

Doc-02  
6762  
v.1

ESTUDIO ESTRUCTURAL DE COMPLEJOS DE HIERRO(II)  
EN ALTO SPIN, CON ALGUNAS TIUREAS Y CON LOS  
ANIONES PERCLORATO Y TETRAFLUORBORATO

TESIS  
ENTREGADA A LA  
UNIVERSIDAD DE CHILE  
EN CUMPLIMIENTO PARCIAL DE LOS REQUISITOS  
PARA OPTAR AL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS CON MENCIÓN EN QUÍMICA

FACULTAD DE CIENCIAS  
BÁSICAS Y FARMACÉUTICAS

POR  
JUAN ISMAEL GRANIFO ARRIAGADA  
JUNIO, 1984



PATROCINANTES: Dr. JUAN ALBERTO COSTAMAGNA MARTRA  
Dr. RAMON OSVALDO LATORRE DE LA CRUZ

QL

Facultad de Ciencias  
Básicas y Farmacéuticas  
Universidad de Chile

I N F O R M E D E A P R O B A C I O N  
T E S I S D E D O C T O R A D O

Se informa a la Comisión de Doctorado de la Facultad de Ciencias Básicas y Farmacéuticas que la Tesis de Doctorado presentada por el Candidato

JUAN ISMAEL GRANIFO ARRIAGADA

ha sido aprobada por la Comisión Informante de Tesis como requisito de Tesis para el grado de Doctor en Ciencias con Mención en Química, en el Examen de Defensa de Tesis rendido el día 8 Junio de 1984.

Dr. Juan Costamagna  
Patrocinante de Tesis



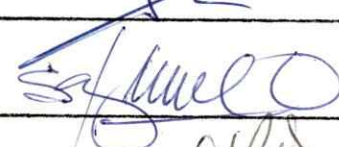
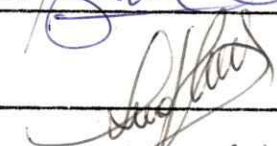
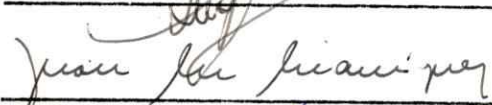

Dr. Ramón Latorre  
Patrocinante de Tesis

Dr. Sergio Bunel  
Comisión Informante de Tesis

Dra. Irma Crivelli  
Comisión Informante de Tesis

Dr. Juan Manriquez  
Comisión Informante de Tesis

Dr. Fernando Zuloaga  
Comisión Informante de Tesis

  
\_\_\_\_\_  
  
\_\_\_\_\_  
  
\_\_\_\_\_  
  
\_\_\_\_\_  
  
\_\_\_\_\_  
  
\_\_\_\_\_



## AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer a los Drs. Juan Costamagna y Ramón Latorre, quienes propusieron el tema de esta Tesis y me brindaron toda su experiencia para mi formación.

Deseo agradecer también a las siguientes personas, que de una u otra manera prestaron su colaboración al desarrollo de esta Tesis:

Dra. María Pieber

Sr. Arturo Garrao

Ing. Fernando Díaz

Ing. Miguel Ortega

Lic. Ernesto Clavijo

Ing. Fernando Contreras

Al Dr. Gabriel Traverso quién, como Presidente de la Comisión de Post-Grado de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile, hizo todo lo que estuvo a su alcance para apoyar el desarrollo de esta Tesis.

Agradezco a la Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica (CONICYT) por el otorgamiento de una Beca de Fomento a la Investigación.

A las siguientes instituciones por el financiamiento de esta investigación:

Dirección de Investigaciones Científicas y tecnológicas de la Universidad Técnica del Estado (Dicyt), Servicio de Desarrollo Científico y Creación Artística y Cooperación Internacional, de la Universidad de Chile.

A las siguientes instituciones donde se realizó este trabajo:

Departamento de Química, Facultad de Ciencia, Universidad Técnica del Estado.

Departamento de Física, Fac. de Cs. Fís. y Mat., Universidad de Chile.

Comisión de Energía Nuclear.

Departamento de Química, Facultad de Ciencias Básicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile.

## INDICE DE MATERIAS

	Pág.
Lista de Tablas	vii
Lista de Figuras	ix
Lista de Abreviaciones	xii
Resumen	xiii
I        Introducción	1
II       Experimental	4
2.1      Mediciones físicas	4
2.2      Preparación de los complejos con tioureas	5
III      Conformaciones de las tioureas coordinadas	10
3.1      Introducción	10
3.2      Resultados y discusión	12
3.2.1    Estudio de la tiourea y su complejo con el hexacarbonilo de cromo	12
3.2.2    Estudio de la tetrametiltiourea y su complejo con el hexacarbonilo de cromo	17
3.2.3    Estudio de la N,N'-di-p-toliltiourea y su complejo con el hexacarbonilo de cromo	18
3.2.4    Estudio de la N,N'-di-t-butiltiourea y sus complejos con los hexacarbonilos de cromo y tungsteno	27
3.3      Conclusiones	37

IV	Caracterización de nuevos complejos de Fe(II) con tioureas y con los aniones perclorato y tetrafluorborato	39
4.1	Introducción	39
4.2	Resultados y discusión	40
4.2.1	Momentos magnéticos y conductividades	40
4.2.2	Espectros IR de los aniones	41
4.2.3	Espectros IR de las tioureas	44
4.2.4	Espectros electrónicos	47
4.2.5	Espectros Mössbauer	52
4.2.5.a	Corrimientos isoméricos	52
4.2.5.b	Desdoblamiento cuadrupolar	61
4.2.5.b.1	Desdoblamientos cuadrupolares en complejos tetraédricos de Fe(II) en alto spin	65
4.2.5.b.2	Desdoblamientos cuadrupolares en complejos octaédricos de Fe(II) en alto spin	71
4.2.5.b.3	Desdoblamiento cuadrupolar en el complejo $\text{Fe}(\text{DMTU})_6(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{DMTU}$	74
4.2.6	Caracterización del complejo $\text{Fe}(\text{DMTU})_5(\text{BF}_4)_2$	77
V	Estructura del complejo $\text{Fe}(\text{N,N}'\text{-dimetiltiourea})_5(\text{BF}_4)_2$	78
5.1	Introducción	78

5.2	Resultados y discusión de los espectros Mössbauer	78
5.3	Resultados y discusión de los espectros electrónicos	84
VI	Propiedades dinámicas de los complejos de Fe(II) con N,N'-di-n-propiltio-urea	86
6.1	Introducción	86
6.2	Resultados	86
6.2.1	Naturaleza del ensanchamiento de las líneas Mössbauer en el complejo $\text{Fe}(\text{DnPTU})_6(\text{BF}_4)_2$	89
6.3	Discusión	96
VII	Conclusiones finales	98
	Bibliografía	109
	Apéndice A	116
	Apéndice B	119
	Apéndice C	124
	Apéndice D	134

LISTA DE TABLAS

	Pág.	
I	Análisis elementales y momentos magnéticos de los complejos de Fe(II) con tioureas	9
II	Desplazamientos Químicos de TU, Cr(CO) <sub>5</sub> TU, DptTU y Cr(CO) <sub>5</sub> DptTU a temperatura variable	13
III	Desplazamientos Químicos de DtBTU, Cr(CO) <sub>5</sub> DtBTU y W(CO) <sub>5</sub> DtBTU, en CDCl <sub>3</sub> , a temperatura variable	28
IV	Valores de $\Delta G_{\ddagger}^{\ddagger}$ , alrededor de la temperatura de coalescencia de los grupos t-butilo, para el intercambio entre dos sitios para los complejos Cr(CO) <sub>5</sub> DtBTU y W(CO) <sub>5</sub> DtBTU en CDCl <sub>3</sub>	36
V	Bandas IR más significativas de la TU, NMTU, DMTU y sus complejos con Fe(II)	42
VI	Bandas IR características de los complejos de Fe(II) con DETU	43
VII	Espectros electrónicos de los complejos de Fe(II) con tioureas (estado sólido en mull de Nujol)	48
VIII	Espectros electrónicos de complejos tetraédricos de Fe(II) con tioureas y halógenos	51
IX	Espectros Mössbauer de los complejos de Fe(II) con tioureas a diversas temperaturas	54
X	Contribuciones al gradiente de campo eléctrico por un electrón en un orbital d	64



XI	Valores de campo cristalino de los complejos tetraédricos, estimados de los datos Mössbauer	70
XII	Espectros Mössbauer del complejo $\text{Fe}(\text{DnPTU})_6(\text{BF}_4)_2$ a diversas temperaturas	88
XIII	Parámetros de difusión en el complejo $\text{Fe}(\text{DnPTU})_6(\text{BF}_4)_2$	93
XIV	Parámetros de posición atómicos finales	129
XV	Distancias de enlace	130
XVI	Ángulos de enlace	131
XVII	Parámetros de anisotropía termal	132
XVIII	Planos de cuadrados mínimos	133

## LISTA DE FIGURAS

		Pág.
I	Espectros NMR de los protones NH de la TU, en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	14
II	Espectros NMR de los protones NH del complejo $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{TU}$ , en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , en las cercanías de la temperatura de coalescencia	15
III	Espectros NMR de los protones NH de la DptTU, en $\text{CDCl}_3$ , en las cercanías de la temperatura de coalescencia	19
IV	Espectros NMR de los protones aromáticos y metílicos de la DptTU en $\text{CDCl}_3$	20
V	Espectros NMR de los protones NH y aromáticos del complejo $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{DptTU}$ , en $\text{CDCl}_3$ , en las cercanías de la coalescencia del grupo NH	21
VI	Espectros NMR de los grupos metílicos del complejo $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{DptTU}$ , en $\text{CDCl}_3$	22
VII	Conformaciones posibles para la DptTU	23
VIII	Variación del corrimiento químico con la temperatura en la región del grupo NH para la DptTU y el complejo $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{DptTU}$	24
IX	Espectros NMR de los protones NH y t-butilos de la DtBTU, en $\text{CDCl}_3$ , en las cercanías de las temperaturas de coalescencia	29

X	Variación de los corrimientos químicos con la temperatura en la región del grupo NH para : DtBTU, $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{DtBTU}$ y $\text{W}(\text{CO})_5\text{DtBTU}$	31
XI	Espectros NMR del complejo $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{DtBTU}$ , alrededor de la temperatura de coalescencia de los grupos t-butilo	34
XII	Espectros NMR del complejo $\text{W}(\text{CO})_5\text{DtBTU}$ , alrededor de la temperatura de coalescencia de los grupos t-butilo	35
XIII	Formas canónicas de las tioureas	44
XIV	Espectros IR (en KBr) en la región del estiramiento NH, de los complejos con DMTU y tetrafluorborato	46
XV	Espectros electrónicos, en mull de Nujol, de a) $\text{Fe}(\text{DMTU})_4(\text{BF}_4)_2$ , b) $\text{Fe}(\text{DMTU})_5(\text{BF}_4)_2$ , c) $\text{Fe}(\text{DMTU})_6(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{DMTU}$ y d) DMTU	49
XVI	Espectros Mössbauer del complejo $\text{Fe}(\text{NETU})_6(\text{ClO}_4)_2$ , a dos temperaturas	53
XVII	Diferencia de energía entre la fuente y el absorbente debido al corrimiento isomérico	57
XVIII	Diagrama de niveles de energía nuclear para el desdoblamiento cuadrupolar de $^{57}\text{Fe}$ , con $\eta = 0$	63
XIX	Desdoblamiento de los orbitales 3d monoelec- trónicos, por un campo cristalino tetraédri- co y con distorsión tetragonal	67

XX	Interacciones por puente de hidrógeno entre las moléculas de DMTU axiales y los iones $\text{BF}_4^-$	76
XXI	Posición de los ligantes en coordenadas polares para una pirámide de base cuadrada distorsionada	80
XXII	Diagrama de los niveles de energía para los orbitales 3d, relativo al sistema esféricamente perturbado, en un campo cristalino SP, en función del ángulo apical ( $\theta_i$ )	83
XXIII	Espectros Mössbauer del complejo $\text{Fe}(\text{DnPTU})_6(\text{BF}_4)_2$	87
XXIV	Dependencia del $\ln D$ con respecto a la temperatura en el complejo $\text{Fe}(\text{DnPTU})_6(\text{BF}_4)_2$	95
XXV	Dibujo en perspectiva, generado por el computador, de la especie $\text{Fe}(\text{DMTU})_6^{2+}$ , excluyendo los átomos de hidrógeno	128

## LISTA DE ABREVIACIONES

BP	Bipirámide trigonal
DCHTU	N,N'-diciclohexiltiourea
DETU	N,N'-dietiltiourea
DMTU	N,N'-dimetiltiourea
DnPTU	N,N'-di-n-propiltiourea
DptTU	N,N'-di-p-toliltiourea
DtBTU	N,N'-di-t-butiltiourea
GCE	Gradiente de campo eléctrico
IR	Espectroscopía infrarroja
IS	Corrimiento isomérico
NETU	N-etiltiourea
NMR	Espectroscopía de resonancia magnética de protones
NMTU	N-metiltiourea
QS	Desdoblamiento cuadrupolar
SP	Pirámide de base cuadrada
THF	Tetrahidrofurano
TMTU	Tetrametiltiourea
TMS	Tetrametilsilano
TU	Tiourea

## RESUMEN

Se ha efectuado un estudio de nuevos complejos de Fe(II) con tioureas y con los aniones tetrafluorborato y perclorato, utilizando fundamentalmente la espectroscopía Mössbauer, complementada por la NMR de protones, IR, electrónica y difracción de rayos X.

Se estableció en primer lugar, mediante un estudio NMR a temperatura variable, que las tioureas toman una sola conformación en estos complejos.

Los complejos nuevos que se sintetizaron responden a las siguientes fórmulas (ver en la página xii las abreviaciones) :



$\text{FeL}_6(\text{ClO}_4)_2$  (L = NETU y DnPTU); cuando el ligante es la DMTU resultan los complejos  $\text{Fe}(\text{DMTU})_n(\text{BF}_4)_2$  (n = 4, 5 o 7).  $\text{Fe}(\text{DMTU})_n(\text{ClO}_4)_2$  (n = 4 o 6) y cuando se utilizó la DETU se encontraron los complejos  $\text{Fe}(\text{DETU})_n \text{X}_2$  (n = 4 o 6; X =  $\text{BF}_4^-$  o  $\text{ClO}_4^-$ ). En todos los complejos se encuentra al Fe(II) en alto spin y las tioureas se coordinan a través del átomo de azufre.

Los complejos  $\text{FeL}_4\text{X}_2$  y  $\text{FeL}_6\text{X}_2$  (X =  $\text{BF}_4^-$  o  $\text{ClO}_4^-$ ) son tetraédricos y octaédricos respectivamente. Los tetraédricos sufren una distorsión tetragonal dando un término espacial no degenerado en el estado fundamental ; el

desdoblamiento de los orbitales "e" por efecto de la distorsión es alrededor de  $800 \text{ cm}^{-1}$ . Para los complejos octaédricos también se encuentra que existen distorsiones que dan lugar a un término no degenerado en el nivel de más baja energía.

El complejo con siete moléculas de DMTU en la fórmula empírica se puede escribir como  $\text{Fe}(\text{DMTU})_6(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{DMTU}$ . Los estudios de difracción de rayos X indican que el entorno octaédrico del Fe(II) está distorsionado tetragonalmente debido a una compresión axial, con  ${}^5\text{B}_{2g}$  como el estado fundamental. Las moléculas de DMTU, coordinadas a través del azufre, adquieren la conformación cis-trans y son planares. Los grupos  $\text{BF}_4^-$  están distorsionados respecto a la simetría tetraédrica, por efecto de sus interacciones por puentes de hidrógeno con los grupos N-H de la tiourea.

Se encontró también un complejo pentacoordinado,  $\text{Fe}(\text{DMTU})_5(\text{BF}_4)_2$ , proponiéndose para él, una estructura de una pirámide de base cuadrada distorsionada, con un término  ${}^5\text{B}_2$  en el estado fundamental.

Los complejos  $\text{Fe}(\text{DnPTU})_6\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{BF}_4^-$  o  $\text{ClO}_4^-$ ) no presentan absorción Mössbauer a temperatura ambiente. Este hecho es explicado si se sugiere que el hierro se está desplazando rápidamente entre posiciones equivalentes en el entorno octaédrico. Además, este efecto es dependiente del anión y esto es atribuido a la diferencia en las interacciones por puente de hidrógeno de éstos con la tiourea.

## I INTRODUCCION

Complejos de Fe(II) con tioureas sustituidas como ligantes son conocidos y han sido investigados fundamentalmente mediante susceptibilidad magnética, espectroscopías IR, electrónica y Mössbauer.<sup>1-14</sup> Los complejos obtenidos tienen Fe(II) en alto spin, con las tioureas coordinadas a través del átomo de azufre y el entorno del hierro es tetraédrico u octaédrico.

El efecto Mössbauer permite fácilmente detectar pequeñas distorsiones en la simetría de los complejos, lo cual muchas veces es difícil observar por los métodos usuales, como son la espectroscopía electrónica y los rayos X.

La espectroscopía Mössbauer ha sido utilizada en complejos con tioureas para diferenciar los números de coordinación,<sup>3,6</sup> determinar la ordenación de la configuración orbital del estado fundamental,<sup>1-3,5,6,8</sup> estimar el grado de distorsión del campo cristalino de las simetrías tetraédricas y octaédricas<sup>2,3,6</sup> y en un caso estudiar la cinética de transformación entre estados fundamentales.<sup>4,7,8</sup>

De los estudios Mössbauer, únicamente en el caso en que el anión utilizado es el perclorato, ha sido posible observar efectos con la temperatura.<sup>1,4,5,7,8</sup> Por ejemplo, se ha informado que en el complejo



$\text{Fe}(\text{N,N}'\text{-di-ciclohexiltiourea})_6(\text{ClO}_4)_2$ , ocurre la transición entre los estados fundamentales  ${}^5\text{A}_1 \rightleftharpoons {}^5\text{E}$ , al cambiar la temperatura.<sup>1,4,7,8</sup> Se ha dado como justificación a que ocurra esta transformación, al cambio en la interacción por puente de hidrógeno NH---O, entre la tiourea y el anión perclorato. Con otras tioureas, es posible observar, en algunos casos, algo similar a lo anterior<sup>5,8</sup> y no se encuentra alguna correlación clara para la naturaleza del efecto del sustituyente al comparar estos complejos.<sup>8</sup>

La síntesis y caracterización de nuevos complejos formados entre tioureas sustituidas con Fe(II) y el estudio del tipo y naturaleza de las distorsiones, en el entorno del centro metálico, al variar los sustituyentes en la tiourea y/o el anión, es el objetivo de esta Tesis. Como se ha indicado anteriormente, en el caso de algunos complejos de Fe(II) con tioureas y perclorato,<sup>1,8</sup> se producen cambios en su simetría al variar la temperatura, que son atribuidos a modificaciones en las interacciones por puentes de hidrógeno del anión perclorato. Si ahora se utiliza un anión relacionado en simetría y carga como el  $\text{BF}_4^-$ , no se puede anticipar si se va a observar o no el mismo tipo de distorsión anterior, ya que no existen correlaciones o modelos que den cuenta de ello, como tampoco se tienen para el cambio de sustituyente en la tiourea. Así, aquí se intentará comparar entre los resultados (fundamentalmente de espectroscopía Mössbauer) que se obtienen al usar, ya sea,

el anión  $\text{ClO}_4^-$  ó el  $\text{BF}_4^-$  en complejos ferrosos con tioureas, de igual manera cuando se modifica solo el ligante.

El introducir sustituyentes en la tiourea trae como consecuencia la posibilidad de diversas formas isoméricas. Si se desean estudiar efectos del ligante en el entorno de un centro metálico, es necesario ser lo más preciso posible respecto a las características del ligante. Teniendo esto presente, es que se establecen, como una cuestión previa en esta Tesis, las conformaciones de estos ligantes al estar coordinados.

## II EXPERIMENTAL

### 2.1 MEDICIONES FISICAS

Los espectros IR se obtuvieron en los espectrofotómetros Perkin-Elmer 735 B y 621 (con accesorio para baja temperatura). En el estado sólido los espectros se efectuaron en pastillas de KBr o como mull de Nujol, para los espectros en solución se usaron ventanas de NaCl.

Los espectros electrónicos se efectuaron en un espectrofotómetro Carl-Zeiss, modelo DMR 22, en forma de mull de Nujol sobre papel filtro para el estado sólido y con cubetas de cuarzo de 1 cm de espesor, para los espectros en solución.

Los espectros  $^1\text{H}$  NMR se medieron en un espectrómetro Varian Associates de 100 MHz, modelo HA-100, con accesorios de temperatura variable, con tetrametilsilano (TMS) como referencia interna.

Los espectros Mössbauer se efectuaron en muestras policristalinas utilizando un espectrómetro convencional de aceleración constante, con una fuente de  $^{57}\text{Co}$  en Pd de 10 mCi y para el control de temperatura se utilizaron los métodos descritos en bibliografía.<sup>8</sup> Los valores de los corrimientos isoméricos (IS) son relativos al espectro del nitroprusiato sódico. Los datos fueron ajustados con un programa iterativo

de cuadrados mínimos confeccionados por nosotros.

Las mediciones de susceptibilidad magnética se efectuaron a temperatura ambiente mediante el método Faraday con un sistema Cahn 7600, utilizando una electrobalanza Cahn RTL. Para calibrar se utilizó  $\text{Ni(en)}_3\text{S}_2\text{O}_3$  y se efectuaron las correcciones de diamagnetismo aplicando las constantes de Pascal. Todos los momentos magnéticos fueron calculados usando la ecuación :

$$\mu_{\text{ef}} = 2,84(\chi_{\text{M}}^{\text{corr}} \cdot T)^{1/2} \quad (1)$$

Las mediciones de conductividad fueron efectuadas bajo nitrógeno seco en nitrometano a 20 °C, en concentraciones de ca.  $10^{-3}$  M. El conductímetro fue marca Tacusel modelo CD-7.

## 2.2 PREPARACION DE LOS COMPLEJOS CON TIOUREAS

Las tioureas con las cuales fue posible aislar nuevos complejos de Fe(II) fueron la tiourea (TU), N-metil-tiourea (NMTU), N,N'-dimetiltiourea (DMTU), N-etiltiourea (NETU), N,N'-dietiltiourea (DETU), N,N'-di-n-propiltiourea (DnPTU) y N,N'-díciclohexiltiourea (DCHTU).

$\text{Fe(TU)}_6(\text{BF}_4)_2$  y  $\text{Fe(NMTU)}_6(\text{BF}_4)_2$ : Las operaciones de síntesis de estos complejos son análogas entre sí y se

efectuaron bajo nitrógeno libre de oxígeno. La siguiente preparación es típica para estos complejos.

Se disolvieron 4 milimoles de  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  <sup>(15)</sup> (1,3502 g) en 55 ml de butanol, luego se agregaron 21,6 milimoles de TU (1,6445 g). Se agitó y calentó a ebullición la mezcla hasta total disolución. Se sacó del calefactor y se agregaron inmediatamente 30 ml de butanol. Se puso la solución en el refrigerador durante una noche, se observó entonces un abundante precipitado. Se lavó el precipitado con cloroformo y se secó al vacío. Los sólidos resultantes fueron de color blanco levemente celeste.

$\text{FeL}_4\text{X}_2$  (L = DMTU o DETU),  $\text{FeL}_6\text{X}_2$  (L = NETU, DETU o DnNETU; X =  $\text{ClO}_4^-$  o  $\text{BF}_4^-$ ),  $\text{Fe}(\text{DMTU})_6(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{DCHTU})_6(\text{BF}_4)_2$  y  $\text{Fe}(\text{DMTU})_6(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{DMTU}$ : El siguiente método general de preparación fue utilizado en la obtención de estos complejos. La cantidad estequiométrica de ligante para la formación del complejo deseado, fue agregada a una solución de tetrafluoroborato o perclorato ferroso en butanol, en un volumen determinado por la mayor o menor solubilidad del ligante en el solvente. Se agitó y calentó la mezcla hasta total disolución y luego se dejó reposar la solución resultante en el refrigerador. Los cristales que precipitaron fueron filtrados, lavados con butanol y secados al vacío.

Los complejos con cuatro tioureas en la fórmula empírica son de color rosa, los con seis tioureas son de color blanco y los cristales del complejo .

$\text{Fe}(\text{DMTU})_6(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{DMTU}$  fueron de color blanco levemente gris.

$\text{Fe}(\text{DMTU})_5(\text{BF}_4)_2$ : Se disolvieron 2 milimoles (0,675 g) de  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en 2 ml de butanol y se mezclaron con 10 milimoles (1,042 g) de DMTU previamente disueltos en 3 ml de butanol. Se mantuvo en agitación la solución por 3 minutos. Se puso luego a reposar en el refrigerador y se agitó muy brevemente cada 10 minutos. Al transcurrir aproximadamente una hora se observa la aparición de un precipitado abundante. Se lavó el precipitado con pequeñas porciones de butanol y se secó al vacío. Los cristales resultantes son de color verde pálido-celeste y tienen forma de agujas muy pequeñas.

Los resultados de los análisis elementales de todos los complejos con  $\text{ClO}_4^-$  y  $\text{BF}_4^-$  junto con sus momentos magnéticos a temperatura ambiente, se presentan en la tabla I.

Los complejos  $\text{Fe}(\text{tiourea})_2\text{X}_2$  (X = Cl o Br),  $\text{FeL}_2\text{Cl}_2$  (L = N-metiltiourea; N,N'-dimetiltiourea o N,N'-di-etiltiourea) y  $\text{Co}(\text{tiourea})_2\text{Cl}_2$  fueron preparados adaptando métodos previamente informados,<sup>3,6,16,17</sup> los análisis elementales fueron consistentes con las fórmulas propuestas.

Un método de síntesis de los complejos de fórmula  $M(CO)_5L$  ( $M = Cr$  o  $W$ ;  $L =$  tiourea, tetrametiltiourea,  $N,N'$ -di-*p*-toliltiourea o  $N,N'$ -di-*t*-butiltiourea), lo hemos descrito en otras publicaciones.<sup>18,19</sup> Los resultados de los análisis elementales son consistentes con las fórmulas propuestas.

TABLA I

Análisis elementales y momentos magnéticos de los complejos de Fe(II) con tioureas

Complejo	C		H		N		Fe		$\mu_{\text{ef.}}$ (M.B.)
	Teór.	Exp.	Teór.	Exp.	Teór.	Exp.	Teór.	Exp.	
1 Fe(TU) <sub>6</sub> (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	10,50	10,37	3,53	3,72	24,49	24,35	8,14	8,17	5,2
2 Fe(NMTU) <sub>6</sub> (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	18,71	18,81	4,71	4,66	21,82	21,52	7,25	7,08	5,2
3 Fe(NETU) <sub>6</sub> (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	25,30	25,48	5,66	5,68	19,67	19,84	6,54	6,54	5,1
4 Fe(NETU) <sub>6</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	24,57	24,64	5,50	5,70	19,11	19,37	6,35	6,51	5,1
5 Fe(DMTU) <sub>4</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	21,47	22,12	4,80	5,05	16,69	17,07	8,32	8,16	5,1
6 Fe(DMTU) <sub>4</sub> (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	22,31	22,23	4,99	4,77	17,34	17,58	8,64	8,57	5,1
7 Fe(DETU) <sub>4</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	30,65	29,92	6,17	6,12	14,30	14,19	7,13	7,11	5,0
8 Fe(DETU) <sub>4</sub> (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	31,68	31,33	6,38	6,42	14,78	15,18	7,36	7,35	5,1
9 Fe(DMTU) <sub>5</sub> (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	24,01	23,79	5,37	5,27	18,67	19,08	7,44	7,28	5,1
10 Fe(DMTU) <sub>6</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	24,58	24,40	5,46	5,50	19,12	19,30	6,35	6,23	5,3
11 Fe(DETU) <sub>6</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	34,37	34,12	6,92	6,83	16,04	16,24	5,33	5,27	5,1
12 Fe(DETU) <sub>6</sub> (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	35,23	35,38	7,10	7,15	16,43	16,28	5,46	5,48	5,1
13 Fe(DMTU) <sub>7</sub> (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	26,31	26,41	5,89	5,85	20,46	21,02	5,83	5,80	5,2
14 Fe(DnPTU) <sub>6</sub> (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	42,35	42,81	8,12	7,96	14,11	14,31	4,69	4,56	5,0
15 Fe(DnPTU) <sub>6</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	41,47	41,60	7,89	7,81	13,82	13,97	4,59	4,50	5,1
16 Fe(DCHTU) <sub>6</sub> (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	56,03	55,86	8,68	8,34	10,05	9,85	3,34	3,18	5,0



### III CONFORMACIONES DE LAS TIOUREAS COORDINADAS

#### 3.1 INTRODUCCION

La rotación impedida alrededor del enlace (S=C)-N de las tioureas en solución,<sup>14,20-43</sup> ha sido estudiada por diversos autores, utilizando las espectroscopías IR y NMR. La mayor parte de la atención se ha centrado en los ligantes libres y ha estado orientada a caracterizar los isómeros rotacionales que están en equilibrio.<sup>21-28,30,32,34-42</sup>

Para el estudio de tioureas en complejos, se han utilizado como metales el Co(II), Ni(II) y Zn(II),<sup>29-35</sup> en estos casos, conjuntamente con los procesos de rotación impedida existen los de intercambio entre los ligantes libres y coordinados, intercambio entre los ligantes y el solvente,<sup>32</sup> equilibrios geométricos<sup>33</sup> y equilibrios entre especies paramagnéticas y diamagnéticas.<sup>33</sup>

Estos antecedentes muestran que en los sistemas de complejos con tioureas que han sido estudiados previamente, no se ha logrado establecer los criterios que den cuenta de las características conformacionales de estos ligantes al coordinarse, debido a la variedad de efectos que se están sobreponiendo y a los pocos sistemas estudiados.

Nosotros queremos determinar si existe algún

nexo entre las conformaciones en solución y en el estado sólido en complejos con tioureas, que nos permita definir sus estructuras (ver capítulo IV). Con este objetivo y a través del método NMR de protones, aquí intentaremos establecer los posibles rotámeros presentes en estos complejos. Entonces, esta información se someterá a un análisis comparativo con la que está disponible de estudios cristalográficos.

Los complejos que hemos escogido para encarar el problema de las conformaciones mediante la técnica NMR, son los de fórmula  $M(CO)_5L$  ( $M = Cr$  o  $W$ ). En estos, entre otras características favorables para este estudio, es posible excluir la interacción entre tioureas (L) y además tienen una solubilidad apropiada. Las tioureas que se han seleccionado son representativas en el sentido de mostrar el efecto del aumento de tamaño y complejidad de los sustituyentes. Así, cuando  $M = Cr$ ;  $L = TU$  (tiourea), TMTU (tetrametiltiourea), DptTU (N,N'-di-p-toliltiourea) o DtBTU (N,N'-di-t-butiltiourea) y cuando  $M = W$ ;  $L = DtBTU$ . El análisis de los espectros IR y electrónicos de estos complejos diamagnéticos, demuestran que son octaédricos y con la tiourea coordinada por el azufre.<sup>23,44-51</sup>

## 3.2 RESULTADOS Y DISCUSION

### 3.2.1 ESTUDIO DE LA TIOUREA Y SU COMPLEJO CON EL HEXACARBONIL DE CROMO

En la tabla II y figuras I y II se muestran los desplazamientos químicos de los protones NH de la TU y del complejo  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{TU}$ .

Es posible concluir de estos resultados que los protones NH en la TU son magnéticamente equivalentes sobre  $-20^\circ\text{C}$ , mientras que a temperaturas más bajas se producen dos señales de igual área relativa. Se han reportado resultados análogos previamente.<sup>32,34</sup>

Un comportamiento similar se observó en el caso de los protones NH en el complejo metálico, aunque la temperatura de coalescencia se produjo a temperaturas más altas ( $12^\circ\text{C}$ ).

La no equivalencia magnética de los protones NH a bajas temperaturas puede atribuirse a la restricción de la rotación alrededor del enlace C-N, lo que produciría dos diferentes arreglos geométricos de los protones. Si se considera que la estructura de la tiourea es planar, la única estructura isomérica que es consistente con los resultados, es una en la cual los protones están distribuidos en una configuración cis-trans con respecto al átomo de azufre.

TABLA II

Desplazamientos Químicos (en Hz) de TU, Cr(CO)<sub>5</sub>TU, DpTU y Cr(CO)<sub>5</sub>DpTU a temperatura variable.

T(°C)	TU(a)		Cr(CO) <sub>5</sub> TU(b)		DpTU(c)			Cr(CO) <sub>5</sub> DpTU(d)		
	-NH	-CH <sub>3</sub>	-NH	-CH <sub>3</sub>	-NH	Arom.Prot.	-CH <sub>3</sub>	-NH	Arom.Prot.	-CH <sub>3</sub>
60			763,0	234,5	721,5		234,5	775,0	720,5	236,0
50			767,5	235,0	721,5		235,0	775,0	721,5	237,0
40	660,0		770,5	234,5	722,0		234,5	775,0	722,0	236,0
30	665,0	735,0	775,0	235,0	722,5		235,0	777,0	722,0	237,0
20	672,0	739,0	779,0	235,5	723,0		235,5	777,0	723,5	237,5
15	676,0	743,0	782,0	235,0	722,5		235,0	777,0	723,5	238,0
10	680,0	745,0	786,0	234,5	722,5		234,5	776,0	723,0	238,5
0	686,0	746,5	793,0	235,5	722,5		235,5	777,0	724,0	239,0
-10	692,0	736,0	804,0	236,0	723,0		236,0	785,0	773,0	239,0
-15	695,5	778,0	804,0	236,5	723,5		236,5	794,0	765,5	240,0
-20	700	780,0	Coales.	236,5	723,5		236,5	800,0	761,0	240,0
-30	709,0	782,0	856,0	237,0	723,5		236,5	805,0	754,0	241,0
-40	717,0	745,0	926,0	237,5	725,0		237,5	806,0	751,5	241,0
-50	727,0	750,0	927,0	237,5	725,0		237,0	806,0	751,5	241,0
-60	733,0	755,5	965,5	238,0	726,0		238,0	806,5	753,0	244,0
-65	736,5	758,5	978,5	238,5	726,5		238,5	806,5	753,0	244,0
-70	740,0	762,0	800,0	238,5	726,5		238,5			
-80	745,0	764,0	802,0	239,0	726,5		239,0			
-80	745,0	770,0	806,0	239,0	727,0		239,0			

(a) En (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, 20 mg/ml, temperatura de coalescencia: -28 ± 2 °C. (b) En (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, 25 mg/ml, temperatura de coalescencia: 12 ± 2 °C. (c) En CDCl<sub>3</sub>, 15mg/ml, temperatura de coalescencia: -15 ± 5 °C.

(-NH). (d) En CDCl<sub>3</sub>, 25 mg/ml, temperaturas de coalescencias: -8 ± 2 °C (-NH), -45 ± 2 °C (-CH<sub>3</sub>).

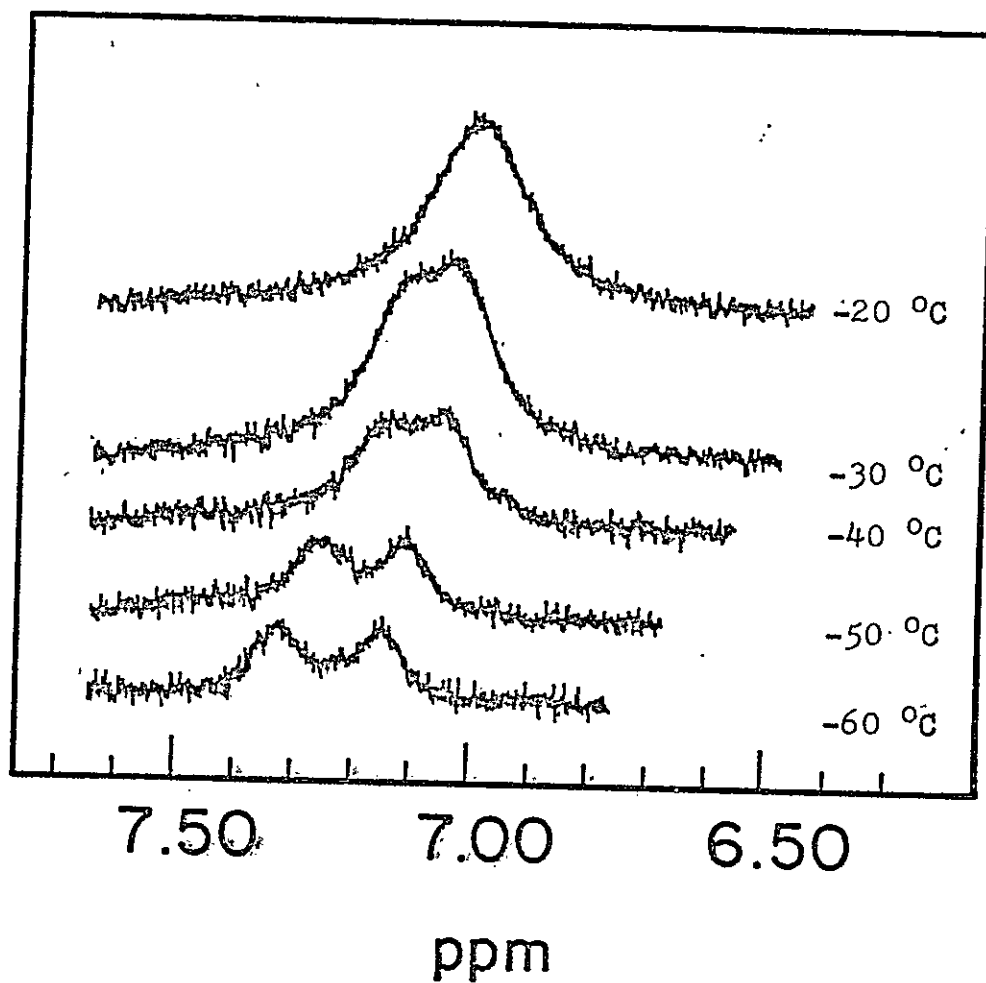


Figura I . Espectros NMR de los protones NH de la TU, en  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ .

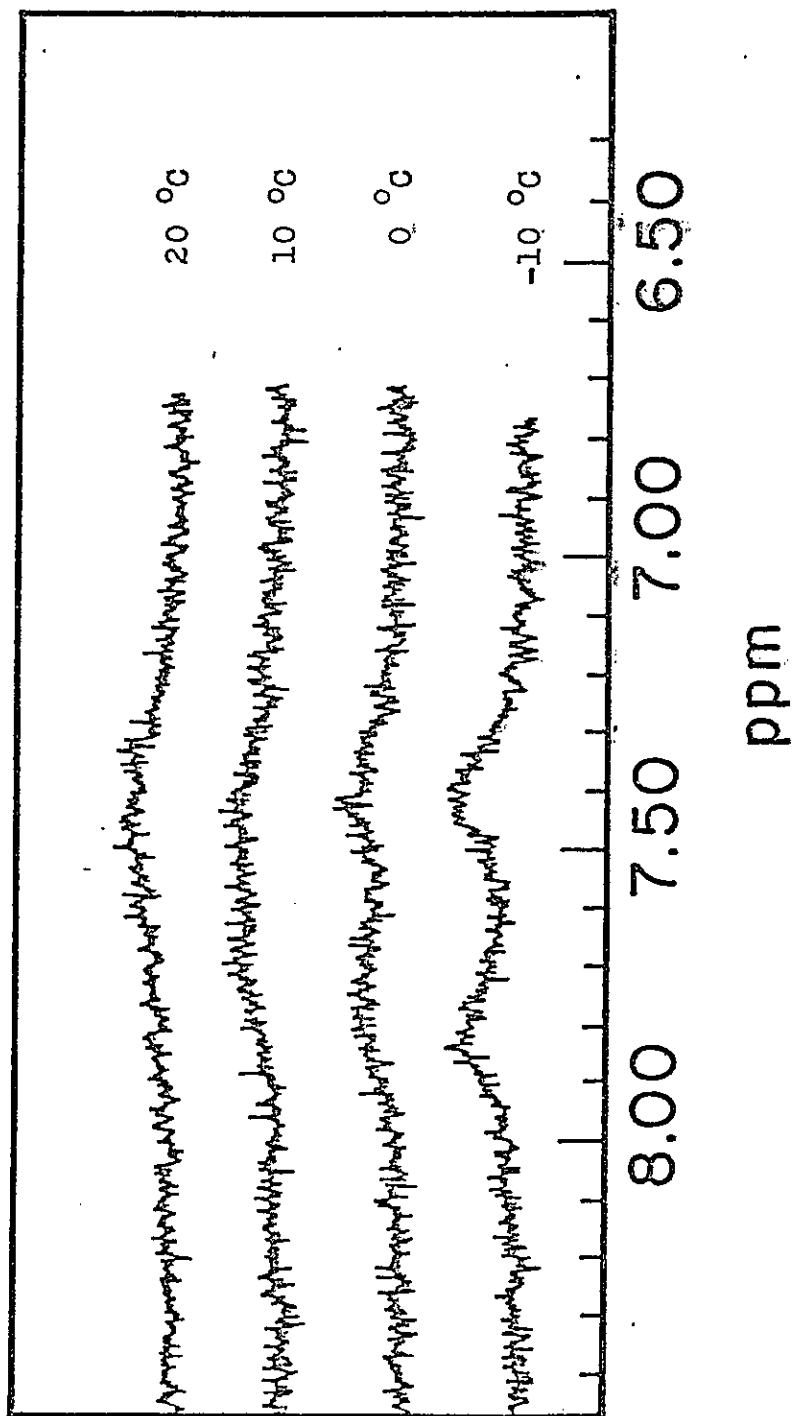


Figura II. Espectros NMR de los protones NH del complejo  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{TU}$ , en  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , en las cercanías de la temperatura de coalescencia.

Debido a que no se alcanza el límite de "no intercambio" de las señales NH en los espectros NMR de la TU y del complejo metálico, no es posible determinar los anchos de banda en ausencia de intercambio, los cuales son necesarios para efectuar la simulación de los espectros NMR<sup>52</sup> y así calcular las energías libres de activación para la rotación impedida ( $\Delta G_T^\ddagger$ ). Sin embargo, se puede obtener un valor aproximado de  $\Delta G_T^\ddagger$  para la rotación impedida a la temperatura de coalescencia de los protones NH, utilizando la relación obtenida por Gutowsky y Holm:<sup>53</sup>

$$k_1 = \frac{\pi \delta\nu}{\sqrt{2}} \quad (2)$$

en que  $k_1$  es la constante de velocidad y  $\delta\nu$  es la separación entre las señales en la región de intercambio lento. Esta relación se utiliza en combinación con la ecuación de Eyring.<sup>54</sup>

$$k_1 = \frac{k T}{h} \exp \frac{-\Delta G^\ddagger}{RT} \quad (3)$$

donde el coeficiente de transmisión es igual a la unidad y

las demás constantes tienen los valores conocidos. Utilizando esta ecuación se encuentra que la energía libre de activación para la TU es  $\Delta G_{245}^{\ddagger} = 12,4 \pm 0,2$  kcal/mol y para el complejo  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{TU}$  es  $\Delta G_{285}^{\ddagger} = 14,1 \pm 0,2$  kcal/mol.

Valores de  $\Delta G_{\text{T}}^{\ddagger}$  para la rotación impedida en la TU y sus complejos no han sido informados aún. Eaton y Zaw<sup>34</sup> han determinado para la TU los valores de las energías de activación ( $E_a$ ) para la rotación impedida mediante NMR. Sin embargo, los valores obtenidos han sido cuestionados allí mismo en cuanto a su significación debido a que las  $E_a$  se ven afectadas fuertemente por los errores sistemáticos y estadísticos. Por otra parte, se ha demostrado que  $\Delta G_{\text{T}}^{\ddagger}$  es considerablemente menos sensible a los errores estadísticos,<sup>55</sup> por lo tanto es un parámetro apropiado para ser determinado de los resultados NMR.

### 3.2.2 ESTUDIO DE LA TETRAMETILTIOUREA Y SU COMPLEJO CON EL HEXACARBONILO DE CROMO

Los espectros NMR de la TMTU en  $\text{CDCl}_3$  en todo el intervalo de temperatura de  $-60$  a  $50$  °C presentan una única señal debida a los grupos metilos aproximadamente a  $3,10$  ppm. Lo mismo ocurre para el complejo  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{TMTU}$  y la señal se observa aproximadamente a  $3,20$  ppm.

Se ha sugerido<sup>23,34,56</sup> para explicar el no desdoblamiento de las señales de los grupos metilos en los espectros



NMR de la TMTU, que esto se debe a la repulsión estérica que puede existir entre los grupos metilos, lo cual fuerza al esqueleto  $C_2NCSNC_2$  a no ser plano, quedando los grupos  $CH_3$  no coplanares, lo cual bajaría la barrera rotacional al producir una desestabilización del estado fundamental. Esta misma interpretación creemos que es aplicable aquí, es decir, que aún a las más bajas temperaturas posibles de alcanzar en cloroformo, los grupos metilos estan en un intercambio rápido. No fue posible utilizar otro solvente de más bajo punto de congelación, debido a dificultades de solubilidad.

### 3.2.3 ESTUDIO DE LA N,N'-di-p-TOLILTIIOUREA Y SU COMPLEJO CON EL HEXACARBONILO DE CROMO

Los desplazamientos químicos de los protones metílicos, aromáticos y NH de la DptTU y del complejo  $Cr(CO)_5$  DptTU se presentan en la tabla II y figuras III-VI. En la región del intercambio lento, las señales de los protones NH de la DptTU y en el complejo de cromo se separan en dos señales de áreas relativas iguales.

Si se considera en la DptTU el carácter parcial de doble enlace del enlace  $(S=C)-N$ , se puede esperar que presente tres configuraciones isoméricas (figura VII).

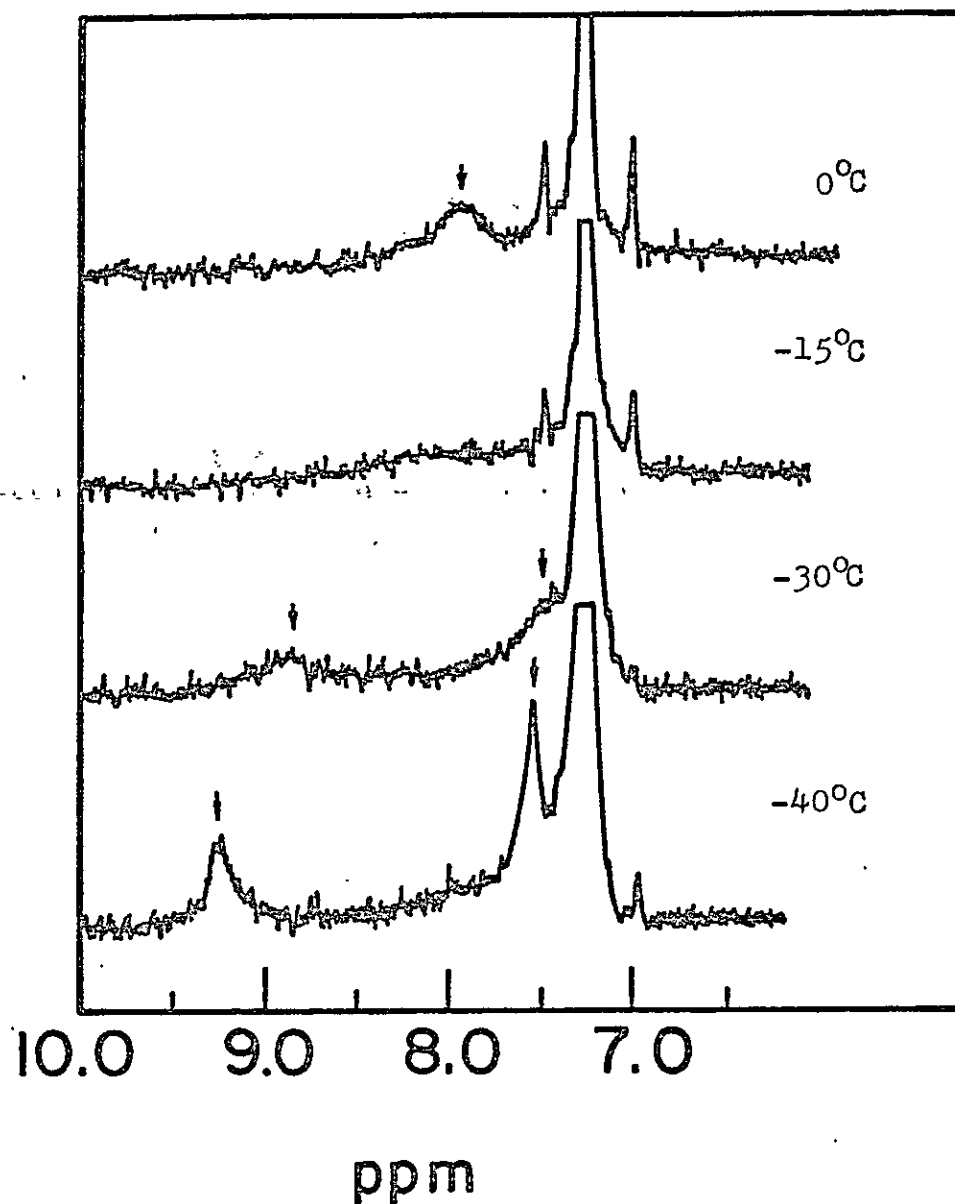


Figura III. Espectros NMR de los protones NH (indicados por flechas) de la DptTU, en CDCl<sub>3</sub>, en las cercanías de la temperatura de coalescencia (la banda intensa a 7,25 ppm es debida a los protones aromáticos y también se aprecian bandas laterales).

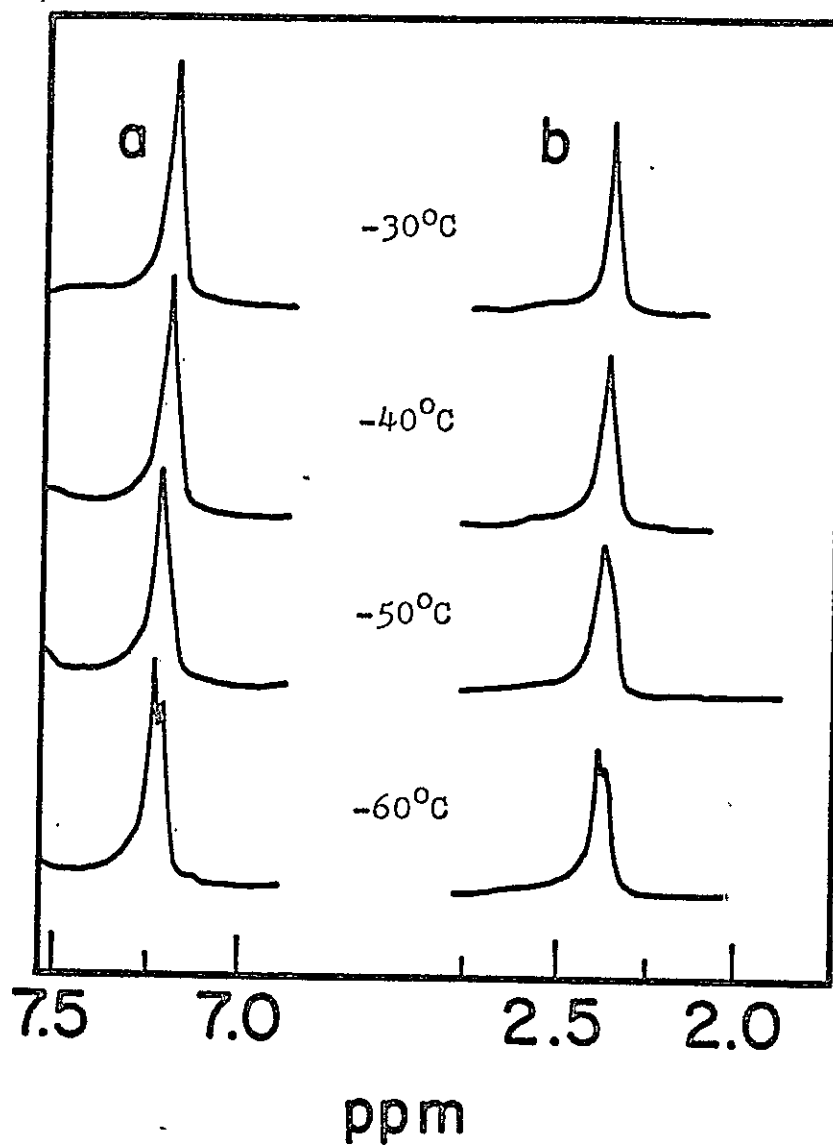


Figura IV. Espectros NMR de los protones aromáticos (a) y metílicos (b) de la DptTU en  $\text{CDCl}_3$ .

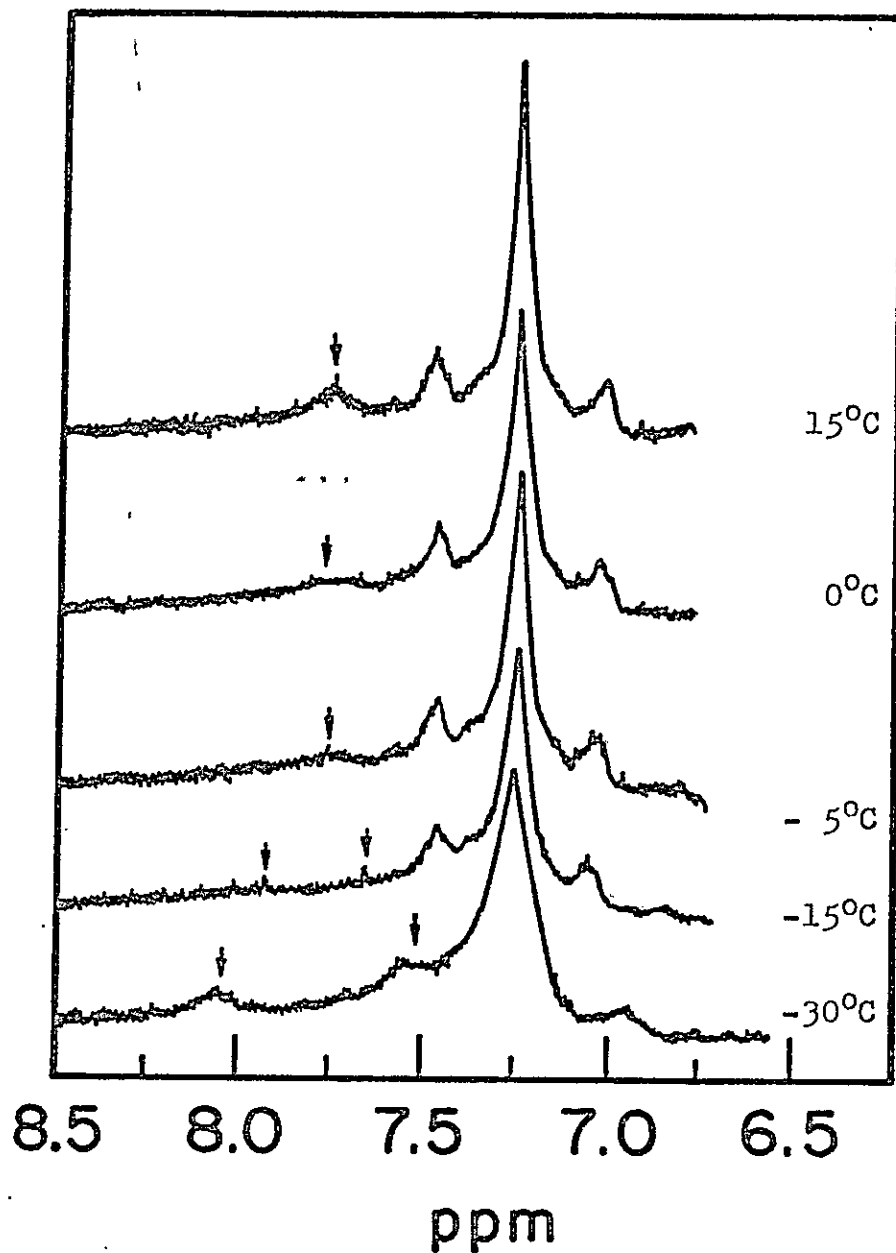


Figura V. . . Espectros NMR de los protones NH y aromáticos del complejo  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{DptTU}$ , en  $\text{CDCl}_3$ , en las cercanías de la coalescencia del grupo NH (indicados por flechas). Aparecen también, junto a la intensa banda aromática, las bandas laterales.

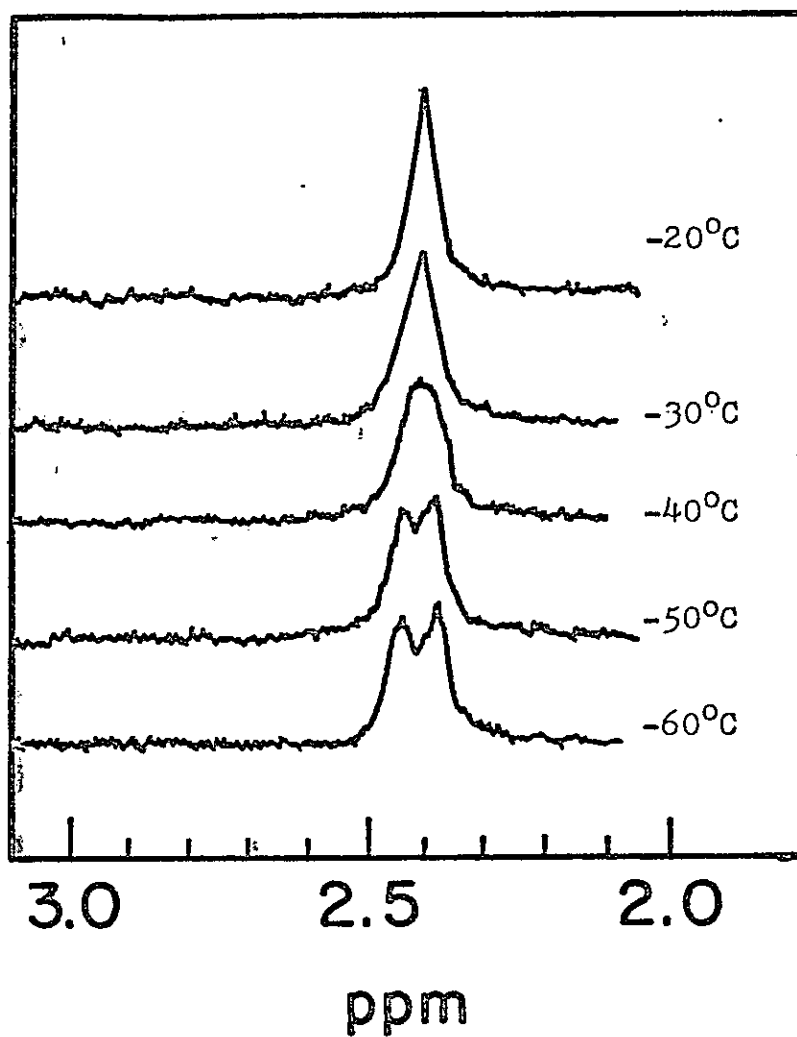


Figura VI. Espectros NMR de los grupos metálicos del complejo  $\text{Cr(CO)}_5\text{DptTU}$ , en  $\text{CDCl}_3$ .

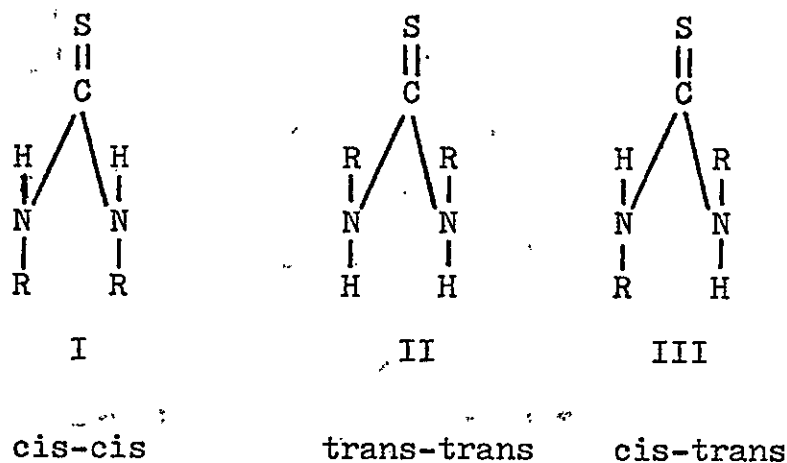


Figura VII. Conformaciones posibles para la DptTU.

De estas conformaciones, solamente la III es compatible con los resultados observados a baja temperatura.<sup>38</sup> Las configuraciones cis-cis o trans-trans pueden ser descartadas ya que darían lugar a una sola señal de los protones NH. Por otro lado, los modelos moleculares muestran que el isómero cis-cis presenta una fuerte repulsión estérica entre los grupos aromáticos. Si esta configuración existiese debería estar en baja proporción.

La figura VIII muestra que la señal del protón NH a bajo campo en la DptTU tiene una mayor dependencia con la temperatura que la de alto campo. La magnitud y dirección del desplazamiento de la señal del protón NH con la temperatura hacia bajo campo, sugiere que este grupo está involucrado en algún enlace de hidrógeno intermolecular. Esta sugerencia es apoyada por los resultados IR. Los espectros IR de soluciones diluidas de la DptTU presentan en la región

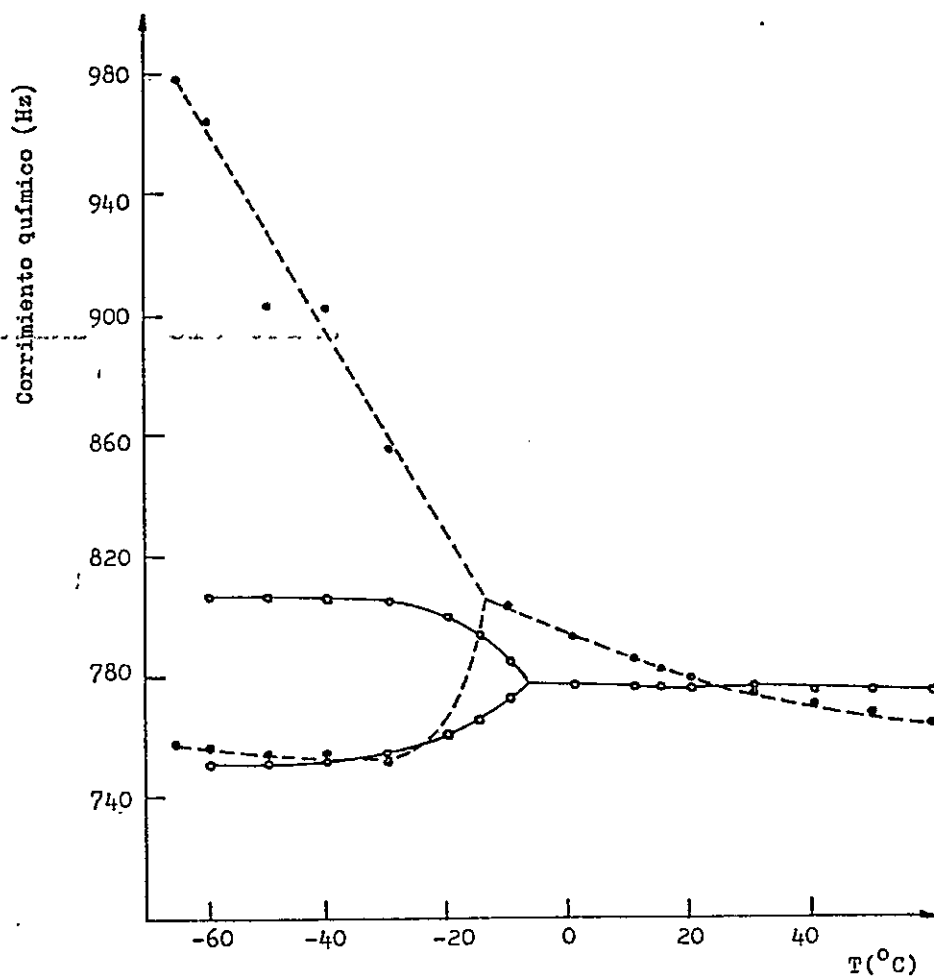


Figura VIII. Variación del corrimiento químico con la temperatura en la región del grupo NH para la DptTU (-----) y el complejo  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{DptTU}$  (—).

del estiramiento NH dos bandas a  $3400$  y  $3360\text{ cm}^{-1}$ , mientras que a altas concentraciones aparece una banda extra a  $3180\text{ cm}^{-1}$ . Las bandas a  $3400$  y  $3360\text{ cm}^{-1}$  pueden atribuirse a los grupos NH en posición cis y trans respectivamente, como ha sido asignado en varias N,N'-diariltioureas.<sup>38</sup> La banda a  $3180\text{ cm}^{-1}$  sería responsable de los grupos NH involucrados en enlaces de hidrógenos intermoleculares. Se ha informado la aparición de esta banda en la N,N'-dimetil-N'-feniltiourea a altas concentraciones ( $3265\text{ cm}^{-1}$ ), lo cual ha sido atribuido a grupos NH involucrados en la formación de dímeros.<sup>37</sup>

En base a estos resultados parece razonable asignar las señales NMR de los protones NH a bajo y alto campo en la DptTU, a las posiciones cis y trans respectivamente. Por otro lado, la poca dependencia con la temperatura del protón a alto campo (posición trans) puede ser resultado de un enlace de hidrógeno intramolecular entre el protón NH y el otro anillo aromático. Se han reportado resultados IR de este tipo de enlace de hidrógeno intramolecular en las N,N'-diariltioureas.<sup>38</sup> Además, al usar modelos moleculares encontramos que la configuración más favorable para el isómero cis-trans en la DptTU, es aquella en que ambos planos aromáticos son perpendiculares al plano definido por el esqueleto NCSN, quedando el grupo NH trans muy próximo al anillo aromático opuesto.

Se utilizó un criterio similar para la asignación de las señales NMR en el complejo metálico, aunque en este caso la señal del protón a bajo campo tuvo una dependencia



mucho menor con la temperatura comparada con la misma señal en el ligante libre (figura VIII). Este hecho sugiere que en el complejo metálico este grupo NH no está libre para interactuar a través de un enlace de hidrógeno intermolecular, sino más bien que a través de uno intramolecular. En efecto, con los modelos moleculares se observa que este grupo NH está en una geometría favorable para interactuar con un grupo carbonilo a través de un enlace de hidrógeno intramolecular.

En el espectro IR del complejo metálico se observó una sola banda NH ( $3350\text{ cm}^{-1}$ ) y no hay indicios de asociaciones intermoleculares como en la DptTU; además la banda observada a  $3400\text{ cm}^{-1}$  en el ligante libre, se ha desplazado aparentemente hacia bajas frecuencias en el complejo, sobreponiéndose con la señal a  $3350\text{ cm}^{-1}$ . Los espectros NMR del complejo, que proveen una mejor resolución para la observación de los grupos NH, apoyan esta interpretación. Como se puede extraer de la figura XI, las diferencias de los corrimientos químicos en el intervalo  $-30$  a  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , entre las señales de los protones NH a más alto campo del complejo y del ligante no son superiores a  $5,5\text{ Hz}$ , mientras que las diferencias para los protones NH a más bajo campo aumentan desde  $55\text{ Hz}$  a  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  hasta  $159\text{ Hz}$  a  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Esto sugiere que la señal NH a alto campo en el complejo tiene un entorno químico muy similar a la del ligante libre y puede atribuirse al NH en posición trans. La señal del complejo a más bajo campo

tiene, a través del intervalo de temperaturas estudiado, los valores de los corrimientos químicos siempre a más alto campo respecto a la señal NH a bajo campo en el ligante. El aumento del apantallamiento de los protones NH en el complejo, puede ser entendido si se supone que está ausente el enlace de hidrógeno intermolecular observado en el ligante libre.

Como no fue posible determinar los desplazamientos químicos en el límite de no intercambio, los valores de  $\Delta G_T^\ddagger$  para la rotación impedida alrededor del enlace C-N en el complejo metálico fueron determinados a las temperaturas de coalescencia de los grupos metilos y NH a partir de los datos NMR, de una manera similar al caso de la TU. Los resultados de esos cálculos son para los grupos metilos  $\Delta G_{228}^\ddagger = 12,1 \pm 0,2$  kcal/mol y para los grupos NH  $\Delta G_{265}^\ddagger = 13,0 \pm 0,2$  kcal/mol.

#### 3.2.4 ESTUDIO DE LA N,N'-di-t-BUTILTIUREA Y SUS COMPLEJOS CON LOS HEXACARBONILOS DE CROMO Y TUNGSTENO

En la tabla III se presentan los valores de los desplazamientos químicos en función de la temperatura de los protones NH y t-butilos de la DtBTU, del  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{DtBTU}$  y del  $\text{W}(\text{CO})_5\text{DtBTU}$  en cloroformo (ver figuras IX, XI y XII)..

En la región del intercambio lento los protones NH y t-butilos se separaron cada uno en dos señales de igual áreas relativas, esto sugiere que estos compuestos adoptan

TABLA III

Desplazamientos Químicos (en Hz) de DtBTU, C-(CO)<sub>2</sub>DtBTU y W(CO)<sub>2</sub>DtBTU en CDCl<sub>3</sub> a temperatura variable

T(°C)	DtBTU(a)		C-(CO) <sub>2</sub> DtBTU(b)		W(CO) <sub>2</sub> DtBTU(c)	
	-NH	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-NH	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-NH	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
70			597.0	150.8	622.0	585.0
60			597.0	150.8	632.0	580.5
50			597.0	150.8	638.5	578.0
40			615.0	151.2	642.0	579.0
30			621.0	150.0	641.0	577.5
20	577.0	146.2	622.5	156.8	642.0	578.5
10	578.5	147.8	622.5	157.0	640.0	576.5
0	579.0	147.0	622.0	156.0	642.0	578.5
-10	580.0	146.8	622.0	156.8	641.5	578.5
-20	582.0	148.6	622.0	157.2	643.5	580.2
-30	583.0	148.4	622.0	157.0	642.7	581.2
-40	584.0	148.5	622.5	157.0	642.0	580.7
-45	600.5	156.0	622.2	156.8	641.5	581.0
-50	604.5	157.0	622.2	156.5	641.5	581.5
-60	607.0	158.3	622.2	156.5	641.5	582.0

(a) 20 mg/ml, temperaturas de coalescencias:  $-41 \pm 2^\circ\text{C}$  (-NH),  $-43 \pm 2^\circ\text{C}$  (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

(b) 25 mg/ml, temperaturas de coalescencias:  $44 \pm 2^\circ\text{C}$  (-NH),  $28 \pm 2^\circ\text{C}$  (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

(c) 25 mg/ml, temperatura de coalescencia:  $42 \pm 2^\circ\text{C}$  (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

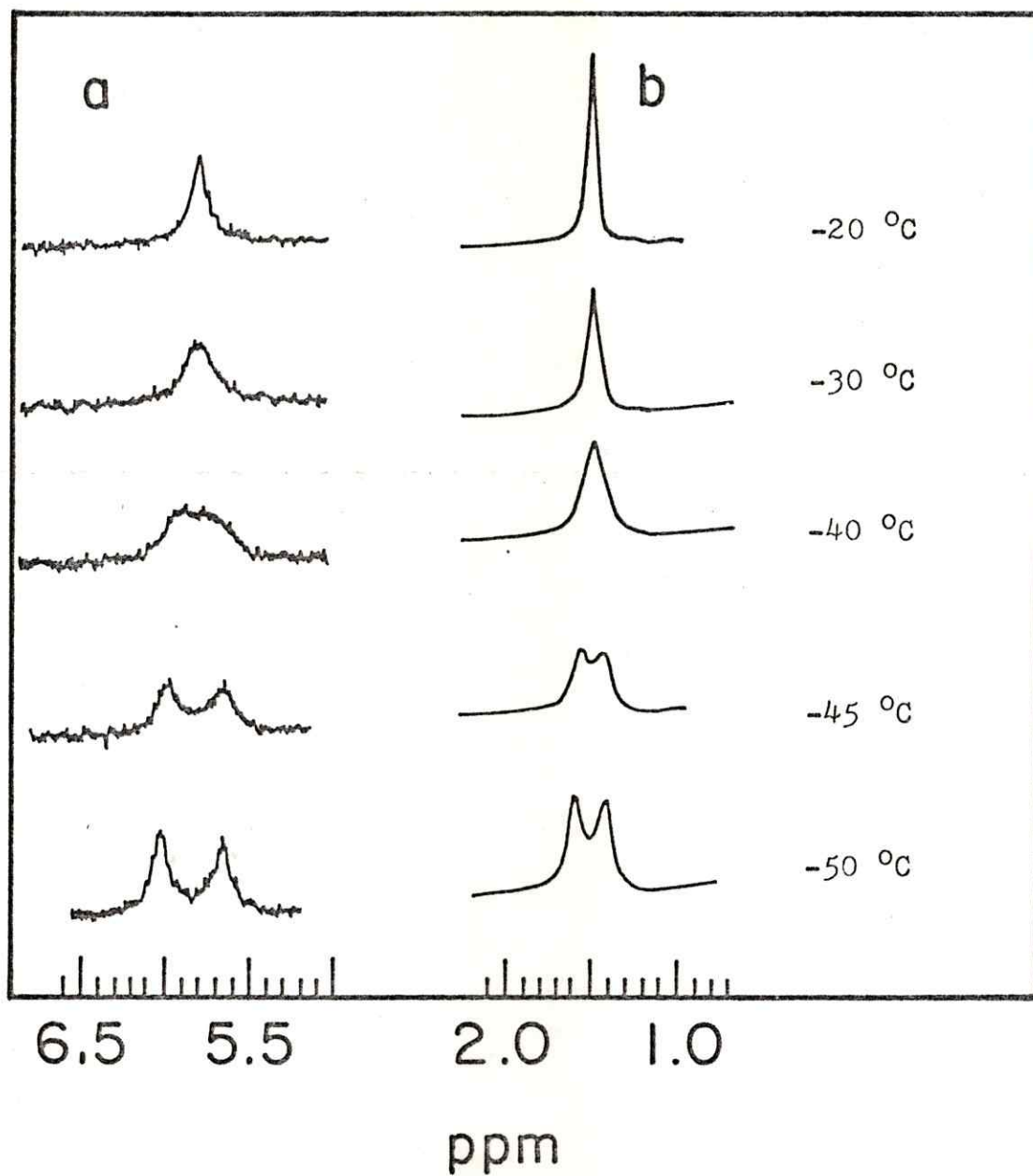


Figura IX. Espectros NMR de los protones NH (a) y t-butilos (b) de la DtBTU, en  $\text{CDCl}_3$ , en las cercanías de las temperaturas de coalescencia.

preferencialmente la configuración cis-trans.

En la región de intercambio lento y no intercambio, las señales NH a campos más altos en ambos complejos metálicos, aparecen menos desplazadas hacia bajo campo que las de campos más bajos cuando se comparan con las del ligante libre respectivas (figura X ). Así por ejemplo, a  $-50^{\circ}\text{C}$  en el complejo de cromo la señal NH a bajo campo aparece desplazada hacia bajo campo por 17,7 cps, mientras que la de alto campo solo por 12,5 cps en relación a las del ligante libre respectivas. A la misma temperatura, en el complejo de tungsteno esos desplazamientos son 37,0 y 14,0 cps respectivamente.

En vista del hecho de que el ligante se coordina al metal a través del átomo de azufre, el protón NH cis queda en una posición muy favorable para interactuar con los grupos carbonilos.

Por lo tanto, las señales de los protones NH a más bajo campo de ambos complejos metálicos, pueden ser asignadas a los protones NH en la posición cis. Esta asignación coincide plenamente con los resultados IR (vide infra). Como el mayor corrimiento químico de este protón NH hacia campos bajos es observado en el complejo con tungsteno, esto sugiere que este protón está interactuando a través de un enlace de hidrógeno con los grupos carbonilos más fuerte que en el complejo de cromo. Esto es factible en vista del mayor tamaño y del carácter más blando del átomo de tungsteno respecto al

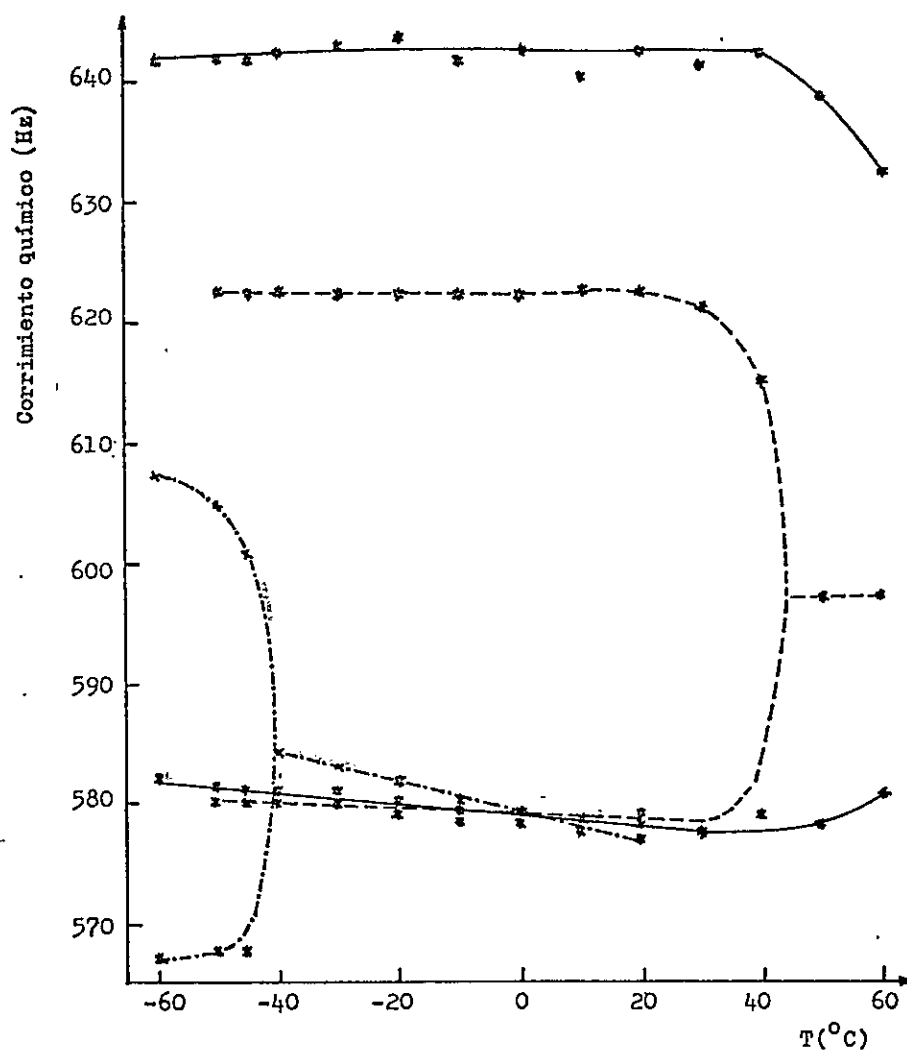


Figura X.. Variación de los corrimientos químicos con la temperatura en la región del grupo NH para: DtBTU (-·-·-·-·-),  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{DtBTU}$  (-----) y  $\text{W}(\text{CO})_5\text{DtBTU}$  (———).

átomo de cromo, lo cuál permite una interacción más inmediata de los grupos carbonilos con el protón NH cis.

Una interpretación similar se puede obtener de los resultados infrarrojos. El espectro IR de cada uno de estos compuestos se caracteriza por tener dos bandas en la región de la absorción NH. La banda a más alta frecuencia se encuentra alrededor de los  $3445\text{ cm}^{-1}$  en los tres compuestos, mientras que la segunda aparece a 3410, 3370 y  $3330\text{ cm}^{-1}$  en la DtBTU,  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{DtBTU}$  y  $\text{W}(\text{CO})_5\text{DtBTU}$  respectivamente. Aunque la espectroscopía IR da, en este caso, una baja resolución para las bandas NH a alta frecuencia (en los tres compuestos se encuentra la misma frecuencia, alrededor de  $3445\text{ cm}^{-1}$ ), las diferentes frecuencias de absorción para las otras bandas NH sugiere que estas se deben a los grupos NH en posición cis involucrados en enlaces de hidrógeno intramoleculares. Mediante estudios IR de los complejos del tipo  $\text{ML}_2\text{X}_2$  ( $\text{M} = \text{Co}$  o  $\text{Zn}$ ;  $\text{L} =$  tioureas N,N'-disustituidas y  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  o  $\text{I}$ ) se ha encontrado que la banda NH cis aparece siempre a más baja frecuencia que la del grupo NH trans.<sup>35</sup>

Además en el caso de los complejos  $\text{Zn}(\text{diethyltiourea})_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  o  $\text{I}$ ), el orden de aumento de las frecuencias de las bandas NH cis se encontró ser  $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ .<sup>35</sup> Se obtuvieron similares conclusiones a través de resultados de la espectroscopía NMR.<sup>29</sup>

Las asignaciones de las bandas NH en el espectro IR de la DtBTU han sido efectuadas previamente<sup>23,38</sup> y están de

acuerdo con las obtenidas en este trabajo basadas en los resultados NMR. Estos resultados sugieren que la señal del protón NH a más bajo campo corresponde al protón NH cis.

Ya sea en los estudios NMR o en los IR no se encontraron indicios de la autoasociación en la DtBTU para formar agregados moleculares; posiblemente el gran volumen del grupo t-butilo impide que los grupos NH interactúen a través de enlaces de hidrógeno intermoleculares.

Se determinaron los valores de las energías libres de activación para la rotación impedida alrededor del enlace C-N en la DtBTU, a las temperaturas de coalescencia de los protones t-butilos y NH. Los valores fueron  $\Delta G_{232}^{\ddagger} = 11,4 \pm 0,2$  kcal/mol para los protones t-butilos y para los NH se encontró que  $\Delta G_{230}^{\ddagger} = 11,6 \pm 0,2$  kcal/mol.

Estos valores son muy similares a los obtenidos por Walter y Ruess<sup>38</sup> para la N,N'-di-1,1,3,3-tetrametil-butiltiourea ( $\Delta G_{218}^{\ddagger} = 11,4$  kcal/mol) y por Kessler y Leibfritz<sup>26</sup> para la N,N'-diisopropiltiourea ( $\Delta G_{205}^{\ddagger} = 11,0$  kcal/mol).

En el caso de los complejos  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{DtBTU}$  y  $\text{W}(\text{CO})_5\text{DtBTU}$ , las energías libres de activación se obtuvieron mediante la simulación de los espectros NMR para las señales de los protones t-butilos alrededor de sus temperaturas de coalescencia (ver apéndice A y figuras XI y XII).



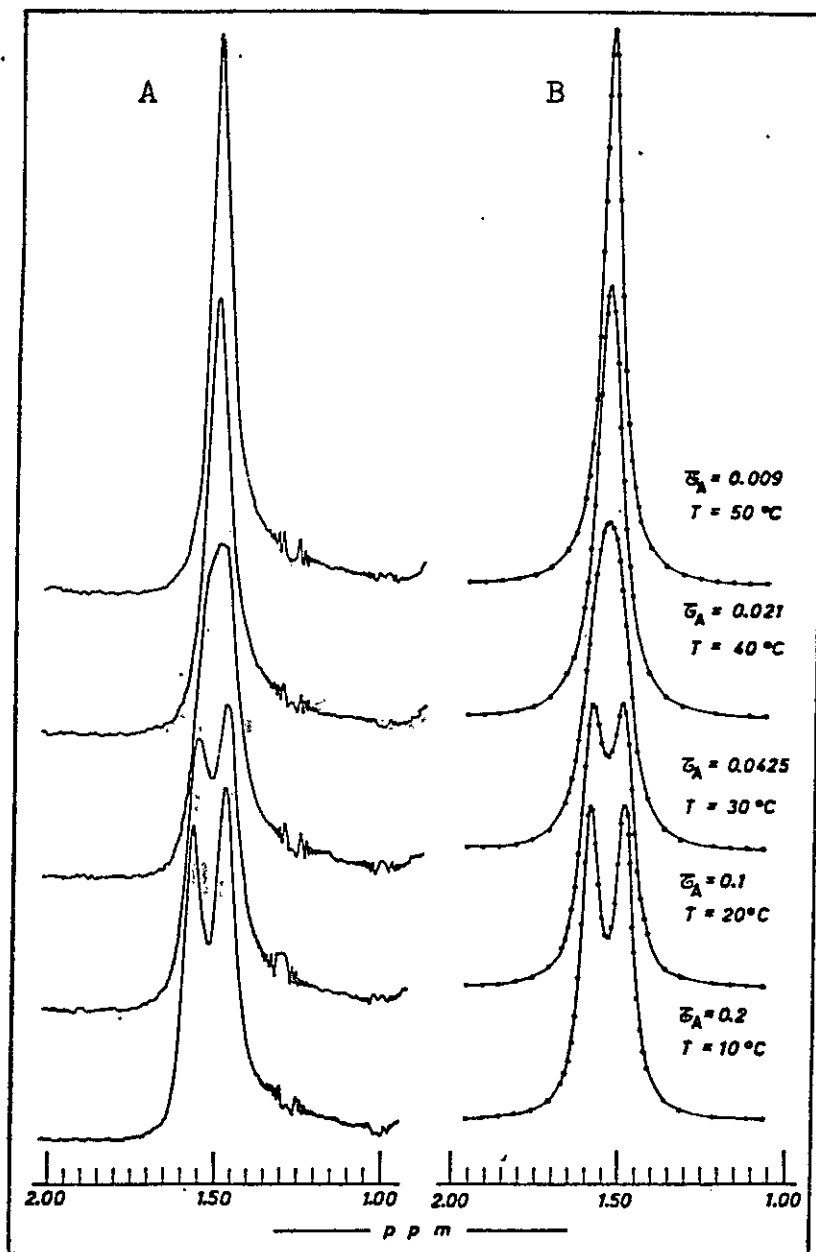


Figura XI . Espectros NMR del complejo  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{DtBTU}$ , alrededor de la temperatura de coalescencia de los grupos t-butilo. (A: experimental; B: simulado considerando que  $W$ , ancho de banda a alta temperatura, es igual a 5.0 Hz)

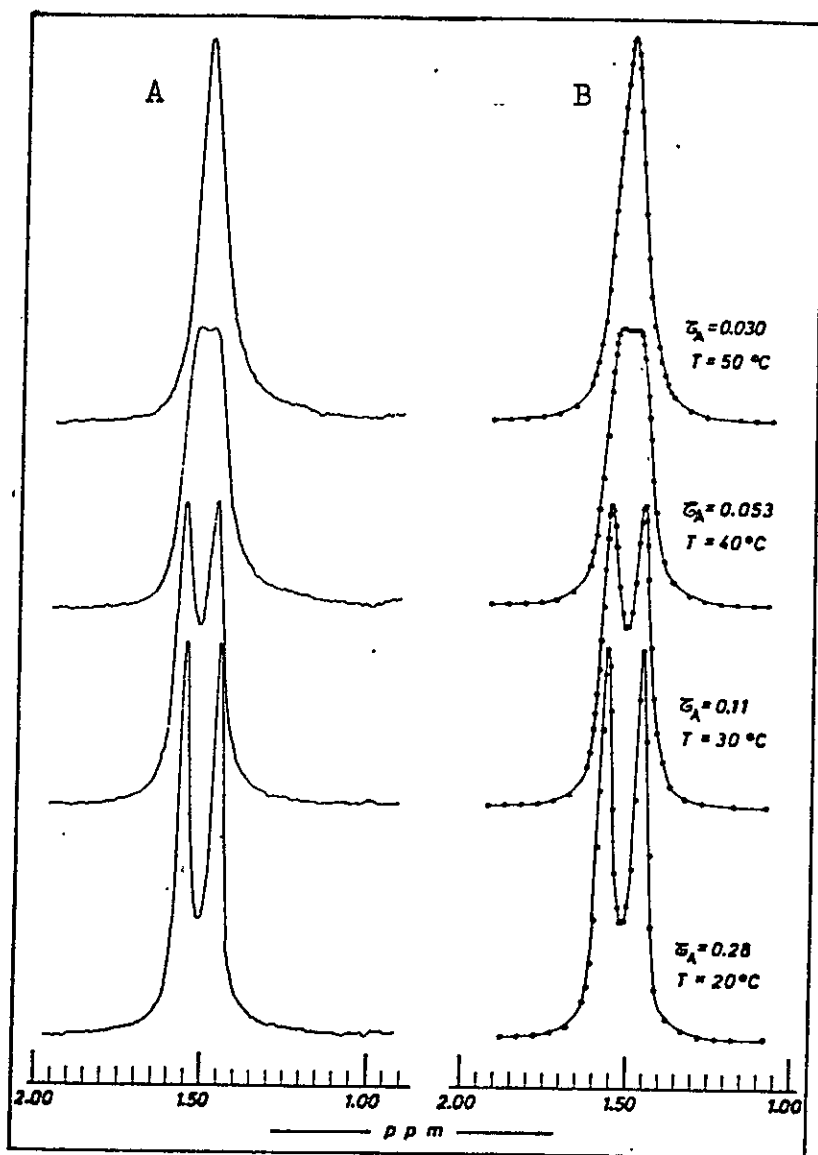


Figura XII. Espectros NMR del complejo  $W(CO)_5DtBTU$ , alrededor de la temperatura de coalescencia de los grupos t-butilo. (A: experimental; B: simulado considerando que  $W$  es igual a 3,0 Hz)

En la tabla IV se muestran los valores de  $\Delta G_{\ddagger}^{\ddagger}$  de los complejos metálicos a temperaturas cercanas a la de coalescencia.

TABLA IV

Valores de  $\Delta G_{\ddagger}^{\ddagger}$ , alrededor de la temperatura de coalescencia de los grupos t-butilo, para el intercambio entre dos sitios para los complejos  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{DtBTU}$  y  $\text{W}(\text{CO})_5\text{DtBTU}$  en  $\text{CDCl}_3$

$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{DtBTU}$		$\text{W}(\text{CO})_5\text{DtBTU}$	
t(°C)	$\Delta G_{\ddagger}^{\ddagger}(\text{kcal/mol})$ $\pm 0.1$	t(°C)	$\Delta G_{\ddagger}^{\ddagger}(\text{kcal/mol})$ $\pm 0.1$
40	16,0	50	16,7
30	15,9	40	16,5
20	15,8	30	16,4

Se puede concluir de estos resultados, que el complejo de tungsteno tiene una energía libre de activación levemente mayor que el complejo de cromo, por lo tanto una mayor barrera rotacional alrededor del enlace C-N. Este pequeño aumento puede atribuirse a un enlace de hidrógeno intramolecular más fuerte en el complejo de tungsteno comparado con el cromo, entre los protones NH cis y los grupos carbonilos. En el ligante libre la energía libre de activación es cerca de 5 kcal/mol más baja que en los complejos metálicos, en buen acuerdo con el hecho de que en el ligante el protón NH cis está libre.

### 3.3 CONCLUSIONES

Con los resultados obtenidos en este estudio se concluye que las tioureas al coordinarse adquieren una sola conformación, con un notable aumento de la barrera rotacional respecto al ligante libre. Entre los diversos factores que se deben tomar en cuenta, que justifican estos hechos, están los efectos estéricos y las interacciones por puente de hidrógeno.

Para el objetivo de este capítulo, que es el de extraer alguna relación de los complejos con tioureas en solución, que sea aplicable al estado sólido, se puede decir que la tendencia favorecida termodinámicamente a dar una sola conformación en solución, es extrapolable al estado

sólido. La razón principal, que nos lleva a aceptar este último enunciado como válido para los complejos que se estudian en esta Tesis, es el hecho de que precisamente a una de ellos le resolvimos su estructura mediante rayos X (ver apéndice C). El complejo en cuestión es el  $\text{Fe}(\text{DMTU})_6(\text{BF}_4)_2$ . DMTU, donde las 6 moléculas de DMTU coordinadas tienen solo la configuración cis-trans. Además, esto parece tener un carácter universal, ya que en un estudio similar Bachechi y col.<sup>57</sup> notaron que las 4 moléculas de N-etiltiourea en el complejo  $\text{Pt}(\text{N-etiltiourea})_4\text{I}_2$  tenían una sola conformación, a pesar de tener teóricamente dos formas diferentes para enlazar; cuando se utiliza la N,N'-dietiltiourea,<sup>58,59</sup> se llega a una conclusión equivalente. Finalmente, los estudios NMR efectuados por Giuliani y col. de los complejos con N,N'-dietiltiourea<sup>29</sup> y trimetiltiourea,<sup>30,31</sup> permiten reafirmar y complementar todos nuestros resultados.

En consecuencia, ahora disponemos de un modelo estructural del ligante, aplicable al estudio de complejos de Fe(II) con tioureas en el estado sólido. Es decir, en todos los análisis para interpretar los resultados de estos sistemas, ya sea en forma explícita o implícita, se tendrá en cuenta que tiene lugar la monoconformación.

## IV CARACTERIZACION DE NUEVOS COMPLEJOS DE Fe(II) CON TIOUREAS Y CON LOS ANIONES PERCLORATO Y TETRAFLUORBORATO

### 4.1 INTRODUCCION

Concluimos en el capítulo anterior, que en los complejos con tioureas, el ligante se estabiliza en una sola de sus posibles formas isoméricas. Evidentemente, esto permite clarificar los modelos estructurales que se puedan proponer a través del estudio de estos sistemas.

En los complejos de Fe(II) con tioureas y el anión perclorato ha sido observado, por otros autores, mediante la espectroscopía Mössbauer,<sup>1,4,5,7,8</sup> que al variar la temperatura se altera la distorsión en el entorno del centro metálico y este hecho se atribuye a que se producen modificaciones de las interacciones por puente de hidrógeno, entre las tioureas y el ión perclorato. Nuestro objetivo ahora es estudiar que ocurre cuando se usan aniones diferentes en estos complejos, considerando el antecedente, de que esto no introduce cambios en las conformaciones de los ligantes.

Aquí vamos a estudiar nuevos complejos de Fe(II) con tioureas (L) de fórmula general  $FeL_nX_2$ , utilizando como

aniones (X) el  $\text{BF}_4^-$  y  $\text{ClO}_4^-$ . La caracterización se llevará a cabo fundamentalmente mediante la espectroscopía Mössbauer, complementada con la IR, electrónica y difracción de rayos X. De estos dos aniones, solo con el ión perclorato se conocen complejos de Fe(II) con tioureas;<sup>1,4,5,7,8,13</sup> tienen  $n = 6$ , el hierro se encuentra en un entorno octaédrico y está con alto spin.

Nuestros métodos de síntesis nos condujeron a aislar una gran variedad de complejos nuevos de Fe(II), encontrándose los con  $n = 4, 5, 6$  o  $7$ . Los ligantes fueron la tiourea (TU), N-metiltiourea (NMTU), N,N'-dimetiltiourea (DMTU), N-etiltiourea (NETU), N,N'-dietiltiourea (DETU), N,N'-di-n-propiltiourea (DnPTU) y N,N'-di-ciclohexiltiourea (DCHTU).

## 4.2 RESULTADOS Y DISCUSION

### 4.2.1 MOMENTOS MAGNETICOS Y CONDUCTIVIDADES

Como se puede apreciar en la tabla I, los momentos magnéticos a temperatura ambiente de todos los complejos indican que se tiene Fe(II) en alto spin.

Los estudios en solución mediante mediciones de conductividad en nitrometano de los complejos  $\text{Fe}(\text{DMTU})_n (\text{BF}_4)_2$  ( $n = 4, 5$  o  $7$ ) indican que se comportan como electrolitos 1:2, pero que sufren una completa descomposición.

Estos tres complejos presentan en el estado sólido espectros electrónicos diferentes (tabla VII), pero en el nitrometano el espectro es único, y no es comparable con ninguno de los observados en el estado sólido.

#### 4.2.2 ESPECTROS IR DE LOS ANIONES

Los complejos aquí en estudio, que tienen perclorato presentan espectros IR similares en las regiones correspondientes a las absorciones del grupo  $\text{ClO}_4^-$  (tablas V y VI). La banda  $\nu_3$  aparece sin desdoblarse y no se observa la banda  $\nu_1$  en ningún caso, con lo que el grupo  $\text{ClO}_4^-$  puede ser considerado como iónico en estos complejos.<sup>60</sup>

Los espectros IR de los complejos que contienen tetrafluorborato (tablas V y VI) indican, al igual que en el caso de los que tienen  $\text{ClO}_4^-$ , que el grupo  $\text{BF}_4^-$  no está coordinado al metal.<sup>61</sup>

Los complejos de Fe(II) que tienen como ligandos la NETU, DnPTU y DCHTU, presentan también las bandas de los grupos  $\text{BF}_4^-$  y  $\text{ClO}_4^-$  que satisfacen la simetría  $T_d$ .



TABLA V

Bandas IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) más significativas de la TU, NMTU,

DMTU y sus complejos con Fe(II).

Compuesto	$\nu$ (NH)	$\nu$ (CN)	$\nu$ (CS)	$\nu$ ( $\text{ClO}_4^-$ o $\text{BF}_4^-$ )	
				$\nu_3$	$\nu_4$
TU	3380(s), 3270(s) 3170(s)	1475(m)	730(m)		
Fe(TU) $_6$ ( $\text{BF}_4$ ) $_2$	3400-3340(s,br) 3270(w), 3180(w)	1490(m)	715(m)	1030(s,br)	510(vw,br)
NMTU	3340(w), 3260(m) 3175(s)	1490(w)	775(m)		
Fe(NMTU) $_6$ ( $\text{BF}_4$ ) $_2$	3400(vw), 3350(vw,br) 3260(w,br), 3175(w)	1497(w)	765(m)	1030(s,br)	510(vw,br)
DMTU	3230(s)	1560(s)	725(w)		
Fe(DMTU) $_4$ ( $\text{BF}_4$ ) $_2$	3290(s)	1590(s)	718(w)	1070(s,br)	520(w,br)
Fe(DMTU) $_4$ ( $\text{ClO}_4$ ) $_2$	3290(s)	1590(s)	720(w)	1090(s,br)	620(vw,br)
Fe(DMTU) $_6$ ( $\text{ClO}_4$ ) $_2$	3290(s)	1595(s)	718(w)	1090(s,br)	625(vw,br)
Fe(DMTU) $_5$ ( $\text{BF}_4$ ) $_2$	3290(s)	1595(s)	720(w)	1070(s,br)	520(w,br)
Fe(DMTU) $_7$ ( $\text{BF}_4$ ) $_2$	3290(s) 3230(m)	1595(s) 1560(s)	718(w)	1070(s,br)	520(w,br)

TABLA VI

Bandas IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) características de los complejos de Fe(II) con DETU.

COMPLEJOS	$\sqrt{(\text{ClO}_4^- \text{ o } \text{BF}_4^-)}$			
	$\sqrt{3}$	$\sqrt{4}$	$\sqrt{3}$	$\sqrt{4}$
$\text{Fe}(\text{DETU})_2\text{Cl}_2$	3335(sh) 3268(s)	3300(s)	1580(s) 1515(s) 1252(s)	805(sh) 798(m)
$\text{Fe}(\text{DETU})_4(\text{ClO}_4)_2$	3290(s)	3230(m)	1575(s) 1518(s) 1250(s)	795(m)
$\text{Fe}(\text{DETU})_6(\text{ClO}_4)_2$	3350(m, br)	3250(s, br)	1575(s) 1520(s) 1255(s)	795(m)
$\text{Fe}(\text{DETU})_4(\text{BF}_4)_2$	3360(sh) 3230(s)	3290(s)	1575(s) 1518(s) 1250(s)	795(m)
$\text{Fe}(\text{DETU})_6(\text{BF}_4)_2$	3375(w) 3230(s)	3290(s)	1575(s) 1520(s) 1250(s)	795(m)
			1090(s, br)	625(vw, br)
			1090(s, br)	625(vw, br)
			1080(s, br)	520(w, br)
			1080(s, br)	515(w, br)

## 4.2.3 ESPECTROS IR DE LAS TIOUREAS

Las tioureas son potencialmente capaces de coordinar a través del átomo de azufre o de nitrógeno. Estas dos posibilidades se reflejan en el espectro IR de los complejos.

Si existe coordinación a través del azufre prevalecen las formas canónicas II y III (figura XIII), en las que decrece el orden de enlace C-S hacia un valor de un enlace simple, con lo cual disminuye la frecuencia del estiramiento C-S y aumenta la frecuencia del enlace C-N, Si se forma un enlace nitrógeno-metal, aumenta la frecuencia C-S y disminuye la C-N. Por otra parte, las frecuencias N-H no son modificadas apreciablemente, o aumentan, si el enlace es a través del azufre y decrecen si el metal es coordinado a través del nitrógeno.

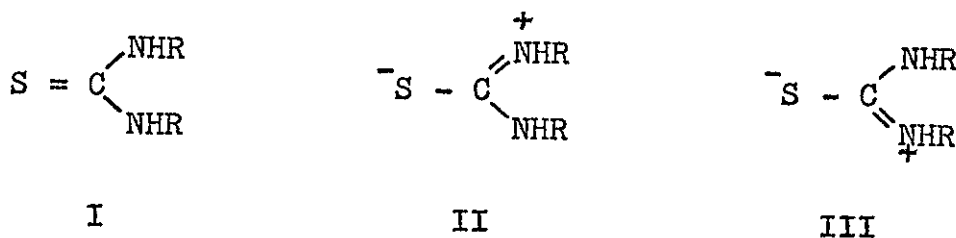


Figura XIII. Formas canónicas de las tioureas (R = H o sustituyente orgánico).

Las bandas de los espectros IR de la TU, NMTU y DMTU han sido asignadas previamente,<sup>45,62</sup> y las bandas de mayor relevancia para establecer la forma de coordinación se presentan en la tabla V. El análisis de los corrimientos de las bandas de los complejos respecto de los ligantes libres, utilizando los criterios indicados más arriba, permiten concluir que la coordinación de estos ligantes al hierro ocurre a través del átomo de azufre.

En el caso del complejo  $\text{Fe}(\text{DMTU})_7(\text{BF}_4)_2$ , el espectro IR presenta bandas en idéntica posición que las que se encuentran en el ligante libre y en los otros complejos con DMTU (tabla V). Así, por ejemplo, se observa que las señales  $\nu_{\text{NH}}$  (figura XIV), a diferencia de los demás complejos, son dos e intensas. Se puede apreciar además que la de más baja frecuencia se corresponde con la de los demás complejos de hierro con DMTU. La explicación a este comportamiento se encuentra al resolver la estructura de este complejo mediante rayos X (apéndice C), donde se concluye que debe formularse como  $\text{Fe}(\text{DMTU})_6(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{DMTU}$ ; con el hierro en un entorno octaédrico y una molécula de DMTU no está coordinada al metal.

Al comparar los espectros IR de nuestros complejos con DETU (tabla VI), con los del complejo  $\text{Fe}(\text{DETU})_2\text{Cl}_2$  (este último tiene la tiourea coordinada a través del azufre al metal)<sup>9</sup>, se observa que las frecuencias de las bandas de la región  $795 - 1580 \text{ cm}^{-1}$  son muy similares lo

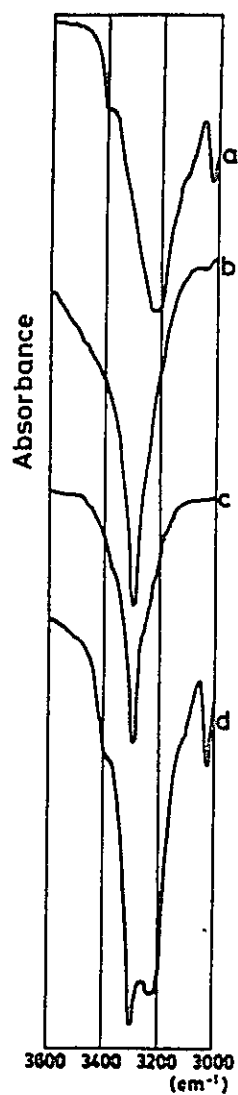


Figura XIV . Espectros IR (en KBr) en la región del estiramiento NH, de los complejos con DMTU y tetrafluorborato. (a: DMTU; b:  $\text{Fe}(\text{DMTU})_4(\text{BF}_4)_2$ ; c:  $\text{Fe}(\text{DMTU})_5(\text{BF}_4)_2$  y d:  $\text{Fe}(\text{DMTU})_6(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{DMTU}$ ).

cual indicaría que existe enlace Fe-S en todos los casos.

#### 4.2.4 ESPECTROS ELECTRONICOS

En los espectros electrónicos (tabla VII y figura XV ) de los complejos de fórmula  $\text{FeL}_6\text{X}_2$  y  $\text{Fe}(\text{DMTU})_6$   $(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{DMTU}$ , la banda ancha observada de los  $10.000 \text{ cm}^{-1}$ , es característica de los complejos octaédricos de Fe(II) en alto spin con tioureas coordinadas por azufre como ligantes,<sup>6,13</sup> y es asignada a la transición  $5\text{T}_{2g} \rightarrow 5\text{E}_g$ .

Los espectros electrónicos de los complejos de fórmula  $\text{FeL}_4\text{X}_2$  (tabla VII y figura XV ), presentan una banda intensa y ancha alrededor de los  $6560 \text{ cm}^{-1}$ . La alta intensidad y su baja energía respecto a los complejos que hemos asignado con estructuras octaédricas (tabla VII y figura XV ), parece ser compatible con lo observado en complejos tetraédricos de Fe(II) en alto spin.<sup>63</sup> Si se asigna una estructura tetraédrica a los complejos  $\text{FeL}_4\text{X}_2$  se deberían formular como  $[\text{FeL}_4]\text{X}_2$ , ya que los espectros IR muestran que el  $\text{BF}_4^-$  y el  $\text{ClO}_4^-$  están iónicos.

No se conocen complejos tetraédricos de Fe(II) que posean la especie  $(\text{FeL}_4)^{2+}$  (L = tioureas) con los cuales sea posible efectuar una comparación directa de los espectros electrónicos de los complejos aquí obtenidos. Para complejos tetraédricos de Fe(II) en que participen tioureas,

TABLA VII

Espectros electrónicos ( $\text{cm}^{-1}$ ) de los complejos de Fe(II)  
con tioureas (estado sólido en mull de Nujol).

Complejo	$5T_{2g} \rightarrow 5E_g$	$5B_2 \rightarrow 5B_1$ *	$5E \rightarrow 5T_2$
1 Fe(TU) <sub>6</sub> (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	11.170(mw, br)		
2 Fe(NMTU) <sub>6</sub> (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	9.700(mw, br)		
3 Fe(NETU) <sub>6</sub> (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	10.200(mw, br)		
4 Fe(NETU) <sub>6</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	10.310(mw, br)		
5 Fe(DMTU) <sub>4</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>			~ 6560(vs, br)
6 Fe(DMTU) <sub>4</sub> (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>			~ 6560(vs, br)
7 Fe(DETU) <sub>4</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>			~ 6560(vs, br)
8 Fe(DETU) <sub>4</sub> (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>			~ 6560(vs, br)
9 Fe(DMTU) <sub>5</sub> (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		8.700(mw, br)	
10 Fe(DMTU) <sub>6</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	9.750(mw, br)		
11 Fe(DETU) <sub>6</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	10.000(mw, br)		
12 Fe(DETU) <sub>6</sub> (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	9.900(mw, br)		
13 Fe(DMTU) <sub>7</sub> (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	10.100(mw, br)		
14 Fe(DnPTU) <sub>6</sub> (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	10.310(mw, br)		
15 Fe(DnPTU) <sub>6</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	9.800(mw, br)		
16 Fe(DCHTU) <sub>6</sub> (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	10.000(mw, br)		

vs = very strong

mw = medium weak

br = broad

\* ver capítulo V

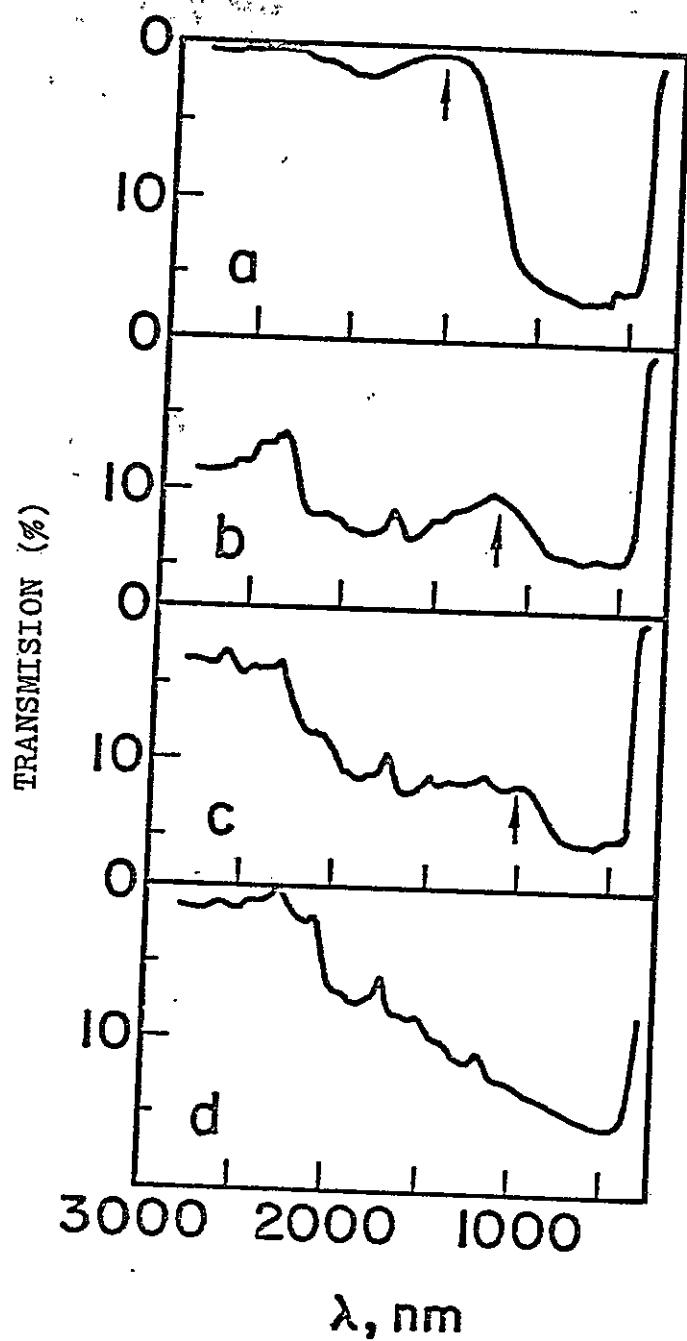


Figura XV . . Espectros electr3nicos, en mull de Nujol, de a)  $\text{Fe}(\text{DMTU})_4(\text{BF}_4)_2$ , b)  $\text{Fe}(\text{DMTU})_5(\text{BF}_4)_2$ , c)  $\text{Fe}(\text{DMTU})_6(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{DMTU}$  y d)  $\text{DMTU}$ . Las flechas muestran las posiciones de los m3ximos que se dan en la tabla VII .



solo se han sugerido los de fórmula general  $FeL_2X_2$  (L = tioureas; X = Cl o Br).<sup>3,6</sup> Sin embargo, también a algunos de estos mismos complejos se le han atribuido estructuras octaédricas.<sup>9</sup> Con el fin de obtener nuevos antecedentes que ayuden a esclarecer la discrepancia respecto de la estructura de estos complejos, es que hemos estudiado un conjunto de ellos (tabla VIII) y hemos encontrado que :

- a) el diagrama de polvos de rayos X del complejo  $Fe(tiourea)_2Cl_2$  es idéntico al del complejo  $Co(tiourea)_2Cl_2$  al que se le asigna una estructura tetraédrica<sup>17</sup> y
- b) el espectro electrónico del complejo  $Fe(tiourea)_2Cl_2$  es similar al de los complejos indicados en la tabla VIII, y que tienen una banda muy intensa y ancha entre 5260 y 5400  $cm^{-1}$ . Por lo tanto, es posible concluir que todos los complejos de la tabla VIII poseen una estructura tetraédrica.

Se puede ahora intentar relacionar los espectros electrónicos de los complejos tetraédricos  $FeL_2X_2$  (tabla VIII) con los complejos  $FeL_4X_2$  (tabla VII).

Si los complejos  $FeL_4X_2$  fueran tetraédricos el valor de  $10 Dq_t$  sería de 6560  $cm^{-1}$  (transición  $^5E \rightarrow ^5T_2$ ), valor muy superior al observado en los complejos mixtos tetraédricos  $FeL_2X_2$ . Para obtener entonces un valor estimado de  $10 Dq_t$  producido solo por las tioureas, se puede utilizar la regla del ambiente promedio.<sup>64</sup> Considerando los valores de  $10 Dq_t$  para la especie  $(FeCl_4)^{2-}$  de 4050  $cm^{-1}$  (65) y en

TABLA VIII

(a)  
Espectros electrónicos de complejos tetraédricos  
de Fe(II) con tioureas y halógenos.

Complejo	${}^5E \longrightarrow {}^5T_2 \dots$	
Fe(TU) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	5260	(vs, br)
Fe(TU) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	5400	(vs, br)
Fe(NMTU) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	5400	(vs, br)
Fe(DMTU) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	5260	(vs, br)
Fe(DETU) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	5260	(vs, br)

(a) : Estado sólido en mull de Nujol, cm<sup>-1</sup>

vs : very strong

br : broad

el complejo  $\text{Fe}(\text{DETU})_2\text{Cl}_2$  de  $5260 \text{ cm}^{-1}$  (tabla VIII), es posible calcular un valor de  $10 Dq_t$  para la especie  $(\text{Fe}(\text{DETU})_4)^{2+}$  de  $6470 \text{ cm}^{-1}$ . Este valor está en muy buen acuerdo con el encontrado experimentalmente (tabla VII), por lo tanto, a los complejos  $\text{FeL}_4\text{X}_2$  se les asigna aquí un entorno tetraédrico del Fe(II).

#### 4.2.5 ESPECTROS MOSSBAUER,

Los resultados Mössbauer de todos los complejos se muestran en la tabla IX. Los con DnPTU no tienen absorción a temperatura ambiente y son estudiados en detalle en el capítulo VI. Todos los demás presentan dos bandas a toda temperatura. En la figura XVI se presenta un espectro Mössbauer típico obtenido en estos complejos, junto con la definición de los parámetros Mössbauer.

##### 4.2.5.a CORRIMIENTOS ISOMERICOS

El corrimiento isomérico (IS) resulta de la interacción electrostática coulombica entre la carga nuclear, la cual se esparce sobre un volumen finito, y los electrones dentro de la región nuclear (los electrones s).

Los niveles de energía nucleares del  $^{57}\text{Fe}$ , que es de nuestro interés considerar son : el primer estado excitado ( $E_e$ ) y el estado fundamental ( $E_g$ ) que tienen

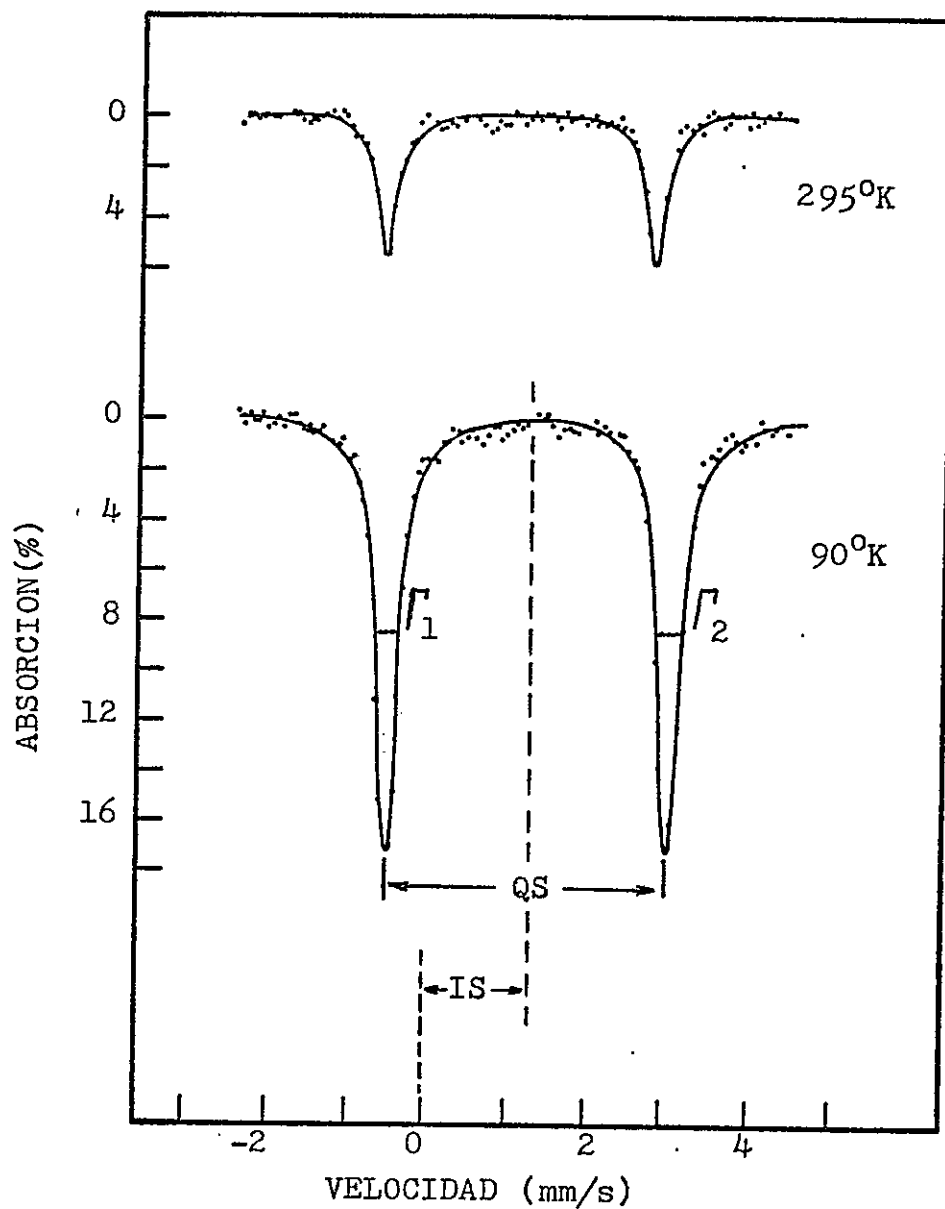


Figura XVI. Espectros Mössbauer del complejo  $\text{Fe}(\text{NETU})_6(\text{ClO}_4)_2$ , a dos temperaturas. Corrimiento isomérico respecto al  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

TABLA IX

Espectros Mössbauer de los complejos de Fe(II) con tioureas  
a diversas temperaturas.

Complejo	T (°K)	IS <sup>†</sup> (mm/s)	QS <sup>‡</sup> (mm/s)	Absorción(%) <sup>*</sup>		$\Gamma$ (mm/s) <sup>*§</sup>	
				línea 1	línea 2	línea 1	Línea 2
1 Fe(TU) <sub>6</sub> (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	295	1,14	3,28	0,8	0,9	0,31	0,29
	100	1,21	3,39	1,5	1,6	0,30	0,30
2 Fe(NMTU) <sub>6</sub> (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	295	1,15	3,46	0,8	0,8	0,40	0,38
	100	1,23	3,47	1,2	1,1	0,38	0,41
3 Fe(NETU) <sub>6</sub> (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	295	1,24	3,18	6,0	5,8	0,29	0,29
	90	1,31	3,39	18,0	17,7	0,31	0,31
4 Fe(NETU) <sub>6</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	295	1,18	3,36	5,6	5,9	0,29	0,26
	90	1,30	3,54	17,4	17,5	0,31	0,31
5 Fe(DMTU) <sub>4</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	295	0,91	3,35	4,8	4,8	0,28	0,29
	100	0,94	3,41	9,2	9,5	0,28	0,31
6 Fe(DMTU) <sub>4</sub> (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	295	0,92	3,28	4,2	4,4	0,30	0,29
	100	0,97	3,41	13,1	12,0	0,29	0,32
7 Fe(DETU) <sub>4</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	295	0,88	3,21	1,0	1,0	0,30	0,29
	100	0,89	3,45	2,8	2,8	0,39	0,39
8 Fe(DETU) <sub>4</sub> (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	295	0,89	3,18	0,7	0,7	0,30	0,29
	100	0,92	3,35	1,7	1,3	0,43	0,44
9 Fe(DMTU) <sub>5</sub> (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	295	1,06	3,13	4,4	4,1	0,25	0,27
	100	1,12	3,30	8,1	8,0	0,28	0,28
10 Fe(DMTU) <sub>6</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	295	1,20	3,23	3,7	3,8	0,30	0,30
	100	1,25	3,33	9,1	9,1	0,32	0,32
11 Fe(DETU) <sub>6</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	295	1,17	3,15	1,5	1,6	0,42	0,39
	100	1,22	3,51	6,5	5,5	0,29	0,35
12 Fe(DETU) <sub>6</sub> (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	295	1,21	3,24	0,3	0,3	0,42	0,42
	100	1,22	3,51	5,6	5,1	0,35	0,38
13 Fe(DMTU) <sub>7</sub> (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	295	1,18	3,49	3,6	3,2	0,27	0,28
	100	1,21	3,50	8,0	8,2	0,25	0,28
14 Fe(DnPTU) <sub>6</sub> (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	295			No se observa absorción			
	90	1,31	3,47	11,1	10,1	0,31	0,31
15 Fe(DnPTU) <sub>6</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	295			Muy débil la absorción			
	90	1,33	3,56	3,4	3,7	0,47	0,45
16 Fe(DCHTU) <sub>6</sub> (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	295	1,19	3,33	1,1	1,2	0,37	0,31
	100	1,22	3,39	2,8	2,6	0,40	0,37

† Corrimiento isomérico respecto al Na<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>5</sub>NO·2H<sub>2</sub>O.

‡ Desdoblamiento cuadrupolar

\* Línea 1 y línea 2 se refieren a la de baja y alta velocidad respectivamente.

§ Ancho de banda.

Desviación ± 0,04 mm/s para IS y QS.

valores de spin nuclear (I) iguales a 3/2 y 1/2 respectivamente. La expresión que da cuenta de la interacción coulombica, que desplaza los niveles de energía de un estado nuclear por una cantidad  $\mathcal{J}E$  es :

$$\mathcal{J}E = 2/5 \pi Z e^2 R^2 \Psi_s^2(0) \quad (4)$$

en que  $\Psi_s^2(0)$  es la densidad electrónica s en el núcleo y R es el radio nuclear del nivel de energía considerado, todos los demás símbolos tienen el significado usual. En el  $^{57}\text{Fe}$  el radio nuclear para  $I = 1/2$  es mayor que el de  $I = 3/2$ , por lo tanto, los electrones s interactúan en distinta extensión con la carga nuclear en cada estado nuclear. La diferencia de estas perturbaciones entre el estado excitado y el fundamental es :

$$\Delta(\mathcal{J}E) = 2/5 \pi Z e^2 \Psi_s^2(0) R^2 \frac{\mathcal{J}R}{R} \quad (5)$$

en que  $\mathcal{J}R = R_e - R_g$  ( $R_e$  y  $R_g$  se refieren al radio nuclear del estado excitado y fundamental respectivamente). En la práctica  $\Delta(\mathcal{J}E)$  no es medible directamente, sin embargo es posible conocer las diferencias entre los  $\Delta(\mathcal{J}E)$

de un par fuente-absorbente. Ya que debido a cualquier diferencia, ya sea en configuración electrónica, estructura, temperatura, presión, etc., entre la fuente y el absorbente, se puede modificar la densidad electrónica en la región del núcleo perturbando a este de diferente manera, y por lo tanto se producen diferencias entre los respectivos  $\Delta(\int E)$ . El valor de esta diferencia de energía es la llamada energía del IS y la expresión es :

$$\Delta(\int E)_A - \Delta(\int E)_F = E_A - E_F =$$

$$\frac{2}{5} \pi Z e^2 R^2 \frac{\int R}{R} \left[ \left| \Psi_S^2(0) \right|_A - \left| \Psi_S^2(0) \right|_F \right] \quad (6)$$

en que "A" se refiere al absorbente y "F" a la fuente. Estos resultados se pueden apreciar más claramente en la figura XVII :

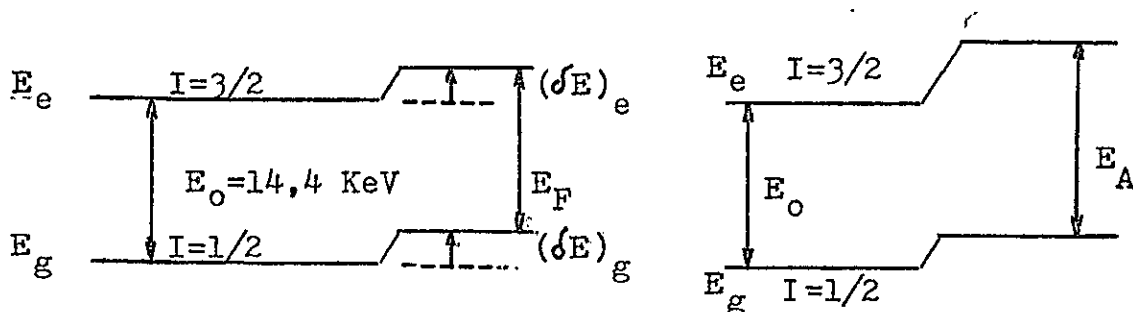


Figura XVII. Diferencia de energía entre la fuente y el absorbente debido al corrimiento isomérico.

En un experimento Mössbauer, generalmente se aplica una velocidad Doppler a la fuente, de manera de llevar la línea de emisión  $\gamma$  en coincidencia con la correspondiente línea de absorción, es decir, la energía de IS es observada en un experimento de resonancia como una velocidad Doppler igual a :

$$v = \frac{4 \pi Z e^2 R^2}{5 E_\gamma} \frac{\int R}{R} \left[ \left| \Psi_s^2(0) \right|_A - \left| \Psi_s^2(0) \right|_F \right] = IS \quad (7)$$

Como se dijo anteriormente, el radio nuclear del primer estado excitado del  $^{57}\text{Fe}$  es menor que el del estado fundamental, es decir  $\int R/R$  es negativa, con lo cual la expresión de la velocidad Doppler puede ser escrita en general como:

$$v = - \text{constante} \left[ \left| \Psi_s^2(0) \right|_A - \left| \Psi_s^2(0) \right|_F \right] \quad (8)$$



y si además se considera, como ocurre usualmente, que se utiliza una fuente estandard para el estudio de una serie de compuestos, se podría poner que  $\left| \Psi_s^2(0) \right|_F = C$  con lo cual se puede escribir que :

$$v = - \text{cte} \left[ \left| \Psi_s^2(0) \right|_A - C \right] \quad (9)$$

La ecuación 9 indica que, por existir un signo negativo al frente de ella, si se comparan los IS de diversos compuestos, se tendría que concluir que los con valores de IS más positivos, tendrán una menor densidad electrónica  $s$  en el núcleo respecto a los que presenten valores de IS más negativos.

Se han encontrado correlaciones que dan cuenta como varía el IS con cambios en el estado de oxidación, estado de spin, números de coordinación, etc.<sup>66</sup> En general, estas correlaciones se pueden explicar en base a consideraciones que dependen de las variaciones de la densidad electrónica  $s$  en el núcleo.

Para los compuestos que aquí se estudian, en base a lo discutido anteriormente, se puede establecer lo siguiente respecto a los valores de los IS observados :

- a) Los IS se encuentran en el intervalo normalmente observado para los complejos de Fe(II) en alto spin, con tioureas como ligantes.<sup>3,6</sup>
- b) Al comparar los IS de los complejos octaédricos con los tetraédricos que poseen el mismo ligante (tabla IX), se

encuentra que los últimos tienen valores significativamente menores. Así por ejemplo, a temperatura ambiente el  $\text{Fe}(\text{DETU})_6(\text{BF}_4)_2$  tienen un IS de 1,21 mm/s, en cambio para el  $\text{Fe}(\text{DETU})_4(\text{BF}_4)_2$  es de 0,89 mm/s. Esto indica que al disminuir el número de coordinación, se ha producido un aumento de la densidad electrónica s en el núcleo de hierro.

Esta diferencia en IS sugiere que el enlace metal-ligante es más covalente en los complejos tetraédricos que en los octaédricos. Es decir, en los tetraédricos existiría una mayor participación de los orbitales 3d y 4s del hierro en el enlace. La densidad electrónica 4s proviene de los orbitales de los ligantes a través de los enlaces  $\sigma$  y produce directamente una disminución del IS. Un efecto secundario que contribuye también a la disminución del IS, es el de la retrodonación electrónica desde los orbitales 3d a los  $\pi^*$  de los ligantes.<sup>67</sup> Si aumenta la retrodonación disminuye el apantallamiento que ejercen los electrones 3d sobre los s.

Se puede dejar establecido que este sería el primer caso, en complejos con tioureas, en que es posible comparar los IS de especies tetraédricas y octaédricas que tienen ligantes equivalentes, es decir, tienen las fórmulas  $(\text{FeL}_4)^{2+}$  y  $(\text{FeL}_6)^{2+}$ .

c) Los IS no parecen seguir alguna relación con el grado de sustitución por nucleófilos en la tiourea. Así, por

ejemplo, en los complejos octaédricos los valores de los IS, a baja temperatura, presentan valores muy similares entre si, considerando el error experimental (tabla IX). Con esto se debe concluir que efectos provocados por este tipo de sustituyentes en la tiourea, logran compensarse.

Los sustituyentes que hemos incorporado en la tiourea, pueden ejercer un efecto en el grado de covalencia en el complejo vía varios mecanismos. Como electrón donantes, aumentan la densidad electrónica en el átomo donador, lo que causa un aumento de la fuerza del enlace de coordinación y esto es acompañado por un aumento de la densidad electrónica en el hierro (disminuye el IS). En segundo lugar, como ocurre con los ligantes con algún grado de aceptor  $\pi$  (como las tioureas), un sustituyente nucleófilo hace decrecer el desplazamiento electrónico del metal al ligante, dando como resultado un aumento de la densidad electrónica  $d$  en el hierro.<sup>68</sup> Por lo tanto, el efecto de apantallamiento de los electrones  $d$  aumenta, causando una disminución de la densidad electrónica en el núcleo. Finalmente, el efecto estérico introducido por el sustituyente debilita la interacción metal-ligante (disminuye la covalencia). Entonces, en el caso específico de las tioureas, el primer efecto discutido más arriba, está siendo de alguna manera compensado por los dos últimos.

## 4.2.5.b DESDOBLAMIENTO CUADRUPOLAR

La interacción entre el momento cuadrupolar eléctrico de el núcleo (Q) y el gradiente de campo eléctrico en el núcleo (GCE) da cuenta del llamado desdoblamiento cuadrupolar (QS).

El GCE se define como :

$$-V_{ij} = \text{GCE} = -\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \quad , \quad (x_i, x_j = x, y, z) \quad (10)$$

en que V es el potencial electrostático.

Es costumbre definir al eje del átomo resonante tal que coincida con el valor máximo del GCE y se asigna como

$$V_{zz} = \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} .$$

Se define el parámetro de asimetría como :

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad , \quad \text{usando la convención que}$$

$$|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}| .$$

Con esta notación, los autovalores del Hamiltoniano que da cuenta de la interacción entre Q y GCE son :

$$E_Q = \frac{e Q V_{zz}}{4 I (2I - 1)} \cdot \left[ 3m_I^2 - I(I + 1) \right] \left[ 1 + \frac{\eta^2}{3} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

en que I es el momento de spin nuclear y  $m_I$  puede tomar los valores de I, I - 1, ----- -I.

La interacción Q - GCE causa el desdoblamiento

de los estados nucleares con  $I > \frac{1}{2}$ , en subestados  $|I, \pm m_I\rangle$  que son doblemente degenerados debido a que en la ecuación 11, la componente del momento de spin nuclear aparece como  $m_I^2$ .

El estado fundamental nuclear del  $^{57}\text{Fe}$  ( $I = \frac{1}{2}$ ) no se desdobla ya que no tiene momento cuadrupolar espectroscópico, en cambio el estado nuclear excitado ( $I = 3/2$ ) se desdobla en dos subestados degenerados  $|3/2, \pm 3/2\rangle$  y  $|3/2, \pm 1/2\rangle$  y si ahora se considera que existe un GCE simétrico axialmente, es decir,  $V_{xx} = V_{yy}$  con lo cual  $\eta = 0$ , los valores de  $E_Q$  serán :

$$E_Q (\pm 3/2) = \frac{e Q V_{zz}}{4} \quad (12)$$

$$\text{y} \quad E_Q (\pm 1/2) = - \frac{e Q V_{zz}}{4} \quad (13)$$

Si el signo de  $V_{zz}$  es positivo el subestado  $|3/2, \pm 3/2\rangle$  está a mayor energía respecto al subestado  $|3/2, \pm 1/2\rangle$ , si el signo de  $V_{zz}$  es negativo ocurre lo inverso. La diferencia de energía entre los subestados, llamada desdoblamiento cuadrupolar resulta ser :

$$QS = \frac{e Q V_{zz}}{2} \quad (14)$$

Estos resultados se pueden ver más claramente en la figura XVIII.

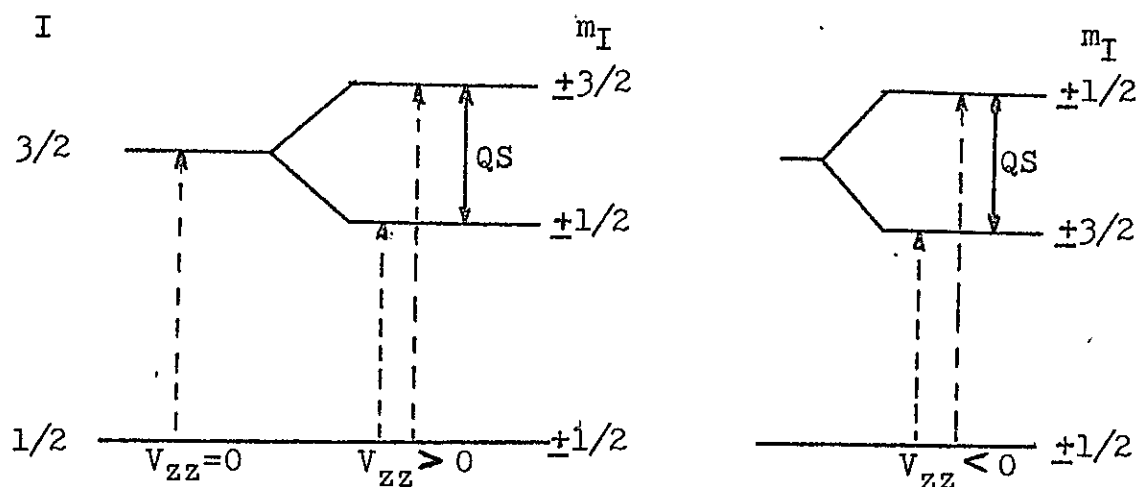


Figura XVIII. Diagrama de niveles de energía nuclear para el desdoblamiento cuadrupolar del  $^{57}\text{Fe}$ , con  $\eta=0$ .

Se puede observar en la figura XVIII que cualquiera sea la forma del desdoblamiento en el estado nuclear excitado ( $V_{zz} > 0$  o  $V_{zz} < 0$ ), el resultado final que mostrará el espectro Mössbauer serán dos líneas (se debe notar que si  $V_{zz} = 0$  en la región del núcleo,  $QS=0$  y se tendrá una sola línea).

En muestras policristalinas que presentan  $QS$ , es posible determinar el signo de  $V_{zz}$  mediante la observación del efecto que se produce en las dos líneas del espectro Mössbauer, al aplicar un campo magnético. Así, la línea que proviene de la transición  $|1/2, \pm 1/2\rangle \rightarrow |3/2, \pm 3/2\rangle$  se desdobra en un doblete y la de  $|1/2, \pm 1/2\rangle \rightarrow |3/2, \pm 1/2\rangle$  en un triplete. Si el triplete se encuentra a menor energía, el signo de  $V_{zz}$  será positivo y en el caso de que esté el doblete a más baja energía, el signo de  $V_{zz}$  será negativo.<sup>69</sup>

La magnitud del QS es producto de dos factores, de  $eQ$  que es una constante nuclear y de  $V_{zz}$  que nosotros vamos a considerar, que es solo una función de la distribución anisotrópica de los electrones en la capa de valencia del átomo Mössbauer. El valor numérico de  $V_{zz}$ , debido a cada electrón de valencia en un orbital atómico  $\Psi$  es :<sup>70</sup>

$$V_{zz} = -e \left\langle \Psi \left| \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \right| \Psi \right\rangle \quad (15)$$

los valores que de aquí se pueden obtener como contribución al GCE se encuentran en la tabla X .

TABLA X

Contribuciones al gradiente de campo eléctrico por un electrón en un orbital d.<sup>70</sup>

Orbital	$V_{zz}$
$d_{x^2 - y^2}$	$+4/7 e \langle r^{-3} \rangle$
$d_{z^2}$	$-4/7 e \langle r^{-3} \rangle$
$d_{xy}$	$+4/7 e \langle r^{-3} \rangle$
$d_{xz}$	$-2/7 e \langle r^{-3} \rangle$
$d_{yz}$	$-2/7 e \langle r^{-3} \rangle$

Los valores de  $V_{zz}$  en la tabla X aparecen como función de  $\langle r^{-3} \rangle$ , que es el valor de expectación  $1/r^3$  para la función de onda apropiada. El GCE total producido por los

electrones de valencia del ión, puede ser obtenido mediante la suma de las contribuciones de las funciones de onda apropiadas.

Ahora se van a relacionar los desdoblamientos cuadrupolares observados en los complejos que aquí se estudian, con el desdoblamiento de los orbitales 3d, por efecto del campo cristalino de las diversas simetrías.<sup>71</sup>

#### 4.2.5.b.1 DESDOBLAMIENTOS CUADRUPOLARES EN COMPLEJOS TETRAÉDRICOS DE Fe(II) EN ALTO SPIN

En un entorno tetraédrico los orbitales 3d son desdoblados en dos subconjuntos : " $t_2$ " y "e" , estando el nivel "e" a un valor de energía  $10 Dq_t$  más bajo que el " $t_2$ " (figura XIX). Si el eje  $C_4$  es el eje de cuantización, los orbitales d transforman como :

$$\begin{aligned} t_2 &: d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} \\ e &: d_{x^2-y^2}, d_{z^2} \end{aligned} \quad (16)$$

Bajo la simetría  $T_d$ , los complejos de Fe(II) en alto spin tienen como estado fundamental el término  ${}^5E(e^3t_2^3)$ . La presencia de este término como el de más baja energía, no es compatible con un desdoblamiento cuadrupolar en estos complejos.<sup>72</sup> La explicación a lo último se encuentra en las contribuciones al GCE de los electrones de valencia del ión ferroso ( $3d^6$ ). Cinco de estos dan lugar a una



simetría esférica al producir una capa semillena ( $e^2 t_2^3$ ), con esto provocan un GCE igual a cero (esto se verifica sumando las contribuciones de cada electrón dadas en la tabla X), el sexto electrón tampoco contribuye al GCE al distribuirse por igual entre los orbitales degenerados  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{z^2}$ , que inducen un GCE de igual magnitud pero de signo opuesto (tabla X). Ya que en los complejos que aquí se estudian se observa un claro QS, resulta evidente que no está la distribución orbital descrita para un campo cristalino exactamente tetraédrico, por lo tanto debe existir algún tipo de distorsión de esta simetría cúbica. Si la distorsión es tetragonal axial, es decir una distorsión sobre el eje z ( $T_d \rightarrow D_{2d}$ ), se romperá la degeneración de los orbitales  $d_{z^2}$  y  $d_{x^2-y^2}$  en una magnitud  $\Delta$ , con lo cual existirán ahora dos posibles configuraciones para ubicar el sexto electrón en estos orbitales :

- a)  $d_{z^2}$  se ubica a más baja energía con el término del estado fundamental  ${}^5A_1$ . La contribución al GCE será de  $-4/7 e \langle r^{-3} \rangle$ , con lo cual el signo de  $V_{zz}$  es negativo.
- b)  $d_{x^2-y^2}$  es el orbital de menor energía con el estado fundamental  ${}^5B_1$ . La contribución al GCE será  $4/7 e \langle r^{-3} \rangle$  y el signo de  $V_{zz}$  será positivo.

Se puede concluir, al combinar estos resultados con la ecuación 14, que el QS será el mismo ya sea  ${}^5A_1$  o  ${}^5B_1$  el estado fundamental y solo el signo de  $V_{zz}$  será diferente

en cada caso. En la figura XIX se presentan unos esquemas que ayudan a una mejor apreciación de lo que aquí se discute.

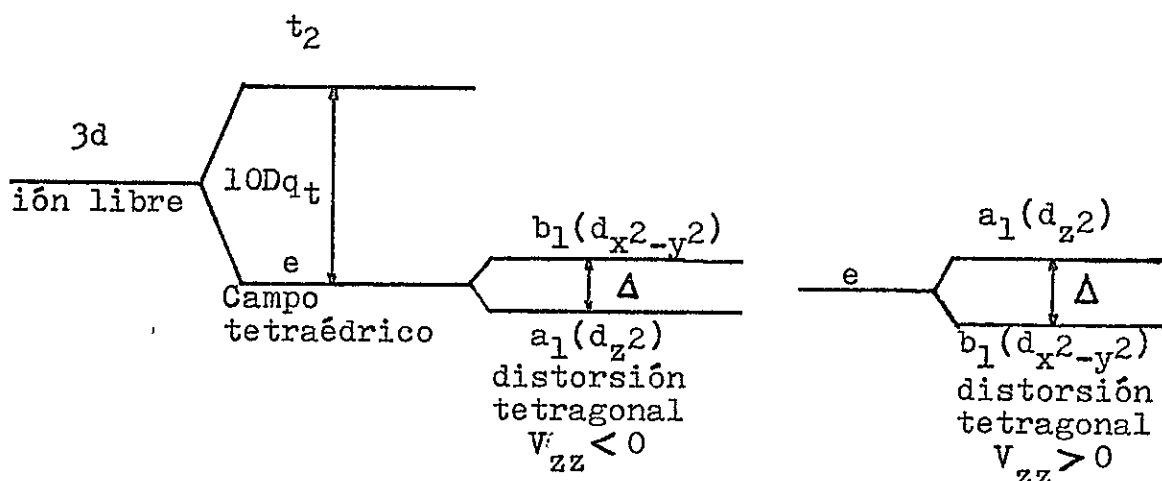


Figura XIX. Desdoblamiento de los orbitales 3d monoeléctricos, por un campo cristalino tetraédrico y con distorsión tetragonal.

Para una contribución al GCE de  $|4/7 e \langle r^{-3} \rangle|$  se espera un QS de alrededor de 4 mm/s,<sup>73</sup> y en general valores de QS mucho mayores de 2 mm/s, a bajas temperaturas, son solo consistentes con un término espacial no degenerado en el estado fundamental.<sup>73</sup>

Los complejos tetraédricos que aquí se estudian presentan, a baja temperatura, valores de QS superiores a 3 mm/s, esto implica que el estado fundamental debe ser, ya sea,  $^5A_1$  o  $^5B_1$ .

La dependencia con la temperatura del QS, de

compuestos ferrosos en alto spin, es debida principalmente al hecho de que algunos estados electrónicos están muy próximos entre sí. Por lo tanto, es posible una significativa población térmica de acuerdo a la estadística de Boltzmann. Así por ejemplo, si el orbital de menor energía de un complejo tetraédrico con distorsión tetragonal fuese  $d_{z^2}$ , en el cual se tendrían dos electrones a baja temperatura, daría lugar a una contribución al GCE de  $-4/7 e \langle r^{-3} \rangle$ . Al aumentar la temperatura el electrón impar puede poblar el orbital  $d_{x^2-y^2}$ , el cual contribuye al GCE con  $+4/7 e \langle r^{-3} \rangle$  y como es de signo opuesto al GCE del orbital  $d_{z^2}$ , se producirá una disminución del QS y este efecto dependerá de cuán grande sea la diferencia de energía,  $\Delta$ , entre los orbitales  $d_{z^2}$  y  $d_{x^2-y^2}$ .

En base a estos antecedentes es posible entender la expresión de Ingalls,<sup>71</sup> para la dependencia con la temperatura de  $V_{ZZ}$  por efecto del sexto electrón, la cual resulta ser :

$$V_{ZZ} = \frac{e (1 - R) \sum_n \langle \frac{V_{ZZ}}{e} \rangle_n e^{-\epsilon_n/kT}}{\sum_n e^{-\epsilon_n/kT}} \alpha^2 \quad (17)$$

en que  $(1 - R)$  es el factor de apantallamiento de Sternheimer,  $\alpha^2$  es el factor de covalencia y  $\epsilon_n$  es la energía del orbital que se está considerando como contribuyente al GCE. Si se

toma como referencia, con un valor cero, el orbital 3d de menor energía se pueden deducir las siguientes relaciones para una simetría tetraédrica con distorsión axial :

a)  $d_{z^2}$  es el orbital de menor energía

$$V_{ZZ} = \frac{-e(1-R) \frac{4}{7} \langle r^{-3} \rangle [1 - \exp(-\Delta/kT)]}{1 + \exp(-\Delta/kT)} \propto^2 \quad (18)$$

b) Si  $d_{x^2-y^2}$  está a más baja energía, resulta la misma expresión anterior (ec. 18), solo que con signo opuesto.

Ya que como era de esperar, las expresiones de  $V_{ZZ}$  en función de la temperatura para  $d_{z^2}$  y  $d_{x^2-y^2}$  son solo diferentes en el signo, por lo tanto, la expresión para el QS será la misma para ambos sistemas, la cual se indica a continuación :

$$QS = \frac{2}{7} e^2 Q(1-R) \langle r^{-3} \rangle \propto^2 \frac{1 - \exp(-\Delta/kT)}{1 + \exp(-\Delta/kT)} \quad (19)$$

El valor máximo de QS ( $QS_0$ ) que se puede alcanzar corresponde a la situación donde el electrón impar ocupa

solamente el orbital  $d_{z^2}$  o el  $d_{x^2-y^2}$  (es decir, cuando  $T \rightarrow 0$  o bien  $\Delta \rightarrow \infty$ ) con lo cual se obtiene que :

$$QS_0 = 2/7 e^2 Q (1 - R) \langle r^{-3} \rangle \alpha^2 \quad (20)$$

Combinando las ecuaciones 19 y 20 se puede determinar la expresión de  $\Delta$ , la que resulta ser igual a :

$$\Delta = k T \ln \frac{QS_0 + QS}{QS_0 - QS} \quad (21)$$

En nuestros complejos tetraédricos, los valores de  $QS_0$  se obtuvieron por extrapolación a  $T \rightarrow 0$ , pero se puede concluir que corresponden como una buena aproximación a los valores de  $QS$  medidos a más baja temperatura. Los resultados se muestran en la tabla XI.

TABLA XI

Valores de campo cristalino de los complejos tetraédricos, estimados de los datos Mössbauer.

Complejo	$\Delta \pm 100 \text{ cm}^{-1}$
Fe(DMTU) (BF) <sub>4</sub> 4 2	819
Fe(DMTU) (ClO) <sub>4</sub> 4 2	963
Fe(DETU) (BF) <sub>4</sub> 4 2	721
Fe(DETU) (ClO) <sub>4</sub> 4 2	686

Estos valores de  $\Delta$  son comparables a los que han sido reportados para los complejos  $FeL_2X_2$  ( $L = TU, NMTU, DMTU$  y  $X = Cl$  o  $Br$ ).<sup>3,6</sup> En estos últimos, el alto grado de distorsión ha sido atribuido a la naturaleza voluminosa de  $L$  y a las diferencias de covalencia de los enlaces  $Fe-X$  y  $Fe-L$ .

La distorsión respecto a la simetría cúbica de los complejos que aquí se estudian, puede atribuirse a los efectos estéricos que provoca la naturaleza voluminosa de la tiourea y más aún cuando tiene grupos sustituyentes. No se puede sugerir que los efectos del estado sólido sean preponderantes, como son los que resultan de las diferencias de propiedades entre los aniones  $ClO_4^-$  y  $BF_4^-$ , ya que los QS de los complejos que poseen el mismo ligante, no tienen diferencias significativas que puedan correlacionarse con la presencia de distintos aniones.

#### 4.2.5.b.2 DESDOBLAMIENTOS CUADRUPOLARES EN COMPLEJOS OCTAÉDRICOS DE $Fe(II)$ EN ALTO SPIN

El tratamiento que se seguirá aquí, es similar al desarrollado anteriormente para los sistemas tetraédricos. En este caso, el campo cristalino octaédrico desdobra los orbitales  $3d$  del  $Fe(II)$  en un conjunto doblemente degenerado ( $e_g$ ) y uno triplemente degenerado ( $t_{2g}$ ). Este último está a más baja energía por un valor  $10 Dq_0$

(alrededor de  $10.000 \text{ cm}^{-1}$  en nuestros complejos, ver tabla VII). Si el eje de cuantización es el  $C_4$ , los orbitales d transforman como :

$$e_g : d_{x^2-y^2} , d_{z^2}$$

$$t_{2g} : d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}$$
(22)

Si el eje de cuantización es el  $C_3$ , se tienen las funciones :<sup>74</sup>

$$e_g : \begin{cases} (1/3)^{\frac{1}{2}} d_{x^2-y^2} + (2/3)^{\frac{1}{2}} d_{xz} \\ (1/3)^{\frac{1}{2}} d_{xy} - (2/3)^{\frac{1}{2}} d_{yz} \end{cases}$$

$$t_{2g} : \begin{cases} (2/3)^{\frac{1}{2}} d_{x^2-y^2} - (1/3)^{\frac{1}{2}} d_{xz} \\ (2/3)^{\frac{1}{2}} d_{xy} + (1/3)^{\frac{1}{2}} d_{yz} \\ d_{z^2} \end{cases}$$
(23)

Si se aplica un campo axial, se pierde la degeneración de los orbitales  $t_{2g}$ , dando lugar a uno con degeneración doble y a uno no degenerado separados por un cierto valor  $\Delta'$  (los  $e_g$  también se desdoblan en el caso tetragonal, pero permanecen degenerados en el caso trigonal).<sup>75</sup>

En el caso tetragonal el no degenerado es  $b_{2g}(d_{xy})$  y en el trigonal es  $a_{1g}(d_{z^2})$ .

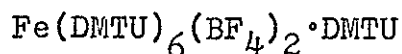
Si la distorsión es tetragonal ( $O_h \rightarrow D_{4h}$ ), con el término del estado fundamental  ${}^5B_{2g}$  lo que implica que el orbital  $b_{2g}(d_{xy})$  está a más baja energía, el sexto electrón al estar en ese nivel generará un QS proporcional a  $+ 4/7 e \langle r^{-3} \rangle$  (ver tabla X). Si  ${}^5E_g$  es el estado fundamental, entonces el sexto electrón estará en el nivel  $e_g(d_{xz,yz})$  y contribuirá con  $- 2/7 e \langle r^{-3} \rangle$  al GCE. Si la distorsión es trigonal ( $O_h \rightarrow D_{3d}$ ), por ejemplo una compresión en el eje (111), el estado fundamental es  ${}^5A_{1g}$ , con una contribución de  $- 4/7 e \langle r^{-3} \rangle$ , en el caso contrario, si  ${}^5E_g$  está a más baja energía, la contribución es de  $2/7 e \langle r^{-3} \rangle$ . Entonces, se puede concluir que, cualquiera sea el tipo de distorsión, los singletes orbitales ( ${}^5B_{2g}$  o  ${}^5A_{1g}$ ) dan lugar a un GCE igual a  $|4/7 e \langle r^{-3} \rangle|$ , lo que implica un QS de aproximadamente 4 mm/s.<sup>73</sup> En cambio si los términos doblemente degenerados ( ${}^5E_g$  en  $D_{4h}$  y  $D_{3d}$ ) son el estado fundamental, deberían producir un QS exactamente igual a la mitad del esperado para los no degenerados  ${}^5B_{2g}$  y  ${}^5A_{1g}$ .

En base a la discusión anterior y los datos de la tabla IX, es claro que en nuestros complejos octaédricos, el estado fundamental debe ser, ya sea,  ${}^5B_{2g}$  o  ${}^5A_{1g}$ . Esto se desprende del hecho de que el intervalo observado de los QS, a baja temperatura, está entre 3,30 mm/s a 3,56 mm/s (ver tabla IX), estas magnitudes son muy superiores a los 2 mm/s, que sería el valor máximo en caso de existir un



término  ${}^5E_g$  en el estado fundamental.<sup>73</sup>

#### 4.2.5.b.3 DESDOBLAMIENTO CUADRUPOLAR EN EL COMPLEJO



La estructura de este complejo, obtenida mediante difracción de rayos X (ver apéndice C), muestra que es octaédrico con una gran distorsión tetragonal que proviene de una compresión axial. En base a lo discutido anteriormente, de los desdoblamientos cuadrupolares en complejos octaédricos, se puede decir que en este caso particular, el término del estado fundamental orbital es el  ${}^5B_{2g}$ .

La relación de la dependencia con la temperatura del QS en complejos octaédricos de Fe(II), ha sido derivada por Ingalls.<sup>71</sup> Para el caso específico de la distorsión que posee el complejo que aquí se discute, la expresión simplificada del modelo de Ingalls es :

$$\frac{\text{QS}}{\text{QS}_0} = \frac{1 - \exp(-\Delta'/kT)}{1 + 2\exp(-\Delta'/kT)} \quad (24)$$

Esta expresión es similar a la obtenida en el caso de los complejos tetraédricos (ver ec. 21). La diferencia es que en este caso  $\Delta'$  es la separación entre los niveles  $b_{2g}(d_{xy})$  y  $e_g(d_{xz,yz})$ .

El valor de  $\Delta'$  para el complejo  $\text{Fe}(\text{DMTU})_6(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{DMTU}$  resulta ser aproximadamente de  $1400 \text{ cm}^{-1}$ . Se ha

informado que los complejos octaédricos  $\text{Fe}(\text{tiourea})_4\text{Cl}_2$  y  $\text{Fe}(\text{tiourea})_6\text{I}_2$ , tienen una distorsión tetragonal debido a una compresión axial, con valores de  $\Delta'$  de  $860 \text{ cm}^{-1}$  y  $750 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente.<sup>6</sup> Es evidente que en nuestro complejo existe un mayor grado de distorsión y muy probablemente esto sea en gran parte un efecto del estado sólido, como se discute a continuación en base a su estructura de rayos X- (ver apéndice-C).

Para muchas de las estructuras de complejos con tioureas, usualmente con halógenos, que han sido resueltos por rayos X, se sugiere la presencia de enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares del tipo  $\text{NH} \cdots \text{halógeno}$ .<sup>57,58,76</sup> El criterio utilizado para decidir su existencia es que las distancias de enlace  $\text{N} \cdots \text{halógeno}$  deben ser compatibles con este tipo de interacción. Aquí al utilizar un criterio similar, se encuentra que uno de los grupos de átomos N-H de las DMTU axiales, estaría involucrado en un enlace de hidrógeno con un átomo de fluor del anión  $\text{BF}_4^-$  (figura XX), la distancia  $\text{N} \cdots \text{F}$  de  $2,92 \text{ \AA}$ , que es comparable a la informada por otros autores en sistemas relacionados.<sup>77</sup> Así, esta interacción puede estar contribuyendo al alto grado de distorsión del catión  $\text{Fe}(\text{DMTU})_6^{2+}$ , como los ligantes axiales están siendo constreñidos por los enlaces de hidrógeno, este acercamiento entre las especies realzaría los efectos estérico, dando lugar a la compresión axial.

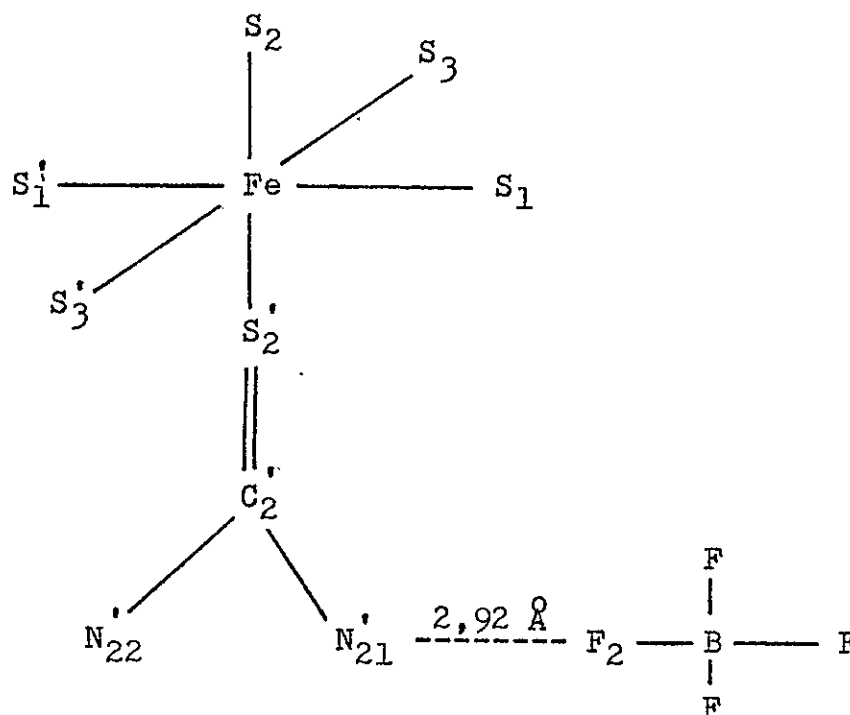


Figura XX. Interacciones por puente de hidrógeno entre las moléculas de DMTU axiales y los iones  $\text{BF}_4^-$  (el boro en  $\bar{X} \bar{Y} \bar{Z}$ ; N<sub>21</sub> está relacionado con N<sub>21</sub> por el centro de simetría en el hierro).

#### 4.2.6 CARACTERIZACION DEL COMPLEJO $\text{Fe}(\text{DMTU})_5(\text{BF}_4)_2$

De las varias posibilidades de ordenamiento alrededor del hierro, por los espectros IR y electrónicos, podemos descartar una simetría octaédrica y tetraédrica. Así, de los espectros IR se puede inferir que la DMTU está monocoordinada y no presentan características que induzcan a pensar en posibles estructuras diméricas o poliméricas.<sup>78</sup> Por su parte, los espectros electrónicos descartan la posibilidad de un entorno tetraédrico, debido a la baja intensidad y alta energía de la banda observada a  $8700 \text{ cm}^{-1}$  respecto a la de los complejos tetraédricos (tabla VII y figura XV).<sup>63</sup>

Los datos por espectroscopía Mössbauer muestran que el IS es intermedio entre los valores para los complejos tetraédricos y octaédricos (tabla IX), y considerando que IS aumenta al aumentar el número de coordinación en complejos de Fe(II) en alto spin,<sup>72</sup> el número de coordinación cinco sería consistente con el IS encontrado. Cálculos aplicando el modelo del campo cristalino, a los resultados de los espectros Mössbauer y electrónicos, en este complejo pentacoordinado, con el objeto de establecer su estructura se presentan en el capítulo siguiente.

## V ESTRUCTURA DEL COMPLEJO $\text{Fe}(\text{N,N}'\text{-DIMETILTIOUREA})_5(\text{BF}_4)_2$

### 5.1 INTRODUCCION

Nosotros hemos propuesto anteriormente (sección 4.2.6) que en el complejo  $\text{Fe}(\text{DMTU})_5(\text{BF}_4)_2$ , en que  $\text{DMTU} \equiv \text{N,N}'\text{-dimetiltiourea}$ , el hierro pentacoordinado está en alto spin y las cinco tioureas están coordinadas a través del átomo de azufre. Se intenta aquí establecer la estructura de este complejo, utilizando el modelo del campo cristalino para interpretar los espectros Mössbauer y electrónicos.

### 5.2 RESULTADOS Y DISCUSION DE LOS ESPECTROS MOSSBAUER

El orden de energía para los orbitales reales 3d monoeléctricos para una bipirámide trigonal (BP) es  $e_1(d_{xz}, d_{yz}) < e_2(d_{x^2-y^2}, d_{xy}) < a_1(d_{z^2})$  y para una pirámide de base cuadrada (SP) es  $e(d_{xz}, d_{yz}) < b_2(d_{xy}) < a_1(d_{z^2}) < b_1(d_{x^2-y^2})$ . En ambos casos se espera un desdoblamiento cuadrupolar (QS) inferior a 2 mm/s a bajas temperaturas.<sup>73</sup>

Para distorsiones de BP que conducen a un descenso de simetría de  $D_{3h}$  a  $C_{3v}$  es posible deducir que en todos los casos persiste el doblete  $e_1(d_{xz}, d_{yz})$  como el nivel de menor

energía,<sup>79</sup> con lo cual no se obtendrá una variación en QS.

En la SP, el tipo de distorsión posible ocurre al encontrarse el átomo metálico sobre el plano basal, manteniéndose la simetría  $C_{4v}$ . Los valores relativos de las energías de los orbitales 3d, pueden ser determinados a medida que aumenta la distorsión, utilizando el modelo del campo cristalino,<sup>80,81</sup> como se muestra a continuación.

Un campo cristalino de simetría SP desdobla los orbitales 3d del Fe(II) en tres subconjuntos no degenerados  $b_1$ ,  $a_1$ ,  $b_2$  y en uno doblemente degenerado e. Si el eje  $C_4$  es tomado como el eje de cuantización, los orbitales d transforman como :

$$\begin{aligned}
 a_1: & \quad |d_{z^2}\rangle \\
 b_1: & \quad |d_{x^2 - y^2}\rangle \\
 b_2: & \quad |d_{xy}\rangle \\
 e : & \quad |d_{xz}\rangle, |d_{yz}\rangle
 \end{aligned}
 \tag{25}$$

Las energías de estos orbitales (relativas al ión libre) se encuentran aplicando la teoría de perturbaciones de primer orden :

$$\begin{aligned}
 E(a_1) &= H_{33} \\
 E(b_1) &= H_{11} \\
 E(b_2) &= H_{55} \\
 E(e) &= H_{22} = H_{44}
 \end{aligned}
 \tag{26}$$

donde  $H_{ij}$  tienen su sentido usual.<sup>80,81</sup>

Estos elementos de matrices ( $H_{aa}$ ) son función de las integrales radiales ( $B_0$ ,  $B_2$  y  $B_4$ ), del momento dipolar de los ligantes ( $\mu$ ) y de las posiciones de los ligantes.<sup>80</sup> La integral  $B_0$  se relaciona con la repulsión de los electrones  $d$  en un campo de simetría esférica. Las energías relativas de los orbitales  $3d$  se expresan sólo en función de  $B_2$  y  $B_4$ .

$B_2$  y  $B_4$  son determinadas aquí utilizando las estimaciones de Ciampolini y Nardi<sup>79</sup> de la carga nuclear efectiva ( $Z_{ef} = 7,15$ ) y de la distancia metal-dipolo ( $2\text{\AA}$ ), para el Fe(II) pentacoordinado. Con ello se obtiene :  $B_2 = 4000$  ( $\text{cm}^{-1}\text{Debye}^{-1}$ ) y  $B_4 = 2294,4$  ( $\text{cm}^{-1}\text{Debye}^{-1}$ ).

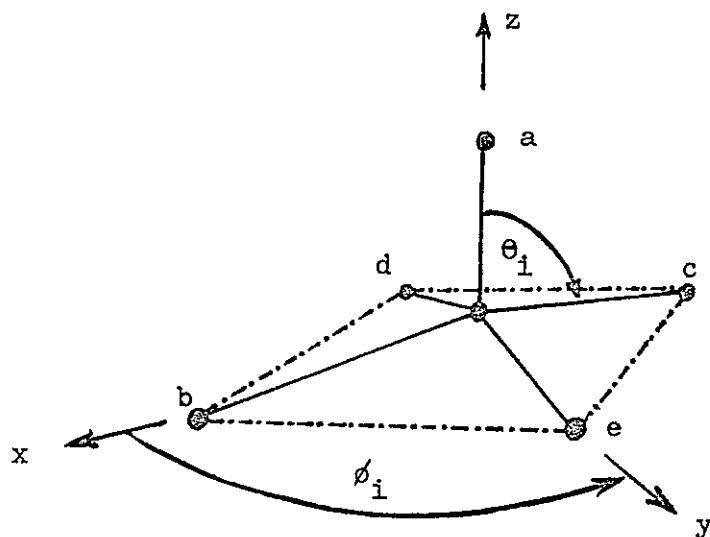


Figura XXI. Posición de los ligantes en coordenadas polares para una pirámide de base cuadrada distorsionada.

En la figura XXI la posición de los ligantes ubicados en los vértices de la SP son representados por cinco dipolos iguales. Al cambiarse la posición del metal sobre el plano basal, se altera el ángulo apical ( $\theta_i$ ). Aquí se estudian los efectos producidos en las energías de los orbitales 3d, al variar el ángulo apical entre 90 y 110°. Las coordenadas de los ligantes son entonces definidas por los ángulos  $\theta_i$  y  $\phi_i$  de la siguiente manera:

Ligante(i)	$\theta_i$ (grados)	$\phi_i$ (grados)
a	0	-
b	90-110	0
c	90-110	180
d	90-110	270
e	90-110	90

Las expresiones generales de las energías de los orbitales 3d, respecto a la capa d esféricamente perturbada (es decir, eliminando los términos en  $B_0$  de los elementos de matriz  $H_{aa}$ , con lo cual se obtienen los  $H'_{aa}$ ) son los siguientes ( $i = b, c, d$  o  $e$ ) :

$$\begin{aligned}
 E(a_1) &= H'_{33} = \mu \left[ \frac{1}{7} (\sum_i D_{20} + 2B_2) + \frac{3}{28} (\sum_i D_{40} + \frac{8}{3} B_4) \right] \\
 E(b_1) &= H'_{11} = \mu \left[ -\frac{1}{7} (\sum_i D_{20} + 2B_2) + \frac{1}{56} (\sum_i D_{40} + \frac{8}{3} B_4) + \frac{5}{24} (\sum_i D_{44}) \right] \\
 E(b_2) &= H'_{55} = \mu \left[ -\frac{1}{7} (\sum_i D_{20} + 2B_2) + \frac{1}{56} (\sum_i D_{40} + \frac{8}{3} B_4) - \frac{5}{24} (\sum_i D_{44}) \right] \\
 E(e) &= H'_{22} = H'_{44} = \mu \left[ \frac{1}{14} (\sum_i D_{20} + 2B_2) - \frac{1}{14} (\sum_i D_{40} + \frac{8}{3} B_4) + \frac{3}{14} (\sum_i D_{22}) + \frac{5}{42} (\sum_i D_{42}) \right]
 \end{aligned}
 \tag{27}$$



en que :

$$D_{20}^i = B_2(3\cos^2\theta_i - 1)$$

$$D_{40}^i = B_4\left(\frac{35}{3}\cos^4\theta_i - 10\cos^2\theta_i + 1\right)$$

$$D_{44}^i = B_4\sin^4\theta_i\cos 4\phi_i$$

$$D_{22}^i = B_2\sin^2\theta_i\cos 2\phi_i$$

$$D_{42}^i = B_4\sin^2\theta_i(7\cos^2\theta_i - 1)\cos 2\phi_i$$

Es de interés aquí, conocer sólo los valores relativos de las energías de los orbitales 3d; por lo tanto, se pueden determinar los valores de las energías por unidad de momento dipolar.

Los valores de  $\phi_i$ ,  $B_2$  y  $B_4$  son constantes, por lo tanto, la energía por unidad de momento dipolar, será modificada sólo por las variaciones del ángulo apical. Se calcularon los valores de  $E/\mu$  variando el ángulo apical desde 90 hasta 110 grados. Los resultados se presentan en la figura XXII donde es posible observar que el orbital  $b_2(d_{xy})$  es de menor energía que el doblete  $e(d_{xz}, d_{yz})$ , al existir un ángulo apical mayor de  $106,8^\circ$ .

La contribución al gradiente de campo eléctrico del sexto electrón del Fe(II), al ubicarse el nivel  $b_2$  es de  $\frac{4}{7} e\langle r^{-3} \rangle$ ,<sup>(70)</sup> lo cual implica un QS  $> 2$  mm/s a bajas temperaturas.<sup>73</sup> Se puede sugerir ahora que en el complejo  $\text{Fe}(\text{DMTU})_5(\text{BF}_4)_2$  el hierro tendría un entorno de una SP distorsionada.

Se ha establecido que el orbital  $b_2(d_{xy})$  es el de más

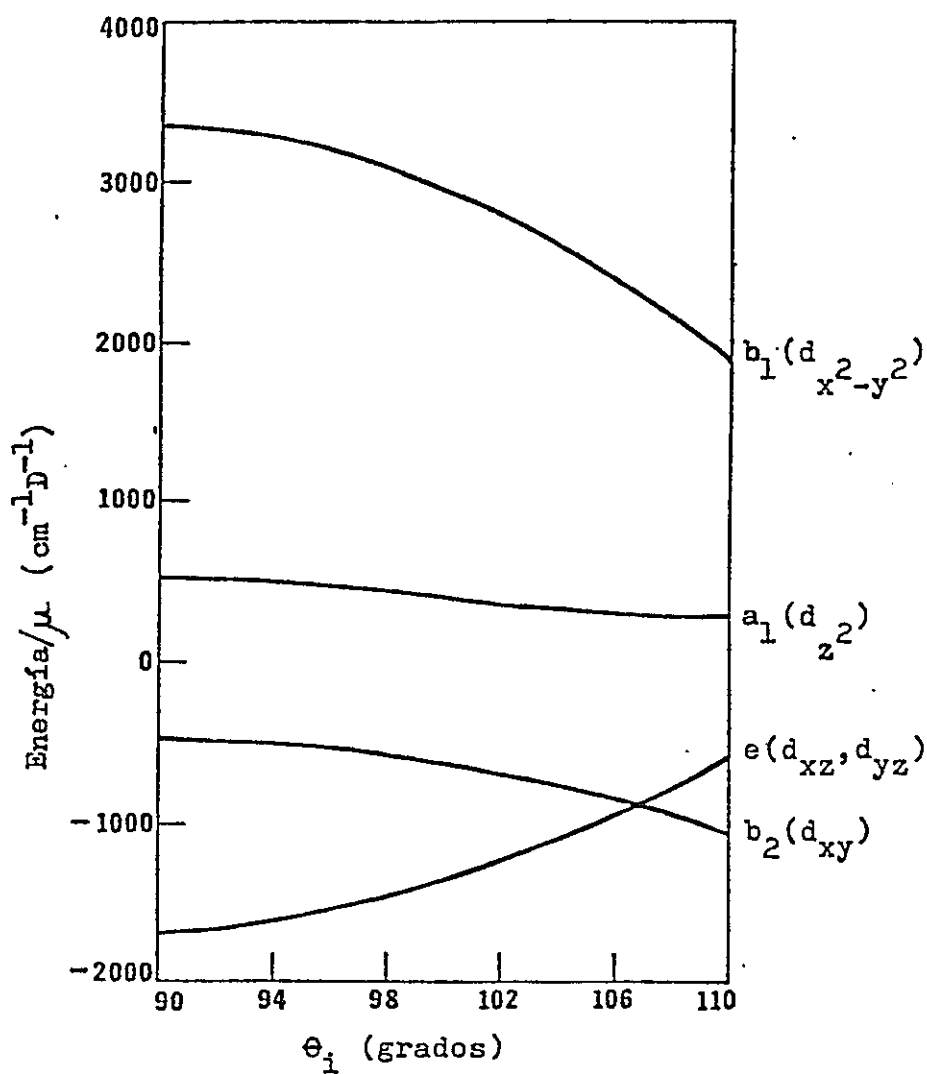


Figura XXII. Diagrama de los niveles de energía para los orbitales 3d, relativo al sistema esféricamente perturbado, en un campo cristalino SP, en función del ángulo apical ( $\theta_i$ ).

baja energía para un complejo macrociclo de Fe(II) en alto spin, de simetría SP distorsionada.<sup>82</sup> En complejos de Co(II) y Ni(II) con estructuras SP, también se ha sugerido que el nivel de más baja energía de los orbitales 3d monoeléctricos es el  $b_2(d_{xy})$ .<sup>83,84</sup> Por otra parte, la distorsión de la SP que involucra un ángulo apical mayor de  $90^\circ$ , es usualmente encontrada en este tipo de estructuras. Así, trabajos teóricos y experimentales indican que este ángulo debe estar alrededor de 100 grados.<sup>85</sup>

### 5.3 RESULTADOS Y DISCUSION DE LOS ESPECTROS ELECTRONICOS

Se han obtenido complejos pentacoordinados de Fe(II) en alto spin con simetría SP sólo con ligantes monodentados. Sus espectros electrónicos presentan una banda no muy intensa en la región de los  $10000 \text{ cm}^{-1}$ , la cual no ha sido asignada.<sup>86</sup>

En el complejo  $\text{Fe}(\text{DMTU})_5(\text{BF}_4)_2$ , también se observa una banda aproximadamente en  $8700 \text{ cm}^{-1}$  muy similar en intensidad a la de los complejos octaédricos de Fe(II) con tioureas (tabla VII). Para intentar conocer el origen de esta transición, se determinará aquí la energía relativa de los términos que resultan de la configuración del Fe(II) en alto spin, utilizando la aproximación del campo cristalino débil,<sup>74,87</sup> para el caso de una estructura SP distorsionada (ver apéndice B). Esta distorsión implica que el orbital  $b_2(d_{xy})$  sea el de más baja

energía.

La configuración electrónica del Fe(II) es  $d^6$  y término del ión libre que corresponde al estado fundamental es el  $^5D$ , el cual es desdoblado por un campo cristalino SP ( $C_{4v}$ ) en los términos  $^5A_1$ ,  $^5B_1$ ,  $^5B_2$  y  $^5E$ . El orden de energía de los términos electrónicos en nuestro caso es  $^5B_2(b_2^2 e^2 a_1 b_1) < ^5E(b_2 e^3 a_1 b_1) < ^5A_1(b_2 e^2 a_1^2 b_1) < ^5B_1(b_2 e^2 a_1 b_1^2)$  (apéndice B).

Para el complejo  $Fe(DMTU)_5(BF_4)_2$  de simetría SP distorsionada, se pueden predecir tres transiciones permitidas por spin. El valor de la transición  $^5B_2 \rightarrow ^5B_1$ , corresponde al  $10 Dq$  de una estructura SP.<sup>84</sup>

Las estructuras regulares SP y octaédricas tienen el mismo valor de  $10 Dq$ .<sup>80</sup> En nuestro caso este valor es menor respecto a la octaédrica, lo cual es consistente con una SP distorsionada, según se deduce de la figura XXII y el apéndice B.

De la figura XXII y del apéndice B, se puede concluir que las transiciones  $^5E$  y  $^5A_1$ , deberían aparecer en la zona del espectro vibracional. Por último en la región de alta energía aparece un conjunto de bandas débiles (16800, 18870 y 20200  $cm^{-1}$ ), que debido a su muy baja intensidad respecto a la transición  $^5B_2 \rightarrow ^5B_1$  discutida más arriba, pueden asignarse tentativamente a transiciones prohibidas por spin.

## VI PROPIEDADES DINAMICAS DE LOS COMPLEJOS DE Fe(II)

### CON N,N'-di-n-PROPILTIOUREA

#### 6.1 INTRODUCCION

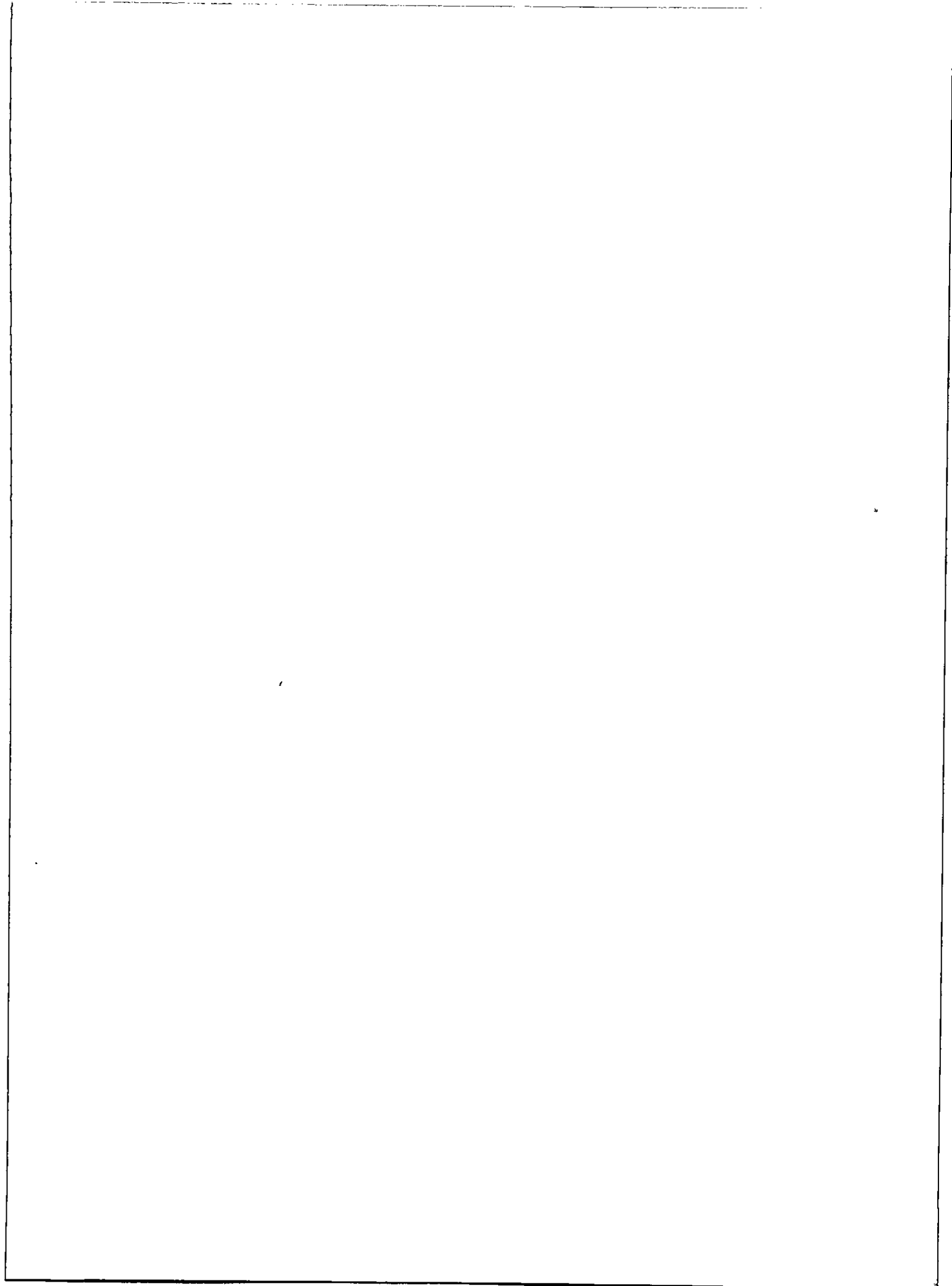
Se ha establecido en el capítulo IV, que en los complejos octaédricos  $\text{Fe}(\text{DnPTU})_6\text{X}_2$  ( $\text{DnPTU} = \text{N,N}'\text{-di-n-propiltiourea}$ ;  $\text{X} = \text{ClO}_4^-$  o  $\text{BF}_4^-$ ), el Fe(II) está en alto spin y la DnPTU está coordinada a través del azufre. Se dejó establecido también que el complejo con tetrafluorborato no presenta absorción Mössbauer a temperatura ambiente y la del perclorato es apenas perceptible.

Ahora vamos a estudiar con más detalle, mediante la espectroscopía Mössbauer, el comportamiento con la temperatura del complejo  $\text{Fe}(\text{DnPTU})_6(\text{BF}_4)_2$ .

#### 6.2 RESULTADOS

En la figura XXIII y tabla XII se muestran los resultados Mössbauer del complejo  $\text{Fe}(\text{DnPTU})_6(\text{BF}_4)_2$ , en el intervalo de temperatura de 90 a 295°K. Se puede apreciar que el complejo no presenta absorción a temperatura ambiente, pero está se hace bastante apreciable bajo los 200°K, presentándose como dos bandas de características muy similares.





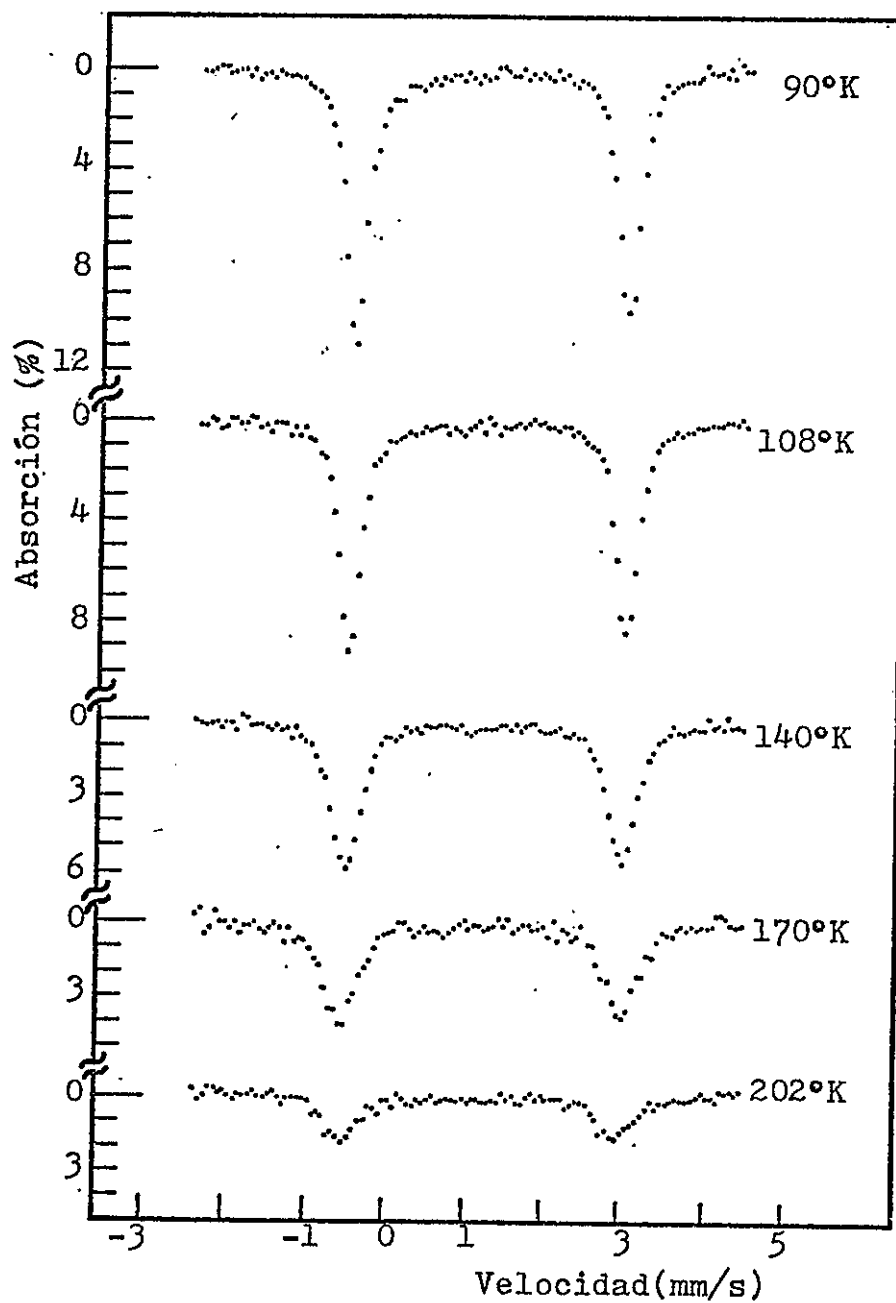


Figura XXIII. Espectros Mössbauer del complejo  $\text{Fe}(\text{DnPTU})_6(\text{BF}_4)_2$  a diversas temperaturas, respecto al  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .



TABLA XII

Espetros Mössbauer del complejo  $\text{Fe}(\text{DnPTU})_6(\text{BF}_4)_2$   
a diversas temperaturas

T (°K)	IS <sup>+</sup> (mm/s)	QS <sup>‡</sup> (mm/s)	Absorción(%)*		$\Gamma$ (mm/s)* <sup>♣</sup>	
			línea 1	línea 2	línea 1	línea 2
90	1,31	3,47	11,1	10,1	0,310	0,314
108	1,30	3,50	9,2	8,4	0,320	0,324
140	1,29	3,49	6,0	5,7	0,420	0,419
170	1,27	3,50	4,0	3,9	0,518	0,480
202	1,25	3,50	1,9	1,8	0,60	0,58
295			no se observa absorción			

+ Corrimiento isomérico respecto al  $\text{Na}_2 \text{Fe}(\text{CN})_5 \text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

‡ Desdoblamiento cuadrupolar

\* Línea 1 y línea 2 se refieren a la de baja y alta velocidad respectivamente

♣ Ancho de banda

El decrecimiento de la intensidad al aumentar la temperatura, trae consigo un aumento del ancho de banda de cada uno de los peaks. El incremento del ancho de banda se empieza a hacer notar sobre los 100°K.

### 6.2.1 NATURALEZA DEL ENSANCHAMIENTO DE LAS LINEAS MOSSBAUER EN EL COMPLEJO $\text{Fe}(\text{DnPTU})_6(\text{BF}_4)_2$

Se designa como "f" a la fracción de fotones  $\gamma$  de la transición Mössbauer, que son absorbidos sin transferencia de energía a los estados vibracionales de la red cristalina.<sup>88</sup> es decir, f es la probabilidad de que ocurra el efecto Mössbauer.

Ha sido demostrado por Shapiro<sup>89</sup> que :

$$f = \exp \frac{-4 \pi^2 \langle x^2 \rangle}{\lambda^2} \quad (28)$$

en que  $\langle x^2 \rangle$  es el valor de expectación de la amplitud de la vibración al cuadrado del átomo Mossbauer, desde su posición de equilibrio y  $\lambda$  es la longitud de onda del rayo  $\gamma$ . De esta relación se deduce que f disminuye exponencialmente cuando aumenta  $\langle x^2 \rangle$ .

Con la ayuda del modelo de Debye para sólidos f puede ser expresada en términos de variables experimentales. A altas temperaturas cuando  $T > \frac{1}{2} \theta$ , la expresión para f resulta ser :<sup>90</sup>

$$f = \exp \frac{-6 E_R T}{k \theta^2} \quad (29)$$

en que  $\theta$  es la temperatura de Debye, k es la constante de Boltzmann y  $E_R$  es la energía de retroceso de un núcleo emisor libre. De esta expresión se puede concluir que, a una

dada energía  $\gamma$ , el valor de  $f$  aumenta si la temperatura disminuye y que cuando mayor sea la temperatura de Debye del cristal, mayor es la probabilidad del efecto Mössbauer.

El comportamiento que se espera para un átomo Mössbauer al aumentar la temperatura, es que solo aumente su amplitud de vibración, lo que trae como consecuencia una disminución de  $f$  sin producirse cambios en el ancho de banda.<sup>91</sup>

La variación del ancho de banda observado en el complejo  $\text{Fe}(\text{DnPTU})_6(\text{BF}_4)_2$ , ensanchamiento desde 0,31 mm/s hasta 0,60 mm/s desde 90 a 202 °K, no es esperado en base al modelo anterior.

Espectros Mössbauer con las mismas características de los obtenidos aquí, han sido observados en óxidos de hierro y en soluciones sólidas de hierro disuelto en algunos metales.<sup>92</sup> Allí se ha atribuido el efecto del ensanchamiento de bandas a fenómenos de difusión del hierro, obteniéndose los parámetros correspondientes en base del modelo propuesto por Singwi y Sjölander,<sup>93</sup> que cuando es aplicado a sólidos es llamado la aproximación del "sudden jump". En este modelo el átomo que está involucrado en procesos de difusión, es representado como una sucesión de saltos repentinos entre estados vibracionales idénticos, centrados alrededor de diferentes sitios de la red cristalina, además se asigna a cada átomo una igual probabilidad de salto. El tiempo medio que pasa el átomo Mössbauer en un sitio de la red es llamado  $\tau_0$  y el tiempo que pasa en los movimientos difusivos es  $\tau_1$ . En el

límite  $\tau_0 \gg \tau_1$ , el modelo de Singwi y Sjölander predice que el espectro Mössbauer es Lorentziano con un ensanchamiento de banda dado por :

$$\Delta \Gamma = \frac{h}{\pi \tau_0} (1 - \alpha) \quad (30)$$

donde  $\alpha = \int \exp(i \vec{k} \cdot \vec{r}) h(\vec{r}) d\vec{r}$ ,

$\vec{k}$  es el vector de onda del rayo  $\gamma$  incidente y  $h(\vec{r})$  es una función, la cual define la probabilidad de encontrar el átomo en  $\vec{r}$ , después de un salto desde una posición  $\vec{r} = 0$ . Para el caso de la radiación  $\gamma$  de 14,4 keV del  $^{57}\text{Fe}$  y para distancias típicas de salto en las redes policristalinas, se ha demostrado que  $\alpha$  es despreciable frente a la unidad,<sup>94</sup> por lo tanto :

$$\Delta \Gamma = \frac{h}{\pi \tau_0} \quad (31)$$

La energía de activación para el proceso de salto puede ser calculada por la expresión :

$$\Delta \Gamma = \Gamma_0 \exp(-E/kT) \quad (32)$$

donde  $\Gamma_0$  es el ancho de banda sin ensanchamiento por difusión. La conexión entre  $\tau_0$  y el coeficiente de difusión (D), suponiendo igual probabilidad de difusión en todas direcciones, viene dado por :

$$D = \frac{1}{6} \frac{a^2}{\tau_0} \quad (33)$$

en que "a" es el desplazamiento medio del átomo en un salto de difusión. Combinando las ecuaciones 31 y 33 se tiene que :

$$\Delta \Gamma = \frac{6 h}{\pi a^2} D \quad (34)$$

De acuerdo a la teoría de Frenkel,<sup>95</sup> el movimiento de las moléculas en un líquido es similar a la difusión de los átomos en un sólido; las moléculas de líquido fluctúan alrededor de una posición de equilibrio por un período de tiempo  $\tau_0$ , después del cual sobrepasan la barrera de potencial y son removidas a otra posición con una distancia del orden del radio de la molécula. Aplicando esta teoría, se ha demostrado que las expresiones que resultan de los modelos para sólidos y líquidos son equivalentes.<sup>96</sup> Así, se encuentra la misma proporcionalidad entre  $\Delta \Gamma$  y D como se presentó anteriormente (ec. 34) en el modelo para sólidos :

$$\Delta \Gamma = \frac{4 \pi E_0^2}{h c^2} D \quad (35)$$

en que  $E_0$  es el valor de la transición  $\gamma$  y las otras constantes tienen los valores usuales.

Nosotros vamos a intentar explicar el ensanchamiento de banda en el complejo  $\text{Fe}(\text{DnPTU})_6(\text{BF}_4)_2$ , utilizando las expresiones derivadas de los modelos de difusión para sólidos y líquidos.<sup>97,98</sup> Como el hierro en el complejo está enlazado a sus ligantes en un entorno octaédrico, se podría suponer que a altas temperaturas el hierro tendría la posibilidad

de intercambiar rápidamente a posiciones equivalentes, mediante pequeños desplazamientos dentro del entorno octaédrico; lo cual, lo haría aparecer como si estuviese en un proceso de difusión. La suposición de que existe intercambio entre posiciones equivalentes está basada en el hecho de que no se observan modificaciones de los desdoblamientos cuadrupolares al variar la temperatura.

Para verificar si esta suposición es consistente, vamos a determinar algunos parámetros de los modelos de difusión utilizando las ecuaciones señaladas anteriormente.

TABLA XIII

Parámetros de difusión en el complejo  $\text{Fe}(\text{DnPTU})_6(\text{BF}_4)_2$  \*

T (°K)	D (cm <sup>2</sup> /s) · 10 <sup>11</sup>	$\tau_0$ (s) · 10 <sup>6</sup>
90	0,07	2,75
108	0,14	1,37
140	0,69	0,28
170	1,37	0,14
202	2,06	0,09

\* Considerando que  $\Gamma_0 = 0,30$  mm/s (obtenido por extrapolación)

En la tabla XIII se presentan los valores de los coeficientes de difusión y el tiempo de residencia del hierro en

las posiciones equivalentes. Los valores de  $\tau_0$  van disminuyendo al subir la temperatura, hasta un valor del orden de magnitud del tiempo de vida promedio del estado excitado nuclear del hierro que es igual a  $\tau = 6,88 \cdot 10^{-8}$  s. La temperatura a la cual ocurriría que  $\tau = \tau_0$  sería de 228 °K, consistente con el hecho de que no es posible observar absorción a temperatura ambiente. Además se encuentra la esperada dependencia exponencial de  $D$  (o  $\Delta\Gamma$ ) con la temperatura (figura XXIV), de donde se deduce que :

$$D = 3,1 \cdot 10^{-10} \exp(1,1/RT) \text{ (cm}^2/\text{s)} \quad (36)$$

y el valor de la energía de activación para la difusión sería igual a 1,1 Kcal/mol. Por otra parte, el desplazamiento del átomo de hierro dentro del entorno octaédrico sería igual a  $0,34 \text{ \AA}$  a toda temperatura, el cual es un valor pequeño comparado con las distancias de enlace metal-ligante, que en complejos con tioureas son de alrededor de  $2,5 \text{ \AA}$  (apéndice C).

Por último, se encuentra que los máximos de absorción de las líneas Mössbauer en función de la temperatura  $\eta(0)$ , del complejo  $\text{Fe}(\text{DnPTU})_6(\text{BF}_4)_2$ , siguen la función teórica que se puede deducir para procesos de difusión :<sup>98</sup>

$$\eta(0) = \frac{A \exp 1/T(\theta - B)}{\Gamma_0 + \Delta\Gamma} \quad (37)$$

en que A y B son constantes,  $\Gamma_0$  es el ancho de banda sin que exista difusión y  $\theta$  es la temperatura de Debye del compuesto, la cual se encuentra que es igual a  $108 \text{ °K}$ .<sup>99</sup>

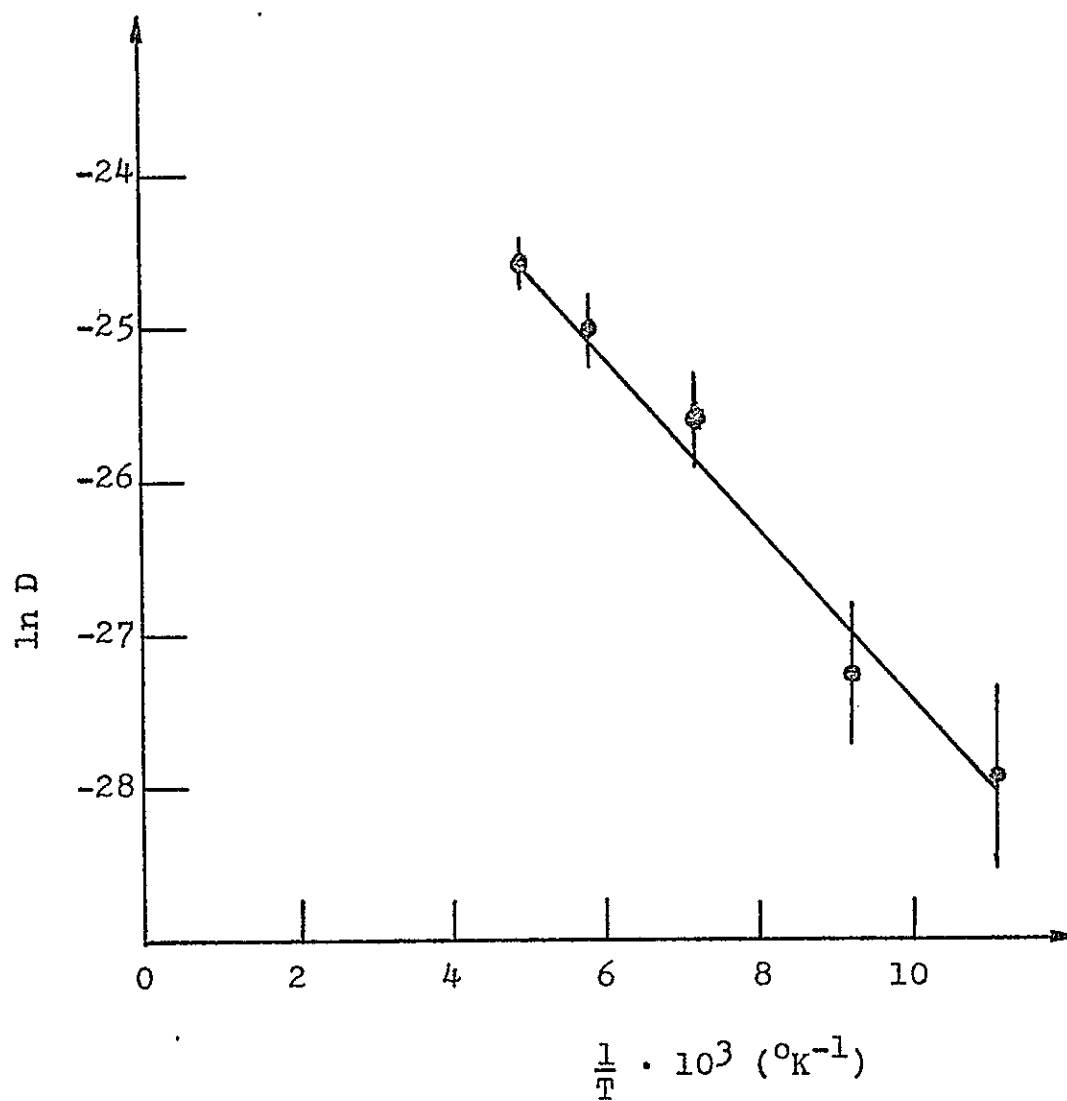


Figura XXIV. Dependencia del  $\ln D$  con respecto a la temperatura en el complejo  $\text{Fe}(\text{DnPTU})_6(\text{BF}_4)_2$ .



## 6.3 DISCUSION

Es posible explicar ensanchamiento de bandas de los espectros Mössbauer del complejo  $\text{Fe}(\text{DnPTU})_6(\text{BF}_4)_2$  al variar la temperatura, suponiendo que el átomo de hierro está involucrado en continuos desplazamientos dentro del entorno octaédrico (probablemente lo mismo ocurra con el complejo  $\text{Fe}(\text{DnPTU})_6(\text{ClO}_4)_2$ ). Por otra parte, a diferencia del complejo  $\text{Fe}(\text{DnPTU})_6(\text{ClO}_4)_2$ , en que se tienen dos especies en equilibrio,<sup>1,8</sup> las distorsiones en la estructura molecular de los complejos aquí estudiados, dan lugar a que los parámetros Mössbauer sean de magnitud muy similares, no siendo posible discernir que especies están presentes.

Parece ser que los aniones de los complejos  $\text{Fe}(\text{DnPTU})_6(\text{BF}_4)_2$  y  $\text{Fe}(\text{DnPTU})_6(\text{ClO}_4)_2$ , tienen alguna ingerencia en el fenómeno de desplazamiento del hierro, observado en estos complejos mediante la espectroscopía Mössbauer. En ambos complejos los cationes poseen una estructura básica similar, debido a la similitud de sus IS y QS, pero tienen diferencias en las temperaturas de inicio del proceso de ensanchamiento de bandas. Así, a 90 °K el complejo con tetrafluorborato tiene  $\Gamma = 0,31$  mm/s, en cambio con el perclorato  $\Gamma = 0,46$  mm/s. Esto hace pensar, que el proceso de intercambio rápido del átomo de hierro, empieza a más bajas temperaturas en el complejo

con perclorato. Se ha encontrado que la energía del enlace de hidrógeno NH---F es mayor que la del NH---O,<sup>100</sup> lo cual podría justificar en gran parte las diferencias observadas entre estos complejos.<sup>101</sup> Por otra parte, los espectros IR en la región del estiramiento NH del complejo  $\text{Fe}(\text{DnPTU})_6(\text{BF}_4)_2$ , presentan dos bandas, las cuales no sufren modificaciones apreciables al cambiar la temperatura entre 90 y 295 °K. Es posible que si en las alteraciones observadas por la espectroscopía Mössbauer, estuviesen involucrados cambios de las interacciones de los grupos NH, estas serían sutiles que no es posible obtenerlas mediante la espectroscopía IR.

## VII CONCLUSIONES FINALES

Los objetivos de esta Tesis fueron dados a conocer en su capítulo introductorio. Estos eran : la síntesis y caracterización de nuevos complejos formados entre tioureas sustituidas con Fe(II) y el estudio del tipo y naturaleza de las distorsiones en el entorno del centro metálico, al variar el sustituyente en la tiourea y/o el anión.

Aquí se bosquejan algunas de las principales conclusiones alcanzadas a través de este estudio :

A) En la presente investigación se sintetizaron y caracterizaron mediante las espectroscopías IR, electrónica, Mössbauer y difracción de rayos X, nuevos complejos de hierro (II) con tioureas y con los aniones tetrafluorborato y perclorato, de fórmula  $FeL_nX_2$ . En todos los casos el hierro está en alto spin. Las tioureas están coordinadas a través del átomo de azufre y dan lugar a una sola conformación, que está estabilizada en base a los requerimientos estéricos de los sustituyentes en la tiourea y a interacciones por puente de hidrógeno. Los aniones no se coordinan, pero están distorsionados respecto a la simetría  $T_d$ , al estar involucrados en enlaces de hidrógeno.

B) Es posible utilizar el modelo simple del campo cristalino para la interpretación de los espectros

Mössbauer y electrónicos. Así fue posible asignar una estructura a cada uno de los complejos y en base a esto se pueden clasificar como :

- i) Tetraédricos. Tienen la fórmula general  $FeL_4X_2$  ( $L = DMTU$  o  $DETU$ ;  $X = ClO_4^-$  o  $BF_4^-$ ) y son caracterizados por un valor de  $10 Dq_t$  de  $6500 \text{ cm}^{-1}$ . Están distorsionados tetragonalmente ( $T_d \rightarrow D_{2d}$ ) debido, ya sea, a una compresión o a una elongación a través del eje  $z$ , dando respectivamente los términos  $^5A_1$  o  $^5B_1$  en el estado fundamental. El desdoblamiento de los orbitales  $e(d_{x^2-y^2}, d_{z^2})$  a causa de la distorsión es alrededor de  $800 \text{ cm}^{-1}$ . Esta alta magnitud es atribuible a los efectos estéricos que provienen principalmente de la naturaleza voluminosa de los ligantes.
- ii) Piramidal de base cuadrada. Como resultado del presente estudio, se ha encontrado un complejo interesante desde el punto de vista estructural, es el de fórmula  $Fe(DMTU)_5(BF_4)_2$ . Es pentacoordinado, con una pirámide de base cuadrada, en que los átomos de azufre de las cinco moléculas de DMTU ocupan los vértices. Esta estructura está distorsionada respecto a la regular, pero se mantiene la simetría  $C_{4v}$ , al estar el átomo de hierro sobre el plano basal.

Esta distorsión, en este complejo, provoca que el orden de energía de los orbitales 3d monoeléctricos sea  $b_2 < e < a_1 < b_1$  (el orden de los niveles  $b_2$  y  $e$  está invertido respecto al esperado para la estructura regular), con esto el término del estado fundamental es el  ${}^5B_2$ .

El espectro electrónico presenta una banda a  $8700 \text{ cm}^{-1}$  y fue atribuida a la transición permitida por spin  ${}^5B_2 \rightarrow {}^5B_1$ , que corresponde al  $10 Dq_{sp}$  en este tipo de estructuras. Las otras bandas débiles a mayor energía fueron asignadas a transiciones prohibidas por spin.

- iii) Octaédricos. Con todas las tioureas utilizadas en el presente estudio, fue posible obtener el catión octaédrico  $\text{FeL}_6^{2+}$  (con un valor de  $10 Dq_0$  de  $\sim 10.000 \text{ cm}^{-1}$ ). Esta estructura está distorsionada debido a una compresión, ya sea, en el eje tetragonal ( $O_h \rightarrow D_{4h}$ ), en que el estado fundamental es  ${}^5B_{2g}$  o bien en el eje trigonal ( $O_h \rightarrow D_{3d}$ ), en este caso el término  ${}^5A_{1g}$  es el de más baja energía.

El catión en el complejo  $\text{Fe}(\text{DMTU})_6(\text{BF}_4)_2$  sufre una distorsión en el eje tetragonal, la magnitud ( $1400 \text{ cm}^{-1}$ ) está dada en

términos del desdoblamiento de los orbitales  $t_{2g}$  en  $e_g$  y  $b_{2g}$ , con el orden de energías  $b_{2g} < e_g$ ; este ordenamiento de la configuración orbital da lugar al estado fundamental electrónico  $^5B_{2g}$ . La distorsión, singularmente elevada si solo se invoca al efecto Jahn Teller, fue justificada al encontrar evidencias de que los ligantes axiales están involucrados en puentes de hidrógeno, con los átomos de fluor de los aniones  $BF_4^-$ , así, se produce una constricción de los grupos ubicados en el eje z.

C) Los complejos  $Fe(DnPTU)_6X_2$  ( $X = ClO_4^-$  o  $BF_4^-$ ) presentan un cambio del ancho de las bandas Mössbauer, al cambiar la temperatura. Fue propuesta una explicación en base a un efecto dinámico; el átomo de hierro se estaría desplazando rápidamente entre posiciones equivalentes en el entorno octaédrico. Se encuentra una dependencia con el anión, la cual se puede racionalizar en base a la diferencia de la fuerza de los enlaces de hidrógeno  $NH---F$  y  $NH---O$ .

Estas conclusiones y resultados, que se obtuvieron a través del desarrollo de esta Tesis, inducen a que a continuación se efectúe su análisis en forma reflexiva. Este se orientará a fijar el contexto en que se deja la

presente investigación y destacar algunas de sus posibilidades para estudios futuros, como se establece en los párrafos siguientes.

Si se comparan los resultados Mössbauer de los complejos de Fe(II) con di-ciclohexiltiourea,  $\text{Fe}(\text{DCHTU})_6\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{ClO}_4^-$  o  $\text{BF}_4^-$ ), se encuentra una conducta que depende de la naturaleza del anión. Con el anión perclorato, según informe de otros autores, se observa la existencia de dos especies en alto spin con diferentes signos de  $V_{zz}$ .<sup>1,4,7,8</sup> lo que se originaría en un fenómeno de orden-desorden en el anión perclorato, que sería responsable de la transición  ${}^5\text{A}_1 \rightleftharpoons {}^5\text{E}$ . En cambio, aquí se encontró que cuando el anión es el tetrafluorborato, aparentemente existe una sola especie, que tendría un estado fundamental espacial no degenerado (ver capítulo IV). La posibilidad de tal tipo de transición no puede ser excluida completamente en este último complejo, ya que solo podría significar que en el intervalo de temperaturas en que se efectuaron las mediciones (100-295 °K), el equilibrio está desplazado hacia la formación de una sola especie y que se esperaría un cambio en el nivel electrónico fundamental a temperaturas más altas, si el comportamiento fuese equivalente en ambos complejos. Esto no es posible de observar, ya que a temperaturas superiores a 50 °C el complejo se descompone.

Los corrimientos isoméricos del complejo  $\text{Fe}(\text{DCHTU})_6(\text{ClO}_4)_2$  son algo superiores en relación al

complejo  $\text{Fe}(\text{DCHTU})_6(\text{BF}_4)_2$ , con valores de  $\sim 1,45$  mm/s y  $\sim 1,20$  mm/s respectivamente (tabla IX y ref. 4, 8). Esto sugiere que en el primero la fuerza del enlace Fe-S es más débil que en el segundo. Si se tiene en cuenta el hecho de que el ligante adquiere una sola conformación y es la misma en ambos complejos (capítulo III), entonces para justificar estas diferencias, se descartaría cualquier especulación basada en la existencia de mezclas diferentes de formas isoméricas, de esta tiourea N,N'-disustituídas, en cada complejo. Esto significa que la estructura básica del catión en estos sistemas probablemente es muy similar. Si ahora se tiene en cuenta que el anión perclorato es más voluminoso que el anión tetrafluorborato, es razonable suponer alguna diferente contribución de los efectos estéricos intermoleculares en la red cristalina de estos complejos. Si aumenta el tamaño del anión, la interacción con los ligantes crecería de manera tal que los forzaría a estar menos fuertemente ligados al centro metálico. Un efecto de esta naturaleza explicaría la facilidad del complejo con el anión perclorato para alterar levemente su simetría, como se mencionó en el párrafo anterior. Sería interesante estudiar compuestos con aniones que supongan un marcado aumento de los efectos estéricos (por ejemplo el  $\text{PF}_6^-$ ), de manera de conseguir información adicional acerca de los factores que gobiernan estos fenómenos.



En este estudio se lograron aislar por primera vez complejos tetraédrico de Fe(II) coordinativamente saturados por las tioureas, es decir se encontró la especie  $\text{FeL}_4^{2+}$  (capítulo IV). Existe una alta distorsión del tetraedro y la información disponible permite conocer la magnitud de esta distorsión y la designación de un estado fundamental orbital no degenerado. Estos resultados, extraídos de los espectros Mössbauer, deben ser considerados como aproximados. Solo mediante mediciones experimentales, con campos magnéticos y técnicas de baja temperatura, se podría determinar el signo de  $V_{zz}$  y el valor de  $\eta$ . Esto debería confirmar la existencia del término no degenerado en el estado fundamental y, dependiendo del signo de  $V_{zz}$ , se podría conocer con exactitud este término. Por otra parte, esto permitiría efectuar un análisis más profundo de la naturaleza de las distorsiones en estos complejos, ya que los parámetros Mössbauer (IS y QS) a campo cero (tabla IX), no presentan cambios apreciables cuando se modifica el anión o el sustituyente en la tiourea.

El resolver mediante rayos X la estructura cristalina y molecular del complejo  $\text{Fe}(\text{DMTU})_6(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{DMTU}$ , permitió ser más preciso al responder a algunas de las interrogantes, que nacen de los resultados espectroscópicos de este complejo en particular, además de confirmar algunas de las suposiciones dadas para interpretar los de los

otros sistemas aquí estudiados. Así, la distorsión del octaedro en el catión  $\text{Fe}(\text{DMTU})_6^{2+}$ , es de tal magnitud que es posible caracterizarla completamente mediante rayos X, a diferencia de otros sistemas en que solo se consigue detectarla mediante la espectroscopía Mössbauer.<sup>72</sup> Esta característica de este compuesto, lo hace aparecer como un buen sistema para el estudio con todo detalle mediante las diversas formas de la técnica Mössbauer (mediciones con campo magnético aplicado, estudio de monocristales, etc.). Esto permitiría poner a prueba la validez de la aplicación del modelo del campo cristalino en este sistema con todas sus implicancias. Con esto queremos decir que sería pertinente iniciar un estudio Mössbauer de este compuesto, en que se puedan relacionar los resultados estructurales que provee esta técnica con los cristalográficos.

Otro sistema que podría ser clarificado utilizando también la combinación de las técnicas Mössbauer y de rayos X, es el caso de los complejos  $\text{Fe}(\text{DnPTU})_6\text{X}_2$ . Nuestros resultados Mössbauer, conducen a la hipótesis de que el hierro está en un continuo desplazamiento entre posiciones equivalentes dentro del octaedro. Esto necesita someterse a alguna comprobación. Una forma apropiada de lograr esto sería resolver las estructuras de estos complejos mediante rayos X, ya que la magnitud de los corrimientos del hierro estarían en el ámbito de resolución de este

método (ver capítulo VI). Creemos que las posibilidades de llevar adelante un trabajo de este tipo son ciertas, considerando que es posible obtener monocristales del complejo  $\text{Fe}(\text{DnPTU})_6(\text{BF}_4)_2$ .

El complejo  $\text{Fe}(\text{DMTU})_5(\text{BF}_4)_2$  ha sido formulado en este estudio como monomérico, con una estructura de una pirámide de base cuadrada. Esta asignación está basada fundamentalmente en que su IS tiene un valor intermedio entre los complejos tetra y hexacoordinados, además de la alta magnitud de su QS. Desafortunadamente, este y los otros complejos que aquí se investigan, no parecen ser estables en solventes en los cuales son solubles, esto impidió hacer uso de los métodos usuales para determinar estructuras en solución, por ejemplo, mediciones de conductividad que hubiesen permitido confirmar su carácter monomérico. Además, los pequeños e inestables cristales en forma de agujas, no resultaron adecuados para su estudio mediante rayos X. Por lo tanto, la estructura molecular propuesta para este compuesto, puede ser solo una especulación. Probablemente, la búsqueda de algún otro método de síntesis, diferente al utilizado aquí en la preparación de este compuesto, podría conducir a la obtención de una muestra adecuada para su estudio por el método cristalográfico; de manera de asegurar su estructura, que permita luego realizar una acabada caracterización de las propiedades de este poco usual tipo de complejo ferroso.

Los efectos de las diferencias entre los sustituyentes de las tioureas se puede visualizar, en este estudio, en la serie de complejos preparados con el tetrafluorborato como anión a través de la fuerza del enlace de hidrógeno; los espectros Mössbauer muestran que las interacciones por puente de hidrógeno intermoleculares en el estado sólido son diferentes. Esto se manifiesta en la intensidad de las líneas Mössbauer,<sup>101</sup> ya que reflejan el grado de rigidez con que es mantenido el átomo de hierro en la red cristalina, una mayor absorción implica una mayor constricción. Así, se encuentra que las interacciones intermoleculares son más fuertes en los complejos con la NETU seguida de los con DMTU (tabla IX), la que indica que podría existir alguna relación con los efectos inductivos de los sustituyentes en la NETU y la DMTU, los cuales pueden prevalecer sobre los efectos estéricos que se harían presentes en los otros ligantes con sustituyentes con cadenas más largas o más voluminosos. También se observa lo esperado, de que en el complejo con la tiourea simple las interacciones por puente de hidrógeno son más débiles,<sup>35,58</sup> aparentemente lo mismo ocurriría en el complejo con NMTU (tabla IX). Para entender el mecanismo por el cual los sustituyentes son capaces de influenciar la extensión de la formación de los enlaces de hidrógeno y su fortaleza, sería necesario evaluar cuantitativamente los diferentes

efectos involucrados en estos.<sup>102</sup> Esto implicaría establecer una sistemática exhaustiva para determinar, por ejemplo, la influencia del sustituyente en los valores de los parámetros Mössbauer, que incluya toda la gama de tioureas sustituidas.

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- R.Latorre, C.R.Abeledo, R.B.Frankel, J.A.Costamagna, W.M.Reiff y E.Frank, *J.Chem.Phys.*, 59, 2580 (1973).
- 2.- C.D.Flint y M.Goodgame, *Inorg.Chem.*, 8, (9) 1833 (1969).
- 3.- T.Birchall y M.F.Morris, *Can.J.Chem.*, 50, 211 (1972).
- 4.- R.Latorre, J.Costamagna, E.Frank, C.R.Abeledo y R.B.Frankel, *J.de Phys.*, 12, C6-635 (1974).
- 5.- R.Latorre, J.A.Costamagna y P.Navia, *J. de Phys.*, C6-489 (1976).
- 6.- U.Russo, S.Calogero, N.Burriesci y M.Petrera, *J.inorg. nucl.Chem.*, 41, 25 (1979).
- 7.- R.Latorre, J.A.Costamagna, E.Frank, C.R.Abeledo y R.B.Frankel, *J.inorg.nucl.Chem.*, 41, 649 (1979).
- 8.- R.Latorre, Tesis Doctoral, Universidad de Chile, Santiago, Chile (1977).
- 9.- R.A.Bailey y T.R.Peterson, *Can.J.Chem.*, 45, 1135 (1967).
- 10.- D.M.Adams y J.B.Cornell, *J.Chem.Soc. (A)* 884 (1967).
- 11.- M.Gerloch, J.Lewis y W.R.Smail, *J.C.S.Dalton*, 1559 (1972).
- 12.- P.J.McCarthy y I.M.Walker, *Can.J.Chem.*, 56, (9) 1284 (1978).
- 13.- G.Yagupsky, Disertación Doctoral, Universidad de Buenos Aires, Argentina (1965).
- 14.- S.Burman y D.N.Sathyanarayana, *J.Coor.Chem.*, 11, 219 (1982).
- 15.- *Inorganic Synthesis*, Mc.Graw-Hill Book Co., Vol. I, p. 24.
- 16.- G.Yagupsky y R.Levitus, *Inorg.Chem.*, 4, 1589 (1965).

- 17.- F.A.Cotton, O.D.Faut y J.T.Mague, *Inorg.Chem.*, 3, (1) 17 (1964).
- 18.- A.M.Fuentes, J.Cordero, J.Granifo, J.Costamagna y G.González, *Contribuciones*, 28, 47-65 (1978).
- 19.- *Inorganic Synthesis*, Mc. Graw-Hill Book Co. Vol. 23 (1984), en prensa.
- 20.- W.E.Stewart y T.H.Siddall III, *Chem.Revs.*, 70, 517 (1970).
- 21.- T.H.Siddall y W.E.Stewart, *J.Org.Chem.*, 32, 3261 (1967).
- 22.- J.Sandström, *J.Phys.Chem.*, 71, 2318 (1967).
- 23.- R.K.Gosavi, U.Agarwala y C.N.Rao, *J.Am.Chem.Soc.*, 89, 235 (1967).
- 24.- A.S.Tompa, R.D.Barefoot y E.Price, *J.Phys.Chem.*, 73, 435 (1969).
- 25.- B.T.Brown y G.F.Katekar, *Tetrahedron Letters*, 2343 (1969).
- 26.- H.Kessler y D.Leibfritz, *Tetrahedron Letters*, 1595 (1970).
- 27.- R.F.Hobson, L.W.Reeves y K.N.Shaw, *J.Am.Chem.Soc.*, 77, 1228 (1973).
- 28.- A.M.Giuliani, *J.C.S.Dalton*, 492 (1972).
- 29.- A.M.Giuliani, *J.C.S.Dalton*, 497 (1972).
- 30.- D.Cattegno, A.M.Giuliani, M.Bosa y G.Ramunni, *J.C.S. Dalton*, 1399 (1973).
- 31.- D.Cattegno y A.M.Giuliani, *J.C.S.Dalton*, 1646 (1973).
- 32.- D.R.Eaton y K.Zaw, *Can.J.Chem.*, 49, 3315 (1971).
- 33.- D.R.Eaton y K.Zaw, *Can.J.Chem.*, 53, 633 (1975).
- 34.- D.R.Eaton y K.Zaw, *J.inorg.nucl.Chem.*, 38, 1007 (1976).
- 35.- O.Piovesana y C.Furlani, *J.inorg.nucl.Chem.*, 32, 879 (1970).
- 36.- Y.Mido, T.Yamanaka y R.Awata, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, 50, 27 (1977).

- 37.- G.Isaksson y J.Sandström, Acta.Chem.Scand., 24, 2565 (1970).
- 38.- W.Walter y K.P.Ruess, Ann.Chem., 746, 54 (1971).
- 39.- G.Vasilev, V.Koleva, M.Ilieva y B.Galabov, J.Mol. Struct., 82, 35 (1982).
- 40.- E.Kleimpeter, S.Behrendt, L.Beyer, W.Dietzsch y R. Borsdorf, J.Prakt.Chem., 324, 29 (1982).
- 41.- J.Kovalek, P.Fiedler, Z.Papouskova y O.Exner, Collect. Czech.Chem.Comm., 47, (1) 35 (1982).
- 42.- W.J.Lown y S.M.S.Chauhan, J.Org.Chem., 48, (4) 513 (1983).
- 43.- W.Walter y G.Randau, Liebigs Ann.Chem., 722, 52 (1969); G.Randau, Disertación Univ. Hamburg, 1968.
- 44.- E.W.Ainscough, E.J.Birch y A.M.Brodie, Inorg.Chim.Acta, 20, 187 (1976).
- 45.- A.Yamaguchi, R.B.Penland, S.Mizushima, T.J.Lane, C. Curran y J.V.Quagliano, J.Am.Chem.Soc., 80, 527 (1958).
- 46.- R.K.Gosavi y C.N.R.Rao, J.inorg.nucl.Chem., 29, 1937 (1967).
- 47.- F.A.Cotton, W.T.Edwards, F.C.Rauch, M.A.Graham, R.N. Perutz y J.J.Turner, J.Coord.Chem., 2, 247 (1973).
- 48.- M.Wrighton, G.S.Hammond y H.B.Gray, J.Am.Chem.Soc., 93, 4336 (1971).
- 49.- M.Wrighton, Inorg.Chem., 13, 905 (1974).
- 50.- M.Wrighton, D.L.Morse, H.B.Gray y D.K.Ottesen, J.Am. Chem.Soc., 98, 1111 (1976).
- 51.- F.A.Cotton y C.S.Krainhanzel, J.Am.Chem.Soc., 84, 4432 (1962).
- 52.- L.M.Jackman y F.A.Cotton (Editores), "Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Academic Press, New York, p. 72 (1975).
- 53.- S.Gutowsky y C.H.Holm, J.Chem.Phys., 25, 1228 (1956).
- 54.- S.Gladstone, K.J.Laidler y H.Eyring, "The Theory of Rate Processes", Mc-Graw Hill, New York, p.14 (1941).



- 55.- Idem.ref.52, p.76-78.
- 56.- K.A.Jensen y J.Sandström, Acta Chem.Scand., 23, 1911 (1969).
- 57.- F.Bachechi, L.Zambonelli y G.Marcotrigiano, Inorg.Chim. Acta, 17, 225 (1976).
- 58.- M.Bonamico, G.Dessy, V.Fares y L.Scaramuzza, J.Chem. Soc. (A), 3195 (1971).
- 59.- G.Marcotrigiano, L.P.Battaglia, A.Bonamartini Corradi y M.E.Vidoni Tami, Cryst.Struct.Comm., 4, 361 (1975).
- 60.- B.J.Hathaway y A.E.Underhill, J.Chem.Soc., 3091(1961); B.J.Hathaway, D.G.Holah y M.Hudson, J.Chem.Soc., 4586 (1963).
- 61.- N.N.Greenwood, J.Chem.Soc., 3811 (1959); D.S.Brown, J.D. Lee y B.G.A.Melsom, Chem.Comm., 369 (1967); G.O.Marcotrigiano, G.Peyronel y R.Battistuzzi, Inorg.Chim.Acta, 9, 5 (1974).
- 62.- K.Dwarakanath y D.N.Sathyanarayana, Bull.Chem.Soc.Jpn., 52, 2084 (1979); R.K.Ritchie, H.Spedding y D.Steele, Spectrochim.Acta, 27A, 1597 (1971).
- 63.- A.B.P.Lever, "Inorganic Electronic Spectroscopy", Elsevier Publishing Co. p.304 (1968).
- 64.- B.N.Figgis, "Introduction to Ligand Fields", Interscience Publishers, p.236 (1966).
- 65.- C.Furlani, E.Cervone y V.Valenti, J.inorg.nucl.Chem., 159 (1963).
- 66.- N.N.Greenwood y T.C.Gibb. "Mössbauer Spectroscopy" Chapman and Hall, New York, N.Y. (1971).
- 67.- A.Vértés, L.Korecz y K.Burger, "Mössbauer Spectroscopy" Elsevier, sección II.1.3 (1979).
- 68.- Idem, Ibid., sección II.15
- 69.- T.C.Gibb, "Principles of Mössbauer Spectroscopy" Chapman and Hall, London, cap. 2 (1976).
- 70.- Idem.ref.66, sección 3.4.
- 71.- R.Ingalls, Phys.Rev.A, 133, 787 (1964).

- 72.- P.R.Edwards, C.E.Johnson y R.S.P.Williams, J.Chem. Phys., 47, 2074 (1967).
- 73.- J.R.Sams y T.S.Tsin, Inorg.Chem., 14, 1573 (1975).
- 74.- C.J.Ballhausen, "Introduction to Ligand Field Theory", McGraw-Hill Book Co., 4 (1962).
- 75.- Idem.ibid. p.103.
- 76.- M.S.Weininger, J.E.O'Connor y E.L.Amma, Inorg.Chem., 8, (3) 424 (1969); H.Luth y M.R.Truter, J.Chem.Soc. (A), 1879 (1968); A.Lopez Castro y M.R.Truter, J.Chem. Soc., 1309 (1963); J.E.O'Connor y E.L.Amma, Inorg. Chem., 8, 2367 (1969).
- 77.- F.J.Rietmeijer, R.A.G. de Graaff y J.Reedijk, Inorg. Chem., 23, 151 (1984).
- 78.- R.W.Ollif, J.Chem.Soc., 2036 (1965).
- 79.- M.Ciampolini y N.Nardi, Inorg.Chem., 5(7) 1150 (1966);
- 80.- Idem.ref.63, cap.4.
- 81.- A.L.Companion y M.A.Komarynsky, J.Chem.Ed., 41(5) 257 (1964).
- 82.- W.M.Reiff, Inorg.Chem., 13(1) 239 (1974).
- 83.- J.R.Preer y H.B.Gray, J.Am.Chem.Soc., 92, 7306 (1970).
- 84.- A.O.Caride, H.Panepucci y S.I.Zanette, J.Chem.Phys., 55, 3651 (1971).
- 85.- R.Morassi, I.Bertini y L.Sacconi, Coord.Chem.Rev., 11, 343 (1973);.
- 86.- N.M.Karayannis, C.Owens, L.L.Pytlewski y M.M.Labes, J.inorg.nucl.Chem., 31, 2767 (1969); N.M.Karayannis, E.E.Bradshaw, L.L.Pytlewski y M.M.Labes, J.inorg.nucl. Chem., 32, 1079 (1970); A.M.Brodie, S.H.Hunter, G.A.Rodley y C.J.Wilkins, Inorg.Chim.Acta 2, 195 (1968); S.H.Hunter, R.S.Nyholm y G.A.Rodley, Inorg.Chim.Acta, 3, 631 (1969).
- 87.- Idem.ref.63, cap.7.
- 88.- P.Gütlich, R.Link, A.Trauvein, "Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry", Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p.9 (1978).

- 89.- F.L.Shapiro, Usp.Fiz.Nauk., 72, 685 (1960).
- 90.- Idem.ref.66, p.11.
- 91.- Idem.ref.66, p.348.
- 92.- K.Sörensen y G.Trumpy, Phys.Rev., B7, 1791 (1973); P.M.Valov, Ya.V.Vasilev, G.Veriovkín, D.F.Kaplin, J.Solid State Chem., 1, 215 (1970); H.R.Anand, J.G.Mullen, Phys.Rev., 138, 3112 (1973).
- 93.- K.S.Singwi y A.Sjölander, Phys.Rev., 120, 1093 (1960).
- 94.- N.N.Greenwood, J.C.S.Dalton, 122 (1972); R.C.Knauer y J.G.Mullen, Phys.Rev., 174, 711 (1968).
- 95.- Ya.I.Frenkel, "Kinetics Theory of Liquids", Izd.An. SSSR, (1945).
- 96.- Zv.Brochev, P.Aidemirski, I.Mandzhukov, N.Nedlyakova, B.Skorchev y A.Strigachev, Zh.Ekspenim, i Teor. Fiz., 50, 62 (1966).
- 97.- G.Janot, "L'effect Mössbauer et ses applications", Masson et Cie., París, Cap.V (1972).
- 98.- V.I.Goldanskii y E.F.Makarov, "Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy", editado por V.I.Goldanskii y R.H.Herber, Academic Press, New York, p.44 (1968).
- 99.- R.H.Herber y Y.Maeda, Inorg.Chem., 19(11) 3411 (1980).
- 100.- J.R.Sams y T.B.Tsin, J.C.S.Dalton, 488 (1976).
- 101.- E.Fluck, "Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy", editado por V.I.Goldanskii y R.H.Herber, Academic Press, New York, p.297 (1968).
- 102.- C.A.Coulson, "Hydrogen Bonding" Pergamon Press, Oxford, p.339 (1959).
- 103.- H.S.Gutowsky y A.Saika, J.Chem.Phys., 21, 1688 (1953); E.L.Hahn y D.E.Maxwell, Phys.Rev., 88, 1070 (1952); H.N.McConnell, J.Chem.Phys., 28, 430 (1958); A.Allerhand, H.S.Gutowsky, J.Jonas y R.A.Meinzer, J.Am.Chem. Soc., 88, 3185 (1966).
- 104.- F.Bloch, Phys.Rev., 70 460 (1946).
- 105.- J.A.Pople, W.G.Schneider y H.J.Bernstein. "High Resolution Nuclear Magnetic Resonance", McGraw-Hill, New

- York (1959); J.W.Emsley, J.Feeney y L.H.Sutchiffe, "High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Vol.1, Pergamon Press, Oxford, (1965); L.M. Jackman y F.A.Cotton (Editores), "Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Academic Press, New York (1975); L.W.Reeves, Adv.Phys.Org.Chem., 3, 187 (1965); G.Binsch, "Topics in Stereochemistry", Vol.3, Wiley-Interscience, New York (1968).
- 106.- M.Ciampolini, Inorg.Chem., 5 (1) 35 (1966).
- 107.- Idem.ref.74, p.63.
- 108.- Idem.ref.74, p.74-75.
- 109.- W.R.Kuncher y M.R.Truter, J.Chem.Soc., 3478 (1958); M.Nardelli, L.Cavalca y A.Braibanti, Gazz.Chim.Ital., 87, 137 (1957); W.T.Robinson, S.L.Holt, Jr. y G.B. Carpenter, Inorg.Chem., 6, 605 (1967); L.Cavalca, P. Damiano, A.Musatti y P.Sgarabotto, Chem.Comm., 1136 (1968); L.Cavalca, M.Nardelli y A.Braibanti, Gazz. Chim.Ital., 86, 942 (1956); M.Nardelli, L.Cavalca y A.Braibanti, Gazz.Chim.Ital., 86 867 (1956); M.Nardelli, I.Chierici y A.Braibanti, Gazz.Chim.Ital., 88, 37 (1958); M.Nardelli y I.Chierici, Ricerca sci., 29, 1733(1959); J.E.O'Connor y E.L.Amma, Chem.Comm., 892 (1968); D.De W.Hall y W.De W.Horrocks, Jr., Inorg. Chem., 1809 (1969).

## APENDICE A

### ECUACIONES DE BLOCH MODIFICADAS

La teoría y el uso de la espectroscopía NMR en el estudio de las velocidades de intercambio de núcleos magnéticos entre dos sitios no equivalentes A y B, que tienen frecuencias de resonancias a  $\nu_A$  y  $\nu_B$ , fue desarrollada por Gutowsky y otros,<sup>53,103</sup> mediante la modificación de las ecuaciones de Bloch.<sup>104</sup> Ya que su tratamiento ha sido ampliamente usado y divulgado a través de artículos sobre NMR,<sup>105</sup> un detalle completo no será presentado aquí.

Siguiendo el tratamiento clásico de Gutowsky y Holm<sup>53</sup> para el problema del intercambio entre dos sitios, se obtiene una expresión teórica para las formas de las líneas. En nuestro caso particular se considera que las poblaciones de los sitios A y B son iguales, por lo tanto la ecuación resultante es la siguiente :

$$Y(I) = \frac{C \left[ \left( 1 + \frac{\zeta}{T_2} \right) P + QR \right]}{P^2 + Q^2} \quad (38)$$

en que:

$C = -\gamma H_1 M_0$ , es tomado como un factor de escala que será determinado posteriormente;

además :

$$\zeta = \frac{\zeta_A \zeta_B}{\zeta_A + \zeta_B} \quad (39)$$

en que  $\zeta_A$ ,  $\zeta_B$  son los tiempos de residencia de los núcleos en los sitios A y B respectivamente, en nuestro caso particular  $\zeta_A = \zeta_B$ , ya que se consideran poblaciones iguales en ambos sitios.

También :  $T_2 = T_{2A} = T_{2B}$ , en que  $T_2$  es igual a  $(1/\pi W)$  donde  $W$  es el ancho de banda de las líneas, en Hz, en la región de "no intercambio" o bien es igual al ancho de banda en la región límite del "intercambio rápido". En nuestro caso se considera que el ancho de las líneas a las frecuencias  $\nu_A$  y  $\nu_B$ , en la región límite de "no intercambio" son iguales.

Finalmente :

$$P = \zeta \left[ \left( \frac{1}{T_2} \right) - \pi^2 (\nu_A + \nu_B - 2\nu)^2 + \pi^2 (\nu_A - \nu_B)^2 \right] + \frac{1}{T_2}$$

$$Q = \pi \zeta (\nu_A + \nu_B - 2\nu) \quad (40)$$

$$R = \pi (\nu_A + \nu_B - 2\nu) \left( 1 + \frac{2\zeta}{T_2} \right)$$

En el problema que aquí se plantea, el modo de absorción del espectro NMR,  $Y(I)$ , fue computado como una función de la frecuencia  $\nu$  poniendo en la ecuación 38 los parámetros  $\nu_A$ ,  $\nu_B$ ,  $T_2$  y  $\zeta$ . Esta operación es fácilmente realizada con la

ayuda del computador. Luego se procedió a graficar  $Y(I)$ , pero previamente se determinó el factor de escala, mediante una juiciosa comparación entre los valores dados por el computador y los experimentales. Los gráficos teóricos fueron comparados con los experimentales hasta encontrar la mejor coincidencia entre los gráficos al ser superpuestos, obteniéndose así los valores de  $\zeta$  en cada caso. Finalmente se hizo uso de la ecuación de Eyring<sup>54</sup> (ver ecuación 3) para determinar  $\Delta G_T^\ddagger$ , en que  $k_1 = 1/2\zeta$ .

Todos los cálculos mediante computación fueron hechos en el Centro de Computación de la Universidad Técnica del Estado, utilizando programas escritos por nosotros (Fortran IV).

## APENDICE B

### CALCULO DE LAS ENERGIAS DE LOS TERMINOS DEL Fe(II) EN ALTO SPIN, PARA UNA PIRAMIDE DE BASE CUADRADA DISTORSIONADA

Se determinará aquí la energía de los términos de la configuración  $d^6$ , usando la configuración  $d^4$ , ya que ambas son análogas, pero con signo cambiado. Los cinco componentes orbitales  $\Psi(L, M_L, S, M_S)$  del término  ${}^5D$  de la configuración  $d^4$ , y sus funciones (determinantes) respectivas son los siguientes :

$$\begin{aligned}
 \Psi(2,2,2,2) &= \Psi_2 = (2^+ , 1^+ , 0^+ , -1^+) \\
 \Psi(2,1,2,2) &= \Psi_1 = (2^+ , 1^+ , 0^+ , -2^+) \\
 \Psi(2,0,2,2) &= \Psi_0 = (2^+ , 1^+ , -1^+ , -2^+) \\
 \Psi(2,-1,2,2) &= \Psi_{-1} = (2^+ , 0^+ , -1^+ , -2^+) \\
 \Psi(2,-2,2,2) &= \Psi_{-2} = (1^+ , 0^+ , -1^+ , -2^+)
 \end{aligned}
 \tag{41}$$

Las combinaciones lineales de estas funciones en simetría SP transforman como :<sup>106</sup>

$$\begin{aligned}
 \Psi_0 &: A_1 & \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_2 - \Psi_{-2}) &: B_2 \\
 \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_2 + \Psi_{-2}) &: B_1 & \left. \begin{array}{l} \Psi_1 \\ \Psi_{-1} \end{array} \right\} &: E
 \end{aligned}
 \tag{42}$$



Las energías de los términos  ${}^5A_1$ ,  ${}^5B_1$ ,  ${}^5B_2$  y  ${}^5E$  son por lo tanto :<sup>74</sup>

$$\begin{aligned} E({}^5A_1) &= \langle \Psi_0 | v_{SP} | \Psi_0 \rangle \\ E({}^5B_1) &= \langle \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_2 + \Psi_{-2}) | v_{SP} | \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_2 + \Psi_{-2}) \rangle \\ E({}^5B_2) &= \langle \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_2 - \Psi_{-2}) | v_{SP} | \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_2 - \Psi_{-2}) \rangle \\ E({}^5E) &= \langle \Psi_1 | v_{SP} | \Psi_1 \rangle = \langle \Psi_{-1} | v_{SP} | \Psi_{-1} \rangle \end{aligned} \quad (43)$$

Sustituyendo en 43 las expresiones de las funciones de onda de 41, desarrollando y reordenando se tiene :

$$\begin{aligned} E({}^5A_1) &= 2 \left[ \langle d_2^+ | v_{SP} | d_2^+ \rangle + \langle d_1^+ | v_{SP} | d_1^+ \rangle \right] \\ E({}^5B_1) &= \langle d_2^+ | v_{SP} | d_2^+ \rangle + 2 \langle d_1^+ | v_{SP} | d_1^+ \rangle + \langle d_0^+ | v_{SP} | d_0^+ \rangle - \langle d_2^+ | v_{SP} | d_{-2}^+ \rangle \\ E({}^5B_2) &= \langle d_2^+ | v_{SP} | d_2^+ \rangle + 2 \langle d_1^+ | v_{SP} | d_1^+ \rangle + \langle d_0^+ | v_{SP} | d_0^+ \rangle + \langle d_2^+ | v_{SP} | d_{-2}^+ \rangle \\ E({}^5E) &= 2 \langle d_2^+ | v_{SP} | d_2^+ \rangle + \langle d_1^+ | v_{SP} | d_1^+ \rangle + \langle d_0^+ | v_{SP} | d_0^+ \rangle \end{aligned} \quad (44)$$

en que (considerando solo la parte angular) :<sup>107</sup>

$$\begin{aligned} d_2 &= Y_2^2 & d_{-2} &= Y_2^{-2} & d_1 &= Y_2^1 \\ d_{-1} &= Y_2^{-1} & d_0 &= Y_2^0 \end{aligned}$$

donde  $Y_2^{ml}$  son los armónicos esféricos.

Se puede observar (ec. 44) que para determinar la energía de los términos es necesario conocer el valor de integrales del tipo  $\langle d_{ml} | v_{SP} | d_{ml} \rangle$ . Estas son iguales a la energía potencial (relativa a la de una capa "d" esféricamente

perturbada) de los orbitales d monoeléctronicos en un potencial  $V_{SP}$ .

Considerando que (ec. 27 :

$$\begin{aligned}
 E(a_1) &= H'_{33} = \langle a_1 | V_{SP} | a_1 \rangle \\
 E(b_1) &= H'_{11} = \langle b_1 | V_{SP} | b_1 \rangle \\
 E(b_2) &= H'_{55} = \langle b_2 | V_{SP} | b_2 \rangle \\
 E(e) &= H'_{22} = H'_{44} = \langle e | V_{SP} | e \rangle
 \end{aligned}
 \tag{45}$$

y que la parte angular de la función de onda de los orbitales d en simetría SP son :

$$\begin{aligned}
 d_0 &: a_1 \\
 \frac{1}{\sqrt{2}}(d_2 + d_{-2}) &: b_1 \\
 \frac{1}{\sqrt{2}}(d_2 - d_{-2}) &: b_2
 \end{aligned}
 \left. \begin{array}{l} d_1 \\ d_{-1} \end{array} \right\} e
 \tag{46}$$

Entonces, reemplazando 46 en los elementos de matriz 45 obtenemos :

$$\begin{aligned}
 H'_{33} &= \langle a_1 | V_{SP} | a_1 \rangle = \langle d_0 | V_{SP} | d_0 \rangle \\
 H'_{11} &= \langle b_1 | V_{SP} | b_1 \rangle = \langle \frac{1}{\sqrt{2}}(d_2 + d_{-2}) | V_{SP} | \frac{1}{\sqrt{2}}(d_2 + d_{-2}) \rangle \\
 H'_{55} &= \langle b_2 | V_{SP} | b_2 \rangle = \langle \frac{1}{\sqrt{2}}(d_2 - d_{-2}) | V_{SP} | \frac{1}{\sqrt{2}}(d_2 - d_{-2}) \rangle
 \end{aligned}
 \tag{47}$$

$$H'_{22} = H'_{44} = \langle e | V_{SP} | e \rangle = \langle d_1 | V_{SP} | d_1 \rangle = \langle d_{-1} | V_{SP} | d_{-1} \rangle, \text{ de donde}$$

se puede deducir que :

$$\langle d_0 | V_{SP} | d_0 \rangle = H'_{33}$$

$$\begin{aligned} \langle d_1 | V_{SP} | d_1 \rangle &= \langle d_{-1} | V_{SP} | d_{-1} \rangle = H'_{22} = H'_{44} \\ \langle d_2 | V_{SP} | d_2 \rangle &= \frac{H'_{11} + H'_{55}}{2} \\ \langle d_2 | V_{SP} | d_{-2} \rangle &= \frac{H'_{11} - H'_{55}}{2} \end{aligned} \quad (48)$$

Reemplazando las ecuaciones de 48 en las ecuaciones de las energías de los términos 44, se obtiene el resultado siguiente :

$$\begin{aligned} E(^5A_1) &= H'_{11} + 2H'_{22} + H'_{55} \\ E(^5B_1) &= 2H'_{22} + H'_{33} + H'_{55} \\ E(^5B_2) &= H'_{11} + 2H'_{22} + H'_{33} \\ E(^5E) &= H'_{11} + H'_{22} + H'_{33} + H'_{55} \end{aligned} \quad (49)$$

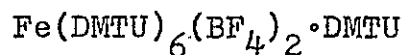
Desarrollando los elementos de matriz de las ecuaciones 49 (utilizando la ecuación 27) y considerando que las sumatorias  $\sum_i D_{i22}$  y  $\sum_i D_{i42}$  son nulas en todos los casos, se obtiene, después de reordenar que :

$$\begin{aligned} E(^5A_1) &= -H'_{33} \\ E(^5B_1) &= -H'_{11} \\ E(^5B_2) &= -H'_{55} \\ E(^5E) &= -H'_{22} = -H'_{44} \end{aligned} \quad (50)$$

Si se compara este resultado con el obtenido para el desdoblamiento de los orbitales 3d monoeléctricos (Cap. 4, ec. 27), se puede concluir que las energías relativas de los términos del Fe(II) son iguales a las de los orbitales 3d.<sup>108</sup> En consecuencia, el orden de las energías de los términos electrónicos de la SP distorsionada deben ser  ${}^5B_2(b_2^2e^2a_1b_1) < {}^5E(b_2e^3a_1b_1) < {}^5A_1(b_2e^2a_1^2b_1) < {}^5B_1(b_2e^2a_1b_1^2)$ , según se deduce de la figura XXII.

## APENDICE C

### LA ESTRUCTURA CRISTALINA Y MOLECULAR DEL COMPLEJO



De las estructuras de complejos de tioureas con metales de transición, que han sido resueltas por rayos X, muchas involucran la presencia de halógenos.<sup>57-59,76,109</sup> No hay estudios definitivos de algún complejo de Fe(II) con tioureas. En realidad, este es el primer estudio de un complejo de Fe(II) en alto spin coordinado por seis tioureas.

Al determinar la estructura cristalina y molecular del complejo  $\text{Fe}(\text{DMTU})_6(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{DMTU}$  (DMTU = N,N'-dimetiltiourea), se responde a una serie de interrogantes de esta clase de sistemas. Así, se puede correlacionar este resultado con las espectroscopías IR, electrónica y Mössbauer. En cuanto a las tioureas coordinadas, conocer el tipo de conformación que adquieren. Averiguar si existen interacciones por puente de hidrógeno y si estas afectan, ya sea a la configuración de la tiourea, al anión o la simetría en el entorno del hierro.

## DATOS DEL CRISTAL E INTENSIDADES

Los cristales de  $\text{Fe}(\text{DMTU})_6(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{DMTU}$  son monoclinicos, grupo espacial  $C2/c$  ( $C_{2h}^6$ , N° 15),  $Z = 4$ , en una celda unidad de dimensiones  $a = 13,561 \pm 0,003$ ,  $b = 24,008 \pm 0,004$ ,  $c = 14,290 \pm 0,002 \text{ \AA}$  y  $\beta = 91,36 \pm 0,02^\circ$ ,  $V = 4651 \pm 1 \text{ \AA}^3$ . La densidad experimental es de  $1,37 \text{ g/cm}^3$ , está de acuerdo con el valor calculado de  $1,38 \text{ g/cm}^3$ . Un cristal amarillo pálido, con una forma de un prisma rectangular con dimensiones  $0,1 \times 0,2 \times 0,5 \text{ mm}$ , fue utilizado para tomar 5800 reflexiones independientes, de las cuales 3027 tuvieron intensidades sobre  $3,0 \sigma$  ( $2,0 < 2\theta < 55,0$ ). No se hicieron correcciones por la absorción ( $\mu(\text{Mo} - K_\alpha) = 7,06 \text{ cm}^{-1}$ ). El difractómetro usado fue un Syntex P 21 con radiación  $\text{Mo} - K_\alpha$  y un monocromador de grafito.

## DETERMINACION DE LA ESTRUCTURA Y REFINAMIENTO

El átomo de Fe fue localizado mediante la síntesis de Patterson y se encuentra que ocupa un centro de inversión. Los átomos restantes se localizaron mediante la síntesis de Fourier. Se procedió al refinamiento usando cuadrados mínimos en la matriz completa. Los factores de temperatura anisotrópicos para todos los átomos, a excepción del hidrógeno, se agregaron en las últimas etapas del

refinamiento. Algunos átomos de hidrógeno fueron localizados y los otros se pusieron en las posiciones calculadas. Los átomos de hidrógeno no fueron refinados. Se utilizó el método estandarizado del peso estadístico, conduciendo finalmente a  $R_o = 0,045$ ,  $R_w = 0,044$ . Las coordenadas están listadas en la tabla XIV. Las distancias y ángulos en las tablas XV y XVI. Los parámetros termales anisotrópicos y planos de cuadrados mínimos están dados en las tablas XVII y XVIII.

En la figura XXV se presenta un dibujo del hierro y su entorno de seis moléculas de DMTU coordinadas a él. La geometría del octaedro está distorsionada, con una comprensión tetragonal. Las moléculas de DMTU son planares (la desviación, definida como la raíz cuadrada media, es de  $0,026 \text{ \AA}$ , para los átomos de S, C y N), con los grupos metilos en posición cis-trans respecto al azufre. La molécula de DMTU no coordinada ocupa un eje de orden 2 y está desordenada. Las diferencias que se observan en las distancias de enlace y ángulos de enlace en el anión tetrafluoroborato, muestra que se ha perdido la simetría  $T_d$ . En la celda unidad, para las 4 moléculas del complejo, las posiciones de sus átomos vienen dadas por el grupo espacial  $C2/c$ , con los átomos de hierro en las posiciones espaciales  $4d$ , los de Boro en  $8f$  y los de azufre no coordinado en  $4e$ .

Esta estructura fue resuelta, mediante la colaboración del Dr. J. Fackler, en el Departamento de Química de la Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio, U.S.A.



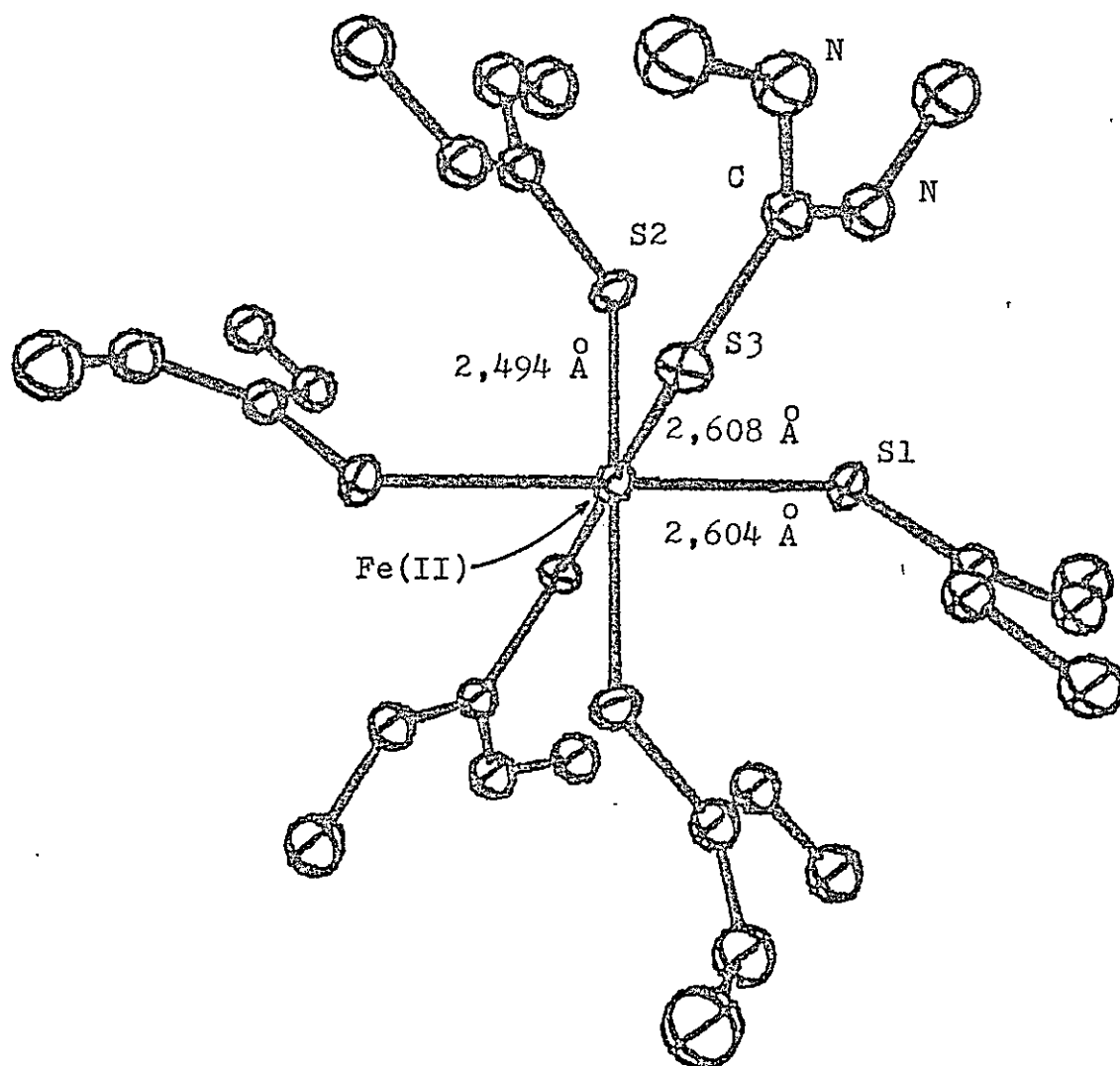


Figura XXV . Dibujo en perspectiva, generado por el computador, de la especie  $\text{Fe}(\text{DMTU})_6^{2+}$ , excluyendo los átomos de hidrógeno (se indican también las distancias Fe-S).

TABLA XIV

(a)  
Parámetros de posición atómicos finales.

Atomo <sup>(b)</sup>	X	Y	Z
Fe	0,25	0,25	0,5
S1	0,31361(8)	0,30500(4)	0,64642(7)
C1	0,3634(3)	0,3695(2)	0,6221(3)
N11	0,3944(3)	0,3811(1)	0,5374(3)
N12	0,3720(3)	0,4078(2)	0,6875(3)
C11	0,4338(5)	0,4347(2)	0,5090(4)
C12	0,3410(6)	0,3995(3)	0,7854(4)
S2	0,29532(9)	0,17046(4)	0,60468(8)
C2	0,3412(3)	0,1134(2)	0,5464(4)
N21	0,3533(4)	0,0653(2)	0,5917(3)
N22	0,6362(3)	0,1163(2)	0,4585(3)
C21	0,3286(8)	0,0569(3)	0,6915(5)
C22	0,4003(5)	0,0699(2)	0,4007(4)
S3	0,41644(8)	0,25539(5)	0,41262(7)
C3	0,5147(3)	0,2326(2)	0,4800(3)
N31	0,5166(3)	0,2395(2)	0,5721(3)
N32	0,5920(3)	0,2070(2)	0,4409(3)
C31	0,5938(5)	0,2183(3)	0,6357(4)
C32	0,5967(5)	0,1942(3)	0,3415(4)
Sun	0,0	0,02093(7)	0,75
Cun	0,0311(7)	0,0889(4)	0,7617(9)
N1un	0,102(1)	0,1074(7)	0,812(1)
N2un	-0,0159(8)	0,1284(4)	0,7142(8)
Clun	0,1434(8)	0,1596(5)	0,8233(9)
C2un	-0,124(2)	0,112(2)	0,662(2)
B	0,7887(7)	0,4250(3)	0,4939(6)
F1	0,7329(4)	0,4607(2)	0,4659(6)
F2	0,8536(3)	0,4446(2)	0,5659(4)
F3	0,8636(6)	0,4199(3)	0,4235(5)
F4	0,7639(3)	0,3739(2)	0,5100(3)

(a) Los números en paréntesis y en las siguientes tablas son las desviaciones estandard estimadas.

(b) El subíndice "un" se refiere a la DMTU no coordinada.

TABLA XV

Distancias de enlace.

Atomos <sup>(a)</sup>	Distancia	Atomos	Distancia
Fe-Si	2,604(1)	Sun-Cun	1,70(1)
Fe-S2	2,494(1)	Cun-N1un	1,25(2)
Fe-S3	2,608(1)	Cun-N2un	1,32(2)
S1-C1	1,729(4)	N1un-C1un	1,41(2)
C1-N11	1,319(6)	N2un-C2un	1,69(2)
C1-N12	1,314(6)	B-F1	1,29(1)
N11-C11	1,458(7)	B-F2	1,34(1)
N12-C12	1,474(7)	B-F3	1,36(1)
S2-C2	1,727(5)	B-F4	1,334(9)
C2-N21	1,329(6)		
C2-N22	1,299(6)		
N21-C21	1,497(9)		
N22-C22	1,484(7)		
S3-C3	1,713(4)		
C3-N31	1,327(6)		
C3-N32	1,349(6)		
N31-C31	1,462(7)		
N32-C32	1,460(7)		

(a) El subíndice "un" se refiere a la DMTU no coordinada.

TABLA XVI

## Angulos de enlace

Atomos (a)	Angulo
S1-Fe-S2	80,45(8)
S1-FeS3	94,92(8)
S2-Fe-S3	96,97(8)
Fe-S1-C1	114,6(2)
Fe-S2-C2	113,9(2)
Fe-S3-C3	112,7(2)
S1-C1-N11	120,4(3)
S1-C1-N12	120,3(3)
C1-N11-C11	124,6(3)
C1-N12-C12	124,3(4)
N11-C1-N12	119,3(3)
S2-C2-N21	120,0(3)
S2-C2-N22	121,1(3)
C2-N21-C21	123,6(4)
C2-N22-C22	125,9(5)
N21-C2-N22	118,9(3)
S3-C3-N31	121,0(3)
S3-C3-N32	121,2(3)
C3-N31-C31	124,8(4)
C3-N32-C32	123,4(4)
N31-C3-N32	117,9(3)
Sun-Cun-N1un	124(1)
Sun-Cun-N2un	121(1)
Cun-N1un-C1un	131(1)
Cun-N2un-C2un	119(1)
N1un-Cun-N2un	114(1)
F1-B-F2	111,6(6)
F1-B-F3	106,2(6)
F1-B-F4	114,7(6)
F2-B-F3	104,3(6)
F3-B-F4	106,3(6)

(a) El subíndice "un" se refiere a la DMTU no coordinada.

TABLA XVII

Parámetros de anisotropía termal

Atomo (a)	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Fe	4,1(2)	2,7(5)	3,3(2)	0,1(3)	0,2(2)	0,1(3)
Si	4,8(2)	3,0(5)	3,1(2)	-0,6(3)	0,3(2)	-0,2(3)
Cl	3,9(2)	3,1(5)	4,0(2)	-0,5(3)	0,5(2)	-0,5(3)
Ni1	6,2(2)	3,6(5)	4,2(2)	-1,0(3)	0,9(2)	-0,1(3)
Ni2	7,7(3)	4,7(5)	4,7(2)	-2,5(3)	1,7(2)	-1,5(3)
Cl1	9,5(4)	4,6(5)	5,2(3)	-2,1(3)	1,1(3)	0,8(3)
Cl2	12,3(5)	8,0(5)	5,1(3)	-4,8(4)	3,0(3)	-3,0(3)
S2	5,9(2)	2,9(5)	3,8(2)	0,6(3)	-0,2(2)	0,3(3)
C2	4,6(2)	3,2(5)	5,1(3)	0,6(3)	-0,4(2)	0,2(3)
N21	10,0(3)	4,4(5)	6,3(3)	2,1(3)	-0,3(2)	1,0(3)
N22	5,8(2)	4,2(5)	5,2(2)	1,3(3)	0,6(2)	0,3(3)
C21	19,9(8)	4,9(5)	7,6(4)	2,3(4)	0,1(5)	-2,2(3)
C22	9,2(4)	5,8(5)	6,6(3)	1,7(3)	1,0(3)	-1,5(3)
S3	3,6(2)	4,4(5)	3,2(2)	0,4(3)	0,2(2)	0,2(3)
C3	3,7(2)	3,8(5)	4,1(2)	0,1(3)	0,3(2)	0,2(3)
N31	4,7(2)	6,7(5)	3,6(2)	0,9(3)	-0,8(2)	-1,0(3)
N32	5,5(2)	8,0(5)	4,1(2)	2,3(3)	0,4(2)	-0,7(3)
C31	8,0(4)	10,7(5)	5,1(3)	5,4(4)	-2,1(3)	-1,3(3)
C32	9,0(4)	11,9(5)	4,9(3)	0,0	1,8(3)	0,1(3)
Sun	7,8(2)	2,8(5)	6,2(2)	0,0	-1,9(2)	0,0
Cun	4,6(8)	3,6(5)	4,7(6)	0,3(3)	1,3(7)	0,3(4)
N1un	2,1(7)	7,6(6)	5,5(7)	-0,6(6)	3,1(5)	1,7(5)
N2un	6,1(7)	3,7(5)	10,8(9)	0,1(4)	-2,4(6)	1,6(4)
Cl1un	4,5(6)	5,1(6)	7,7(7)	-1,3(5)	-0,7(5)	0,3(5)
C2un	3,1(8)	15(2)	10(2)	2,4(8)	-6,2(8)	-2(1)
B	8,7(5)	5,5(5)	7,6(5)	1,0(4)	-1,8(4)	-1,0(3)
F1	15,4(4)	6,0(5)	35,1(8)	3,0(3)	-14,6(5)	-1,2(3)
F2	12,2(3)	9,2(5)	13,3(3)	1,3(3)	-5,5(3)	-4,2(3)
F3	25,9(7)	17,6(5)	11,0(4)	-2,2(5)	7,9(5)	0,1(3)
F4	8,9(2)	6,0(5)	11,2(3)	0,8(3)	-2,4(2)	-0,2(3)

(a) El subíndice "un" se refiere a la DMTU no coordinada.

## TABLA XVIII

## Planos de cuadrados mínimos

Plano basado en el ligante 3

<u>Atomo</u>	<u>Distancia</u>	<u>Distancia</u>
S3	0,014(2)	-0,023(2)
C3	-0,012(8)	0,031(8)
N31	-0,020(7)	0,015(7)
N32	-0,005(8)	0,039(8)
C31	0,019(10)	-0,034(12)
C32	0,003(12)	-0,028(12)
Desviación: 0,030(9)		
Ecuación del plano:		
0,473X + 0,875Y - 0,102Z = 7,39		

Plano basado en el ligante 1

<u>Atomo</u>	<u>Distancia desde el plano</u>
S1	0,014(2)
C1	-0,012(8)
N11	-0,020(7)
N12	-0,005(8)
C11	0,019(10)
C12	0,003(12)
Desviación: 0,014(8)	
Ecuación del plano:	
-0,911X + 0,331Y - 0,246Z = -3,53	

Plano basado en la DMTU no coordinada

<u>Atomo</u>	<u>Distancia</u>
Sun	-0,0109
Cun	0,014(17)
N1un	0,006(15)
N2un	0,051(13)
Ciun	-0,026(15)
C2un	-0,034(22)
Desviación: 0,028(15)	
Ecuación del plano:	
0,583X - 0,083Y - 0,808Z = -8,84	

Plano basado en el ligante 2

<u>Atomo</u>	<u>Distancia</u>
S2	0,005(2)
C2	-0,009(9)
N21	-0,061(9)
N22	0,004(7)
C21	0,039(14)
C22	0,022(11)
Desviación: 0,031(9)	
Ecuación del plano:	
-0,929X - 0,260Y - 0,264Z = -6,88	

## APENDICE D

Algunos resultados de esta Tesis han sido divulgados a través de las siguientes publicaciones y presentaciones a Congresos:

- 1.- Hindered Rotation of some Substituted Thioureas in Complexes of Chromium and Tungsten Carbonyls, J.Granifo, J.Costamagna, A.Garrao and M.Pieber, J.inorg. nucl.Chem., 42, 1587 (1980).
- 2.- Octahedral, Tetrahedral and Square-Pyramidal high Spin Fe(II) Complexes with substituted Thioureas, J.Granifo, R.Latorre and J.Costamagna (enviada para su publicación a Inorg.Chim.Acta).
- 3.- Hindered Rotation of some substituted Thioureas in Complexes of Chromium and Tungsten Carbonyls. Kinetics Parameters from H-NMR, J.Granifo, A.Garrao, M.Pieber and J.Costamagna (Aceptada su publicación en Indian J. Chem.).
- 4.- Isómeros Rotacionales en Tioureas. Parte 1., A.Garrao, M.Pieber, F.Díaz, J.Granifo y J.Costamagna, Contribuciones UTE, N° 41, p.23 (1981).
- 5.- Isómeros Rotacionales en Tioureas. Parte 2., A.Garrao, M.Pieber, J.Granifo y J.Costamagna, Contribuciones UTE, N° 41, p.37 (1980).
- 6.- Caracterización de algunos nuevos Complejos de Fe(II)