



TRANSIÇÕES DE SPIN EM COMPLEXOS HEXACOORDENADOS

III — A influência da natureza e geometria do ligando no estado de spin ⁽²⁾

Revêm-se os ligandos que formam complexos hexacoordenados de ferro(II), cobalto(II) e ferro(III) em que ocorrem transições de spin. A análise da geometria dos ligandos revela que, na vizinhança do ponto de cruzamento, os efeitos estéricos são tanto mais importantes que os efeitos electrónicos na determinação do estado de spin de um complexo ou das suas propriedades magnéticas, quando ocorre transição de spin. Discute-se, também, a influência do estado de spin na natureza das ligações químicas.

1 — INTRODUÇÃO

Nos artigos anteriores desta série evidenciou-se a relação existente entre a energia média de emparelhamento e a ocorrência de *isómeros de spin*, em complexos octaédricos dos catiões da primeira série de transição de cada uma das configurações $d^4 - d^7$ (2); e discutiram-se os modelos que têm sido usados para interpretar as propriedades magnéticas dos complexos em que ocorrem *transições de spin* (3). O interesse de complexos de ligandos que proporcionam intensidade de campo de ligando (Δ) aproximadamente igual à da energia média de emparelhamento (Π) é recente. Embora a ocorrência de isómeros electrónicos tenha sido usada para explicar anomalias magnéticas encontradas em diversas situações, o primeiro estudo sistemático do fenómeno foi feito em 1964, por MARTIN e colaboradores (4, 5), em quelatos de ferro (III) com N,N-dialquilditiocarbamatos. Desde então, tem-se preparado um número crescente de complexos de ferro(III), ferro(II) e cobalto(II) em que ocorre isomerismo de spins e estudado muitas das respectivas propriedades físicas em função da temperatura, com vista a elucidar a natureza do fenómeno. Estes estudos revelam uma grande diversidade de comportamento, o que fez aumentar o interesse no assunto, e evidenciaram a complexidade das transições de spin. Como se viu no artigo anterior desta série (3) é impossível fazer-se uma interpretação teórica quantitativa da variação das propriedades magnéticas com a temperatura observada nas transições de spin e a «verdadeira natureza destas é ainda um mistério» (citado da ref. (6).) Em consequência, o seu estudo tem, actualmente, interesse por direito próprio, no campo da magnetoquímica. Mas este interesse estende-se a outros campos, desde, por exemplo, a química preparativa de complexos e respectivos ligandos (ligandos que proporcionam a condição $\Delta \simeq \Pi$ são relativamente difíceis de obter), até à própria bioquímica (já que se tem verificado que propriedades biológicas interessantes ocorrem

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

⁽²⁾ Adaptado, em parte, da tese de doutoramento do autor na Universidade de Londres (1). Parte I: ref. (2); parte II: ref. (3).

frequentemente em compostos com propriedades electrónicas anómalas, as quais, em alguns casos, são devidas a isomerismo de spins (7)); passando, por exemplo, pela própria teoria do campo do ligando (para a qual a interpretação do fenómeno constitui um teste (5)), e pela mineralogia e geologia (já que se admite que o fenómeno ocorre numa larga camada do manto terrestre, devido à pressão elevada, e é responsável por certas propriedades deste (8-10)).

Os estudos feitos até 1967 sobre transições de spin em complexos hexacoordenados (supostos aproximadamente octaédricos), foram revistos por MARTIN e WHITE (11). Um outro artigo (12) inclui uma crítica de alguns aspectos dos casos observados em complexos de ferro(II) até à mesma altura. A ref. (13), embora de índole mais geral, inclui também uma secção sobre o assunto. Em face da grande variedade de resultados obtidos posteriormente, pareceu oportuno completar os artigos anteriores (2, 3) com uma revisão de dois aspectos do fenómeno em que se nota uma certa sistematização dos resultados obtidos e é este o objectivo deste artigo. Assim, começa-se por se considerar os ligandos em cujos complexos se observou isomerismo de spins, discutindo-se os factores estruturais do ligando que afectam a intensidade do respectivo campo na vizinhança do ponto de cruzamento. E, em seguida, discute-se a diferença entre as ligações químicas dos complexos de spin alto e as dos complexos de spin baixo, isto é, a influência do estado de spin na ligação química.

Tal como no artigo anterior (3), toda a discussão que se segue, excepto quando se mencionar o contrário, diz respeito a complexos hexacoordenados, supostos muito aproximadamente octaédricos, de configurações d^4 — d^7 . E insiste-se particularmente no caso de complexos de ferro(II), por serem aqueles em que ocorrem transições de spin mais frequentemente.

2 — OCORRÊNCIA DE TRANSIÇÕES DE SPIN

Até agora, só foram encontradas transições de spin em complexos octaédricos de catiões de configurações d^6 , d^7 e d^5 , respectivamente, ferro (II), cobalto(II) e ferro(III). Os ligandos que verificam

a condição $\Delta \simeq \Pi$ para cada um dos catiões não são, em geral, muito vulgares: uma pequena modificação do ligando pode ter um efeito drástico sobre Δ quando o valor deste parâmetro se situa próximo do ponto de cruzamento. Nesta secção faz-se uma revisão crítica dos ligandos que satisfazem a condição $\Delta \simeq \Pi$, de modo a mostrar quais são os factores mais importantes na determinação de Δ na vizinhança do ponto de cruzamento.

2.1 — COMPLEXOS DE FERRO(II)

A condição $\Delta \simeq \Pi$, em complexos de ferro (II), é satisfeita por seis átomos de azoto coordenados ao catião. A intensidade do campo do ligando nos complexos $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ e $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ ($\text{phen} = 1,10\text{-fenantrolina}$, $\text{bipy} = 2,2\text{-bipiridilo}$) é apenas ligeiramente superior à energia média de emparelhamento. O valor da intensidade do campo do ligando necessário para satisfazer a condição $\Delta \simeq \Pi$ pode ser obtido: a) por substituição de uma das moléculas do ligando nos complexos anteriores por dois ligandos NCX^- ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$), mais fracos que os anteriores (14, 15); b) por substituição do ligando 1,10-fenantrolina pelo derivado 2-metil-1,10-fenantrolina, Mephen (ver fig. 1, III) (16-19). De facto, nos complexos $\text{cis-}[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCX})_2]$, $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$, e $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{NCS})_2]$ ocorrem transições de spin abruptas, as quais têm sido estudadas em pormenor (14, 15, 20-30). A substituição de uma molécula de ligando por dois grupos NCX ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) não só enfraquece a intensidade total do campo do ligando como também, provavelmente, distorce mais a estrutura do complexo, o que pode ter uma influência fundamental nas propriedades magnéticas dos complexos *cis*; nos isómeros *trans* dos mesmos complexos, não ocorre qualquer transição de spin e o momento magnético varia muito pouco com a temperatura (29). Muito recentemente (31) verificou-se que também no complexo $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{py})_2(\text{NCS})_2]$ ($\text{py} = \text{piridina}$) ocorria uma transição de spin abrupta; isto é, a substituição de uma segunda molécula de 1,10-fenantrolina por duas moléculas de piridina não diminui apreciavelmente a intensidade do campo do ligando, possivelmente porque o facto de haver neste complexo um só ligando bidentado e quatro monodentados permite uma

melhor acomodação dos ligandos em torno do catião ferro (II). Por outro lado, a introdução do grupo metilo na posição 2 da 1,10-fenantrolina fez também decrescer a intensidade total do campo do ligando até ao intervalo das energias médias de emparelhamento (2) e distorceu mais a estrutura do complexo. Como o efeito indutivo do grupo metilo na posição 2 aumenta a densidade electrónica do átomo de azoto adjacente e, portanto, a sua capacidade para ceder carga electrónica, o decréscimo de Δ é devido, provavelmente, ao efeito estérico do mesmo grupo (16). Este impede o átomo coordenador de se aproximar tanto do catião como no caso do complexo com a 1,10-fenantrolina.

A intensidade do campo do ligando proporcionada por α -diiminas semelhantes ao 2,2'-bipiridil mas com um dos grupos piridil substituído por um anel com cinco lados, é ligeiramente menor do que a daquele ligando (32). Não é de estranhar, portanto, que o ligando 2-(2-piridil)imidazola, pyi (fig. 1, IV) (1, 33, 34) e os seus derivados 2-(2-piridil)benzimidazola, pyb(V) (1, 35, 36) e 2-(2-piridil)imidazolina, pyim(VI) (1, 35, 37), bem como o ligando 3-fenil-5-dipiridil-2H-pirazola, ppp(VII) (38), formem complexos em que ocorrem transições de spin. Os três primeiros ligandos são muito semelhantes, mas as propriedades magnéticas dos seus complexos dependem do ligando; em particular pyb proporciona uma intensidade de campo de ligando ligeiramente mais fraca que pyi, o que se deve provavelmente, a um efeito estérico do anel benzénico da benzimidazola, semelhante ao do grupo metilo no ligando 2-metil-1,10-fenantrolina. Nos complexos destes ligandos é de esperar também uma distorção apreciável do octaedro.

Ocorrem também transições de spin em complexos de ferro(II) de fórmula $[\text{FeQ}_2]^{2+}$, em que Q são quelantes tridentados (N_3) semelhantes ao 2,2',2''-terpiridilo, terpy, mas que contêm anéis heterocíclicos com 5 lados, a saber: 2,4-bis(2-piridil)tiazola, pythiaz (fig. 1, VIII) (39), 2-(2-piridilamino)-4-(2-piridil)tiazola, papth (IX) (40, 41) e 2,6-(dibenzotiazol-2-il)piridina, dbtpty (X) (42). O complexo $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}$ tem spin baixo, mas a substituição de um ou dois anéis piridínicos por anéis com cinco lados é suficiente para diminuir a intensidade do campo de ligando (32) até aos valores críticos a que ocorrem transições de spin (2). Note-se que o

SPIN BAIXO:

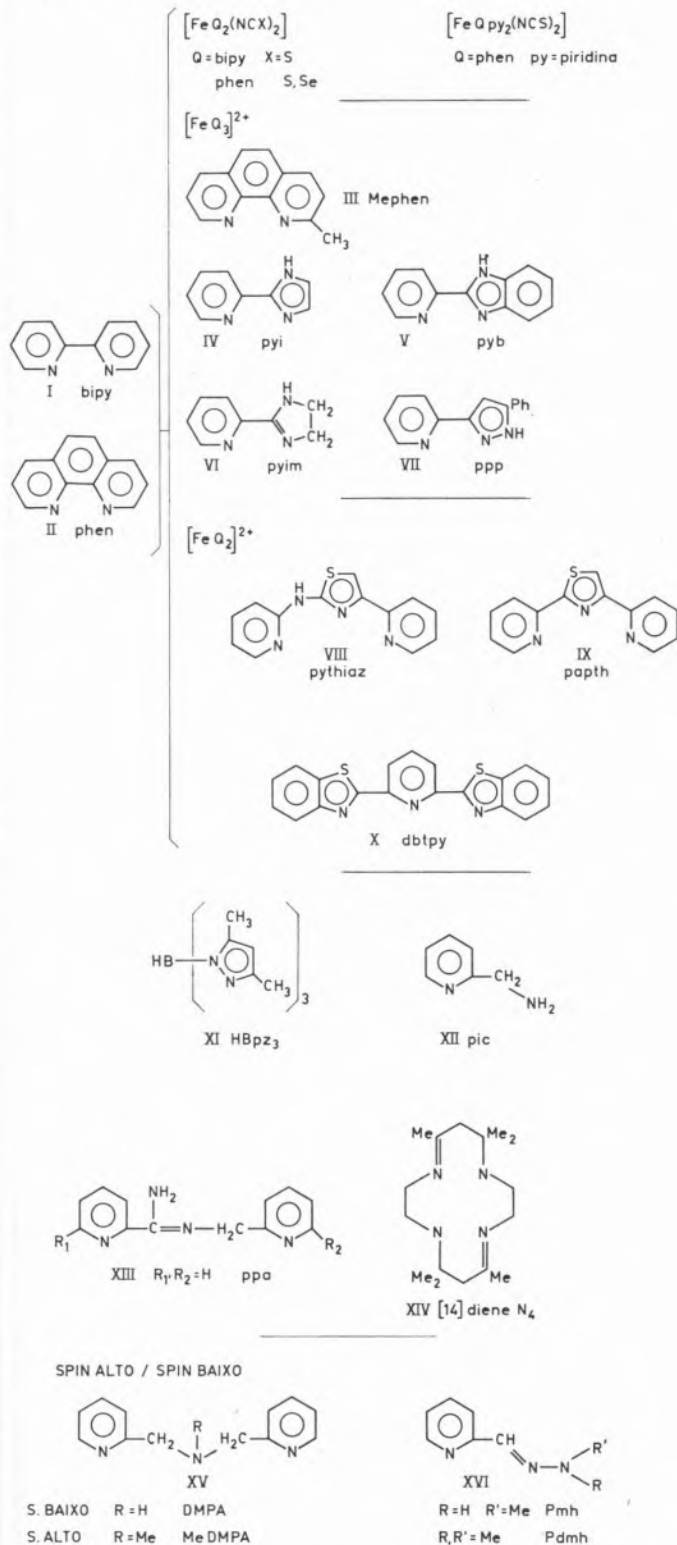


Fig. 1
 Ligandos que satisfazem a condição $\Delta \simeq \Pi$ para complexos de ferro(II)

efeito anterior é parcialmente compensado pela coordenação simultânea de três átomos coordenadores formando dois anéis quelantes adjacentes. Não é de estranhar que os dois primeiros ligandos proporcionem a mesma intensidade de campo do ligando: nos complexos de papth a deslocalização de electrões através do azoto alifático entre os anéis heterocíclicos deve ser praticamente nula mas o decréscimo de intensidade do campo do ligando que corresponde a este efeito é compensado pela diminuição de rigidez do ligando, relativamente à de pythiaz, devida também à presença do átomo de azoto alifático. De notar, também, que é de esperar que as estruturas dos complexos com os dois referidos ligandos sejam muito distorcidas. No caso do terceiro ligando, em que ocorrem dois anéis com cinco lados e só um piridínico, seria de esperar talvez menor intensidade do campo do ligando, e a ocorrência de transição de spin em $[\text{Fe}(\text{dbtpy})_2]^{2+}$ (42) é provavelmente devida a uma geometria do ligando excepcionalmente apropriada.

As transições de spin ocorrem, também, em complexos de ligandos que não contêm o grupo α -diimina. Os complexos com poli(1-pirazolil)boratos (fig. 1, XI) têm, em geral, intensidades de campo do ligando próximas da do ponto de cruzamento, ligeiramente dependentes dos substituintes X, Y e R (43, 45); no complexo *bis*-{hidro[1-(3, 5-dimetilpirazolil)borato]}ferro (II) (44) ocorre uma transição de spin bem nítida. No complexo $[\text{Fe}(\text{pic})_3]^{2+}$, pic = 2-aminometilpiridina (XII), ocorre também isomerismo electrónico (46). Em ambos estes casos são de esperar, também, distorções da estrutura octaédrica.

Recentemente, verificou-se que o fenómeno ocorria também no complexo $[\text{Fe}(\text{ppa})_2]^{2+}$, ppa = N'-(2-piridilmetil)picolinamida (XIII, $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$), o que é de esperar já que o ligando é muito semelhante aos ligandos VIII a X, tendo uma cadeia quelante tipo α -diimina e outra adjacente, não conjugada, semelhante à da 2-aminometilpiridina (XII). Note-se que os complexos semelhantes dos ligandos substituídos com $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ e, ou, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$, têm spin alto (47): estes substituintes, na vizinhança dos átomos coordenadores, impedem a aproximação entre estes e o catião, e deste efeito estérico resulta uma diminuição da intensidade do campo do ligando.

Muito recentemente (48) verificou-se que também ocorria isomerismo de spins no complexo $\{\text{Fe}([\text{14}]\text{dieneN}_4)\text{phen}(\text{C10}_4)_2\}$, do ligando macrocíclico 5, 7, 7, 12, 14, 14-hexametil-1, 4, 8, 11-tetrazociclotetradeca-4, 11-dieno, [14]dieneN₄ (XIV). É interessante notar que com este ligando se obtiveram complexos hexacoordenados de fórmula $\{\text{Fe}([\text{14}]\text{dieneN}_4)\text{X}_2\}^{2+}$ de spin baixo quando o ligando monodentado X era suficientemente «forte» (átomo coordenador: azoto), mas complexos pentacoordenados de spin alto $[\text{Fe}([\text{14}]\text{dieneN}_4\text{X})]^{2+}$ quando o ligando X era mais «fraco» (isto é, com halogenatos) (48). No primeiro caso, devido ao emparelhamento de spins o catião é suficientemente pequeno (ver o número 3 adiante) para caber dentro do macrociclo e está no seu plano; no segundo caso, fica fora do plano do ligando, sobre este, só havendo espaço para coordenar mais um único ligando monodentado. Na presença de um ligando bidentado «forte» como a fenantrolina ocorre hexacoordenação, mas a geometria do complexo terá de ser bastante distorcida (o catião estará bastante fora do plano do macrociclo, com o outro ligando coordenado do outro lado). Em consequência destes factos, a ocorrência do isomerismo de spins naquele complexo não é inesperada.

Os complexos dos ligandos anteriores são todos do tipo $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{N}_6]$, isto é, a esfera de coordenação é constituída por seis átomos de azoto. Recentemente (49, 52) encontrou-se também evidência que indica ocorrência de transições de spin em complexos do tipo $[\text{FeS}_6]$, em que a esfera de coordenação provém de dois ligandos 1,1-*ditio* (N,N-alquilditioicarbamatos) e um 1,2-*ditio* ($\text{S}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2$ ou $\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2$). As transições são do tipo tripleto \rightleftharpoons singleto, e acompanhadas de rearranjos intramoleculares dos complexos, mas o número de oxidação do ferro apenas formalmente é +2, já que a carga efectiva do ligando 1,2-*ditio* não é nula, pelo que estas transições de spin não podem ser comparadas às referidas anteriormente. Aliás ainda não foram publicados resultados pormenorizados sobre a variação das propriedades magnéticas destes compostos com a temperatura.

A maior parte dos ligandos que formam complexos de ferro (II) nos quais ocorrem transições de spin são, portanto, muito semelhantes ao 2,2'-bipiridilo, mas proporcionam uma intensidade do campo do ligando ligeiramente inferior à deste. Contudo,

há casos em que uma pequena modificação do ligando provoca uma mudança total do tipo de spin do complexo; isto é, com a modificação do ligando o parâmetro Δ passa todo o intervalo das energias médias de emparelhamento (2), e não se observa, portanto, no novo complexo, qualquer transição de spin. O factor estérico parece ser muito importante também nestes casos. Por exemplo o complexo $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}$ tem spin baixo, ao passo que $[\text{Fe}(\text{dqp})_3]^{2+}$, $\text{dqp} = 2,6\text{-di}(2'\text{-quinolil})\text{piridina}$, tem spin alto (53). O efeito estérico dos grupos benzénicos no último ligando (em posição *cis* relativamente aos átomos de azoto) aumenta o comprimento das ligações catião-azoto e, como consequência, o parâmetro Δ decresce desde um valor superior a 18 kK para o complexo de spin baixo até 12,0 kK para o de spin alto (53). A diferença entre os tipos de spin de $[\text{Fe}(\text{DPMA})_2]^{2+}$, $\text{DPMA} = \text{di}(2\text{-piridilmetil})\text{amina}$ (fig. 1, XV, $\text{R} = \text{H}$), que tem spin baixo, e $[\text{Fe}(\text{MeDPMA})_2]^{2+}$, $\text{MeDPMA} = \text{di}(2\text{-piridilmetil})\text{metilamina}$ (XV, $\text{R} = \text{Me}$), que tem spin alto (e $\Delta = 10,8$ kK) é ainda mais estranha (54), já que seria de esperar que o grupo metilo aumentasse as propriedades dadoras dos átomos coordenadores do ligando. A diferença de spin foi atribuída a uma mudança de coordenação *equatorial*, no primeiro caso, para coordenação *vicinal*, com ligações mais compridas, no complexo de spin alto, devida a um efeito estérico indirecto do grupo metilo (54). Um outro caso interessante é o do complexo $[\text{Fe}(\text{PMH})_3]^{2+}$, $\text{PMH} = 2\text{-piridinalmetil-hidrazona}$ (XVI, $\text{R} = \text{H}, \text{R}' = \text{Me}$) que tem spin baixo (tal como os complexos com muitas outras α -diiminas semelhantes, nos quais metade do grupo α -diimina é constituído por uma cadeia alifática), ao passo que $[\text{Fe}(\text{PdMH})_3]^{2+}$, $\text{PdMH} = 2\text{-piridinaldimetil-hidrazona}$ (XVI, $\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$), tem spin alto (55). A diferença de comportamento foi atribuída a um efeito estérico devido ao segundo grupo metilo (55, 56). O efeito estérico do grupo metilo explica, também, que os complexos $(\text{Fe}(\text{Meppa})_2)^{2+}$ ($\text{Meppa} = 6\text{-metil-N}'\text{-(2-piridilmetil)picolinoamidina}$, XIII, $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{H}$) e $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{ppa})]^{2+}$ ($\text{Me}_2\text{ppa} = 6\text{-metil-N}'\text{-(6-metil-2-piridilmetil)picolinoamidina}$, XII, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$) tenham $\Delta < \Pi$ (spin alto) (47). Em conclusão: as alterações estéricas que resultam de pequenas modificações do ligando parecem ter, em geral, efeitos mais impor-

tantes na multiplicidade de spin do que as consequentes alterações electrónicas nos átomos coordenadores.

Estudos recentes mostram (57) que, quando alguns dos átomos de azoto na esfera de coordenação são substituídos por outros elementos, a intensidade do campo do ligando se afasta do intervalo crítico em que ocorre isomerismo de spins. De facto, foi possível isolar dois isómeros de ligação do complexo $(\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2)$, em que o ligando RSO_2^- está coordenado ou por um átomo de oxigénio ou pelo átomo de enxofre; o isómero $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{N}_4\text{O}_2]$ tem spin alto em contraste com o isómero $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{N}_4\text{S}_2]$ que tem spin baixo. Este facto sugere que complexos do tipo $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{S}_6]$ devem ser de spin baixo, o que confirma que o número de oxidação do ferro nos complexos $[\text{FeS}_6]$ de ligandos mistos 1,1-*ditio* e 1,2-*ditio*, em que ocorre uma transição de spins (49, 52), não pode ser +2. Por outro lado, verificou-se (58, 60) que certos complexos do tipo $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{N}_4\text{O}_2]$, de fórmula $[\text{FeQ}_2\text{Q}']$, em que $\text{Q} = \text{phen}, \text{bipy}, 4,7\text{-dimetilfenantrolina}$ e $\text{Q}' = \text{malonato ou oxalato}$ têm como estado fundamental um triplete, 3T_{1g} (em O_h), o que significa que a sua intensidade de campo do ligando tem um valor próximo da energia média de emparelhamento (3). Um desses complexos, $[\text{Fe}(1,7\text{-diMephen})_2\text{mal}]$ ($4,7\text{-diMephen} = 4,7\text{-dimetilfenantrolina}$, $\text{mal} = \text{malonato}$) foi obtido, no estado sólido, numa outra forma, de spin alto, a qual se transforma na de spin intermédio quando em solução (61). Não será, portanto, de excluir a hipótese de se virem a preparar complexos do tipo $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{N}_4\text{O}_2]$ em que ocorra isomerismo de spins, se se usarem ligandos que proporcionem distorções elevadas e apropriadas.

Note-se ainda que também se obtiveram complexos em que coexistem espécies $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{N}_6]$ de spin alto e de spin baixo (62, 63), muito semelhantes aos complexos $[\text{FeQ}_2(\text{NCX})_2]$ ($\text{Q} = \text{bipy}, \text{phen}$) em que ocorre isomerismo de spins. Esses complexos têm fórmula empírica $[\text{Fe}(\text{bipy})_{2,33}(\text{NCX})_2]$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) e as suas propriedades físicas sugerem (63) a fórmula molecular $[\text{Fe}^{\text{SA}}(\text{bipy})_2(\text{NCX})_2]$. $[\text{Fe}^{\text{SB}}(\text{bipy})_2(\text{NCX})_2]$, bipy ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$), em que Fe^{SA} e Fe^{SB} designam, respectivamente, catião ferro (II) de spin alto e de spin baixo. Estes factos evidenciam, uma vez mais, a importância que as propriedades da própria rede cristalina do complexo sólido

podem ter na determinação do tipo de spin dos complexos com $\Delta \simeq \Pi$.

2.2 — COMPLEXOS DE COBALTO(II)

A intensidade de campo de ligando necessária para satisfazer a condição $\Delta \simeq \Pi$ em complexos de cobalto (II) é superior à necessária para satisfazer a mesma condição em complexos de ferro (II) (2) e é proporcionada por ligandos também muito semelhantes ao 2,2'-dipiridilo, mas «mais fortes» que este. Estes ligandos incluem α -diiminas não aromáticas (por exemplo, biacetil-*bis*-metilimina, BMI, fig. 2, I, $R = R' = CH_3$), α -diiminas contendo um azoto aromático e outro alifático (por exemplo, 2-piridinalmetilima, PMI, fig. 2, II) e hidrazonas com o grupo α -diimina (por exemplo,

exemplo, de 2,6-piridinadialdi-hidrazona (PdAdH, fig. 2, VII) foram estudados juntamente com bidentados referidos anteriormente e têm também comportamento magnético semelhante a estes. Todos estes ligandos tridentados formam duas cadeiras quelantes adjacentes, com cinco lados cada, o que explica o acréscimo de Δ relativamente ao do complexo $[Co(bipy)_3]^{2+}$. Os seguintes ligandos deste mesmo tipo, mas com dois átomos coordenados de azoto e um de enxofre, formam também complexos onde ocorrem transições de spin (74): 2-piridil-N-(2'-metiltiofenil)metilenimina e 2-(6-metilpiridil)-N-(2'-metiltiofenil)metilenimina (fig. 2, VIII respectivamente, $R = H$ e $R = CH_3$). Recentemente foi também encontrada uma transição de spin no complexo *bis*-(tri-(2-piridil)amina)cobalto (II) (fig. 2, IX) (75). É de notar que neste

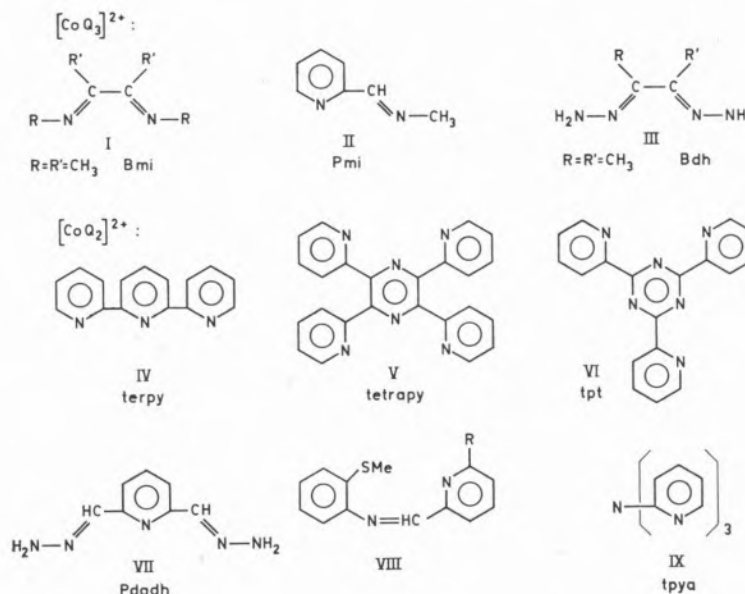


Fig. 2

Ligandos que satisfazem a condição $\Delta \simeq \Pi$ para complexos de cobalto(II)

biacetildi-hidrazona, BdH, fig. 2, III, $R = R' = CH_3$) (56, 64, 68). Nos complexos hexacoordenados de 2,2', 2''-terpiridilo (terpy, fig. 2, IV) com cobalto (II) ocorre também isomerismo de spins (69, 72) bem como nos complexos dos seguintes ligandos, que são muito semelhantes ao anterior: 2,3,5,6-*tetrakis*-(2-piridil)pirazina (tetrapy, fig. 2, V) e 2,4,6-*tris*-(2-piridil)-1,3,5-triazina (tpt, fig. 2, VI) (73). Todos estes ligandos contêm o grupo α, α' -triimina. Note-se que complexos com outros ligandos tridentados semelhantes a estes, por

ligando não é de esperar deslocalização electrónica apreciável entre os diversos anéis aromáticos devido à presença do azoto alifático, mas no complexo existem três cadeias quelantes adjacentes duas a duas, o que ocasiona um acréscimo de Δ .

Note-se, também, que é de esperar que as estruturas dos complexos de todos estes ligandos sejam bastante distorcidas.

O comportamento em solução de certos complexos do tipo $[CoN_4O_2]$, com ligandos dipeptídicos, sugere também a ocorrência de equilíbrio de spins

(76, 77), embora a transição não tenha sido estudada em pormenor.

Comparativamente ao que se passa com o catião ferro (II), há, portanto, em complexos de cobalto (II), uma variedade maior de tipos de esfera de coordenação (quanto aos átomos constituintes) para os quais pode ocorrer isomerismo de spins: $[\text{CoN}_6]$, $[\text{CoN}_4\text{S}_2]$ (o que não é inesperado, porque $\Pi[\text{Fe(II)}] < \Pi[\text{Co(II)}]$ (2) e, possivelmente, $[\text{CoN}_4\text{O}^2]$.

2.3 — COMPLEXOS DE FERRO(III)

A condição $\Delta \simeq \Pi$, em complexos de ferro(III), é satisfeita por seis átomos de enxofre coordenados ao catião. Foram encontradas transições de spin em complexos com N,N-dialquilditioicarbamatos e N,N-diariloditioicarbamatos, $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNR}_1\text{R}_2)_3]$, cujas propriedades têm sido estudadas detalhadamente (45, 78, 85), com xantatos, $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{COR})_3]$ (78), e com tioxantatos, $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CSR})_3]$ (86). Note-se, porém, que nos complexos com ditiofosfatos, $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2)_3]$, muito semelhantes aos anteriores, não ocorrem transições de spin (78), apesar de os complexos terem spin alto. Por outro lado, os complexos de ditioacetilacetona, $[\text{Fe}(\text{CH}(\text{CSMe})_2)_3]$, também com esfera de coordenação $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{S}_6]$, têm spin baixo (87); este resultado é explicável porque, sendo os ligandos do tipo 1,3-ditio, os átomos coordenadores podem-se acomodar melhor na vizinhança do catião. Foram, porém, encontradas transições de spin em complexos de monotio- β -dicetonas (88-91), do tipo $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{N}_3\text{O}_3]$: a substituição de um átomo de enxofre por um átomo de oxigénio no ligando diminui ligeiramente a intensidade de campo do ligando, de modo que se verifica a condição $\Delta \simeq \Pi$.

Todos estes complexos são electricamente neutros e, quando ocorre isomerismo de spins, as propriedades magnéticas variam com os substituintes dos ligandos. Por exemplo, nos complexos de ditioicarbamatos há compostos com spin alto e outros com spin baixo, assim como compostos em que ocorre isomerismo de spins. É de esperar que todos estes complexos sejam bastante distorcidos, o que foi confirmado em alguns casos por determinação de estruturas por raios X (92-95).

Foi também encontrado (96) isomerismo de spins no complexo mixto de ligandos tridentados $(\text{NH}_4)[\text{Fe}$

$(\text{thsa})(\text{thpy})].1,5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Hthsa} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CH} = \text{NNHC}(\text{S})\text{NH}_2$, $\text{Hthpy} = \text{CH}_3\text{C}(\text{COOH}) = \text{NNHC}(\text{S})\text{NH}_2$, as tiosemicarbazonas do salicidaldeído e do ácido pirúvico, respectivamente), embora os complexos simples de cada um dos ligandos, $(\text{NH}_4)[\text{Fe}(\text{thsa})_2]$ e $(\text{NH}_4)[\text{Fe}(\text{thpy})_2]$, tivessem spin baixo; esta diferença de comportamento pode ser devida ao acréscimo de distorções no complexo mixto e, ou, à dificuldade estérica adicional ao acumular os dois ligandos diferentes em torno do catião.

Finalmente, certas proteínas contendo ferro(III) têm momentos magnéticos anómalos (11, 97-101); como as respectivas determinações foram feitas em solução e as moléculas são muito complexas, não se sabe se estas anomalias se devem a equilíbrios de spins ou a equilíbrios entre diferentes conformações. No entanto, em alguns casos, o comportamento magnético com a temperatura depende do pH da solução (98); isto sugere que as anomalias se devem a alterações conformacionais do tipo das que foram encontradas em proteínas semelhantes de ferro (II) (102).

Resumindo, as transições de spin em complexos de ferro (III) podem ocorrer em complexos com esferas de coordenação $[\text{FeS}_6]$, $[\text{FeS}_3\text{O}_3]$, $[\text{FeS}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ e, possivelmente, $[\text{FeN}_6]$, uma maior variedade que em qualquer dos casos anteriores.

3 — SPIN E LIGAÇÃO QUÍMICA EM COMPLEXOS

A discussão anterior evidencia que a geometria dos ligandos e os efeitos estéricos que dela resultam têm frequentemente uma influência mais crítica no estado de spin dos complexos do que os efeitos electrónicos resultantes da natureza dos átomos coordenadores e de substituintes nos ligandos. Um problema intimamente associado com este é o da variação da natureza das ligações químicas metal-ligando com o estado de spin; este será abordado a seguir, já que os estudos feitos até agora permitem tirar algumas conclusões gerais sobre a variação das características geométricas das ligações com o estado de spin.

Quer a teoria do campo do ligando quer a teoria das orbitais moleculares prevêm que, dados dois complexos de um mesmo catião, com dois ligandos

semelhantes mas suficientemente diferentes para que um seja de spin baixo e outro de spin alto, as ligações metal-ligando serão mais curtas no complexo de spin baixo. De facto, considerando a teoria do campo do ligando, devido à posição das orbitais t_{2g} e e_g relativamente aos ligandos em complexos octaédricos, é de prever que a passagem de electrões das segundas para as primeiras provoquem um encurtamento das distâncias catião-ligandos; considerando a teoria das orbitais moleculares, é de esperar também o referido encurtamento, que será consequência da transferência de electrões de orbitais antiligantes e_g para orbitais π -ligantes t_{2g} . É de esperar, também, que o encurtamento seja mais pronunciado no caso dos catiões de configuração d^5 e d^6 do que nos de configurações d^4 e d^7 , já que o decréscimo do número de electrões não emparelhados é duplo no primeiro caso.

Estas diferenças dos comprimentos das ligações catião-ligando entre complexos de spin alto e de spin baixo tem sido verificada directamente em numerosos complexos de níquel(II) com ligandos de azoto. Em complexos de spin alto (aproximadamente octaédricos) a distância Ni-N é $2,1 \pm 0,1 \text{ \AA}$ enquanto que nos de spin baixo (aproximadamente quadrados) tal distância é $1,9 \pm 0,05 \text{ \AA}$ (os valores foram obtidos da tabela I da ref. (103). Neste caso, a mudança de tipo de spin é acompanhada por uma mudança de geometria dos complexos, sendo impossível saber se a última contribui para o encurtamento das ligações. Note-se, porém, que o encurtamento ocorre mesmo quando os ligandos são muito semelhantes; por exemplo, no complexo de spin alto $[\text{Ni}(3,5\text{-lut})_2(\text{C}_{10}_4)_2]$, Ni-N $\simeq 2,09 \text{ \AA}$ (104) enquanto que no complexo de spin baixo $[\text{Ni}(2,4\text{-lut})_2](\text{C}_{10}_4)_2$ Ni-N $\simeq 1,90 \text{ \AA}$ (105) (lut = dimetilpiridina). Além disso, o encurtamento ocorre também em complexos tetragonalmente distorcidos com Δ muito próximo do ponto de cruzamento: no complexo de spin alto $[\text{Ni}(\text{TAAB})(\text{H}_2\text{O})_4]$ Ni-N(equatorial) $\simeq 2,09 \text{ \AA}$ ao passo que no complexo diamagnético $[\text{Ni}(\text{TAAB})(\text{BF}_4)_2]$ Ni-N $\simeq 1,90 \text{ \AA}$ (106); os complexos $\text{Ni}(\text{TAAB})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ni}(\text{TAAB})\text{Br}_2$, da mesma série, existem sob a forma de isómeros de spin (107) (TAAB = tetrabenzeno [(b, t, j, n)] [(1, 5, 9, 13)] tetraciclohexadeceno).

Os dados cristalográficos sobre complexos

octaédricos de catiões de configuração d^4 — d^7 , embora escassos, confirmam que as ligações químicas são mais curtas em complexos de spin baixo e que as transições de spin são acompanhadas por um encurtamento de ligações. Para o caso de catiões d^6 há evidência *indirecta* de as ligações serem mais curtas nos complexos de spin baixo. Assim, nas séries $[\text{M}^{\text{II}}(\text{phen})_3]\text{Br}_2$ e $\text{CsM}^{\text{II}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ os volumes por mole dos compostos de ferro(II) (108) e cobalto(III) (109), respectivamente, que são os únicos de spin baixo nas respectivas séries, são mais pequenos do que os dos outros compostos. Semelhantemente, em óxidos mixtos de cobalto(III) e outros catiões os raios iónicos do referido catião são $0,61$ e $0,55 \text{ \AA}$ para os compostos, respectivamente, de spin alto e de spin baixo (110). Ainda para a configuração d^6 , há evidência *directa* de ocorrer um encurtamento das ligações com o emparelhamento de electrões que ocorre nas transições de spin: as ligações Fe-N(bipy) e Fe-N(NCS) do complexo $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{NCS})_2]$ decrescem de $2,17 \text{ \AA}$ e $2,09 \text{ \AA}$, respectivamente, para $2,03 \text{ \AA}$ e $2,01 \text{ \AA}$, respectivamente, ao arrefecer da temperatura ambiente para cerca de 100 K (30). Note-se que, na forma de spin baixo, os comprimentos das ligações, além de menores, têm valores mais semelhantes, o que está de acordo com o facto de a configuração t_{2g}^6 ter simetria esférica. Para a configuração d^6 , estudos cristalográficos (92-95) de complexos de ferro(III) com ditiocarbamatos e xantatos mostram que a distância média Fe-S é cerca de $0,1 \text{ \AA}$ menor nos complexos de spin baixo e que há uma certa correlação entre a natureza das distorções e o estado de spin: em complexos de spin alto a distorção é de simetria D_3 ao passo que em complexos de spin baixo a distorção é de simetria C_3 (94, 95). Em conclusão, o encurtamento de ligações que acompanha o emparelhamento de electrões é de cerca de $0,10 \text{ \AA}$ nos sistemas em que o número de electrões que passam de orbitais e_g a orbitais t_{2g} é de dois; note-se que esta ordem de grandeza do encurtamento tinha sido estimada correctamente por JORGENSEN (111).

O encurtamento observado arrastará como consequência uma alteração abrupta da distribuição da densidade electrónica na ligação catião-átomo coordenado quando ocorre emparelhamento. Mas não há necessariamente uma mudança abrupta do tipo de ligações ou um largo aumento da sua

força (112), muito menos a mudança brusca de ligação *iônica* para ligação *covalente* que os nomes da teoria de ligação de valência para complexos de spin alto e de spin baixo, respectivamente, sugeriam.

Em geral o termo deslocalização electrónica (ou orbital) é usado como sinónimo de covalência. A sua ocorrência, quer em complexos de spin alto quer em complexos de spin baixo, tem sido postulada para explicar o efeito nefelauxético, isto é, a redução dos parâmetros de repulsão electrónica, nos complexos, relativamente aos do catião livre. A ordem dos ligandos na série nefelauxética (ordem de deslocalização crescente) é, em geral, diferente da ordem dos mesmos na série espectroquímica. Assim, por exemplo, os aniões Br^- e I^- precedem H_2O na última, mas aparecem na série nefelauxética depois do anião CN^- , que forma complexos de spin baixo com valores muito elevados de parâmetro Δ . A interpretação dos espectros electrónicos sugere, pois, que a covalência e o tipo de spin são propriedades relativamente independentes; e que nada se pode prever acerca da covalência a partir do tipo de spin.

A redução dos parâmetros de Racah tem sido atribuída a dois fenómenos distintos (113, 114): primeiro, o efeito de deslocalização de electrões d do catião para orbitais do ligando com simetria apropriada, com formação de orbitais moleculares antiligantes σ e π (*covalência restringida pela simetria*); segundo, o efeito da presença no cerne do catião central de carga electrónica cedida pelos átomos coordenadores do ligando ao catião, o que decresce a carga efectiva deste (*covalência do campo central*). É difícil calcular a importância relativa destes dois tipos de covalência. Quando se comparam complexos de spin alto e complexos de spin baixo semelhantes, ambos os tipos de covalência aumentam com o emparelhamento de spins, o que contradiz a conclusão anterior de que covalência e tipo de spin são conceitos independentes. De facto, em geral, como as ligações são muito curtas, a sobreposição das orbitais do catião e dos ligandos será maior, e as ligações covalentes são mais fortes. Em particular, como nos complexos de spin baixo há mais electrões t_{2g} , é de esperar uma expansão da nuvem electrónica destes orbitais (decréscimo de $\beta = B(\text{complexo})/B(\text{ião livre})$) e, em consequência do aumento da

sobreposição, aumento de deslocalização de electrões d para orbitais π do ligando vazios (com novo decréscimo de β). Isto é, a covalência restringida pela simetria aumenta. Por outro lado, como os complexos de spin baixo têm menos electrões e_g , a penetração dos electrões do ligando no cerne do catião central, isto é, a covalência do campo central aumentará também. Um aumento secundário desta pode também ocorrer em consequência do aumento de exposição dos átomos coordenados do ligando ao catião e do consequente aumento de polarização dos mesmos (115).

Presentemente não se dispõe ainda de evidência experimental segura que confirme o aumento de covalência com o emparelhamento previsto pela teoria acima. KÖNIG e MADEJA (14) verificaram que, na transição de spin do complexo $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$, β decresceu de 0,61 para 0,55 com o emparelhamento, mas estes valores não foram obtidos exclusivamente de grandezas medidas experimentalmente (já que o espectro electrónico de transições $d-d$ não mostra transições em número suficiente). Os valores de β foram obtidos indirectamente usando a relação aproximada (2) $\Delta(\text{spin alto}) \simeq \Pi$ (calculado pela aproximação do campo forte) e um valor aproximado, calculado, para $\Delta(\text{spin baixo})$. Como os valores são muito próximos e a sua imprecisão é grande, a diferença pode não ser significativa. Note-se, porém, que a variação de β foi um decréscimo, como era de esperar, e da mesma ordem de grandeza que a encontrada quando se estudaram os espectros de complexos de spin alto a pressões elevadas (116), caso em que também se espera uma contracção de ligações.

Seria de esperar que a comparação de valores do factor k da redução do momento da quantidade de movimento, obtido dos valores das propriedades magnéticas para complexos de spin alto e de spin baixo, pudesse contribuir para a resolução do problema. No entanto, os dados acumulados até agora são contraditórios (além de que alguns valores são suspeitos) (117).

Por outro lado, verificou-se experimentalmente que $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ (spin baixo) é mais estável que $[\text{Fe}(\text{en})_3]^{2+}$ (spin alto) apenas algumas kcal/mole, o que evidencia que o acréscimo das energias de ligação com o emparelhamento é muito pequeno (108).

Concluindo: desconhece-se se ocorre uma mudança nítida de ligações com o emparelhamento; é de esperar que ocorra uma mudança abrupta, mas esta é provavelmente pequena e talvez só desempenhe um papel apreciável em complexos próximos do ponto de cruzamento. Contudo, quando ocorre isomerismo de spins, não se observam descontinuidades nos valores das propriedades magnéticas, devido a equilíbrio térmico entre os estados de spin alto e de spin baixo.

4 — CONCLUSÕES

A discussão anterior dos dados experimentais acumulados sobre a natureza dos ligandos que satisfazem à condição $\Delta \simeq \Pi$ mostra que, na vizinhança do ponto de cruzamento, a geometria dos ligandos, incluindo as distorções das ligações metal-ligando resultantes da própria geometria ou da acção de substituintes, tem uma influência importante no estado de spin dos complexos (e, também, nas propriedades magnéticas dos complexos em que ocorrem transições de spin (3)). Essa influência, que muitas vezes contraria a dos efeitos electrónicos, nem sempre é explicável, mesmo qualitativamente, em face dos resultados colhidos até este momento: diferenças mínimas nos ligandos provocam, às vezes, a ocorrência de grandes diferenças nas propriedades magnéticas. Como as transições de spin são acompanhadas de uma contracção da esfera de coordenação do complexo, ocorrerá necessariamente uma deformação da rede cristalina, que pode ou não ser acompanhada por alteração do grupo de simetria cristalina. Esta deformação, em princípio, consistirá numa deformação dos ligandos e, simultaneamente, na variação da posição relativa destes (e de outros iões ou moléculas existentes na rede). O conhecimento perfeito do fenómeno exige que se investigue experimentalmente esta deformação com mais detalhe; de momento, as técnicas mais próprias para este fim parecem ser medições a temperatura variável, sobre sistemas apropriados, da anisotropia magnética e dos parâmetros do espectro Mössbauer de cristais e sua dependência da direcção. E, também, como parece evidente, a determinação de estruturas por difracção de raios X, a temperatura variável. Note-se que

recentemente (50) foi determinada a estrutura do composto $[\text{Fe}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)\}_2\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2\}]$ (em que ocorre um equilíbrio singlete \rightleftharpoons tripleto) à temperatura ambiente (20°C) em que há 50% de moléculas em cada estado de spin; os resultados obtidos, porém, não apresentam, aparentemente, anomalias espectaculares, mas isto tanto pode resultar de a transição envolver apenas o emparelhamento de dois electrões como de a determinação de estruturas por difracção de raios X não ser uma técnica tão apropriada para o fim em vista quanto idealmente parece. KONIG e WATSON parecem ter tido também um êxito apenas muito relativo na determinação das estruturas de $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{NCS})_2]$ a temperatura superior e inferior à de transição (30). Investigar se as limitações encontradas resultam de sistemas pouco apropriados ou da própria técnica é um problema em aberto.

APÊNDICE

Abreviaturas dos nomes dos ligandos

| | |
|-------------------------|--|
| BdH | — biacetildi-hidrazona |
| bipy | — 2,2'-bipiridilo |
| BMI | — biacetil-bis-metilimina |
| B(pz) ₃ - | — tris(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato |
| dbtpy | — 2,6-(dibenzotiazol-2-il)piridina |
| [14]dieneN ₄ | — 5, 7, 7, 12, 14, 14-hexametil-1, 4, 8, 11-tetrazo-ciclo-tetradeca-4,11-dieno |
| DPMA | — di(2-piridilmetil)amina |
| dqp | — 2,6-di(2'-quinolil)piridina |
| Hthsa | — 2-hidroxibenzaltiosemicarbazona |
| Hthpy | — (1-carboxiacetal)tiosemicarbazona |
| <i>n,m</i> -lut | — <i>n,m</i> -lutidina (<i>n,m</i> -dimetilpiridina) |
| MeDPMA | — di(2-piridilmetil)metilamina |
| Mephen | — 2-metil-1,10-fenantrolina |
| Meppa | — 6-metil-N'-(2-piridilmetil)picolinoamidina |
| Me ₂ ppa | — 6-metil-N'-(6-metil-2-piridilmetil)picolinoamidina |

| | |
|---------|---|
| papth | — 2-(2-piridilamino)-4-(2-piridil)tiazola |
| PdAdH | — 2,6-piridinadialdi-hidrazona |
| PdMH | — 2-piridinaldimetil-hidrazona |
| phen | — 1,10-fenantroline |
| pic | — 2-aminometilpiridina |
| PMH | — 2-piridinalmetil-hidrazona |
| PMI | — 2-piridinalmetilimina |
| ppa | — N'-(2-piridilmetil)picolinamida |
| ppp | — 3-fenil-5-dipiridil-2H-pirazola |
| py | — piridina |
| pyb | — 2-(2'-piridil)benzimidazola |
| pyi | — 2-(2'-piridil)imidazola |
| pyim | — 2-(2'piridil)imidazolina |
| pythiaz | — 2-(2'-piridil)-4-(2-piridil)tiazola |
| TAAB | — tetrabenzeno [(b,t,j,n)] [1,5,9,13] tetraazociclohexadeceno |
| terpy | — 2,2',2''-tripiridilo |
| tetrapy | — 2,3,5,6-tetrakis-(2-piridil)pirazina |
| tpt | — 2,4,6-tris-(2-piridil)-1,3,5-triazina |
| tpya | — tri-(2-piridil)amina |

AGRADECIMENTOS

Agradece-se a concessão de bolsas de estudo à Fundação Calouste Gulbenkian e ao Instituto de Alta Cultura, Lisboa; e dispensa de serviço lectivo ao Laboratório de Química da Faculdade de Ciências do Porto. Agradece-se ao Doutor D. M. L. Goodgame a hospitalidade recebida no seu laboratório, no Imperial College of Science and Technology, bem como numerosas discussões sobre o assunto estudado. Agradece-se ao Instituto de Alta Cultura, Lisboa, a concessão, a partir de Outubro de 1971, de um subsídio de investigação (Plano de investigação PQ₃) que permitiu fazer uma revisão do manuscrito para actualização e preparação desta versão final.

BIBLIOGRAFIA

- Machado, A. A. S. C., «Ph. D. Thesis», Univ. London, 1971.
- Machado, A. A. S. C., *Rev. Port. Quím.*, **13**, 88 (1971).
- Machado, A. A. S. C., *Rev. Port. Quím.*, **14**, 65 (1972).
- White, A. H., Roper, R. Kotot, E., Waterman, H. e Martin, R. L., *Australian J. Chem.*, **17**, 294 (1964).
- Ewald, A. H., Martin, R. L., Ross, I. G. e White, A. H., *Proc. Roy. Soc.*, **A280**, 235 (1964).
- Chadwick, B. M., Chipperfield, J. R., Nelson, P. G. e Stonemann, C. F., *Ann. Rep. Chem. Soc.*, **65A**, 303 (1968).
- Kotani, M., *Rev. Mod. Phys.*, **35**, 717 (1963).
- Strens, R. G., *J. Chem. Soc., D*, 777 (1966).
- Strens, R. G., «The Nature and Geophysical Importance of Spin Pairing in Minerals of Iron (II)», em S. K. Runcorn, «The Application of Modern Physics to Earth and Planetary Interiors», John Wiley, New York, 1969, p. 213.
- Burns, R. G., «Mineralogical Applications of Crystal Field Theory», Cambridge University Press, Cambridge, 1970, p. 180-183.
- Martin, R. L. e White, A. H., *Trans. Metal Chem. (Ed. Carlin, R. L.)*, **4**, 113 (1968).
- König, E., *Coord. Chem. Rev.*, **3**, 471 (1968).
- Barefield, E. K., Busch, D. H. e Nelson, S. M., *Quart. Rev. (London)*, **22**, 457 (1968).
- König, E. e Madeja, K., *Inorg. Chem.*, **6**, 48 (1967).
- König, E., Madeja, K. e Watson, K. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1146 (1968).
- Goodwin, H. A. e Sylva, R. N., *Australian J. Chem.*, **21**, 83 (1968).
- König, E. e Kremer, S., *Chem. Phys. Letters*, **8**, 312 (1971).
- König, E., Ritter, G., Spiering, H., Kremer, S., Madeja, K. e Rosenkranz, A., *J. Chem. Phys.*, **56**, 3139 (1972).
- König, E., Ritter, G., Braunecker, B., Madeja, K., Goodwin, H. A. e Smith, F. E., *Z. Elektrochem.*, **76**, 393 (1972).
- Baker, W. A. e Bobonich, H. M., *Inorg. Chem.*, **2**, 1071 (1963).
- Madeja, K. e König, E., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 377 (1963).
- Baker, W. A. e Bobonich, H. M., *Inorg. Chem.*, **3**, 1184 (1964).
- Baker, W. A. e Long, G. J., *J. Chem. Soc., D*, 368 (1965).
- König, E. e Madeja, K., *J. Chem. Soc., D*, 61 (1966).
- König, E. e Madeja, K., *Spectrochim. Acta*, **23A**, 45 (1967).
- Dezsi, I., Molnoi, B., Tarnorzi, T. e Tompa, K., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 2487 (1967).
- Casey, A. T. e Isaac, F., *Australian J. Chem.*, **20**, 2765 (1967).
- Casey, A. T., *Australian J. Chem.*, **21**, 2291 (1968).
- Casey, A. T. e Thackeray, M., «Proceedings of the XII International Conference on Coordination Chemistry», Sidney, 1969, p. 9.
- König, E. e Watson, K. J., *Chem. Phys. Letters*, **6**, 457 (1970).
- Spacu, P., Teodorescu, M. e Ciomârtan, D., *Monatsh.*, **103**, 1 (1972).
- Lindoy, L. F. e Livingstone, S. E., *Coord. Chem. Rev.*, **2**, 173 (1967).
- Goodgame, D. M. L. e Machado, A. A. S. C., *Inorg. Chem.*, **8**, 2031 (1969).
- Dosser, R. J., Eilbeck, W. J., Underhill, A. E., Edwards, P. R. e Johnson, C. E., *J. Chem. Soc., A*, 811 (1969).
- Goodgame, D. M. L., Machado, A. A. S. C., Roos, I. A. G. e Martin, R. L., «1971 Autumn Meeting of the Chemical Society», Abstracts, 1971.

36. Goodgame, D. M. L., Machado, A. A. S. C., Roos, I. A. G. e Martin, R. L., *J. C. S. (Dalton)*, a submeter.
37. Goodgame, D. M. L. e Machado, A. A. S. C., *J. Chem. Soc., D*, 1420 (1969).
38. Hennig, H., Benedix, M. e Benedix, R., *Z. Chem.*, **10**, 188 (1971).
39. Goodwin, H. A. e Sylva, R. N., *Australian J. Chem.*, **21**, 2881 (1968).
40. Sylva, R. N. e Goodwin, H. A., *Australian J. Chem.*, **20**, 479 (1967).
41. Sylva, R. N. e Goodwin, H. A., *Australian J. Chem.*, **21**, 1081 (1968).
42. Livingstone, S. E. e Nolan, J. D., *J. C. S. (Dalton)*, 218 (1972).
43. Jesson, J. P., Trofimenko, S. e Eaton, D. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3148 (1967).
44. Jesson, J. P., Weiher, J. F. e Trofimenko, S., *J. Chem. Phys.*, **48**, 2058 (1968).
45. Jesson, J. P. e Weiher, J. F., *J. Chem. Phys.*, **46**, 1995 (1967).
46. Renovitch, G. A. e Baker, W. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 6377 (1967).
47. Boylan, M. J., Nelson, S. M. e Deeney, F. A., *J. Chem. Soc., A*, 976 (1971).
48. Goedken, V. L., Merrell, P. H. e Busch, D. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 3397 (1972).
49. Pignolet, L. H. e Holm, R. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1791 (1970).
50. Johnston, D. L., Rohrbaugh, W. L. e Horrocks, W. H., *Inorg. Chem.*, **10**, 1474 (1971).
51. Pignolet, L. H., Lewis, R. A. e Holm, R. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 360 (1971).
52. Pignolet, L. H., Lewis, R. A. e Holm, R. H., *Inorg. Chem.*, **11**, 99 (1972).
53. Harris, C. M., Patil, H. R. H. e Sinn, E., *Inorg. Chem.*, **8**, 101 (1969).
54. Nelson, S. M. e Rodgers, J., *J. Chem. Soc., A*, 272 (1968).
55. Robinson, M. A. e Busch, D. H., *Inorg. Chem.*, **2**, 117 (1963).
56. Robinson, M. A., Curry, J. D. e Busch, D. H., *Inorg. Chem.*, **2**, 1178 (1963).
57. König, E., Lindner, E., Lorenz, I. D. e Ritter, G., *Inorg. Chim. Acta*, **6**, 123 (1972).
58. König, E. e Madeja, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4528 (1966).
59. König, E. e Madeja, K., *Inorg. Chem.*, **7**, 1848 (1968).
60. König, E. e Kanellakopulos, B., *Chem. Phys. Letters*, **12**, 485 (1972).
61. König, E., Ritter, G. e Madeja, K., *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **6**, 453 (1970).
62. König, E., Madeja, K. e Böhnor, W. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4582 (1969).
63. König, E., Ritter, G., Madeja, K. e Böhnor, W. H., *J. Phys. Chem. Solids*, **33**, 327 (1972).
64. Stoufer, R. C., Smith, D. W., Clevenger, E. A. e Norris, T. E., *Inorg. Chem.*, **5**, 1167 (1966).
65. Stoufer, R. C., Busch, D. H. e Hadley, W. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3732 (1961).
66. Fischer, H. M. e Stoufer, R. C., *Inorg. Chem.*, **5**, 1172 (1966).
67. Schimdt, J. G., Brey, W. S. e Stoufer, R. C., *Inorg. Chem.*, **6**, 268 (1967).
68. Williams, D. L., Smith, D. W. e Stoufer, R. G., *Inorg. Chem.*, **3**, 590 (1967).
69. Hogg, R. e Wilkins, R. G., *J. Chem. Soc.*, 341 (1962).
70. Judge, J. S. e Baker, W. A., *Inorg. Chim. Acta*, **1**, 68 (1967).
71. Judge, J. S. e Baker, W. A., *Inorg. Chim. Acta*, **1**, 245 (1967).
72. Harris, C. M., Lockyer, T. N., Martin, R. L., Patil, H. R. H., Sinn, E. e Stewart, I. M., *Australian J. Chem.*, **22**, 2105 (1969).
73. Goodwin, H. A., Sylva, R. N., Vagg, R. S. e Watton, E. C., *Australian J. Chem.*, **22**, 1605 (1969).
74. Chia, P. S. K. e Livingstone, S. E., *Australian J. Chem.*, **22**, 1825 (1969).
75. Barnard, P. F. B., Chamberlain, A. T., Kulasingam, G. C., McWhinnie, W. R. e Dosser, P. J., *J. Chem. Soc., D*, 520 (1970).
76. Michailidis, M. S. e Martin, R. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4683 (1969).
77. Morris, P. J. e Martin, R. B., *Inorg. Chem.*, **10**, 964 (1971).
78. Ewald, A. H., Martin, R. L., Sinn, E. e White, A. H., *Inorg. Chem.*, **8**, 1837 (1969).
79. Golding, R. M. e Whitfield, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 1713 (1966).
80. Frank, E. e Abeledo, C. R., *Inorg. Chem.*, **5**, 1453 (1966).
81. Richards, R., Johnson, C. E. e Hil, H. A. O., *J. Chem. Phys.*, **48**, 5231 (1968).
82. Epstein, L. M. e Straub, D. K., *Inorg. Chem.*, **8**, 784 (1969).
83. Merrithew, P. B. e Rasmussen, P. G., *Inorg. Chem.*, **11**, 325 (1972).
84. Golding, R. M., Tennant, W. C., Ranekar, C. R., Martin, R. L. e White, A. H., *J. Chem. Phys.*, **45**, 2688 (1966).
85. Golding, R. M., Tennant, W. C., Bailey, J. P. M. e Hudson, A., *J. Chem. Phys.*, **48**, 764 (1968).
86. Ewald, A. H. e Sinn, E., *Australian J. Chem.*, **21**, 927 (1968).
87. König, E., Lindner, E. e Ritter, G., *Z. Naturforsch.*, **25b**, 757 (1970).
88. Ho, R. K. Y. e Livingstone, S. E., *J. Chem. Soc., D*, 217 (1968).
89. Ho, R. K. Y. e Livingstone, S. E., *Australian J. Chem.*, **21**, 1987 (1968).
90. Cox, M., Darken, J., Fitzsimmons, B. W., Smith, A. W., Larkworthy, L. F. e Rogers, K. A., *J. Chem. Soc., D*, 105 (1970).
91. Cox, M., Darken, J., Fitzsimmons, B. W., Smith, A. W., Larkworthy, L. F. e Rogers, K. A., *J. C. S. (Dalton)*, 1192 (1972).
92. Hoskins, B. F. e Kelley, B. P., *J. Chem. Soc., D*, 1517 (1968).

93. Hoskins, B. F. e Kelley, B. P., *J. Chem. Soc., D*, 45 (1970).
94. Healy, P. C. e White, A. H., *J. Chem. Soc., D*, 1446 (1971).
95. Healy, P. C. e White, A. H., *J. C. S. (Dalton)*, 1163 (1972).
96. Ivanov, E. V., Zelentsov, V. V., Gerbelen, N. V. e Ablov, A. V., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **191**, 827 (1970); *Chem. Abst.*, **73**, 30122 (1970).
97. Iizuka, T. e Kotani, M., *Biochim. Biophys. Acta*, **154**, 417 (1968).
98. Iizuka, T., Kotani, M. e Yonetani, T., *Biochim. Biophys. Acta*, **167**, 257 (1968).
99. Iizuka, T. e Kotani, M., *Biochim. Biophys. Acta*, **181**, 275 (1969).
100. Iizuka, T. e Kotani, M., *Biochim. Biophys. Acta*, **194**, 351 (1969).
101. Yonetani, T., Wilson, D. F. e Seamons, B., *J. Biol. Chem.*, **241**, 5347 (1966).
102. Trantwein, A., Eicher, H. e Mayer, A., *J. Chem. Phys.*, **52**, 2473 (1970).
103. Sacconi, L., *Trans. Metal Chem. (Ed. R. L. Carlin)*, **4**, 199 (1968) e referências aí contidas.
104. Madaule-Aubry, F. e Brown, G. M., *Acta Cryst.*, **24B**, 745 (1963).
105. Madaule-Aubry, F., Busing, W. R. e Brown, G. M., *Acta Cryst.*, **24B**, 754 (1968).
106. Hawkinson, S. W. e Fleischer, E. B., *Inorg. Chem.*, **8**, 2402 (1969).
107. Nelson, G. A. e Busch, D. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4830 (1964).
108. Albrecht, G., Tschirmirch, J. e Madeja, K., *Z. Chem.*, **5**, 312 (1965).
109. Johnson, D. A., «Some Thermodynamic Aspects of Inorganic Chemistry», Cambridge University Press, Cambridge, 1968, p. 146.
110. Blasse, G., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 748 (1965).
111. Jorgensen, C. K., «Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes», Pergamon Press, Oxford, 1962, p. 96.
112. Jorgensen, C. K., «Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes», Pergamon Press, Oxford, 1962, p. 75.
113. Jorgensen, C. K., *Disc. Faraday Soc.*, **26**, 110 (1958).
114. Jorgensen, C. K., *Advan. Chem. Phys.*, **5**, 33 (1963).
115. Griffith, J. S. e Orgel, L. E., *Quart. Rev. (London)*, **11**, 381 (1957).
116. Jorgensen, C. K., «Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes», Pergamon Press, Oxford, 1962, p. 145 e referências aí contidas.
117. Gerloch, M. e Miller, J. R., *Progr. Inorg. Chem. (Ed. F. A. Cotton)*, **10**, 1 (1968).

ABSTRACT

Ligands which have yielded hexa-co-ordinate complexes of Fe(II), Fe(III) and Co(II) displaying spin isomerism have been reviewed. A discussion of the geometry of those ligands has shown that, near the «cross-over», steric effects are perhaps more important than electronic effects in the determination of the spin state of the complexes. The influence of spin state on the geometric parameters of the metal-ligand bonds has been discussed.