

VI. CONCLUSIONES

Los objetivos iniciales de este trabajo eran:

1) Verificar si en complejos de hierro pequeñas variaciones estructurales en los ligantes se traducían en variaciones en los parámetros propios del efecto Mössbauer, y correlacionar tales variaciones con las que se hallan por medio de otras técnicas espectroscópicas. A tal fin se eligieron los nitrosil bis ditiocarbamatos de hierro que permiten efectuar esos pequeños cambios estructurales y simultáneamente poseen un grupo NO cuya frecuencia de estiramiento puede dar información estructural importante.

2) Estudiar una sustancia en sus estados oxidado y reducido para poder comparar sus espectros y obtener información relacionada con la influencia del agregado de electrones. A tal fin se eligió el ión nitroprusiato.

3) Estudiar los tris ditiocarbamatos de hierro(III) para los cuales se había postulado un equilibrio entre dos formas magnéticas distintas del mismo compuesto, a saber las de alto y bajo spin.

Se resumen a continuación las conclusiones y resultados principales de este trabajo:

I) El estudio de los nitrosil bis ditiocarbamatos de hierro (II) demostró que mientras la espectroscopía electrónica no da información estructural sensible a los leves cambios estructurales introducidos en la molécula, las otras técnicas empleadas, infrarrojo, resonancia paramagnética electrónica y efecto Mössbauer, dan información que puede ser interpretada en forma coherente. En la serie de compuestos con sustituyentes metilo, etilo e isopropilo, las frecuencias de estiramiento C-N y N-O disminuyen de metilo a isopropilo, lo que se puede interpretar sobre la base de un mayor desplazamiento

de la densidad de carga desde el grupo alquílico hacia el átomo de hierro y el grupo N O. Esta interpretación es compatible con los resultados de resonancia paramagnética y efecto Mössbauer. En efecto la interacción hiperfina hallada por medio de la resonancia paramagnética electrónica y que es debida a la interacción del electrón sin aparear de esos sistemas con el spin nuclear del N del NO, aumenta dentro de la mencionada serie, lo que es coherente con la interpretación dada. Esta ha sido corroborada por su parte por medio del efecto Mössbauer que detecta un crecimiento del corrimiento isomérico dentro de la serie. Estos resultados demuestran que el efecto Mössbauer es capaz de detectar pequeños cambios estructurales aunque ellos se verifiquen a una distancia de cuatro o cinco átomos del núcleo que sufre la transición nuclear y que en estos compuestos el efecto inductivo se transmite al átomo de hierro a través de los orbitales d y no por los orbitales s como piensan algunos autores. También se pudo mostrar que ninguno de los diagramas de correlación corrimiento isomérico- población de orbitales s, publicados hasta el momento, es de utilidad para discutir sustancias fuertemente covalentes como son éstas.

Asimismo un grosero análisis de la población electrónica para estos compuestos usando el diagrama de Manoharan y Gray (113) para el ión nitroprusiato, indica que estos compuestos no pueden ser considerados como conteniendo el ión NO^+ como puntualizan la mayoría de los autores(34,38,70).

Finalmente todas las técnicas utilizadas apuntan en el sentido de que no es posible utilizar en estos compuestos la hipótesis de Gray y Ballhausen(69) de que en sustancias del tipo MX_5Y (del cual los nitrosil bis ditiocarbamatos son un caso particular) se pueda despreciar la unión π ecuatorial. Por el contrario parece ser de importancia fundamental como se demuestra con el fenil derivado,

cuyos parámetros espectroscópicos apuntan a una sustancial delocalización de electrones δ hacia el grupo fenilo, hecho corroborado por un reciente trabajo de resonancia magnética nuclear (66) sobre trisditiocarbamatos que contienen grupos fenilo como sustituyentes en los ligantes. Sin embargo el valor del corrimiento isomérico para el fenil derivado es mayor de lo que correspondería con esta hipótesis por lo que se ha postulado un mecanismo de hiperconjugación simultáneo con el de delocalización o bien que cualitativamente el esquema de niveles sea diferente. Esta anomalía también se verifica para el valor de la separación cuadrupolar, puesto que una disminución de electrones δ implicaría, de acuerdo a lo calculado, un aumento del gradiente de campo eléctrico. Sería interesante estudiar el efecto Mossbauer de compuestos de esta serie con ligantes mixtos del tipo N metil N fenil para tratar de clarificar este problema.

Luego, suponiendo que el diagrama de Manoharan y Gray es aplicable cualitativamente a los nitrosil bis ditiocarbamatos de hierro(II), se calcularon los valores de la separación cuadrupolar a partir del valor de la separación cuadrupolar en el ión nitroprusiato, por un método sugerido por J. Denon (38), hallándose buen acuerdo entre los valores experimentales y los calculados.

También se ha encontrado que es factible definir corrimientos isoméricos parciales p_i para los distintos ligantes. Estas magnitudes son aditivas. El tratamiento, originalmente propuesto por Herber et al. (82) para compuestos donde el Número Atómico Efectivo del hierro es 36, y cuya aplicación se ha extendido en este trabajo a compuestos con cargas formales distintas de cero, muestra bien a las claras que lo importante en la determinación de las propiedades electrónicas (y por ende en los corrimientos isoméricos) es la correlación de donación y retrodonación de elec-

trones al formarse los distintos tipos de unión.

II) El estudio del efecto Mössbauer en soluciones congeladas de $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^-$ y de su producto de reducción electro-lítica, dejó como saldo fructífero la comprobación de que es posible trabajar en soluciones congeladas puesto que, dentro de la sensibilidad del equipo usado, no se encontró diferencia alguna en los parámetros de efecto Mössbauer de aquella sustancia respecto de los que se miden en una muestra policristalina. Por otra parte se verificó que esta técnica permite medir el efecto Mössbauer en sistemas que no pueden ser aislados al estado sólido. Esto deja la puerta abierta para poder dilucidar problemas relacionados con la cinética de reacciones químicas en solución, mediante el congelamiento del equilibrio, siempre que se pueda construir un equipo capaz de realizar un espectro en un tiempo suficientemente corto, lo que implica una técnica de conteo de rayos gamma superior a la que se poseía durante la realización de este trabajo.

Los espectros de la sustancia reducida muestran cómo el efecto Mössbauer puede ser de utilidad para la determinación de estructuras o mejor dicho para decidir entre dos o más de ellas. El conocimiento del diagrama de Manoharan y Gray y de los hechos teóricos vinculados a la separación cuadrupolar hubiese permitido, en su momento, descartar la hipótesis usual de que el producto de reducción obtenido, hubiese sido el $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, que debería dar una separación cuadrupolar menor que la hallada, debido a que la ocupación del orbital $7e$ del citado diagrama, disminuye el gradiente de campo eléctrico. Por otra parte el aumento del corrimiento isomérico al pasar al producto de reducción, indica un mayor apantallamiento de electrones s que en la sustancia original, consistente con el hecho de que el producto de reducción es el $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^-$. En relación a este sistema interesaría medir los parámetros de efecto Mössbauer correspondientes al otro producto de reducción, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$, cu-

ya obtención se puede lograr(150),utilizando BH_4Na .

III) En los tris ditiocarbamatos de hierro(III) no se encontró diferencia sustancial de corrimiento isomérico de los compuestos, tengan estos como estado fundamental el 6A_1 (caso del pirrolidil derivado) o bien tengan el 2T_2 como fundamental (casos restantes). Esto implica que no existe la diferencia intrínseca en los parámetros de efecto Mössbauer que postulan algunos autores (37-39,43). Esto implica que la transición complejo spin alto a complejo de spin bajo de por sí no cambia la distribución de electrones s y d y por lo tanto no involucra una variación de corrimiento isomérico. Es decir que la distribución de los electrones está determinada por la naturaleza de los ligantes y el hecho de pasar del caso spin alto al de spin bajo (manteniendo los mismos ligantes y la geometría de la molécula) no tiene mayor influencia, al menos en este caso.

Se encontró también que existe una correlación entre el momento magnético y el corrimiento isomérico para estas sustancias, disminuyendo ambos en forma paralela. Esto se puede explicar si se asimila la disminución del corrimiento isomérico a un aumento de la covalencia, lo que se puede indicar como debido a una deformación de la esfera de coordinación, ocasionada por razones electrónicas y estéricas.

Se encontró también una relación entre el momento magnético y la separación cuadrupolar, correspondiendo un aumento de uno de ellos a una disminución del otro, lo que se puede atribuir a diferentes contribuciones de las estructuras de alto y de bajo spin a la separación cuadrupolar.

Mediante un cálculo muy grosero, a partir de los momentos magnéticos se encontró que la separación entre los niveles 6A_1 y 2T_2 es de aproximadamente 640 cm^{-1} para el metil derivado, mientras que para el de butilo es de alrededor de 275 cm^{-1} , siendo el triplete orbital en ambos casos el de menor energía.

Luego se mostró como una disminución de simetría desdobra el nivel 2T_2 , posibilitando un aumento de la unión π , y

se procuró ver si los datos experimentales para el metil derivado satisfacen una ecuación del tipo:

$$V = \frac{\sum g_i V_i \exp(-E_i/kT)}{\sum g_i \exp(-E_i/kT)}$$
 donde g_i y V_i son respectivamente la degeneración y la separación cuadrupolar del nivel i . Se halla buen acuerdo con los pocos datos experimentales disponibles (si se supone que $V_{6A_1} = 0$) con los valores siguientes: a) que la separación entre el nivel 2A_1 y el 2E , producidos a partir del 2T_2 es de 180 cm^{-1} y b) que $V_{2A_1} = 0,075 \text{ cm/s}$ y $V_{2E} = -0,040 \text{ cm/s}$. Incidentalmente se puede decir que estos valores conducen a una separación cuadrupolar nula si ambos niveles permanecen degenerados, lo que parece indicar que la mayoría de los complejos de hierro (III) de bajo spin presentan una mayor o menor deformación de la simetría esférica. Sin embargo a aquellos valores no se les debe asignar demasiada importancia y debe esperarse un cálculo completo para lo cual se debe contar con buenas funciones de onda. Es importante obtener datos de resonancia paramagnética electrónica para lograr evaluar las contribuciones de los ligantes a las funciones de onda para poder calcular con ellas el gradiente de campo en el núcleo.

IV) Luego se estudiaron los halo bis ditiocarbamatos de Fe(III) producidos accidentalmente. Se encontró que su corrimiento isomérico es muy similar al de los nitrosilditiocarbamatos de Fe(II), lo que prueba una vez más la afirmación de que un determinado rango de IS no es privativo de un estado de oxidación dado. Por otra parte el alto valor de sus separaciones cuadrupolares fué el toque de atención que llevó a la identificación de estas sustancias pues valores de ΔE_Q tan grandes sólo se podían concebir con una desviación muy grande de la simetría. Esto muestra una vez más que una adecuada interpretación de los parámetros de efecto Mössbauer puede ser útil como diagnóstico estructural.

Se ha pretendido a todo lo largo de esta tesis demostrar la utilidad del efecto Mössbauer, como herramienta independiente y como complemento de todas las demás técnicas espectroscópicas. Con el objeto de que se tenga un panorama general de la espectroscopía se agrega en el apéndice un resumen de este tipo de técnicas.

Asimismo se ha tratado de unificar la información obtenida a partir de las distintas técnicas, lográndose en general buen acuerdo. Este tipo global de estudios espectroscópicos está abriéndose camino como lo indican los trabajos de Golding y su escuela (65-67) y en escala más modesta esta tesis. Junto a ellos merece mencionarse el estudio emprendido por König y Madeja (106) quienes están trabajando sobre el equilibrio entre estados 5T_2 y 1A_1 en algunos bis (1,10) fenantrolín derivados de Fe(II) por medio de técnicas magnéticas, infrarrojo y efecto Mössbauer.