



## TRANSIÇÕES DE SPIN EM COMPLEXOS HEXACOORDENADOS

### I — Energia média de emparelhamento e transições de spin (2)

*Discute-se o conceito de energia média de emparelhamento e a sua relação com o fenómeno de transições de spin em complexos hexacoordenados. Conclui-se que as intensidades do campo do ligando dos complexos de spin alto e dos complexos de spin baixo de um dado catião são separadas por um intervalo neutro de alguns milhares de  $\text{cm}^{-1}$ . Dados experimentais para o catião ferro (II) confirmam este resultado. As transições de spin ocorrem quando a intensidade do campo do ligando se situa neste intervalo. Discute-se a variação deste intervalo com a descida de temperatura e o aumento de pressão.*

### 1 — INTRODUÇÃO

A teoria do campo do ligando prevê a existência de dois tipos de complexos octaédricos dos catiões dos elementos da primeira série de transição com cada uma das configurações  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^6$  e  $d^7$ . Estes dois tipos são caracterizados por diferentes números de electrões não emparelhados, isto é, por diferentes números quânticos de spin total dos electrões. O momento magnético de um complexo depende principalmente do respectivo número quântico de spin total dos electrões. De acordo com a previsão, os momentos magnéticos experimentais da maioria dos complexos de cada um dos catiões com as referidas configurações situam-se em dois intervalos apertados, cujo valor médio e amplitude dependem da configuração (tabela 1). Os termos *complexos de spin alto* e *complexos de spin baixo* (2), são, em geral, usados para designar os complexos cujos momentos magnéticos se situam nos respectivos intervalos.

Quando se consideram complexos octaédricos de catiões de qualquer das citadas configurações com ligando variável, a versão mais simples da teoria prevê a existência de um valor ( $\pi$ ) da intensidade do campo do ligando ( $\Delta$ ), chamado *energia média de emparelhamento*, que separa os ligandos de *campo fraco* ( $\Delta < \pi$ ), que dão origem a complexos de spin alto, dos de *campo forte* ( $\Delta > \pi$ ), que formam complexos de spin baixo. Quando a intensidade do campo do ligando tem um valor suficientemente afastado da energia média de emparelhamento, as propriedades magnéticas (bem como a sua variação com a temperatura) e certas propriedades espectrais são características do catião e do tipo de spin do complexo, e interpretáveis (com maior ou menor êxito, dependendo da complexidade da situação) pela teoria do campo do ligando.

Na tabela 1 apresenta-se um resumo dos valores das propriedades magnéticas de complexos nestas condições, juntamente com valores da energia média de emparelhamento para cada uma das referidas configurações (3-9).

(1) Ausente, como bolsiro, do Laboratório de Química da Faculdade de Ciências do Porto.

(2) Adaptado, em parte, da tese de doutoramento do autor na Universidade de Londres.

Tabela I

Propriedades magnéticas típicas de complexos octaédricos de cátions de configuração  $d^4 - d^7$  e respectivas energias médias de emparelhamento, à temperatura ambiente (<sup>a</sup>)

Configuração/ /Catião	Spin alto				II (b)	Spin baixo			
	Propriedades magnéticas					Propriedades magnéticas			
	n	só de spin (c)		$\mu_{\text{ef}}$ (d) (exp)		n	só de spin (c)		$\mu_{\text{ef}}$ (d) (exp)
		$\mu$	$\chi$				$\mu$	$\chi$	
Cr (II) d <sup>4</sup> Mn (III)	4	4,90	10,0	4,8-5,0 4,9-5,0	23,5 28,0	2	2,83	3,3	3,2-3,3 3,0-3,2
Mn (II) d <sup>5</sup> Fe (III)	5	5,92	14,6	5,7-6,1 5,7-6,0	25,5 30,0	1	1,73	1,3	1,8-2,1 2,0-2,5
Fe (II) d <sup>6</sup> Co (III)	4	4,90	10,0	5,1-5,7 5,0-5,6	17,6 21,0	0	0,00	0,0	$\gtrsim 1,0$ $\gtrsim 1,0$
Co (II) d <sup>7</sup> Ni (III)	3	3,87	6,3	4,7-5,2 ?	22,5 27,0	1	1,73	1,3	1,8-2,0 1,8-2,0

(a) n é o número de electrões desemparelhados, II a energia média de emparelhamento (em kK); os momentos magnéticos,  $\mu$ , são expressos em magnetões de Bohr (M.B.) e as susceptibilidades magnéticas,  $\chi$ , em  $10^{-3}$  c. g. s./mole.

(b) Da ref. 3, veja-se o texto.

(c) Da ref. 4.

(d) Intervalo de valores de momentos magnéticos de complexos, obtidos experimentalmente, à temperatura ambiente. Excepto para o cátion Cr(II), para cujos complexos se fez uma pesquisa bibliográfica completa de propriedades magnéticas, os valores são transcritos das refs. 3-9. No caso de complexos de spin baixo de Fe(II) e Co(III) é difícil avaliar qual é o verdadeiro magnetismo residual, devido a ser difícil preparar complexos completamente isentos de Fe(III) e Co(II), respectivamente, mas os valores dados parecem ser razoáveis.

Se a intensidade do campo do ligando tem um valor próximo da energia média de emparelhamento,  $\Delta \simeq \pi$ , a teoria prevê a existência de *isómeros electrónicos (ou de spin)*, isto é, de dois estados do complexo, um de spin alto, outro de spin baixo, aproximadamente com a mesma energia. O complexo terá, neste caso, propriedades magnéticas e espectrais anómalas, que variam acentuadamente com a temperatura. Mais precisamente, o momento magnético do complexo à temperatura ambiente terá um valor intermédio entre os típicos de complexos de spin alto e de complexos de spin baixo do mesmo cátion (ocasionalmente, o momento poderá estar incluído no intervalo dos momentos

magnéticos experimentais dos complexos de um dos tipos). Além disso, o momento magnético variará apreciavelmente com a temperatura; se o arrefecimento ocasionar estabilização do isómero de spin baixo relativamente ao de spin alto, como geralmente sucede (1), o momento diminuirá com a descida de temperatura (eventualmente até um valor típico para complexos de spin baixo); e aumentará com a subida da mesma, a não ser que tenha, ou atinja, um valor típico para complexos de spin alto. A variação da temperatura provoca, portanto, um deslocamento do equilíbrio entre os isómeros. Os termos *equilíbrio de emparelhamento de spins* ou, simplesmente, *equilíbrio de spins* são,

em geral, usados para designar situações deste tipo (10-12). Como, porém, os fenómenos que ocorrem quando  $\Delta \simeq \pi$  são mais complexos que um simples equilíbrio térmico, a designação *transições de spin* é, talvez, mais apropriada (1). Quando ocorrem isómeros electrónicos, certas propriedades espectrais do complexo dependem, também, da temperatura. Em geral, coexistem bandas típicas de cada um dos estados de spin e a respectiva intensidade relativa depende da temperatura.

A energia média de emparelhamento tem sido investigada e definida, quer sob o aspecto teórico quer sob o aspecto experimental, como um parâmetro de natureza essencialmente espectral (13), que é uma fronteira de separação entre complexos de spin alto e complexos de spin baixo. No entanto, o conceito de energia média de emparelhamento e a ocorrência de transições de spin estão intimamente relacionados. Neste artigo, começa-se por se fazer um estudo crítico dos métodos usados para calcular e determinar experimentalmente a energia média de emparelhamento. A análise dos resultados evidenciará as limitações do conceito e conduzirá a uma definição mais geral, menos precisa, mas mais de acordo com a realidade. Finalmente analisar-se-ão as relações entre energia média de emparelhamento e a ocorrência de transições de spin.

## 2 — DETERMINAÇÃO DA ENERGIA MÉDIA DE EMPARELHAMENTO POR CÁLCULO

A determinação da energia média de emparelhamento pode ser feita semi-empiricamente por meio de cálculos, usando quer a aproximação do *campo forte* quer a aproximação do *campo fraco* (14) da teoria do campo do ligando.

### 2.1 — CÁLCULO PELA APROXIMAÇÃO DO CAMPO FORTE

O cálculo da energia média de emparelhamento pela aproximação do campo forte foi feita simultaneamente por GRIFFITH (3, 15, 16) e por ORGEL (17). Os resultados obtidos serão apresentados após um breve resumo do processo de cálculo.

Quando ocorre emparelhamento de spins na formação de um complexo octaédrico de spin baixo, um

certo número de electrões,  $p$ , passa de orbitais  $e_g$  para orbitais  $t_{2g}$ , cuja energia é mais baixa  $\Delta \text{ cm}^{-1}$ . Mas, por este facto, a energia total do sistema não decresce de  $p \Delta$ ; de facto, na configuração emparelhada não só a energia de repulsão coulombiana é maior, visto os electrões estarem mais próximos, como também a estabilização proveniente da energia de permuta é menor, visto haver um menor número de pares de electrões com spins paralelos. Estes fenómenos provocam um acréscimo de energia, chamado *energia de emparelhamento*,  $P$ , que se opõe e se deve subtrair à diferença das energias de estabilização do campo do ligando,  $p \Delta$ . A energia média de emparelhamento é a intensidade de campo do ligando necessária e suficiente para proporcionar a energia média (coulombiana e de permuta) requerida para passar um electrão de uma orbital  $e_g$  para uma orbital  $t_{2g}$  (num complexo octaédrico). A energia de emparelhamento,  $P$ , foi obtida calculando a diferença entre as energias electrostáticas dos termos fundamentais das configurações emparelhada e livre do catião. A partir desta e da diferença de energias de estabilização do campo do ligando,  $p \Delta$ , obteve-se a energia média de emparelhamento,  $\pi = P/p$ , pela condição  $-p\Delta + P < 0$ , ou seja,  $p\Delta > P$  (que define o limite inferior a que o emparelhamento deixa de ser energeticamente favorecido).

Na tabela II apresentam-se os resultados do cálculo, bem como os dados necessários para o executar (16). As energias estão expressas nos parâmetros de repulsão electrostática de RACAH. Os valores numéricos da energia média de emparelhamento apresentados na tabela I foram calculados pelas expressões dadas na tabela II, usando como valores experimentais para os parâmetros de RACAH os dos catiões livres (19). No caso dos catiões trivalentes alguns destes valores foram estimados, por não se dispor de valores experimentais (16).

O cálculo foi feito, em princípio, usando a teoria das orbitais moleculares (16), mas, como se usaram orbitais atómicas puras (orbitais  $d$  do catião) no cálculo das repulsões electrostáticas, a aplicação da teoria electrostática do campo do cristal dá o mesmo resultado. Em consequência, os coeficientes dos resultados aproximados finais (expressos exclusivamente em B) obtidos para a energia média de emparelhamento, são as abcissas dos respectivos diagramas de TANABE e SUGANO (20, 21) a que

Tabela II

Cálculo da energia média de emparelhamento em complexos octaédricos (aproximação do campo forte) (a).

Energias electrostáticas dos termos fundamentais						
Spin alto			Spin baixo			
Configuração	Termo	Energia	Configuração	Termo	Energia	
$d^4$	$t^3_{2g} e_g$	$^5E_g$	$6 A - 21 B$	$t^4_{2g}$	$^3T_{1g}$	$6 A - 15 B + 5 C$
$d^5$	$t^3_{2g} e^2_g$	$^6A_{1g}$	$10 A - 35 B$	$t^5_{2g}$	$^2T_{2g}$	$10 A - 20 B + 10 C$
$d^6$	$t^4_{2g} e^2_g$	$^5T_{2g}$	$15 A - 35 B + 7C$	$t^6_{2g}$	$^1A_{1g}$	$15 A - 30 B + 15 C$
$d^7$	$t^5_{2g} e^2_g$	$^4T_{1g}$	$21 A - 40 B + 14 C$	$t^6_{2g} e_g$	$^2E_g$	$21 A - 36 B + 18 C$

P, energia de emparelhamento	$p\Delta$ , energia de estabilização	$II$ , energia média de emparelhamento (b)
$d^4$	$6 B + 5 C$	$\Delta$
$d^5$	$15 B + 10 C$	$2 \Delta$
$d^6$	$5 B + 8 C$	$2 \Delta$
$d^7$	$7 B + 4 C$	$\Delta$

$6 B + 5 C \simeq 26 B$
$7 \frac{1}{2} B + 5 C \simeq 27 \frac{1}{2} B$
$2 \frac{1}{2} B + 4 C \simeq 18 \frac{1}{2} B$
$7 B + 4 C \simeq 23 B$

(a) Os resultados estão expressos nos parâmetros de Racah (16). Em (17) apresentam-se os cálculos nos parâmetros  $F_i$  de Slater-Condon. A conversão dos resultados finais pode ser feita facilmente atendendo a que  $B = F_2 - 5F_4 \approx 0,64 F_2$  (pois  $F_4 \approx 0,072 F_2$ ) (17).

(b) Usou-se a expressão aproximada (18)  $C \approx 4B$  na obtenção dos valores finais.

ocorre mudança de termo fundamental; mais precisamente, as ordenadas dos pontos de cruzamento (22) dos termos fundamentais.

Pode parecer estranho que a fórmula que dá a energia média de emparelhamento (tabela II) varie com a configuração  $d^n$ , já que em qualquer dos casos o processo de emparelhamento é do mesmo tipo: um electrão passa de uma orbital de maior energia, onde estava isolado, para outra de menor energia, onde fica emparelhado com outro electrão. As diferenças devem-se ao facto de a variação da energia de permuta com o emparelhamento depender da configuração  $d^n$ ; é possível exprimir (3) a energia média de emparelhamento na soma de duas parcelas, uma referente à energia coulombiana, a outra à de permuta: a primeira,  $\pi_c$ , é aproximadamente constante ( $\pi_c \approx 2C$ ), e a segunda,  $\pi_e$ , é proporcional à diminuição média do número de pares de electrões com spins paralelos que acompanha o emparelhamento,  $N_e$  ( $\pi_e \approx (2B + C)N_e$ ).  $N_e$  tem os valores 3, 3, 2 e 2, respectivamente, para as configurações  $d^4 - d^7$ .

Dos valores obtidos conclui-se que a intensidade de campo do ligando necessária para promover o emparelhamento cresce na ordem  $d^6 < d^7 < d^4 < d^5$ , ou seja,  $Fe(II) < Co(II) < Cr(II) < Mn(II)$  e  $Co(III) < Mn(III) < Fe(III)$ . Quer GRIFFITH (3) quer ORGEL (17) usam evidência experimental (23) para provar que estas conclusões teóricas são verificadas na prática, mas ambos reconhecem que os resultados foram obtidos por meio de cálculos baseados em simplificações muito drásticas. O primeiro faz notar (3) que os valores obtidos para  $\pi$  não são precisos, pelo que só no caso de ser  $|\Delta - \pi| \gtrsim 2000 \text{ cm}^{-1}$  se poderá garantir que o complexo é de spin alto ( $\Delta < \pi$ ) ou de spin baixo ( $\Delta > \pi$ ); ORGEL (17), por sua vez, vinca que os resultados são obtidos com um erro por excesso, pois que, tendo sido obtidos pela aproximação do campo forte, só serão rigorosos para complexos de ligandos que produzam campos fortes, isto é, complexos de spin baixo.

Há, de facto, evidência experimental em desacordo com os resultados anteriores. Na série de complexos



de fórmula  $[M(\text{dipy})_3]^{2+}$ , os complexos de Fe (II) e Cr (II) têm spin baixo, mas o de Co (II), assim como o de Mn (II), têm spin alto (24). As propriedades magnéticas dos complexos de Co (II) e Cr (II) não estão de acordo, portanto, com a ordem prevista para a energia média de emparelhamento das diversas configurações. Outra anomalia ocorre nos complexos de catiões trivalentes com ditiocarbamatos: como os complexos de Fe (III) contêm isómeros electrónicos (10, 11) seria de esperar que os de Mn (III) fossem de spin baixo, mas verificou-se recentemente que são de spin alto (25). Estas anomalias observadas nos catiões de configuração  $d^4$  podem ser provocadas pelo efeito de Jahn-Teller. A configuração de spin alto  $t_{2g}^3 e_g$  será necessariamente distorcida e o emparelhamento em ambos os casos pode ter sido provocado por estas distorções. As distorções podem ter grande influência no estado de spin do catião no complexo se a intensidade do campo do ligando for próxima da energia média de emparelhamento. É de notar que o ajustamento de expressões teóricas do momento magnético aos valores experimentais obtidos para compostos contendo o complexo  $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{2+}$ , num largo intervalo de temperaturas (de 300 K até 80 K (26, 27) ou 20 K (28)) exige uma distorção apreciável e tem conduzido a valores contraditórios e exagerados (baixos (27) ou altos (28), conforme a expressão usada) do parâmetro  $k$  de deslocalização orbital.

Um outro resultado obtido simultaneamente por GRIFFITH (16), baseado em cálculos semelhantes aos anteriores — e implícito, também, nos resultados de TANABE e SUGANO (20, 21) — foi o seguinte: complexos octaédricos de catiões  $d^5$  e  $d^6$  com spin intermédio (isto é, configurações  $t_{2g}^4 e_g$  e  $t_{2g}^5 e_g$  e termos fundamentais  $^4T_{1g}$  e  $^3T_{1g}$ , respectivamente) não podem existir, por serem energeticamente desfavorecidos relativamente quer aos de spin baixo quer aos de spin alto. Na verdade, para cada uma daquelas configurações, a energia do respectivo termo é sempre alguns milhares de  $\text{cm}^{-1}$  superior à dos termos fundamentais de spin alto e de spin baixo, mesmo na vizinhança do ponto de cruzamento. Estes resultados também foram contrariados experimentalmente: certos quelatos hexacoordenados de Fe (II) com ligandos mixtos, de fórmula  $[\text{FeQ}_2\text{Q}']$ , em que Q = dipy, phen ou 4,7-dimetil-1,10-fenantrolina e Q' = oxalato ou malonato,

têm spin intermédio (29, 30). Conhecem-se outros complexos com spin intermédio quer de Fe (III) (31-34) quer de Fe (II) (35-39, 93), mas não são hexacoordenados.

## 2.2 — CÁLCULO PELA APROXIMAÇÃO DO CAMPO FRACO

O cálculo da energia média de emparelhamento de complexos octaédricos pela aproximação do campo fraco foi feito por JORGENSEN (39), a partir do parâmetro  $D$  da energia de emparelhamento da subcamada  $d$  de electrões dos catiões livres.

Num catião livre de configuração  $I^n$ , a energia de repulsão electrostática do centro de gravidade dos termos com spin total  $S$  é dada por (40-43):

$$n(n-1)(A_1/2) + [<S(S+1)> - S(S+1)]D \quad (1)$$

em que  $<S(S+1)>$  é o valor médio de  $S(S+1)$  na configuração, dado por

$$<S(S+1)> = (n/2)(n+2)/2 - [(2l+2)/(4l+1)][n(n-1)/2] \quad (2)$$

e  $A_1$  e  $D$  são independentes de  $n$ . No cálculo do centro de gravidade a energia de cada termo é pesada pelo respectivo factor de degenerescência,  $(2L+1)(2S+1)$ . Para configurações  $d^n$ ,  $A_1 = A - (14/9)B + (7/9)C$  e  $D = (7/6)[(5/2)B + C]$  (41).  $A_1$  é o valor médio global da energia de repulsão interelectrónica entre cada par de electrões  $l$ ; a segunda parcela da expressão (1), que aumenta quando  $S$  diminui, é o acréscimo de energia electrostática que provém do emparelhamento de electrões, isto é, a energia de emparelhamento (no átomo livre).

Na tabela III apresentam-se as energias de emparelhamento,  $[<S(S+1)> - S(S+1)]$ , para cada uma das configurações  $d^4 - d^7$  e cada um dos respectivos termos com spins iguais aos dos fundamentais em complexos de spin alto e de spin baixo; bem como a respectiva diferença,  $P$ , e a energia média de emparelhamento,  $\pi$ , calculada a partir de  $P$  pelo mesmo processo da aproximação anterior. Embora as intensidades de campo de ligando necessárias para promover o emparelhamento sigam

Tabela III

Cálculo da energia média de emparelhamento de complexos octaédricos, em função do parâmetro  $D$  da energia de emparelhamento (aproximação do campo fraco)

	[<S(S + 1)> - S(S + 1)] D		P, energia de emparelhamento	II, energia média de emparelhamento (a), (b)
	Spin alto	Spin baixo		
$d^4$	0	- 4 D	4 D	$4 D = (14/3) (5/2 B + C) \simeq 28 B$
$d^5$	+ (4/3) D	- (20/3) D	8 D	»
$d^6$	+ 2 D	- 4 D	6 D	$3 D = (7/2) (5/2 B + C) \simeq 21 B$
$d^7$	+ D	- 2 D	3 D	»

(a) Na obtenção dos valores aproximados finais usou-se a aproximação  $D \simeq 7B$  (44), que, aliás, contém a aproximação  $C \simeq 4B$  (18).

(b) Usando os mesmos parâmetros B e C que no cálculo anterior, obtidos da ref. (19), chega-se aos seguintes valores para a energia média de emparelhamento dos cátions bivalentes: Cr (II) 27,4; Mn (II) 28,0; Fe (II) 21,7; e Co (II) 22,4 (em kK).

ainda a mesma ordem que na aproximação anterior,  $d^6 < d^7 < d^4 < d^5$ , os valores obtidos nesta aproximação são bastante maiores (10 a 20 %), excepto para a configuração  $d^7$ , caso em que o valor é ligeiramente inferior. Como o cálculo foi feito numa aproximação de campo fraco (que só é rigorosa se  $\Delta$  for muito menor que  $\pi$ ) seria de esperar que os resultados obtidos fossem inferiores aos reais (17) e, portanto, aos anteriores. Tal não sucede por o cálculo ser baseado na energia média de todos os termos com a multiplicidade de spin dos fundamentais e não, exclusivamente, na energia dos termos fundamentais. Os resultados obtidos são,

portanto, menos exactos que os anteriores, como o próprio JORGENSEN reconhece (45).

Para comparação, fez-se o cálculo das energias médias de emparelhamento, numa aproximação de campo fraco, mas usando apenas os termos de energia mais baixa dos cátions livres com as multiplicidades de spin dos complexos de spin alto e de spin baixo. Na tabela IV apresentam-se as energias dos últimos (46), bem como as energias médias de emparelhamento, calculadas a partir das respectivas diferenças, P, pelo processo usado nos casos anteriores. A ordem das intensidades do campo do ligando necessárias para promover o empare-

Tabela IV

Cálculo da energia média de emparelhamento de complexos octaédricos (aproximação do campo fraco)

	Spin alto		Spin baixo		II, energia média de emparelhamento (a), (b)
	Termo	Energia	Termo	Energia	
$d^4$	$^5D$	$6 A - 21 B$	$^3H$	$6 A - 17 B + 4 C$	$4 B + 4 C \simeq 20 B$
$d^5$	$^6S$	$10 A - 35 B$	$^2I$	$10 A - 24 B + 8 C$	$5 \frac{1}{2} B + 4 C \simeq 21 \frac{1}{2} B$
$d^6$	$^5D$	$6 A - 21 B$	$^1I$	$6 A - 15 B + 6 C$	$3 B + 3 C \simeq 15 B$
$d^7$	$^4F$	$3 A - 15 B$	$^2G$	$3 A - 11 B + 3 C$	$4 B + 3 C \simeq 16 B$

(a) Usou-se  $C \simeq 4B$  (18), como nos cálculos anteriores.

(b) Usando os mesmos valores para os parâmetros B e C que nos casos anteriores (19), obtêm-se os seguintes valores numéricos: Cr (II) 18,1; Mn (II) 19,9; Fe (II) 13,3; e Co (II) 15,6 (em kK).

lhamento é ainda a mesma, mas os valores obtidos são menores (20 a 30 %) do que no caso da aproximação do campo forte, como era de esperar.

### 2.3 — LIMITAÇÕES E REFINAMENTO DOS CÁLCULOS

Nos cálculos anteriores, além das aproximações contidas nos próprios processos de cálculo, há várias outras causas de erro, resultantes de se ter usado um modelo muito mais simples que a realidade: ignorou-se covalência (ligações  $\sigma$  e, por maioria de razão, ligações  $\pi$ ), assim como distorções do octaedro e o acoplamento spin-orbital. A covalência pode ser incluída no modelo usando valores reduzidos para os parâmetros de RACAH, da ordem dos 75 a 95 % dos dos catiões livres, para compensar o efeito nefelauxético, o que arrastará uma redução da mesma ordem de grandeza nos valores das energias médias de emparelhamento. Esta é, porém, variável de caso para caso e impossível de prever rigorosamente. A energia média de emparelhamento é, portanto, em rigor, *uma característica do complexo* (tal como a intensidade do campo do ligando), não do catião (ou da configuração  $d^n$ ). Quando se fala da energia média de emparelhamento de um catião (o que é útil no aspecto prático), significa-se, em rigor, o *intervalo* onde os valores das energias médias de emparelhamento dos seus complexos se situam. Valores teóricos aproximados dos limites do intervalo para cada configuração podem ser obtidos a partir dos resultados dos cálculos anteriores: a aproximação do campo fraco, que dá resultados inferiores aos valores reais, permite obter o limite inferior do intervalo; a do campo forte, que dá resultados altos, fornece o limite superior. Na tabela V apresentam-se os valores de tais limites para catiões bivalentes. Note-se que embora os limites, quer os inferiores quer os superiores, variem na referida ordem  $d^6 < d^7 < d^4 < d^5$ , há uma sobreposição apreciável dos intervalos, muito principalmente no caso de Co (II) e Cr (II), o que pode explicar a anomalia das propriedades magnéticas dos complexos da série  $[M(dipy)_3]^{2+}$ , referida previamente (24).

O cálculo da energia média de emparelhamento de um dado complexo pode ser feito com mais rigor, se se conhecerem os parâmetros espectrais

do catião no mesmo; como a energia média de emparelhamento é a intensidade do campo do ligando a que os termos reais, não os fundamentais, se intersectam (47), resultados mais rigorosos exigirão refinamento das fórmulas anteriores. Os cálculos da energia média de emparelhamento dos complexos  $[Co(H_2O)_6]^{3+}$  e  $[Fe(phen)_3]^{2+}$  (ambos os catiões têm configuração  $d^6$ ) foram refinados, respectivamente, por GRIFFITH (47) e KONIG e SCHLAFFER (48), que corrigiram os resultados obtidos pela aproximação do campo forte, entrando em linha de conta com perturbações de segunda ordem e com o efeito de polarização — ver, por

Tabela V

Intervalos das energias médias de emparelhamento de catiões bivalentes (a)

Catião	II, energia média de emparelhamento (kK)
Cr (II)	16,3-21,2
Mn (II)	17,9-23,0
Fe (II)	12,0-15,8
Co (II)	14,0-20,2

(a) Supõe-se que os parâmetros de Racah nos complexos são 90 % dos dos catiões livres; os limites inferiores foram obtidos das expressões dadas na Tabela IV, os superiores das de Griffith, dadas na tabela II.

exemplo, ref. (49) —, que introduz uma correcção empírica. Estas correcções conduziram à fórmula (válida apenas para a configuração  $d^6$ ).

$$\pi = (5/2) B + 4 C + 9 \alpha - f(B, C, \alpha)$$

em que a primeira parcela correctiva provém da correcção empírica e a segunda das perturbações de segunda ordem.  $\alpha$  é uma constante característica do catião livre —  $67 \text{ cm}^{-1}$  para Fe(II) (50) — e  $f(B, C, \alpha)$  dependerá dos parâmetros espectrais do complexo. No caso de  $[Co(H_2O)_6]^{3+}$  o refinamento do cálculo conduz a um valor de  $\pi$  ligeiramente mais rigoroso ( $9\alpha - f = -0,9 \text{ kK}$ ); no caso de  $[Fe(phen)_3]^{2+}$  o resultado obtido não tem significado, pois os parâmetros de RACAH foram obtidos de uma interpretação errada das bandas do espectro

electrónico (51). Note-se, finalmente, que as duas parcelas correctivas têm sinal contrário e a mesma ordem de grandeza (centenas de números de onda), pelo que este refinamento não parece valer muito a pena (12).

Um outro refinamento que o cálculo da energia média de emparelhamento deveria incluir são as distorções do octaedro. Cálculos da variação do parâmetro  $\Delta$  com estas (num modelo electrostático) (52) provam que o valor deste parâmetro se pode afastar consideravelmente do valor para o octaedro não distorcido, mesmo para distorções tão pequenas como as encontradas experimentalmente em complexos hexacoordenados. Em consequência, é de esperar que a energia média de emparelhamento varie com as distorções; a variação dependerá não só da extensão como também do tipo destas. Recentemente, HARRIS (53, 54) estudou o efeito de distorções tetragonais no estado fundamental de spin de complexos octaédricos de Fe (III), tendo, de facto, encontrado uma variação apreciável da energia média de emparelhamento com o parâmetro de distorção (cf. fig. 4 da ref. 53). No entanto, também este refinamento não parece valer muito a pena, quer porque as correcções que introduz são pequenas quando comparadas com a imprecisão da determinação experimental da energia média de emparelhamento (ver a seguir), quer porque o comportamento na vizinhança do ponto de cruzamento é muito complexo (1, 12, 55).

### 3 — DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA ENERGIA MÉDIA DE EMPARELHAMENTO

Um método óbvio de determinar experimentalmente a energia média de emparelhamento de um catião é preparar uma série de complexos dele, com intensidade do campo do ligando variável num intervalo que inclua o ponto de cruzamento e, a partir dos respectivos espectros electrónicos de transições  $d-d$ , determinar as respectivas intensidades do campo do ligando. A energia média de emparelhamento será o intervalo compreendido entre o máximo de intensidade do campo do ligando em complexos de spin alto e o mínimo do mesmo parâmetro em

complexos de spin baixo. Este método é, porém, muito limitado, quer porque é impossível variar continuamente a intensidade do campo do ligando, quer porque, em certos casos, é difícil, ou mesmo impossível, interpretar convenientemente os espectros de modo a obter valores seguros para o mesmo parâmetro.

No entanto, o conhecimento experimental que se tem actualmente de complexos de Fe (II) permite aplicar o método a este catião. O facto deve-se a que a energia média de emparelhamento do catião, que a teoria prevê ser menor que a de qualquer outro catião bivalente, é proporcionada por seis átomos coordenados de azoto de ligandos polidentados. Como o azoto coordena facilmente com o catião e se preparou já um grande número de complexos dele com ligandos azotados, pode-se obter valores experimentais bastante exactos para a energia média de emparelhamento do catião Fe (II). Isto não sucede ainda com os outros catiões. Na tabela VI apresentam-se alguns ligandos de azoto, cujos complexos hexacoordenados (supostos muito aproximadamente octaédricos) de Fe (II), Ni (II) e Co (II) foram isolados, bem como as seguintes propriedades destes: intensidades do campo do ligando dos complexos de Fe (II) e Ni (II), obtidos dos espectros electrónicos, e tipos de spin dos complexos de Fe (II) e Co (II), obtidos das respectivas propriedades magnéticas. Os valores da intensidade do campo do ligando dos complexos de Ni (II) foram obtidos da posição do centro da banda do espectro  $d-d$  correspondente à transição  $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$  (em  $O_h$ ) (56). Os valores correspondentes dos complexos de Fe (II) de spin alto, da posição do centro da banda correspondente à transição  $^5T_{2g} \rightarrow ^5E_g$  (em  $O_h$ ) (56). Contudo, como a degenerescência de  $^5E_g$  é, em geral, destruída por distorções, esta banda é assimétrica ou formada por duas componentes, sendo impossível obter o parâmetro  $\Delta$  muito precisamente. No caso de complexos de Fe (II) de spin baixo a intensidade do campo do ligando não é dada directamente pela posição de nenhuma das bandas permitidas pela regra de selecção da multiplicidade de spin, dependendo da posição quer de bandas permitidas quer de bandas proibidas pela mesma (51); em consequência, a sua determinação exige uma interpretação completa do espectro de transição  $d-d$ . Esta é, em geral, difícil, por haver bandas de trans-



ferência de carga sobrepostas às de transições  $d-d$ . No caso do complexo  $[\text{Fe}(\text{dipy})_3]^{2+}$ , que se situa um pouco além do ponto de cruzamento (17), uma indicação aproximada do valor de  $\Delta$  (16,5–19,0 kK) foi, porém, obtida no estudo de espectros de cristais com luz polarizada (51).

Na tabela VI os ligandos estão ordenados por ordem crescente da intensidade do campo do ligando nos respectivos complexos de Fe (II), e, em caso de igualdade desta, por ordem crescente do mesmo

parâmetro nos correspondentes complexos de Ni (II). A tabela mostra que, se  $\Delta$  é maior que cerca de 12,0 kK, os complexos de Fe (II) existem como isômeros de spin. Este valor é um limite inferior para a energia média de emparelhamento e está razoavelmente de acordo com o valor obtido por cálculo (tabela V). Por outro lado, o intervalo de valores em que a intensidade do campo do ligando de  $[\text{Fe}(\text{dipy})_3]^{2+}$  se situa, sugere um valor alguns kK acima de 12,0 kK para o limite superior da energia

Tabela VI

Intensidades do campo do ligando e propriedades magnéticas de complexos hexacoordenados de Fe (II), Ni (II) e Co (II). (1)

Ligando	$\Delta$ , kK (2)		Propriedades magnéticas (3)		$\Delta_{\text{Fe}}/\Delta_{\text{Ni}}$
	Fe (II)	Ni (II)	Fe (II)	Co (II)	
im (6)	11,0 <sup>60</sup>	10,0 <sup>61</sup>	SA <sup>60</sup>	SA <sup>61</sup>	1,04
NH <sub>3</sub> (6)	11,15 (5)	10,8 (4)	SA (5)	SA <sup>7</sup>	1,03 (5)
MeDPMA (2)	10,8 (6)	10,5 (6)	SA (6)		1,03
en (3)	11,4 (5)	11,2 (4)	SA (5)	SA <sup>7</sup>	1,02 (5)
Pdmh (3)	11,6 (5)	10,4 (4)	SA (5)	SA <sup>62</sup>	1,11 (5)
pyi (3)	11,9 <sup>1,63</sup>	11,4 <sup>1</sup>	IS <sup>1,63,64</sup>		1,04
pyim (3)	11,9 <sup>1</sup>	11,5 <sup>1,65</sup>	IS <sup>1,66</sup>	SA <sup>1,65</sup>	1,04
pyb (3)	12,0 <sup>1</sup>	11,5 <sup>1,65</sup>	IS <sup>1</sup>	SA <sup>1,65</sup>	1,04
dpva (3)	12,0 <sup>67,68</sup>	11,1 <sup>68-70</sup>	SA <sup>67,68</sup>	SA <sup>71</sup>	1,08
pythiaz (2)	12,3 <sup>72</sup>	— <sup>73</sup>	IS <sup>72</sup>	SA <sup>73</sup>	1,06
B(pz) <sub>3</sub> <sup>-</sup> (2)	12,5 <sup>74</sup>	11,8(d) <sup>75</sup>	IS <sup>74,76</sup>	SA <sup>75</sup>	
pic (3)	— <sup>77</sup>	11,6 (5)	IS <sup>77</sup>	SA <sup>78</sup>	
papth (2)	— <sup>79</sup>	— <sup>73</sup>	IS <sup>79</sup>	SA <sup>73</sup>	1,30-1,49
Mephen (3)	— <sup>80</sup>	— <sup>81</sup>	IS <sup>80</sup>		
PPA	? <sup>94</sup>	11,7 (5)	IS <sup>94</sup>		
DPMA (2)	? (6)	12,55 (6)	SB (6)		1,30-1,49
dipy (3)	16,5-19,0 <sup>51</sup>	12,7 (6)	SB (6)	SA <sup>24</sup>	
phen (3)	? (6)	12,7 (6)	SB (6)	SA <sup>24</sup>	
PMAP (2)	? (6)		SB (6)	IS <sup>82,82</sup>	
tpya (2)	? <sup>68</sup>	12,8 <sup>84-87</sup>	SB	IS <sup>88</sup>	

(1) Os ligandos são designados pelas respectivas abreviaturas; os nomes, correspondentes a estas, que lhes foram dados pelos respectivos autores, são dados em apêndice. Entre parênteses, após cada ligando, indica-se o número de ligandos coordenados ao catião nos complexos.

(2) Significa que o complexo foi preparado, mas o respectivo espectro de transições  $d-d$  não foi obtido; ? significa que o parâmetro  $\Delta$  não pôde ser obtido do espectro (ver texto).

(3) SA, spin alto; SB, spin baixo; IS, isomerismo de spins.

(4) Espectro de *tris*-(1-pirazolil)borato.

(5) Dados da ref. 58.

(6) Dados da ref. 59.

média de emparelhamento, o que está, também, em razoável acordo com o valor obtido por cálculo na aproximação do campo forte (tabela v).

Os resultados experimentais acumulados sugerem, portanto, a existência de um intervalo *neutro* de valores da intensidade do campo do ligando entre os de complexos de spin alto e os de complexos de spin baixo, no qual se situa a energia média de emparelhamento. A ocorrência deste intervalo neutro é previsível pela teoria do campo do ligando: nos complexos de spin baixo, as distâncias do catião central aos átomos coordenadores do ligando são menores e, em consequência, a intensidade do campo do ligando será maior (supondo constantes todos os outros factores). GRIFFITH (3) previu que um complexo só será tipicamente de spin alto ou de spin baixo se for  $|\Delta - \pi| \gtrsim 2$  kK, o que conduz a uma largura de alguns kK para o intervalo neutro, de acordo com o que os resultados experimentais mostram. Um valor da mesma ordem de grandeza é, também, esperado de uma estimativa de ORGEL, segundo a qual ocorre um aumento de cerca de 20 % no parâmetro  $\Delta$  quando cada dois electrões emparelham (57).

A determinação experimental da energia média de emparelhamento foi feita por um processo diferente por ROBINSON e colaboradores (58) e NELSON e RODGERS (59). Estes autores usaram a intensidade do campo do ligando de complexos de Ni(II) para comparação e referência, o que é uma boa ideia porque aquele parâmetro se situa numa escala contínua, ao passo que o dos correspondentes complexos de Fe(II) se situam numa escala com uma descontinuidade no ponto de cruzamento. Na tabela vi apresentam-se, também, as intensidades do campo do ligando dos complexos de Ni(II), bem como a razão destas para as dos correspondentes complexos de Fe(II). É de notar que, como a ordem dos ligandos pela qual a intensidade do campo do ligando dos complexos de Fe(II) aumenta não é exactamente a ordem pela qual a dos complexos de Ni(II) aumenta, é impossível determinar um valor de  $\Delta$  para complexos de Ni(II) ao qual corresponda emparelhamento dos complexos de Fe(II). NELSON e RODGERS (59), baseados em dados mais limitados, obtiveram o valor 11,6-11,7 kK para tal limite. Por outro lado, a razão dos parâmetros  $\Delta_{\text{Fe}}/\Delta_{\text{Ni}}$  não decresce uniformemente quando  $\Delta$  aumenta (e tende para o

ponto de cruzamento) como os dados mais limitados recolhidos por ROBINSON e colaboradores (58) sugeriram. O respectivo valor varia ao acaso, perto de 1,1, para ligandos perto do ponto de cruzamento (que formem complexos de Fe(II) de spin alto). Ambas estas variações são de esperar, se se atender a que os valores de  $\Delta$  determinados experimentalmente não são muito preciosos e a que as diferenças de covalência e distorções entre complexos de Fe(II) e complexos de Ni(II) variam de ligando para ligando. Os dados sugerem, porém, que é de esperar isomerismo de spins num complexo de Fe(II) se a intensidade do campo do ligando do correspondente complexo de Ni(II) se situar no intervalo 11,5-12,0 kK.

Os dados sobre as propriedades magnéticas de complexos de Co(II) apresentados na tabela vi mostram que, para os ligandos cujos complexos de Fe(II) existem sob a forma de isómeros de spin, os correspondentes complexos de Co(II) são ainda de spin alto; isto é, verifica-se a relação  $\pi(d^7) > \pi(d^6)$ , obtida nos cálculos. O isomerismo de spins em complexos de Co(II) ocorre com ligandos que proporcionam uma intensidade de campo de ligando ligeiramente superior — acima de cerca de 12,5 kK nos correspondentes complexos de Ni(II).

#### 4 — ENERGIA MÉDIA DE EMPARELHAMENTO E TRANSIÇÕES DE SPIN

Quando se passa de um complexo tipicamente de spin alto (com  $\Delta$  máximo) para um complexo tipicamente de spin baixo (com  $\Delta$  mínimo) há um aumento brusco da intensidade do campo do ligando, que passa do limite inferior ao limite superior do intervalo da energia média de emparelhamento. A relação seguinte é uma consequência da discussão anterior:

$$\Delta(\text{spin alto}) < \pi < \Delta(\text{spin baixo}) \quad (8)$$

Quando a intensidade do campo do ligando se situa no intervalo compreendido entre os limites da energia média de emparelhamento, ocorre isome-

rismo de spins e há, portanto, dois parâmetros  $\Delta$ , um referente à forma de spin alto, outro referente à forma de spin baixo, os quais são justamente os referidos limites. A relação (3) é também válida neste caso; esta mesma relação foi obtida, previamente, para este caso particular, a partir das curvas de energia molecular total para as formas de spin alto e de spin baixo (11).

Note-se, porém, que os limites calculados ou obtidos experimentalmente para o intervalo das energias médias de emparelhamento, isto é, para as zonas onde ocorre isomerismo de spins, não são absolutos. Os primeiros dependem dos valores dos parâmetros espectrais, que são fixados arbitrariamente para cada catião (90 % dos dos catiões livres, no caso dos valores numéricos da tabela v), mas variam, de facto, de complexo para complexo. Os limites experimentais variam, também, por exemplo com a natureza dos átomos coordenadores e com as distorções, só sendo constantes se estas características se mantiverem também constantes. Não é de surpreender, portanto, que um complexo com intensidade do campo do ligando dentro do intervalo das energias médias de emparelhamento tenha eventualmente comportamento típico de spin alto ou de spin baixo. Ou que, pelo contrário, o fenómeno de isomerismo de spins ocorra, por vezes, quando seria de esperar comportamento normal, isto é, quando a intensidade do campo do ligando tem um valor fora (mas não muito afastado) do referido intervalo. O fenómeno ocorre, por exemplo, no complexo  $[\text{Fe}(\text{dipy})_2(\text{NCS})_2]$ , que tem  $\Delta = 11,2$  kK (à temperatura ambiente) (89), inferior ao limite 12,0 kK, encontrado atrás, o que se deve, provavelmente, a uma distorção apreciável da estrutura octaédrica.

##### 5 — VARIAÇÃO DA ENERGIA MÉDIA DE EMPARELHAMENTO COM A TEMPERATURA E A PRESSÃO

Embora as propriedades magnéticas de complexos com  $\Delta \approx \pi$  à temperatura ambiente (e à pressão normal) possam ter valores anómalos, as anomalias só são apreciadas em toda a sua extensão quando as referidas propriedades são medidas a temperatura, ou pressão, variáveis. Em consequência, é pertinente discutir o modo como uma descida

de temperatura ou um grande aumento de pressão afectam os resultados anteriores, em particular a validade da expressão (3).

O estudo experimental de espectros de transição  $d-d$  de complexos de spin alto a temperatura variável mostrou que o parâmetro  $\Delta$  aumenta com o arrefecimento (cerca de 1 % por 100 K) (90). Isto sugere que a um arrefecimento desde a temperatura ambiente até à temperatura de ebulição do azoto líquido corresponde um deslocamento do limite inferior do intervalo das energias médias de emparelhamento de algumas centenas de números de onda, no sentido das energias mais altas. Esta translação é pequena mas pode ser relativamente importante na vizinhança do ponto de cruzamento. Além disso, é difícil separar a verdadeira variação de  $\Delta$  com a temperatura (devida a variação da separação dos termos) de efeitos vibracionais, pois que estes são afectados pela temperatura.

Semelhantemente, o estudo experimental de espectros a pressões elevadas mostrou que  $\Delta$  aumenta com o aumento de pressão (90), o que sugere a ocorrência de uma translação do limite inferior do intervalo das energias de emparelhamento, no sentido das energias mais elevadas, quando a pressão aumenta. Há, aliás, confirmação experimental desta translação: quando o complexo  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SiF}_6$  é sujeito à pressão de 120 kbars,  $\Delta$  aumenta de 10,5 kK (à pressão normal) para 12,5 kK, já dentro do intervalo onde é de esperar que ocorra isomerismo de spins. No entanto, não se notou qualquer sinal de desaparecimento da banda correspondente à transição  ${}^5\text{T}_{2g} \rightarrow {}^5\text{E}_g$  (em  $\text{O}_h$ ) ou de aparecimento de outras bandas (91).

É de esperar que o limite superior das energias médias de emparelhamento se desloque do mesmo modo que o inferior, quando a pressão aumenta ou a temperatura diminui. No entanto, as translações são, provavelmente, mais pequenas, já que as ligações metal-ligando são mais curtas no caso dos complexos de spin baixo.

Em conclusão, parece provável que a zona neutra entre complexos de spin alto e complexos de spin baixo se desloque para energias ligeiramente mais altas com o arrefecimento ou o aumento de pressão. No entanto, a relação (3) é ainda válida para as transições de spin, isto é, a temperatura ou pressão variável. De facto, em todas as transições de spin até agora estudadas, o momento magnético decresce

com o arrefecimento ou com o aumento de pressão (1). Quer dizer, a forma de spin alto é mais estável a temperaturas mais elevadas ou a pressões mais baixas, enquanto a de spin baixo é mais estável a temperaturas mais baixas ou pressões mais altas. Em consequência, na expressão (3),  $\Delta$  (spin alto) refere-se à forma de spin alto a temperaturas mais altas (ou pressões mais baixas), enquanto que  $\Delta$  (spin baixo) se refere à forma de spin baixo a baixas temperaturas (ou pressões mais elevadas). Quer dizer, os parâmetros são, respectivamente, o valor mais baixo de  $\Delta$  (spin alto) e o valor mais alto de  $\Delta$  (spin baixo), pelo que a expressão (3) é ainda válida no caso de transição de spin. Note-se que a desigualdade da direita da referida expressão nunca foi verificada directamente por via experimental; no entanto, cálculos aproximados baseados em dados referentes a transições de spin em complexos de Fe (III) (11) e Fe (II) (92) suportam a validade da mesma.

## 6 — CONCLUSÕES

Em resumo, os resultados de cálculos da energia média de emparelhamento e os dados experimentais reunidos neste artigo permitem tirar as conclusões que se seguem:

A energia média de emparelhamento de um catião não é um simples valor numérico do parâmetro  $\Delta$ , ao qual ocorre mudança do tipo de spin nos complexos do catião. Pelo contrário, há um intervalo de alguns kK entre o valor máximo de  $\Delta$  em complexos de spin alto e o valor mínimo do parâmetro em complexos de spin baixo de um dado catião. Cálculos dos limites deste intervalo para o catião Fe (II), confirmados por dados experimentais obtidos no estudo de um grande número de complexos, permitiram concluir que o mesmo está compreendido entre 12,0 kK e cerca de 17 kK. Para os outros catiões dispõe-se apenas de valores calculados (tabela v), os quais carecem de confirmação experimental.

Quando a intensidade do campo do ligando de um complexo se situa no referido intervalo, o parâmetro  $\Delta$  não é bem definido: há dois isómeros de spins do complexo, cada um com seu parâmetro  $\Delta$ ; os dois parâmetros  $\Delta$  são os extremos do intervalo que separa os complexos de spin alto dos de spin

baixo. É por esta razão que os diagramas de Tanabe e Sugano, embora mostrem a mudança de tipo de spin dos complexos no ponto de cruzamento dos termos fundamentais, não podem ser usados para interpretar o comportamento de complexos na vizinhança deste (11, 12).

Finalmente, quando o isomerismo de spins é estudado a temperatura variável (transição de spin) verifica-se a expressão (3).

## AGRADECIMENTOS

*Agradece-se à Fundação Gulbenkian e ao Instituto de Alta Cultura, Lisboa, a concessão de bolsas de estudo, e ao Laboratório de Química da Faculdade de Ciências do Porto, dispensa de serviço lectivo. Agradece-se ao Doutor D. M. L. Goodgame, do Imperial College of Science and Technology, Londres, numerosas trocas de impressões sobre o assunto.*

## APENDICE

### Abreviaturas dos nomes de ligandos

dipy	— 2,2'-dipiridil
B(pz) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	— tris(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato
DPMA	— di(2-piridilmetil)amina
dpya	— di(2-piridil)amina
en	— etilenodiamina
im	— imidazola
MeDPMA	— di(2-piridilmetil)metilamina
Mephen	— 2-metil-1,10-fenantrolina
papth	— 2-(2-piridilamino)-4-(2-piridil)tiazola
Pdmh	— 2-piridinaldimetil-hidrazona
phen	— 1,10-fenantrolina
pic	— 2-aminometilpiridina
PMAP	— 2-(2'-piridilmetilenoaminometil)piridina
PPA	— N'-(2-piridilmetil)picolinamidina
pyb	— 2-(2'-piridil)benzimidazola
pyi	— 2-(2'-piridil)imidazola
pyim	— 2-(2'-piridil)imidazolina
pythiaz	— 2-(2-piridil)-4-(2-piridil)tiazola
tpya	— tri-(2-piridil)amina

## BIBLIOGRAFIA

1. Machado, A. A. S. C., «Ph. D. Thesis», University of London, 1971
2. Griffith, J. S. e Orgel, L. E., *Quart. Rev. (London)*, **11**, 381 (1957).
3. Griffith, J. S., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **2**, 229 (1956).
4. Figgis, B. N., «Introduction to Ligand Fields», Interscience, New York, 1966, p. 258.



5. Figgis, B. N. e Lewis, J., «The Magnetochemistry of Complex Compounds», in «Modern Coordination Chemistry», ed. J. Lewis e R. G. Wilkins, Interscience, New York, 1960, p. 406.
6. Earnshaw, A., «Introduction to Magnetochemistry», Academic Press, New York, 1968, p. 34.
7. Figgis, B. N. e Lewis, J., *Progr. Inorg. Chem.* (ed. F. A. Cotton), **6**, 37 (1964).
8. Figgis, B. N. e Lewis, J., *Tech. Inorg. Chem.* (ed. X. Jonassem e Y. Weissner), **4**, 137 (1964).
9. Barefield, E. K., Busch, D. H. e Nelson, S. M., *Quart. Rev. (London)*, **22**, 457 (1968).
10. White, A. H., Roper, R., Kotot, E., Waterman, H. e Martin, R. L., *Australian J. Chem.*, **17**, 294 (1964).
11. Ewald, A. H., Martin, R. L., Ross, I. G. e White, A. H., *Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A*, **280**, 235 (1964).
12. Martin, R. L. e White, A. H., *Trans. Metal Chem.*, (ed. R. L. Carlin), **4**, 113 (1968).
13. Jorgensen, C. K., «Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes», Pergamon Press, Oxford, 1962, p. 75.
14. Griffith, J. S., «The Theory of Transition Metal Ions», University Press, Cambridge, 1961, p. 191.
15. Griffith, J. S., *Rec. Trav. Chim.*, **75**, 676 (1956).
16. Griffith, J. S., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **2**, 1 (1956).
17. Orgel, L. E., *J. Chem. Phys.*, **23**, 1819 (1955).
18. Jorgensen, C. K., «Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes», Pergamon Press, Oxford, 1961, p. 111.
19. Catalan, M. A., Rohrlach, F. e Shenstone, A. G., *Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A*, **221**, 421 (1954).
20. Tanabe, Y. e Sugano, S., *J. Phys. Soc. Japan*, **9**, 753 (1954).
21. Tanabe, Y. e Sugano, S., *J. Phys. Soc. Japan*, **9**, 766 (1954).
22. Griffith, J. S., «The Theory of Transition Metal Ions», University Press, Cambridge, 1961, p. 237.
23. Orgel, L. E., *J. Chem. Phys.*, **23**, 1004 (1955).
24. Burstall, F. H. e Nyholm, R. S., *J. Chem. Soc.*, 3570 (1952).
25. Golding, R. M., Healy, P., Newman, P., Sinn, E., Tennant, W. C. e White, A. H., *J. Chem. Phys.*, **52**, 3105 (1970).
26. Earnshaw, A., Larkworthy, L. F., Patel, K. C., Patel, K. S., Carlin, R. L. e Terezakis, E. G., *J. Chem. Soc., A*, 511 (1966).
27. Terezakis, E. G. e Carlin, R. L., *Inorg. Chem.*, **6**, 2125 (1967).
28. Lutz, P. M., Long, G. J. e Baker, W. A., *Inorg. Chem.*, **8**, 2529 (1969).
29. Konig, E. e Madeja, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4528 (1966).
30. Konig, E. e Madeja, K., *Inorg. Chem.*, **7**, 1848 (1968).
31. Griffith, J. S., *Discussions Faraday Soc.*, **26**, 81 (1959).
32. Hoskins, B. F., Martin, R. L. e White, A. H., *Nature*, **211**, 627 (1966).
33. Martin, R. L. e White, A. H., *Inorg. Chem.*, **6**, 712 (1967).
34. Wickmann, H. H. e Trozzolo, A. M., *Inorg. Chem.*, **7**, 63 (1968).
35. Jones, J. G. e Twigg, M. V., *Inorg. Chem.*, **8**, 2018 (1969).
36. Lever, A. B. P., *J. Chem. Soc.*, 285 (1961).
37. Chatt, J. e Shaw, B. L., *J. Chem. Soc.*, 285 (1961).
38. Earnshaw, A., King, E. A. e Larkworthy, L. F., *J. Chem. Soc., A*, 2459 (1969).
39. Jorgensen, C. K., *Advan. Chem. Phys.*, (ed. G. Pirogine), **7**, 47 (1965).
40. Jorgensen, C. K., *Solid State Phys.*, **13**, 375 (1962).
41. Jorgensen, C. K., «Orbitals in Atoms and Molecules», Pergamon Press, London, 1962, p. 22.
42. Jorgensen, C. K., *Mol. Phys.*, **2**, 309 (1959).
43. Jorgensen, C. K., *Mol. Phys.*, **5**, 271 (1962).
44. Jorgensen, C. K., *Mol. Phys.*, **6**, 43 (1963).
45. Jorgensen, C. K., «Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes», Pergamon Press, Oxford, 1962, p. 51.
46. Griffith, J. S., «The Theory of Transition Metal Ions», University Press, Cambridge, 1961, p. 86.
47. Griffith, J. S., «The Theory of Transition Metal Ions», University Press, Cambridge, 1961, p. 132.
48. Konig, E. e Schlafer, H. L., *Z. Physik. Chem. (Frankfurt)*, **34**, 355 (1962).
49. Griffith, J. S., «The Theory of Transition Metal Ions», University Press, Cambridge, 1961, p. 83.
50. Trees, R. E., *Phys. Rev.*, **85**, 382 (1952).
51. Palmer, R. A. e Piper, T. S., *Inorg. Chem.*, **5**, 865 (1966).
52. Machado, A. A. S. C., Resultados não publicados.
53. Harris, G., *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **10**, 119 (1968).
54. Harris, G., *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **10**, 155 (1968).
55. Machado, A. A. S. C., A submeter.
56. Lever, A. B. P., «The Crystal Field Splitting Parameter  $Dq$ : Calculation and Significance», in «Werner Centennial», *Advan. Chem. Ser.* (ed. Gould), **62**, 430 (1967).
57. Jorgensen, C. K., «Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes», Pergamon Press, Oxford, 1962, p. 128.
58. Robinson, M. A., Curry, J. D. e Busch, D. H., *Inorg. Chem.*, **2**, 1178 (1963).
59. Nelson, S. M. e Rodgers, J., *J. Chem. Soc., A*, 272 (1968).
60. Burbridge, C. D. e Goodgame, D. M. L., *Inorg. Chim. Acta*, **4**, 231 (1970).
61. Eilbeck, W. J., Holmes, F. e Underhill, A. E., *J. Chem. Soc., A*, 757 (1967).
62. Robinson, M. A. e Busch, D. H., *Inorg. Chem.*, **2**, 1171 (1963).
63. Dosser, R. J., Eilbeck, W. J., Underhill, A. E., Edwards, P. R. e Johnson, C. E., *J. Chem. Soc. A*, 810 (1969).
64. Goodgame, D. M. L. e Machado, A. A. S. C., *Inorg. Chem.*, **8**, 2031 (1969).
65. Goodgame, D. M. L. e Machado, A. A. S. C., *Inorg. Chim. Acta*, no prelo.
66. Goodgame, D. M. L. e Machado, A. A. S. C., *J. Chem. Soc., D*, 1420 (1969).
67. Burbridge, C. D. e Goodgame, D. M. L., *J. Chem. Soc., A*, 694 (1967).

68. McWhinnie, W. R., Poller, R. C. e Thevarasa, M., *J. Chem. Soc., A*, 1671 (1967).
69. Burbridge, C. D. e Goodgame, D. M. L., *J. Chem. Soc., A*, 237 (1968).
70. Burley, T. J. e Robinson, M. A., *Inorg. Chem.*, **7**, 33 (1968).
71. Goodgame, M., *J. Chem. Soc., A*, 63, (1966).
72. Goodwin, H. A. e Sylva, R. N., *Australian J. Chem.*, **21**, 2881 (1968).
73. Goodwin, H. A., *Australian J. Chem.*, **17**, 1366 (1964).
74. Jesson, J. P., Trofimenko, S. e Eaton, D. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3158 (1967).
75. Jesson, J. P., Trofimenko, S. e Eaton, D. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3148 (1967).
76. Jesson, J. P., Weiher, J. F. e Trofimenko, S., *J. Chem. Phys.*, **48**, 2058 (1968).
77. Renovitch, G. A. e Baker, W. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 6377 (1967).
78. Sutton, G. J., *Australian J. Chem.*, **13**, 472 (1960).
79. Sylva, R. N. e Goodwin, H. A., *Australian J. Chem.*, **20**, 479 (1967).
80. Goodwin, H. A. e Sylva, R. N., *Australian J. Chem.*, **21**, 83 (1968).
81. Ainscough, E. W. e Plowman, R. A., *Australian J. Chem.*, **23**, 699 (1970).
82. Lions, F. e Martin, K. V., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2733 (1957).
83. Stoufer, C., Smith, D. W., Clevenger, E. A. e Norris, T. E., *Inorg. Chem.*, **5**, 1167 (1966).
84. McWhinnie, W. R., Kulasingam, G. C. e Draper, J. C., *J. Chem. Soc., A*, 1199 (1966).
85. Kulasingam, G. C. e McWhinnie, W. R., *J. Chem. Soc., A*, 1253 (1967).
86. Kulasingam, G. C., Lancaster, J. C., McWhinnie, W. R. e Watts, X., *Spectrochim. Acta.*, **26 A**, 835 (1970).
87. Kulasingam, G. C. e McWhinnie, W. R., *J. Chem. Soc., A*, 254 (1968).
88. Barnard, F. B. P., Chamberlain, A. T., Kulasingam, G. C., McWhinnie, W. e Dosser, R. J., *J. Chem. Soc., D*, 520 (1970).
89. Konig, E., Madeja, K. e Watson, K. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1146 (1968).
90. Jorgensen, C. K., «Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes», Pergamon Press, Oxford, 1962, p. 145 e referências.
91. Stephens, D. R. e Drickamer, H. G., *J. Chem. Phys.*, **35**, 424 (1961).
92. Konig, E. e Madeja, K., *Inorg. Chem.*, **6**, 48 (1967).
93. Halpenny, M. T., Hartley, J. C. e Venanzi, L. M., *J. Chem. Soc., A*, 627 (1967).
94. Boylan, M. J., Nelson S. M. e Deeney, F. A., *J. Chem. Soc., A*, 976 (1971).

#### ABSTRACT

The mean pairing energy of hexa-co-ordinate complexes and its relationship with spin transitions are discussed. A survey of results of calculations of the mean pairing energy shows that the ligand field strengths of high-spin complexes of a cation and those of its low-spin ones are separated by a range of a few kK. Experimental data on Fe (II) complexes confirm these results. Such neutral range is comprised between 12.0 and ca. 17 kK for this cation. Spin transitions occur when the ligand field strength falls within this range. The variation of the latter with cooling or high pressures is discussed.