

V. HALO BIS DITIOCARBAMATOS DE HIERRO (III).

La bibliografía referente a los halo bis ditiocarbamatos, $[(RR'NCS_2)_2FeX]$, (donde X es Cloro o Bromo), es muy limitada y reciente (47,56,84,163,164). Han sido obtenidos en general en forma accidental, independientemente, por grupos de trabajo de Australia, Estados Unidos y por nosotros.

5.1 Estructura cristalográfica.

H.F. Hoskings et al. (84) publicaron recientemente la estructura cristalográfica del Cloro dietilditiocarbamato de hierro (III), $[(C_2H_5)_2NCS_2]_2FeCl$. Hallaron que esta sustancia está constituida por moléculas discretas, cuya estructura es la de una pirámide de base rectangular, formada por cuatro átomos de azufre y el átomo de cloro en el vértice. El átomo de hierro está sobre el eje que forma la perpendicular al plano de los átomos de azufre, y que pasa por el de cloro y a 0,63 Å por encima del citado plano. La simetría es C_{2v} . Las distancias Cl-Fe y S-Fe son respectivamente 2,27 y 2,32 Å. Dejando de lado los grupos metilos terminales, cada ligante es planar y el Fe coplanar con ambos ligantes, tal como se puede ver en la figura 5.1.1.

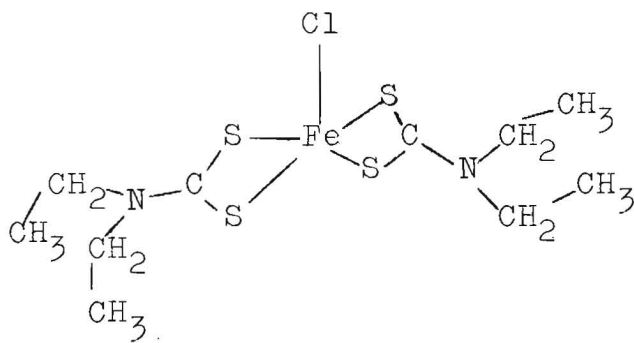


Figura 5.1.1. Estructura de rayos X del $[(C_2H_5)_2NCS_2]_2FeCl$.

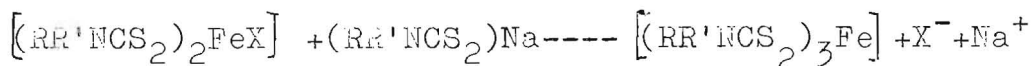
Por métodos crioscópicos hallan los mismos autores que la molécula es monomérica.

Esta sustancia se suma al grupo de compuestos pentacoordinados, cuyo estudio es de muy reciente data (2, 3, 109, 127, 132). En estos compuestos es dable encontrar con frecuencia comportamientos magnéticos intermedios a los de alto y bajo spin (2, 3, 109, 127, 132).

5.2. Espectroscopía óptica

Durante el trabajo de preparación de los tris ditiocarbamatos de hierro (III) se percibió que en algunas ocasiones se obtenían productos cuyas soluciones en cloroformo eran "marrones" y otras verdes. Esto coincidió con la publicación del trabajo de Wickman y Trozzolo, (163), que se comenta más adelante, y motivó una revisión total de lo efectuado hasta ese momento en el campo de los tris ditiocarbamatos.

Las sustancias que dan soluciones verdes, ahora identificadas como del tipo $[(RR'NCS_2)_2Fe X]$ pueden ser convertidas en los tris ditiocarbamatos, cuyas soluciones son "marrones", por simple agregado de un exceso de la sal sódica del ligante, según la ecuación:



tal como se puede apreciar siguiendo la reacción espectroscópicamente.

El compuesto pentacoordinado tiene dos bandas muy intensas (ϵ del orden de 10^4) y muy anchas en las zonas de 38.000 y 35.700 cm^{-1} y cuya ubicación exacta depende de los sustituyentes. Este hecho es similar al que se encuentra en los restantes ditiocarbamatos estudiados. Aquellas dos bandas deben atribuirse a transiciones internas en los ligantes ditiocarbámicos (47, 102). Además se encuentran tres bandas anchas en aproximadamente 26.600 ; 22.700 y

16.000 cm^{-1} que deben ser atribuidas a bandas de transferencia de carga entre el hierro y los ligantes, siendo la de 22.700 cm^{-1} la que corresponde al cloro.(95).

Esta última banda es la que diferencia los espectros ópticos de este tipo de sustancias de los espectros de los tris ditiocarbamatos.

Medidas de susceptibilidades magnéticas (84) dan para el etil derivado un valor de μ_{ef} de 3,98 MB, que corresponde al valor "spin solamente" con $S=3/2$ (3,88 MB) es decir que el complejo no es ni de alto ni de bajo spin. Esta situación que sería anómala si el compuesto fuese octaédrico puede ser explicada satisfactoriamente (74,75). Para sistemas d^5 los estados de menor energía son, en orden creciente, 6A_1 , 4T_1 y 2T_2 para O_h (ver figura 4.1.1. en la zona de campos ligantes bajos). En simetría planar (o cuasi planar como es C_{4v}) el estado 4T_1 puede ser el estado fundamental. Este se desdobra en un singulete y un duplete orbital, 4A y 4E . Por su parte el singulete orbital que es el estado fundamental, se desdobra en dos dupletes de Kramers. Esto explicaría la multiplicidad de spin anotada más arriba.

5.3. Espectroscopía infrarroja

La frecuencia de estiramiento C-N para el metil derivado es de 1562 cm^{-1} . Si se compara con el valor de 1533 cm^{-1} que se ha hallado para el nitrosil bis dimetil ditiocarbamato de hierro (II) se encuentra que el mecanismo de delocalización de electrones por unión π es mucho más eficaz en el nitrosil derivado que en el compuesto con cloro.

5.4. Efecto Mössbauer.

Los espectros Mössbauer de estas sustancias constan de dos picos bien resueltos, tal como lo hallaron Wickman y Trozzolo (163) y se confirma en este trabajo.

5.4.1. Corrimientos isoméricos.

En la tabla 5.4.1. se dan los valores de corrimientos isoméricos y separaciones cuadrupolares para algunos derivados clorados de esta serie.

Se puede apreciar que los corrimientos isoméricos son todos del orden de 0,045 cm/s (respecto de ferrocianuro de potasio). Estos valores son típicos para Fe(III) covalente.(43).

Es interesante consignar que los valores de corrimiento isomérico para el metil y el etil derivado están en el orden que cabría esperar desde el punto de vista del efecto inductivo, tal como se explicó en el capítulo II. Sin embargo el derivado con sustituyente isopropilo tiene un corrimiento isomérico menor que aquellos otros compuestos. Esta anomalía se deberá probablemente a un aumento de la unión $d_{\pi}-d_{\pi}$ metal-cloro, y/o un aumento de la covalencia de la unión S-Fe.

Tabla 5.4.1.

Datos de efecto Mössbauer para los Cloro ditiocarbamatos de hierro (III)

Sustituyente en el ligante	IS (cm/s)	ΔE_Q (cm/s)	Autor
metilo	0,048	0,265	este trabajo (163)
etilo	0,050	0,260	este trabajo (162)
isopropilo	0,044	0,270	este trabajo (163)

Es interesante comparar los corrimientos isoméricos de estos compuestos con los de los nitrosil ditiocarbamatos de hierro (II). El menor IS de estos compuestos respecto del de los cloro bis ditiocarbamatos de hierro (III) indica claramente la importancia del mecanismo de delocalización de electrones \underline{d} por unión π en la determinación del corrimiento isomérico como ya hallara J. Dannon (37-39).

Es muy notable el acuerdo que se logra en la determinación del IS de estos compuestos si se los calcula mediante los correspondientes valores de corrimientos isoméricos parciales hallados en el capítulo II, y el valor de p_{Cl} obtenido de la literatura (82). (0,018 cm/s respecto de ferrocianuro de potasio). Estos datos se encuentran en la tabla 5.4.2.

TABLA 5.4.2.

Corrimientos isoméricos de Cloro bis ditiocarbamatos de hierro(III), calculados a partir de corrimientos isoméricos parciales.-

Sustituyente en el ligante	IS (cm/s)
metilo	0,048
etilo	0,050
isopropilo	0,047

5.4.2. Separaciones cuadrupolares

Los datos de ΔE_Q (ver tabla 5.4.1.) que son del orden de 0,260 cm/s, son mucho mayores que los de cualquier otro compuesto covalente de Fe(III) conocido hasta el momento de la publicación de aquellos espectros. Wickman y Trozzolo (163) adjudicaron originalmente estos datos a

compuestos del tipo $[(R_2NCS_2)_3 Fe]$. Para estos compuestos es razonable esperar una separación cuadrupolar no nula por tratarse de compuestos con simetría menor que O_h . Sin embargo no era verosímil, por no ser tan grande la reducción de simetría, y de tal manera se entendió en el momento correspondiente, que la separación cuadrupolar fuese tan grande. Por esta razón se emprendió una revisión total de lo hecho con los tris ditiocarbamatos de Fe(III) hasta el momento de publicación del trabajo de Wickman y Trozzolo(163) llegándose a la conclusión que las sustancias estudiadas por estos autores, son del tipo discutido en este capítulo, como luego reconocieron ellos mismos en una nota.(163).