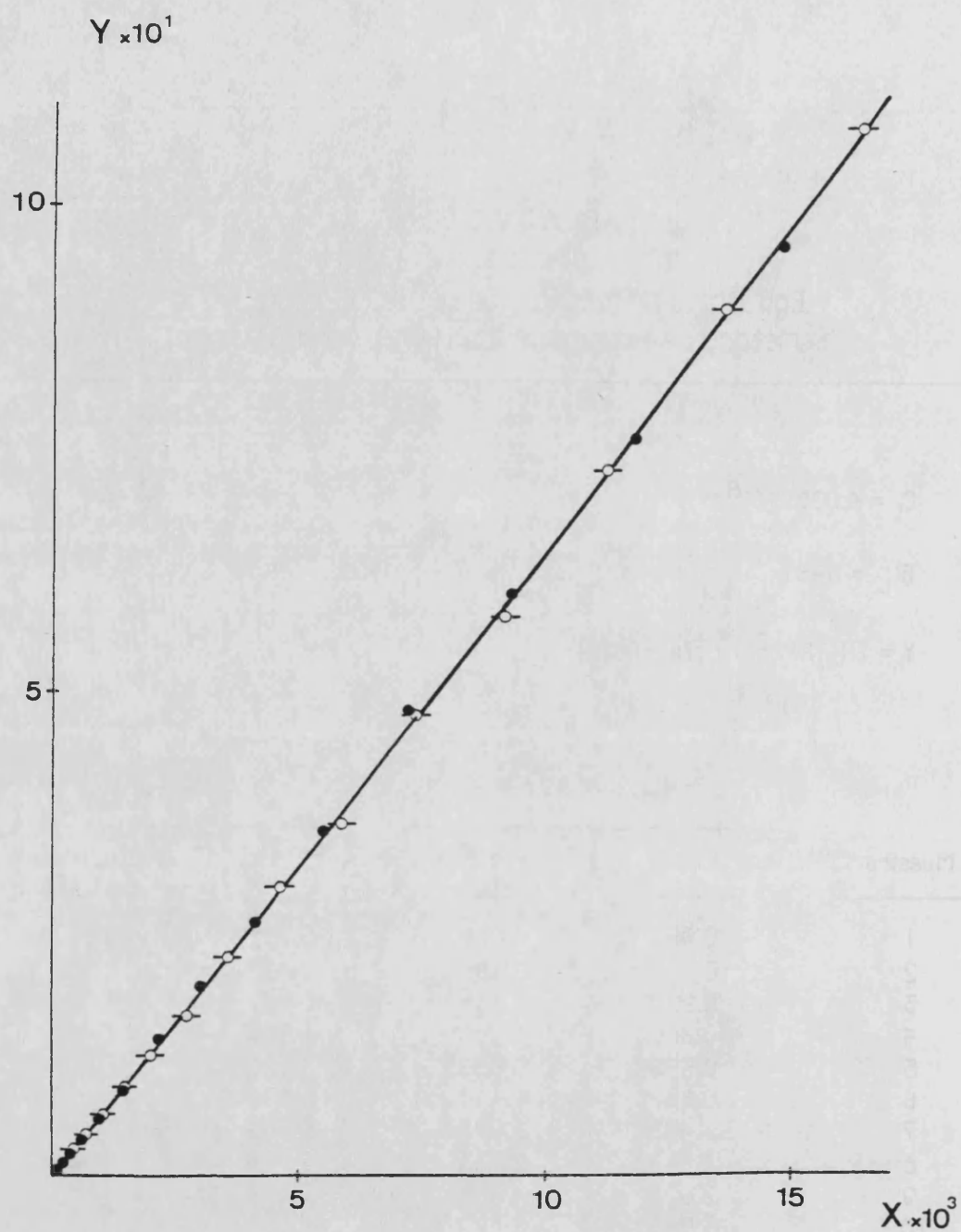


FIGURA IV.3.7. Gráfica del método de extrapolación lineal para la metalación de ZnTPPS^{4-} , $\lambda = 660 \text{ nm}$,
 (●) $C_M/C_L = 49.6$, (-o-) $C_M/C_L = 99.1$.
 ($Y = [\text{H}_4\text{TPPS}^{2-}] / [\text{ZnTPPS}^{4-}]$, $X = [\text{H}^+]^4 / [\text{Zn}^{2+}]$)

IV.3.3. EQUILIBRIO DE METALACION DE LA PORFIRINA H_2TPPS^{4-} CON Cu^{2+} .

IV.3.3.1. Espectros de absorción.

Hemos realizado medidas espectrofotométricas del equilibrio de metalación para la porfirina de cobre $CuTPPS^{4-}$. Para ello, hemos registrado los espectros de absorción de una serie de disoluciones con concentración de porfirina y de cobre constantes, y diferentes excesos de ácido perclórico.

Las disoluciones se preparan a partir de 5 ml de la disolución de porfirina 2.46×10^{-4} M, 5 ml de disolución de cobre 2.52×10^{-4} M y volúmenes variables de ácido perclórico 2.04×10^{-1} M en matraces aforados de 25 ml.

Puesto que los excesos de ácido perclórico no son despreciables con respecto a la fuerza iónica 0.1 M, es necesario trabajar manteniendo constante la concentración de ClO_4^- , ($KClO_4 + HClO_4$) 0.1 M.

Para el estudio del equilibrio de metalación de $CuTPPS^{4-}$, a diferencia de lo que sucede con $ZnTPPS^{4-}$, no se requieren excesos de metal realizándose el estudio con cantidades estequiométricas.

Debido a la lenta cinética de esta reacción las disoluciones se han de guardar en la oscuridad a $25^\circ C$ durante veinticuatro a treinta meses, en el transcurso de los cuales se sigue la evolución de las disoluciones espectrofotométricamente hasta alcanzar el estado de equilibrio.

El espectro de absorción de las disoluciones presenta importantes cambios, disminuyendo la absorción de las bandas a 541 y 418 nm características de la metaloporfirina $CuTPPS^{4-}$ y apareciendo nuevos máximos a 660 y 445 nm propios de la porfirina protonada H_4TPPS^{2-} .

En la tabla IV.3.8 se indica la composición de las disoluciones y los valores de absorbancia medidos a las longitudes de onda más características.

En la figura IV.3.8 se representan los espectros de absorción de la serie de disoluciones en la región visible.

La aplicación del método de extrapolación lineal se realiza a la longitud de onda de 660 nm por las mismas razones descritas para la metaloporfirina $ZnTPPS^{4-}$.

TABLA IV.3.8.

Datos espectrofotométricos del equilibrio de metalación
de CuTPPS^{4-} en $\text{DMSO-H}_2\text{O}$ (80:20)

$t = (25.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ $I = 0.1 \text{ M (KClO}_4 + \text{HClO}_4)$ $C_H/C_L = 1.02$

Muestra	$C_H \times 10^2$	C_H/C_L	D $l = 1 \text{ cm}$	
			$\lambda = 660 \text{ nm}$	$\lambda = 541 \text{ nm}$
0	---	----	0.000	0.980
1	2.04	414.5	0.005	0.972
2	2.55	518.1	0.012	0.970
3	3.06	621.7	0.025	0.964
4	3.57	725.4	0.032	0.956
5	4.08	829.0	0.058	0.950
6	4.59	932.6	0.078	0.944
7	5.11	1036.2	0.103	0.938
8	5.61	1139.9	0.120	0.934
9	6.13	1243.5	0.149	0.928
10	6.64	1347.1	0.179	0.913
11	7.15	1450.7	0.207	0.877

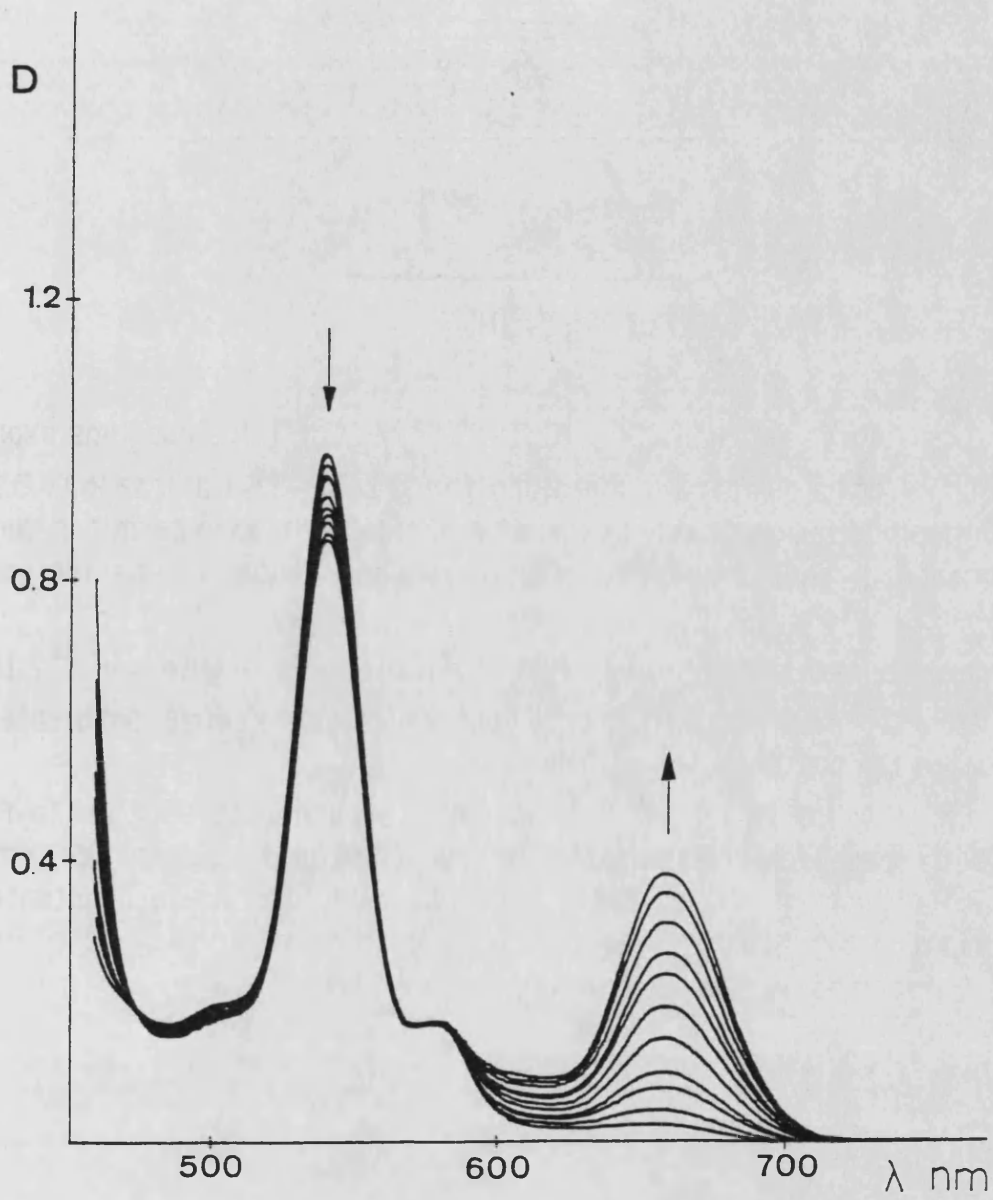
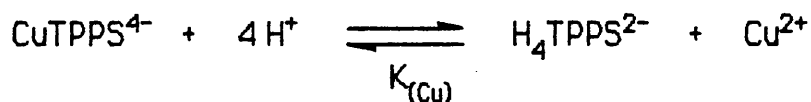


FIGURA IV.3.8. Espectros en la región visible de disoluciones de $\text{H}_2\text{TPPS}^{4-}$, Cu^{2+} y cantidades variables de HClO_4 .

IV.3.3.2. Método de extrapolación lineal.

En disolución de DMSO-H₂O (80:20) para la metaloporfirina CuTPPS⁴⁻ se produce la siguiente reacción:



donde

$$K_{(\text{Cu})} = \frac{[\text{Cu}^{2+}] [\text{H}_4\text{TPPS}^{2-}]}{[\text{CuTPPS}^{4-}] [\text{H}^+]^4}$$

Los valores de [H₄TPPS²⁻], [CuTPPS⁴⁻], y [Cu²⁺] los podemos expresar de la misma forma que para la metaloporfirina ZnTPPS⁴⁻ (apartado IV.3.2.3).

Igualmente los grandes excesos de ácido utilizados permiten conocer exactamente la concentración de iones hidrógeno en todas las disoluciones ya que [H⁺] = C_H.

La representación de [H₄TPPS²⁻] / [CuTPPS⁴⁻] frente a [H⁺]⁴ / [Cu²⁺] debe dar una línea recta que pase por el origen y cuya pendiente nos proporciona la constante del equilibrio K_(Cu).

En la tabla IV.3.9 se dan los datos experimentales y en la figura IV.3.9 se representan gráficamente para la longitud de onda de 660 nm. Del valor de la pendiente de la recta obtenida se determina la constante del equilibrio.

Obtenemos un resultado de $\log K_{(\text{Cu})} = -1.68$.

TABLA IV.3.9.

Equilibrio de metalación de CuTPPS^{4-} .
Método de extrapolación lineal.

$$C_L = 4.927 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$C_M/C_L = 1.024$$

$$B'_{j2} = 3981$$

$$\epsilon_0(660) = 4.95 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$Y = [\text{H}_4\text{TPPS}^{2-}] / [\text{CuTPPS}^{4-}]$$

$$X = [\text{H}^+]^4 / [\text{Cu}^{2+}]$$

Muestra	$\lambda = 660 \text{ nm}$	
	$Y \times 10^2$	X
1	0.206	0.128
2	0.495	0.277
3	1.039	0.479
4	1.333	0.827
5	2.445	1.092
6	3.317	1.504
7	4.429	1.952
8	5.197	2.606
9	6.536	3.193
10	7.958	3.863
11	9.318	4.671

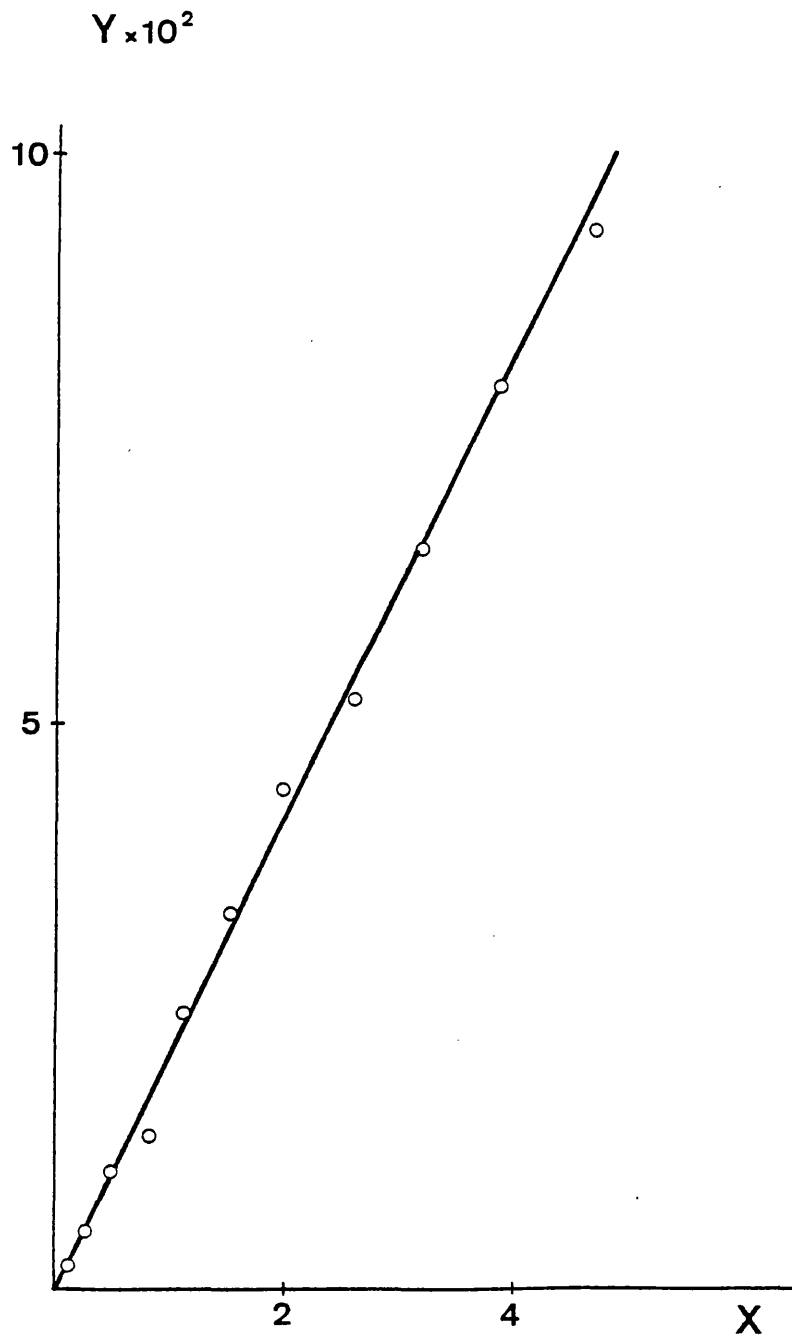


FIGURA IV.3.9. Gráfica del método de extrapolación lineal para la metalación de CuTPPS^{4-} , $\lambda = 660 \text{ nm}$,
($Y = [\text{H}_4\text{TPPS}^{2-}] / [\text{CuTPPS}^{4-}]$, $X = [\text{H}^+]^4 / [\text{Cu}^{2+}]$)

IV.3.4. CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LAS METALOPORFIRINAS MgTPPS⁴⁻, ZnTPPS⁴⁻ Y CuTPPS⁴⁻.

El estudio cuantitativo de los equilibrios de protonación y desprotonación de la porfirina H₂TPPS⁴⁻, así como de los equilibrios de metalación con Mg²⁺, Zn²⁺ y Cu²⁺ en disolución de DMSO-H₂O (80:20), nos ha permitido determinar por primera vez las constantes de estabilidad de tres metaloporfirinas, MgTPPS⁴⁻, ZnTPPS⁴⁻ y CuTPPS⁴⁻.

Las constantes de equilibrio de las reacciones estudiadas se muestran en la tabla IV.3.10. Las constantes de estabilidad de las tres metaloporfirinas se deducen fácilmente a partir de las siguientes expresiones:

$$\log \beta_{(Mg)} = \log \beta_{j_2} + \log K_{(Mg)}$$

$$\log \beta_{(Zn)} = \log \beta_{j_2} + \log \beta'_{j_2} + \log K_{(Zn)}$$

$$\log \beta_{(Cu)} = \log \beta_{j_2} + \log \beta'_{j_2} + \log K_{(Cu)}$$

Los resultados se dan en la tabla IV.3.11.

TABLA IV.3.10

Valores de constantes de equilibrio determinadas en DMSO-H₂O
(80:20,v/v) a 25 °C y 0.1 M de fuerza iónica.

Reacción	log K	electrolito de fondo
TPPS ⁶⁻ + 2 H ⁺ ⇌ H ₂ TPPS ⁴⁻	32.8	KClO ₄ + KOH
H ₂ TPPS ⁴⁻ + 2 H ⁺ ⇌ H ₄ TPPS ²⁻	3.6	KClO ₄ + HClO ₄
H ₂ TPPS ⁴⁻ + Mg ²⁺ ⇌ MgTPPS ⁴⁻ + 2 H ⁺	- 4.0	KClO ₄
H ₄ TPPS ²⁻ + Zn ²⁺ ⇌ ZnTPPS ⁴⁻ + 4 H ⁺	- 1.8	KClO ₄ + HClO ₄
H ₄ TPPS ²⁻ + Cu ²⁺ ⇌ CuTPPS ⁴⁻ + 4 H ⁺	1.7	KClO ₄ + HClO ₄

TABLA IV.3.11

Valores de las constantes de estabilidad determinadas en DMSO-H₂O (80:20,v/v) a 25 °C y 0.1 M de fuerza iónica.

<u>Reacción</u>	<u>log β</u>
$\text{TPPS}^{6-} + \text{Mg}^{2+} \rightleftharpoons \text{MgTPPS}^{4-}$	28.8
$\text{TPPS}^{6-} + \text{Zn}^{2+} \rightleftharpoons \text{ZnTPPS}^{4-}$	34.6
$\text{TPPS}^{6-} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{CuTPPS}^{4-}$	38.1

IV.4. SINTESIS DE LA METALOPORFIRINA Fe^{III}TPPS.

IV.4.1. METALACION.

Para la obtención de la metaloporfirina se parte también de H₂TPP realizando la sulfonación y alcalinización tal como se describe en el apartado IV.1 para la síntesis de la porfirina.

Se ajusta el pH de la disolución aproximadamente a 7.5. A continuación se introduce la disolución en un matraz redondo de tres bocas de 500 ml y se burbujea una corriente de N₂ exento de oxígeno. Al cabo de varios minutos cuando se ha desplazado todo el aire del matraz redondo se calienta a reflujo y se mantiene el paso de N₂.

En estas condiciones el volumen de la disolución es de 250 ml, por lo que la concentración de sulfato sódico en la misma es 0.6 M. Manteniendo la disolución a reflujo se añade en diversas porciones un ligero exceso de sulfato ferroso puro respecto a la cantidad estequiométrica (aproximadamente el doble) y se mantiene el reflujo y paso de N₂ durante 3-4 horas. Durante la metalación la porfirina libera protones y, para compensar la disminución del pH, se va añadiendo una disolución de NaOH con la cantidad estequiométrica de OH⁻ para neutralizar los protones de la H₂P.

La adición de las porciones de FeSO₄ se alternan con adiciones de la disolución correspondiente de NaOH. Al cabo de este tiempo se comprueba que la metalación es completa registrando el espectro de absorción en el visible de una muestra en medio ácido y comprobando el cambio de las dos bandas de absorción de la porfirina protonada a 645 y 702 nm a las dos bandas de la metaloporfirina a 528 y 682 nm en al región visible.

Se deja enfriar a temperatura ambiente y se transfiere la disolución a un vaso de 1/2 litro. La disolución presenta un color marrón-verdoso por estar la metaloporfirina en la forma del oxocomplejo dímero. Se mide el pH de la disolución para ver si se ha mantenido aproximadamente neutro. El pH medido es de 6.8. De esta forma nos aseguramos que la porfirina estaba en forma no protonada y que por tanto no interfiere en la metalación. También valores de pH mayores de 7.5 a 8 pueden favorecer excesivamente la formación de óxidos de hierro que compiten con la metalación, para evitar esto se trabaja en atmósfera inerte.

A continuación se adicionan 2 moles de NaOH por cada mol de Fe(II) adicionado en exceso y se deja reposar durante la noche protegido de la luz con objeto de que precipite el exceso de Fe(II) y Fe(III). Se filtra la disolución con una placa de poro fino (Nº4) para separar el precipitado de color negro que se forma y que hemos identificado como magnetita, Fe₃O₄.

El peso del mismo una vez lavado y secado en la estufa a 100 °C nos indica que la precipitación del Fe(II) adicionado en exceso es de prácticamente el 100%.

La disolución básica de la metaloporfirina obtenida se acidifica con una disolución de H_2SO_4 hasta un pH aproximado de 2.5, pasando la disolución de metaloporfirina a tener un color marrón-rojizo. Por otra parte se disuelven 1.15 g de clorhidrato de 1,10-fenantrolina (en relación estequiométrica 1:3) en 50 ml de agua.

Se mezclan las dos disoluciones anteriores produciéndose instantáneamente un precipitado abundante de coloración marrón oscuro. Después de dejar en reposo y protegido de la luz durante toda la noche se filtra el sólido con placa de poro fino (Nº4) lavándolo con agua a temperatura ambiente hasta que las aguas de lavado no den turbidez blanca con una disolución de Ba^{2+} . No es conveniente lavar en exceso, ya que se produce una redisolución parcial del precipitado en forma de una suspensión de finas partículas.

Antes de filtrar el sólido se decanta la disolución incolora sobrenadante en la que se comprueba mediante análisis cualitativo que no hay Fe(III) y que se ha eliminado totalmente el exceso de Fe adicionado para la metalación.

El sólido obtenido se seca al aire y posteriormente en la estufa a 80°C durante 24 horas y se guarda en un desecador de $CaCl_2$. El producto obtenido tiene coloración púrpura con brillo metálico, muy poco soluble en agua fría y algo soluble en agua caliente y en metanol, es bastante soluble en dimetilformamida y en dimetilsulfóxido.

El rendimiento obtenido de sal de fenantrolinio de la metaloporfirina es de alrededor de un 80%.

El análisis elemental (C, H y N) junto con el espectro de infrarrojo del producto obtenido confirman que se trata de la sal de fenantrolinio de la metaloporfirina $(Hfen)_3 Fe^{III}TPPS.H_2O$. En la tabla IV.4.1 se indican los resultados experimentales junto a los valores calculados.

Tabla IV.4.1

	% C	% H	% N
Obtenido	63.1	3.63	9.11
Calculado	62.1	3.45	9.06

IV.4.2. AISLAMIENTO DE ALGUNOS DERIVADOS DE Fe^{III} TPPS.

A partir de $(\text{Hfen})_3\text{Fe}^{\text{III}}$ TPPS es fácil intercambiar el Hfen^+ por otros cationes como son el K^+ , NH_4^+ y H_3O^+ , entre otros, utilizando la resina catiónica Lewatit S100.

Se suspenden 250 mg de $(\text{Hfen})_3\text{Fe}^{\text{III}}$ TPPS con 50 ml de agua en sendos vasos de precipitados de 100 ml, agitando durante varios minutos. Por otra parte sendas cantidades de 14 g de la resina seca, una vez hidratada y puestas respectivamente en forma potásica, amónica y de H_3O^+ , se vierten sobre las suspensiones de metaloporfirina.

Al instante se observa cómo las suspensiones pasan a ser disoluciones de color marrón-rojizo. En el caso de K^+ y NH_4^+ este cambio es más rápido que para el H_3O^+ . Se guardan en reposo y en la oscuridad durante 24 horas, para que la resina intercambie todos los cationes Hfen^+ por los demás.

Se transfieren las disoluciones con sus respectivas resinas a sendas columnas que contienen otros 8 g de resina hidratada en forma de K^+ , NH_4^+ , y H_3O^+ . Se recogen las disoluciones coloreadas y se comprueba en cada una de ellas que el catión Hfen^+ ha sido totalmente intercambiado por la no formación del complejo coloreado de Fe^{2+} con la fenantrolina.

En el caso del intercambio del catión Hfen^+ por H_3O^+ , este es más lento que el de K^+ y NH_4^+ , y en el vaso quedan algunas partículas de metaloporfirina de fenantrolinio que no se han intercambiado.

Las disoluciones obtenidas se evaporan lentamente a temperatura ambiente hasta sequedad o por destilación a vacío, y los sólidos obtenidos se secan en la estufa a 80°C durante 24 horas. Los rendimientos obtenidos en los tres casos son de alrededor del 95%.

Antes de realizarse la evaporación se ha registrado el espectro visible en H_2O de los tres derivados, comprobando que los de K^+ y NH_4^+ son prácticamente monómeros y el de H_3O^+ es totalmente monómero. Ver figura IV.4.1. La ligera hidrólisis en las disoluciones de los derivados de K^+ y NH_4^+ con un $\text{pH} = 5.5$ se ve impedida para el derivado de H_3O^+ con un $\text{pH} = 2$.

También se ha comprobado el efecto de pasar varias veces la metaloporfirina de potasio por la columna de resina en forma de K^+ . No se produce variación del pH de la disolución ni la formación de dímero favorecido por el canje catiónico en la columna.

Los tres sólidos obtenidos presentan color púrpura oscuro, brillo metálico, siendo muy solubles en agua y menos solubles en disolventes como metanol, etanol, etc. Los sólidos son higroscópicos y deben mantenerse en un desecador.

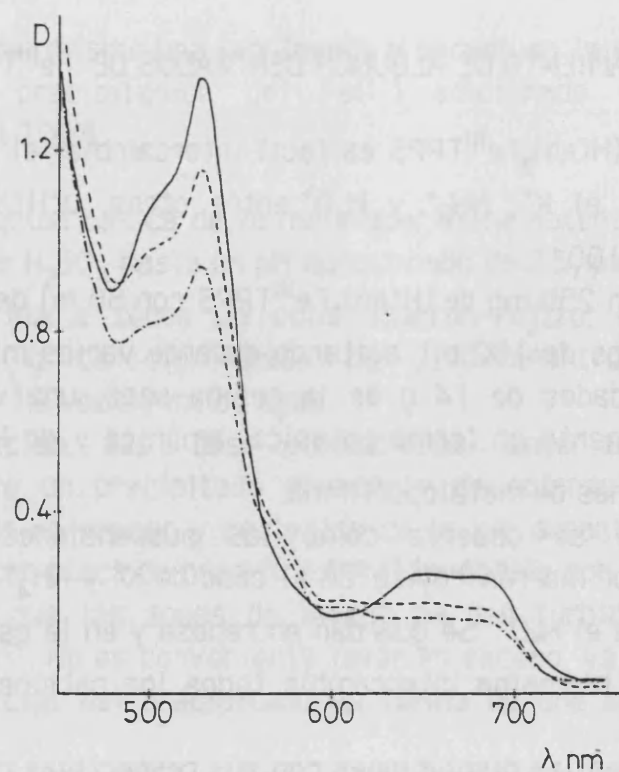


FIGURA IV.4.1. Espectros en la región visible de los derivados de $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS}$ en disolución acuosa con distintas concentraciones ($\sim 10^{-4} \text{ M}$, $l = 1 \text{ cm}$).

H_3O^+ (—), K^+ (---), NH_4^+ (-·-·-).

Los resultados del análisis elemental (C, H y N) para los derivados de H_3O^+ y K^+ se encuentran en las tablas IV.4.2 y IV.4.3.

Tabla IV.4.2

Análisis elemental de $(\text{H}_3\text{O})_3 \text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

	% C	% H	% N
Obtenido	49.48	3.80	5.22
Calculado	49.03	3.46	5.20

Tabla IV.4.3

Análisis elemental de $\text{K}_3 \text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

	% C	% H	% N
Obtenido	46.25	2.76	4.84
Calculado	46.43	2.48	4.92

Los oxocomplejos dimeros de las metaloporfirinas de hierro en el espectro de infrarrojo muestran una banda a 875 cm^{-1} correspondiente a la vibración de tensión antisimétrica de Fe-O-Fe (89). En la figura IV.4.2 se ve como la banda a 875 cm^{-1} aparece muy poco en los derivados de K^+ y NH_4^+ y nada para los derivados de H_3O^+ y Hfen^+ , indicando la ausencia prácticamente total de oxocomplejo dímero.

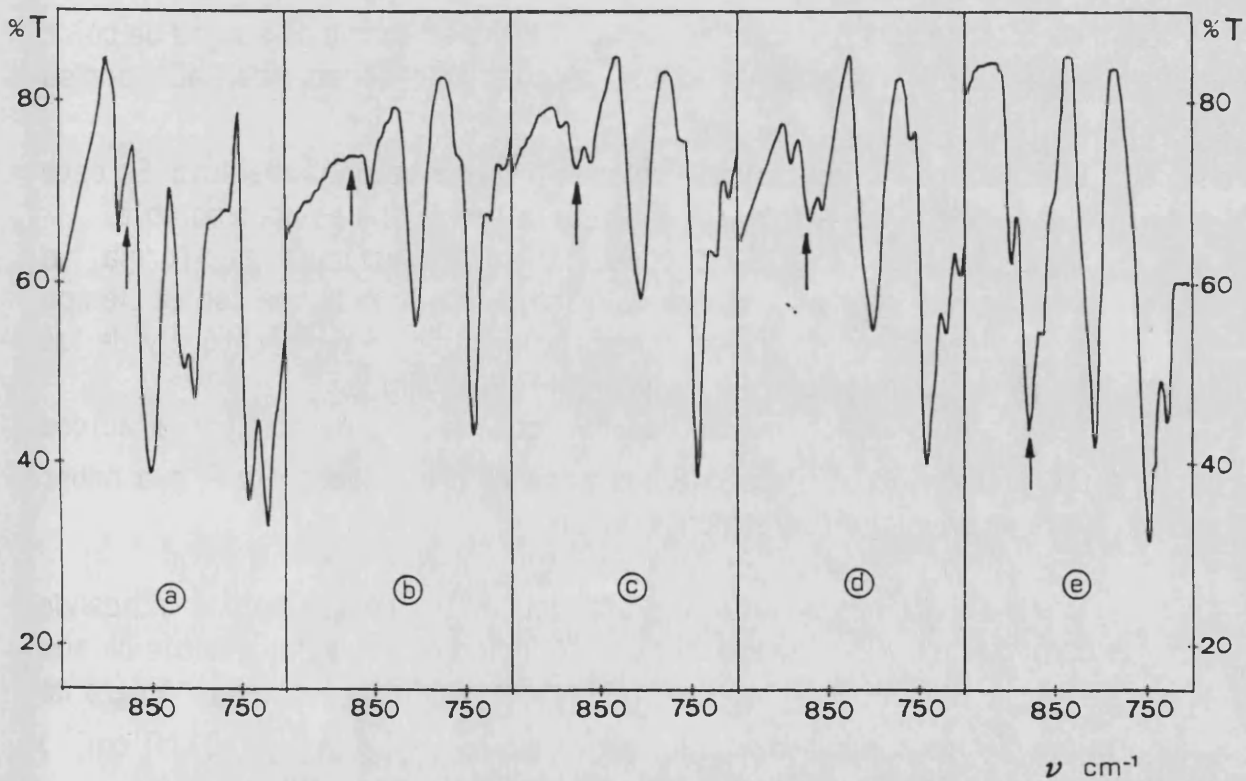


FIGURA IV.4.2. Espectros de IR ($700\text{-}950\text{ cm}^{-1}$) de la metaloporfirina $(\text{M})_3\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS}$ para a) $\text{M} = \text{Hfen}^+$, b) $\text{M} = \text{H}_3\text{O}^+$, c) $\text{M} = \text{NH}_4^+$, d) $\text{M} = \text{K}^+$ y e) $\text{O}-(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 (2)$.

IV.4.3. AISLAMIENTO DEL DERIVADO CATIONICO [Fe^{III}TPPSH] ClO₄.

Se disuelven 50 mg de una de las sales de la metaloporfirina Fe^{III}TPPS, obtenidas como se describe en el apartado IV.4.2, en un cristalizador con 100 ml de agua destilada. Por otro lado se mezclan 125 ml de ácido perclórico 60% con 275 ml de agua destilada, que se vierten sobre la disolución de metaloporfirina resultando una concentración de HClO₄ del 15% ó 2.3 M.

Hay que hacer notar que si la metaloporfirina no se disuelve antes en agua y se procede a disolverla en la disolución ácida directamente resulta poco soluble.

El cristalizador se guarda en lugar oscuro a temperatura de ~ 25°C. Al cabo de unas semanas se recogen los cristales en forma de agujas de color púrpura y se lavan con acetonitrilo y se guardan en desecador de CaCl₂ por su caracter higroscópico.

El producto es muy soluble en agua fría y en etanol absoluto. En este último disolvente la sal de partida de la metaloporfirina es poco soluble.

Con concentraciones mayores de metaloporfirina se forma un precipitado amorfo y voluminoso de color rojo-anaranjado que con el tiempo puede evolucionar para dar cristales dependiendo de la temperatura y de las concentraciones de ácido perclórico y de metaloporfirina.

Esta precipitación no se observa con NaClO₄ ni con otros ácidos diferentes al perclórico. Para que aparezca el precipitado tiene que haber percloratos en un medio fuertemente ácido.

Las disoluciones acuosas del producto obtenido son ácidas indicando que se han liberado H⁺ y el espectro de absorción en la región visible de sus disoluciones acuosas (0.1 M en NaNO₃) corresponde a la forma monómera de la metaloporfirina con bandas de absorción a 528 nm ($\epsilon = 1.3 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) y 393 nm (banda Soret, $\epsilon = 15.1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), figura IV.4.3.

En el espectro de infrarrojo aparecen las bandas típicas de un ClO₄⁻ a 1120 y 1100 cm⁻¹. Las bandas de los grupos sulfonato, que para los derivados de la metaloporfirina descritos en el apartado IV.4.2. aparecen a 1200 cm⁻¹, se han desplazado de acuerdo con su posible protonación.

Estas observaciones permiten sugerir que el producto obtenido es el perclorato de la metaloporfirina con los grupos sulfonato protonados.

Los resultados del análisis elemental (C, H y N) del sólido aislado se encuentran en la tabla IV.4.4 para la fórmula [Fe^{III}TPPSH.(H₂O)₂] ClO₄.8 H₂O.

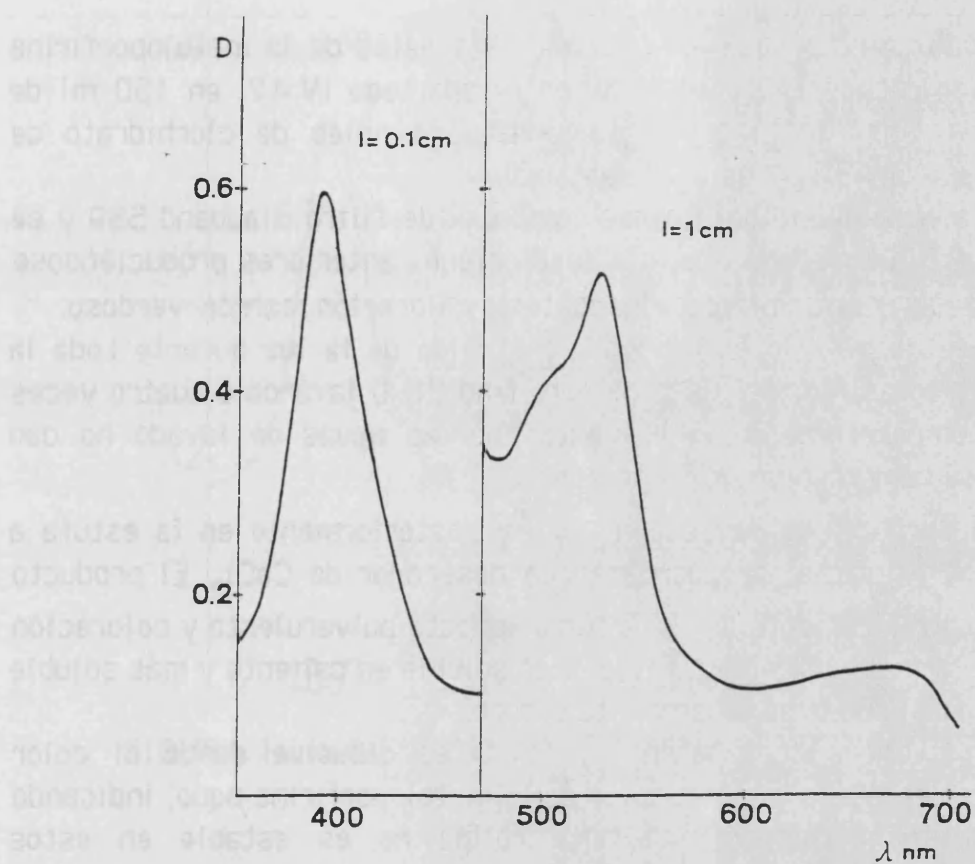


FIGURA IV.4.3. Espectro visible de una disolución acuosa $3.96 \times 10^{-5} \text{ M}$ de la metaloporfirina $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPSH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2] \text{ClO}_4$.

Tabla IV.4.4

Análisis elemental de $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPSH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2] \text{ClO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

	% C	% H	% N
Obtenido	41.27	3.95	4.42
Calculado	41.66	3.81	4.42

IV.4.4. SINTESIS DEL COMPLEJO $(\text{Hfen})_3 \text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS-fen}$.

Se disuelven 0.5 mmoles de una de las sales de la metaloporfirina $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS}$, obtenidas como se describe en el apartado IV.4.2, en 150 ml de agua destilada. Por otro lado se disuelven 3 mmoles de clorhidrato de 1,10-fenantrolina en 50 ml de agua destilada.

Se filtran ambas disoluciones con papel de filtro Blauband 589 y se ajustan a $\text{pH} \sim 5$. Se mezclan las dos disoluciones anteriores produciéndose instantáneamente un precipitado abundante de coloración marrón-verdoso.

Después de dejarlo en reposo y protegido de la luz durante toda la noche se filtra el sólido con placa de poro fino (Nº4) lavándolo cuatro veces con agua a temperatura ambiente hasta que las aguas de lavado no dan turbidez blanca con una disolución de AgNO_3 .

El sólido obtenido se seca al aire y posteriormente en la estufa a 80°C durante 24 horas y se guarda en un desecador de CaCl_2 . El producto obtenido con un rendimiento del 90% tiene aspecto pulverulento y coloración pardo oscuro. Es insoluble en agua fría, algo soluble en caliente y más soluble en una disolución acuosa de bicarbonato sódico.

En disolventes como etanol y DMSO se disuelve dando el color anaranjado y el espectro visible típico de la metaloporfirina aquo, indicando que el complejo metaloporfirina-fenantrolina no es estable en estos disolventes.

El espectro de absorción en el visible del sólido disuelto en una disolución acuosa de bicarbonato sódico presenta bandas de absorción a 410, 574 y 614 nm, figura IV.4.4, que se corresponden con el espectro del complejo $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS-fen}$ en disolución acuosa estudiado recientemente en este Departamento (50).

El espectro de reflectancia difusa del sólido aislado, figura IV.4.5, presenta bandas de absorción en el visible con máximos a 575 y 614 nm. Estas bandas son típicas del complejo $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS-fen}$ en disolución acuosa, indicando que en el sólido existe la misma especie compleja.

En el espectro de infrarrojo, figura IV.4.6, aparecen dos bandas a 1540 y 1500 cm^{-1} características de las especies Hfen^+ y fen respectivamente (90), siendo la banda de Hfen^+ tres veces más intensa.

Estas observaciones permiten sugerir que el producto obtenido es la sal de fenantrolinio del complejo metaloporfirina-fenantrolina.

Los resultados del análisis elemental (C, H y N) del sólido aislado se encuentran en la tabla IV.4.5 para la fórmula $(\text{Hfen})_3 \text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS-fen} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

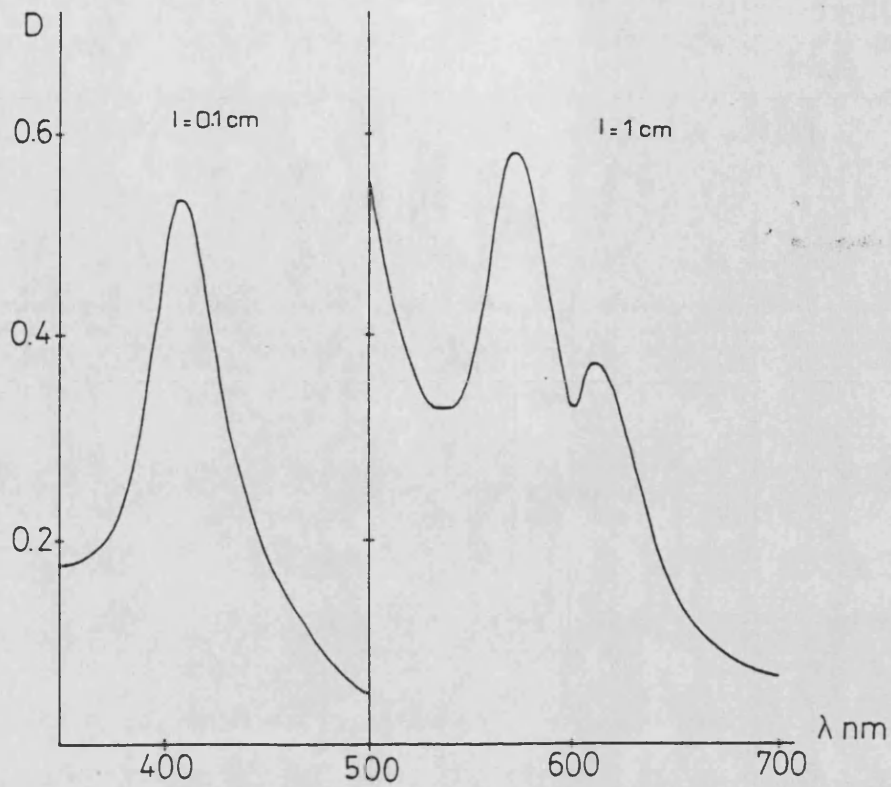


FIGURA IV.4.4. Espectro visible de una disolución acuosa $\sim 10^{-4} M$ del sólido $(Hfen)_3 Fe^{III} TPPS-fen$.

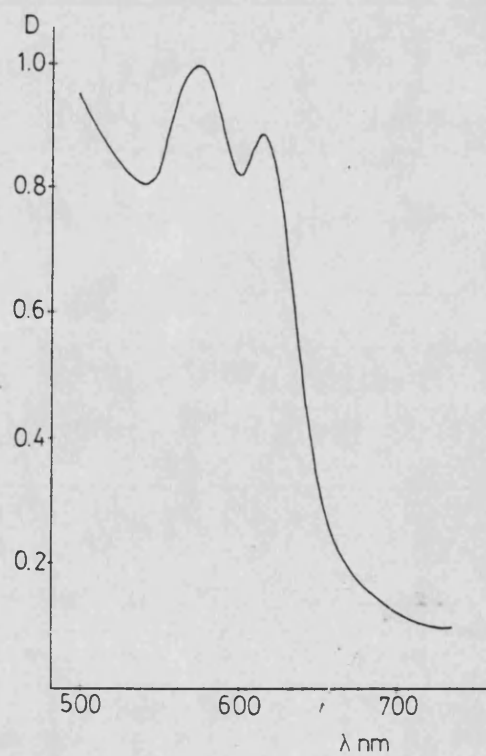


FIGURA IV.4.5. Espectro de reflectancia difusa del complejo $(Hfen)_3 Fe^{III} TPPS-fen$.

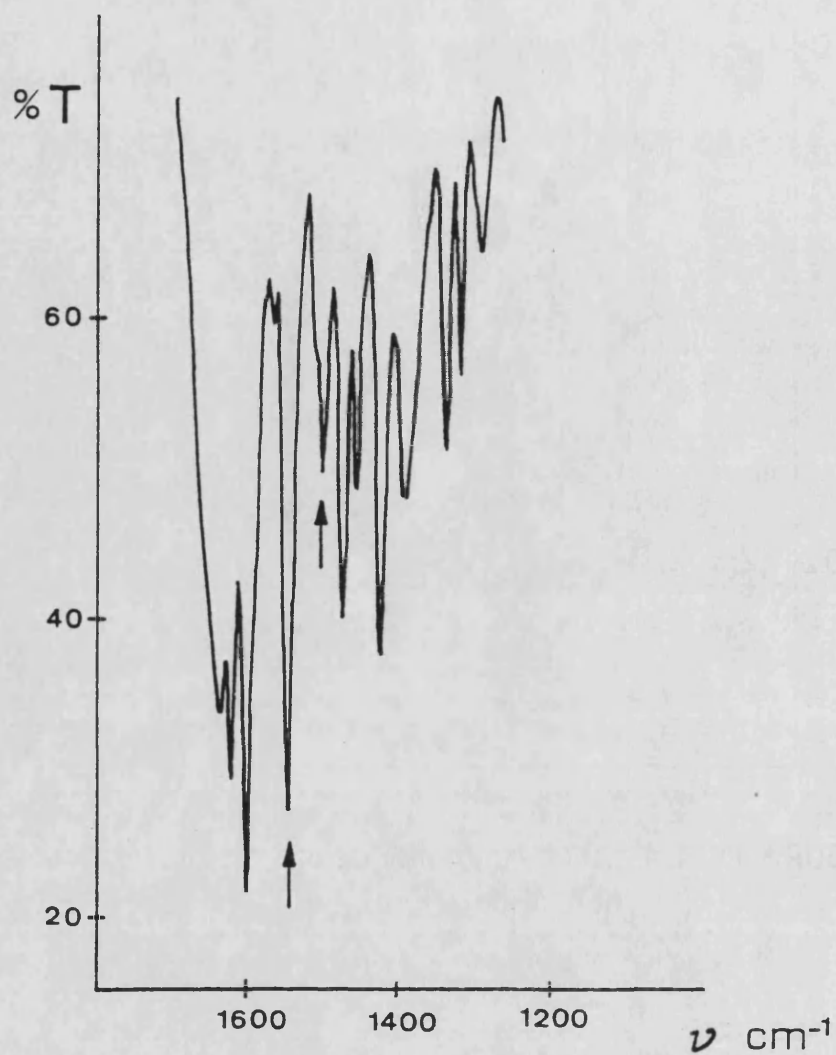


FIGURA IV.4.6. Espectro de IR (1300-1700 cm^{-1}) del complejo $(\text{Hfen})_3 \text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS-fen}$.

Tabla IV.4.5

Análisis elemental de $(\text{Hfen})_3 \text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS-fen} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

	% C	% H	% N
Obtenido	63.00	3.64	9.78
Calculado	63.34	3.64	9.63

IV.5. ESPECTROS DE RSE Y PROPIEDADES MAGNETICAS DE LA METALOPORFIRINA $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS}$.

IV.5.1. DERIVADO CATIONICO $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPSH}]\text{ClO}_4$.

Hemos registrado los espectros de rse sobre polvo en función de la temperatura, figura IV.5.1. Se observa una fuerte señal anisotrópica a $g \sim 6$ y otra muy débil a $g \sim 2$.

La señal de $g \sim 6$ es débil a temperatura ambiente y se intensifica al disminuir esta apareciendo el valor de g cada vez más próximo a 6. En la tabla siguiente se observan los valores de g calculados a las distintas temperaturas.

T (K)	g
292	—
140	5.06
115	5.27
4.1	5.61

Hemos medido la susceptibilidad magnética molar de la metaloporfirina $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPSH}]\text{ClO}_4$ en función de la temperatura (desde temperatura ambiente hasta 77 K).

En la tabla IV.5.1 se dan los valores de X_M , $1/X_M$, μ_{eff} y T. En la figura IV.5.2 se muestra la representación de $1/X_M$ y μ_{eff} frente a la temperatura. Se observa que en el intervalo de temperaturas estudiado se cumple la ley de Curie-Weiss (ecuación III.3.3).

Ajustando los puntos experimentales a dicha ley se obtiene una línea recta cuya pendiente nos proporciona el valor de $C = 4.125 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ y cuya abcisa en el origen el de $\theta = 5.502 \text{ K}$.

El μ_{eff} se mantiene prácticamente constante con un valor de 5.9 M.B. en todo el intervalo de temperaturas medido.

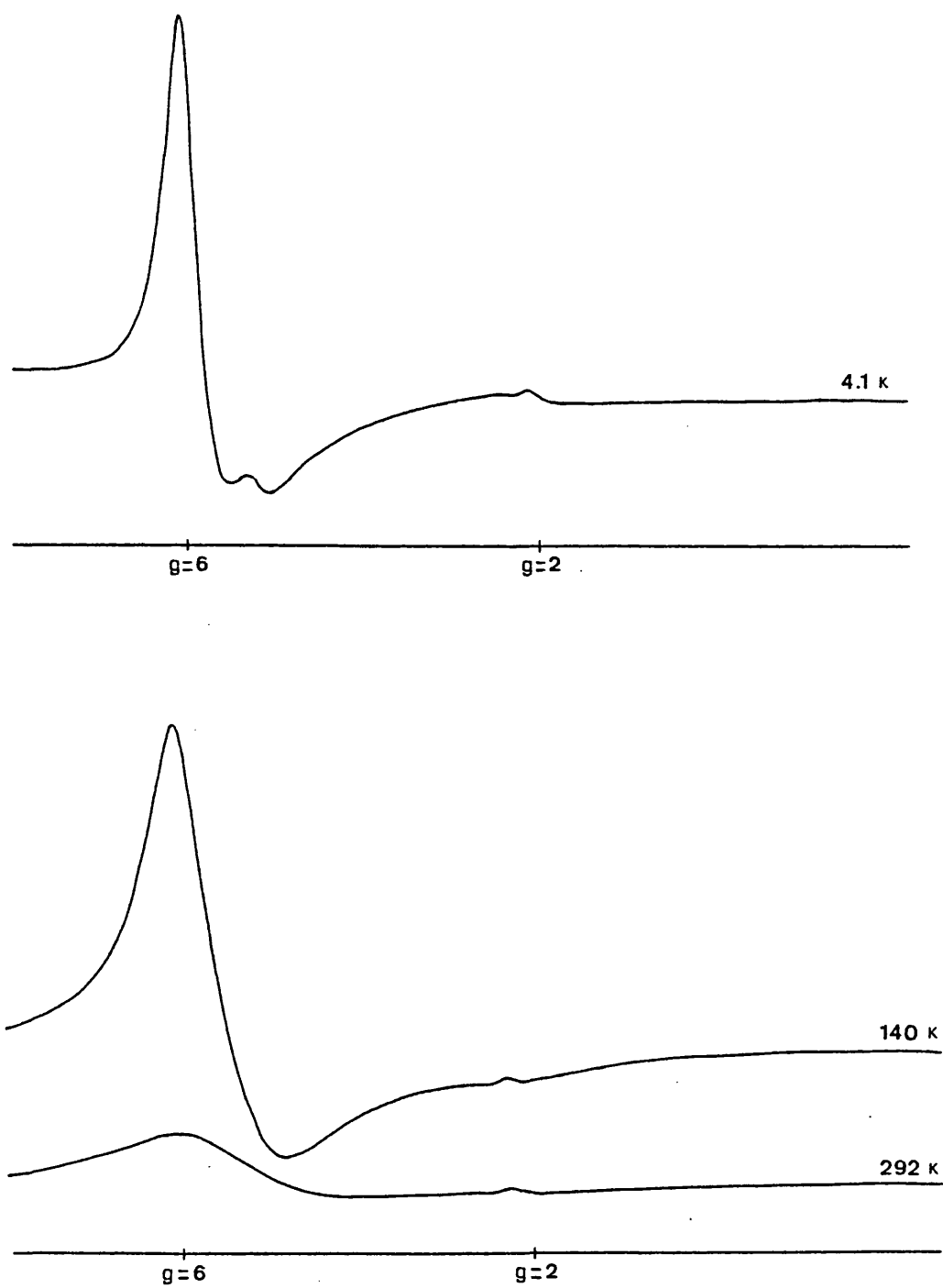


FIGURA IV.5.1. Espectros de rse en sólido de $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPSH}]\text{ClO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ en función de la temperatura.

TABLA IV.5.1.

Valores experimentales de susceptibilidad y momento magnético para la metaloporfirina $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPSH}]\text{ClO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$.

[Dia] = $623.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ $M = 1268.44 \text{ g}$
 $m = 25.76 \text{ mg}$

T (K)	$\chi_M \times 10^2$	$1/\chi_M$	$\mu_{\text{gr}} \text{ (M.B.)}$
292.9	1.428	70.00	5.79
282.7	1.474	67.83	5.77
272.6	1.523	65.65	5.76
262.7	1.586	63.06	5.77
252.7	1.696	58.98	5.85
243.2	1.732	57.73	5.81
233.2	1.778	56.24	5.76
223.2	1.920	52.08	5.85
213.3	2.016	49.60	5.87
203.3	2.114	47.31	5.86
193.4	2.222	45.00	5.86
183.3	2.346	42.63	5.87
173.4	2.482	40.29	5.87
163.4	2.637	37.92	5.87
153.4	2.819	35.47	5.88
143.5	3.013	33.19	5.88
133.6	3.227	30.99	5.87
129.6	3.332	30.01	5.88
124.8	3.463	28.87	5.88
119.8	3.604	27.75	5.88
114.3	3.775	26.49	5.87
109.6	3.959	25.26	5.89
105.8	4.121	24.27	5.91
100.8	4.333	23.08	5.91
95.6	4.573	21.87	5.91
90.1	4.826	20.72	5.90
84.8	5.107	19.58	5.89
79.4	5.422	18.44	5.87
77.0	5.538	18.06	5.83

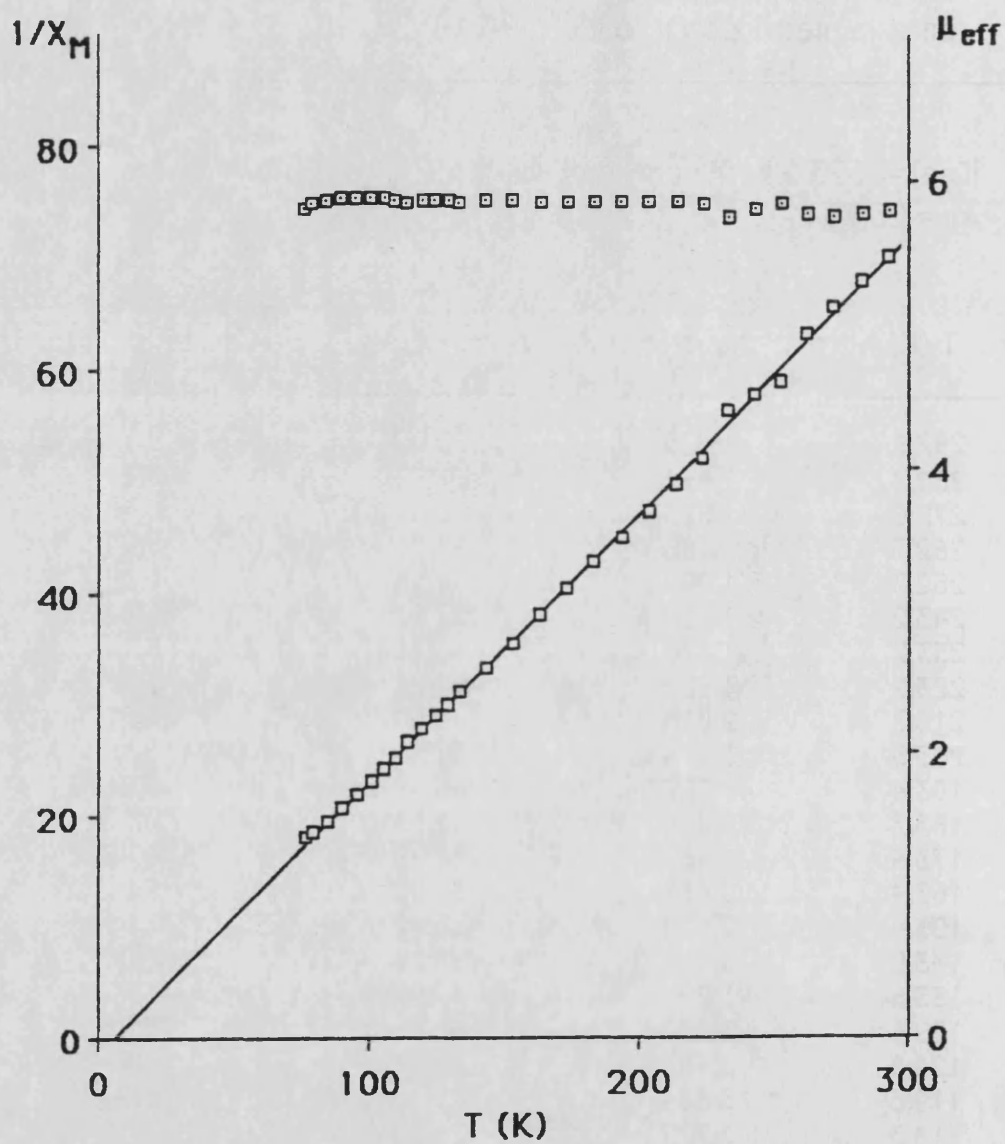


FIGURA IV.5.2. Variación de $1/X_M$ (\square) y del momento magnético (\square) en función de la temperatura para la metaloporfirina $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPSH}]\text{ClO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$.

IV.5.2. METALOPORFIRINA $(\text{H}_3\text{O})_3 \text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS}$.

Hemos registrado los espectros de rse sobre polvo en función de la temperatura (125 a 423 K), figura IV.5.3. Se observan dos señales $g=6$ y $g=2.1$ con intensidad similar a temperatura ambiente. Este espectro es muy sensible a la temperatura, de manera que al enfriar aumenta la intensidad de la señal a $g=6$ y al calentar disminuye esta frente a la señal $g=2$.

A 423 K la señal a $g=6$ ha desaparecido prácticamente y a 125 K el espectro de rse es el habitual para porfirinas de $\text{Fe}(\text{III})$ de spin alto.

Hemos medido la susceptibilidad magnética molar de la metaloporfirina $(\text{H}_3\text{O})_3 \text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en función de la temperatura (desde temperatura ambiente hasta 87 K).

En la tabla IV.5.2 se dan los valores de X_M , $1/X_M$, μ_{eff} y T . En la figura IV.5.4 se muestra la representación de $1/X_M$ y μ_{eff} frente a la temperatura. Se observa que en el intervalo de temperaturas estudiado se cumple la ley de Curie-Weiss.

Ajustando los puntos experimentales de $1/X_M$ a dicha ley se obtiene una línea recta cuya pendiente nos proporciona el valor de $C = 3.968 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ y cuya abcisa en el origen el de $\theta = -5.414 \text{ K}$.

El μ_{eff} se mantiene prácticamente constante con un valor de 5.6 M.B. a temperatura ambiente y 5.5 M.B. a 87 K.

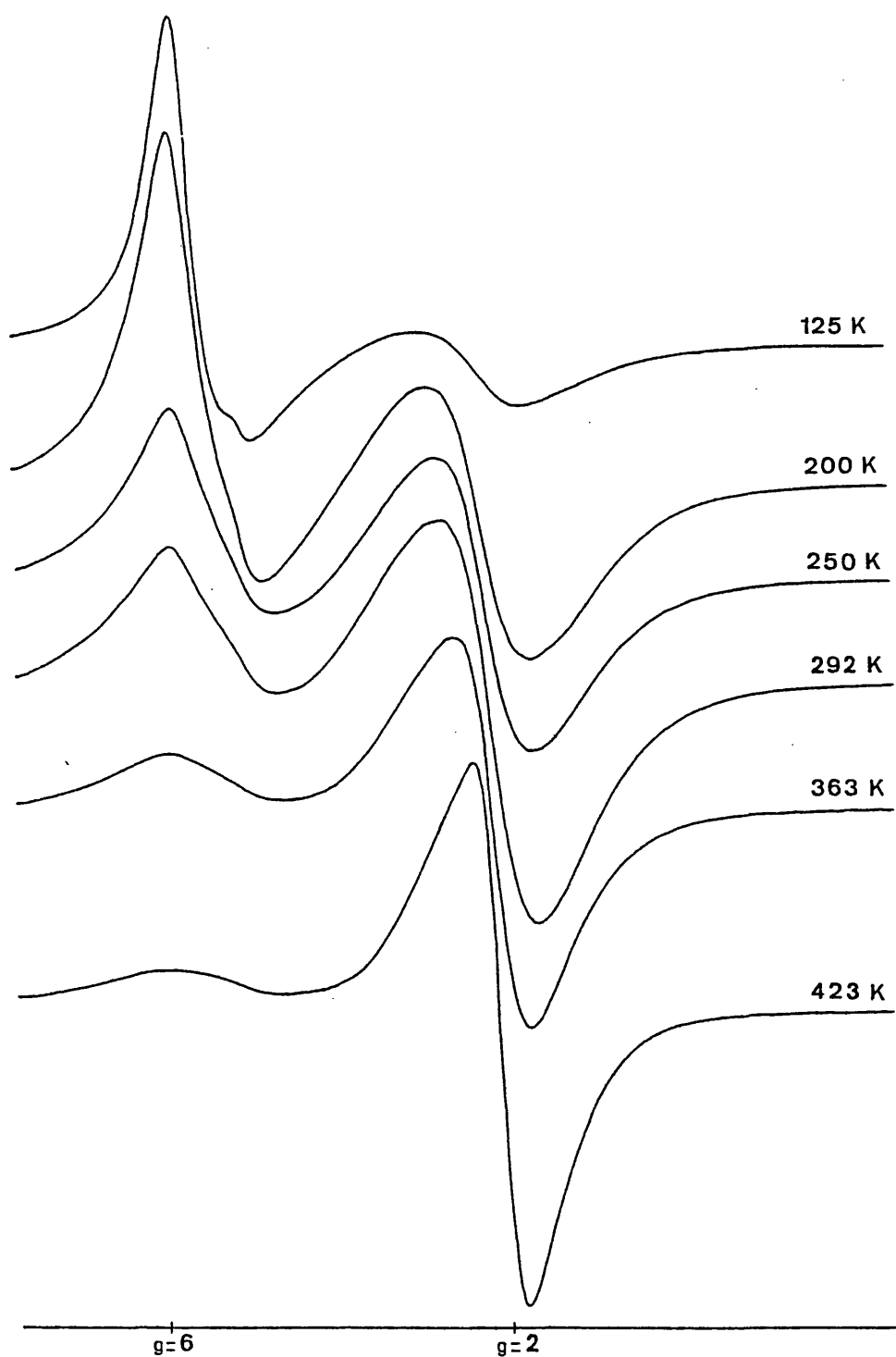


FIGURA IV.5.3. Espectros de rse en sólido de $(\text{H}_3\text{O})_3\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en función de la temperatura.

TABLA IV.5.2.

Valores experimentales de susceptibilidad y momento magnético para la metaloporfirina $(\text{H}_3\text{O})_3 \text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

$[\text{Dia}] = 526.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ $M = 1077.89 \text{ g}$
 $m = 57.86 \text{ mg}$

T (K)	$\chi_M \times 10^2$	$1/\chi_M$	μ_{eff} (M.B.)
304.2	1.286	77.79	5.59
293.4	1.332	75.09	5.59
283.5	1.379	72.54	5.59
273.5	1.425	70.16	5.58
263.5	1.478	67.64	5.58
253.5	1.532	65.27	5.57
244.2	1.587	63.01	5.57
234.2	1.657	60.35	5.57
224.3	1.723	58.03	5.56
214.3	1.799	55.59	5.55
204.3	1.882	53.15	5.55
194.1	1.980	50.50	5.55
184.2	2.085	47.95	5.54
174.2	2.197	45.51	5.53
164.2	2.330	42.92	5.53
154.2	2.484	40.26	5.54
144.3	2.649	37.75	5.53
134.2	2.833	35.29	5.52
131.2	2.913	34.33	5.53
121.3	3.129	31.96	5.51
116.3	3.276	30.52	5.52
111.4	3.407	29.35	5.51
106.5	3.559	28.10	5.51
101.6	3.723	26.86	5.50
97.3	3.891	25.70	5.50
92.1	4.103	24.37	5.50
87.0	4.311	23.20	5.48

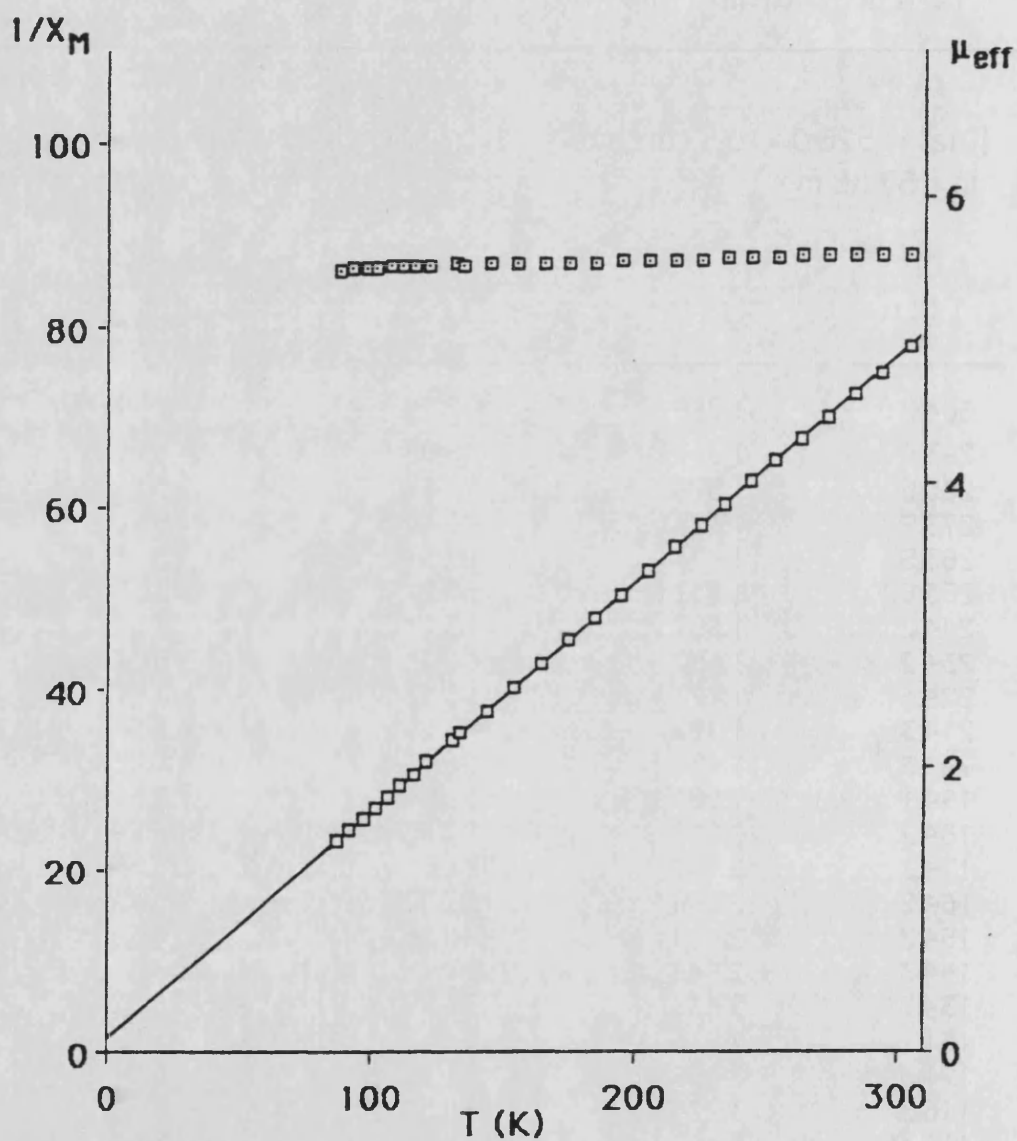


FIGURA IV.5.4. Variación de $1/X_M$ (\square) y del momento magnético (\square) en función de la temperatura para la metaloporfirina $(H_3O)_3 Fe^{III} TPPS \cdot 2H_2O$.

IV.5.3. METALOPORFIRINA (Hfen)₃ Fe^{III}TPPS.

Hemos registrado los espectros de rse sobre polvo en función de la temperatura (7 a 292 K), figura IV.5.5. Se observa una única señal simétrica a $g=2.1$ desde temperatura ambiente hasta 140 K. A 79 K aparece además débilmente la señal a $g=6$ intensificándose a 7.2 K, en donde la señal simétrica aparece a $g=2.27$.

Hemos medido la susceptibilidad magnética molar de la metaloporfirina (Hfen)₃ Fe^{III}TPPS. H₂O en función de la temperatura (desde temperatura ambiente hasta 85 K).

En la tabla IV.5.3 se dan los valores de X_M , $1/X_M$, μ_{eff} y T. En la figura IV.5.6 se muestra la representación de $1/X_M$ y μ_{eff} frente a la temperatura. Se observa que en el intervalo de temperaturas estudiado se cumple la ley de Curie-Weiss.

Ajustando los puntos experimentales de $1/X_M$ a dicha ley se obtiene una línea recta cuya pendiente nos proporciona el valor de $C = 2.360 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ y cuya abcisa en el origen el de $\theta = -32.830 \text{ K}$.

El μ_{eff} varía desde 4.1 M.B. a temperatura ambiente hasta 3.7 M.B. a 85 K. Este valor es bajo para una porfirina de hierro(III) (d^5) de spin alto.

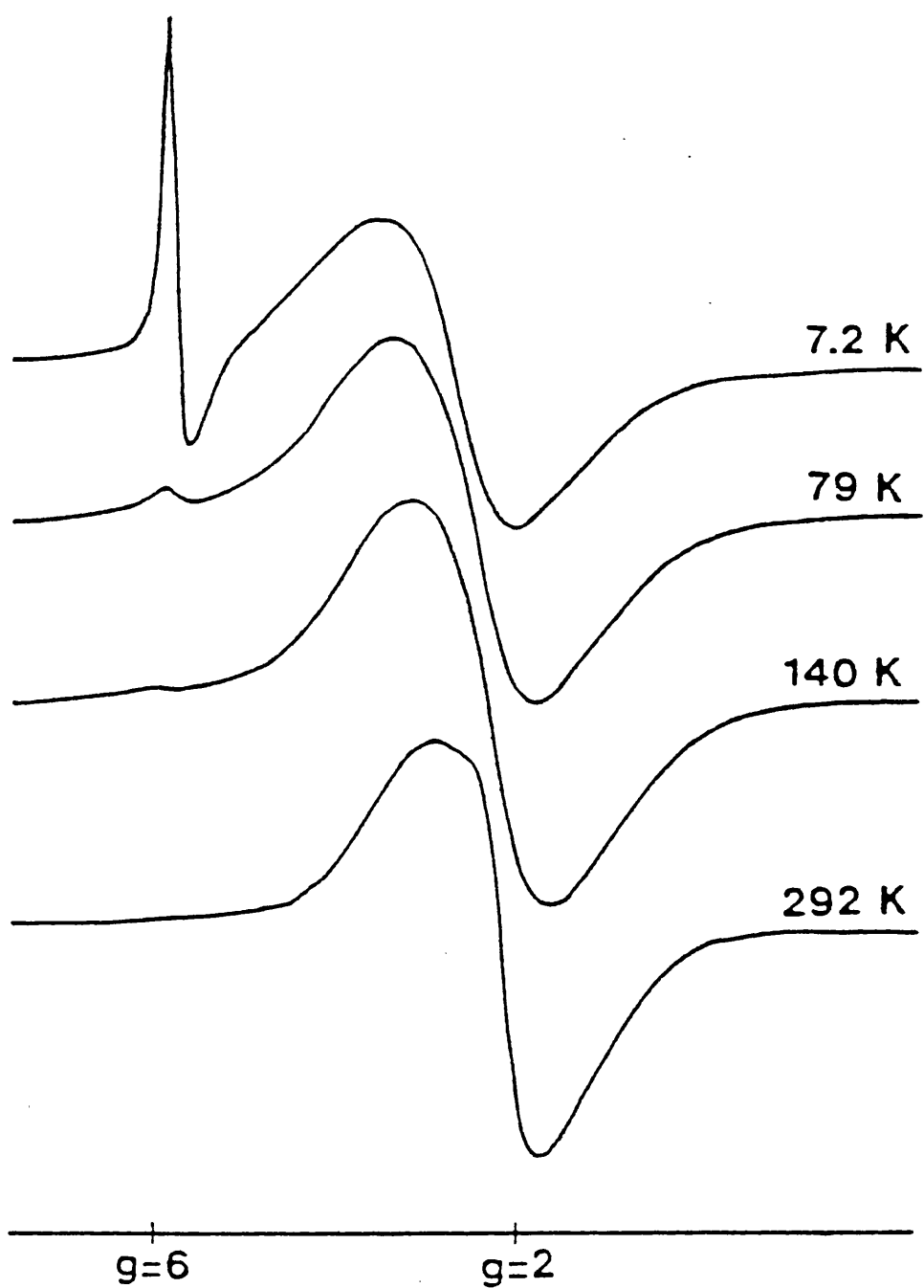


FIGURA IV.5.5. Espectros de rse en sólido de $(\text{Hfen})_3 \text{Fe}^{\text{III}} \text{TPPS} \cdot \text{H}_2\text{O}$ en función de la temperatura.

TABLA IV.5.3.

Valores experimentales de susceptibilidad y momento magnético para la metaloporfirina (Hfen)₃ Fe^{III}TPPS. H₂O.

[Dia] = $858.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ M = 1546.47 g
m = 79.74 mg

T (K)	$\chi_M \times 10^3$	$1/\chi_M$	μ_{eff} (M.B.)
299.4	7.026	142.3	4.10
294.4	7.165	139.6	4.11
282.6	7.483	133.6	4.11
272.4	7.730	129.4	4.10
262.5	7.940	125.9	4.08
252.5	8.277	120.8	4.09
243.0	8.608	116.2	4.09
233.1	8.854	112.9	4.06
223.0	9.305	107.5	4.07
213.1	9.684	103.3	4.06
203.1	10.04	99.62	4.04
193.2	10.56	94.68	4.04
183.3	10.99	90.96	4.01
173.3	11.51	86.92	3.99
163.2	12.15	82.31	3.98
153.3	12.74	78.51	3.95
143.4	13.46	74.30	3.93
133.4	14.22	70.34	3.90
129.4	14.51	68.94	3.88
124.6	14.85	67.35	3.85
119.7	15.30	65.36	3.83
114.8	15.92	62.80	3.82
110.0	16.50	60.60	3.81
105.3	16.95	59.01	3.78
101.2	17.51	57.11	3.74
96.1	18.25	54.81	3.74
90.8	19.00	52.62	3.71
85.5	19.74	50.65	3.67

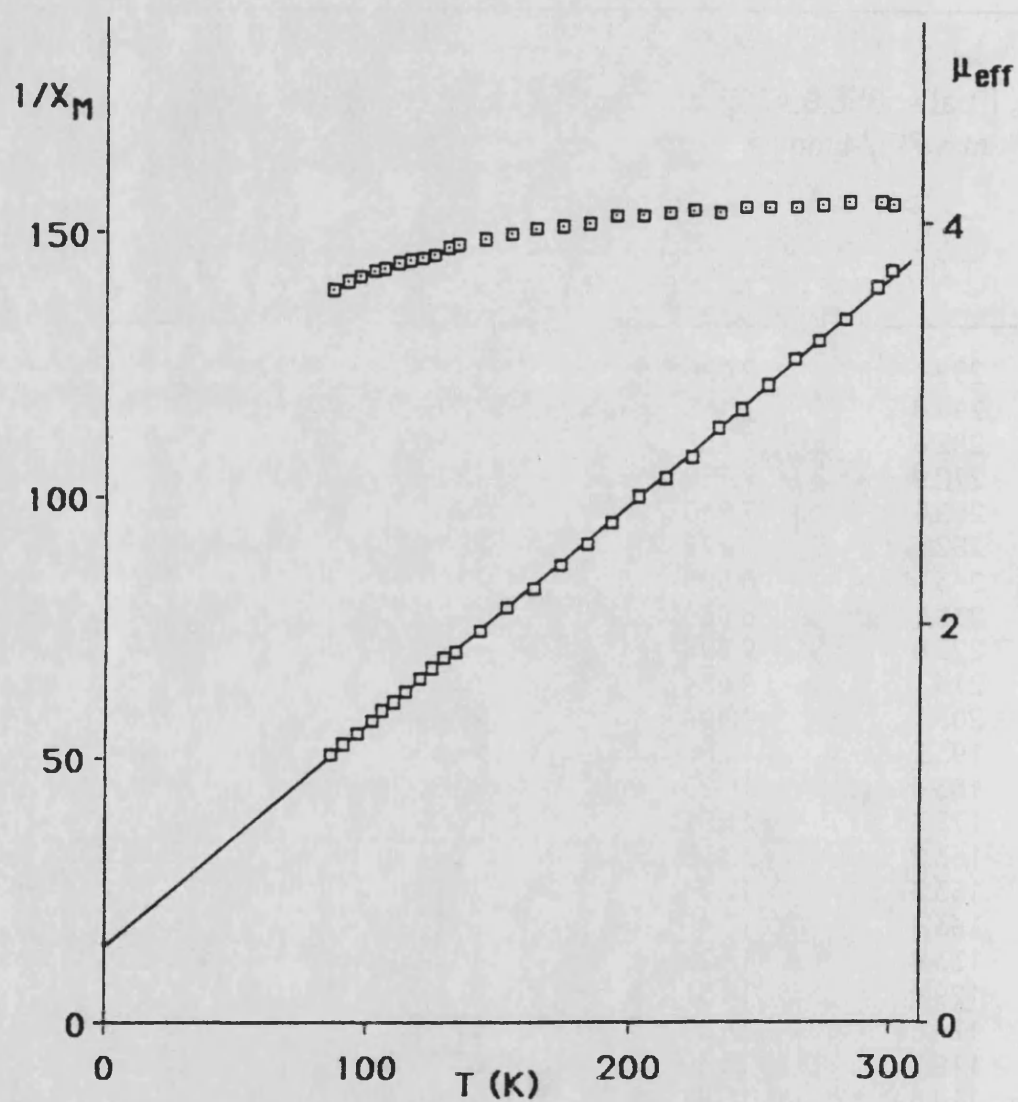


FIGURA IV.5.6. Variación de $1/X_M$ (\square) y del momento magnético (\circ) en función de la temperatura para la metaloporfirina $(Hfen)_3 Fe^{III}TPPS \cdot H_2O$.

IV.5.4. METALOPORFIRINA $K_3 Fe^{III}TPPS$.

Hemos registrado los espectros de rse sobre polvo a temperatura ambiente y a 120 K, figura IV.5.7. Se observa una única señal a $g=2.1$ a temperatura ambiente, mientras que a 120 K aparece además débilmente la señal a $g=6.1$.

Los espectros isotrópicos obtenidos son prácticamente similares a los del derivado de fenantrolinio.

Para el derivado de amonio de la metaloporfirina se obtienen espectros de rse similares al derivado de fenantrolinio.

El espectro de IR de los derivados de potasio y amonio de la metaloporfirina presenta la banda característica del oxocomplejo dímero, aunque mucho menos intensa que la del oxocomplejo puro, apartado IV.4.2.

Así pues para los derivados de potasio y amonio de la metaloporfirina no analizamos las medidas de susceptibilidad magnética debido al posible contenido de oxocomplejo dímero. Aunque hemos comprobado que el comportamiento general de las medidas magnéticas es similar al del derivado de fenantrolinio.

Puesto que el oxocomplejo dímero no presenta señal de rse en condiciones normales de registro (59), no interfiere en los espectros de rse registrados.

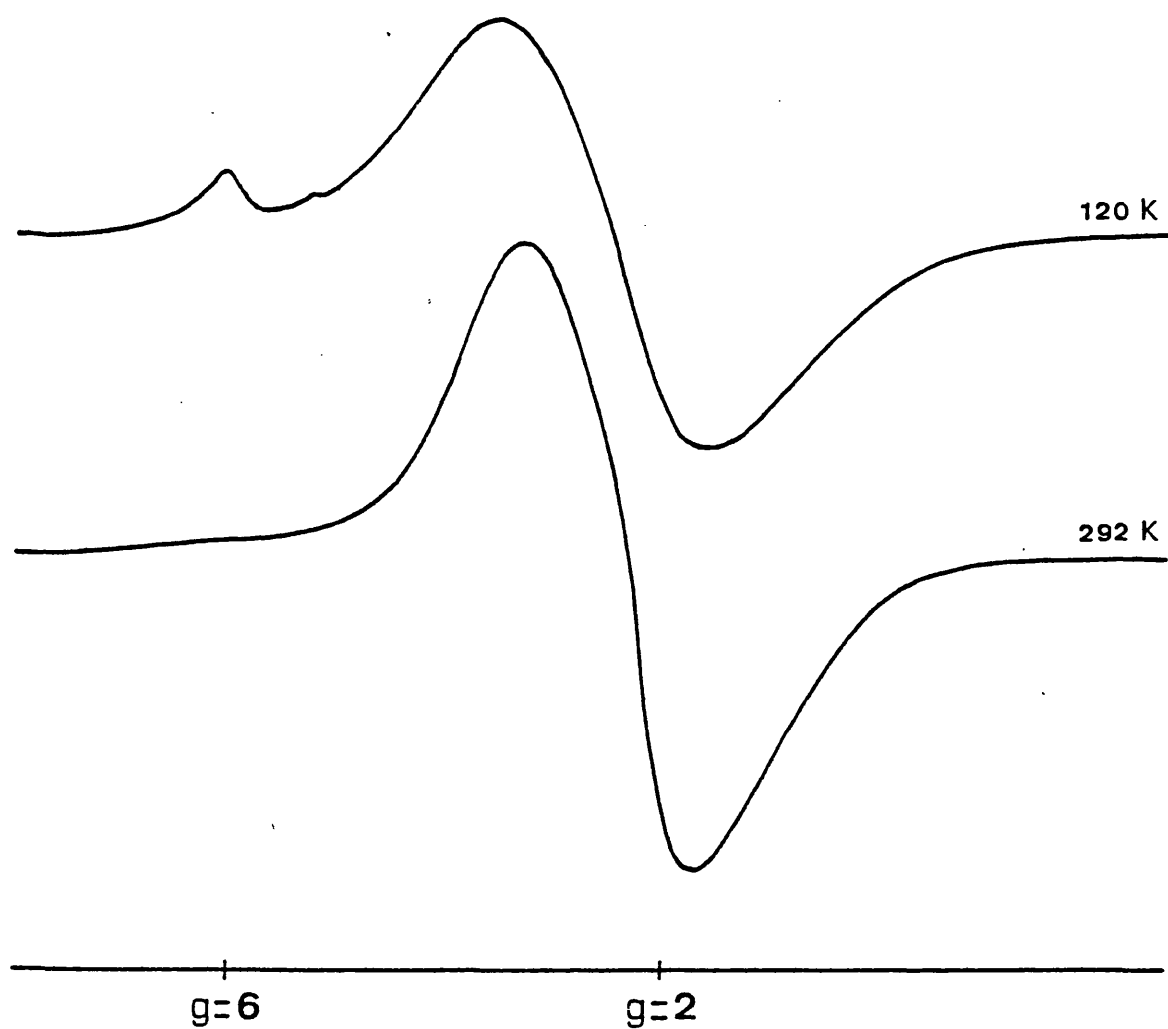


FIGURA IV.5.7. Espectros de rse en sólido de $K_3 Fe^{III}TPPS \cdot 2H_2O$ en función de la temperatura.

IV.6. EQUILIBRIOS ACIDO-BASE DE LAS METALOPORFIRINAS $\text{Fe}^{\text{III}}\text{BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT}$ EN DMSO- H_2O (80:20 v/v) Y DMSO.

IV.6.1. EQUILIBRIO ACIDO-BASE DE LA METALOPORFIRINA $\text{Fe}^{\text{III}}(\alpha\text{-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})$ EN DMSO- H_2O (80:20 v/v).

IV.6.1.1. Espectros de absorción.

Hemos estudiado mediante un sistema simultáneo de espectrofotometría de flujo y potenciometría el equilibrio de hidrólisis de la metaloporfirina amida basket-handle porfirina hidroxohierro(III), $\text{Fe}^{\text{III}}(\alpha\text{-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})\text{-OH}$. Para ello hemos preparado una disolución 2.01×10^{-4} M en DMSO, ya que la solubilidad directa de la metaloporfirina en DMSO- H_2O es pequeña, y a partir de esta la disolución de la celda 5.03×10^{-5} M a la que se le añadía un exceso conocido de ácido paratoluensulfónico.

La fuerza iónica se mantiene constante a 0.1 M en KNO_3 y el sistema se termostata a (25.0 ± 0.1) °C. La disolución se valora con NaOH 3.8×10^{-3} M libre de carbonatos.

La valoración produce un cambio de color de anaranjado a pardo-amarillento, debido a la hidrólisis de la metaloporfirina. En la figura IV.6.1 se representa la serie de espectros de absorción en la región visible. Los espectros de absorción presentan importantes cambios, disminuyendo la absorción de las bandas a 404 con un hombro a 412, 532 y 682 nm características de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\alpha\text{-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})\text{-H}_2\text{O}]^+$ y apareciendo nuevos máximos a 422 y 578 nm.

En la tabla IV.6.1 se indican los volúmenes de base añadidos, lecturas de potencial y los valores de absorbancia medidos a las longitudes de onda más características.

TABLA IV.6.1

Datos del equilibrio ácido-base de $\text{Fe}^{\text{III}}(\alpha\text{-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})\text{-OH}$
 en $\text{DMSO-H}_2\text{O}$ (80:20).

$t = (25 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ $I = 0.1 \text{ M KNO}_3$ $E^\circ_{\text{A}} = 435 \text{ mV}$				
V_{b} (ml)	E (mV)	$-\log [\text{H}^+]$	D $l = 1 \text{ cm}$	
			$\lambda = 532 \text{ nm}$	$\lambda = 578 \text{ nm}$
0.00	217.3	3.68	0.584	0.172
0.40	211.1	3.78	0.578	0.170
0.80	203.6	3.91	0.572	0.168
1.20	193.7	4.08	0.567	0.166
1.60	178.9	4.33	0.561	0.165
2.00	148.7	4.84	0.552	0.167
2.20	111.3	5.47	0.539	0.177
2.31	95.9	5.73	0.529	0.187
2.40	80.4	5.99	0.514	0.203
2.45	73.1	6.12	0.505	0.213
2.50	66.0	6.24	0.494	0.224
2.55	59.5	6.35	0.485	0.235
2.61	52.3	6.47	0.473	0.248
2.65	46.4	6.57	0.463	0.259
2.70	40.0	6.68	0.451	0.271
2.76	32.8	6.80	0.438	0.284
2.80	26.9	6.90	0.429	0.295
2.85	20.1	7.01	0.418	0.306
2.90	12.6	7.14	0.407	0.317
2.95	5.9	7.25	0.399	0.326
3.00	-1.0	7.37	0.391	0.333
3.05	-8.3	7.49	0.385	0.340
3.12	-17.6	7.65	0.378	0.347
3.20	-28.6	7.84	0.372	0.352
3.30	-41.0	8.05	0.367	0.356
3.41	-52.3	8.24	0.364	0.358
3.50	-61.2	8.39	0.362	0.359
3.61	-70.9	8.55	0.360	0.360
3.71	-78.7	8.68	0.358	0.359
3.81	-86.6	8.82	0.357	0.359
4.00	-99.3	9.03	0.356	0.359

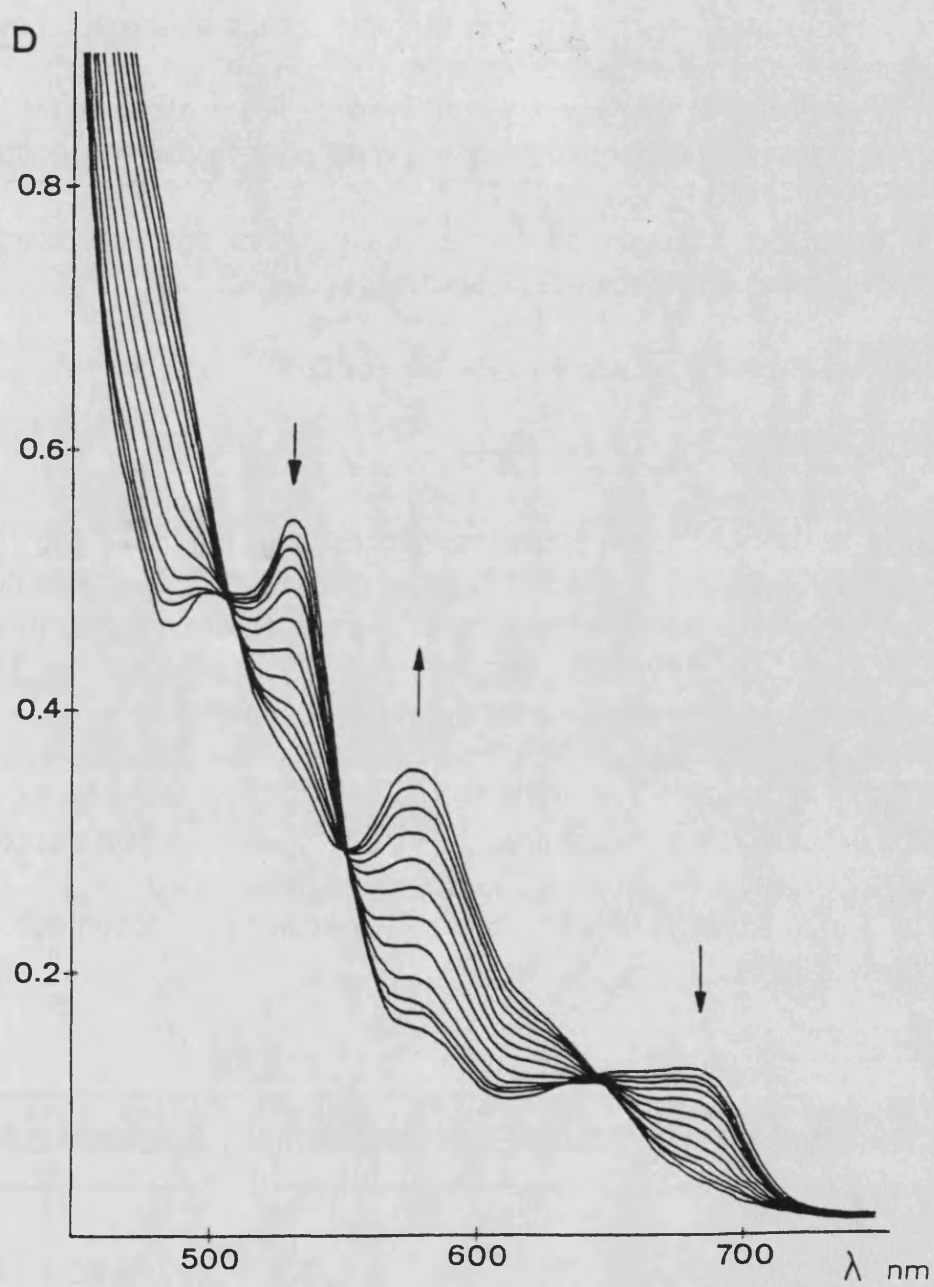


FIGURA IV.6.1. Espectros en la región visible de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{a-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})-\text{H}_2\text{O}]^+$ en función del pH.

IV.6.1.2. Curva de protonación. Método de extrapolación lineal.

La existencia de tres puntos isobéuticos en nuestro caso, para la serie de espectros con concentración de metaloporfirina aproximadamente constante y variando el pH, se interpreta como debido a la existencia en la disolución de sólo dos especies absorbentes (92).

El conocimiento de los coeficientes de extinción molar de las especies existentes en disolución nos permite determinar la curva de protonación experimental.

En un sistema donde se forma una sola especie protonada y la estequiometría suponemos que es 1:1 se cumple que:

$$\bar{j} = [H_j L] / C_L = (D - \epsilon_0 C_L) / (\epsilon_{\infty} C_L - \epsilon_0 C_L)$$

$$\text{siendo } C_L = (v_0 C_{L_0}) / (v_0 + v_b).$$

En la tabla IV.6.2 se indican los valores de \bar{j} , $\log [H^+]$ y $\log \bar{j}/(1-\bar{j}) = \log (D - \epsilon_0 C_L) / (\epsilon_{\infty} C_L - D)$. En la figura IV.6.2 se representa la curva de protonación experimental, \bar{j} frente a $\log [H^+]$, para las dos longitudes de onda 532 y 578 nm ; la curva continua representa la posición de la curva normalizada que mejor se ajusta a los puntos experimentales.

En las figuras IV.6.3 y IV.6.4 se representa gráficamente $\log \bar{j}/(1-\bar{j})$ frente a $\log [H^+]$. Del valor de la ordenada en el origen de la recta obtenida se determina la constante de protonación, siendo la pendiente 1.

En la siguiente tabla se comparan los resultados obtenidos con los dos métodos aplicados.

λ (nm)	$\log B_j$	
	Extrapolación lineal	Ajuste de curvas
532	6.61	6.60 ± 0.04
578	6.63	6.61 ± 0.04

TABLA IV.6.2

Equilibrio ácido-base de $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{a-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})\text{-OH}$

Curva de protonación y método de extrapolación.

$$C_{\text{L}_0} = 5.03 \times 10^{-5} \text{ M} \quad \epsilon_{\infty}(532) = 11600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad \epsilon_{\infty}(578) = 3420 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$v_0 = 40 \text{ ml} \quad \epsilon_0(532) = 7780 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad \epsilon_0(578) = 7820 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

-log [H ⁺]	$\lambda = 532 \text{ nm}$		$\lambda = 578 \text{ nm}$	
	\bar{j}	$\log \bar{j}/1-\bar{j}$	\bar{j}	$\log \bar{j}/1-\bar{j}$
3.68				
3.78				
3.91				
4.08				
4.33	0.998	2.720		
4.84	0.978	1.647	0.985	1.831
5.47	0.921	1.068	0.934	1.150
5.73	0.874	0.840	0.884	0.882
5.99	0.797	0.595	0.806	0.617
6.12	0.751	0.479	0.756	0.492
6.24	0.694	0.355	0.702	0.373
6.35	0.647	0.263	0.648	0.266
6.47	0.584	0.147	0.584	0.148
6.57	0.531	0.054	0.530	0.053
6.68	0.467	-0.057	0.471	-0.051
6.80	0.398	-0.179	0.406	-0.164
6.90	0.351	-0.267	0.352	-0.265
7.01	0.292	-0.384	0.297	-0.374
7.14	0.234	-0.515	0.242	-0.496
7.25	0.192	-0.625	0.197	-0.611
7.37	0.150	-0.755	0.161	-0.718
7.49	0.119	-0.871	0.125	-0.846
7.65	0.083	-1.045	0.088	-1.014
7.84	0.053	-1.252	0.061	-1.191
8.05	0.030	-1.512	0.037	-1.416
8.24	0.018	-1.743	0.023	-1.627
8.39	0.011	-1.949	0.014	-1.843
8.55	0.005	-2.332	0.005	-2.293
8.68				
8.82				
9.03				



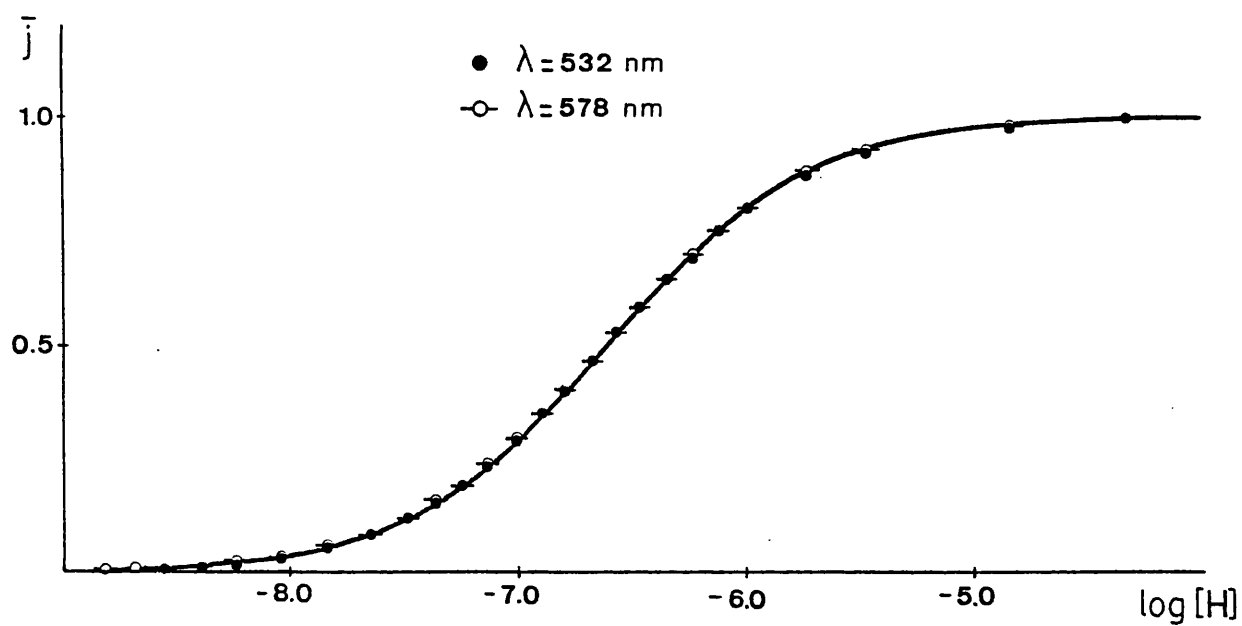


FIGURA IV.6.2. Curva de protonación experimental (●, ○) de $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{a-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})\text{-OH}$ y curva normalizada (-).

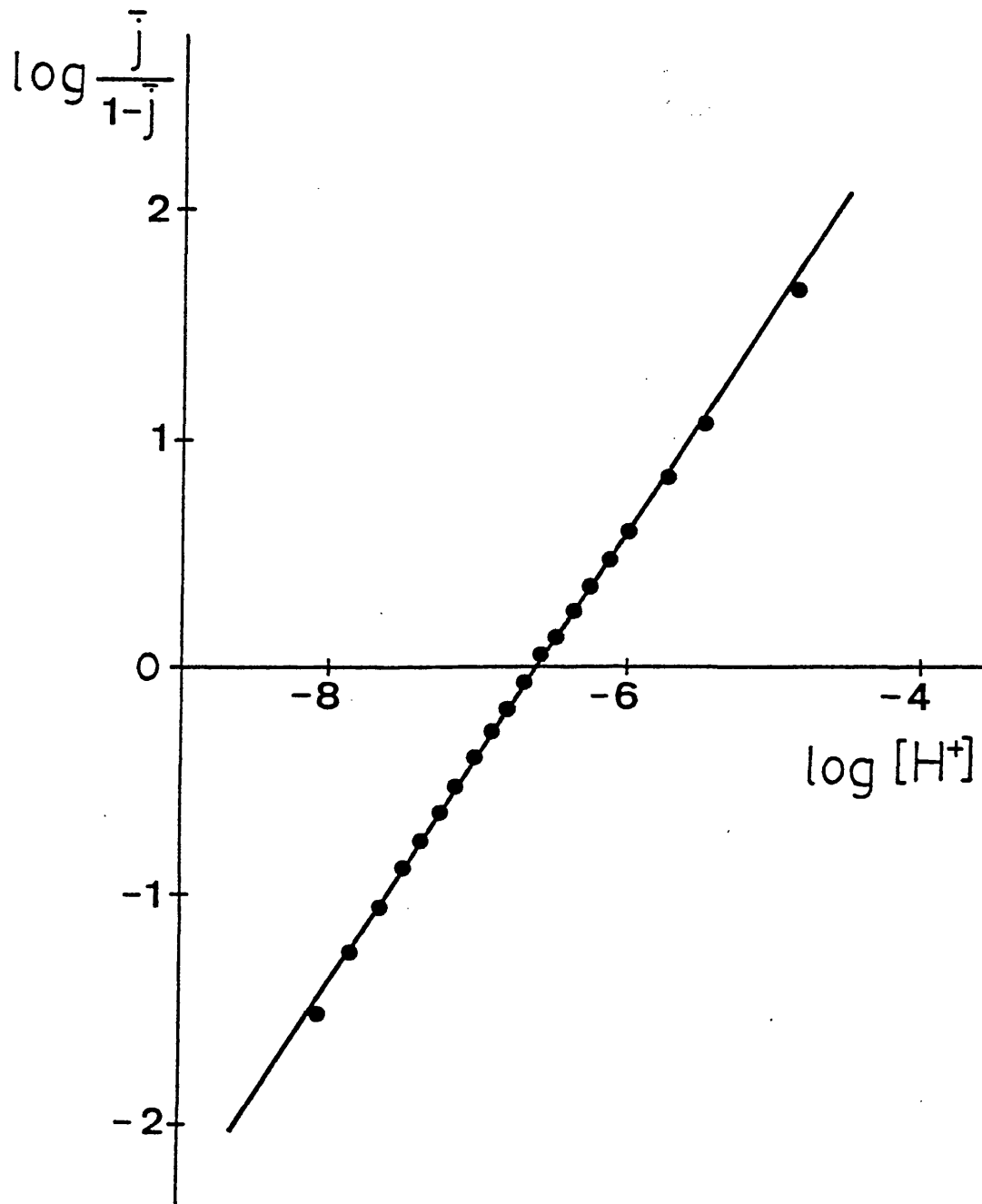


FIGURA IV.6.3. Gráfica del método de extrapolación lineal para la protonación de $Fe^{III}(a-BHP(C_{12})_2CT)-OH$, $\lambda = 532 \text{ nm}$.

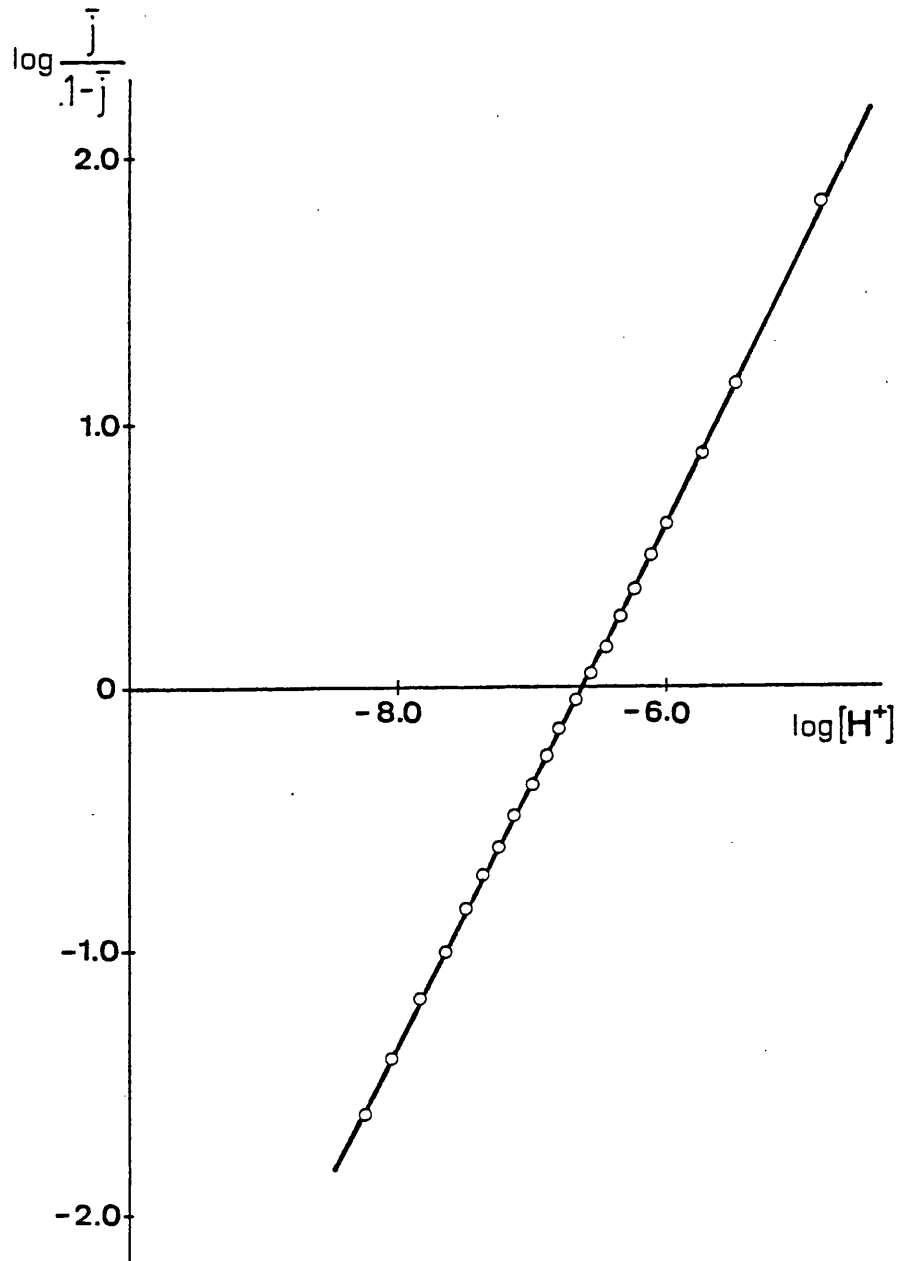


FIGURA IV.6.4. Gráfica del método de extrapolación lineal para la protonación de $Fe^{III}(a-BHP(C_{12})_2CT)-OH$, $\lambda = 578$ nm.

IV.6.1.3. Otros cambios en el espectro de absorción a pH básico.

En medios moderadamente básicos ($\text{pH} \approx 14-15$) aparecen cambios en el espectro, figura IV.6.5. De la banda Soret a 422 nm pasamos a una banda asimétrica con máximo en 432 nm y un suave hombro a 420 nm, en la región visible aparecen cambios significativos con una banda a 532 nm y un hombro a 570 nm. Esto sugiere que se forma la especie dihidroxo, $[\text{Fe}^{\text{III}}-(\text{OH})_2]^-$, como veremos en el apartado IV.6.3.

Hemos observado que las disoluciones de la especie monohidroxo ($\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OH}$) en $\text{DMSO}-\text{H}_2\text{O}$ (80:20) con el tiempo evolucionan lentamente dando mezclas de monohidroxo $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OH}$ y dihidroxo $[\text{Fe}^{\text{III}}-(\text{OH})_2]^-$.

En medios más básicos ($\text{pH} \approx 15.5-16.5$) se produce un cambio de color de pardo-amarillo a amarillo. En la zona visible la banda a 532 se desplaza a 580 nm y aparece un marcado hombro a 630 nm. En la región Soret el máximo aparece ahora a 422 nm, figura IV.6.5. Estos cambios adicionales se pueden atribuir posiblemente a la desprotonación de los grupos amida, NHCO , aunque no se ha confirmado.

Una posterior acidificación da el espectro típico de la metaloporfirina aquo. La reversibilidad del proceso confirma lo sugerido.

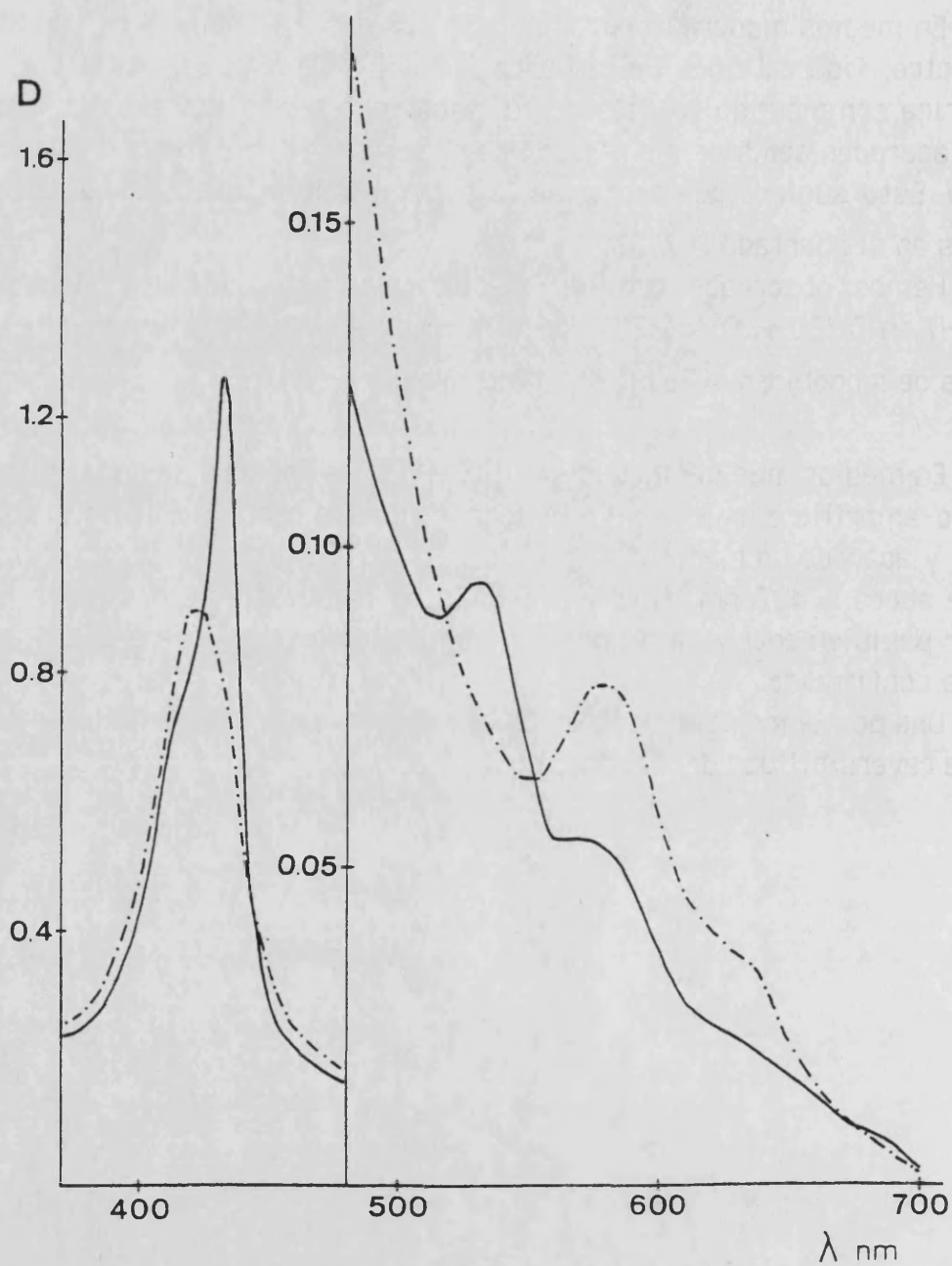


FIGURA IV.6.5. Espectro visible de una disolución 1.01×10^{-5} M de $\text{Fe}^{\text{III}}(\alpha\text{-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})\text{-OH}$ en $\text{DMSO-H}_2\text{O}$, ($l = 1$ cm);
 (—) medio básico, $\text{pH}=14$;
 (---) medio fuertemente básico, $\text{pH}=16$.

IV.6.2. EQUILIBRIO ACIDO-BASE DE LA METALOPORFIRINA $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{e-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})$ EN DMSO- H_2O (80:20 v/v).

IV.6.2.1. Espectros de absorción.

De forma similar al estudio realizado con la metaloporfirina $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{a-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})\text{-OH}$ se ha hecho con la $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{e-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})\text{-OH}$, éter basket-handle porfirina hidroxohierro(III). Esta metaloporfirina en DMSO es poco soluble, habiéndose preparado una disolución 1.01×10^{-4} M con un exceso conocido de ácido paratoluensulfónico. A partir de la disolución en DMSO se preparaba la disolución de la celda 5.04×10^{-5} M en DMSO- H_2O (80:20).

La disolución se valora con NaOH 6.9×10^{-4} M libre de carbonatos, produciéndose un cambio de color de anaranjado a amarillo debido a la hidrólisis de la metaloporfirina. En la figura IV.6.6 se representa la serie de espectros de absorción en la región visible.

Los espectros de absorción presentan cambios, disminuyendo la absorción de las bandas a 415 con un hombro a 400, 530 y 686 nm características de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{e-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})\text{-H}_2\text{O}]^+$ y apareciendo nuevos máximos a 419 y 574 nm.

En la tabla IV.6.3 se indican los volúmenes de base añadidos, lecturas de potencial y los valores de absorbancia medidos a las longitudes de onda más características.

Al final de la valoración las lecturas de absorbancia se hacen inestables, apareciendo posteriormente turbidez y precipitando finalmente la metaloporfirina. A pesar de la precipitación hemos podido determinar el valor del coeficiente de extinción molar de la especie hidroxó, a partir de una disolución de la metaloporfirina llevada a pH básico y registrando el espectro, figura IV.6.7, antes de que precipite.

Por otra parte, dadas las características de la banda a 530 nm y siendo propia de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{e-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})\text{-H}_2\text{O}]^+$ resulta la más adecuada para realizar estudios cuantitativos, por lo que limitaremos la aplicación del método de extrapolación lineal a los datos a esta longitud de onda.

En medios básicos no se detecta ningún cambio en el espectro visible, ni siquiera en medios fuertemente básicos (pH \approx 16).

TABLA IV.6.3

Datos del equilibrio ácido-base de $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{e-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})\text{-OH}$
en $\text{DMSO-H}_2\text{O}$ (80:20).

$t = (25 \pm 0.1)^\circ\text{C}$		$I = 0.1 \text{ M KNO}_3$		$E^*_A = 440.1 \text{ mV}$	
V_b (ml)	E (mV)	$-\log[\text{H}^+]$	D $l = 1 \text{ cm}$		
			$\lambda = 530 \text{ nm}$	$\lambda = 580 \text{ nm}$	
0.00	209.0	3.91	0.619	0.110	
1.00	206.1	3.96	0.604	0.108	
2.00	200.9	4.04	0.589	0.105	
3.02	195.5	4.13	0.574	0.102	
4.04	190.0	4.23	0.561	0.100	
5.00	182.7	4.35	0.548	0.097	
6.01	174.1	4.50	0.535	0.095	
6.55	168.6	4.59	0.529	0.094	
7.03	163.9	4.67	0.523	0.092	
7.54	157.2	4.78	0.517	0.092	
8.00	150.0	4.90	0.513	0.091	
8.51	140.6	5.06	0.506	0.090	
9.02	129.0	5.26	0.500	0.089	
9.51	115.8	5.48	0.494	0.088	
10.00	101.8	5.72	0.485	0.086	
10.51	87.6	5.96	0.478	0.087	
11.00	74.7	6.18	0.467	0.086	
11.51	63.2	6.37	0.460	0.091	
12.00	53.9	6.53	0.442	0.095	
12.54	47.8	6.63	0.431	0.101	
13.00	40.2	6.76	0.423	0.105	
13.49	33.6	6.87	0.410	0.111	
14.00	26.7	6.99	0.398	0.115	
14.51	20.9	7.09	0.383	0.120	
15.00	15.6	7.18	0.373	0.125	
15.51	10.3	7.27	0.362	0.131	
16.01	6.2	7.33	0.350	0.136	
16.50	1.8	7.41	0.340	0.138	
17.01	-2.6	7.48	0.329	0.141	
17.50	-6.3	7.55	0.318	0.143	
18.00	-10.0	7.61	0.307	0.144	
18.51	-13.0	7.66	0.291	0.144	
19.13	-18.2	7.75	0.279	0.145	

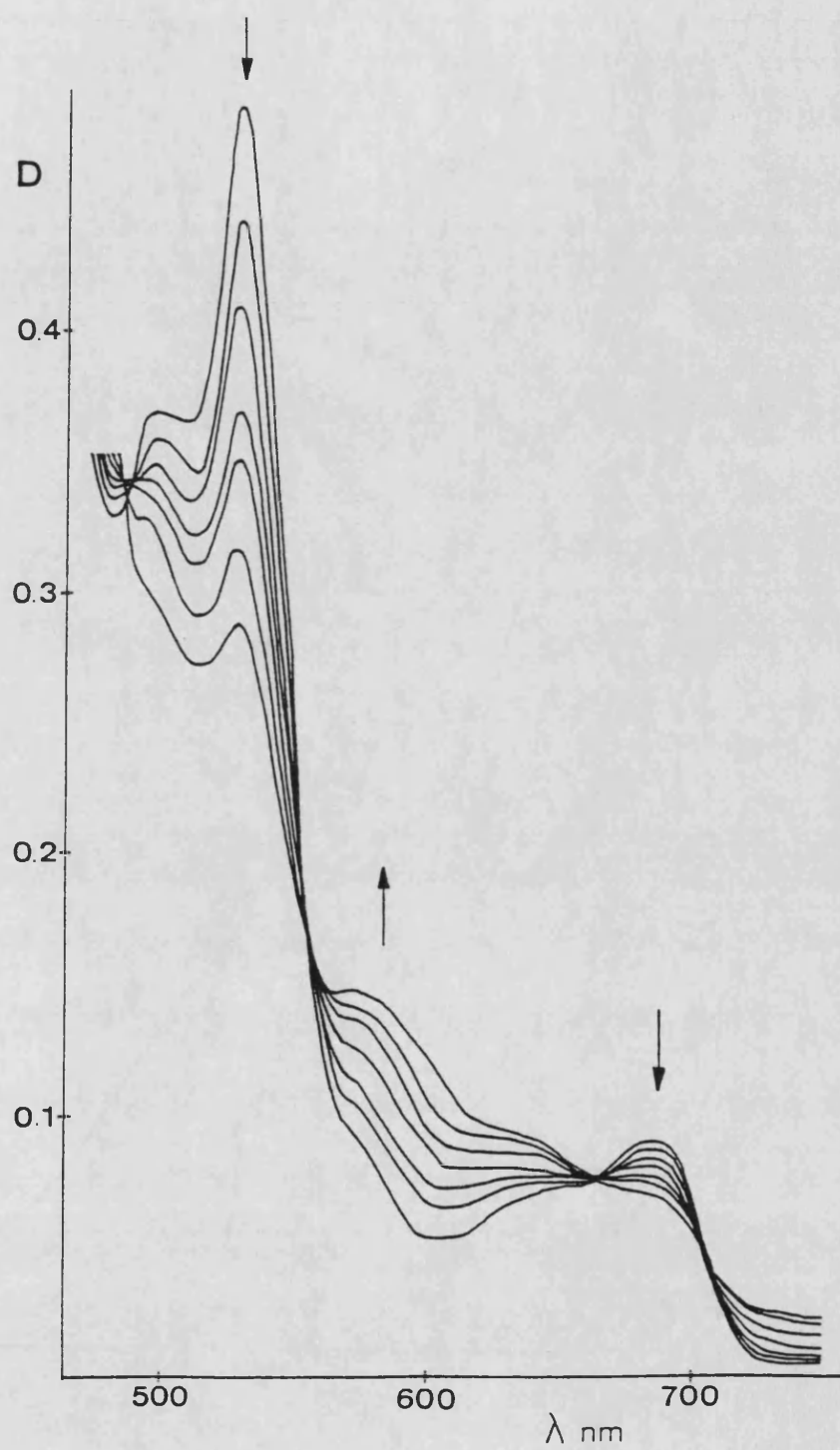


FIGURA IV.6.6. Espectros en la región visible de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{e-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})-\text{H}_2\text{O}]^+$ en función del pH.

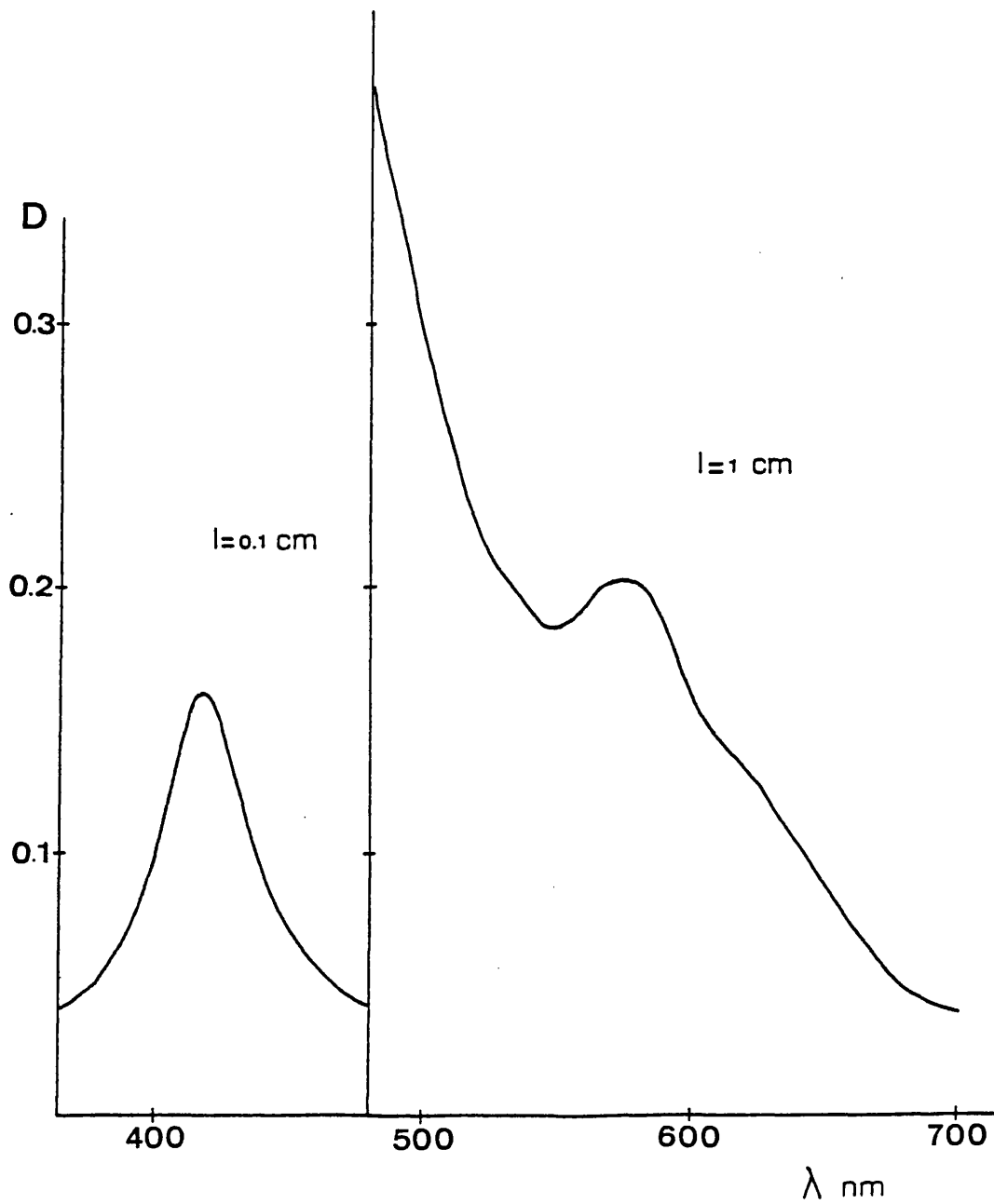


FIGURA IV.6.7. Espectro visible de una disolución 3.40×10^{-5} M de la metaloporfirina $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{e-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})\text{-OH}$ (pH = 13.8).

IV.6.2.2. Curva de protonación. Método de extrapolación lineal.

Al igual que se ha realizado en el apartado anterior IV.6.1.2, para la metaloporfirina $\text{Fe}^{\text{III}}(\alpha\text{-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})$, se puede determinar la curva de protonación experimental.

En la tabla IV.6.4 se indican los valores de \bar{j} , $\log [\text{H}^+]$ y $\log \bar{j}/(1-\bar{j})$. En la figura IV.6.8 se representa la curva de protonación experimental \bar{j} frente a $\log [\text{H}^+]$, la curva continua representa la posición de la curva normalizada que mejor se ajusta a los puntos experimentales. Hemos obtenido un ajuste razonable con la curva de protonación experimental en el intervalo de valores de $\bar{j}=0.4$ a $\bar{j}=1$.

En la figura IV.6.9 se representa gráficamente $\log \bar{j}/(1-\bar{j})$ frente a $\log [\text{H}^+]$. Del valor de la ordenada en el origen de la recta obtenida se determina la constante de protonación, siendo la pendiente 0.92.

En la siguiente tabla se comparan los resultados obtenidos con los dos métodos aplicados.

λ (nm)	$\log \beta_j$	
	Extrapolación lineal	Ajuste de curvas
530	7.48	7.47 ± 0.06

TABLA IV.6.4

Equilibrio ácido-base de $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{e-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})\text{-OH}$
 Curva de protonación y método de extrapolación.

$$C_{L_0} = 5.04 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$V_0 = 40 \text{ ml}$$

$$\epsilon_{\infty}(530) = 12270 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\epsilon_0(530) = 6110 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda = 530 \text{ nm}$$

$-\log [\text{H}^+]$	\bar{j}	$\log \bar{j}/(1-\bar{j})$
3.91		
3.96		
4.04		
4.13		
4.23		
4.35		
4.50		
4.59		
4.67		
4.78		
4.90	0.990	2.010
5.06	0.984	1.786
5.26	0.981	1.714
5.48	0.977	1.625
5.72	0.960	1.383
5.96	0.952	1.295
6.18	0.925	1.093
6.37	0.916	1.035
6.53	0.858	0.782
6.63	0.831	0.691
6.76	0.813	0.638
6.87	0.773	0.533
6.99	0.738	0.450
7.09	0.689	0.345
7.18	0.660	0.287
7.27	0.626	0.223
7.33	0.586	0.151
7.41	0.555	0.095
7.48	0.518	0.031
7.55	0.480	-0.035
7.61	0.441	-0.102
7.66	0.379	-0.215
7.75	0.336	-0.295

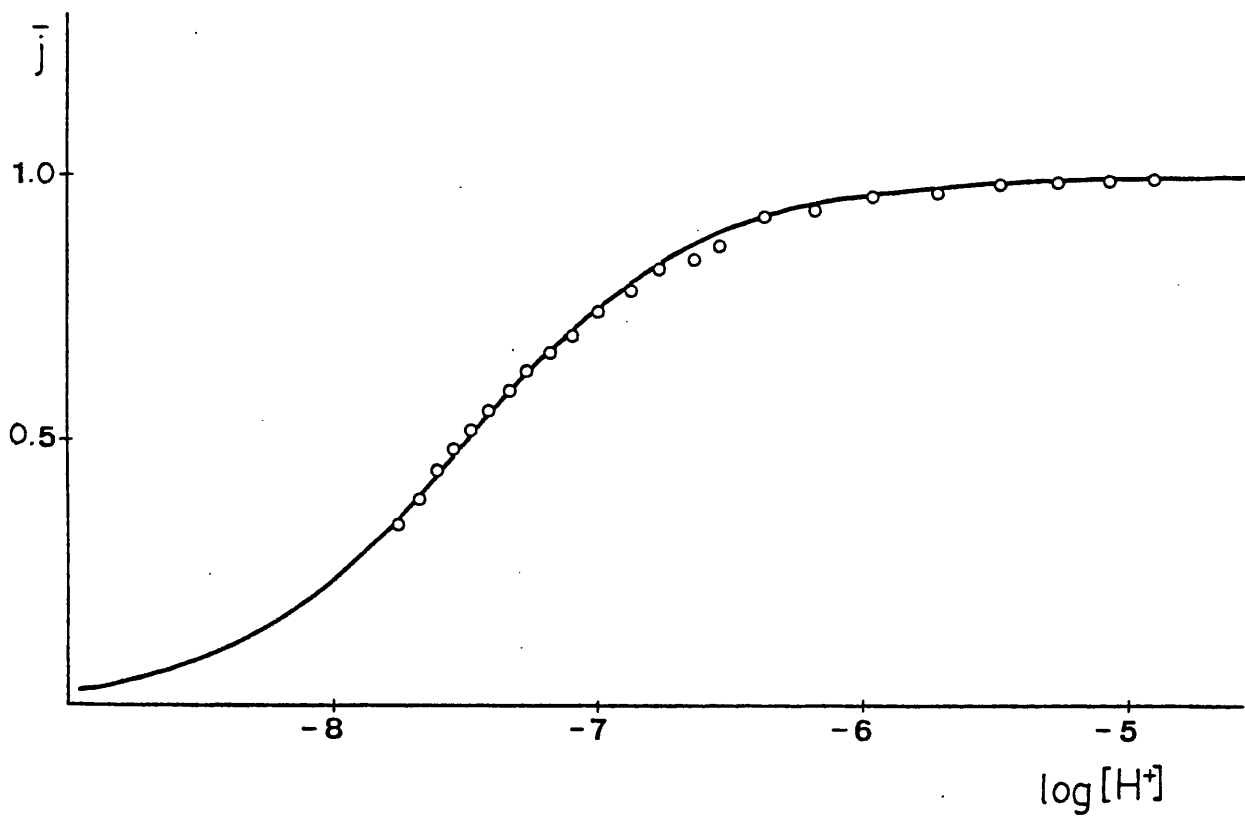


FIGURA IV.6.8. Curva de protonación experimental (o) de $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{e-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})\text{-OH}$ y curva normalizada (-), $\lambda = 530 \text{ nm}$.

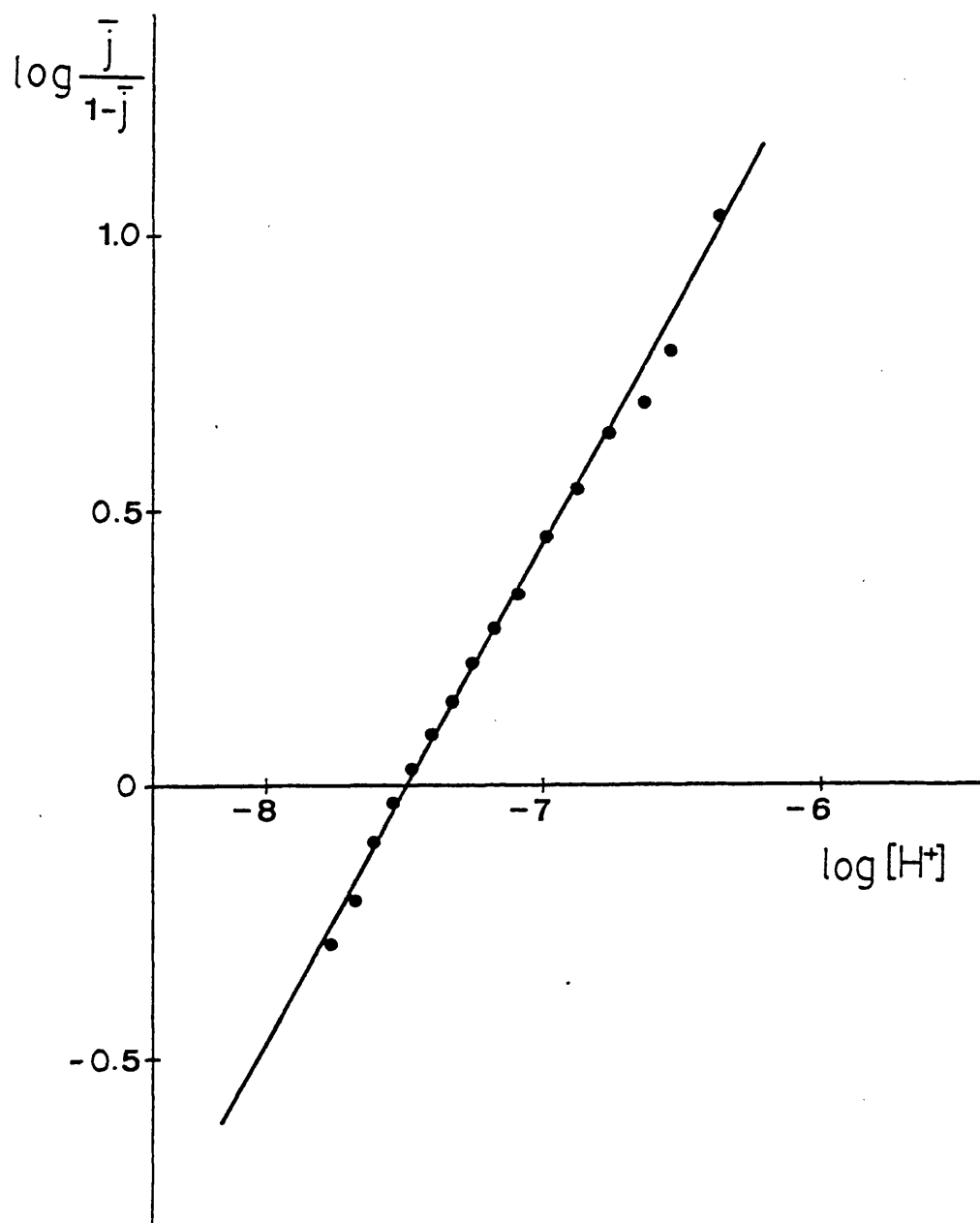


FIGURA IV.6.9. Gráfica del método de extrapolación lineal para la protonación de $Fe^{III}(e-BHP(C_{12})_2CT)-OH$, $\lambda = 530$ nm.

IV.6.3. EQUILIBRIO ACIDO-BASE DE LA METALOPORFIRINA $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{e-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})$ EN DMSO.

IV.6.3.1. Espectros de absorción.

La adición de excesos de hidróxido de tetrabutilamonio a las disoluciones de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{e-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})\text{-DMSO}]^+$ produce un cambio de color de anaranjado a amarillo, debido a la hidrólisis de la metaloporfirina.

Hemos estudiado espectrofotométricamente la hidrólisis de la metaloporfirina. Para ello, hemos registrado los espectros de absorción de una serie de disoluciones con concentración de metaloporfirina constante y diferentes excesos de hidróxido de tetrabutilamonio (HTBA), preparadas a partir de 1 ml de la disolución de metaloporfirina 1.04×10^{-4} M y volúmenes variables de la disolución de HTBA 1.21×10^{-3} M en matraces aforados de 10 ml.

Las disoluciones de metaloporfirina contienen un exceso conocido de ácido paratoluensulfónico necesario para disolver la metaloporfirina $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{e-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})\text{-OH}$. La fuerza iónica se mantiene constante a 0.1 M en KNO_3 y el sistema se termostata a $(25 \pm 0.1)^\circ\text{C}$.

El espectro de absorción de las disoluciones presenta cambios disminuyendo la absorción de la banda doble a 415 nm con un hombro a 400 y apareciendo un nuevo máximo a 430 nm. En la zona visible la banda a 530 se desplaza ligeramente hasta 532 nm, apareciendo un hombro a 568 nm y la banda a 686 nm desaparece.

En la tabla IV.6.5 se indica la composición de las disoluciones y los valores de absorbancia medidos a las longitudes de onda más adecuadas para realizar el estudio.

En la figura IV.6.10 se representan los espectros de absorción de la serie de disoluciones en la región Soret. Los cambios espectrales en la zona visible no permiten realizar en ella ningún estudio cuantitativo.

Hemos observado que la absorbancia a 430 nm de las disoluciones disminuye con el tiempo debido a que aparece una ligera precipitación de la base como KOH dadas las concentraciones de base y la fuerza iónica utilizadas.

Por ello hemos realizado estudios utilizando otros electrolitos de fondo. Los resultados se describen en el apartado IV.6.3.4.

TABLA IV.6.5

Datos espectrofotométricos del equilibrio ácido-base de
 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{e-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})-\text{DMSO}]^+$ en DMSO.

Muestra	$V_b(\text{ml})$	$C_{\text{OH}'} \times 10^5$	$C_{\text{OH}'}/C_M$	D $l = 1 \text{ cm}$	
				$\lambda = 400 \text{ nm}$	$\lambda = 430 \text{ nm}$
0	---	----	----	0.890	0.674
1	1.0	5.19	5.01	0.748	1.019
2	1.1	6.40	6.18	0.706	1.162
3	1.2	7.62	7.35	0.677	1.228
4	1.3	8.83	8.52	0.627	1.314
5	1.4	10.04	9.70	0.570	1.367
6	1.6	12.48	12.04	0.499	1.476
7	1.8	14.90	14.38	0.469	1.570
8	2.0	17.33	16.73	0.430	1.649
9	2.5	23.41	22.59	0.393	1.721
10	3.0	29.48	28.45	0.363	1.790

$$t = (25.0 \pm 0.1) ^\circ\text{C}$$

$$I = 0.1 \text{ M KNO}_3$$

$$C_{\text{OH}'} = C_{\text{OH}} - C_{\text{H}} + C_M$$

$$C_{\text{H}} = 7.99 \times 10^{-5} \text{ M}$$

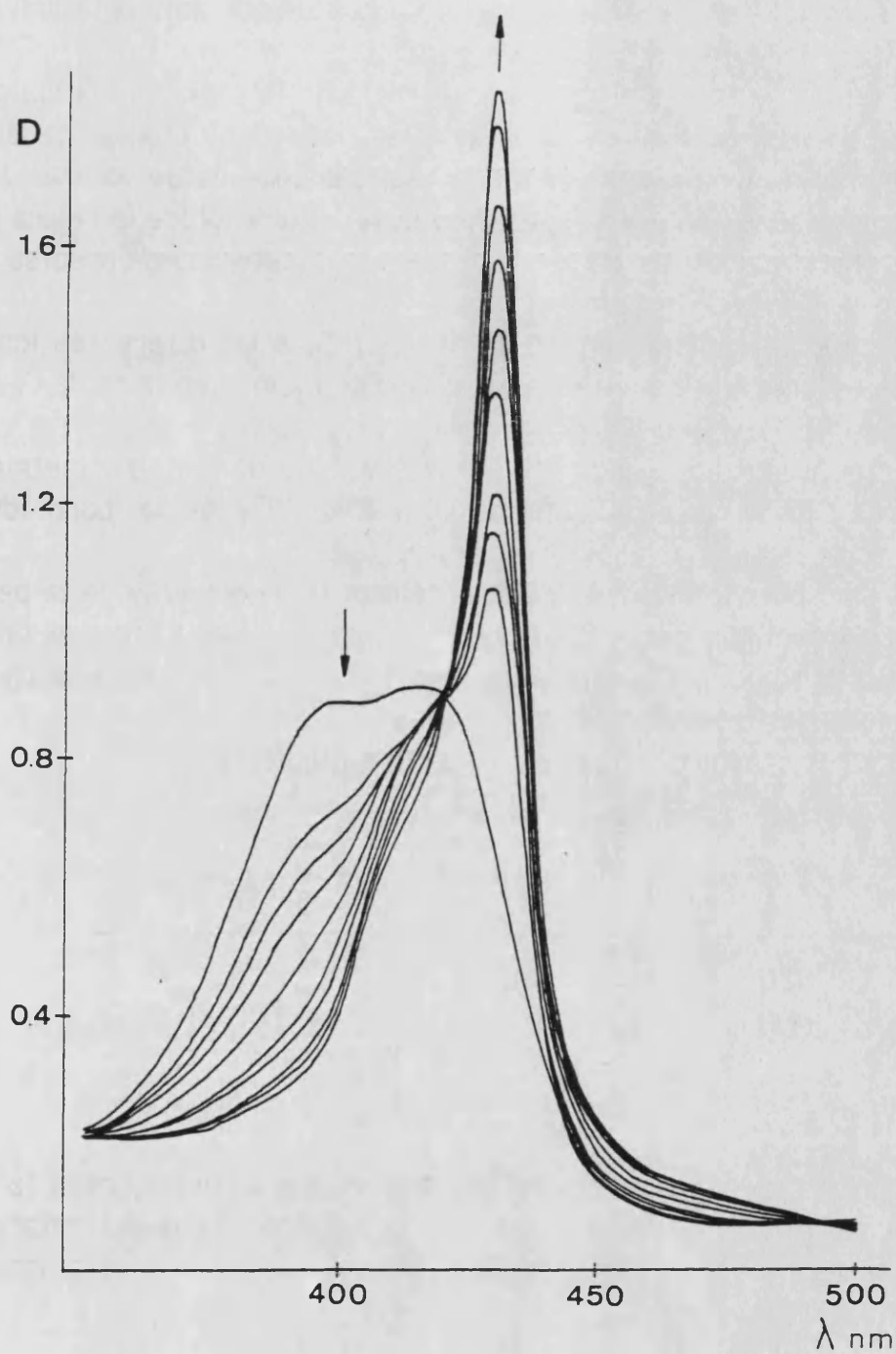


FIGURA IV.6.10. Cambios en la banda Soret de disoluciones de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{e-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})\text{-DMSO}]^+$ valoradas con HTBA.

IV.6.3.2. Método de Asmus.

La utilización de excesos de ligando permite aplicar el método de Asmus a las diferentes longitudes de onda.

A partir de los valores de absorbancia de la tabla IV.6.5, calculamos las absorbancias exceso en cada una de las disoluciones de la serie estudiada, tabla IV.6.6. Representando gráficamente estos valores frente a los excesos de base, obtenemos las curvas de saturación de la figura IV.6.11. La forma sigmoideal de las curvas pone de manifiesto que se precisa más de un OH⁻ por molécula de metaloporfirina.

Hemos aplicado el método de Asmus (85) a las diferentes longitudes de onda de estudio. Los resultados obtenidos se indican en la tabla IV.6.7 y en las figuras IV.6.12 y IV.6.13.

Estos resultados indican claramente que la estequiometría de la reacción de hidrólisis es 1:2, no detectándose la especie monohidroxo en cantidad apreciable.

A partir de los valores de la ordenada en el origen y de la pendiente de la recta obtenida hemos calculado la constante del equilibrio de hidrólisis y los valores del coeficiente de extinción molar de la metaloporfirina dihidroxo a las diversas longitudes de onda.

Los resultados se resumen en la tabla siguiente:

λ (nm)	$\log B_2$	ϵ_2 (Asmus)
430	8.18	18.0×10^4
400	8.10	3.00×10^4

Dadas las características de la banda a 430 nm, resulta la más adecuada para realizar estudios cuantitativos por lo que limitaremos la aplicación de los demás métodos de cálculo a los datos a esta longitud de onda.

TABLA IV.6.6

Equilibrio ácido-base de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{e-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})-\text{DMSO}]^{\dagger}$ en DMSO.
Absorbancias exceso.

Muestra	$C_{\text{OH}^{\dagger}}/C_{\text{M}}$	$-D^*_{400}$	D^*_{430}
1	5.01	0.142	0.345
2	6.18	0.184	0.488
3	7.35	0.213	0.554
4	8.52	0.263	0.640
5	9.70	0.320	0.693
6	12.04	0.391	0.802
7	14.38	0.421	0.896
8	16.73	0.460	0.975
9	22.59	0.497	1.047
10	28.45	0.527	1.116

TABLA IV.6.7

Equilibrio ácido-base de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{e-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})-\text{DMSO}]^{\dagger}$ en DMSO.
Método de Asmus.

Muestra	$v'(\text{ml})^{\text{i)}$	$-1/D^*_{400}$	$1/D^*_{430}$	$1/v'$	$1/v'^2$	$1/v'^3$
1	0.43	7.042	2.899	2.331	5.435	12.672
2	0.53	5.435	2.049	1.891	3.574	6.758
3	0.63	4.695	1.805	1.588	2.522	4.004
4	0.73	3.802	1.563	1.370	1.878	2.573
5	0.83	3.125	1.443	1.205	1.452	1.750
6	1.03	2.558	1.247	0.970	0.940	0.911
7	1.23	2.375	1.116	0.812	0.659	0.536
8	1.43	2.174	1.026	0.698	0.487	0.340
9	1.93	2.012	0.955	0.517	0.267	0.138
10	2.43	1.897	0.896	0.410	0.168	0.069

i) Los volúmenes v' corresponden a la base que no se ha neutralizado por el exceso de ácido paratoluensulfónico. $v' = v_b - 0.57$.

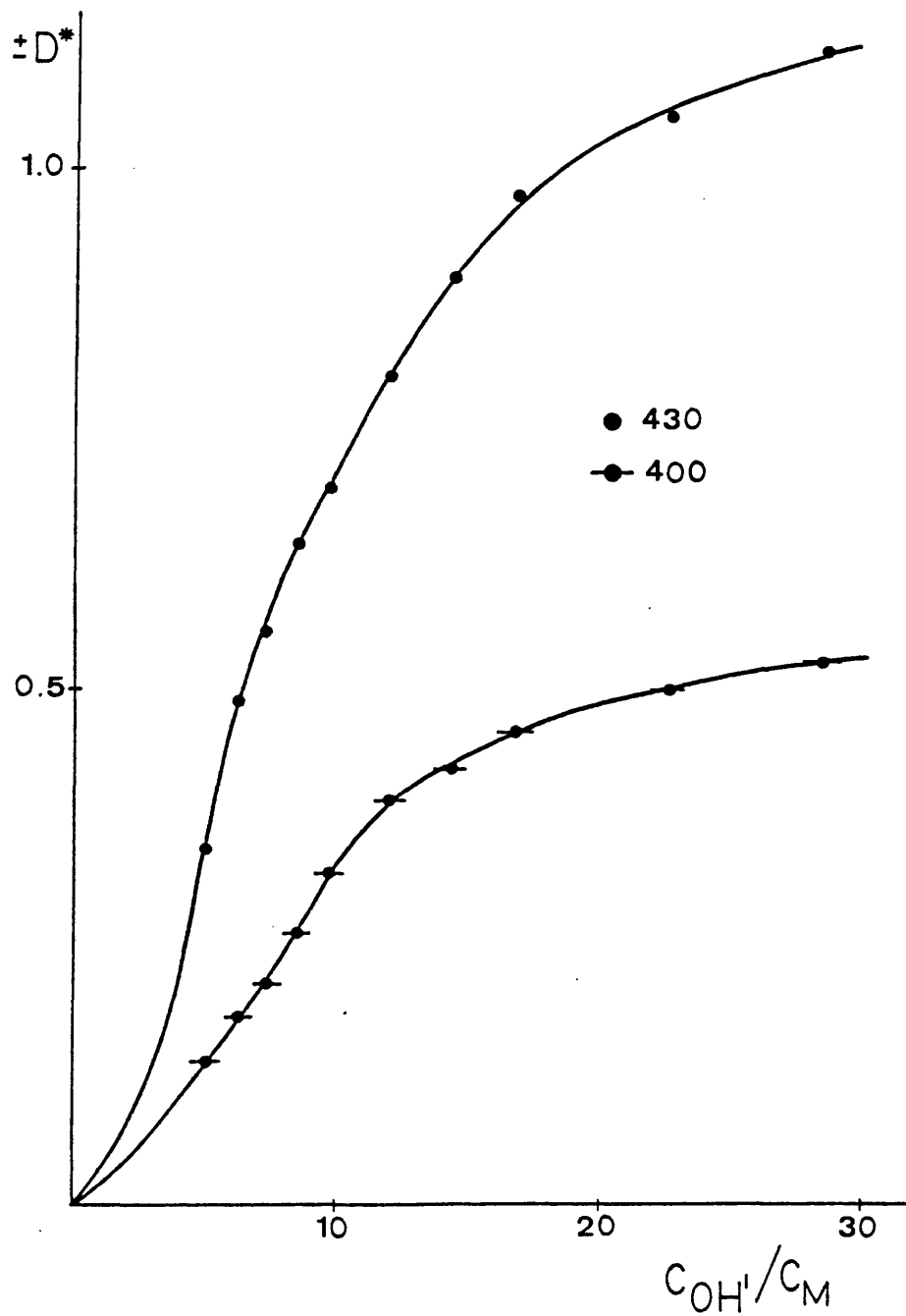


FIGURA IV.6.11. Curva de saturación para la hidrólisis de $[Fe^{III}(e-BHP(C_{12})_2CT)-DMSO]^+$, $\lambda = 430$ y 400 nm.

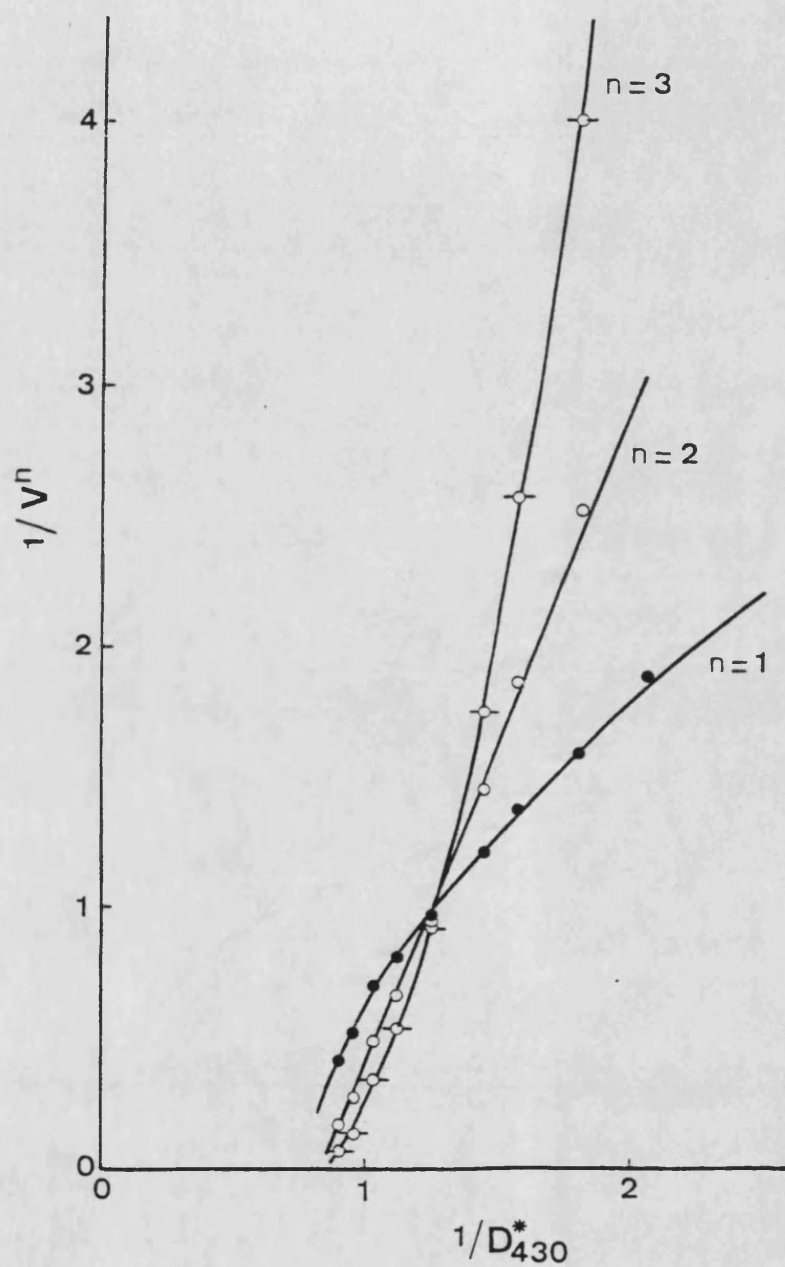


FIGURA IV.6.12. Gráfica de Asmus para la hidrólisis de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{e-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})\text{-DMSO}]^+$, $\lambda = 430 \text{ nm}$.

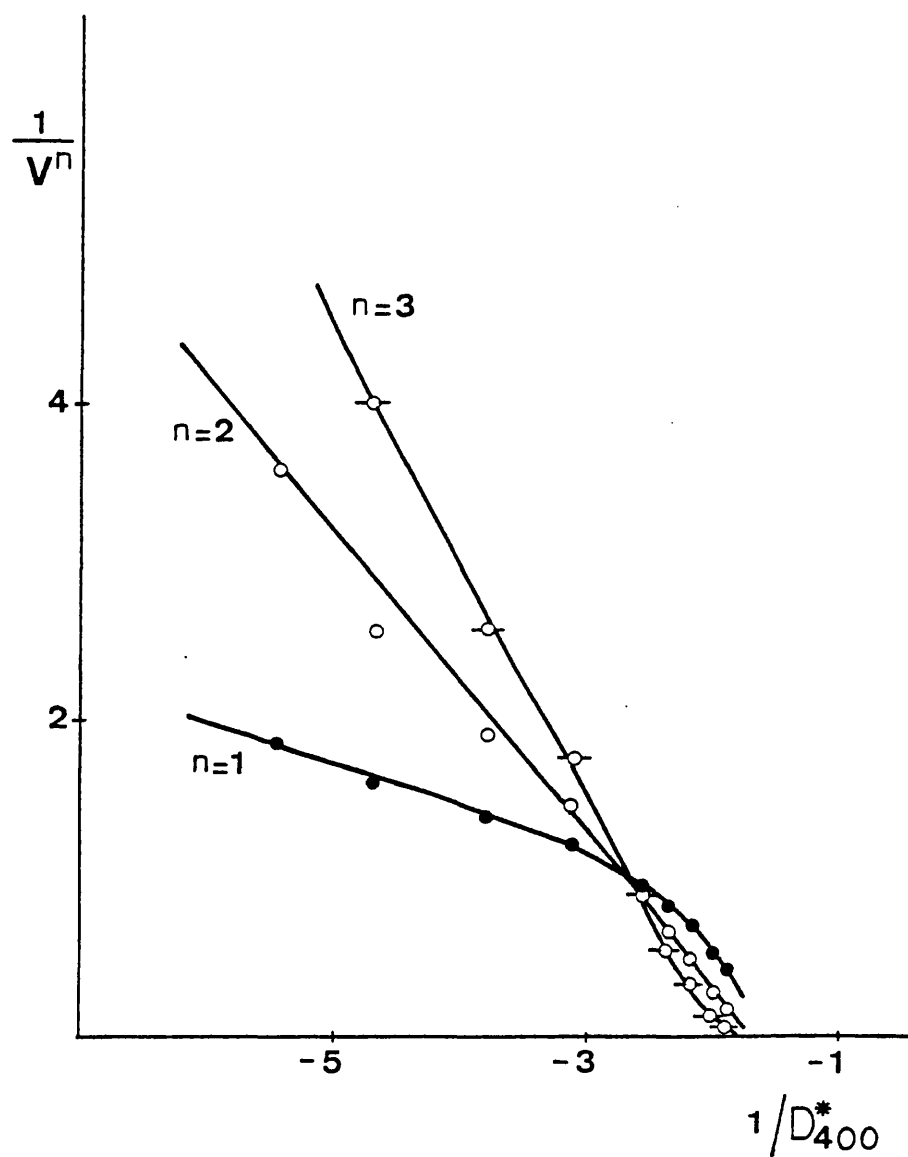


FIGURA IV.6.13. Gráfica de Asmus para la hidrólisis de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{e-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})\text{-DMSO}]^+$, $\lambda = 400 \text{ nm}$.

IV.6.3.3. Curva de formación. Método de extrapolación lineal.

El conocimiento del coeficiente de extinción molar de la especie dihidroxo nos permite determinar la curva de formación experimental.

En un sistema donde se forma un solo complejo y la estequiometría es 1:2 se cumple que:

$$\bar{n} = n [ML_n] / C_M = 2 (D - D_0) / (D_\infty - D_0)$$

tal como se describe en el apartado (III.4.1.2).

La concentración de iones OH^- se conoce exactamente en todas las disoluciones y es igual a:

$$[OH^-] = C_{OH^-} - 2 (D - D_0) / (\epsilon_\infty - \epsilon_0)$$

En la tabla IV.6.8 se indican los valores de \bar{n} , $\log [OH^-]$ y $\log \bar{n}/(2-\bar{n})$ obtenidos a partir de los datos espectrofotométricos a 430 nm. En la figura IV.6.14 se representa la curva de formación experimental \bar{n} frente a $\log [OH^-]$; la curva continua representa la posición de la curva normalizada que mejor se ajusta a los puntos experimentales.

En la figura IV.6.15 se representa gráficamente $\log \bar{n}/(2-\bar{n})$ frente a $\log [OH^-]$. Del valor de la ordenada en el origen de la recta obtenida se determina la constante de formación, siendo la pendiente 1.95.

En la siguiente tabla se compara el resultado obtenido con los dos métodos aplicados y el obtenido con el método de Asmus.

$\lambda(\text{nm})$	$\log \beta_2$		
	Extrapolación lineal	Ajuste de curvas	Asmus
430	8.23	8.24 ± 0.06	8.18

TABLA IV.6.8

Equilibrio ácido-base de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{e-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})-(\text{DMSO})]^+$
 Curva de formación y método de extrapolación.

Muestra	$-\log [\text{OH}^-]$	$\lambda = 430 \text{ nm}$	
		\bar{n}	$\log \bar{n}/(2-\bar{n})$
1	4.34	0.579	-0.390
2	4.26	0.819	-0.159
3	4.18	0.930	-0.061
4	4.11	1.074	0.065
5	4.05	1.163	0.143
6	3.96	1.347	0.314
7	3.87	1.504	0.482
8	3.81	1.637	0.654
9	3.67	1.758	0.861
10	3.56	1.874	1.173

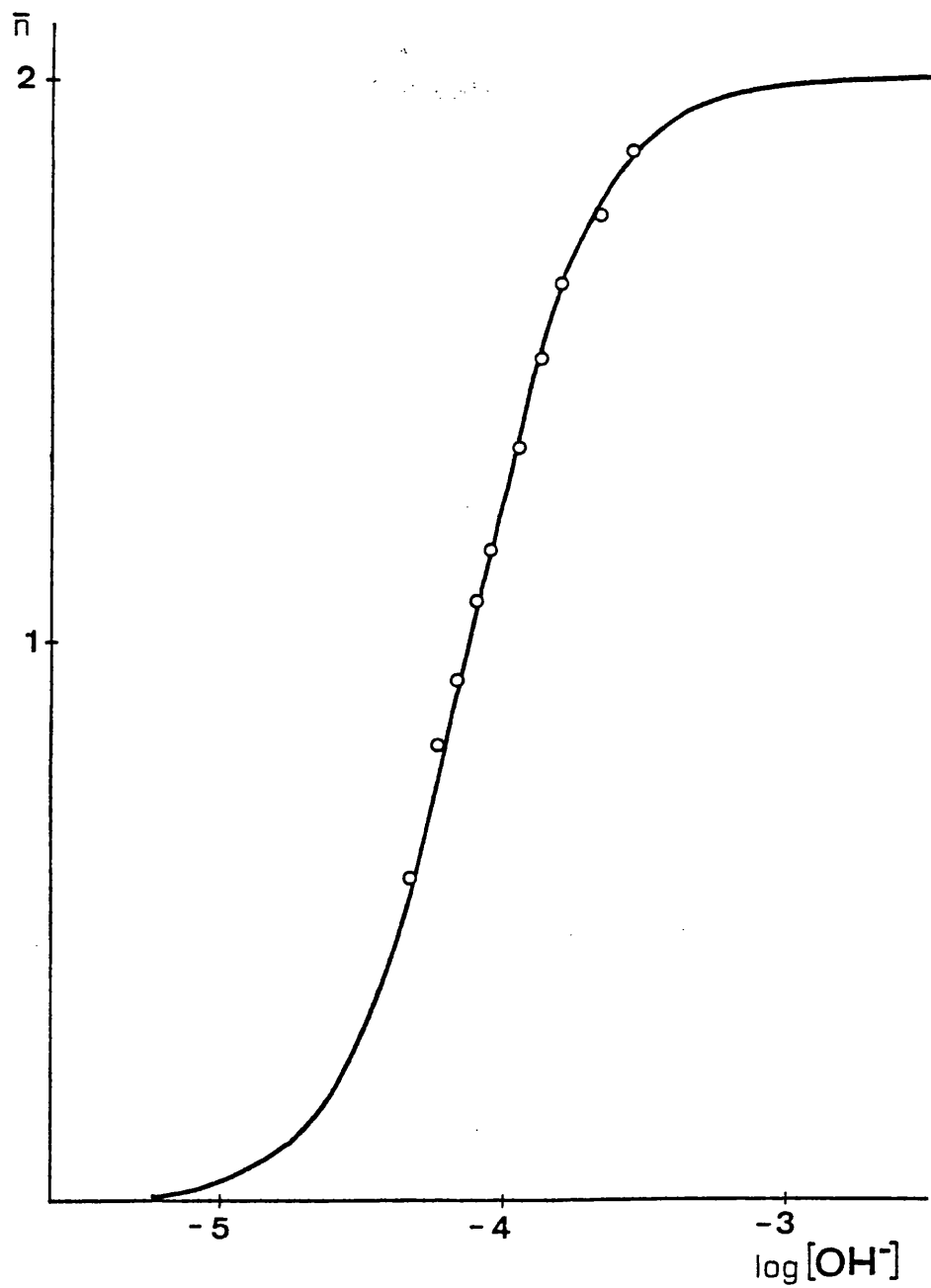


FIGURA IV.6.14. Curva de formación experimental (o) de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{e-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})-(\text{OH})_2]^-$ y curva normalizada (-), $\lambda = 430 \text{ nm}$.

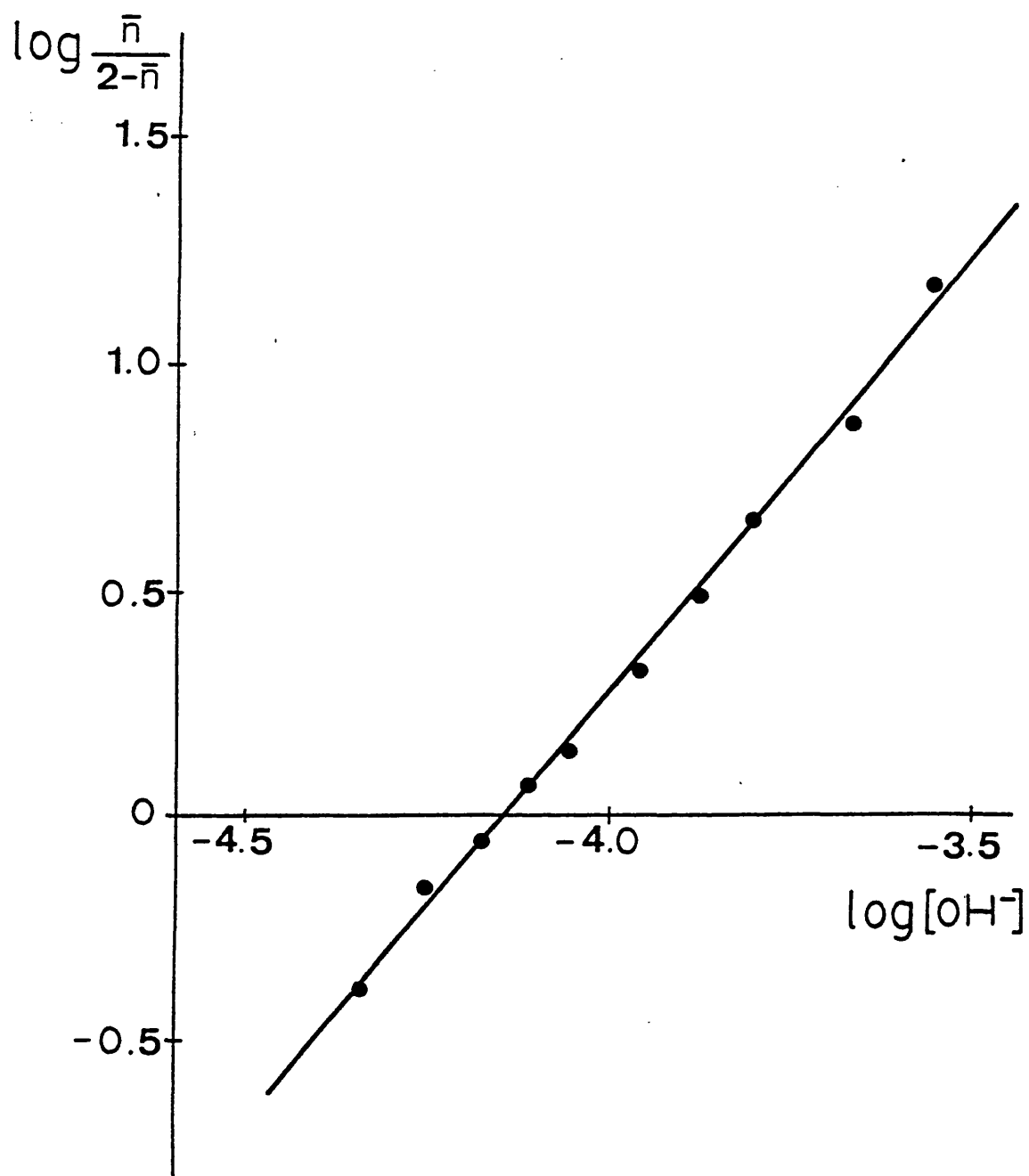


FIGURA IV.6.15. Gráfica del método de extrapoliación lineal para al formación de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{e-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})-(\text{OH})_2]^-$, $\lambda = 430 \text{ nm}$.

IV.6.3.4. Otros electrolitos de fondo.

Al añadir HTBA a disoluciones de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{e-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})-\text{DMSO}]^+$ sin electrolito de fondo se observa un comportamiento similar, aunque la formación de la especie dihidroxo es lenta en comparación con lo observado en presencia de iones K^+ .

Cuando se utiliza como fuerza iónica nitrato de tetrabutilamonio 0.1 M, la adición de HTBA a disoluciones 8.58×10^{-6} M de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{e-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})-\text{DMSO}]^+$ origina cambios en el espectro de absorción con máximos a 419 y 574 nm típicos de la especie monohidroxo $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OH}$, figura IV.6.16.

La adición de excesos de OH^- , a partir de $C_{\text{OH}}/C_{\text{M}} \sim 10$ hasta ~ 40 produce la evolución parcial a la especie dihidroxo de forma lenta, como muestra el aumento de la intensidad de la banda de absorción a 430 nm con el tiempo.

Por otra parte la adición de grandes excesos de hidróxido de tetrametilamonio, tetraetilamonio y tetrabutilamonio ($C_{\text{OH}}/C_{\text{M}} \sim 200$) a disoluciones 8.58×10^{-6} M de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{e-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})-\text{DMSO}]^+$ inhibe completamente la formación de la especie dihidroxo $[\text{Fe}^{\text{III}}-(\text{OH})_2]^-$.

El espectro de absorción de estas disoluciones es el típico de la especie monohidroxo $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OH}$ con máximos a 419 y 574 nm, figura IV.6.16. No hemos observado cambios con el tiempo hacia el espectro de la especie dihidroxo.

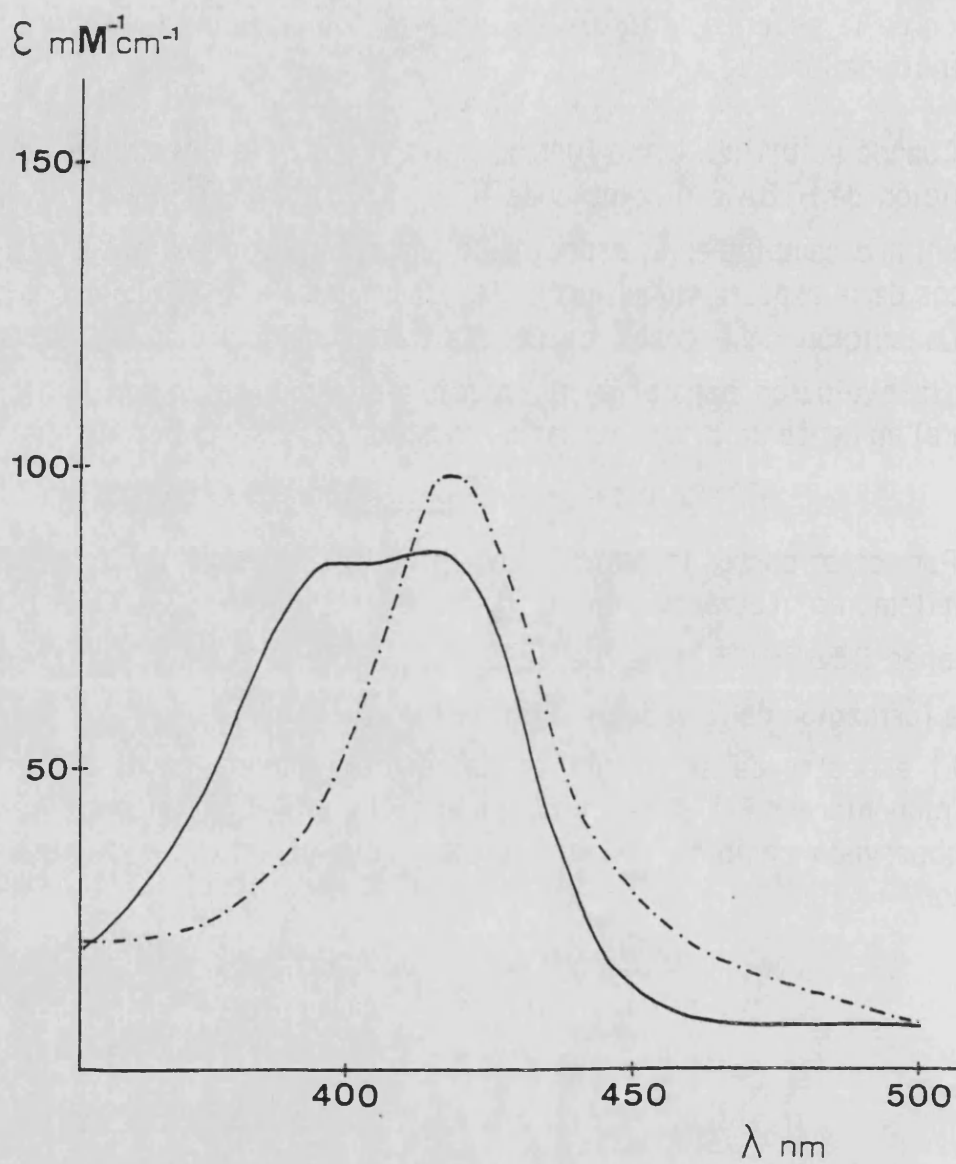


FIGURA IV.6.16. Espectros de absorción (banda Soret) de disoluciones 8.58×10^{-6} M de:
 (—) $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{e-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})\text{-DMSO}]^+$,
 (---) $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{e-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})\text{-OH}$.

IV.6.4. EQUILIBRIOS ACIDO-BASE DE LA METALOPORFIRINA Fe^{III}(a-BHP(C₁₂)₂CT) EN DMSO.

IV.6.4.1. Espectros de absorción.

Los cambios espectrales producidos al adicionar excesos de hidróxido de tetrabutilamonio a las disoluciones de Fe^{III}(a-BHP(C₁₂)₂CT)-OH son similares a los observados en DMSO-H₂O (80:20).

De las bandas a 422 y 578 nm para la especie monohidroxo Fe^{III}-OH pasamos a 433 y 532 nm para la especie dihidroxo [Fe^{III}-(OH)₂]⁻. Finalmente en medios más básicos se observa un cambio espectral adicional con bandas a 442 y 537 nm posiblemente atribuibles a la desprotonación de los grupos amida, de la misma forma que se ha sugerido en el apartado IV.6.1.3.

La especie [Fe^{III}(a-BHP(C₁₂)₂CT)-DMSO]⁺ obtenida por acidificación con ácido paratoluensulfónico de Fe^{III}(e-BHP(C₁₂)₂CT)-OH presenta un espectro de absorción con bandas a 422 con hombro a 406, 532 y 682 nm, siendo la zona visible igual a la que presenta en DMSO-H₂O (80:20).

Por otra parte las disoluciones de la especie monohidroxo en DMSO no son estables y evolucionan para dar la especie dihidroxo [Fe^{III}-(OH)₂]⁻. El espectro de absorción de una disolución 7 x 10⁻⁶ M de Fe^{III}(a-BHP(C₁₂)₂CT)-OH presenta importantes cambios con el tiempo, disminuyendo la absorción de las bandas a 422 y 578 nm y apareciendo nuevos máximos a 433 y 532 nm característicos de la especie [Fe^{III}-(OH)₂]⁻.

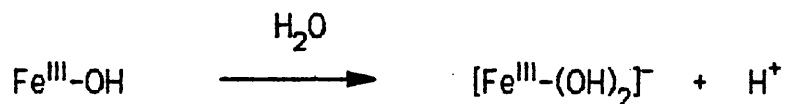
En la figura IV.6.17 se representan los espectros de absorción registrados con el tiempo. La evolución es muy rápida en los primeros 8 días, evolucionando a partir de aquí más lentamente hasta los dos meses, en donde la evolución ya es despreciable.

Al mismo tiempo se han medido la conductividad y la concentración de iones hidrógeno de disoluciones ~1 x 10⁻⁴ M de Fe^{III}(a-BHP(C₁₂)₂CT)-OH con los resultados siguientes:

Tiempo (días)	Conductividad (μS)	- log [H ⁺] (0.1 M KNO ₃)
0	3.6	10.05
7	5.5	9.37
21	7.2	8.67
28	9.4	—

La conductividad inicial de la disolución coincide con la del disolvente DMSO.

El aumento de la conductividad y de la concentración de iones hidrógeno indica que las trazas de agua que contiene el disolvente DMSO son suficientes para producir la reacción:



Las disoluciones de la especie dihidroxo $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{-(OH)}_2]^-$ en DMSO cuando se acidifican con ácido paratoluensulfónico evolucionan lentamente a la especie $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{-DMSO}]^+$ no siendo instantáneamente reversibles en contraste a lo que ocurre en DMSO-H₂O (80:20), donde sí lo son.

IV.6.4.2. Espectros de RSE.

La mayor solubilidad de la metaloporfirina de la serie amida nos ha permitido registrar los espectros de rse de las distintas especies existentes en disolución.

A partir de la metaloporfirina $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{a-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})\text{-OH}$, ácido paratoluensulfónico e hidróxido de tetrabutilamonio se han preparado disoluciones $\sim 10^{-3}$ M de las especies $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{-DMSO}]^+$, $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}$ y $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{-(OH)}_2]^-$ en DMSO.

Los espectros de rse (banda-X) a 110 K se muestran en la figura IV.6.18. Los resultados obtenidos para las dos primeras especies son similares con señales a $g_{\perp} = 6$ y $g_{\parallel} = 2.08$ características de porfirinas de hierro (III) de spin alto con simetría axial.

El espectro de $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{-(OH)}_2]^-$ es diferente con tres señales a $g_1 = 6.43$, $g_2 = 4.31$ y $g_3 = 2.03$ mostrando una simetría rómbica alrededor del ión metálico. La rombicidad calculada como $(g_1 - g_2)/16 \times 100$ es igual a 13.2 % (93).

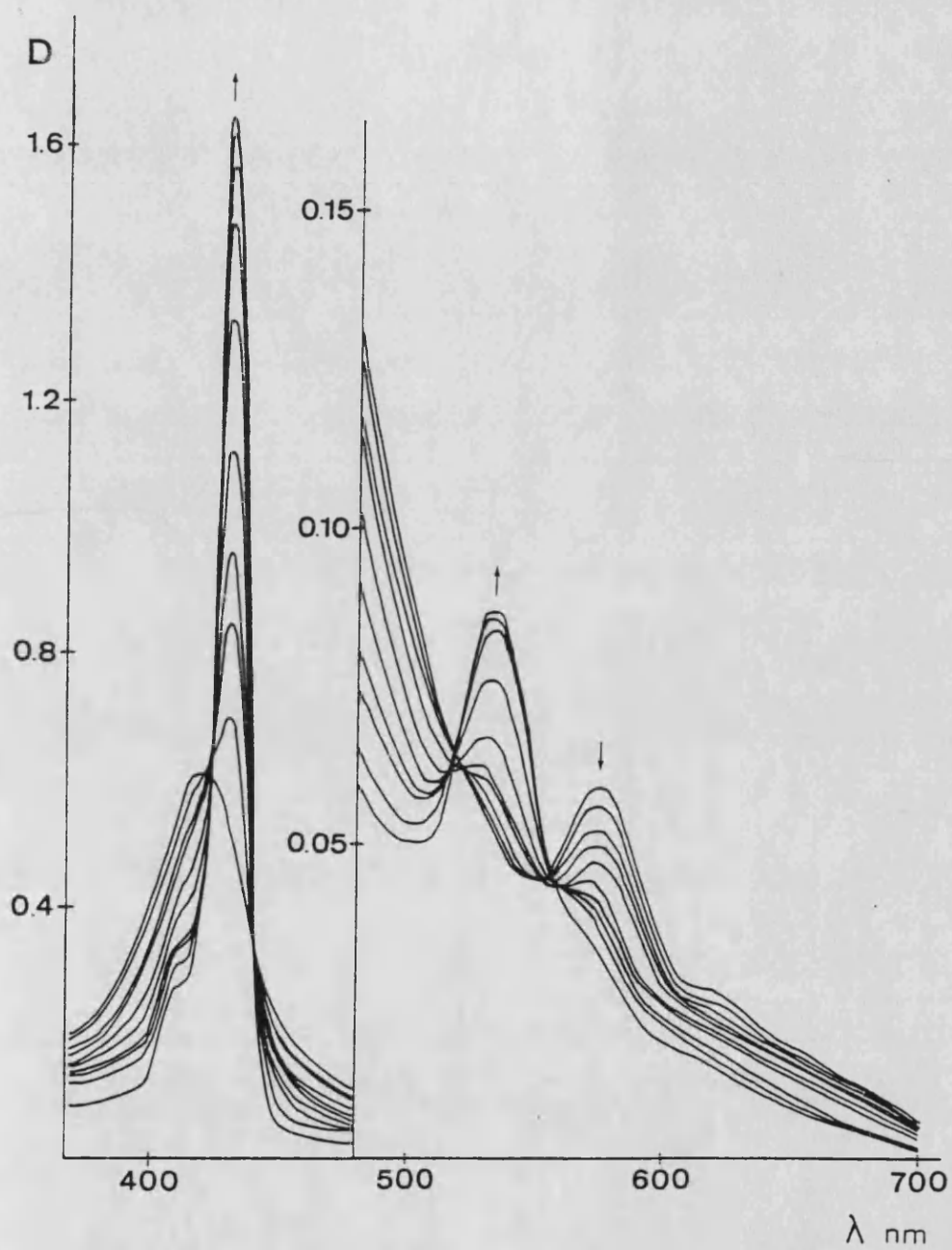


FIGURA IV.6.17. Espectro de absorción de una disolución 7.0×10^{-6} M de la metaloporfirina $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{a-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})\text{-OH}$ en función del tiempo ($l = 1$ cm).

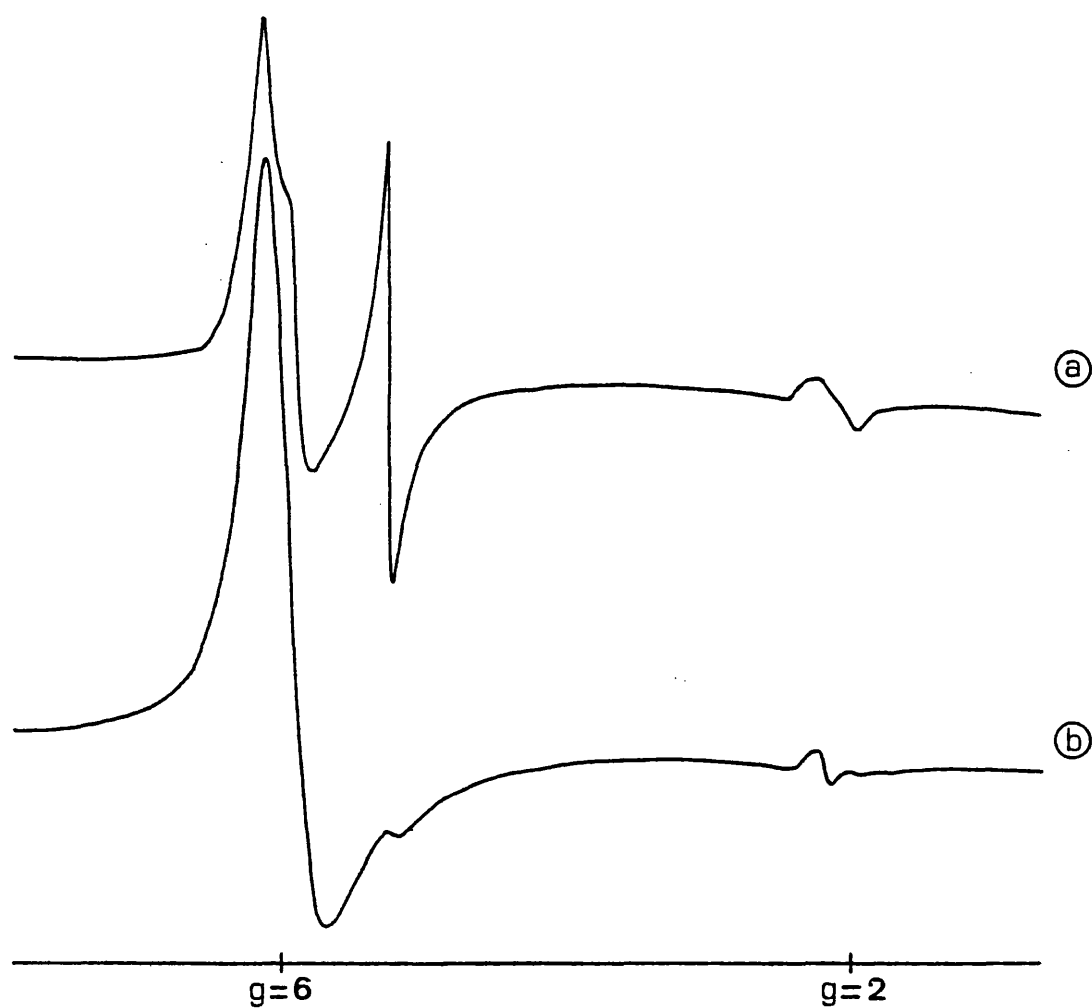


FIGURA IV.6.18. Espectros de RSE de disoluciones 10^{-3} M de la metaloporfirina $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{a-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})$ en DMSO a 110 K: (a) $[\text{Fe}^{\text{III}}-(\text{OH})_2]^-$, (b) $[\text{Fe}^{\text{III}}-\text{DMSO}]^+$.

IV.7. INTERACCION DE METALOPORFIRINAS $\text{Fe}^{\text{III}}\text{BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT}$ CON PIROCATEQUINA EN $\text{DMSO}-\text{H}_2\text{O}$ (80:20 v/v).

IV.7.1. INTERACCION DE $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{a-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})$ CON PIROCATEQUINA.

IV.7.1.1. Espectros de absorción a pH ácido.

La adición de un gran exceso de pirocatequina (H_2Cat) a las disoluciones de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{a-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})-\text{H}_2\text{O}]^+$ produce un cambio de color de anaranjado a pardo-rojizo, debido a la formación del complejo de la metaloporfirina con H_2Cat .

Hemos estudiado espectrofotométricamente la interacción entre la metaloporfirina $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{a-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})-\text{H}_2\text{O}]^+$ y el ligando pirocatequina. Para ello, hemos registrado los espectros de absorción de una serie de disoluciones con concentración de metaloporfirina constante y diferentes excesos de pirocatequina, preparadas a partir de 1 ml de la disolución de metaloporfirina 1.01×10^{-4} M y volúmenes variables de la disolución de pirocatequina 1.54×10^{-1} M en matraces aforados de 10 ml.

Las disoluciones de metaloporfirina contienen una cantidad conocida de ácido paratoluensulfónico. La fuerza iónica se mantiene constante a 0.1 M en KNO_3 y el sistema se termostata a $(25.0 \pm 0.1) ^\circ\text{C}$.

El espectro de absorción de las disoluciones presenta cambios disminuyendo la absorción de la banda a 404 nm característica de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{a-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})-\text{H}_2\text{O}]^+$ y apareciendo un nuevo máximo a 432 nm, figura IV.7.1. En la zona visible el máximo a 532 nm se desplaza a 535 nm, figura IV.7.2. Como podemos observar en la figura anterior, los cambios espectrales en la zona visible no permiten realizar en ella ningún estudio cuantitativo.

En la tabla IV.7.1 se indica la composición de las disoluciones y los valores de absorbancia medidos a las longitudes de onda más adecuadas para realizar el estudio. En la figura IV.7.3 se representan los espectros de absorción de la serie de disoluciones en la región Soret.

Al pH del estudio (4.5-5) el ligando pirocatequina no actúa como nivelador de la concentración de iones hidrógeno, y no se han encontrado tampones adecuados de este pH en $\text{DMSO}-\text{H}_2\text{O}$ (80:20), por lo que resulta muy difícil mantener todas las disoluciones a la misma concentración de iones hidrógeno. Por esta razón no es posible aplicar el método de Asmus aunque hemos utilizado grandes excesos de ligando.

El complejo de la metaloporfirina con H_2Cat es muy sensible a la luz alterándose progresivamente, así cuando la disolución de mayor grado de formación se expone a la luz la absorbancia aumenta de forma importante con el tiempo. En oscuridad y al pH ácido del estudio no se observan cambios siendo el complejo estable.

Dada la sensibilidad fotoquímica del complejo de la metaloporfirina con H_2Cat hay que tomar la precaución de protegerlo de la luz en todo momento.

TABLA IV.7.1

Datos espectrofotométricos de la interacción de
 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{a-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})-\text{H}_2\text{O}]^+$ con H_2Cat en $\text{DMSO}-\text{H}_2\text{O}$ (80:20).

 $t = (25.0 \pm 0.1) ^\circ\text{C}$
 $I = 0.1 \text{ M KNO}_3$
 $E^*_A = 434 \text{ mV}$

Muestra	$V_{\text{H}_2\text{Cat}}(\text{ml})$	E (mV)	$-\log[\text{H}^+]$	D $l = 1 \text{ cm}$	
				$\lambda = 432 \text{ nm}$	$\lambda = 406 \text{ nm}$
0	0.0			0.673	0.884
1	0.5	160.4	4.62	0.853	0.825
2	0.6	159.6	4.64	0.894	0.805
3	0.7	155.9	4.70	0.943	0.780
4	1.5	155.6	4.71	1.022	0.751
5	2.0	155.8	4.70	1.094	0.726
6	3.0	155.2	4.71	1.120	0.715
7	4.0	151.4	4.78	1.208	0.690
8	5.0	147.9	4.84	1.310	0.640
9	8.0	140.0	4.97	1.468	0.572

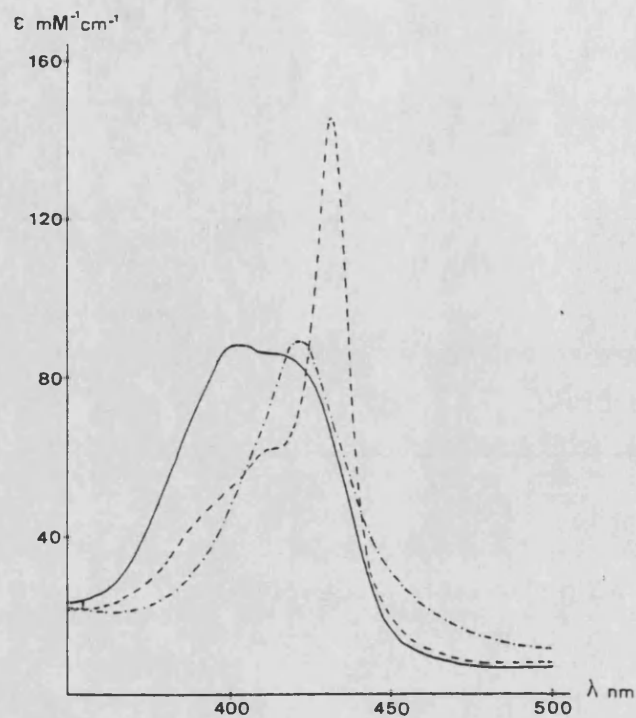


FIGURA IV.7.1. Espectros de absorción (banda Soret) de:

(—) $[\text{Fe}^{\text{III}}(\alpha\text{-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})\text{-H}_2\text{O}]^+$,

(- - -) $\text{Fe}^{\text{III}}(\alpha\text{-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})\text{-OH}$,

(- · -) Complejo metaloporfirina-pirocatequina.

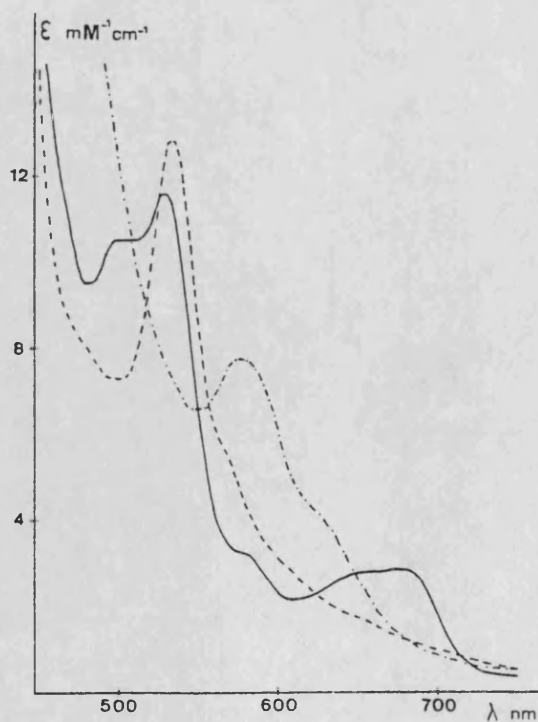


FIGURA IV.7.2. Espectros visibles de: (—) $[\text{Fe}^{\text{III}}(\alpha\text{-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})\text{-H}_2\text{O}]^+$

(- - -) $\text{Fe}^{\text{III}}(\alpha\text{-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})\text{-OH}$,

(- · -) Complejo metaloporfirina-pirocatequina.

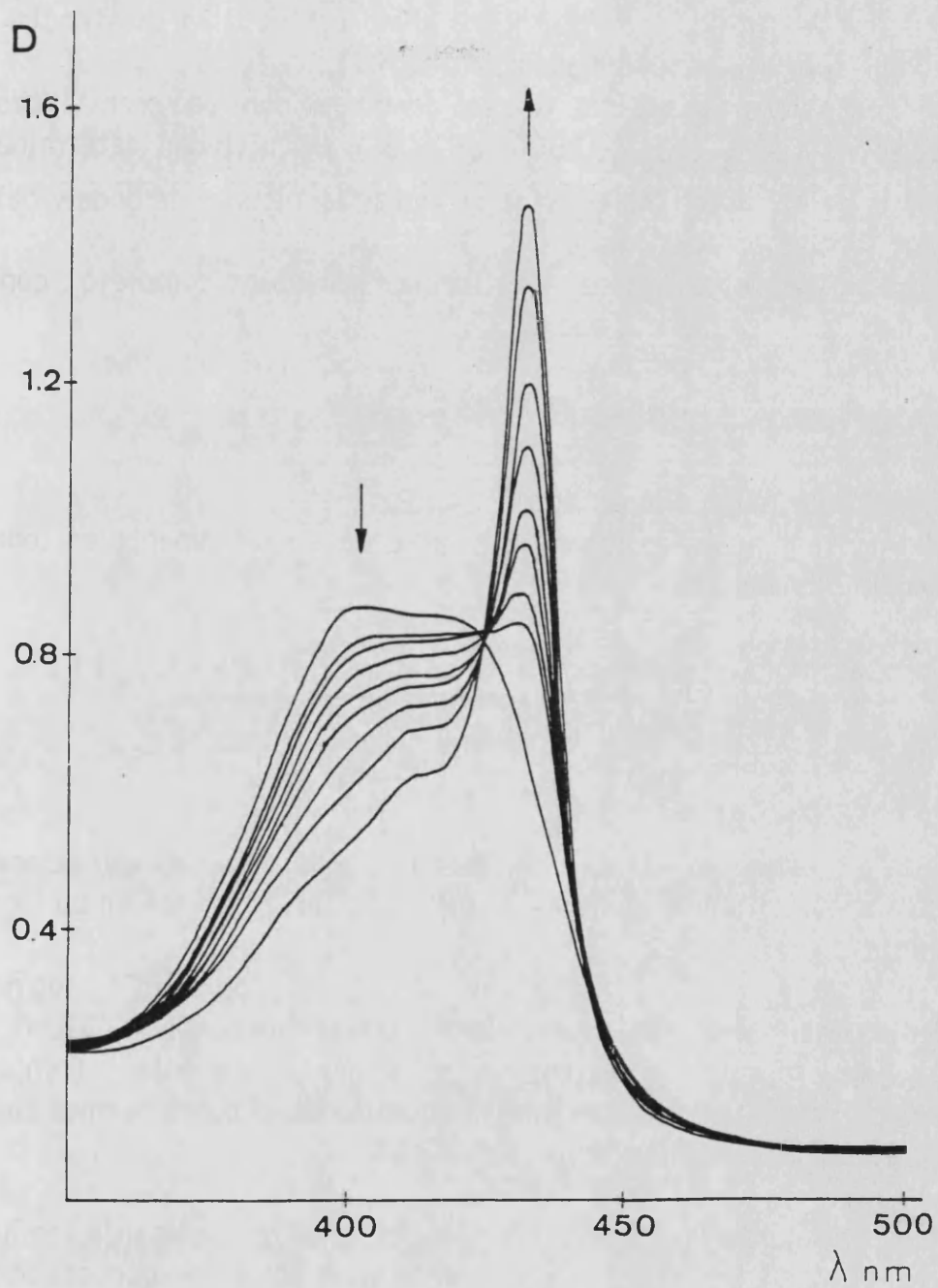


FIGURA IV.7.3. Cambios en la banda Soret de disoluciones de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{a-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})-\text{H}_2\text{O}]^+$ y cantidades variables de H_2Cat .

IV.7.1.2. Curva de formación. Método de extrapolación lineal.

La existencia de un punto isobéptico en nuestro caso, para la serie de espectros con concentración de metaloporfirina constante y variando la concentración de ligando, se interpreta como debido a la existencia en la disolución de sólo dos especies absorbentes (92).

El espectro de saturación se consigue con un gran exceso de pirocatequina ($C_{H_2Cat}/C_M = 12500$, $pH = 5$), permitiendo determinar los coeficientes de extinción molar a las distintas longitudes de onda y calcular el grado de formación del complejo.

En un sistema donde se forma un solo complejo con una estequiometría 1:1 se cumple que:

$$\bar{n} = [ML_n] / C_M = (D - D_0) / (D_\infty - D_0)$$

tal como se describe en el apartado (III.4.1.2).

La concentración de iones $HCat^-$ se conoce exactamente en todas las disoluciones y es igual a:

$$[HCat^-] = [C_{H_2Cat} - (D - D_0) / (\epsilon_\infty - \epsilon_0)] / (1 + K_{HCat} [H^+])$$

siendo $K_{HCat} = [H_2Cat] / ([HCat^-][H^+])$; $\log K_{HCat} = 11.79$, DMSO-H₂O (80:20), 25°C, 0.1 M $KClO_4$ (94).

En el intervalo de pH de estudio y a las concentraciones de metaloporfirina utilizadas, ésta se encuentra completamente en su forma de aquo complejo.

En la tabla IV.7.2. se indican los valores de \bar{n} , $\log [HCat^-]$ y $\log \bar{n}/(1-\bar{n})$ obtenidos a partir de los datos espectrofotométricos a 406 y 432 nm. En la figura IV.7.4 se representa la curva de formación experimental \bar{n} frente a $\log [HCat^-]$; la curva continua representa la posición de la curva normalizada que mejor se ajusta a los puntos experimentales.

En las figuras IV.7.5 y IV.7.6 se representa gráficamente $\log \bar{n}/(1-\bar{n})$ frente a $\log [HCat^-]$. Del valor de la ordenada en el origen de la recta obtenida se determina la constante de estabilidad, siendo la pendiente 0.92.

En la siguiente tabla se comparan los resultados obtenidos con los dos métodos aplicados:

λ (nm)	$\log \beta$	
	Extrapolación lineal	Ajuste de curvas
432	8.68	8.64 ± 0.10
406	8.66	8.62 ± 0.10

TABLA IV.7.2

Interacción de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{a-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})-\text{H}_2\text{O}]^+$ con H_2Cat
 Curva de formación y método de extrapolación.

		$\lambda = 432 \text{ nm}$		$\lambda = 406 \text{ nm}$	
Muestra	$-\log [\text{HCat}^-]$	\bar{n}	$\log \bar{n}/(1-\bar{n})$	\bar{n}	$\log \bar{n}/(1-\bar{n})$
1	9.29	0.223	-0.542	0.197	-0.609
2	9.19	0.274	-0.423	0.261	-0.452
3	9.06	0.335	-0.297	0.341	-0.286
4	8.72	0.434	-0.115	0.434	-0.116
5	8.61	0.524	0.042	0.514	0.023
6	8.42	0.557	0.099	0.549	0.085
7	8.22	0.667	0.301	0.628	0.228
8	8.07	0.794	0.587	0.788	0.571

$$C_M = 1.01 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\epsilon_{\infty}(432) = 146 \text{ kM}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\epsilon_{\infty}(406) = 56.8 \text{ kM}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$K_{\text{HCat}} = 6.22 \times 10^{11}$$

$$\epsilon_0(432) = 66.8 \text{ kM}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\epsilon_0(406) = 87.8 \text{ kM}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

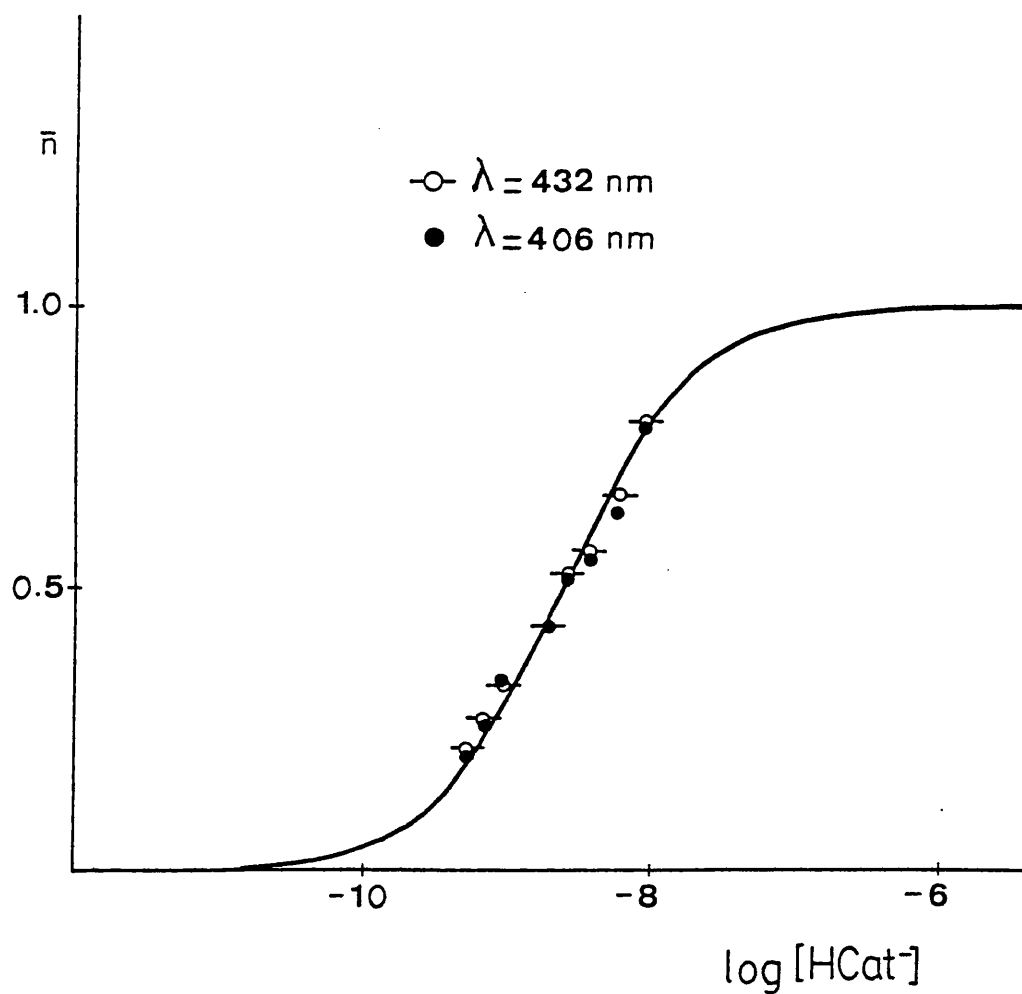


FIGURA IV.7.4. Curva de formación experimental (\bullet , \circ) de $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{a-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})\text{-CatH}$ y curva normalizada (-).

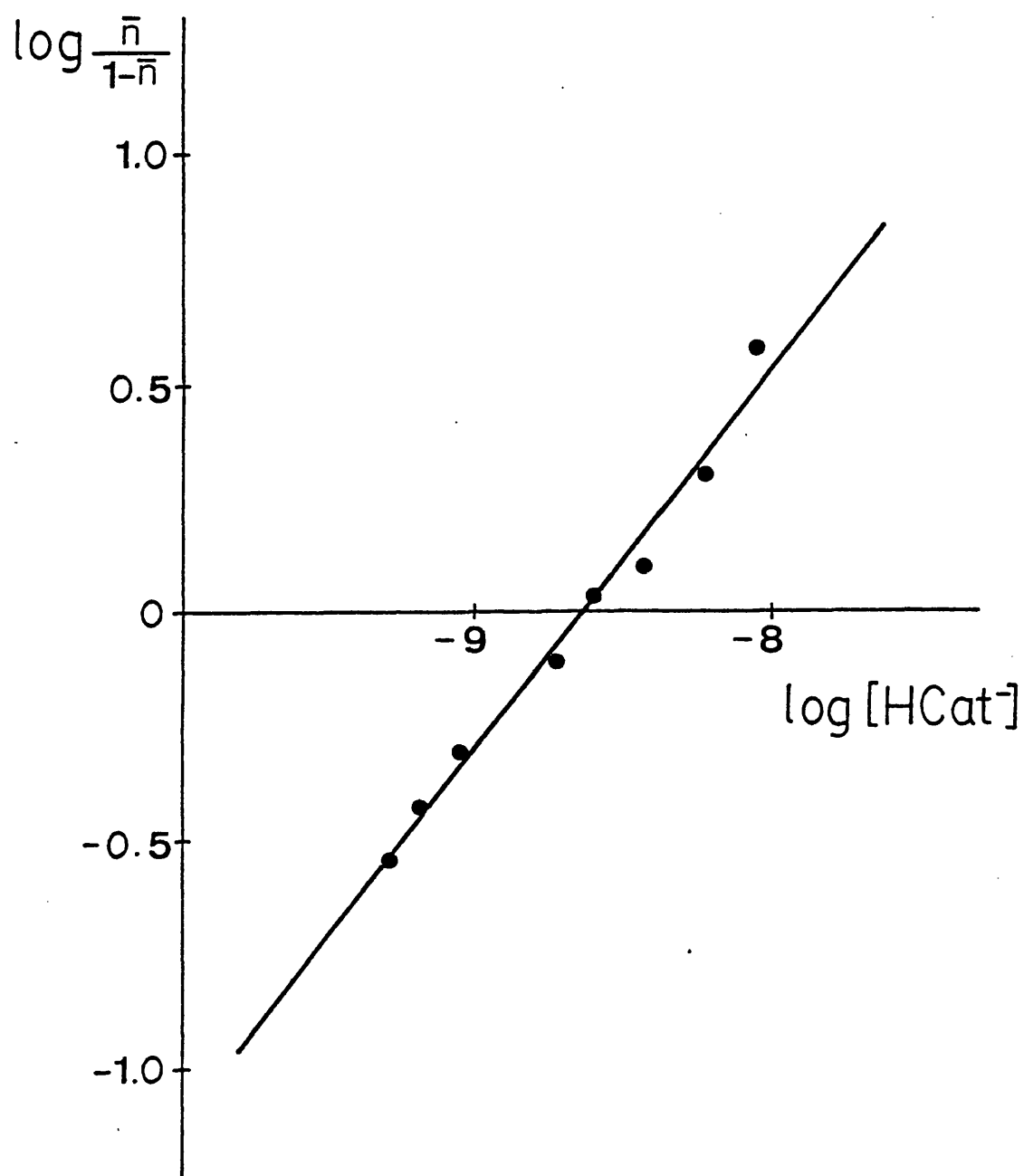


FIGURA IV.7.5. Gráfica del método de extrapolación lineal para la formación de $\text{Fe}^{\text{III}}(\alpha\text{-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})\text{-CatH}$, $\lambda = 432 \text{ nm}$.

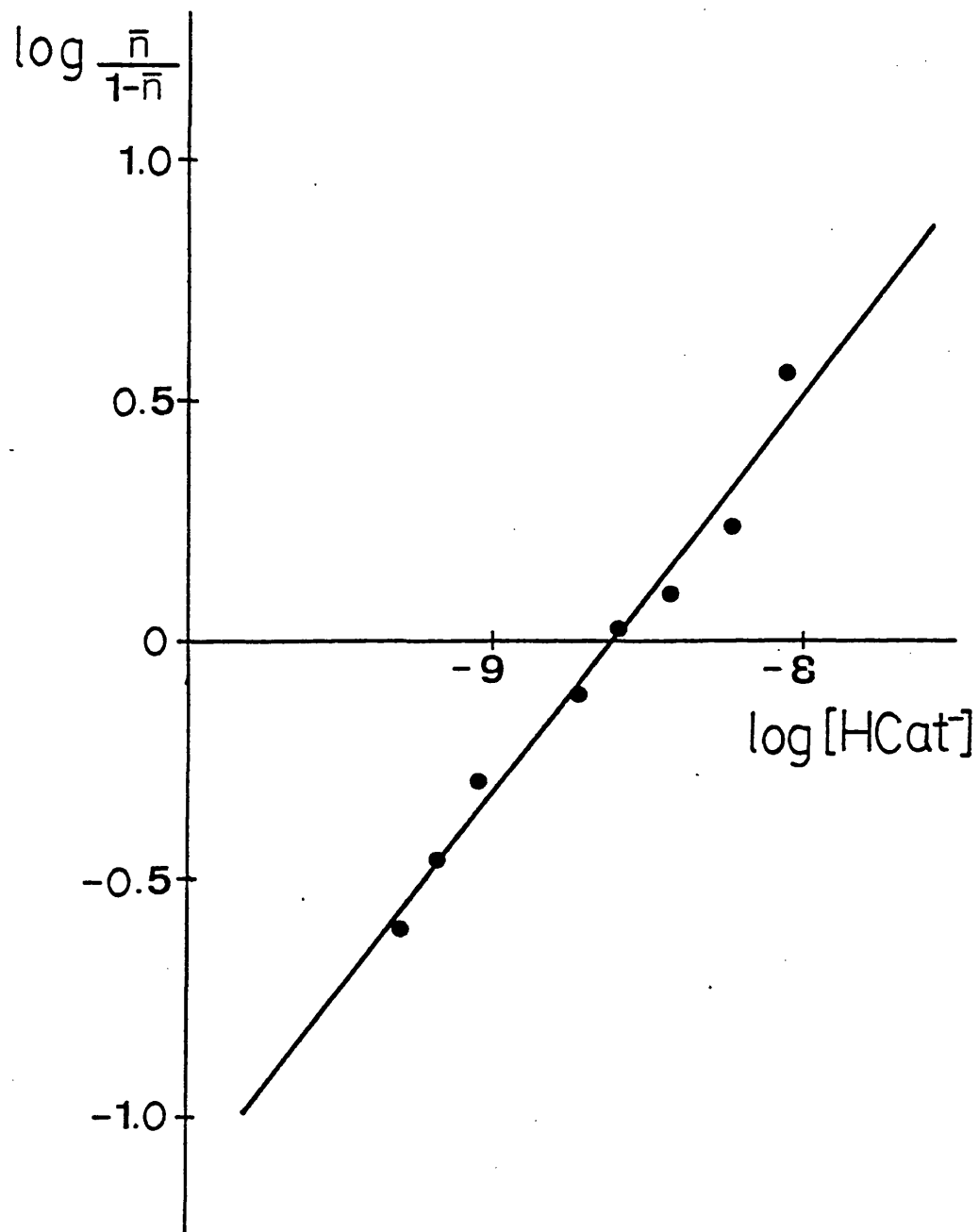


FIGURA IV.7.6. Gráfica del método de extrapolarción lineal para la formación de $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{a-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})\text{-Cath}$, $\lambda = 406 \text{ nm}$.

IV.7.1.3. Espectros de absorción a pH neutro y básico.

Hemos realizado el estudio de la interacción de la metaloporfirina $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{a-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})$ con H_2Cat en una zona de pH alejada del campo de existencia de la especie coordinante HCat^- . Tratamos de estudiar ahora la interacción a pH neutro y básico, donde los excesos necesarios de H_2Cat son menores.

Dado que en estas condiciones se puede oxidar la pirocatequina, utilizamos el sistema de flujo descrito en el apartado III.3.2 protegido convenientemente de la luz.

Hemos preparado una disolución en la celda 3.62×10^{-5} M en $\text{DMSO-H}_2\text{O}$ (80:20) de la especie $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{a-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})\text{-OH}$ a $\text{pH} \approx 8.4$. La adición de pirocatequina 1.01×10^{-3} M hasta excesos $C_{\text{H}_2\text{Cat}}/C_{\text{M}} = 10$ produce un cambio de color de pardo-amarillo a pardo-rojizo debido a la formación del complejo de la metaloporfirina con la pirocatequina.

El espectro de absorción presenta cambios disminuyendo la absorción de las bandas a 578 y 422 nm características de $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{a-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})\text{-OH}$ y apareciendo nuevos máximos a 535 y 432 nm.

En este estudio hemos comprobado que el complejo se altera en oscuridad. La alteración se incrementa sensiblemente en presencia de la luz.

Por otro lado el método utilizado de flujo favorece la alteración a medida que avanzamos en la adición de pirocatequina, debido a que cada vez exponemos a una parte de la disolución de la celda a la medida óptica y lo vamos acumulando. En estas condiciones no se han hecho cálculos cuantitativos.

Así el espectro de absorción del complejo se ha determinado de una disolución aparte con exceso de H_2Cat ($C_{\text{H}_2\text{Cat}}/C_{\text{M}} = 50$, $\text{pH} \approx 8$) en atmósfera inerte y registrado el espectro inmediatamente, figuras IV.7.1 y IV.7.2. Estos espectros muestran claramente que el complejo que se forma es el mismo.

En medios básicos ($\text{pH} = 11.7$), en donde se ha valorado en gran parte un ion hidrógeno de la pirocatequina en exceso, se ha estudiado la reactividad del complejo formado a pH neutro. El sistema estaba protegido de la luz y en atmósfera inerte. Se produce un aumento de la absorción en todo el espectro, desapareciendo las bandas de absorción a 535 y 432 nm al cabo de unas 2 horas, como se muestra en la figura IV.7.7. El color de la disolución se oscurece progresivamente.

En las mismas condiciones con pirocatequina solamente, no se observa casi alteración en las primeras horas, sí al cabo de un día. Esto indica que lo que es sensible en estas condiciones es el anión HCat^- coordinado y posiblemente desprotonado.

Por otra parte, cuando una vez formado el complejo $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{a-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})\text{-CatH}$ se acidifica inmediatamente antes de que se altere, se obtiene de nuevo el espectro típico de la metaloporfirina $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{a-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})\text{-H}_2\text{O}]^+$. No sucede lo mismo cuando el complejo está alterado. Aunque al tener mayor absorbancia las especies alteradas, podrían enmascarar a la especie $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{a-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})\text{-H}_2\text{O}]^+$.

Así hemos eliminado el disolvente $\text{DMSO-H}_2\text{O}$ por destilación a vacío de la disolución del complejo alterado en medio básico y se ha realizado una separación cromatográfica sobre columna de gel de sílice, utilizando como eluyente cloroformo-metanol (10:1 v/v) con HCl seco.

En la columna queda un residuo pardo oscuro. Las fracciones eluidas presentan un color anaranjado y el espectro UV-V de las mismas no presenta ninguna banda, aumentando la absorción desde 750 nm hasta el UV.

La posible reacción de desprotonación del complejo conduce no sólo a la oxidación de la pirocatequina coordinada sino también a la alteración de la metaloporfirina.

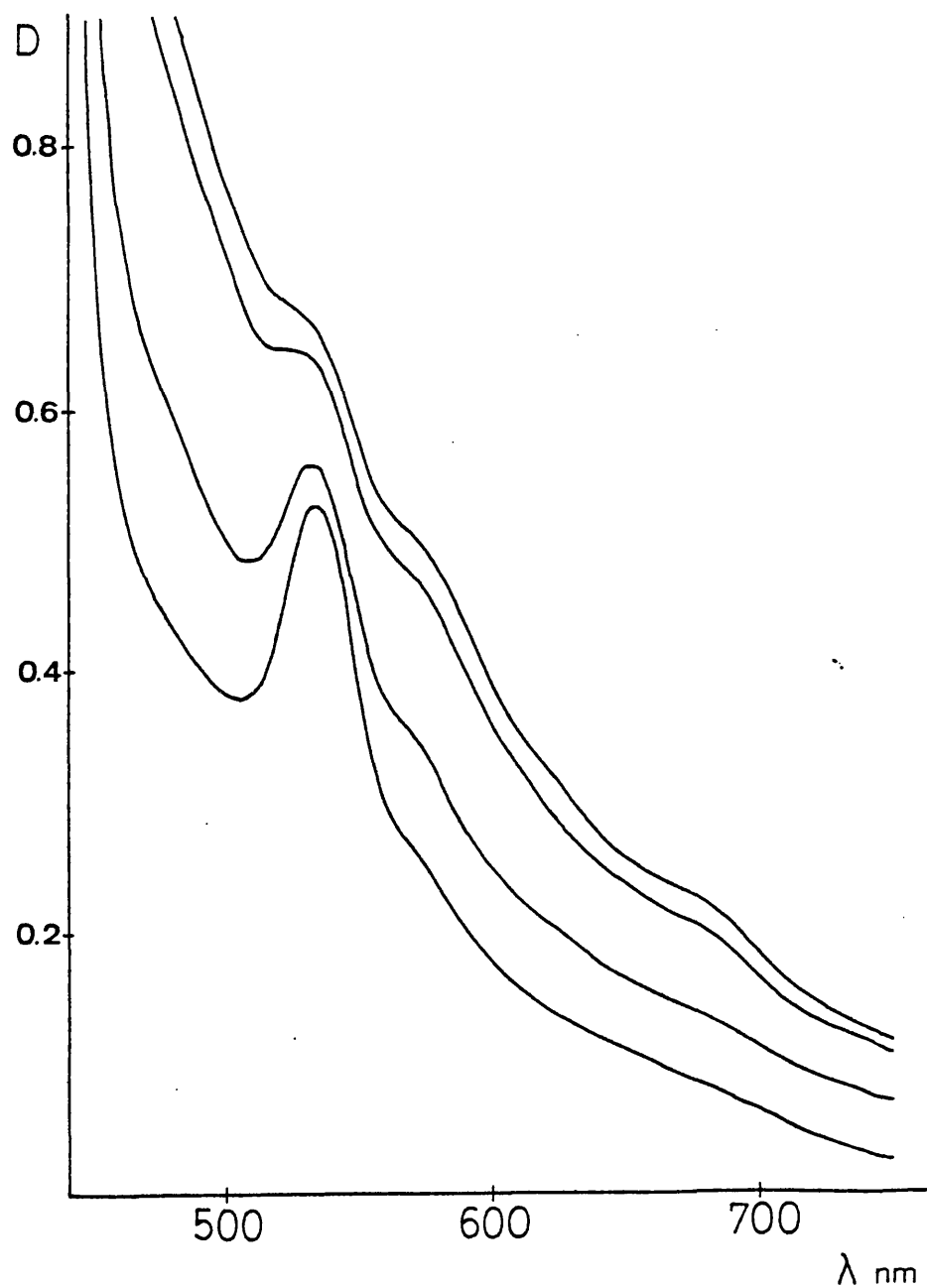


FIGURA IV.7.7. Espectro de absorción de una disolución $4.10 \times 10^{-5} \text{ M}$ del complejo con pirocatequina en función del tiempo, ($\text{pH} = 11.7, l = 1 \text{ cm}$).

IV.7.2. INTERACCION DE $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{e-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})$ CON PIROCATEQUINA.

La adición de grandes excesos de pirocatequina a una disolución de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{e-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})-\text{H}_2\text{O}]^+$ no modifica apreciablemente el espectro de absorción, figura IV.7.8.

La interacción de la metaloporfirina $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{e-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})-\text{H}_2\text{O}]^+$ con pirocatequina es muy débil y no se forma el complejo.

Por otro lado, añadiendo excesos pequeños de pirocatequina ($C_L/C_M = 20$) y valorando con NaOH, se observa la formación de la especie monohidroxo $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{e-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})-\text{OH}$.

Una vez formada toda la especie monohidroxo ($\text{pH} = 9.5$), y antes de que esta precipite, se ha observado en la región Soret que la banda característica de $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{e-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})-\text{OH}$ a 419 nm se desplaza hasta 426-427 nm, figura IV.7.9, la cual se puede atribuir a la pequeña cantidad de complejo $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{e-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})-\text{CatH}$ formado.

Si acidificamos, se obtiene el espectro típico de la especie $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{e-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})-\text{H}_2\text{O}]^+$. Esta reversibilidad indica que no se ha producido la oxidación de la pirocatequina.

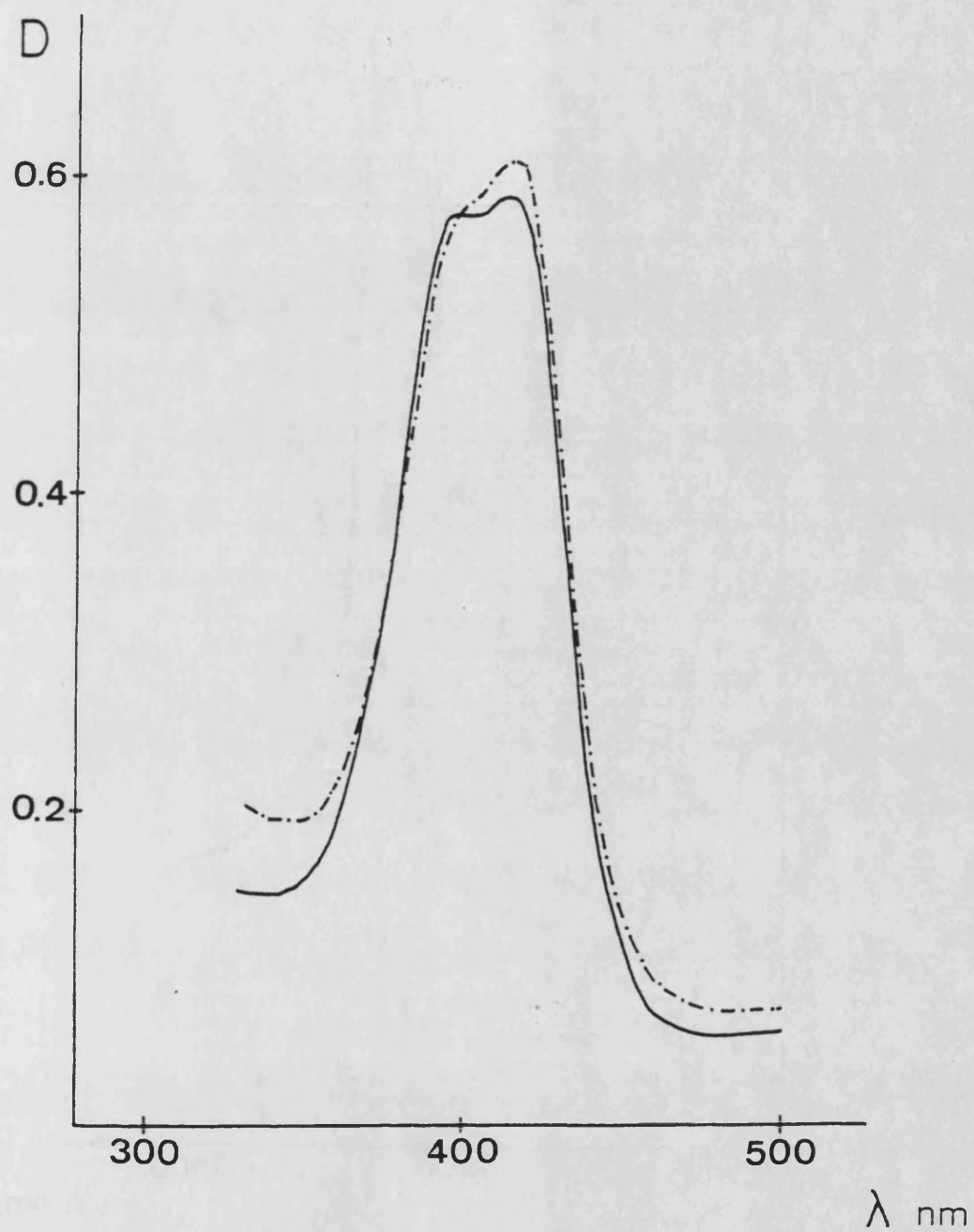


FIGURA IV.7.8. Espectros de absorción (banda Soret) de:
(—) $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{e-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})-\text{H}_2\text{O}]^+$, (---) $C_L/C_M \sim 3 \times 10^4$
($C_M = 6.71 \times 10^{-6} \text{ M}$, $\text{pH} \sim 4.5$, $l = 1 \text{ cm}$).

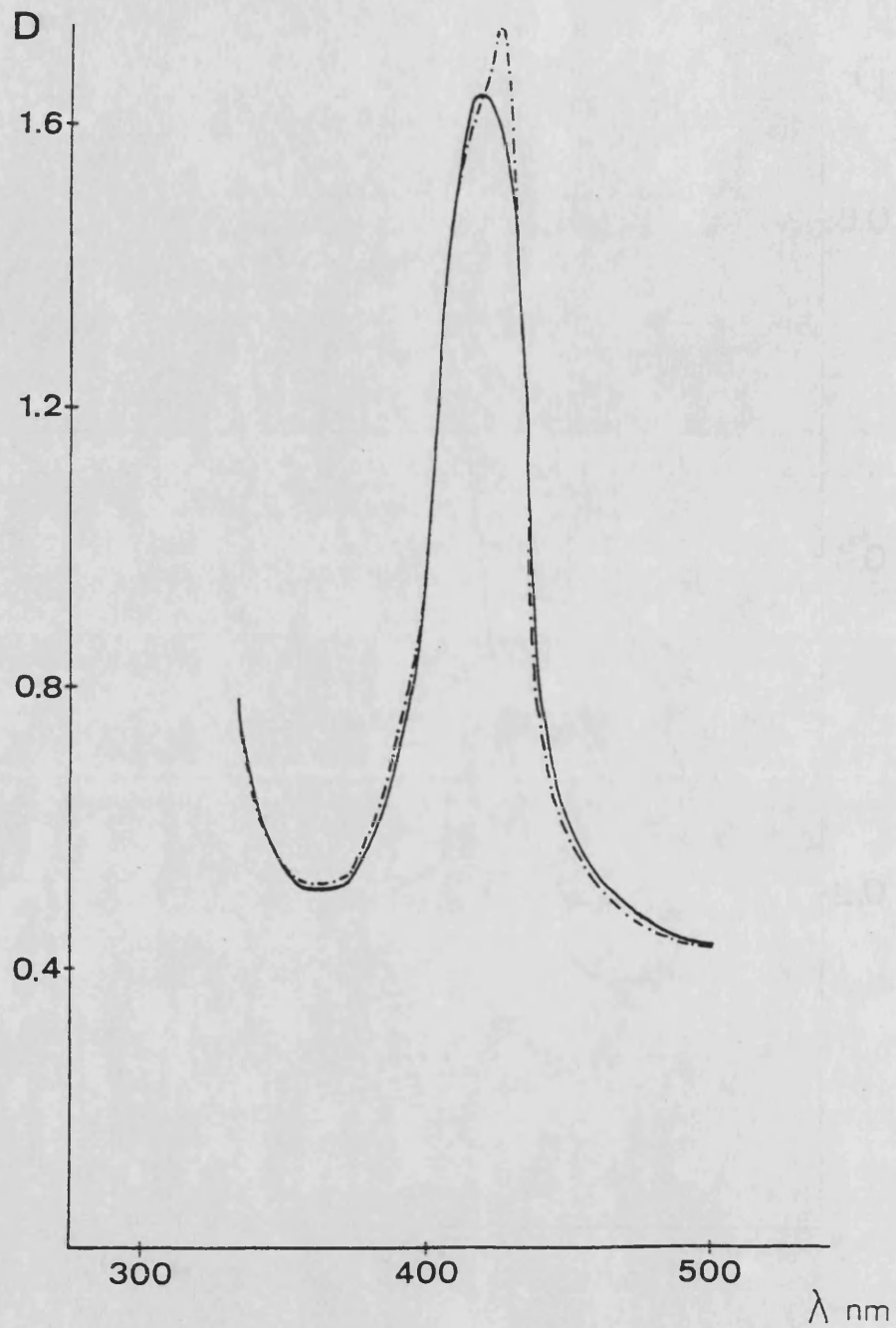


FIGURA IV.7.9. Espectros de absorción (banda Soret) de:
(—) $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{e-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})\text{-OH}$, (---) $C_L/C_M \sim 20$
($C_M = 3.35 \times 10^{-5} \text{ M}$, $\text{pH} \sim 9.5$, $l = 1 \text{ cm}$).

V. DISCUSSION

La porfirina mesotetra(p-sulfonatofenil)porfirina H_2TPPS^{4-} fué sintetizada por Fleischer en 1971 (6) aislándola en forma de sal amónica y posteriormente por Krishnamurthy en 1977 (7) en forma de sal sódica.

Ambos compuestos son muy solubles en agua por lo que su obtención requiere la evaporación a sequedad de sus disoluciones acuosas.

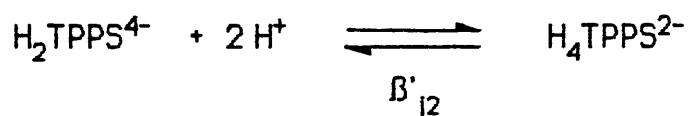
Nosotros hemos observado que el anión H_2TPPS^{4-} puede precipitarse cuantitativamente de sus disoluciones acuosas utilizando el catión fenantrolinio como contraión, aislando por vez primera el sólido $(Hfen)_4H_2TPPS \cdot 2H_2O$. La poca solubilidad en agua de este compuesto nos ha permitido modificar el procedimiento de síntesis de Fleischer y Krishnamurthy ya que es posible precipitar la porfirina inmediatamente después del proceso de sulfonación con H_2SO_4 eliminando así el tedioso proceso de separación de las enormes cantidades de Na_2SO_4 producidas al neutralizar con NaOH la disolución sulfúrica.

A partir del compuesto de fenantrolinio se obtiene la sal sódica por intercambio iónico con una resina de canje en forma de Na^+ . La evaporación de la disolución resultante conduce a $Na_4(H_2TPPS) \cdot 4H_2O$ en un alto estado de pureza de forma mucho más simple y efectiva que utilizando el procedimiento clásico de Fleischer.

Es evidente que además de la sal sódica se puede aislar cualquier otro derivado sin más que utilizar el catión deseado en el proceso de canje iónico. El ión fenantrolinio queda retenido en la resina y puede recuperarse de la misma cuantitativamente (95% rendimiento).

Las disoluciones de Na_4H_2TPPS en DMSO- H_2O (80:20 v/v) cumplen estrictamente la ley de Lambert-Beer en el amplio intervalo de concentraciones estudiado. Como hemos indicado en la introducción hay una cierta discrepancia en la literatura respecto al estado de agregación de esta porfirina y nuestros resultados confirman que es monomérica en DMSO- H_2O .

En disolución de DMSO- H_2O (80:20) la porfirina H_2TPPS^{4-} se protona para dar la especie diprotonada H_4TPPS^{2-} según el equilibrio:



No hay evidencia experimental de la especie monoprotonada. Hemos obtenido un valor de $\log B'_{j2} = 3.6$ a 25 °C y $(KClO_4 + HClO_4)$ 0.1 M.

Nuestro resultado muestra que la H_2TPPS^{4-} se protona en $DMSO-H_2O$ (80:20) con mucha más dificultad que en agua. Es por ello que se necesitan excesos grandes de ácido perclórico para producir la protonación.

Aunque en disolución acuosa se ha observado la protonación de la porfirina H_2TPPS^{4-} no se ha realizado ningún estudio cuantitativo de esta reacción que resulte satisfactorio. Fleischer en 1971 observó que las disoluciones ácidas de color verde no son estables, no pudiendo establecer con precisión ni el grado de protonación ni la constante de equilibrio dando un valor aproximado de la misma. Años más tarde Berezin y col. (14) hacen un estudio en H_2O y $EtOH-H_2O$ y dan un valor de 9.8, sin embargo sus datos experimentales no se ajustan bien al equilibrio propuesto.

En $DMSO-H_2O$ el comportamiento es muy diferente del observado por estos autores, ya que las disoluciones son muy estables y los espectros de absorción no varían con el tiempo siendo estrictamente reproducibles.

En la tabla V.1 se compara nuestro resultado con los de otros autores.

Tabla V.1

Disolvente	$\log \beta'_{j2}$	I, tem °C	Ref.
H_2O	~ 4.8	0.1 M $NaNO_3$	6
H_2O	9.8	—	14
$DMSO-H_2O$ (80:20)	3.6	0.1 M $(KClO_4+HClO_4)$ -25	—

Se puede observar como en $DMSO-H_2O$ la porfirina H_4TPPS^{2-} es un ácido más fuerte que en agua.

Este comportamiento se corresponde con el observado para ácidos catiónicos tales como $Hfen^+$ y H_2Im^+ que son más ácidos en $DMSO-H_2O$ que en agua pura a diferencia del observado para ácidos eléctricamente neutros o aniónicos como ácido violúrico, H_3V ; dihidrógeno violurato, H_2V^- ; pirocatequina, H_2Cat ; hidrógeno pirocatequinato, $HCat^-$; que son menos ácidos en este disolvente mixto que en agua.

Parece pues que este distinto comportamiento viene más determinado por la carga sobre el grupo protonado que por la carga neta de la especie química en cuestión.

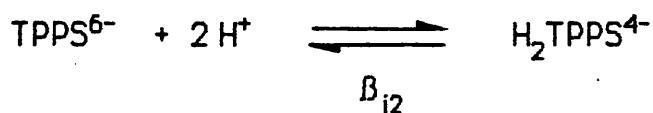
Como hemos indicado en la introducción, la desprotonación de las porfirinas en disolución acuosa no se produce ni en medios fuertemente básicos. El único ejemplo conocido es el de la desprotonación de la porfirina H_2TMPyP^{4+} (11) que pierde un solo protón en medio muy básico para dar $HTMPyP^{3+}$.

Es un hecho bien conocido que en DMSO se puede conseguir la desprotonación de ácidos muy débiles que en agua no se produce y así Clarke y Dawson en 1974 (24) observaron que en un disolvente mixto que contiene DMSO, (H_2O -DMSO-Tolueno, 10:82:8 v/v) se producía la desprotonación de algunas porfirinas en medios muy básicos para dar la especie doblemente desprotonada. A pesar de eso fueron incapaces de determinar las constantes de acidez correspondientes porque no conocían el pK_w de ese disolvente.

En nuestro laboratorio se viene utilizando la mezcla DMSO- H_2O (80:20) desde hace algún tiempo, ya que resulta muy adecuada para estudiar la química de coordinación del Fe(III) en disolución. El valor de pK_w de esta mezcla disolvente puede determinarse con precisión potenciométricamente.

Nosotros hemos observado que en este medio se produce la desprotonación de la porfirina H_2TPPS^{4-} . El estudio cuantitativo de este equilibrio nos ha permitido obtener por vez primera las constantes de acidez de una porfirina.

En disolución en DMSO- H_2O (80:20) la porfirina H_2TPPS^{4-} se desprotona para dar la especie doblemente desprotonada $TPPS^{6-}$ según el equilibrio:



No hay evidencia experimental de la especie monodesprotonada. Hemos obtenido un valor de $\log \beta_{j2} = 32.8$ a $25^\circ C$ y ($KClO_4 + KOH$) 0.1 M.

Curiosamente nuestro valor es muy similar al estimado para la etioporfirina I en disoluciones de metanol hace muchos años ($pK \sim 32$), (32).

Al igual que observan Clarke y Dawson (24) en su estudio, hemos observado también que las especies resultantes de la desprotonación se descomponen lentamente en la oscuridad. Además hemos observado que sufren una alteración fotoquímica muy rápida.

El conocimiento de las constantes de protonación del ligando $TPPS^{6-}$ posibilita por vez primera la determinación de las constantes de estabilidad de sus complejos metálicos, aunque evidentemente permanecen los problemas experimentales asociados a la lentitud con que se alcanza el equilibrio.

Las posibilidades de estudiar el equilibrio de formación de la porfirina de Fe(III) son escasas. Así, la adición de HClO_4 a una disolución de $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS}$ en una relación 1400:1 no produce ninguna modificación espectral incluso después de varios años en $\text{DMSO-H}_2\text{O}$ (80:20).

En disolución acuosa la adición de ácido perclórico conduce a la precipitación de la metaloporfirina con los grupos sulfonato protonados sin que se produzca su descomposición.

No obstante en el caso de iones como el Cu(II) , Zn(II) y Mg(II) si se han podido determinar las constantes de formación.

Hemos estudiado espectrofotométricamente la interacción entre $\text{H}_2\text{TPPS}^{4-}$ y los iones metálicos Mg^{2+} , Zn^{2+} y Cu^{2+} . Aunque las reacciones de metalación tienen lugar lentamente, se han seguido durante varios meses hasta alcanzar el estado de equilibrio.

Las constantes de equilibrio obtenidas en disolución de $\text{DMSO-H}_2\text{O}$ (80:20 v/v) a 25°C , $I = 0.1\text{ M}$, se muestran en la tabla V.2.

Tabla V.2

Valores de constantes de equilibrio determinadas en $\text{DMSO-H}_2\text{O}$ (80:20,v/v) a 25°C , $I = 0.1\text{ M}$.

Reacción	log K	electrolito de fondo
$\text{H}_2\text{TPPS}^{4-} + \text{Mg}^{2+} \rightleftharpoons \text{MgTPPS}^{4-} + 2\text{H}^+$	- 4.0	KClO_4
$\text{H}_4\text{TPPS}^{2-} + \text{Zn}^{2+} \rightleftharpoons \text{ZnTPPS}^{4-} + 4\text{H}^+$	- 1.8	$\text{KClO}_4 + \text{HClO}_4$
$\text{H}_4\text{TPPS}^{2-} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{CuTPPS}^{4-} + 4\text{H}^+$	1.7	$\text{KClO}_4 + \text{HClO}_4$

En disolución acuosa apenas se han realizado estudios de las reacciones de metalación de esta porfirina. Únicamente se han determinado las constantes de formación de los complejos de Zn(II) , Cd(II) y Hg(II) .

En la tabla V.3 se muestran los resultados publicados en la bibliografía junto con los obtenidos por nosotros.

Es curioso remarcar que en el caso de la porfirina de zinc en la que se ha realizado un estudio a partir de datos cinéticos y otro termodinámico los resultados no son coincidentes.

Tabla V.3

Valores de constantes del equilibrio: $M^{2+} + H_2TPPS^{4-} \rightleftharpoons MTPPS^{4-} + 2 H^+$

Metal	Disolvente	log K	I, tem °C	Ref.
Zn	H ₂ O	-0.43	0.1 M NaNO ₃ -25	30
	H ₂ O	-1.36 (*)	—————	19a
	DMSO-H ₂ O (80:20)	1.8	0.1 M (KClO ₄ +HClO ₄)-25	—
Cd	H ₂ O	-10.1 (*)	0.1 M NaNO ₃ -25	19b
Hg	H ₂ O	-8.4	—————	31
Cu	DMSO-H ₂ O (80:20)	5.3	0.1 M (KClO ₄ +HClO ₄)-25	—
Mg	DMSO-H ₂ O (80:20)	-4.0	0.1 M KClO ₄ -25	—

(*) Determinada a partir de medidas cinéticas.

Combinando estas constantes de equilibrio con las de acidez del ligando porfirina se obtienen las constantes de estabilidad de las tres metaloporfirinas. En la tabla V.4 se muestran los valores obtenidos.

Tabla V.4

Valores de constantes de estabilidad determinadas en DMSO-H₂O (80:20,v/v) a 25 °C y 0.1 M de fuerza iónica.

Reacción	log β
$TPPS^{6-} + Mg^{2+} \rightleftharpoons MgTPPS^{4-}$	28.8
$TPPS^{6-} + Zn^{2+} \rightleftharpoons ZnTPPS^{4-}$	34.6
$TPPS^{6-} + Cu^{2+} \rightleftharpoons CuTPPS^{4-}$	38.1

Es evidente que estas metaloporfirinas presentan una gran estabilidad de acuerdo con la evidencia cualitativa que se tiene desde hace años de la misma. Es interesante comparar por ejemplo la constante de estabilidad de la porfirina de Cu(II) con otros complejos de cobre(II) con ligandos tetradentados, tabla V.5. Es evidente que la metaloporfirina es mucho más estable.

Tabla V.5

Valores de $\log \beta$ para complejos de Cu^{2+} con ligandos macrocíclicos a 25 °C

	$\log \beta$	Ref.
Cu(TPPS)^{4-}	38.1	—
Cu(tet a)^{2+} (*)	28.0	95
$\text{Cu(2,3,2-tet)}^{2+}$ (*)	23.9	95
Cu(salen)	27.3	97

(*) tet a, tetraamina cíclica; 2,3,2-tet, tetraamina de cadena abierta.

La secuencia en las constantes de estabilidad determinadas $\text{Mg}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$ esta de acuerdo con lo que debíamos esperar. Sin embargo llama la atención que las diferencias de estabilidad entre las mismas sea más pequeña de lo normal teniendo en cuenta el distinto carácter coordinante de estos iones metálicos. Posiblemente este efecto sea debido a un diferente índice de coordinación de los tres complejos en disolución, 4 para el Cu^{2+} , 5 para el Zn^{2+} y 6 para Mg^{2+} .

La metaloporfirina $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS}^{3-}$ fué sintetizada por vez primera por Fleischer que aisló la sal de sodio (6). El proceso implica la metalación de la porfirina en disolución acuosa con un exceso de Fe^{2+} , eliminación del exceso de ión metálico por canje iónico con una resina en forma de Na^+ , concentración de la disolución por evaporación, precipitación con acetona, extracción del sólido con metanol, evaporación a sequedad. El proceso de extracción se repite dos veces. El procedimiento es simple aunque el proceso de purificación resulta tedioso y no es suficientemente efectivo.

Posteriormente se ha descrito la obtención de la sal de litio que se deja purificar mejor (43). Sin embargo este compuesto es extraordinariamente higroscópico y por lo tanto incómodo de manejar. Un inconveniente más grave es que el sólido aislado en ambos casos, en contra de lo que se ha supuesto generalmente, no contiene la metaloporfirina monómera sino que es una mezcla con un contenido mayoritario del μ -oxocomplejo dímero.

Nosotros hemos puesto a punto un procedimiento mucho más simple, efectivo y versátil. La metalación se lleva a cabo en la misma disolución en la que se ha generado la porfirina, evitando así su aislamiento y purificación. Para ello hemos tenido que estudiar las condiciones de reacción adecuadas, ya que la elevada fuerza iónica de la disolución modifica las constantes de protonación de la porfirina y disminuye la velocidad de reacción.

Una vez formada la metaloporfirina $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS}^{3-}$ la adición de fenantrolinio en medio ácido produce su precipitación cuantitativa de forma similar a lo descrito para el ligando libre. El tratamiento de una suspensión acuosa de $(\text{Hfen})_3(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS})$ con una resina de canje iónico permite aislar distintas sales solubles en agua en un elevado grado de pureza. Nosotros hemos obtenido los compuestos de H_3O^+ , K^+ y NH_4^+ . Los espectros de absorción UV-V e IR muestran que contienen la metaloporfirina monómera.

La metaloporfirina $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS}$ precipita también en ácido perclórico 2.3 M en forma de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPPSH})]\text{ClO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Este hecho es singular ya que en el compuesto obtenido los grupos sulfonato se encuentran protonados. Esta protonación convierte a la metaloporfirina en un catión que precipita en forma de perclorato. Es la primera vez que se observa este comportamiento de la metaloporfirina $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS}$ lo que pone de manifiesto su enorme inercia a la desmetalación en medio ácido.

Aunque se han realizado algunos estudios de la química en disolución de la metaloporfirina $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS}$ no existe ningún estudio de caracterización estructural en estado sólido de esta metaloporfirina, ni de ninguna otra porfirina de hierro(III) soluble en agua.

El derivado de fenantrolinio que nosotros hemos aislado, $(\text{Hfen})_3(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS})$, es insoluble en agua pero se disuelve algo en etanol en caliente. El compuesto puede cristalizarse en este disolvente, pero desafortunadamente los monocristales obtenidos no difractan bien por lo que no se ha podido determinar su estructura por cristalografía de Rayos X.

Hemos cristalizado también la metaloporfirina catiónica $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPPSH})]\text{ClO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ pero se forman agujas muy finas que tampoco son adecuadas para el estudio de difracción de Rayos X.

Con el objeto de investigar la estructura electrónica de esta porfirina de hierro hemos estudiado las propiedades magnéticas y los espectros de rse de los diferentes compuestos que hemos aislado.

La metaloporfirina catiónica $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPPSH})]\text{ClO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ es una típica porfirina de Fe(III) de spin alto ($S=5/2$). Así, el momento magnético, $\mu_{\text{eff}}=5.9$ M.B., permanece prácticamente constante desde temperatura ambiente hasta 77 K, de acuerdo con el pequeño valor obtenido para la constante de Weiss ($\theta = 5.502$ K). Por otra parte el espectro de r.s.e. a baja temperatura (4 K) es fuertemente anisotrópico con una señal débil a $g=2$ y otra mucho más intensa a $g=5.6$. A temperatura ambiente no se observa ninguna señal de acuerdo a lo que cabe esperar para una porfirina de Fe(III) de spin alto.

Sin embargo los resultados obtenidos con los otros derivados son más bien sorprendentes. El espectro de rse del derivado de fenantrolinio es totalmente anómalo presentando una sola señal casi isotrópica a temperatura ambiente. Este espectro no cambia prácticamente al disminuir la temperatura hasta 80 K. Solo a muy bajas temperaturas aparece la señal a $g=6$, observándose aún la señal a $g=2$ aunque algo atenuada. Los espectros de los compuestos de potasio y amonio son análogos aunque la señal a $g=6$ empieza a aparecer a temperaturas más altas.

Para el compuesto de oxonio, $(\text{H}_3\text{O})_3(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS})$, el espectro de rse varía mucho con la temperatura mostrando a temperatura ambiente dos señales de intensidad comparable a $g=2$ y $g=6$. Al disminuir la temperatura se intensifica la señal a $g=6$ mientras que se va atenuando la otra. A 125 K el espectro es ya casi el típico de una porfirina de Fe(III) de spin alto. Al aumentar la temperatura se produce el fenómeno inverso y a 423 K (150 °C) el espectro coincide con el del compuesto de fenantrolinio a temperatura ambiente.

En resumen, tenemos que en esta serie de compuestos el espectro de rse depende de la temperatura y del tamaño del contraión. Al aumentar la temperatura y/o el tamaño del catión el espectro es más anómalo dando una señal isotrópica a $g=2$, mientras que al disminuir la temperatura y/o el tamaño del catión, el espectro tiende a ser el normal.

No es fácil interpretar este comportamiento. En principio pensamos en la posibilidad de la existencia de un equilibrio estructural entre una forma de simetría tetragonal, observada normalmente en las porfirinas de hierro, y una forma más simétrica, octaédrica, que sería responsable de la señal anómala del espectro de rse. De hecho, los complejos octaédricos de Fe(III) exhiben una señal isotrópica a $g=2$ fácilmente observable a temperatura ambiente. El equilibrio entre estas dos formas sería función de la temperatura y de la naturaleza del contraión.

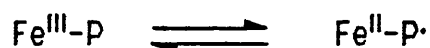
Sin embargo los datos de susceptibilidad magnética no concuerdan con esta hipótesis que parte de la suposición de que en todos los derivados el ión metálico se encuentra en un estado de spin alto. El momento magnético del derivado de oxonio tiene un valor $\mu_{\text{eff}}=5.6$ M.B. a temperatura ambiente y $\mu_{\text{eff}}=5.5$ a 87 K. Aunque es prácticamente independiente de la temperatura el valor absoluto es significativamente más bajo de lo que cabría esperar para una porfirina de Fe(III) de spin alto.

El compuesto de fenantrolinio, por otra parte exhibe un momento magnético de 4.1 M.B. a 300 K que disminuye con la temperatura hasta alcanzar un valor de 3.7 M.B. a 85 K. El valor de la constante de Weiss es alto de acuerdo con la mayor variación de μ_{eff} ($\theta = -32.83$ K). El compuesto de potasio y el de amonio tienen un comportamiento parecido.

Existe pues una correlación entre el espectro de rse y las propiedades magnéticas. Cuanto más anómalo es el espectro de rse tanto más se diferencia el momento magnético del valor esperado. Es evidente pues que la estructura electrónica de estos compuestos no es simple y no queda correctamente descrita por un estado de spin $S=5/2$.

Si excluimos que la señal a $g=2$ del espectro de rse sea debida a Fe(III) octaédrico de spin alto, la única interpretación posible es atribuirla a una especie con un electrón desapareado. Podríamos entonces pensar en la posible existencia de Fe(III) de spin bajo (t_{2g}^5 , $S=1/2$). Sin embargo ni los momentos magnéticos ni la variación del espectro de rse con la temperatura concuerdan con esta idea.

Si el electrón desapareado no está centrado sobre el metal deberá estar situado sobre el ligando. Esto implica la existencia de un radical π porfirina que se originaría a expensas de la reducción del ión metálico. Podríamos imaginar entonces la existencia de un equilibrio del tipo:



La porfirina de Fe(III) de spin alto daría la señal anisotrópica con $g=6$ mientras que el radical π porfirina originaría la señal a $g=2$. El Fe(II) de spin alto no da señales de rse. La existencia de un acoplamiento antiferromagnético entre el ión metálico y el electrón desapareado sobre el ligando sería compatible, al menos cualitativamente con el comportamiento magnético observado.

Esta idea resulta un tanto atrevida ya que el ligando porfirina tiende a estabilizar el estado de oxidación III del hierro. Por otra parte es interesante señalar que en los últimos años se han caracterizado diversas porfirinas de Fe(III) y Fe(IV) en las que el ligando es un radical π (35,96).

En estos momentos estamos analizando estos compuestos por espectroscopía Mössbauer con el objeto de establecer el estado de oxidación del metal y por lo tanto la viabilidad de nuestra hipótesis.

Las porfirinas de Fe(III) basket-handle, $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{a-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})$ y $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{e-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})$ pueden existir en disolución en DMSO o DMSO- H_2O (80:20), en forma de tres especies ácido-base diferentes, un catión solvatado, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})\text{-solv}]^+$, un hidroxocomplejo neutro, $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})\text{-OH}$, y un dihidroxocomplejo aniónico, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})\text{-(OH)}_2]^-$.

Las dos primeras especies son ya conocidas (59) mientras que la última especie se describe aquí por vez primera.

Hemos estudiado cuantitativamente el equilibrio ácido-base para las dos metaloporfirinas en DMSO- H_2O (80:20) como disolvente observando una sola reacción que conduce a la formación de un monohidroxocomplejo monómero. Los equilibrios estudiados se alcanzan instantáneamente y son completamente reversibles.

El análisis de los datos experimentales muestra claramente que el μ -oxocomplejo no se forma, como debíamos esperar por el impedimento estérico creado por las cadenas hidrocarbonadas.

En la tabla V.6 se muestran las constantes de equilibrio obtenidas en disolución en DMSO- H_2O (80:20 v/v) a 25 °C y KNO_3 0.1 M. Las constantes se expresan como constantes de acidez y como constantes de estabilidad del hidroxocomplejo correspondiente.

La tendencia a la hidrólisis de ambas metaloporfirinas, tal como indican sus constantes de acidez, es mucho menor que la del catión simple $\text{Fe}^{3+}(\text{solv})$, de acuerdo con la transferencia de densidad electrónica desde el ligando porfirinato al ión metálico.

Nuestros resultados muestran que el hidroxocomplejo $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{a-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})\text{-OH}$ es más estable que el hidroxocomplejo $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{e-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})\text{-OH}$.

Este resultado es diferente del obtenido en benzonitrilo por voltametría cíclica (59), pero está de acuerdo con el conocido efecto de estabilización de ligandos axiales aniónicos producido por el grupo amida de la cadena hidrocarbonada. Mientras que en el hidroxocomplejo $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{e-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})\text{-OH}$ existe un impedimento estérico hacia la solvatación (93), en el hidroxocomplejo $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{a-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})\text{-OH}$ el grupo amida produce una fuerte interacción dipolar estabilizando al ligando axial.

Tabla V.6

Valores de constantes de equilibrio determinadas en DMSO-H₂O (80:20) a 25 °C y KNO₃ 0.1 M de fuerza iónica.

	Reacción	log K
e-BHP(C ₁₂) ₂ CT	$[\text{Fe}^{\text{III}}]^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH} + \text{H}^+_{\text{solv.}}$	-7.5
	$[\text{Fe}^{\text{III}}]^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}$	11.1
a-BHP(C ₁₂) ₂ CT	$[\text{Fe}^{\text{III}}]^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH} + \text{H}^+_{\text{solv.}}$	-6.6
	$[\text{Fe}^{\text{III}}]^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}$	12.0
	$\text{Fe}^{3+}_{\text{solv.}} \rightleftharpoons \text{FeOH}^{2+}_{\text{solv.}} + \text{H}^+_{\text{solv.}}$	-4.5 (*)

* (Ref. 97)

La adición de base en exceso a disoluciones de Fe^{III}(e-BHP(C₁₂)₂CT)-OH en DMSO-H₂O (80:20) no produce ningún cambio espectral, mientras que para Fe^{III}(a-BHP(C₁₂)₂CT)-OH se forma parcialmente el dihidroxo complejo. Incluso disoluciones de Fe^{III}(a-BHP(C₁₂)₂CT)-OH sin adición de base alguna se hidrolizan, aunque muy lentamente. Por lo tanto es la baja velocidad de formación del dihidroxocomplejo lo que permite estudiar la formación completa de las especies monohidroxo.

El comportamiento observado en DMSO como disolvente es diferente y depende mucho de la naturaleza del electrolito de fondo. La adición de base fuerte a [Fe^{III}(e-BHP(C₁₂)₂CT)-DMSO]⁺ en presencia de KNO₃ 0.1 M origina la formación del dihidroxo complejo aniónico, [Fe^{III}(e-BHP(C₁₂)₂CT)-(OH)₂]⁻ según el equilibrio:



Hemos obtenido un valor de la constante de estabilidad global $\beta_2' = 1.58 \times 10^8$ a 25 °C y 0.1 M en KNO₃. No hay evidencia de la especie monohidroxo en la disolución.



Por otro lado, si el electrolito de fondo es nitrato de tetrabutilamonio, la adición de una base fuerte produce la formación del complejo 1:1, que se transforma gradualmente en el complejo 1:2 al adicionar más base.

Posiblemente, el dihidroxo complejo aniónico se estabiliza a través de interacciones electrostáticas con los cationes en la disolución, debido a la ausencia de solvatación en el interior de la cavidad de la porfirina basket-handle. Es decir, que la coordinación del segundo OH^- puede ir acompañada de la introducción de un catión en la cavidad.

Mientras que los iones K^+ se difunden fácilmente, los cationes NR_4^+ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}$) más voluminosos deben ser más lentos dificultando la formación de la especie $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{e-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})-(\text{OH})_2]^-$.

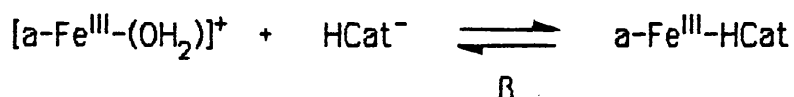
El efecto inhibitor de una concentración alta de OH^- es más difícil de comprender aunque en la bibliografía se encuentra descrito un fenómeno parecido. Así, la hidrólisis de $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS}^{3-}$ para dar el μ -oxodímero $(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS})_2\text{O}^{8-}$ es mucho más lenta a valores de pH alto (50).

La porfirina de hierro(III) de la serie amida tiene un comportamiento diferente. Las disoluciones de $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{a-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})-\text{OH}$ en DMSO no son estables formándose el dihidroxo complejo.

Estos resultados indican que el dihidroxo complejo aniónico $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{a-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})-(\text{OH})_2]^-$ se forma más fácilmente que el $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{e-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})-(\text{OH})_2]^-$, observándose una vez más el efecto estabilizante de los grupos amida sobre los OH^- coordinados.

Los espectros de rse de las especies existentes en disolución muestran que son complejos de $\text{Fe}(\text{III})$ de spin alto, con simetría rómbica alrededor del ión metálico para el dihidroxo complejo, a diferencia de las especies más protonadas que presentan una simetría axial.

En disolución en $\text{DMSO}-\text{H}_2\text{O}$ (80:20) la metaloporfirina $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{a-BHP}(\text{C}_{12})_2\text{CT})$ se coordina con la pirocatequina según el equilibrio:



Hemos obtenido un valor de $\log B = 8.6 \pm 0.1$ a 25°C y KNO_3 0.1 M. El ligando es el anión monohidrógeno pirocatequinato HCat^- que se coordina directamente al $\text{Fe}(\text{III})$ como ligando monodentado a través de un oxígeno fenolato.

La constante de estabilidad de este complejo es del mismo orden de magnitud aproximadamente que la esperada para un ligando fenólico monodentado.

El complejo formado es sensible a la oxidación por el O_2 aunque su reactividad depende mucho de las condiciones experimentales. En atmósfera inerte y en medio ácido ($pH \sim 5$) las disoluciones sólo se descomponen lentamente en presencia de la luz, siendo completamente estables en la oscuridad. A pH más alto (~ 8.5) la descomposición se produce incluso en ausencia de la luz, lo que impide el estudio espectrofotométrico, y en medio básico es ya muy rápida.

Al aire se produce el mismo tipo de modificación del espectro de absorción pero casi instantáneamente por lo que es evidente que las trazas de oxígeno presentes en la atmósfera "inerte" son suficientes para producir la oxidación del ligando.

La mayor facilidad con que se produce la oxidación al aumentar el pH sugiere que la especie activa no es el ligando $Hcat^-$ sino más bien Cat^- que se originará por desprotonación de $Hcat^-$, figura V.1.

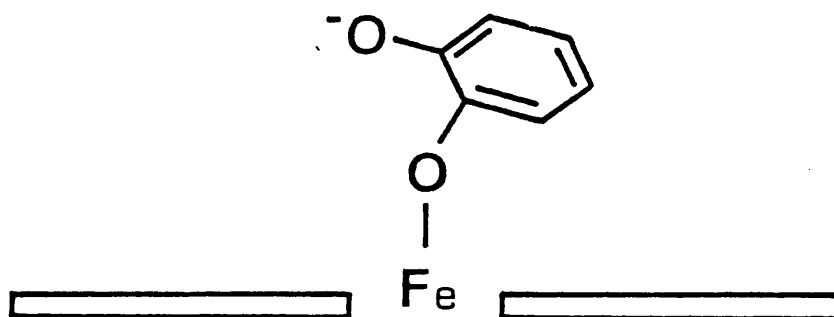
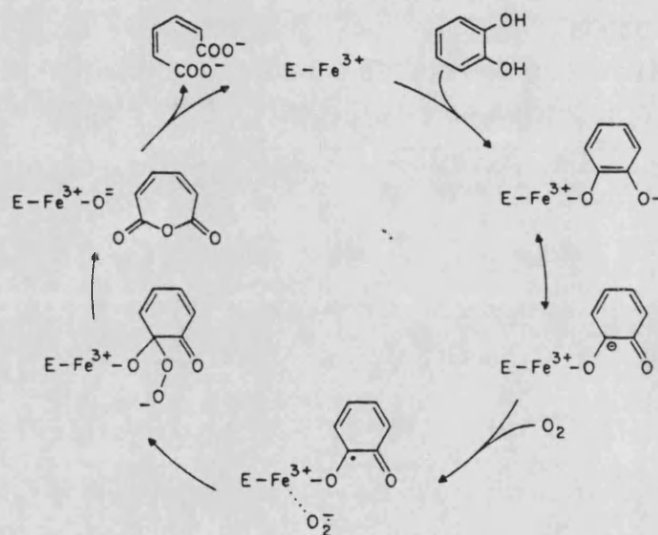


Figura V.1

El comportamiento de este pirocatequinato complejo contrasta extraordinariamente con el de especies tales como $Fecat^+$ o $[Fe(salen)(cat)]^-$ que son totalmente insensibles frente al O_2 . Así, es posible burbujear durante varias horas O_2 sobre una disolución de $Fecat^+$ en DMSO sin que se observe la más mínima alteración de su espectro de absorción, mientras que el complejo $[Fe^{III}(\alpha-BHP(C_{12})_2CT)-Cat]^-$ se oxida instantáneamente. Incluso en atmósfera "inerte" la reacción es muy rápida.

Es evidente pues que la reactividad frente al O_2 del ligando pirocatequinato depende muchísimo de su modo de coordinación. Unido al Fe(III) en forma bidentada es prácticamente inerte, mientras que como ligando monodentado es muy reactivo bastando trazas de oxígeno para que se produzca su oxidación de forma irreversible.

Nuestros resultados pues apoyan el mecanismo de reacción sugerido para el enzima pirocatequina 1,2 dioxigenasa en el que el paso inicial es la coordinación de un anión pirocatequinato en forma monodentada en el complejo enzima-sustrato. Este complejo reacciona rápidamente con el O_2 para dar O_2^- y semiquinona coordinada, originándose en último término ácido cis-mucónico, esquema V.1.



Esquema V.1

Aunque aparentemente en nuestro sistema no se forma este producto de oxidación de la pirocatequina es interesante señalar que la separación cromatográfica de los productos de oxidación del ligando y la metaloporfirina muestra que ésta también se ha alterado de forma irreversible, lo que dada la sensibilidad de las porfirinas de hierro a la oxidación estaría de acuerdo con la generación de especies reactivas del O_2 tal como el anión O_2^- .

Actualmente dirigimos nuestra atención hacia la síntesis y estudio de mejores modelos funcionales de la pirocatequina 1,2-dioxigenasa.

VI. BIBLIOGRAFIA

1. R.D. Jones, D.A. Summerville, F. Basolo; Chem. Rev., 1979,79,139.
2. E. Descalzo; Tesis Doctoral, Universidad de Valencia, 1984.
3. (a) F.R. Longo, M.G. Finarelli, J. B. Kim; J. Heterocycl. Chem., 1969,6,927.
(b) B.P. Neri, G.S. Wilson; Anal. Chem., 1972,44,1002.
4. K.M. Smith (Ed.) "Porphyrins and metalloporphyrins", Elsevier, Amsterdam,1975.
5. A.D. Adler, F.R. Longo, J.D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour y L. Korsakoff; J. Org. Chem., 1967,32,476.
6. E.B. Fleischer, J.M. Palmer, T.S. Srivastava y A. Chatterjee; J. Amer. Chem. Soc., 1971,93,3162.
7. M. Krishnamurthy; Inorg. Chim. Acta., 1977,25,215-8.
8. (a) R.F. Pasternack; Annals New York Academy of Sciences, 1973,206,614-30.
(b) P. Hambright, P.B. Chock; J. Amer. Chem. Soc., 1974,96,3123.
(c) K. Kalyanasundaram y M. Neuman-Spallart; J. Phys. Chem., 1982,86,5163.
9. (a) M. Krishnamurthy, J.R. Sutter y P. Hambright; J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1975,13.
(b) T.K. Chandrashekar, Hans van Willigen y M.H. Ebersole; J. Phys. Chem., 1984,88,4326.
10. E.B. Fleischer y L.E. Webb; J. Phys. Chem., 1963,67,1131.
11. P. Hambright y E.B. Fleischer; Inorg. Chem., 1970,9,1757.
12. E.B. Fleischer y A.L. Stone; J. Amer. Chem. Soc., 1968,90,2735.
13. H. Baker, P. Hambright y L. Wagner; J. Amer. Chem. Soc., 1973,95,5942.
14. B.D. Berezin y col.; Zh. Fiz. Khim., 1980,54,2040-4.
15. W.E. White y R.A. Plane; Bioinorg. Chem., 1974,4,21-35.
16. W.S. Caughey, W.Y. Fujimoto y B.P. Johnson; Biochemistry, 1966,5,3830.
17. J.N. Phillips; Rev. Pure Appl. Chem., 1960,10,35.
18. (a) N. Datta-Gupta, D. Malakar, V.O. Jones y T. Wright; Chem. Lett., 1986,1659.
(b) M. Krishnamurthy; Ind. J. Chem., 1977,15B,964.
19. (a) S. Cheung, F. Dixon, E. Fleischer, D. Jeter y M. Krishnamurthy; Bioinorg. Chem., 1973,2,281.
(b) M. Tabata y M. Tanaka; J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1983,1955.
20. R.R. Das, R.F. Pasternack y R.A. Plane; J. Amer. Chem. Soc., 1970,92,3312.
21. W.A. Lee, M. Grätzel y K. Kalyanasundaram; Chem. Phys. Lett., 1984,107,308.
22. A. Neuberger y J.J. Scott; Proc. R. Soc. London, Ser. A, 1952,213,307.
23. A. Shamim y P. Hambright; Inorg. Chem., 1983,22,694-6.

24. J.A. Clarke, P.J. Dawson, R. Grigg y C.H. Rochester; *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1973,414.
25. A.D. Adler, F.R. Longo, F. Kampas y J. Kim; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1970,32,2443.
26. (a) D. Dolphin (Ed.) "The Porphyrins", Academic Press, 1980,vol: V, p.459, y referencias que aqui se citan.
(b) A.O. Adeyemo y M. Krishnamurthy; *Inter. J. Chem. Kinetics*, 1984,16,1075.
(c) J. Nwaeme y P. Hambright; *Inorg. Chem.*, 1984,23,1990.
(d) G. M. Cole, Jr., D.W. Doll y S.L. Holt; *J. Am. Chem. Soc.*, 1983,105,4477.
(e) N. Datta-Gupta, D. Malakar, S. Datta-Gupta y R. Gibson; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1984,57,2339.
(f) S. Funahashi, Y. Yamaguchi y M. Tanaka; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1984,57,204.
27. P. Hambright; *Coord. Chem. Rev.*, 1971,6,247.
28. D.A. Brisbin y R.J. Balahura; *Can. J. Chem.*, 1966,44,2157-64.
29. P. Hambright; *Inorg. Chem.*, 1977,16,2987-88.
30. M. Tabata y M. Tanaka; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1985,42.
31. A.O. Adeyemo y M. Krishnamurthy; *Inorg. Chim. Acta.*, 1984,83,L41-L43.
32. W. McEwen; *J. Am. Chem. Soc.*, 1936,58,1124.
33. S.E. Hays y P. Hambright; *Inorg. Chem.*, 1984,23,4777-79.
34. A. Shamim y P. Hambright; *Inorg. Chem.*, 1980,19,564.
35. A.B.P. Lever, H.B. Gray (Ed.) "Iron Porphyrins", Addison-Wesley, 1983.
36. D. Mansuy, I. Morgenstern-Badarau, M. Lange y P. Gans; *Inorg. Chem.*, 1982,21,1427-1430.
37. W.R. Scheidt, J.F. Kirner, J.L. Hoard y C.A. Reed; *J. Am. Chem. Soc.*, 1987,109,1963-68.
38. K. Ichimori, H. Ohya-Nishiguchi, N. Hirota, H. Masuda y H. Ogoshi; *Chem. Phys. Lett.*, 1986,124,401-405.
39. W.R. Scheidt, D.K. Geiger, R.G. Hayes y G. Lang; *J. Am. Chem. Soc.*, 1983,105,2625-2632.
40. G. P. Gupta, G. Lang, Y. Ja Lee, W.R. Scheidt, K. Shelly y C.A. Reed; *Inorg. Chem.*, 1987,26,3022-30.
41. (a) S. Mitra; *Proc. Indian Natn. Sci. Acad.*, 1986,52,891.
(b) S. Mitra; *Proc. Indian Acad. Sci.*, 1987,98,53.
42. F.A. Walker, D. Reis, V.L. Balke; *J. Am. Chem. Soc.*, 1984,106,6888-98.
43. E.B. Fleischer y D.A. Fine; *Inorg. Chim. Acta*, 1978,29,267-71.
44. O. Herrmann, S.H. Mehdi y A. Corsini; *Can. J. Chem.*, 1978,56,1084.
45. M. Chikira, H. Kon y K.M. Smith; *J. Chem. Soc., Dalton*, 1980,529.
46. I.A. Cohen; *J. Am. Chem. Soc.*, 1969,91,1980.
47. E.B. Fleischer y T.S. Srivastava; *J. Am. Chem. Soc.*, 1969,91,2403.

48. S. B. Brown, T. C. Dean y P. Jones; *Biochem. J.*, 1970, 117,733.
49. K. S. Munay; *Coord. Chem. Rev.*, 1974, 12, 1.
50. E. Descalzo, H. R. Jiménez, J. M. Moratal y J. Faus; *Inorg. Chim. Acta*, 1985, 108,51, y referencias que aqui se citan.
51. A. A. El-Awady, P.C. Wilkins y R. G. Wilkins; *Inorg. Chem.*, 1985, 24,2053.
52. V.T. Taniguchi, Ph. D. Thesis, Universidad de California, Irvine, 1978. Citado en ref. 51.
53. R.F. Pasternak, H. Lee, P. Maleck y Ch. Spencer; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1977, 19,1865.
54. F.L. Harris y D.L. Toppen, *Inorg. Chem.*, 1978, 17,71.
55. P.A. Forshey y T. Kuwana, *Inorg. Chem.*, 1981, 20,693.
56. M.F. Ziplies, W.A. Lee y T.C. Bruice; *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108,4433.
57. A. R. Battersby, S. A. J. Bartholomew y T. Nitta; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1983, 1291.
58. Y. Harel y R. H. Felton; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1984, 206 y referencias que aqui se citan.
59. D. Lexa, M. Momenteau, J. M. Saveant y F. Xu; *Inorg. Chem.*, 1985, 24, 122-27.
60. M. Momenteau, J. Mispelter, B. Looock, y E. Bisagni;
(a) *Nouv. J. Chim.*, 1979, 3,77.
(b) *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1983, 189.
(c) *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1985, 61.
(d) *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1985, 221.
(e) M. Momenteau, D. Lavalette; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1982, 341.
61. (a) R. J. Cheng, L. Latos-Grazynski y A.L. Balch; *Inorg. Chem.*, 1982, 21,2412.
(b) T.C. Woon, A. Shirazi y T.C. Bruice; *Inorg. Chem.*, 1986, 25,3845.
(c) K. Jayaraj, A. Gold, G.E. Toney, J. H. Helms y W.E. Hatfield; *Inorg. Chem.*, 1986, 25,3516.
62. M.A. Phillippi, N. Baenziger y H.M. Goff; *Inorg. Chem.*, 1981, 20,3904.
63. (a) L. Que, Jr., "Advances in Inorganic Biochemistry", Elsevier, New York, 1983, vol. V, p.167-199, y referencias que aqui se citan.
(b) L. Que, Jr.; *Coord. Chem. Rev.*, 1983, 50,73.
64. S. E. Jones, L. E. Lear, D. T. Sawyer; *Inorg. Chem.*, 1982, 21,3692.
65. F. LLoret, J. Moratal y J. Faus; *An. Quim.*, 1981, 77B,202.
66. K.N. Raymond, S.S. Isied, L.D. Brown, F.R. Franczek y J.H. Nibert; *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, 98,1764.
67. R.H. Heistand, II, A.L. Roe y L. Que, Jr.; *Inorg. Chem.*, 1982, 21,676.
68. F. LLoret, M. Mollar, J. Moratal y J. Faus; *Inorg. Chim. Acta*, 1986, 124,67.
69. (a) L. Pehrsson, F. Ingman, A. Johansson; *Talanta*, 1976, 23,769.
(b) F.J.C. Rossotti, H. Rossotti; *J. Chem. Educ.*, 1965, 42,375.

- (c) W.B. Guenther "Chemical Equilibrium", Plenum Press, 1975.
70. D. Martin y H.G. Hauthal "Dimethyl Sulphoxide", Van Nostrand Reinhold, Berkshire, 1975, p.5.
 71. T.I. Strelkova y G.P. Gurinovich; Biophysics (USSR), 1968, 13, 1164.
 72. Ref. (70) p.163.
 73. H.L. Schläfer y W. Schaffernicht; Angew. Chem., 1960, 72, 625.
 74. D. Dolman y R. Stewart; Can. J. Chem., 1967, 45, 911.
 75. R.A. Cox y R. Stewart; J. Am. Chem. Soc., 1976, 98, 488.
 76. M. Heorgieva, Vellinov y O. Budevsky; Anal. Chim. Acta., 1977, 90, 83.
 77. W. Roberts y M.C. Whiting; J. Chem. Soc., 1965, 1290.
 78. G.H. Barnett, M.F. Hudson y K.M. Smith; Tetrahedron Lett., 1973, 30, 2887.
 79. J.S. Pizey (Ed.) "Synthetic Reagents", John Wiley and Sons, England, 1977, Vol.3, Cap.2.
 80. G. Ehrlich y R. Gerbatsch; Z. Anal. Chem., 1965, 209, 35.
 81. J.G. Bünzli; Inorg. Chim. Acta, 1979, 36, L413.
 82. L.N. Mulay y E.A. Boudreaux (Eds.) "Theory and Application of Molecular Diamagnetism", Wiley-Interscience, New York, 1976.
 83. E.A. Earnshaw "Introduction to Magnetochem", Academic Press, 1968, p.84.
 84. J. Faus, J.M. Moratal y M. Castelló; Transition Met. Chem., 1984, 9, 294.
 85. E. Asmus; Fresenius' Z. Anal. Chem., 1960, 178, 104.
 86. F.J.C. Rossotti y H. Rossotti "The Determination of Stability Constants", McGraw-Hill, New York, 1961, p.274.
 87. F. Lloret, J. Moratal y J. Faus; J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1983, 1743.
 88. M. Bartolini, A. Bianchi, M. Micheloni y P. Paoletti; J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1982, 1345.
 89. I.A. Cohen; J. Am. Chem. Soc., 1969, 91, 1980.
 90. A.A. Schilt, R.C. Taylor, J. Inorg. Nucl. Chem., 1959, 9, 211.
 91. Ref. (4) p. 235.
 92. (a) T. Nowicka-Jankowska; J. Inorg. Nucl. Chem., 1971, 33, 2043.
(b) W.A.E. McBryde; Talanta, 1974, 21, 979.
 93. J. Peisach, W.E. Blumberg, "Probes of Structure and Function of Macromolecules and Membrane", B. Chance, T. Yonetani y A. Midvan (Eds.), Academic Press, New York, 1970, vol. II, p.231.
 94. F. Lloret, J. Moratal y J. Faus; J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1983, 1749.
 95. D.K. Cabbiness y D.W. Margerum; J. Am. Chem. Soc., 1969, 91, 6540.
 96. G. Lang, B. Boso, B.S. Erier y C.A. Reed; J. Chem. Phys., 1986, 84, 2998.
 97. M. Mollar; Tesis Doctoral, Universidad de Valencia, 1988.

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

...

...

...

...

UNIVERSIDAD DE VALENCIA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Reunido el Tribunal que suscribe, en el día de la fecha,
acordó otorgar, por unanimidad, a esta Tesis doctoral de
D. HERMAS RAFAEL JIMENEZ GARCIA
la calificación de APTO "CUM LAUDE"

Valencia, a 23 de SETIEMBRE de 1988

El Secretario,

El Presidente



Miguel Ángel Olema

70. D. Martín y R. G. ... "Chemical Equilibrium", Plenum Press, 1975.
71. ... "Dissociation", Butterworths, London, 1951.
72. ... "Thermodynamics", McGraw-Hill, New York, 1950.
73. R.A. ... "Introduction to Magnetochemistry", Wiley-Interscience, New York, 1976.
74. ... "Magnetochemistry", Wiley-Interscience, New York, 1976.
75. M. Hargreave, ... "Introduction to Magnetochemistry", Academic Press, 1965.
76. ... "Introduction to Magnetochemistry", Academic Press, 1965.
77. ... "Introduction to Magnetochemistry", Academic Press, 1965.
78. ... "Introduction to Magnetochemistry", Academic Press, 1965.
79. ... "Introduction to Magnetochemistry", Academic Press, 1965.
80. ... "Introduction to Magnetochemistry", Academic Press, 1965.
81. ... "Introduction to Magnetochemistry", Academic Press, 1965.
82. ... "Introduction to Magnetochemistry", Academic Press, 1965.
83. E.A. Earnshaw "Introduction to Magnetochemistry", Academic Press, 1965.
84. J. Faus, J.M. Moratal y M. Castelló, Transition Met. Chem., 1984, 9, 294.
85. E. Amis, Fresenius' Z. Anal. Chem., 1966, 176, 104.
86. F.J.C. Rossotti y H. Rossotti, The Determination of Stability Constants, McGraw-Hill, New York, 1961, p. 274.
87. F. Lloret, J. Moratal y J. Faus, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1983, 1743.
88. M. Bartoloni, A. Bianchi, M. Micheloni y P. Paoletti, J. Chem. Soc., Farkin Trans. 2, 1982, 1343.
89. I.A. Cohen, J. Am. Chem. Soc., 1962, 91, 1980.
90. A.A. Schurr, R.C. Taylor, J. Inorg. Nucl. Chem., 1969, 9, 211.
91. Ref. (4) p. 235.
92. (a) T. Nowicka-Jankowska, J. Inorg. Nucl. Chem., 1971, 33, 2043.
 (b) W.A.E. McCarty, Talanta, 1974, 21, 979.
93. J. Pelsach, W.E. Blumberg, "Probes of Structure and Function of Macromolecules and Membranes", B. Chance, T. Yonetani y A. Midvan (Eds.), Academic Press, New York, 1970, vol. II, p. 231.
94. F. Lloret, J. Moratal y J. Faus, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1963, 1749.
95. D.K. Cashion y D.W. Marganum, J. Am. Chem. Soc., 1959, 91, 6540.
96. G. Lang, B. Baso, B.S. Erier y E.A. Reed, J. Chem. Phys., 1986, 84, 2998.
97. M. Mollar, Tesis Doctoral, Universidad de Valencia, 1988.