

Caracterización de algunos nuevos complejos de Fe (II) en alto spin, con tioureas substituidas como ligantes*

J. Granifo, R. Latorre** y J. Costamagna***

RESUMEN: El estudio de nuevos complejos de Fe (II) en alto spin con tioureas, utilizando $X = ClO_4^-$ o BF_4^- como aniones, muestra que sólo hay complejos de fórmula $[FeL_6X_2]$ cuando $L =$ tiourea, N -metiltiourea, N -etiltiourea, N,N' -di- n -propiltiourea o N,N' -dicrohexiltiourea. Cuando el ligante es N,N' -dimiltiourea (DMTU) o N,N' -dietiltiourea (DETU) se observa la formación de complejos de fórmula $[Fe(DMTU)_n(BF_4)_2]$ ($n = 4, 5$ ó 7), $[Fe(DMTU)_n(ClO_4)_2]$ ($n = 4$ ó 6) y $[Fe(DETU)_nX_2]$ ($n = 4$ ó 6).

En la caracterización de estos complejos, mediante espectroscopia IR, electrónica y Mössbauer, se encontraron complejos tetraédricos ($[FeL_4X_2]$), octaédricos ($[FeL_6X_2]$) y $[Fe(DMTU)_6 \cdot (BF_4)_2 \cdot DMTU]$ y pentacoordinados ($[Fe(DMTU)_5(BF_4)_2]$).

* Manuscrito revisado y aprobado en forma definitiva en Enero de 1982.

** Facultad de Ciencias Básicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile, Santiago, Chile.

*** Departamento de Química, Facultad de Ciencia, Universidad de Santiago de Chile (ex-Universidad Técnica del Estado).

*SUMMARY: Studies on new high spin Iron (II) Complexes with thioureas, using $X = \text{ClO}_4^-$ or F_4^- as anions, show that there is only complexes $[\text{FeL}_6\text{X}_2]$ when $L =$ thiourea, N -methylthiourea, N -ethylthiourea, N,N' -di-*r*-propylthiourea or N,N' -dicyclohexylthiourea. When the ligand is N,N' -dimethylthiourea (DMTU) or N,N' -diethylthiourea (DETU) the formation of complexes $[\text{Fe}(\text{DMTU})_n(\text{BF}_4)_2]$ ($n = 4, 5$ or 7); $[\text{Fe}(\text{DMTU})_n(\text{ClO}_4)_2]$ ($n = 4$ or 6) and $[\text{Fe}(\text{DETU})_n\text{X}_2]$ ($n = 4$ or 6) are observed.*

In the characterization of these complexes, using IR, electronic and Mössbauer spectroscopies, tetrahedral $[\text{FeL}_4\text{X}_2]$, octahedral $[\text{FeL}_6\text{X}_2]$ and $[\text{Fe}(\text{DMTU})_6(\text{BF}_4)_2]$ DMTU) and pentacoordinate $[\text{Fe}(\text{DMTU})_5(\text{BF}_4)_2]$ structures are found.

INTRODUCCION

Complejos de Fe (II) con tioureas substituidas como ligantes son conocidos y han sido investigados fundamentalmente mediante susceptibilidad magnética, espectroscopias IR, electrónica, Mössbauer y rayos X¹⁻¹².

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. Los complejos tetraédricos son monómeros que responden a las fórmulas [FeL₂Cl₂] (L = tiourea; N-metil-tiourea y N,N'-dimetiltiourea) y [FeL₂Br₂] (L = tiourea y N,N'-dimetiltiourea)^{4, 10}. Los complejos octaédricos monoméricos tienen fórmulas [FeL₆(ClO₄)₂] (L = N,N'-dibutiltiourea y N,N'-díciclohexiltiourea)^{6, 7, 8, 11, 12} y [Fe (tiourea)₄ Cl₂]^{1, 5, 9}. El único complejo polimérico es octaédrico y de fórmula [Fe (tiourea)₂ (NCS)₂], con la tiourea formando puentes de azufre y los grupos tiocianatos coordinados a través del átomo de nitrógeno^{1, 3, 10}.

La espectroscopia Mössbauer ha sido utilizada en estos complejos para diferenciar los números de coordinación^{4, 10}, determinar el estado fundamental orbital^{3, 6, 8, 10}, estimar el grado de distorsión del campo cristalino de las simetrías tetraédricas y octaédricas^{3, 4, 10} y estudiar la cinética de transformación en el estado fundamental orbital del complejo [Fe (N,N'-díciclohexiltiourea)₆ (ClO₄)₂]^{7, 11}.

Nosotros hemos iniciado la síntesis de nuevos complejos de Fe (II) con tioureas substituidas utilizando como aniones ClO₄⁻ y BF₄⁻, con el objeto de relacionar la nueva información estructural con la ya existente, utilizando fundamentalmente la espectroscopia Mössbauer. Se informa ahora aquí acerca de la caracterización de los complejos que se forman cuando se utilizan como ligantes la tiourea (TU), N-metiltiourea (NMTU), N,N'-dimetiltiourea (DMTU), N-etiltiourea (NETU), N,N'-di-etiltiourea (DETU), N,N'-di-n-propiltiourea (DnPTU) y N,N'-díciclohexiltiourea (DCHTU).

PARTE EXPERIMENTAL

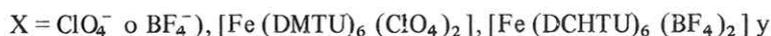
Preparación de los compuestos

El [Fe (ClO₄)₂ · 6H₂O], la NETU, la DETU y la DnPTU fueron productos "ICN Pharmaceuticals, Plainview, N.Y", la TU fue marca "Merck" y la NMTU marca "Aldrich". El [Fe (BF₄)₂ · 6H₂O] fue preparado según el procedimiento ya descrito en bibliografía¹³.

[Fe (TU)₆ (BF₄)₂] y [Fe (NMTU)₆ (BF₄)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 [Fe (BF₄)₂ · 6H₂O] (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, quedando casi incolora (levemente amarillenta), se sacó del calefactor y se agregaron inmediatamente 30 ml de butanol, la solución se volvió de color rojizo. Se puso la solución en el refrigerador durante una noche, se observó entonces un abundante precipitado, se eliminó el sobrenadante por decantación, se agregaron 10 ml de cloroformo y se agitó bien, para luego dejar decantar el precipitado, se eliminó nuevamente el sobrenadante, se repitió la misma operación dos veces más y se puso a secar el sólido al vacío a temperatura ambiente. El sólido resultante fue de color blanco levemente celeste.



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 tetrafluorborato 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 fueron secados al vacío a temperatura ambiente.

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 $[\text{Fe}(\text{DMTU})_7(\text{BF}_4)_2]$ 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 a temperatura ambiente con 10 milimoles (1,042 g) de DMTU previamente disueltos en 3 ml de butanol, la solución resultante es de color verde oscuro. Se mantuvo en agitación 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 procedió a filtrar a través de una frita porosa (si está muy denso el precipitado conviene agregar 2 ml de butanol antes de filtrar). 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 estos complejos junto con sus momentos magnéticos a temperatura ambiente, se presenta en la Tabla 1.

TABLA 1
Análisis elementales y momentos magnéticos de los complejos de Fe (II) con tioureas.

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

Los complejos $[\text{Fe}(\text{tiourea})_2\text{X}_2]$ (X = Cl o Br) y $[\text{FeL}_2\text{Cl}_2]$ (L = N-metiltiourea; N,N'-dimetiltiourea o N,N'-dietiltiourea) fueron preparados adaptando métodos previamente informados^{1, 4, 10}, los análisis elementales son consistentes con las fórmulas propuestas.

Mediciones físicas

Los espectros IR fueron efectuados utilizando los espectrofotómetros Perkin-Elmer 735B y 621 empleando pastillas de KBr y de polietileno, en el intervalo 4000-200 cm^{-1} .

Los espectros electrónicos en estado sólido se efectuaron en un espectrofotómetro Carl-Zeiss modelo DMR22, en forma de mull en Nujol sobre papel filtro.

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 $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{S}_2\text{O}_3$ y se efectuaron las correcciones de diamagnetismo aplicando las constantes de Pascal. Todos los momentos magnéticos fueron calculados usando la ecuación

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

Los espectros Mössbauer se efectuaron en muestras policristalinas utilizando un espectrómetro convencional de aceleración constante, con una fuente de ^{57}Co en Pd de 10 mCi. Los valores de los corrimientos isoméricos (IS) son relativos al espectro del nitroprusiato sódico. Los resultados fueron analizados con un programa iterativo de cuadrados mínimos.

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.

Como se puede apreciar en la Tabla 1, 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 $[\text{Fe}(\text{DMTU})_n(\text{BF}_4)_2]$ ($n = 4, 5$ ó 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 4), pero en el nitrometano el espectro es único, y no es comparable con ninguno de los observados en el estado sólido.

Los complejos aquí en estudio, que tienen perclorato, presentan espectro IR similares en las regiones correspondientes a las absorciones del grupo ClO_4^- (Tablas 2 y 3). La banda ν_3 aparece sin desdoblarse y no se observa la banda ν_1 en ningún caso, con lo que el grupo ClO_4^- puede ser considerado como iónico en estos complejos¹⁴.

TABLA 2
Bandas IR (cm^{-1}) más significativas de la TU, NMTU, DMTU y sus complejos con Fe (II).

Compuesto	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CS})$	$\nu(\text{ClO}_4^- \text{ o } \text{BF}_4^-)$	
				ν_3	ν_4
TU(a)	3380 (s), 3270 (s) 3170 (s)	1475 (m)	730 (m)		
Fe (TU) ₆ (BF ₄) ₂	3400-3340 (s, br) 3270 (w), 3180 (w)	1490 (m)	715 (m)	1030 (s, br)	510 (vw, br)
NMTU(b)	3340 (w), 3260 (m) 3175 (s)	1490 (w)	775 (m)		
Fe (NMTU) ₆ (BF ₄) ₂	3400 (vw), 3350 (vw, br) 3260 (w, br), 3175 (w)	1497 (w)	765 (m)	1030 (s, br)	510 (vw, br)
DMTU(c)	3230 (s)	1560 (s)	725 (w)		
Fe (DMTU) ₄ (BF ₄) ₂	3290 (s)	1590 (s)	718 (w)	1070 (s, br)	520 (w, br)
Fe (DMTU) ₄ (ClO ₄) ₂	3290 (s)	1590 (s)	720 (w)	1090 (s, br)	620 (vw, br)
Fe (DMTU) ₆ (ClO ₄) ₂	3290 (s)	1595 (s)	718 (w)	1090 (s, br)	625 (vw, br)
Fe (DMTU) ₅ (BF ₄) ₂	3290 (s)	1595 (s)	720 (w)	1070 (s, br)	520 (w, br)
Fe (DMTU) ₇ (BF ₄) ₂	3290 (s) 3230 (m)	1595 (s) 1560 (S)	718 (w)	1070 (s, br)	520 (w, br)

a) Asignación según: A. Yamaguchi, R.B. Penland, S. Mizushima, T.J. Lane, C. Curran and J.V. Quagliano, J. Am. Chem., Soc., **80**, 527 (1958).

b) Asignación según: K. Dwarakanath and D.N. Sathyanarayana, Bull. Chem. Soc. Jpn., **52**, 2084 (1979).

c) Asignación según: R.K. Ritchie, H. Spedding and D. Steele, Spectrochim. Acta. **27A**, 1597 (1971).

TABLA 3
Bandas IR (cm⁻¹) características de los complejos de Fe (II) con DETU.

Complejos							$\nu(\text{ClO}_4 \text{ o } \text{BF}_4^-)$	
							ν_3	ν_4
Fe (DETU) ₂ Cl ₂ ⁽¹⁾	3335 (sh) 3268 (s)	3300 (s)		1580 (s)	1515 (s)	1252 (s)	805 (sh) 798 (m)	*
Fe (DETU) ₄ (ClO ₄) ₂	3290 (s)	3230 (m)		1575 (s)	1518 (s)	1250 (s)	795 (m)	1090 (s, br) 625 (vw, br)
Fe (DETU) ₆ (ClO ₄) ₂	3350 (m, br)	3250 (s, br)		1575 (s)	1520 (s)	1255 (s)	795 (m)	1090 (s, br) 625 (vw, br)
Fe (DETU) ₄ (BF ₄) ₂	3360 (sh) 3230 (s)	3290 (s)		1575 (s)	1518 (s)	1250 (s)	795 (m)	1080 (s, br) 520 (w, br)
Fe (DETU) ₆ (BF ₄) ₂	3375 (w) 3230 (s)	3290 (s)		1575 (s)	1520 (s)	1250 (s)	795 (m)	1080 (s, br) 515 (w, br)

Los espectros IR de los complejos que contienen tetrafluorborato (Tablas 2 y 3) indican, al igual que en el caso de los que tienen ClO₄⁻, que el grupo BF₄⁻ no está coordinado al metal¹⁵.

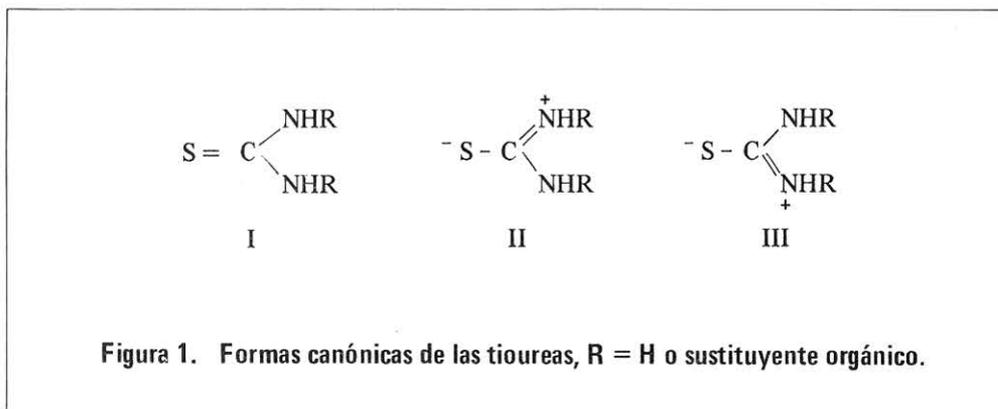
Los complejos de Fe (II) que tienen como ligantes la NETU, DnPTU y DCHTU, presentan también las bandas de los grupos BF₄⁻ y ClO₄⁻ que satisfacen la simetría T_d.

RESULTADOS Y DISCUSION

Espectro IR

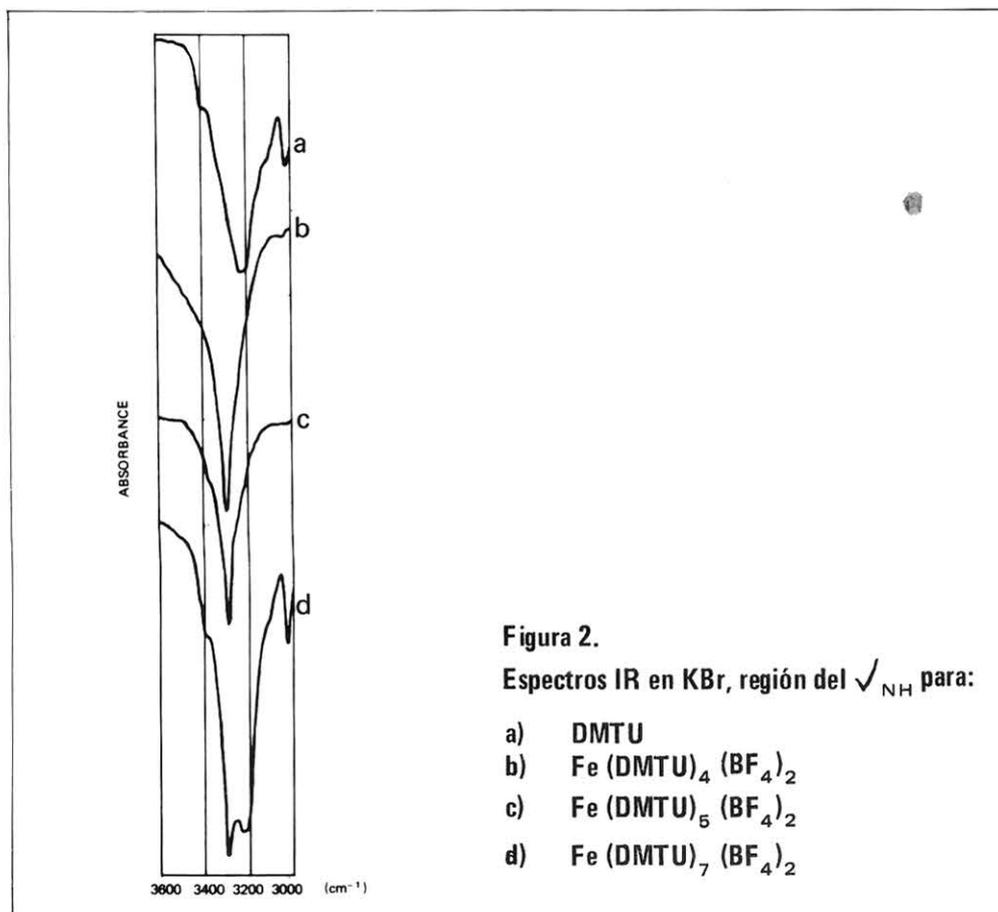
Las tioureas son potencialmente capaces de coordinar a través del átomo de azufre o de nitrógeno. Estas dos posibilidades se reflejan en el espectro IR de los complejos.

Si existe coordinación a través del azufre prevalecen las formas canónicas II y III (Figura 1), 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.



Las bandas de los espectros IR de la TU, NMTU y DMTU han sido asignadas previamente¹⁶, y las bandas de mayor relevancia para establecer la forma de coordinación se presentan en la Tabla 2. 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 2). Así, por ejemplo, se observa que las señales ν_{NH} (Figura 2), a diferencia de los demás complejos, son dos e intensas. Se puede apreciar además que los de más baja frecuencia se corresponden con la del ligante libre y la de más alta frecuencia se relaciona con la de los demás complejos de hierro con DMTU. Este comportamiento se podría explicar, considerando además los resultados de los espectros electrónicos y Mössbauer que se discuten más adelante, si se supone que una molécula de DMTU no está coordinada al metal, con lo cual se podría formular el complejo como $[\text{Fe}(\text{DMTU})_6(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{DMTU}]$.



Las bandas en el espectro IR de DETU han sido asignadas tentativamente por Gosavi y col.¹⁷. En nuestro caso parece más adecuado comparar los espectros IR de nuestros complejos con el espectro del complejo $[\text{Fe}(\text{DETU})_2\text{Cl}_2]$, para el cual se ha sugerido que la DETU está coordinada a través del azufre¹. En general el espectro observado en nuestros complejos (Tabla 3) es similar al indicado para el complejo $[\text{Fe}(\text{DETU})_2\text{Cl}_2]$ ¹. Con esto se puede concluir que en los complejos aquí en estudio, existe coordinación de la DETU a través del azufre al hierro.

Espectros electrónicos

Para los espectros electrónicos (Tabla 4) de los complejos de fórmula $[\text{FeL}_6\text{X}_2]$, la banda ancha observada alrededor de los 10.000 cm^{-1} , es característica de los complejos octaédricos de Fe (II) en alto spin con tioureas coordinadas por azufre como ligantes^{10, 12}, y es asignada a la transición ${}^5\text{T}_{2g} \rightarrow {}^5\text{E}_g$. Para el complejo que se formuló anteriormente (sec-

ción IR) como $[\text{Fe}(\text{DMTU})_6](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{DMTU}$ el espectro electrónico permite incluirlo en los complejos octaédricos de Fe (II), ya que la banda a 10.000 cm^{-1} tiene características similares (intensidad y ancho de banda) que la de los complejos discutidos más arriba y además se encuentra en el intervalo $9.500\text{-}10.600 \text{ cm}^{-1}$ características de los complejos $[\text{FeL}_6 \text{X}_2]$ (L = tioureas)^{10, 12}.

TABLA 4
Espectros electrónicos (cm^{-1}) de los complejos de Fe (II) con tioureas
(estado sólido en mull de Nujol).

Complejo	${}^5\text{T}_{2g} \rightarrow {}^5\text{E}_g$	No asignada	${}^5\text{E} \rightarrow {}^5\text{T}_2$
1 Fe (TU) ₆ (BF ₄) ₂	11.170 (mw, br)		
2 Fe (NMTU) ₆ (BF ₄) ₂	9.700 (mw, br)		
3 Fe (NETU) ₆ (BF ₄) ₂	10.200 (mw, br)		
4 Fe (NETU) ₆ (ClO ₄) ₂	10.310 (mw, br)		
5 Fe (DMTU) ₄ (ClO ₄) ₂			6560 (vs, br)
6 Fe (DMTU) ₄ (BF ₄) ₂			~6560 (vs, br)
7 Fe (DETU) ₄ (ClO ₄) ₂			6560 (vs, br)
8 Fe (DETU) ₄ (BF ₄) ₂			~6560 (vs, br)
9 Fe (DMTU) ₅ (BF ₄) ₂		8.700 (mw, br)	
10 Fe (DMTU) ₆ (ClO ₄) ₂	9.750 (mw, br)		
11 Fe (DETU) ₆ (ClO ₄) ₂	10.000 (mw, br)		
12 Fe (DETU) ₆ (BF ₄) ₂	9.900 (mw, br)		
13 Fe (DMTU) ₇ (BF ₄) ₂	10.100 (mw, br)		
14 Fe (DnPTU) ₆ (BF ₄) ₂	10.310 (mw, br)		
15 Fe (DnPTU) ₆ (ClO ₄) ₂	9.800 (mw, br)		
16 Fe (DCHTU) ₆ (BF ₄) ₂	10.000 (mw, br)		

vs = very strong
 mw = medium weak
 br = broad

Los espectros electrónicos de los complejos de fórmula $[\text{FeL}_4 \text{X}_2]$ (Tabla 4), presentan una banda intensa y ancha alrededor de los 6560 cm^{-1} . La alta intensidad y su baja energía respecto a los complejos que hemos asignado con estructuras octaédricas (Tabla 4), parece ser compatible con lo observado en complejos tetraédricos de Fe (II) en alto spin¹⁸. 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 BF_4^- y el 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, sólo se han sugerido los de fórmula general $[\text{FeL}_2 \text{X}_2]$ (L = tioureas; X = Cl o Br)^{4, 10}. Sin embargo, también a algunos de estos mismos complejos se le han atribuido estructuras octaédricas¹. 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 5) y hemos encontrado que:

- el diagrama de polvos de rayos X del complejo $[\text{Fe}(\text{tiourea})_2 \text{Cl}_2]$, es idéntico al del complejo $[\text{Co}(\text{tiourea})_2 \text{Cl}_2]$ al que se le asigna una estructura tetraédrica¹⁹ y
- el espectro electrónico del complejo $[\text{Fe}(\text{tiourea})_2 \text{Cl}_2]$ es similar al de los complejos indicados en la Tabla 5, 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 5 poseen una estructura tetraédrica.

TABLA 5

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

Complejo	5E	5T_2
Fe (TU) ₂ Cl ₂	5260	(vs, br)
Fe (TU) ₂ Br ₂	~ 5400	(vs, br)
Fe (NMTU) ₂ Cl ₂	5400	(vs, br)
Fe (DMTU) ₂ Cl ₂	5260	(vs, br)
Fe (DETU) ₂ Cl ₂	5260	(vs, br)

vs = very strong

br = broad

Se puede ahora intentar relacionar los espectros electrónicos de los complejos tetraédricos $[\text{FeL}_2\text{X}_2]$ (Tabla 5) con los complejos $[\text{FeL}_4\text{X}_2]$ (Tabla 4).

Si los complejos $[\text{FeL}_4\text{X}_2]$ fueran tetraédricos, el valor $10 Dq_{\text{tetraédrico}} = \Delta_t$ sería de 6560 cm^{-1} (transición ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$), valor muy superior al observado en los complejos mixtos tetraédricos $[\text{FeL}_2\text{X}_2]$. Para obtener entonces un valor estimado de Δ_t producido sólo por las tioureas, se puede utilizar la regla del ambiente promedio²⁰. Considerando los valores de Δ_t para la especie $[\text{FeCl}_4]^{2-}$ de 4050 cm^{-1} ²¹ y en el complejo $[\text{Fe}(\text{DETU})_2\text{Cl}_2]$ de 5260 cm^{-1} (Tabla 5), es posible calcular un valor de Δ_t para la especie $[\text{Fe}(\text{DETU})_4]^{2+}$ de 6470 cm^{-1} . Este valor está en muy buen acuerdo con el encontrado experimentalmente (Tabla 4), por lo tanto, a los complejos $[\text{FeL}_4\text{X}_2]$ se les asigna aquí un entorno tetraédrico del Fe (II).

Espectros Mössbauer

Los espectros Mössbauer de todos los complejos se muestran en la Tabla 6. En todos los casos se observan dos bandas, con valores grandes de desdoblamiento cuadrupolar (QS) y los corrimientos isoméricos (IS) se encuentran en el intervalo esperado para complejos de Fe (II) en alto spin con tioureas como ligantes^{4, 10}.

IS

Al comparar los IS de los complejos tetraédricos con los octaédricos que poseen el mismo ligante, se observa la correlación esperada de que los IS disminuyen al disminuir el número de coordinación²². Esta correlación ha sido utilizada como criterio para diferenciar complejos tetraédricos y octaédricos de Fe (II) con tioureas^{4, 10}. No existe en bibliografía referencia alguna en que haya sido posible utilizar esta correlación para comparar complejos que tengan ligantes equivalentes; así, se puede dejar establecido que este sería el primer caso en que se comparan los IS de complejos tetraédricos y octaédricos que tienen ligantes equivalentes, es decir, aquí es posible comparar los IS de las especies $[\text{FeL}_4]^{2+}$ y $[\text{FeL}_6]^{2+}$.

QS

Complejos tetraédricos $[\text{FeL}_4]\text{X}_2$

Los valores de los QS en los complejos tetraédricos (Tabla 6) son todos mayores de 3 mm/seg., por lo tanto, es posible considerar que es despreciable la contribución de la red al gradiente eléctrico (GCE) frente a la contribución de valencia¹⁰. Por otro lado, es posible explicar la magnitud y el leve aumento del QS al disminuir la temperatura, considerando que existe una apreciable distorsión tetragonal del campo cristalino tetraédrico, en que se ha roto la degeneración de los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} ²². La magnitud del QS será la misma si el sexto electrón 3d ocupa el orbital $d_{x^2-y^2}$ o el d_{z^2} , ya que la contribución al GCE de esos orbitales es igual, pero de signo cambiado²³. Estos orbitales contribuyen con un valor de

$\frac{4}{7}e \langle r^{-3} \rangle$ al GCE²³, lo cual implicaría obtener un valor de QS de 4 mm/seg cuando el sexto electrón ocupase sólo uno de estos orbitales²⁴. En general, valores experimentales de QS mucho mayores de 2 mm/seg a bajas temperaturas son consistentes con la asignación de uno de estos orbitales como estado fundamental²⁴.

Es posible estimar el grado de distorsión Δ (diferencia de energía entre los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2}), utilizando la ecuación de Gibb y Greenwood²⁵. Los valores encontrados dan un promedio para Δ de $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ para los complejos aquí en estudio, valores similares han sido obtenidos en complejos tetraédricos de Fe (II) con tioureas^{4,10}. Que este valor sea muy superior al encontrado en los iones tetraédricos $[\text{FeX}_4]^{2-}$ (X = haluro o pseudohaluro)^{22,25}, está evidenciando una mayor distorsión de la simetría cúbica en los complejos con tioureas debido al mayor volumen de estos ligantes.

TABLA 6
Espectros Mössbauer de los complejos de Fe (II) con tioureas a diversas temperaturas.

Complejo	T (° K)	IS* ($\frac{\text{mm}}{\text{seg.}}$)	QS† ($\frac{\text{mm}}{\text{seg.}}$)	Absorción (O/o)*		Γ (mm/seg)* §	
				línea 1	línea 2	línea 1	línea 2
1 Fe (TU) ₆ (BF ₄) ₂	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) ₆ (BF ₄) ₂	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) ₆ (BF ₄) ₂	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) ₆ (ClO ₄) ₂	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) ₄ (ClO ₄) ₂	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) ₄ (BF ₄) ₂	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) ₄ (ClO ₄) ₂	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) ₄ (BF ₄) ₂	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) ₅ (BF ₄) ₂	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) ₆ (ClO ₄) ₂	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) ₆ (ClO ₄) ₂	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) ₆ (BF ₄) ₂	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) ₇ (BF ₄) ₂	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) ₆ (BF ₄) ₂	295		No se observa absorción				
	90	1,31	3,47	11,1	10,1	0,31	0,31
15 Fe (DnPTU) ₆ (ClO ₄) ₂	295		Muy débil la absorción				
	90	1,33	3,56	3,4	3,7	0,47	0,45
16 Fe (DCHTU) ₆ (BF ₄) ₂	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 Na₂ Fe (CN)₅ NO · 2 H₂O.

† Desdoblamiento cuadrupolar.

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

§ Ancho de banda.

Complejos octaédricos [FeL₆X₂] y [FeL₇X₂]

Para los complejos octaédricos (Tabla 6), es posible justificar el alto valor de QS y su comportamiento con la temperatura, mediante un tratamiento similar al que se hizo con los tetraédricos, suponiendo que existe ya sea una distorsión axial tetragonal o trigonal, que doble los orbitales 3d del Fe (II), produciendo un singlete orbital como fundamental^{6,10}.

[Fe (DMTU)₅ (BF₄)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^{2,6}. 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 cm⁻¹ respecto a la de los complejos tetraédricos (Tabla 4)^{1,8}.

Los datos por espectroscopia Mössbauer muestran que el IS es intermedio entre los valores para los complejos tetraédricos y octaédricos (Tabla 6), y considerando que el IS aumenta al aumentar el número de coordinación en complejos de Fe (II) en alto spin^{2,2}, 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, se están llevando a cabo, con el objeto de establecer su estructura.

Los complejos octaédricos [Fe (DnPTU)₆ X₂] (X = ClO₄⁻ o BF₄⁻), los cuales inesperadamente, no presentan absorción Mössbauer a temperatura ambiente (Tabla 6), están siendo investigados en un intervalo amplio de temperaturas, para determinar la naturaleza de este efecto. También se está llevando a cabo la determinación de la estructura del complejo [Fe (DMTU)₇ (BF₄)₂], mediante rayos X, de manera de establecer la posición de la séptima molécula de ligante y los efectos que pueda estar provocando en el entorno del hierro.

AGRADECIMIENTOS

R.L. y J.C. agradecen el financiamiento del Servicio de Desarrollo Científico, Artístico y de Cooperación Internacional de la Universidad de Chile.

J.G. agradece la beca otorgada por CONICYT para financiar sus estudios de Doctorado.

J.C. y J.G. agradecen a DIPLAN II - DICYT, por la ayuda económica.

BIBLIOGRAFIA

1. BAILEY, R.A. y PETERSON, T.R., *Canad. J. Chem.*, **45**, 1133 (1967).
2. ADAMS, D.M. y CORNELL, J.B., *J. Chem. Soc. (A)*, 884 (1967).
3. FLINT, C.D. y GOODGAME, M., *Inorg. Chem.*, **8**, (9), 1833 (1969).
4. BIRCHALL, T. y MORRIS, M.F., *Canad. J. Chem.*, **50**, 211 (1972).
5. GERLOCH, M., LEWIS, J. y SMAIL, W.R., *J.C.S. Dalton*, 1559 (1972); NARDELLI, M., CAVALCA, L. y BRAIBANTI, A., *Gazz. Chim. Ital.*, **86**, 867 (1956).
6. LATORRE, R., ABELEDO, C.R.A., COSTAMAGNA, J.A., FRANKEL, R.B., REIFF, W.M. y FRANK, E., *J. Chem. Phys.*, **59**, 2580 (1973).
7. LATORRE, R., COSTAMAGNA, J.A., FRANK, E., ABELEDO, C.R. y FRANKEL, R.B., *J. de Phys.*, **12**, C6-635 (1974).
8. LATORRE, R., COSTAMAGNA, J.A. y NAVIA, P., *J. de Phys.*, C6-489 (1976).
9. McCARTHY, P.J. y WALKER, I.M., *Canad. J. Chem.*, **56**, (9), 1284 (1978).

10. RUSSO, U., CALOGERO, S., BURRIESCI, N. y PETRERA, M., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **41**, 25 (1979).
11. LATORRE, R., COSTAMAGNA, J.A., FRANK, E., ABELEDO, C.R. y FRANKEL, R.B., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **41**, 649 (1979).
12. YAGUPSKY, G., *Disertación Doctoral, Universidad de Buenos Aires, Argentina* (1965).
13. *Inorganic Syntheses, McGraw-Hill Book Company, (1939), Vol. I, p. 24.*
14. HATHAWAY, B.J. y UNDERHILL, A.E., *J. Chem Soc.*, 3091 (1961); HATHAWAY, B.J., HOLAH D.G. y HUDSON, M., *J. Chem. Soc.*, 4586 (1963).
15. GREENWOOD, N.N., *J. Chem. Soc.*, 3811 (1959); BROWN, D.S., LEE, J.D. y MELSOM, B.G.A., *Chem. Comm.*, 369 (1967); MARCOTRIGIANO, G.O., PEYRONEL, G. y BATTISTUZZI, R., *Inorg. Chim. Acta*, **9**, 5 (1974).
16. YAMAGUCHI, A., PENLAND, R.B., MIZUSHIMA, S., LANE, T.J., CURRAN, C. y QUAGLIANO, J.V., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 527 (1958); DWARAKANATH, K. y SATHYANARAYANA, D.N., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 2084 (1979); RITCHIE, R.K., SPEDDING, H. y STEELE, D., *Spectrochim. Acta*, **27A**, 1597 (1971).
17. GOSAVI, R.K., AGARWALA, U y RAO, C.N.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 235 (1967).
18. LEVER, A.B.P., "Inorganic Electronic Spectroscopy", Elsevier Publishing Company (1968), p. 304.
19. COTTON, F.A., FAUT, O.D. y MAGUE, J.T., *Inorg. Chem.*, **3**, (1), 17 (1964).
20. FIGGIS, B.N., "Introduction to Ligand Fields", Interscience Publishers (1966), p. 236.
21. FURLANI, C., CERVONE, E. y VALENTI, V., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 159 (1963).
22. EDWARDS, P.R., JOHNSON, C.E. y WILLIAMS, R.S.P., *J. Chem. Phys.*, **47**, 2074 (1967).
23. GREENWOOD, N.N. y GIBB, T.C., "Mössbauer Spectroscopy", Chapman and Hall, New York, N.Y., (1971), p. 59.
24. SAMS, J.R. y TSIN, T.S., *Inorg. Chem.*, **14**, 1573 (1975).
25. GIBB, T.C. y GREENWOOD, N.N., *J. Chem. Soc.*, 6989 (1965).
26. OLLIFF, R.W., *J. Chem. Soc.*, 2036 (1965).