

VII. PARTE EXPERIMENTAL

7.1. Preparación de los complejos.

Para la realización del presente trabajo se sintetizaron dos líneas principales de compuestos, a saber:

- a) nitrosil bis ditiocarbamatos de hierro (II), $[(R_2NCS_2)_2FeNO]$;
b) tris ditiocarbamatos de hierro (III), $[(R_2NCS_2)_3Fe]$.

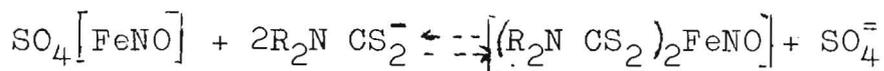
Como preparación intermedia se sintetizaron las sales sódicas de los ácidos ditiocarbámicos disustituídos, de fórmula general R_2NCS_2Na para cuya obtención se siguió la técnica de Houben-Weyl (85) que consiste esencialmente en mezclar la amina a usar (secundaria o primaria según sea el caso) con tres o cuatro veces su peso en agua y agregar, bajo agitación constante, la dosis teórica de CS_2 , refrigerando el recipiente donde se efectúa la reacción. Luego se agrega una cantidad equimolecular de hidróxido de sodio, prosiguiendo la agitación. Esta técnica es superior a otras pues aprovecha totalmente la amina, que es el reactivo más costoso que se emplea en esta síntesis, evitándose subproductos del tipo $(R_2NCS_2^-)(NR_2H_2^+)$, provenientes del ataque del producto ya formado sobre amina que aún no hubiera reaccionado.

La solución así obtenida se filtra al vacío y se recristaliza de agua.

Se usaron drogas pro análisis. El CS_2 se purificó siguiendo la técnica de Vogel(152).

Mediante la técnica arriba descrita se sintetizaron las sales con sustituyentes metilo, etilo, isopropilo y fenilo.

Para sintetizar los nitrosil bis ditiocarbamatos de hierro se siguió la técnica de Cambi y Cagnasso(24). Esta técnica consiste en agregar, en atmósfera de NO, la sal del ácido ditiocarbámico sustituido, en leve exceso, a una solución acuosa al 1% de SO_4Fe , saturada a 0° C con NO. Precipita un polvo verde cuyo tinte varía del esmeralda al pardo según los sustituyentes.

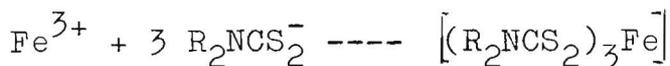


El dispositivo experimental empleado en esta síntesis se muestra en la figura 7.1.1. En el embudo, provisto de una placa porosa de grano muy fino, se coloca, previo cierre de la conexión a la línea de vacío, una solución al 1% de SO_4Fe en agua destilada hervida (para evitar la oxidación). Se enfría el sistema con hielo y sal mientras se hace burbujear nitrógeno (grado de pureza= tres bandas), luego se hace burbujear NO, que se obtiene agregando ácido sulfúrico 2N a NO_2Na en presencia de SO_4Fe . (53). Después de un lapso de alrededor de 1/2 hora, que es suficiente para saturar la solución con NO, se agrega el ditiocarbamato de sodio disustituído, en forma de una solución o suspensión acuosa (circunstancia que depende del radical sustituyente, que afecta fuertemente la solubilidad). La solución de $\text{R}_2\text{NCS}_2\text{Na}$ está contenida en la ampolla de decantación que forma parte del dispositivo. Durante el agregado de la sal se prosigue el burbujeo de NO y N_2 durante un par de minutos para asegurar la completitud de la reacción, y luego se filtra al vacío en el mismo embudo. Se recristaliza repetidas veces de una solución diluida de cloroformo.

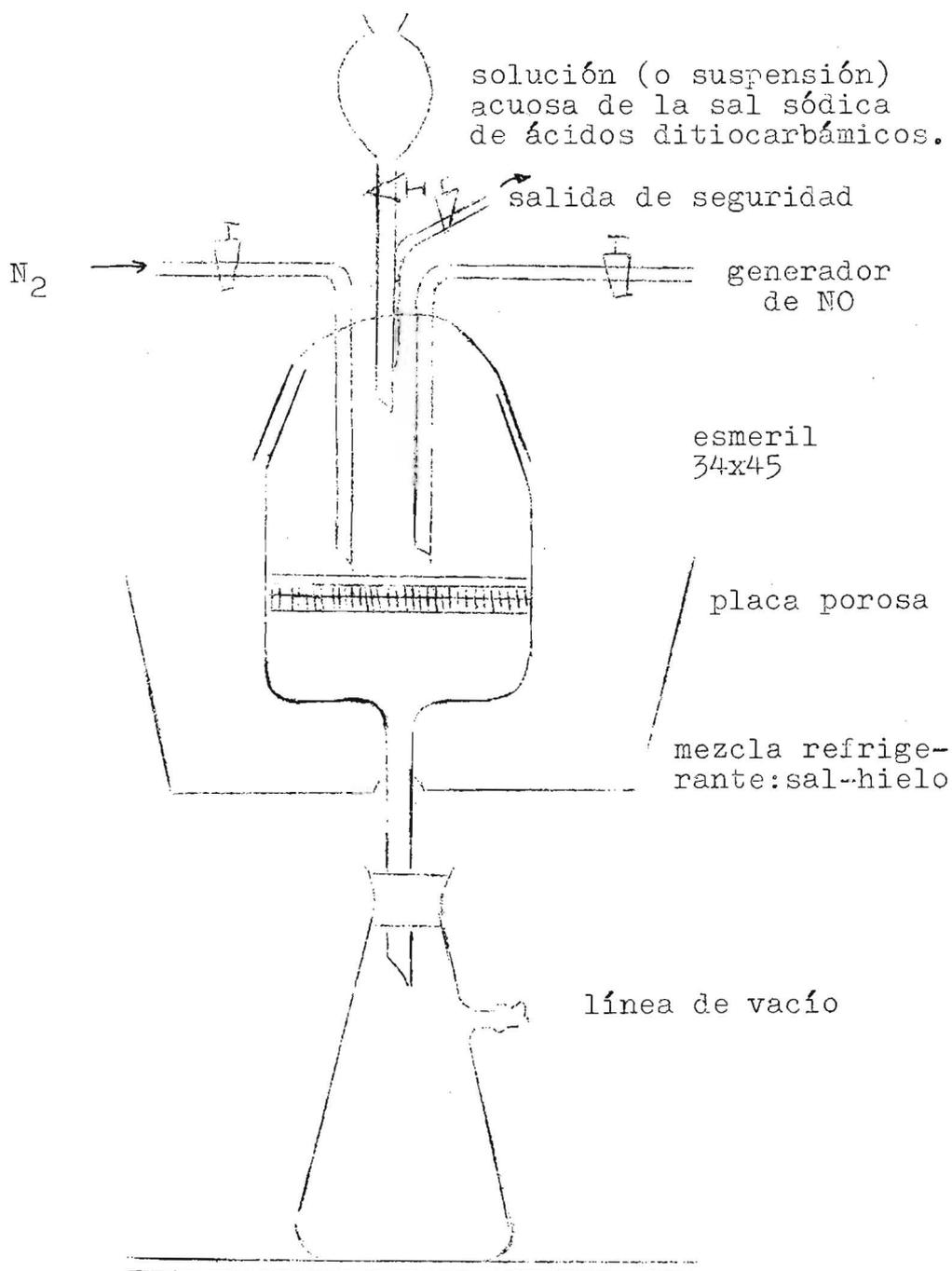
Se sintetizaron así los derivados de las sales sódicas mencionadas más arriba.

Para obtener los tris ditiocarbamatos de hierro(III) se siguieron dos métodos distintos:

a) se hace reaccionar Cl_3Fe en solución acuosa con el ditiocarbamato de sodio apropiado. Precipita el $[(\text{R}_2\text{NCS}_2)_3\text{Fe}]$ en forma inmediata. Se filtra al vacío y se recristaliza de cloroformo (41). Así se obtuvieron derivados con sustituyentes metilo, etilo, isopropilo.

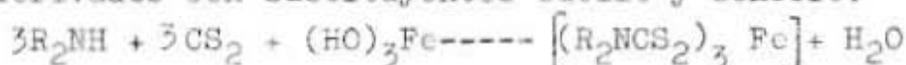


b) El método que se discutirá a continuación tiene la ventaja que no requiere la síntesis previa de la sal sódica



7.1.1. Dispositivo para sintetizar nitrosil bis ditiocarbamatos de Fe(II)

del ácido ditiocarbámico. Consiste (29) en agitar la amina correspondiente, disuelta en alcohol absoluto, con hidróxido férrico, recién precipitado y secado, en exceso, y agregar luego CS_2 en cantidad equimolecular con la amina. La reacción se completa rápidamente. Así se obtuvieron los derivados con sustituyentes butilo y bencilo.



Los compuestos son de color que varía de negro a "marrón" y de aspecto lustroso.

En ambos métodos conviene trabajar a temperaturas del orden de los 0°C , y sin trazas de ácidos pues es fácil que se obtengan los tris ditiocarbamatos de $\text{Fe}(\text{III})$ impurificados por complejos del tipo $[(\text{R}_2\text{NCS}_2)_2\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}]$ de color verde. En este error incurrieron varios autores (161,163). Más adelante se indica el método de síntesis de los halo bis ditiocarbamatos de hierro(III).

A los efectos del trabajo con los trisditiocarbamatos se necesitaba medir con bastante precisión la relación de intensidades de los dos picos de absorción en efecto Mössbauer tal como se explicó en el capítulo IV. A tal fin se requería tener compuestos ricos en Fe^{57} (que en el hierro natural sólo tiene una abundancia de alrededor del 2% como se ve en la tabla 1.3.1.). Para ello se sintetizaron los trisditiocarbamatos de hierro (III) en cantidades del orden de los miligramos, usando las mismas técnicas anteriores, adecuadas en el sentido de usar en exceso los reactivos que no contuvieran hierro, para desplazar los equilibrios hacia el lado de la formación de los complejos, de modo de aprovechar al máximo el hierro.

El isótopo de hierro se empleó como Fe_2O_3 (enriquecido al 90% en Fe^{57}) que se redujo a hierro metálico usando la técnica habitual (corriente de H_2 a 700°C (20)). Una vez obtenido el hierro metálico se convertía en Fe^{3+} por repetidas evaporaciones con agua regia. En este punto debe

recalcarse otra vez la necesidad de llevar bien a sequedad el residuo para evitar excesos de ácido que entorpezcan la posterior síntesis de los tris ditiocarbamatos de hierro (III).

El control de la identidad de los compuestos sintetizados con Fe^{57} se efectuó comparando sus espectros infrarrojos y ópticos con los de los compuestos sintetizados con hierro natural, que han sido controlados por análisis químico como se mencionará más abajo.

Los tris ditiocarbamatos de hierro (III) tienen bandas de absorción en el espectro óptico, en la zona de los 2.600 y 2.800 Å (bandas de transferencia de carga internas del ligante (102)) y en la zona de 3.450; 3850; 5.100 y 6.000 Å, correspondientes a transferencias metal-ligante. En la zona de los 15.000 Å hay una débil banda $d \rightarrow d$ cuya posición exacta depende del ligante, siendo sensible a pequeñas variaciones en el sustituyente(47). Se encontró que la banda de 3.850 Å se divide al sustituirse uno de los ligantes bidentados por un átomo de un halógeno, lo que condujo, como ya se explicara antes, a la identificación de los halo bis ditiocarbamatos de Fe(II).

Los halo bis ditiocarbamatos de Fe(III) fueron separados de los tris ditiocarbamatos de hierro (III) por recristalización fraccionada de benceno.

El método para sintetizar aquéllas sustancias consiste simplemente en tratar una solución del correspondiente tris ditiocarbamato de Fe(III) en algún solvente orgánico (benceno, cloroformo, tetracloruro de carbono, etc.) con un hidrácido halogenado.

El producto de la reducción electrolítica del ión nitroprusiato fué obtenido como se describe en el capítulo correspondiente.

7.2. Análisis químico

Tanto los nitrosil ditiocarbamatos de hierro (II) como los tris ditiocarbamatos de hierro(III) y el cloro dimetil ditiocarbamato de hierro (III) fueron controlados por medio del análisis químico, no así las sales de sodio de los ligantes.

Los análisis de los tris ditiocarbamatos de hierro (III) fueron realizados, como ya se dijera, sobre las muestras sintetizadas con hierro natural, dado que del producto enriquecido con Fe^{57} se disponía poca cantidad.

Los micro-análisis de C,H,N y S fueron realizados por el Dr. A.Bernhardt del "Mykroanalytisches Laboratorium " en el "Max Planck Institut für Kohlenforschung" y por la Dra. B.B. de Deferrari de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales.

Los análisis de hierro fueron realizados en escala semimicro por las técnicas habituales (103). En las tablas 7.2.1 a 7.2.3. se especifican los datos calculados y los resultados obtenidos para los citados análisis.

7.3. Técnicas espectroscópicas clásicas.

7.3.1. Espectroscopía de infrarrojo

Los espectros infrarrojos fueron obtenidos empleando un espectrofotómetro Beckman IR-5, con óptica del ClNa y en algunos pocos casos, un Beckman IR-9 con óptica de BrK. Las muestras sólidas fueron estudiadas en forma de emulsiones en aceite de Nujol o Halocarbon o en forma de una delgada capa de sustancia, obtenida evaporando sus soluciones clorofórmicas sobre las celdas de ClNa.

Las emulsiones se obtuvieron según la técnica habitual, procurando obtener en la molienda de la sustancia un polvo muy fino, de modo de reducir al mínimo los problemas originados en efectos intermoleculares y cristalinos, ya mencionados en el capítulo II.

TABLA 7.2.1.

Análisis químico de nitrosil bis ditiocarbamatos de Fe(II)

Sustituyentes en el ligante	Calculado(%)					Obtenido (%)				
	C	H	N	S	Fe	C	H	N	S	Fe
Metilo	22,1	3,7	12,9	39,3	17,1	22,2	3,5	12,5	39,9	17,3
Etilo	31,4	5,3	10,9	33,6	14,6	31,2	5,1	10,6	34,0	14,9
iso-Propilo	38,3	5,4	9,6	29,2	12,7	38,1	6,0	9,3	29,6	12,9
Fenilo	54,3	3,5	7,3	22,3	9,7	54,4	3,4	7,0	22,1	9,5

TABLA 7.2.3

Análisis químico de cloro bis ditiocarbamato de Fe(III)

Metilo	21,7	3,6	8,4	38,6	16,8	21,0	3,3	8,0	38,4	18,2
--------	------	-----	-----	------	------	------	-----	-----	------	------

TABLA 7.2.2

Análisis químico de tris ditiocarbamatos de hierro(III), $\text{Fe}(\text{R}_2\text{NCS}_2)_3$

Sustituyentes en el ligante	Calculado (%)					Obtenido (%)				
	C	H	N	S	Fe	C	H	N	S	Fe
metilo	26,0	4,4	10,1	46,2	13,4	27,5	4,6	10,5	46,7	12,7
Etilo	36,0	6,0	8,4	38,4	11,2	35,3	6,3	7,8	37,3	11,6
iso-Propilo	43,1	7,2	7,2	32,9	9,6	43,4	7,2	7,0	33,1	9,2
Butilo	48,6	8,1	6,3	26,3	8,4	48,1	8,2	5,8	27,2	8,9
Bencilo	61,8	4,9	4,9	22,1	6,5	61,1	4,9	4,4	20,1	6,5

7.3.2. Espectroscopía óptica.

Los espectros ópticos fueron obtenidos empleando un espectrofotómetro Perkin-Elmer 137 UV para el rango de 300 a 750 m μ , con celdas de cuarzo de uno o cuatro centímetros de camino óptico. Las concentraciones habituales de las soluciones eran de 10^{-4} moles/litro y los solventes usados, cloroformo, benceno y acetona.

Excepcionalmente se ha usado un espectrofotómetro Beckman DK-2 para el rango de 750 a 2.000 m μ , con celdas de cuarzo de igual espesor.

7.3.3. Resonancia Paramagnética electrónica.

Estos espectros fueron obtenidos en un espectrómetro Varian V-4500, equipado con una unidad de modulación de campo de 100Kc. y las microondas fueron de una frecuencia de alrededor de 9.500 Mc/s. Se utilizaron tubos de cuarzo de 3mm. de diámetro para contener las soluciones, que en general fueron clorofórmicas, y cuyas concentraciones fueron de un orden de un átomo de Fe por cada 10^4 - 10^5 moléculas de solvente, lo que representa aproximadamente 10^{-3} a 10^{-4} moles por litro.

Como sustancia de referencia para las mediciones del factor giromagnético g, se usó difenil picril hidracilo, (DPPH), cuyo g se tomó como 2,0036 (5,124).

7.4. Espectroscopía Mössbauer.

Se utilizaron dos equipos construidos por el grupo de Efecto Mössbauer del departamento de Física de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, con la participación de este autor.

Los detalles generales de ambos equipos son similares a los de la literatura(31). La principal diferencia entre ambos equipos estriba en la parte mecánica. El primer

equipo, desde el punto de vista cronológico, tiene un sistema mecánico consistente en dos parlantes de alta fidelidad UNIVERSITY C8HC, acoplados rígidamente entre sí por un tubo de plata alemana, sobre el cual va montado la fuente (o el absorbente según el caso) (Figura 1.3.4.). Por el contrario el segundo equipo consta de un parlante de la misma marca acoplado a un transductor SANBORN 6LV2; la bobina del parlante se mueve rígidamente acoplada al núcleo del transductor y porta la fuente radiactiva. El transductor posee dos salidas independientes, que dan en cada instante una señal proporcional a la velocidad con que se mueve su núcleo magnético. Este último dispositivo permite obtener una respuesta más lineal del parlante pero tiene como inconveniente su mayor inestabilidad frente a perturbaciones exteriores (p.ej. vibraciones).

La calibración de la escala de velocidades a que se ha hecho referencia ya en el capítulo I, se efectuaba diariamente, utilizando un absorbente de Fe, tal como se explica en la sección 1.3.3.3. Para cada espectro se determinaba la posición del cero de velocidades por medio de un cortocircuito que simula modular todos los pulsos con velocidad nula. Esto se efectuaba antes y después de cada uno de ellos, descartándose aquéllos en los cuales hubiera habido una variación de la posición del cero, debida en general a inestabilidades de las fuentes de tensión. Si el equipo está en condiciones, el cero debe ocupar un sólo canal, es decir todos los pulsos, cualquiera fuera la velocidad de la fuente al emitirse el rayo gamma correspondiente, deben acumularse en ese canal. El mayor o menor ancho del cero daba cuenta pues, de la mayor o menor bondad del espectro.

Los sólidos fueron puestos en portamuestras hechos de Lucite y cubiertos por una hoja de aluminio de espesor 0.1 mm. o bien con tapas de Lucite de 1/2 mm. de espesor. Las sustancias bajo estudio eran usadas como absorbentes y el

movimiento relativo fuente/absorbente se imprimía montando la fuente de Co^{57} en Cu o Cr, sobre el brazo solidario con el (o los) altoparlante(s). (Figura 1.3.4.).

APENDICE

La tabla de caracteres del grupo D_3 es (115):

	E	$2C_3$	$3C_2'$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

Sea el siguiente sistema de coordenadas para una molécula del grupo D_3 :

- el eje z es el eje terciario, tal que pasa por el punto (1,1,1) en el sistema de ejes del octaedro(54);
- el eje "y" es uno de los ejes C_2' (el rotulado 1 específicamente).(ver figura A.1)

En este caso las matrices de rotación son:

$$E = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad C_3^+ = \begin{bmatrix} -a & b & 0 \\ -b & -a & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad C_3^- = \begin{bmatrix} -a & -b & 0 \\ b & -a & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$${}^1C_2 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad {}^2C_2 = \begin{bmatrix} a & b & 0 \\ b & -a & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad {}^3C_2 = \begin{bmatrix} a & -b & 0 \\ -b & -a & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

donde $a=1/2$ y $b=(3)^{1/2}/2$.

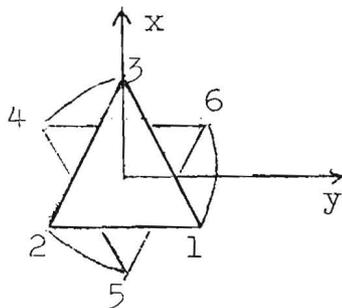


Figura A.1. Sistema de ejes para un complejo de simetría D_3 , con la correspondiente numeración de ligantes.

tabla de transformación de orbitales d

E	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}	d_{z^2}
C_3^+	$-ad_{x^2-y^2} - bd_{xy}$	$bd_{x^2-y^2} - ad_{xy}$	$bd_{yz} - ad_{xz}$	$-ad_{yz} - bd_{xz}$	d_{z^2}
C_3^-	$-ad_{x^2-y^2} + bd_{xy}$	$-bd_{x^2-y^2} - ad_{xy}$	$-bd_{yz} - ad_{xz}$	$-ad_{yz} + bd_{xz}$	d_{z^2}
1C_2	$d_{x^2-y^2}$	$-d_{xy}$	d_{xz}	$-d_{yz}$	d_{z^2}
2C_2	$-ad_{x^2-y^2} - bd_{xy}$	$-bd_{x^2-y^2} + ad_{xy}$	$-ad_{xz} + bd_{yz}$	$ad_{yz} + bd_{xz}$	d_{z^2}
3C_2	$-ad_{x^2-y^2} + bd_{xy}$	$bd_{x^2-y^2} + ad_{xy}$	$-ad_{xz} - bd_{yz}$	$ad_{yz} - bd_{xz}$	d_{z^2}

TABLA DE INTERCONVERSIÓN DE UNIDADES ENERGÉTICAS *

erg	eV	cm ⁻¹	°K	kcal/mol	cm/s ^{**}
1	6.24 (11)	5.04 (15)	7.24 (15)	1.44 (13)	1,30 (18)
1,60 (-12)	1	8.07 (3)	1.16 (4)	2.31 (1)	2.08 (6)
1.99 (-16)	.1.24 (-4)	1	1.44 (0)	2.86 (-3)	2.58 (2)
1.38 (-16)	.8.62 (-5)	6.95 (-1)	1	1.99 (-3)	1.79 (2)
6.95 (-14)	.4.34 (-2)	3.50 (2)	5.03 (2)	1	9.02 (4)
7.70 (-19)	4.81 (-7)	3.88 (-3)	5.58 (-3)	1.10 (-5)	1

* A lo largo de cualquier fila, todas las entradas corresponden a la misma cantidad de energía, expresada en las unidades que encabezan cada columna. Por comodidad tipográfica la expresión $A \times 10^{-B}$ ha sido escrita A (-B).

**Mientras que todos los demás factores de conversión son universales, los que implican unidades de velocidad son específicos para el rayo gamma de 14,4 keV del Fe⁵⁷

RESUMEN DE TECNICAS ESPECTROSCOPICAS

- 1) Resonancia magnética nuclear: Utiliza radiofrecuencias del orden de los 5 a 100 Mc. Detecta transiciones entre estados de spin nuclear con un campo magnético aplicado.
- 2) Resonancia cuadrupolar nuclear: Detecta el desdoblamiento de los niveles nucleares, debido a una interacción del gradiente de campo eléctrico con el momento cuadrupolar nuclear. Las energías son del mismo orden que en el caso anterior.
- 3) Resonancia paramagnética electrónica: Detecta transiciones entre distintos estados de spin electrónico, con un campo magnético aplicado. Las transiciones son inducidas por microondas del orden de los 9.500 Mc.
- 4) Espectroscopía rotatoria: Se observan transiciones entre distintos estados rotatorios de una molécula. Las transiciones ocurren en la zona de las microondas, excepto para moléculas muy livianas, donde ocurren en el infrarrojo lejano.
- 5) Espectroscopía Infrarroja: Se observan transiciones entre estados vibratorios y vibratorios-rotatorios de las moléculas. La zona de trabajo es de 200 cm^{-1} a 4.000 cm^{-1} .
- 6) Espectroscopía Raman: Esta técnica mide transiciones vibratorias pero lo efectúa midiendo la radiación dispersada en lugar de la absorbida. La zona de frecuencias de trabajo está en la región visible del espectro.
- 7) Espectroscopía electrónica: Se observan transiciones entre estados electrónicos de átomos y moléculas. El rango de trabajo abarca las regiones visible, ultravioleta y ultravioleta lejano del espectro (100- 8.000 Å) .
- 8) Espectroscopía de rayos gamma: Este tipo de espectroscopía mide la energía de transición entre estados permitidos de ciertos núcleos. Las energías son del orden de 10^4 a 10^5 ev. (Ver capítulo I).