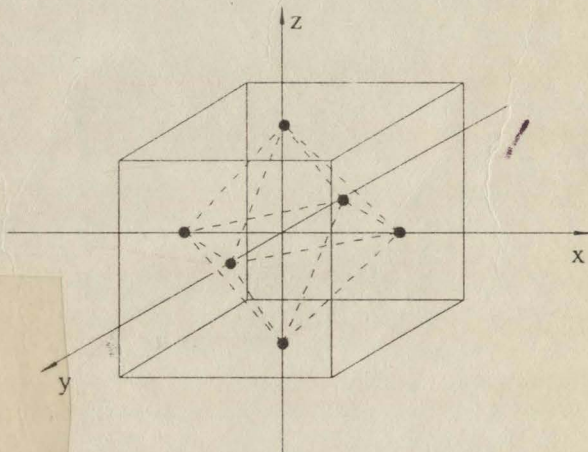


U.C.U. 46.377.1
DANA MARINESCU

CHIMIE COORDINATIVA

PRINCIPII GENERALE



EDITURA UNIVERSITĂȚII BUCUREȘTI
- 1995 -



BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITARĂ
București

Cota III 463777
Inventar 800464

Conf. Dr. DANA MARINESCU

CHIMIE COORDINATIVĂ

PRINCIPII GENERALE

EDITURA UNIVERSITĂȚII BUCUREȘTI
- 1995 -

Referenți științifici: Acad. MARIA BREZEANU
Prof. dr. ELENA CRISTUREAN



Toate drepturile sunt rezervate Editurii Universității București.
Orice reproducere sau traducere, fie și parțială, precum
și contrafacerile de orice tip, intră sub incidența legii penale.

ISBN - 973 - 575- 071- 6

PREFAȚĂ

Acest volum se adresează în special studenților care urmează cursurile „Chimia combinațiilor complexe”, „Bazele chimiei coordinative” și „Chimie bioanorganică”, reprezentând fundamentele chimiei coordinative, respectiv noțiunile de bază cu care se operează pentru caracterizarea combinațiilor complexe.

Primul capitol conține o prezentare a modului în care a fost explicată legătura chimică în combinațiile complexe în conformitate cu cele mai importante teorii, începând cu teoria coordinației elaborată de Alfred Werner și terminând cu teoria câmpului liganzilor.

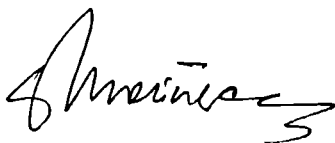
Un număr important de pagini este afectat prezentării spectrelor electronice și proprietăților magnetice care sunt considerate proprietăți fundamentale ale combinațiilor complexe; interpretarea datelor experimentale oferite de spectrele electronice și comportarea magnetică permite obținerea unor informații deosebit de importante asupra compușilor coordinativi.

În ultimele două capitole sunt tratate alte două proprietăți fundamentale, stereochimia și stabilitatea combinațiilor complexe.

Doresc să subliniez că întreaga prezentare s-a dorit a fi realizată la un nivel accesibil, compatibil cu înțelegerea fenomenelor și a proprietăților discutate de către studenții cărora li se adresează.

Fără îndoială, tot acest material reprezintă bagajul minimal de cunoștințe pentru toți cei ce au preocupări de cercetate în domeniul chimiei combinațiilor complexe.

Nu pot încheia această prefață fără a-mi exprima întreaga recunoștință profesorilor mei, acad. prof. dr. doc. PETRU SPACU și acad. prof. dr. doc. MARIA BREZEANU, care mi-au transmis nu numai interesul pentru acest domeniu important al chimiei anorganice ci și un stil de activitate didactică pe care mă străduiesc să-l urmez.



CAPITOLUL 1

LEGĂTURA CHIMICĂ ÎN COMBINAȚIILE COMPLEXE

1.1. TEORIA COORDINAȚIEI

Teoria coordinației este prima teorie care a explicat existența și unele proprietăți ale combinațiilor complexe. Această teorie a fost elaborată de chimistul elvețian **Alfred Werner** și publicată în 1893.

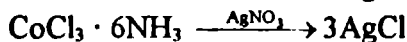
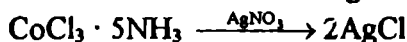
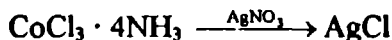
Circumstanțele creerii de către **Werner** a teoriei coordinației care îi poartă numele se constituie într-un exemplu clasic a ceea ce se numește „scânteie de geniu”. Într-o noapte a anului 1892, **Alfred Werner** a găsit soluția problemei constituției compușilor moleculari sau „de ordin superior”; lucrând fără întrerupere până la sfârșitul zilei următoare, a terminat lucrarea sa, „*Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen*” (Contribuții la constituția compușilor anorganici).

Prin această teorie, **Werner** renunță a mai include combinațiile complexe în limitele teoriilor clasice ale valenței și structurii, postulând existența a două tipuri de valență - principală și secundară a elementelor (postulatul I) și că valențele secundare sunt orientate în spațiu, în jurul ionului metalic central (postulatul II), punând prin acest ultim postulat bazele stereochemiei combinațiilor anorganice.

Datele experimentale acumulate până la acea dată, care nu puteau fi explicate convingător pe baza *teoriei catenelor* a lui **Blomstrand** și **Jørgensen** și care au fost pe deplin elucidate prin cele două postulate, se pot clasifica în trei categorii:

1. - existența însăși a combinațiilor complexe, respectiv recunoașterea unor unități structurale discrete, chiar în soluție care se mențin nealterate în cursul reacțiilor chimice;

2. – diferența observată în reactivitatea anionilor halogenură din amoniacații halogenurilor metalelor tranzitionale. *De exemplu*, prin tratarea la rece cu o soluție de azotat de argint a amoniacațiilor $\text{CoCl}_2 \cdot n\text{NH}_3$ ($n = 4, 5$ și 6) rezultau cantități diferite de AgCl (11, 2 respectiv 3 moli/mol de amoniacat):



3. – izomeria unor combinații complexe, respectiv existența a două modificări diferite colorate, cu aceeași compoziție chimică. *De exemplu*, existau două modificări diferite colorate (violet și verde) care corespundeau formulei chimice $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ și două modificări (α și β) ale combinației $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$.

Primele două categorii de date experimentale au fost explicate pe baza postulatului I iar cea de a treia categorie, pe baza postulatului al II-lea.

Postulatul I. Valența principală și secundară

Werner postulează existența pentru fiecare element a două feluri de valență, pe care le definește astfel:

Valența principală („Hauptvalenz”) sau valența ionizabilă este manifestarea afinității chimice care conduce la formarea combinațiilor simple (de ordinul I) ale elementului respectiv.

Valențele principale ale metalelor pot fi satisfăcute numai de anioni.

În terminologia modernă, **valența principală corespunde stării de oxidare**.

Valența secundară („Nebenvalenz”) sau valența neionizabilă este definită de Werner ca fiind manifestarea *afinității chimice reziduale* care conduce la formarea combinațiilor de ordin superior (complexe) prin unirea a două sau mai multe combinații simple, cu existență de sine stătătoare (o sare cu molecule de apă, de amoniac sau altă sare pentru a forma hidrați, *de exemplu* $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, amoniacați *de exemplu* $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ sau săruri duble *de exemplu* $\text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{KCN}$).

Valențele secundare ale metalelor pot fi satisfăcute nu numai de anioni, ci și de molecule neutre.

În terminologia modernă, *valența secundară corespunde numărului de coordinație*.

Fiecare metal, într-o anumită stare de oxidare (cu o anumită „valență principală”) are de asemenea un *număr de coordinație* („Koordinationzahl”) definit (un număr precis de valențe secundare care trebuie satisfăcute).

Testul de recunoaștere a unei teorii științifice este capacitatea sa de a explica datele cunoscute și de a prevedea altele noi.

În acest sens, postulatul I a dat o explicație coerentă primelor două categorii de date experimentale enunțate anterior, prin *formularea constituției* combinațiilor complexe (modul de legare a atomilor și grupelor constitutive).

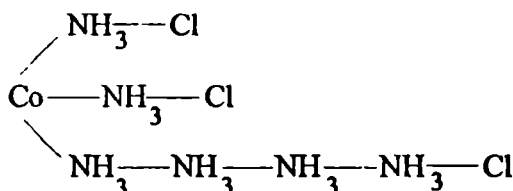
Formularea combinațiilor complexe a fost explicată de Werner prin saturarea reciprocă a valențelor secundare ale elementelor.

De exemplu, formarea combinației $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ s-a explicat prin saturarea reciprocă a valențelor secundare ale cobaltului și azotului.

	Valența principală	Valența secundară
Co	3	6
Cl	1	1
N	3	1
H	1	1

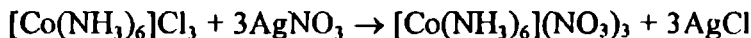
Cobaltul își satisface valența principală cu trei anioni clorură, rămânându-i o afinitate reziduală; azotul își satisface valența principală cu trei atomi de hidrogen, rămânându-i o afinitate reziduală. Prin saturarea reciprocă a valențelor secundare ale cobaltului și azotului se formează unitatea $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

Hexaamoniacatul este astfel formulat de Werner ca fiind clorura hexaaminei de cobalt(III), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, în contradicție cu formularea dată de Jørgensen pe baza teoriei catenelor:



$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
disociază în soluție
apoasă în patru ioni

Jørgensen a postulat că pot fi precipitați cu AgNO_3 numai amonionii clorură legați la ionul metalic prin intermediul moleculelor de amoniac, iar cei legați direct de cobalt nu pot precipita, în timp ce **Werner** consideră ionogeni numai atomii de clor din afara sferei de coordonare. **Werner** susține că atomul metalic și cele șase molecule de amoniac formează o unitate discretă, un cation complex, delimitat prin paranteze drepte, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, definită *sfera de coordonare*. În afara acesteia, în *sfera de ionizare* se află cei trei anioni clorură, care precipită la rece cu AgNO_3 :

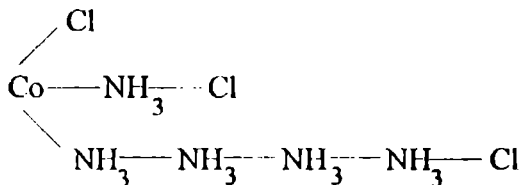


Ionii din sfera de ionizare pot fi înlocuiți cu alți ioni (în acest caz Cl^- înlocuit cu NO_3^-), cationul complex rămânând neschimbat în cursul reacției chimice.

Clorura hexaamnei de cobalt (III) formează în soluție patru ioni, fapt dovedit de **Werner** prin măsurătorile de conductivitate electrică.

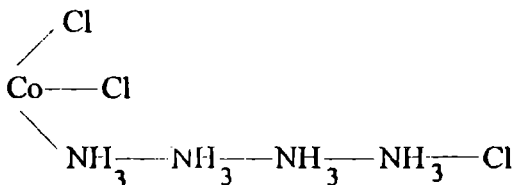
În mod similar, se pot compara formulările date de **Jørgensen** și **Werner** pentru:

- pentaamoniacat $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$



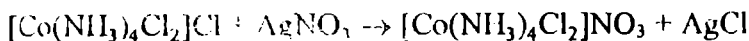
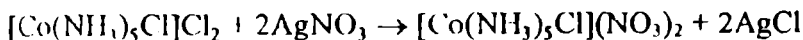
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$
disociază în soluție
apoasă în trei ioni

- tetraamoniacat $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$



$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$
disociază în soluție
apoasă în doi ioni

Reactivitatea diferită a anionilor clorură din acești ultimi doi amoniaci a fost explicată de **Werner** ca și în cazul hexaamoniacatului, la rece precipitând cu AgNO_3 numai ionii din sfera de ionizare:



Confirmarea exactității formulărilor date de **Werner** și deci a teoriei sale, a fost realizată prin efectuarea, în colaborare cu **Arturo Micolati**, a măsurătorilor de conductivitate electrică pentru soluțiile apoase ale combinațiilor complexe de **Co(III)**, **Pt(II)** și **Pt(IV)**.

În tabelul 1 sunt redată unele rezultate obținute în acest studiu, prezentându-se pentru comparație și valorile corespunzătoare compușilor ionici simpli care disociază în soluție apoasă în același număr de ioni. Prin aceste studii ei au reușit nu numai să susțină cu date concrete teoria coordinației, ci și să elucideze procesul de disociere a combinațiilor complexe în soluție apoasă.

În același timp, au dat o explicație pentru existența anionilor complecși, *de exemplu* $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ etc., reușind să infirme și să depășească prin aceasta teoria concurentă a lui **Blomstrand - Jørgensen**.

Deci, **Werner** formulează combinațiile complexe ca fiind formate dintr-o *sferă de coordinare* (care poate fi cation, anion sau fără sarcină) ce conține ionul metalic și liganzii (anioni și/sau molecule neutre) care își saturează reciproc valențele secundare; sfera de coordinare a fost delimitată de **Werner** mai întâi prin acolade, apoi prin paranteze drepte. Dacă aceasta este cation sau anion complex, în afara ei se află anioni, respectiv cationi care asigură combinației complexe neutralitatea din punctul de vedere al sarcinii, aceștia alcătuind *sfera de ionizare*.

Numărul de coordinație este definit de **Werner** ca fiind numărul de atomi care sunt legați direct de ionul metalic central dintr-o combinație complexă.

Numărul de coordinație *maxim* se realizează în combinațiile complexe *saturate* din punct de vedere coordinativ; cele în care nu se

realizează numărul de coordinație maxim se numesc combinații coordinativ *nesaturate*.

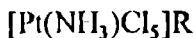
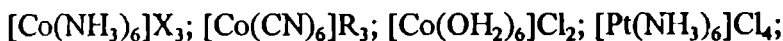
Tabelul 1. Conductivitatea electrică a soluțiilor 10^{-3}M ($\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$)

Formula empirică	Conductivitate molară	Formularea dată de Werner
<i>Neelectroliți</i>		
$\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$	3,52	<i>cis, trans</i> - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$
<i>Electroliți 1:1</i>		
NaCl	123,7	-
$\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$	96,8	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$
$\text{PtCl}_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{KCl}$	106,8	$\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$
<i>Electroliți 1:2 și 2:1</i>		
CaCl_2	260,8	-
$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	261,3	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$
$\text{CoBr}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	257,7	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$
$\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	260,2	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$
$\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$	228,9	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$
$\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$	256,8	$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$
<i>Electroliți 1:3 și 3:1</i>		
LaCl_3	393,5	-
$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	431,6	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
$\text{CrCl}_3 \cdot 8\text{NH}_3$	441,7	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
$\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{NH}_3$	404,0	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$
<i>Electrolit 1:4</i>		
$\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$	522,3	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$

Werner a demonstrat că:

- numărul de coordinație maxim este independent de natura atomilor coordinați la ionul metalic central.

De exemplu, N.C. 6 poate fi asociat liganzilor cu atomi donori C, O, N sau Cl:



- pentru un număr mare de elemente, N.C. maxim este șase, *de exemplu*: $[\text{PtBr}_6]\text{R}_2$, $[\text{Cr}(\text{CN})_6]\text{X}_3$, $[\text{SiF}_6]\text{R}_2$ etc., cu excepția atomului de carbon și a elementelor din perioada 1, care având volum atomic mic, au N.C. 4, *de exemplu* CH_4 , $[\text{BR}_4]^{3+}$, $[\text{NH}_4]^+$ etc.

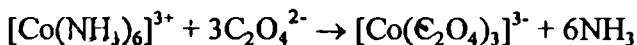
- nu este exclus un N.C. mai mare decât 6 (8, 12) la:



- atomii di- și trivalenți (O, N) nu ocupă două și respectiv trei puncte coordinative, deci nu se poate asimila valența principală cu valența secundară.

Liganzii au fost clasificați de Werner nu numai după natura atomului donor, ci și după numărul de poziții pe care le ocupă în sfera de coordinare a ionului metalic, în *mono-*, *di-* și *polidentati*. Liganzi bidentati pot fi anionii $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SO_4^{2-} , CO_3^{2-} sau moleculele neutre etilendiamina, dipiridilul, fenantrolina etc.

Werner demonstrează caracterul bidentat al anionului oxalat prin înlocuirea a șase molecule de amoniac cu trei anioni $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$:



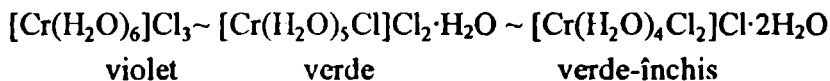
În sfârșit, pe baza primului postulat, Werner explică unele tipuri de *izomerie structurală* sau *de constituție*:

- **izomeria de coordinație** care apare numai la combinațiile complexe alcătuite din anion și cation complex, ca urmare a repartizării

diferite a liganzilor în cele două sfere de coordinare; pentru ilustrare se poate prezenta cazul izomerilor:



- **izomeria de hidratare** apare la combinațiile complexe care conțin molecule de apă, ca urmare a funcționării acestora fie ca liganzi, fie ca apă de cristalizare; este cazul izomerilor de hidratare ai $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:

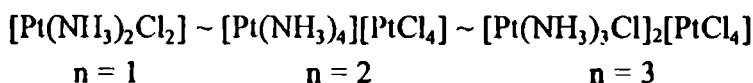


Werner a demonstrat existența celor trei izomeri de hidratare prin comportarea diferită a acestora în reacția la rece cu soluția de azotat de argint și la deshidratare pe acid sulfuric concentrat.

- **izomeria de ionizare** este determinată de proprietatea unor combinații complexe cu aceeași compoziție chimică, de a forma ioni diferiți în soluție. În această situație se încadrează combinațiile complexe:



- **izomeria de polimerizare** (polimeria de coordinare) apare la combinațiile complexe ale căror formule chimice reprezintă multiplii ai unor formule minimale, *de exemplu*:



Spre deosebire de izomerii de polimerizare ai compușilor organici, nu se realizează legături între unitățile monomere ci rezultă combinații constituite din sfere de coordinare și ionizare distincte.

- **Izomeria de legătură** apare la combinațiile complexe cu liganzi monodentați bifuncționali (ambidentați sau amfifili) care se pot coordina la ionul metalic fie printr-un atom donor, fie prin celălalt; astfel de liganzi sunt NO_2^- , SCN^- , CN^- iar un exemplu de astfel de izomeri este perechea:



Postulatul al doilea. Valențe secundare orientate în spațiu

Postulatul acesta constituie baza stereochemiei combinațiilor anorganice.

Pornind de la ideea că legăturile realizate prin forțe de valență secundară sunt orientate în spațiu, **Werner** a introdus reprezentările spațiale în chimia anorganică.

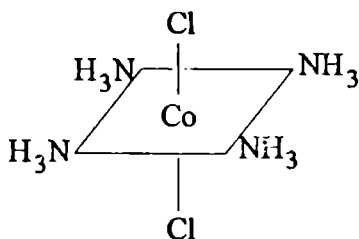
Pentru a stabili configurația aminelor de cobalt, tehnica utilizată de **Werner** a fost aceea a „numărării izomerilor” (folosită anterior de chimiștii organicieni pentru stabilirea structurii derivaților substituiți ai benzenului), pe care a dezvoltat-o în lucrările sale.

Prin această metodă, el a reușit să explice fenomenul de *izomerie geometrică* și *izomerie optică*, ceea ce a condus la discreditarea completă a teoriei catenelor a lui **Blomstrand - Jørgensen**, demonstrând fără echivoc că numărului de coordinație șase îi corespunde o stereochemie octaedrică.

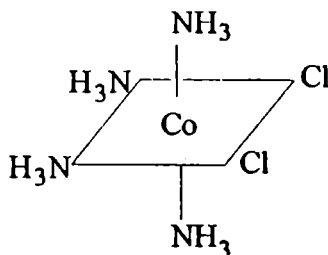
Astfel, pentru N.C. 6, **Werner** a luat în considerație trei stereochemii: plan - hexagonală, prismă trigonală și octaedrică; „numărând” izomerii geometrici și optici posibili teoretic și comparându-i apoi cu numărul celor izolați experimental (tabelul 2) a ajuns la concluzia că stereochemia adoptată este cea octaedrică:

- combinațiile MA_4B_2 (A și B sunt doi liganzi monodentați cu atomi donori diferiți) conduceau la trei izomeri geometrici pentru geometria plan - hexagonală și trigonal - prismatică și numai doi pentru cea octaedrică.

Experimental s-au izolat două modifcații; *de exemplu* formei de culoare verde a tetraamoniacatului $CoCl_3 \cdot 4NH_3$, reformulat de **Werner** ca $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$, i s-a atribuit configurația *trans* iar formei de culoare violet i s-a atribuit natura de izomer *cis*:



- *trans* -



- *cis* -

- combinațiile de stoichiometrie MA_3B_3 trebuiau să prezinte trei izomeri geometrici dacă stereochemia era hexagonală sau trigonal - prismatică și numai doi pentru o stereochemie octaedrică.

Experimental s-au izolat două modifi cații pentru seriile de combinații: $[Co(OH)_3(NO_2)_3]R_3$ și $[Co(Gly)_3]$ (combinație de tipul $M(AB)_3$, glicocolul fiind ligand bidentat prin doi atomi donori diferiți - oxigen și azot);

- combinațiile $M(AA)_3$ (unde AA este un ligand bidentat cu atomi donori de aceeași natură, *de exemplu* anionul oxalat (ox) $C_2O_4^{2-}$ sau etilendiamina (en) $H_2N(CH_2)_2NH_2$) conduceau teoretic la o pereche de izomeri optici dacă stereochemia era octaedrică și nu prezentau decât o modifi cație fără activitate optică într-un aranjament plan - hexagonal sau trigonal - prismatic.

Experimental, Werner a obținut doi izomeri optici denumiți *dextro* și *levo*, pentru combinații de acest tip, ca *de exemplu* $[Co(en)_3]^{3+}$ și $[Cr(ox)_3]^{3-}$.

Werner și colaboratorii săi au preparat și caracterizat, în cele mai multe cazuri pentru prima dată, izomerii geometrici pentru un număr de 53 combinații complexe ale cobaltului (III) și cromului (III); pentru toate acestea, numărul și tipul izomerilor preparați a corespuns prevederilor pe baza stereochemiei octaedrice.

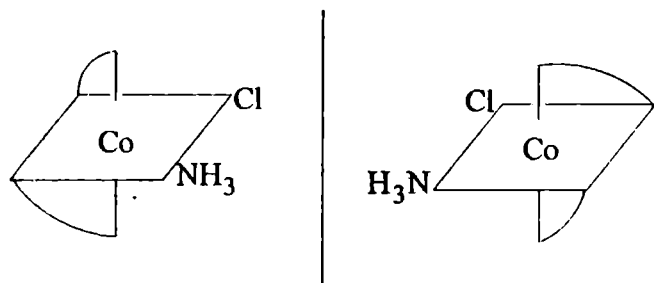
Tabelul 2. Numărul de izomeri geometrici și optici anticipați teoretic și izolați experimental pentru combinațiile complexe cu N.C. 6

Formula	Hexagon plan	Prismă trigonală	Octaedru	Experimental
MA_4B_2	3	3	2	2
MA_3B_3	3	3	2	2
$M(AA)_3^*$	0	0	2	2

* modifi cații optic active

Aceste rezultate, totuși, nu au fost considerate suficiente pentru a demonstra configurația octaedrică propusă, deoarece un rezultat negativ în obținerea unui al treilea izomer nu însemna că acesta nu există. Era necesară o dovadă „pozitivă”; aceasta a fost rezolvarea în izomeri optici a unor compuși coordinativi ce conțineau grupări chelate (liganți bidentanți).

În 1911, **Werner** împreună cu colaboratorul său **Victor King**, a reușit acest lucru, prin dedublarea în antipodii optici a combinațiilor complexe de tipul *cis*- $[\text{Coen}_2\text{NH}_3\text{Cl}]\text{X}_2$ utilizând ca agent de dedublare sarea de argint a acidului α - bromocamforsulfonic.



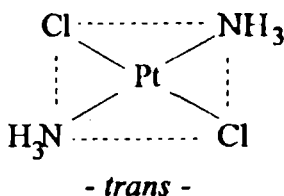
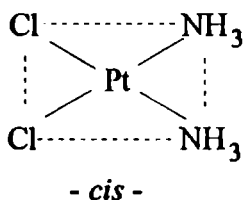
După doi ani, în 1913, **Werner** a primit **premiul Nobel pentru Chimie**.

Ultimul dubiu, legat de prezența unui ligand organic (etilendiamina) care ar fi sursa de apariție a activității optice, a fost eliminat în 1914, când **Werner** a rezolvat în antipodii optici o combinație complexă fără atomi de carbon, din seria sărurilor tris-[tetraamino - μ - dihidroxo - cobalt (III)]; acestea sunt combinații de tipul $\text{M}(\text{AA})_3$, în care (AA) este ligandul anorganic bidentat:



Folosind aceeași metodă, a „numărării izomerilor”, **Werner** a atribuit numărului de coordinație patru geometria plan - pătrată, deoarece combinațiile $[MA_2B_2]$ generau doi izomeri geometrici în această stereochimie și numai o modificare în cazul adoptării unei stereochimii tetraedrice.

Astfel, modificările α și β ale $PtCl_2 \cdot 2NH_3$ au fost desemnate ca izomerul *cis* și respectiv *trans*- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$:



Prin acest al doilea postulat, **Werner**, de formație chimist organician, a reușit să dovedească faptul că stereochimia este un fenomen general, care nu se limitează la combinațiile carbonului și că nu există o diferență fundamentală între compușii anorganici și organici.

Validarea considerațiilor de natură structurală a fost realizată mai târziu, printr-o metodă *directă*, aceea a difracției razelor X.

Determinările structurale efectuate de **Werner** prin metode simple, *indirecte*, rămân și azi un monument al viziunii sale intuitive, reprezentând un exemplu al triumfului minții umane.

SUMAR

1. **Werner** a formulat postulatul I referitor la valența principală și secundară a elementelor și postulatul II, conform căruia valențele secundare sunt orientate în spațiu.

2. Valența principală corespunde stării de oxidare iar valența secundară, numărului de coordinație.

3. Pe baza primului postulat:

- a formulat combinațiile complexe, introducând noțiunile de ligand, sferă de coordinare, sferă de ionizare și număr de coordinație;

- a explicat reactivitatea diferită a anionilor halogenură din amoniacații halogenurilor metalelor tranziționale;

- a explicat existența izomeriei de constituție (de ionizare, hidratare, coordinare, polimerizare și de legătură).

4. Postulatul al doilea reprezintă introducerea stereochemiei combinațiilor complexe:

- a stabilit că numărului de coordinație șase îi corespunde stereochemia octaedrică și numărului de coordinație patru stereochemia plan - pătrată;

- a explicat fenomenul de izomerie geometrică și izomerie optică.

5. Werner a făcut o distincție formală între cele două tipuri de valență, sesizând chiar o legătură internă între acestea: elementele care formează oxizi stabili formează și legături prin valență secundară cu oxigenul ca atom donor (apă, alcool, eter, acetil-acetonă etc.).

Alfred Werner a dispus de metode de analiză chimică, de o singură metodă fizico-chimică (măsurători de conductivitate electrică) și, mai presus de acestea, de GENIU!

1.2. TEORIA LEGĂTURII DE VALENȚĂ

Teoria modernă a combinațiilor complexe este o teorie electronică cuantică.

Teoria legăturii de valență (TLV), elaborată de Linus Pauling și prezentată în lucrarea sa „The Nature of the Chemical Bond” (Natura legăturii chimice) este o teorie electronică cuantică, fiind prima teorie de acest fel care a fost folosită în studiul combinațiilor complexe. De altfel, această teorie a fost aplicată de Pauling și la combinațiile simple pentru care a stabilit geometria moleculară pe baza tipului de hibridizare.



Premise fundamentale

1. Formarea unei combinații complexe este asimilată cu o reacție între un acid Lewis (metal sau ion metalic) și o bază Lewis (ligand), între care se realizează o legătură covalent - coordinativă (sau dativă); numărul legăturilor este egal cu numărul de coordinație al ionului metalic în combinația respectivă.

2. Metalul/ionul metalic participă la formarea legăturilor cu orbitale atomice hibride, descrise prin combinații lineare ale funcțiilor de undă corespunzătoare stărilor pure.

3. Se iau în considerație proprietățile de simetrie ale combinațiilor complexe, operându-se cu teoria grupurilor.

Ideea fundamentală a acestei teorii este *hibridizarea orbitalelor atomice pure* ale ionului metalic; astfel, prin combinarea lineară a funcțiilor de undă corespunzătoare orbitalelor s , p și d rezultă funcțiile de undă ale orbitalelor hibride. Aceste orbitale hibride se caracterizează prin aceeași energie, având de asemenea orientări echivalente către vârfurile unei figuri geometrice regulate.

Astfel, prin combinarea unei orbitale s cu o orbitală p rezultă două orbitale hibride sp cu aceeași energie, orientate coliniar; prin combinarea unei orbitale s cu două orbitale p rezultă trei orbitale hibride sp^2 orientate către vârfurile unui triunghi echilateral. În același mod, hibridizării sp^3 îi corespunde o stereochemie tetraedrică, hibridizării dsp^2 o stereochemie plan-pătrată și hibridizării d^2sp^3 o stereochemie octaedrică.

Această idee fundamentală a hibridizării orbitalelor atomice pure ale ionului metalic s-a bazat pe observațiile experimentale care indicau că în combinațiile complexe cu liganzi identici (*de exemplu* $[ML_6]$) ionul metalic realizează legături la fel de puternice și echivalente ca orientare în spațiu cu toți liganzii.

Contribuțiile esențiale ale teoriei legăturii de valență sunt următoarele:

- legătura σ și π metal - ligand, de tip donor-acceptor;
- criteriul magnetic al tipului de legătură.

Legături σ și π

În urma hibridizării, un grup de orbitale neechivalente formează un set de orbitale echivalente din punct de vedere energetic și al orientării în spațiu. Pentru a se hibridiza, orbitalele pure trebuie să corespundă anumitor condiții de simetrie, energie și acoperire în spațiu.

În general, funcțiile care descriu aceste stări pot fi scrise sub forma combinațiilor lineare ale orbitalelor atomice (O.A.) pure (metoda LCAO). Pentru orbitalele hibride d^2sp^3 se pot combina orbitalele s , p , $d_{x^2-y^2}$ și d_{z^2} ; din cele șase O.A. pure rezultă șase orbitale atomice hibride, orientate două câte două pe sensul pozitiv și negativ al celor trei axe de coordonate, către vârfurile unui octaedru regulat și având aceeași energie:

$$\Psi_i = c_{1i} \Psi_s + c_{2i} \Psi_{p_x} + c_{3i} \Psi_{p_y} + c_{4i} \Psi_{p_z} + c_{5i} \Psi_{d_{x^2-y^2}} + c_{6i} \Psi_{d_{z^2}}$$

$$i = 1 - 6$$

$c_{1i}, \dots \equiv$ constante ce se determină folosind o serie de condiții pe care trebuie să le îndeplinească funcțiile de undă de tipul menționat

Fiecare orbitală hibridă acceptă o pereche de electroni de la ligand, formându-se șase legături σ (legături de valență) (fig. 1).

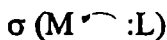
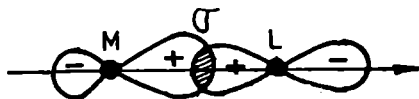
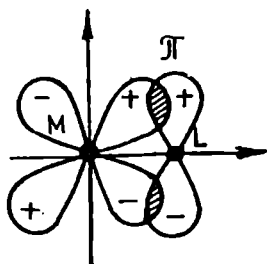


Fig. 1. Legătura σ

Spre deosebire de legătura σ obișnuită, aceasta este de tip donor - acceptor, ligandul fiind donor iar metalul acceptor.

Legăturile σ formate prin donarea electronilor de la liganzi la atomul/ionul metalic au ca rezultat o creștere a densității electronice pe cel din urmă. Aceste combinații complexe nu pot fi stabile dacă metalul nu are un mecanism de scădere a densității electronice acumulate în urma formării legăturilor σ .

Pauling sugerează că un astfel de mecanism de delocalizare a densității electronice de pe metal poate fi acoperirea orbitalelor d ale acestuia cu orbitalele vacante p sau d ale liganzilor, cu formarea legăturilor π (fig.2).



π (M: \curvearrowright L)

Fig. 2. Legătura π ($d_{\pi} - p_{\pi}$)

Legătura π dativă, în care metalul este donor și ligandul acceptor, conduce la creșterea tăriei legăturii M – L. Există date care confirmă formarea legăturilor π dative în combinațiile complexe, dintre care Pauling a menționat:

- creșterea stabilității combinațiilor respective;
- deplasarea spre energii mai mari a benzilor de absorbție din spectrele IR corespunzătoare vibrațiilor de întindere $\nu(M - L)$;
- micșorarea distanțelor M – L.

Proprietățile magnetice

Un „punct forte” al acestei teorii este reprezentat de explicarea proprietăților magnetice ale unui număr relativ important de combinații complexe; teoria legăturii de valență este prima teorie care abordează această proprietate fundamentală a combinațiilor complexe.

Pentru a explica aceste proprietăți, Pauling introduce *criteriul magnetic al tipului de legătură*:

- combinațiile complexe care conțin liganzi puternic donori de electroni (*de exemplu* CN^-) determină redistribuirea electronilor d în subnivelul respectiv, lăsând libere orbitale pentru hibridizare; legăturile $\text{M} \cdots \text{L}$ au un caracter predominant covalent, iar cuplarea electronilor are ca rezultat scăderea numărului cuantic total de spin.

Schematic, acest lucru se poate reprezenta astfel:

liganzi puternic donori \rightarrow legătură $\text{M} \cdots \text{L}$ covalentă \rightarrow moment magnetic mai mic decât al ionului liber

- dacă liganzii sunt slab donori sau electronegativi, legătura $\text{M} - \text{L}$ este de natură predominant electrostatică (ionică) iar momentul magnetic al combinației complexe este practic egal cu cel al ionului metalic liber, spinul total fiind neschimbat.

Schematic, acest lucru se poate reprezenta astfel:

liganzi slab donori \rightarrow legătură $\text{M} - \text{L}$ ionică \rightarrow moment magnetic aproximativ egal cu cel al ionului liber

Comportarea magnetică, ca un criteriu al tipului de legătură, este valabilă numai pentru configurațiile d^n ($n > 3$) ale ionului metalic.

În continuare se vor prezenta câteva exemple.

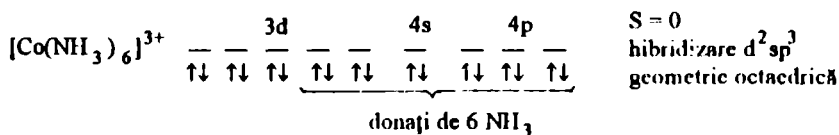
Combinații ale cobaltului (III)

Configurația electronică a ionului liber Co^{3+} este $[\text{Ar}] 3d^6$ și este caracterizată prin numărul cuantic total de spin $S = 2$.

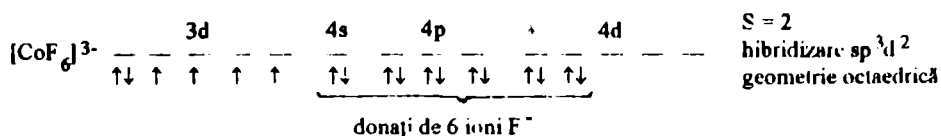


Într-o combinație cu liganzi puternic donori, *de exemplu* $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ are loc cuplarea spinilor celor patru electroni impari, se

eliberează două orbitale d ($d_{x^2-y^2}$ și d_{z^2}) care se hibridizează cu orbitalele $4s$ și $4p$ formând șase O.A.H. d^2sp^3 , pe care cele șase molecule de amoniac donează șase perechi de electroni; numărul cuantic total de spin devine $S = 0$ și combinația are o comportare diamagnetică.



Combinațiile ce conțin ionul $[\text{CoF}_6]^{3-}$ au o comportare paramagnetică corespunzătoare la patru electroni impari; această descoperire l-a determinat pe **Pauling** să revizuiască teoria sa. Una dintre variantele amendamentului formulat de autor a fost că în hibridizarea octaedrică sunt implicați orbitalii „externi” $4d$ (orbitalii hibridi fiind $4sp^34d^2$).

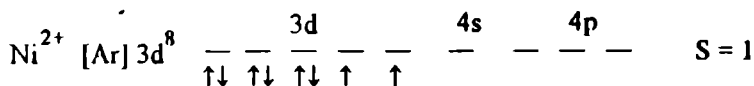


O a doua variantă formulată de **Pauling** a fost aceea că interacția este electrostatică între cationul Co^{3+} și cei șase ioni F^- , ceea ce nu alterează distribuția electronilor în orbitalele $3d$.

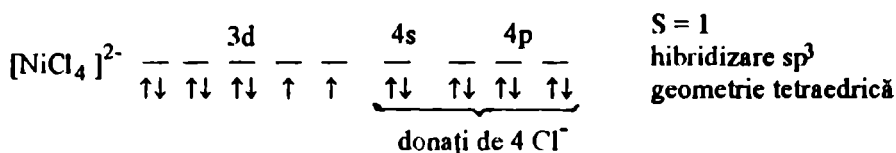
Pauling a utilizat termenii de „hipolegat” și „hiperlegat” (dacă aceasta poate fi considerată traducerea cea mai corectă pentru termenii în engleză „hypoligated” și respectiv „hyperligated”) pentru a descrie efectul ligandului asupra stării de spin a metalului.

Combinații ale nichelului (II) și platinei (II)

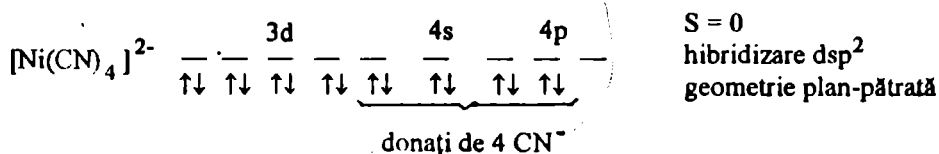
Ionul liber de Ni^{2+} are configurația electronică $[\text{Ar}] 3d^8$ și este paramagnetic ($S = 1$).



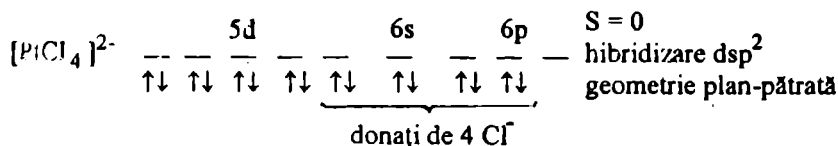
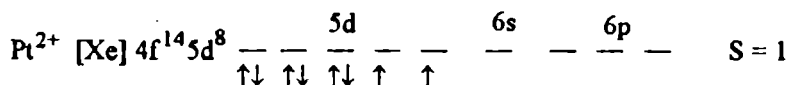
Combinăția paramagnetică tetraedrică $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ conține legături prin orbitalele hibride sp^3 ; anionii Cl^- donează dubletele de electroni pe aceste orbitale, lăsând nealterată distribuția electronilor în orbitalele $3d$.



Într-o combinație cu un ligand puternic donor de electroni, cum este anionul CN^- , electronii impari se cuplează, ionul Ni^{2+} participând la legăturile σ cu orbitalele hibride dsp^2 . În consecință, combinația $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ este diamagnetică și are o geometrie plan - pătrată:



Pentru a explica diamagnetismul speciei complexe tetracloro- $\text{Pt}(\text{II})$ $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, deși Pt^{2+} are tot o configurație d^8 ca și Ni^{2+} , Pauling atribuie o stereochimie plan-pătrată (și nu tetraedrică, cum este $[\text{NiCl}_4]^{2-}$) cu hibridizare dsp^2 :



De altfel, pentru ionul de Pt^{2+} geometria plan - pătrată este caracteristică la fel ca și comportarea diamagnetică.

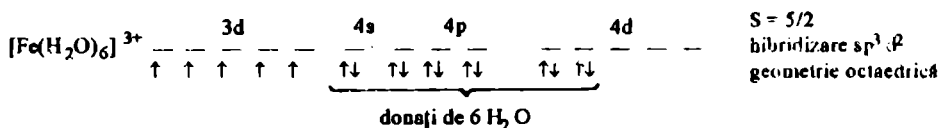
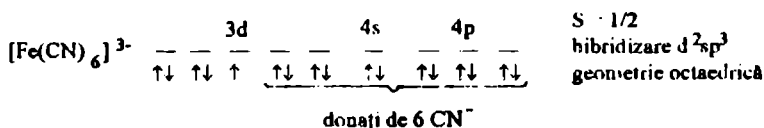
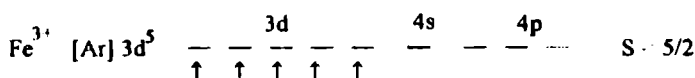
Având în vedere interpretările date comportării magnetice a combinațiilor tetracoordinate ale ionilor cu configurație d^8 , devine posibil să se prevadă geometria coordinării pe baza comportării magnetice:

diamagnetic \rightarrow plan - pătrat
paramagnetic \rightarrow tetraedric

Combinații ale fierului (III)

Distincția diamagnetic - paramagnetic este insuficientă în cazul combinațiilor ionilor metalici cu un număr impar de electroni, deoarece în urma cuplării spinilor rămâne totuși un electron impar. De aceea sunt necesare informații exacte asupra valorii susceptibilității magnetice, respectiv a momentului magnetic.

De exemplu, ionul complex $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ este paramagnetic cu cinci electroni impari, iar $[Fe(CN)_6]^{3-}$ este paramagnetic cu numai un electron impar:



Ca și în cazul speciei $[\text{CoF}_6]^{3-}$, **Pauling** explică paramagnetismul cationului hexaaco - Fe(III) utilizând tot formula de „orbital extern” pentru hibridizarea octaedrică.

De menționat însă că hibridizarea sp^3d^2 pare mai puțin probabilă, având în vedere diferența mai mare de energie dintre orbitalele atomice pure ns , np , nd comparativ cu ns , np , $(n-1)d$.

SUMAR

1. Teoria legăturii de valență este o teorie electronică cuantică ce consideră legătura $M - L$ covalentă de tip donor - acceptor.

2. **Pauling** introduce pentru prima dată noțiunile de hibridizare a orbitalelor atomice și de legături σ și π în tratarea combinațiilor complexe.

3. În interacția σ ionul metalic este acceptor iar în interacția π este donor de electroni.

4. **Pauling** a asociat fiecărui tip de hibridizare o anumită stereochimie.

5. Au fost explicate în cea mai mare parte (inclusiv prin introducerea noțiunilor de „orbital intern” și „orbital extern”) proprietățile magnetice ale combinațiilor complexe pe baza „criteriului magnetic al tipului de legătură”.

6. În limitele teoriei legăturii de valență nu s-a putut aborda și deci explica o proprietate fundamentală a combinațiilor complexe - spectrele electronice.

Pentru lucrările fundamentale asupra naturii legăturii chimice și a structurii moleculelor, **Linus Pauling** a primit în anul 1954 premiul Nobel pentru chimie.

1.3. TEORIA CÂMPULUI CRISTALIN

Literatura de specialitate menționează faptul că fundamentele teoriei câmpului cristalin au fost formulate de **Hans Bethe** și publicate de acesta în 1929 în lucrarea „Scindarea termenilor în cristale”. **John Van Vleck** și-a adus o contribuție importantă la conturarea acestei teorii, prin lucrări publicate în 1932 și 1935.

Această teorie a fost elaborată în aceeași perioadă cu teoria legăturii de valență. În mod paradoxal, până în anii '50 teoria lui **L. Pauling** a stat la baza chimiei coordinative, teoria câmpului cristalin fiind practic necunoscută de chimiști și utilizată într-o anumită măsură numai de fizicieni. Explicația este foarte simplă: în acea perioadă, chimiștii erau preocupați în special de problemele de stereochemie și magnetism, proprietăți fundamentale ale combinațiilor complexe, a căror explicare se realiza mulțumitor cu teoria lui **Pauling**.

Este de menționat că, așa cum a demonstrat **Van Vleck**, teoria legăturii de valență și teoria câmpului cristalin reprezintă cazuri speciale ale tratării generale a legăturii chimice în conformitate cu teoria orbitalelor moleculare.

Revenind la teoria câmpului cristalin, ideea fundamentală este aceea că stările (nivelele) degenerate din punct de vedere energetic ale unui metal sau ion metalic liber (în stare gazoasă, simetrie sferică) se scindează în două sau mai multe stări necchivalente, când acesta se află într-o rețea cristalină. Stările care rezultă astfel sunt determinate cu teoria grupurilor.

De altfel, denumirea dată acestei teorii se explică prin aceea că aplicarea ei inițială s-a realizat pentru substanțele cristaline simple; s-a acceptat aproximația că în general, spectrele și proprietățile magnetice ale ionilor complexați ai metalelor tranzitionale, inclusiv în soluție, se aseamănă cu cele ale unui cristal ionic.

Premise fundamentale

1. Toate interacțiile dintre un ion metalic și liganzi sunt de natură exclusiv electrostatică (legături ionice).

2. Liganzii sunt asimilați cu sarcini punctiforme sau dipoli punctiformi, al căror unic rol este crearea unui câmp electric, „câmp cristalin” care produce scindarea nivelelor (stărilor) degenerate ale ionului metalic.

3. Se ia în considerație configurația electronică a ionului metalic central.

4. Caracterul cuantic al acestei teorii rezultă din faptul că la baza calculului stau legile mecanicii cuantice.

Apreciind critic premisele acestei teorii, se pot face următoarele comentarii:

- premisa (1) limitează de la început aria de aplicabilitate a teoriei câmpului cristalin numai la combinațiile complexe în care interacția metal - ligand este predominant electrostatică;

- premisa (2) are de asemenea un caracter simplificator, deoarece se neglijează complet configurația electronică a liganzilor, reduși la reprezentarea de sarcini electrice negative (sau dipoli electrici) care stabilesc interacții de repulsie cu electronii d ai ionului metalic central;

- premisa (3) nu are caracter simplificator, din contră, permite descrierea stărilor energetice rezultate din configurațiile d^n ale ionilor metalici;

- premisa (4) are caracter simplificator numai în privința calculului, pentru efectuarea acestora utilizându-se proprietățile de simetrie ale combinațiilor complexe, în conformitate cu teoria grupurilor.

Înainte de a începe discutarea propriu-zisă a teoriei, este necesar, pentru înțelegerea clară a interacțiilor ce se stabilesc în câmpul cristalin, să se reamintească reprezentarea spațială a orbitalelor d (fig. 3).

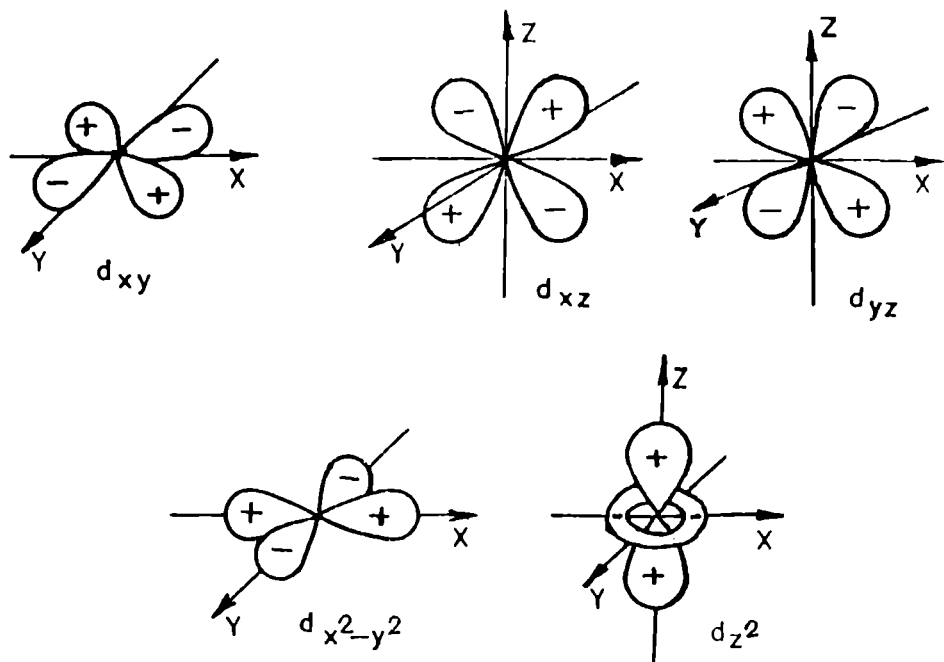


Fig. 3. Reprezentarea spațială a orbitalelor d

Orbitalele $d_{x^2-y^2}$ și d_{z^2} sunt orientate pe axele de coordonate, iar celelalte trei (d_{xy} , d_{xz} și d_{yz}) pe bisectoarele unghiurilor interaxiale. De menționat că orbitala d_{z^2} este de fapt o combinație lineară a două „orbitale” $d_{z^2-y^2}$ și $d_{z^2-x^2}$, care nu au o existență independentă, orbitala d_{z^2} având proprietățile „medii” ale acestor două orbitale (fig. 4).

Deoarece ambele au densitate electronică pe axa z , orbitala d_{z^2} are densitatea maximă concentrată pe această axă, în cei doi lobi funcția de undă este pozitivă. Având în vedere că funcțiile de undă pentru $d_{z^2-x^2}$ și $d_{z^2-y^2}$ sunt maxime pe axa x și respectiv y , rezultanta d_{z^2} are un inel (tor) de densitate electronică în planul xy , în care semnul funcției de undă este negativ. În sfârșit, se consideră pe baza celor menționate, că amplitudinea funcției de undă a orbitalei rezultate d_{z^2} este dublă pe axa z , comparativ cu cea din planul xy .

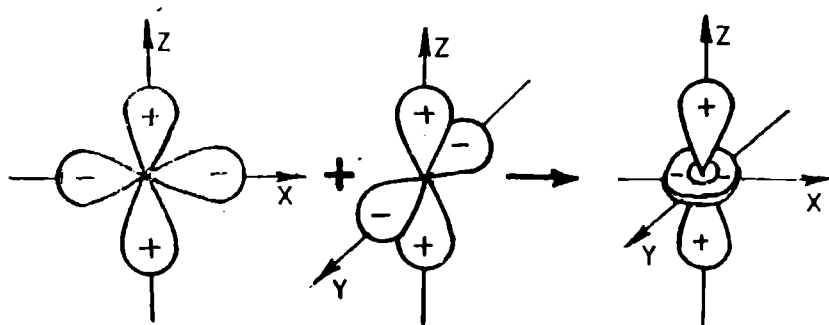


Fig. 4. Reprezentarea orbitalei d_{z^2} ca o combinație lineară
a orbitalelor $d_{z^2-x^2}$ și $d_{z^2-y^2}$

Având aproximativ 30% din densitatea sa electronică în planul xy, orbitala d_{z^2} va fi supusă interacțiilor de repulsie nu numai din partea liganzilor de pe axa z, dar și a acelor de pe axele x și y.

Toate cele cinci orbitale d sunt degenerate în ionul metalic liber cu simetrie sferică, în stare gazoasă.

În continuare se vor prezenta cele mai importante aspecte ale teoriei câmpului cristalin, prezentarea fiind la nivel calitativ; tratarea cuantică a teoriei intră în sfera de preocupări a altui domeniu al chimiei, chimia fizică.

1.3.1. Scindarea grupului de orbitale d în câmp de simetrie cubică

În simetria cubică se încadrează cele mai frecvente stereochemii ale coordinării, respectiv octaedrică și tetraedrică, atât octaedrul cât și tetraedrul derivând formal dintr-un cub (fig. 5 și 8).

În cele ce urmează, se va prezenta scindarea grupului de orbitale d în câmpul cristalin de simetrie octaedrică și tetraedrică.

Scindarea în câmp octaedric

Cele cinci orbitale d ale ionului metalic liber, în stare gazoasă, au aceeași energie (sunt degenerate).

Dacă în jurul ionului metalic se constituie o sferă de sarcini negative (situație ipotetică), toate orbitalele d vor fi subiectul unor interacții de repulsie care vor excita grupul de orbitale a căror degenerare nu va fi însă ridicată.

Dacă câmpul este creat de un număr de șase sarcini negative (liganzi anionici) sau șase poli negativi (liganzi dipolari), simetria scade comparativ cu cea sferică, datorită numărului finit (șase) de liganzi.

Prin convenție, cei șase liganzi dispuși în vârfurile unui octaedru rezultat, se consideră pe axele de coordonate, doi câte doi pe sensul pozitiv și cel negativ al fiecăreia (fig. 5).

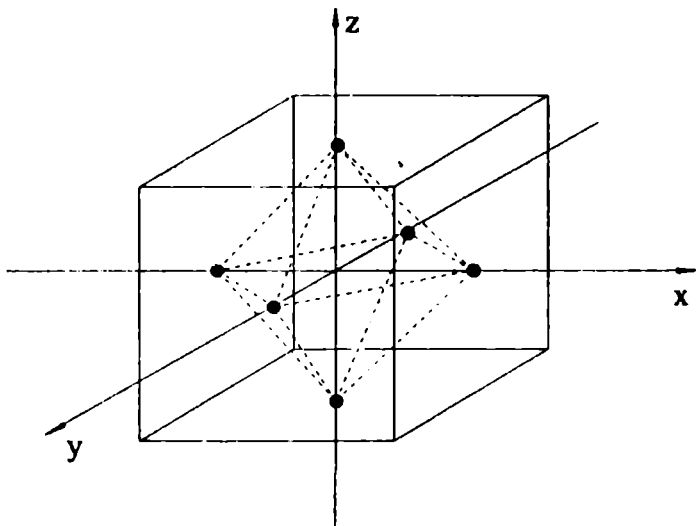


Fig. 5. Aranjamentul octaedric al liganzilor

Deducerea modului de scindare a grupului de orbitale d se realizează calitativ foarte simplu. Lobii orbitalelor $d_{x^2-y^2}$ și d_z^2 sunt orientați direct spre pozițiile anionilor/dipolilor și astfel energia lor crește datorită repulsiilor cu sarcinile negative ale liganzilor; creșterea în energie a celor

două orbitale este aceeași. Conform considerațiilor de simetrie, acest grup (set) format din orbitalele $d_{x^2-y^2}$ și d_{z^2} se notează e_g în grupul O_h .

Celelalte trei orbitale: d_{xy} , d_{xz} și d_{yz} care se notează t_{2g} sunt orientate între liganzi și în consecință, vor interacționa mai slab cu aceștia, stabilizându-se energetic comparativ cu orbitalii d nescindați.

$$e_g \equiv \{d_{x^2-y^2}, d_{z^2}\}$$

$$t_{2g} \equiv \{d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}\}$$

Rezultă că, în urma interacțiilor diferite cu liganzii setul de orbitale d se scindează în câmpul O_h , în două grupe de orbitale: e_g (mai înalt în energie) și t_{2g} (cu energie mai mică decât cea a orbitalelor d nescindate).

Diferența de energie dintre orbitalele t_{2g} și e_g se apreciază prin *parametrul de scindare în câmp cristalin octaedric*, notat cu Δ_O sau $10Dq$.

În timpul acestui proces de scindare, baricentrul (centrul de greutate) energiei orbitalelor rămâne constant.

Este deci necesar ca energia cu care se instabilizează cele două orbitale e_g , ocupate cu maximum patru electroni, să fie compensată cu cea de stabilizare a celor trei orbitale t_{2g} , ocupate cu maximum șase electroni, ceea ce este echivalent cu relația $4e^- \times 6Dq = 6e^- \times 4Dq$; orbitalele e_g se instabilizează cu șase unități Dq sau $0,6 \Delta_O$ iar orbitalele t_{2g} se stabilizează energetic cu $4Dq$ sau $0,4 \Delta_O$ (fig. 6).

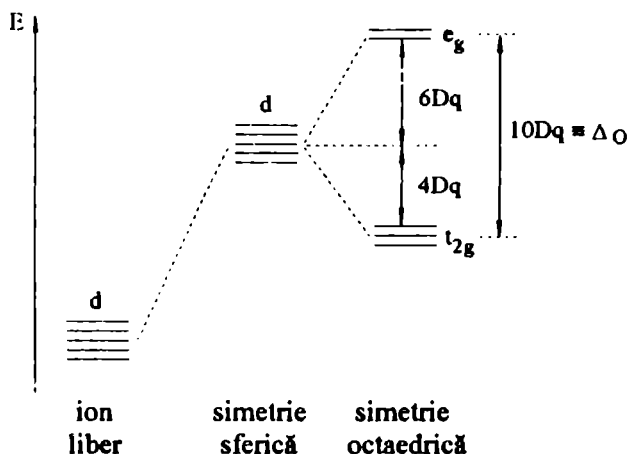


Fig. 6. Scindarea grupului de orbitale d în câmp octaedric

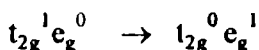
Valoarea energiei scindării, deși se notează pentru toți complexii octaedrici Δ_O sau $10Dq$, poate fi mai mică sau mai mare, depinzând de natura ionului metalic și de natura liganzilor; în combinațiile aceluiași ion metalic, diferiții liganzi crează energii diferite de scindare evaluate prin Δ_O și invers, cu același ligand, ionii metalici determină valori diferite ale lui Δ_O .

Situația este generală pentru toate simetriile rezultate, ceea ce a permis constituirea *seriei spectrochimice a ionilor metalici și respectiv a liganzilor* (vezi cap. 2.2).

Mărimea parametrului $10Dq$ se evaluează din date experimentale, pe baza poziției benzilor de absorbție din spectrul electronic al combinației complexe.

Deși această problemă se va discuta pe larg în capitolul 2, în continuare se va da un singur exemplu, cel al evaluării parametrului $10Dq$ pentru ionul complex $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O}_6)]^{3+}$.

Ionul Ti^{3+} are configurația d^1 , care devine în combinația octaedrică t_{2g}^1 , prin ocuparea uneia din cele trei nivele electronice cu energia cea mai joasă. Soluțiile apoase ale sărurilor de Ti^{3+} sunt de culoare violet, deoarece absorb radiația galbenă și transmit radiațiile albastră și roșie; absorbția fotonilor determină promovarea electronului în orbitala e_g :



Ca urmare, în spectrul electronic apare în domeniul vizibil o bandă de absorbție cu maximumul la 20300 cm^{-1} (fig.7); energia tranziției reprezintă valoarea $\Delta_O = 20300 \text{ cm}^{-1}$ (243 kJ/mol sau $58,0 \text{ kcal/mol}$).

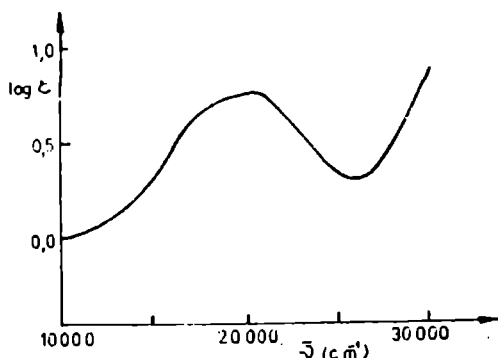


Fig. 7. Spectrul electronic al ionului $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O}_6)]^{3+}$

Scindarea în câmp tetraedric

Tetraedrul derivă dintr-un cub, cei patru liganzi ocupând alternativ patru din cele opt vârfuri ale cubului (fig. 8).

Datorită acestei dispoziții tetraedrice a liganzilor, nici unul nu se află pe axe de coordonate; astfel, orbitalele $d_{x^2-y^2}$ și d_{z^2} , concentrate pe axe de coordonate sunt orientate spre mijlocurile fețelor cubului, iar celelalte trei, d_{xy} , d_{xz} și d_{yz} sunt orientate spre mijlocul muchiilor cubului.

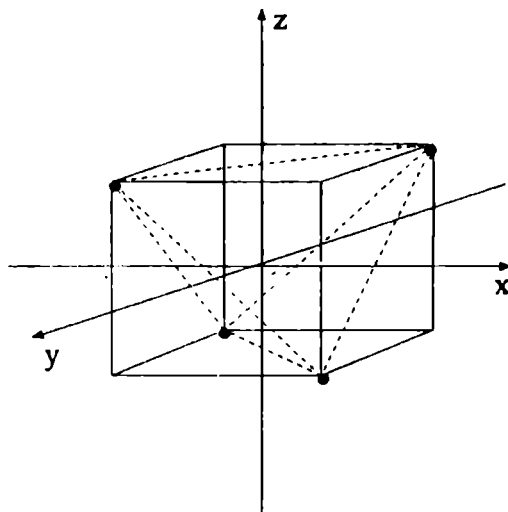


Fig. 8. Aranjamentul tetraedric al liganzilor

Ca și în cazul câmpului octaedric, orbitalele $d_{x^2-y^2}$ și d_{z^2} vor constitui un grup dublu degenerat, având orientare asemănătoare și interacționând la fel cu liganzii, iar celelalte trei, d_{xy} , d_{xz} și d_{yz} vor constitui din aceleași considerente, un grup triplu degenerat.

Deoarece tetraedrul nu are centru de simetrie, cele două grupe de orbitale se notează e și respectiv t_2 (indicele g lipsește, proprietățile de

inversie a orbitalelor nefiind relevante datorită lipsei centrului de simetrie).

Având în vedere că orbitalele t_2 sunt direcționate mai aproape de liganzi decât orbitalele e , coordinarea tetraedrică va conduce la instabilizarea orbitalelor t_2 și stabilizarea orbitalelor e (fig. 9).

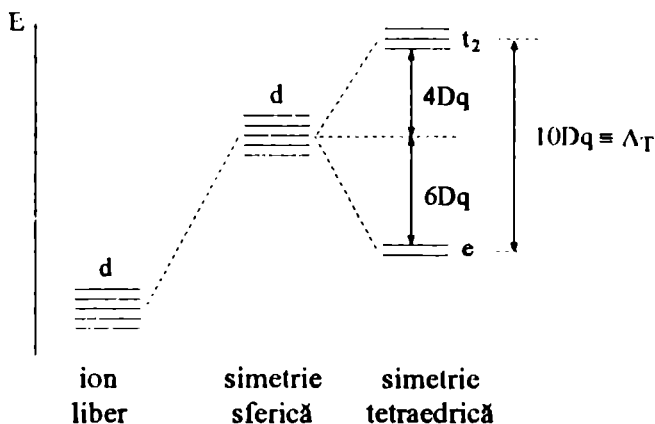


Fig. 9. Efectul coordinării tetraedrice asupra orbitalelor d

Din considerente similare - conservarea energiei orbitalelor d neperturbate, orbitalele e se stabilizează cu $6Dq$ sau $0,6\Delta_T$ iar orbitalele t_2 cresc în energie cu $4Dq$ sau $0,4\Delta_T$ față de energia orbitalelor nescindate, scindarea generală fiind notată cu Δ_T sau $10Dq$.

Similar, parametrul Δ_T se evaluează din spectrele electronice ale combinațiilor complexe și are valori diferite în funcție de natura ionului metalic și a liganzilor.

Examinând comparativ scindarea setului de orbitale d în cele două simetrii, octaedrică și tetraedrică, rezultă următoarele:

- scindarea orbitalelor d are ca rezultat în ambele cazuri formarea a două grupe de orbitale - unul triplu degenerat (notat t_{2g} / t_2) format din orbitalele d_{xy} , d_{xz} și d_{yz} și unul dublu degenerat (notat e_g / e) format din orbitalele $d_{x^2-y^2}$ și d_{z^2} ;

- poziția relativă a celor două grupuri de orbitale este însă inversă; în câmp O_h se stabilizează grupul t_{2g} iar în câmp T_d , grupul de orbitale notat cu e este cel mai stabil; acest lucru are consecințe foarte importante

asupra proprietăților combinațiilor octaedrice și tetraedrice ale unuia și aceluiași ion metalic cu configurație d^n ;

- parametrul de scindare Δ_T este întotdeauna mai mic decât Δ_O (fig. 10):

$$\Delta_T < \Delta_O \quad (Dq_T < Dq_O)$$

din cel puțin două motive:

- câmpul tetraedric este creat numai de patru liganzi și nu de șase;
- nici unul din cei patru liganzi nu se află pe direcția maximumului densității electronice a orbitalelor d .

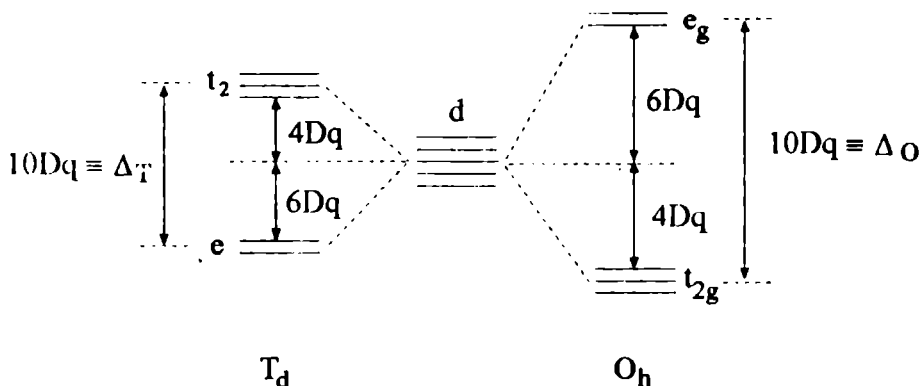


Fig. 10. Comparație între Δ_O și Δ_T

Inegalitatea $\Delta_T < \Delta_O$ este evaluată mai exact la:

$$\Delta_T \cong -4/9 \Delta_O \quad (Dq_T \cong -4/9 Dq_O)$$

când parametrii respectivi corespund la aceeași sarcină a cationului și anionului și la aceeași distanță între aceștia. De notat că semnul minus semnifică faptul că scindarea este inversă în cele două stereochimii.

Pentru ilustrare, în tabelul 6 se prezintă valorile medii ale parametrilor Dq_O și Dq_T pentru ionii metalelor 3d în speciile complexe $[M(H_2O)_6]^{n+}$ și $[M(H_2O)_4]^{n+}$.

Scindarea termenului configurației d^1 în câmp de simetrie cubică

Pentru a putea aprecia scindarea termenilor care rezultă dintr-o anumită configurație d^n în câmp de simetrie cubică (O_h sau T_d), calculele se efectuează după un algoritm simplu și anume: *scindarea termenilor care rezultă dintr-o configurație d^n urmează calitativ același model ca și scindarea orbitalelor caracterizate prin același simbol.*

În esență, explicația constă în faptul că funcția de undă care descrie un termen are proprietăți de simetrie foarte asemănătoare cu acelea ale orbitalei monoelectronice, caracterizată prin același număr cuantic orbital.

Deci există corespondența între orbitalele și termenii:

$s - S$

$p - P$

$d - D$

$f - F$

În tabelul 3 se prezintă scindarea termenilor S, P, D, F, G, H, I în câmpul de simetrie octaedrică.

Tabelul 3. Scindarea termenilor configurațiilor d^n în câmp O_h

Termen	Componente în câmp octaedric
S	A_{1g}
P	T_{1g}
D	$E_g + T_{2g}$
F	$A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}$
G	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$
H	$E_g + T_{1g} + T_{1g} + T_{2g}$
I	$A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} + T_{2g}$

Este probabil util de reamintit că, în conformitate cu comportarea lor în simetria cubică, termenii și orbitalele se notează în limitele teoriei grupurilor, cu literele A (B), E sau T și respectiv a (b), e sau t:

- orbitalele nedegenerate sunt notate cu a sau b;
- orbitalele dublu degenerate - e;
- orbitalele triplu degenerate - t.

În mod corespunzător, un termen notat A (B) este nedegenerat, E este dublu degenerat iar T este triplu degenerat.

Se reamintește de asemenea, că în conformitate cu cuplarea Russell - Saunders, simbolul unui termen este $^{2S+1}L_J$.

Revenind la configurația d^1 a ionului metalic liber, acestea îi corespunde termenul fundamental 2D ($S=1/2$, $L=2$) cu componentele de multiplu $^2D_{5/2}$ și $^2D_{3/2}$.

Termenul dublet 2D se va scinda la fel ca orbitalele d în câmpul O_h și T_d :

$$\begin{array}{ll} O_h & d \rightarrow t_{2g} + e_g \\ & ^2D \rightarrow ^2T_{2g} + ^2E_g \\ T_d & d \rightarrow e + t_2 \\ & ^2D \rightarrow ^2E + ^2T_2 \end{array}$$

Termenul fundamental în câmp O_h este $^2T_{2g}$ iar în câmp T_d este 2E ; termenul 2E_g este termenul excitat în câmp O_h iar termenul 2T_2 este termenul excitat în câmp T_d .

Pentru combinațiile octaedrice ale ionilor cu configurație d^1 , spectrele electronice trebuie să conțină o singură bandă de absorbție, atribuită tranziției electronice:

$$t_{2g}^1 e_g^0 \rightarrow t_{2g}^0 e_g^1$$

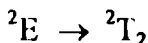
respectiv între termenii:

$$^2T_{2g} \rightarrow ^2E_g$$

În cazul speciilor tetraedrice, banda de absorbție se datorește tranziției electronice:

$$e^1 t_2^0 \rightarrow e^0 t_2^1$$

respectiv între termenii:



De remarcat că în literatura de specialitate se scrie uneori mai întâi termenul excitat (deci ${}^2E_g \leftarrow {}^2T_{2g}$, respectiv ${}^2T_1 \leftarrow {}^2E$).

Pentru celelalte configurații d^n , termenii rezultați prin scindarea termenilor ionului liber în câmp O_h și T_d vor fi prezentați la capitolul „Spectre electronice”.

1.3.2. Energia de stabilizare în câmp cristalin

În esență, energia de stabilizare în câmp cristalin (ESCC, în engleză CFSE de la „Crystal Field Stabilisation Energy”) se definește ca fiind energia cu care o anumită configurație electronică d^n se stabilizează în urma scindării orbitalelor d .

Pe baza diagramelor de scindare în câmp O_h și T_d se stabilește configurația electronică a ionului metalic central, respectiv $t_{2g}^m e_g^n$ (O_h) sau $e^p t_2^q$ (T_d). Având în vedere pe de o parte că fiecare electron din orbitalele stabilizate în urma scindării contribuie la ESCC cu $-4Dq$ (O_h) și respectiv $-6Dq$ (T_d) iar pe de altă parte, că fiecare electron din grupul de orbitale destabilizate contribuie cu $+6Dq$ (O_h) și respectiv $+4Dq$ (T_d), calculul devine foarte simplu.

Un alt parametru care intervine în expresia ESCC este energia de cuplare a spinilor, P , care contribuie la scăderea energiei de stabilizare cu câte o unitate de energie P pentru fiecare pereche de electroni.

Deci, expresia generală pentru calculul efectiv al energiei de stabilizare în câmp octaedric a configurației $t_{2g}^m e_g^n$ care conține x perechi de electroni este:

$$ESCC(O_h) = -(4m - 6n) Dq + xP$$

iar pentru o combinație tetraedrică cu configurația electronică $e^p t_2^q$ și x perechi de electroni:

$$ESCC(T_d) = -(6p - 4q) Dq + xP$$

Deoarece configurația electronică realizată în câmpul O_h și T_d prezintă particularități esențiale, în continuare se va discuta separat problema ESCC.

Energia de stabilizare în câmp octaedric Câmp slab și câmp puternic

Ocuparea cu electroni a orbitalelor t_{2g} și e_g , respectiv realizarea configurațiilor $t_{2g}^m e_g^n$ în câmp de simetrie octaedrică depinde de raportul care există între energia de scindare a orbitalelor ($\Delta_O \equiv 10Dq$) și energia de cuplare a spinilor (P).

Problema nu se pune pentru configurațiile d^1 , d^2 și d^3 , care devin în câmp octaedric t_{2g}^1 , t_{2g}^2 și respectiv t_{2g}^3 . Pentru aceste configurații, ESCC este egală cu $-4Dq$, $-8Dq$ și respectiv $-12Dq$, acești trei electroni ocupând succesiv grupul de orbitale t_{2g} , conform regulii lui Hund.

După semiocuparea nivelului t_{2g} , al patrulea electron (configurația electronică d^4) are două posibilități de amplasare. În cazul în care parametrul de scindare Δ_O este mai mic decât energia de cuplare a spinilor P , acest al patrulea electron va ocupa o orbitală e_g .

Situația $\Delta_O < P$ reprezintă cazul realizării unui *câmp slab*, configurația d^4 devenind $t_{2g}^3 e_g^1$, cu energia de stabilizare în câmp cristalin octaedric $ESCC = -6Dq$.

Dacă parametrul de scindare Δ_O este mai mare decât P ($\Delta_O > P$) situația corespunde *câmpului puternic*, cel de-al patrulea electron ocupând tot un orbital t_{2g} ; configurația devine t_{2g}^4 , iar $ESCC = -16Dq$.

Câmp slab $\Delta_O < P$ $d^4 \rightarrow t_{2g}^3 e_g^1$ (4 electroni impari)

Câmp puternic $\Delta_O > P$ $d^4 \rightarrow t_{2g}^4$ (2 electroni impari)

Cele două configurații se deosebesc prin numărul de electroni impari și de aceea configurația realizată în câmp slab (cu număr mai mare de electroni necuplați) se numește tip *spin maxim* (engl. „high-spin”) iar cealaltă, cu număr redus de electroni impari, se numește configurație tip *spin minim* (engl. „low-spin”).

În mod similar, rezultă două moduri de ocupare cu electroni a nivelelor t_{2g} și e_g pentru configurațiile d^5 , d^6 și d^7 în câmp slab și câmp puternic (tabelul 4).

Pentru configurațiile d^8 , d^9 și d^{10} nu apar astfel de diferențe, existând un singur mod de ocupare cu electroni care conduce la configurațiile $t_{2g}^6 e_g^2$, $t_{2g}^6 e_g^3$ și respectiv $t_{2g}^6 e_g^4$, indiferent de tăria câmpului cristalin.

Rezumând, în câmp slab orbitalele t_{2g} și e_g se completează conform regulii lui Hund, iar în câmp puternic se ocupă mai întâi la maximum orbitalele t_{2g} și apoi se completează e_g .

Cele două configurații, rezultate din d^n ($n = 4 \div 7$) tip spin maxim și spin minim, diferă prin numărul de electroni impari, energia de stabilizare în câmp cristalin și prin natura termenilor fundamentali și excitați; toate acestea conduc la proprietăți fizice diferite (magnetism, stabilitate și spectre electronice)

Rezultă că determinările experimentale ale parametrilor specifici acestor proprietăți (susceptibilitatea magnetică χ , constantele de stabilitate K și valoarea lui $10Dq$) oferă o bază de date pentru obținerea informațiilor asupra tăriei câmpului cristalin și tipului de configurație pentru ioni metalelor tranziționale cu 4 - 7 electroni d .

În tabelul 4 se prezintă valorile ESCC și numărul de electroni impari ai configurațiilor d^n ($n = 1 \div 10$) în câmp octaedric slab și puternic.

Pe baza datelor cuprinse în acest tabel se pot formula următoarele concluzii:

- configurațiile tip spin minim se caracterizează prin valori mai mari ale ESCC decât cele în câmp slab;
- configurațiile tip spin maxim determină valori mai mari ale susceptibilității magnetice, deoarece au un număr mai mare de electroni impari;
- pentru configurațiile d^0 , d^5 spin maxim și d^{10} energia de stabilizare în câmp O_h este nulă;
- cel mai puternic stabilizate în câmp octaedric slab sunt configurațiile d^3 și d^8 iar în câmp puternic, configurația d^6 (spin minim).

Tabelul 4. Energiile de stabilizare în câmp cristalin O_h pentru configurațiile d^n

d^n	Ioni	Câmp slab			Câmp puternic		
		Config.	Nr. e^- impairi	ESCC	Config.	Nr. e^- impairi	ESCC
d^1	Ti^{3+}	t_{2g}^1	1	-4Dq	t_{2g}^1	1	-4Dq
d^2	Ti^{2+} V^{3+}	t_{2g}^2	2	-8Dq	t_{2g}^2	2	-8Dq
d^3	V^{2+} Cr^{3+}	t_{2g}^3	3	-12Dq	t_{2g}^3	3	-12Dq
d^4	Cr^{2+} Mn^{3+}	$t_{2g}^3 e_g^1$	4	-6Dq	t_{2g}^4	2	-16Dq+P
d^5	Mn^{2+} Fe^{3+}	$t_{2g}^3 e_g^2$	5	0	t_{2g}^5	1	-20Dq+2P
d^6	Fe^{2+} Co^{3+}	$t_{2g}^4 e_g^2$	4	-4Dq+P	t_{2g}^6	0	-24Dq+3P
d^7	Co^{2+} Ni^{3+}	$t_{2g}^5 e_g^2$	3	-8Dq+2P	$t_{2g}^6 e_g^1$	1	-18Dq+3P
d^8	Ni^{2+} Pd^{2+} Pl^{2+} Au^{3+}	$t_{2g}^6 e_g^2$	2	-12Dq+3P	$t_{2g}^6 e_g^2$	2	-12Dq+3P
d^9	Cu^{2+} Ag^{2+}	$t_{2g}^6 e_g^3$	1	-6Dq+4P	$t_{2g}^6 e_g^3$	1	-6Dq+4P
d^{10}	Cu^+ Ag^+ Zn^{2+}	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	+5P	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	+5P

Diagrama din figura 11 prezintă comparativ variația ESCC (O_h) în câmp octaedric slab și puternic.

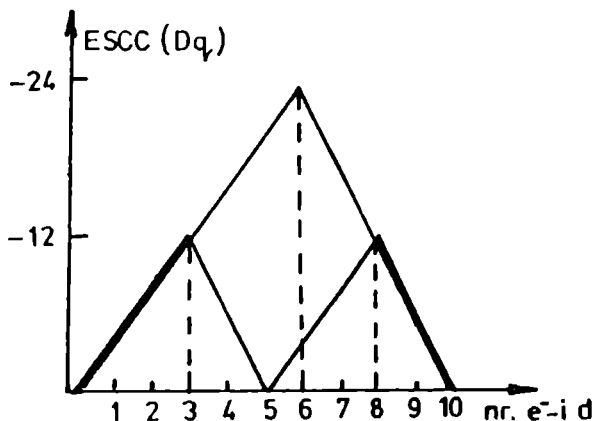
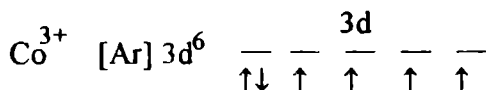


Fig. 11. Variația energiei de stabilizare în câmp O_h slab și puternic

Pentru combinațiile octaedrice ale ionilor cu configurațiile $d^4 - d^7$ în care $\Delta_O \cong P$, teoria prevede manifestarea unei comportări magnetice anormale atribuite „încrucișării” sau *echilibrului de spin* (vezi cap. 3.2.3.).

În încheiere, se va face o discuție argumentată cu date concrete, a energiei de stabilizare în câmp octaedric slab și puternic pentru ionul Co^{3+} cu configurația d^6 .

Cei șase electroni d ai ionului Co^{3+} în stare liberă sunt repartizați în orbitalele $3d$ astfel:

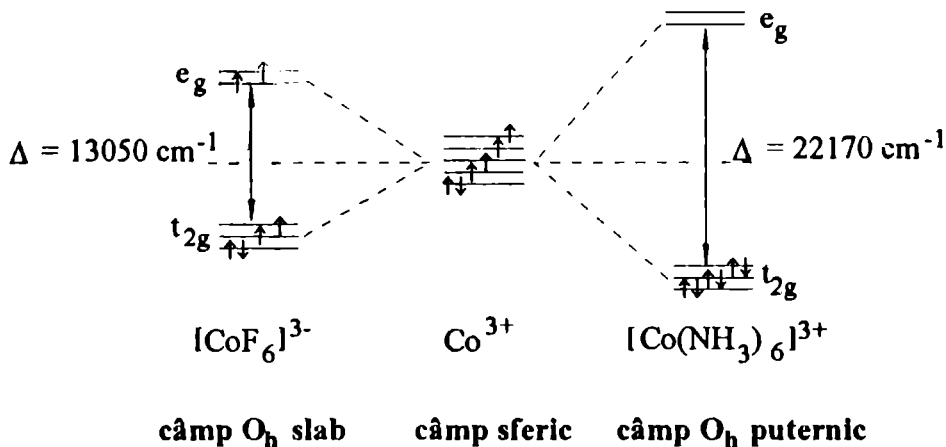


Această configurație electronică imprimă o comportare paramagnetică a Co^{3+} , cu $S = 2$.

S-a calculat că energia de cuplare a spinilor (P) în același orbital d este pentru Co^{3+} , $P = 21000 \text{ cm}^{-1}$ (251 kJ/mol).

În ionul complex $[CoF_6]^{3-}$ parametrul de scindare este $\Delta_O = 13050 \text{ cm}^{-1}$ (156 kJ/mol), deci $\Delta_O < P$. Câmpul creat de cei șase anioni fluorură fiind slab, numărul de electroni impari rămâne același ca în ionul liber iar configurația este tip spin maxim, $t_{2g}^4 e_g^2$.

În specia $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, parametrul Δ_O creat de cele șase molecule de amoniac este $\Delta_O = 22170 \text{ cm}^{-1}$ (265 kJ/mol), prin urmare $\Delta_O > P$; câmpul creat fiind puternic, cei șase electroni d vor ocupa nivelul t_{2g} , realizând configurație tip spin minim, t_{2g}^6 .



Ionul complex $[\text{CoF}_6]^{3-}$ este paramagnetic ($S = 2$) iar $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ trebuie să fie diamagnetic ($S = 0$) (o discuție mai amplă a comportării magnetice se face în cap. 3.3.).

Energia de stabilizare în câmp tetraedric

Având în vedere că parametrul de scindare în câmp cristalin tetraedric este mai mic decât cel în câmp octaedric, ($\Delta_T \cong 0,5 \Delta_O$) rezultă că întotdeauna câmpul T_d este un câmp slab ($\Delta_T < P$) iar configurațiile realizate sunt exclusiv de tip spin maxim.

Acest lucru simplifică mult tratarea configurației electronice și a energiei de stabilizare în câmpul T_d .

Deoarece energia de cuplare a spinilor, P , este mai mare decât Δ_T , electronii ocupă orbitalele e și t_2 conform regulii lui Hund, abia al șaselea electron „forțând” cuplarea spinilor.

Calcularea valorilor ESCC (T_d) după relația menționată anterior conduce la valorile prezentate în tabelul 5.

Având în vedere că valoarea absolută a lui $10Dq$ este mai mică la combinațiile tetraedrice decât la cele octaedrice, $\text{ESCC}(T_d)$ este mai puțin importantă. Se poate spune, din acest motiv, că efectele câmpului

cristalin sunt minimalizate în complexii tetraedrici, comparativ cu cei cu alte geometrii ale coordonării.

Valorile ESCC (T_d) prezentate în tabelul 5 prezintă maxime pentru combinațiile ionilor cu configurațiile d^2 și d^7 ; deci ionii metalelor tranziționale care au aceste configurații vor fi stabiliizați în specii tetraedrice, ca urmare a operării acestui factor.

Tabelul 5. Valorile energiei de stabilizare în câmp tetraedric

d^n	Configurația	Număr electroni impari	ESCC
d^1	e^1	1	$-6Dq$
d^2	e^2	2	$-12Dq$
d^3	$e^2 t_2^1$	3	$-8Dq$
d^4	$e^2 t_2^2$	4	$-4Dq$
d^5	$e^2 t_2^3$	5	0
d^6	$e^3 t_2^3$	4	$-6Dq + P$
d^7	$e^4 t_2^3$	3	$-12Dq + 2P$
d^8	$e^4 t_2^4$	2	$-8Dq + 3P$
d^9	$e^4 t_2^5$	1	$-4Dq + 4P$
d^{10}	$e^4 t_2^6$	0	$+5P$

Energia de stabilizare în câmp cristalin este unul dintre factorii care prezintă importanță în stabilizarea unei anumite stereochemii, foarte adesea fiind chiar un factor decisiv.

Astfel, preferința (exprimată de valoarea ESCC) pentru geometria O_h poate fi crescută în cazul liganzilor de câmp puternic, deoarece crește valoarea lui Δ_o , mărind prin aceasta diferența dintre ESCC (O_h) și ESCC (T_d). Oricum, ESCC favorizează stereochemia O_h față de cea T_d (excepție configurațiile d^0 , d^5 spin maxim și d^{10}) dar gradul de favorizare depinde de numărul de electroni d . Ordinea de favorizare pentru stereochemia O_h ,

în sens descrescător (și deci crescător pentru geometria T_d) este pentru combinațiile tip spin maxim următoarea:

$$d^3, d^8 > d^4, d^9 > d^2, d^7 > d^1, d^6$$

Această ordine este calculată prin scăderea ESCC în câmp O_h și T_d (Fig. 12).

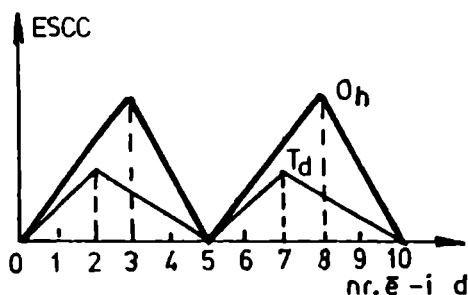


Fig. 12. Variația ESCC pentru configurațiile d^n în câmp O_h slab și T_d

Stereochimia tetraedrică este favorizată de liganzii de câmp slab, voluminoși și cu sarcină negativă (aceste ultime două caracteristici apărând compatibile cu aranjamentul T_d care nu induce interacții de repulsie mari între liganzi). Exemple de specii tetraedrice stabile ale ionilor cu configurațiile d^1 , d^6 , d^2 și d^7 sunt, în ordinea respectivă a numărului de electroni d : $[\text{TiCl}_4]^-$, $[\text{FeCl}_4]^{2-}$, $[\text{Cr}(\text{OR})_4]$ și $[\text{CoCl}_4]^{2-}$.

Pentru ionii cu configurațiile d^3 și d^8 exemplele de compuși tetraedrici sunt foarte rare (cazul Cr^{3+} și Ni^{2+}).

În tabelul 6 se prezintă valorile Dq_O , Dq_T , ESCC (O_h), ESCC (T_d) și diferența dintre aceste ultime două valori (care indică preferința pentru geometria O_h) pentru acvocomplecși ionilor metalelor din seria 3d (de menționat că H_2O este un ligand de câmp slab).

În subcapitolul următor se va prezenta un exemplu de evidențiere a stabilizării în câmp cristalin T_d și O_h , respectiv alegerea structurii de spinel normal și spinel invers.

Tabelul 6. Date referitoare la acvocomplecși ionilor metalelor 3d

Nr. de e ⁻ d	Ion	Stare fundamentală în ion liber	Stare fundamentală în câmp O _h	Stare fundamentală în câmp T _d	Dq (cm ⁻¹)		ESCC (kJ/mol)		Energia de preferare a geometriei O _h (kJ/mol)
					O _h	T _d	O _h	T _d	
1	Ti ³⁺	² D	t _{2g} ¹	e ¹	2030	900	96,6	64,4	32,2
2	V ³⁺	³ F	t _{2g} ²	e ²	1800	840	174,5	120,0	54,5
3	V ²⁺	⁴ F	t _{2g} ³	e ² t ₂ ¹	1180	520	168,0	36,4	131,6
	Cr ³⁺	⁴ F	t _{2g} ³	e ² t ₂ ¹	1760	780	250,8	55,6	195,2
4	Cr ²⁺	⁵ D	t _{2g} ³ e _g ¹	e ² t ₂ ²	1400	620	100,3	29,3	71,0
	Mn ³⁺	⁵ D	t _{2g} ³ e _g ¹	e ² t ₂ ²	2100	930	150,1	44,3	105,8
5	Mn ²⁺	⁶ S	t _{2g} ³ e _g ²	e ² t ₂ ³	750	330	0	0	0
	Fe ³⁺	⁶ S	t _{2g} ³ e _g ²	e ² t ₂ ³	1400	620	0	0	0
6	Fe ²⁺	⁵ D	t _{2g} ⁴ e _g ²	e ³ t ₂ ³	1000	440	47,6	31,4	16,3
	Co ³⁺	⁵ D	t _{2g} ⁶	e ³ t ₂ ³	-	780	188,0	107,0	81,0
7	Co ²⁺	⁴ F	t _{2g} ⁵ e _g ²	e ⁴ t ₂ ³	1000	440	71,5	62,7	8,8
8	Ni ²⁺	³ F	t _{2g} ⁶ e _g ²	e ⁴ t ₂ ⁴	860	380	122,4	27,2	95,2
9	Cu ²⁺	² D	t _{2g} ⁶ e _g ³	e ⁴ t ₂ ⁵	1300	580	92,8	27,6	65,2
10	Zn ²⁺	¹ S	t _{2g} ⁶ e _g ⁴	e ⁴ t ₂ ⁶	0	0	0	0	0

(1 cm⁻¹ = 0,119543 kJ)

(1 kJ = 83,652 cm⁻¹)

Evidențierea stabilizării în câmp cristalin

Energia de stabilizare în câmp cristalin este un factor care contribuie la stabilitatea termodinamică a combinațiilor complexe cu interacții metal - ligand predominant ionice. În același timp, ESCC are o contribuție importantă la variația unor proprietăți ale metalelor tranziționale d și ale unor combinații ale acestora.

În cele ce urmează se vor prezenta câteva dintre acestea:

- dimensiunile ionilor di- și trivalenți
- entalpiile de hidratare
- energia de rețea
- stabilitatea stărilor de oxidare
- structura spinelilor

Variația dimensiunilor ionilor di- și trivalenți ai metalelor din seria 3d în funcție de Z, așa cum reiese din măsurătorile efectuate pentru oxizii MO cu rețea de tip NaCl (N.C. 6) prezintă un maxim pentru configurația d^5 și două minime pentru configurațiile d^3 (V^{2+} , Cr^{3+}) și d^8 (Ni^{2+}). Deși razele ionice ar trebui să scadă în seria 3d cu Z, scăderea este monotonă pentru ionii d^1 , d^2 , d^3 dar pentru d^4 și d^5 se constată o creștere a razei; pentru ionii d^6 , d^7 și d^8 razele scad iar, ca apoi să crească ușor la d^8 , d^9 și d^{10} .

Explicația este ocuparea cu electroni a orbitalelor t_{2g} și e_g , respectiv faptul că electronii care ocupă orbitalii t_{2g} (pentru configurațiile $d^1 \equiv t_{2g}^1$, $d^2 \equiv t_{2g}^2$, $d^3 \equiv t_{2g}^3$, $d^4 \equiv t_{2g}^4 e_g^1$, $d^5 \equiv t_{2g}^5 e_g^1$ și $d^6 \equiv t_{2g}^6 e_g^2$) sunt mai slab respinși de sarcinile negative ale anionilor din sfera de coordinare (ionii O^{2-}) și în consecință raza ionică scade, electronii suportând numai efectul creșterii sarcinii nucleare efective.

Pentru ionii cu configurațiile d^n la care electronul distinctiv ocupă orbitalii e_g ($d^4 \equiv t_{2g}^3 e_g^1$, $d^5 \equiv t_{2g}^3 e_g^2$, $d^6 \equiv t_{2g}^4 e_g^2$, $d^7 \equiv t_{2g}^5 e_g^2$ și $d^8 \equiv t_{2g}^6 e_g^2$) razele ionice cresc, deoarece aceștia suferă repulsii mai mari din partea anionilor situați convențional pe axele x, y și z.

În cazul combinațiilor cu anioni ce crează un câmp puternic, razele ionilor M^{2+} și M^{3+} scad cu Z până la realizarea configurației t_{2g}^6 , apoi

cresc odată cu ocuparea treptată a orbitalelor e_g ce determină creșterea repulsiilor electrostatice cu liganzii.

În figura 13 se prezintă variația razelor ionilor M^{2+} determinate experimental pentru combinații ionice cu anioni ce creează câmp slab și anioni ce creează câmp puternic.

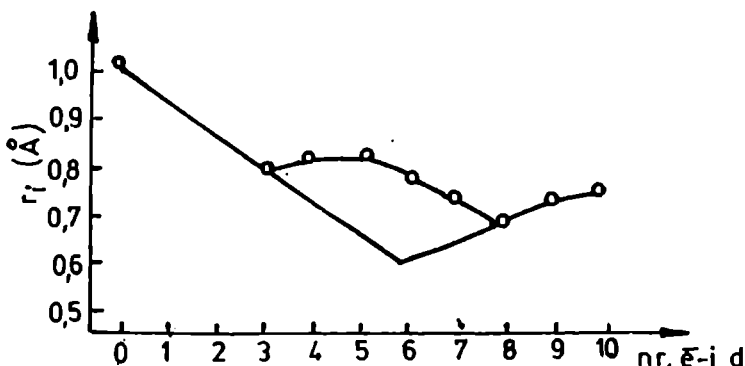


Fig. 13. Variația razelor ionilor M^{2+}

Entalpiile de hidratare ale ionilor metalelor tranziționale se corelează de asemenea cu ESCC. Deși această entalpie se măsoară (mai exact se extrapolează) la diluție infinită, ionul metalic coordonează numai șase molecule de apă formând ioni complecși hexaacvo $[M(H_2O)_6]^{2+,3+}$. Entalpiile de hidratare sunt astfel strâns corelate cu entalpiile de formare ale acvocomplecșilor octaedrici. Trebuie specificat că apa este un ligand de câmp slab, deci configurațiile realizate sunt de tip spin maxim.

Valorile ΔH_H pentru ioni divalenți ai seriei 3d (cu excepția Sc^{2+} care nu e stabil) sunt redată în figura 14. Valorile lui $10Dq$ sunt cunoscute cu destulă exactitate pentru speciile $[M(H_2O)_6]^{nt}$, fiind astfel posibil să se corecteze valorile observate experimental cu ESCC calculate din datele spectrale. Rezultatele obținute prin această scădere se înscriu destul de aproape de linia ce unește ioni cu ESCC zero, respectiv Ca^{2+} (d^0), Mn^{2+} (d^5) și Zn^{2+} (d^{10}).

Cu alte cuvinte, energia responsabilă de variația ΔH_H care prezintă două maxime pentru configurațiile d^3 (specia $[V(H_2O)_6]^{2+}$) și d^8 (specia $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$), este ESCC (O_h).

Valorile pentru ΔH_H ale ionilor trivalenți ai seriei 3d, corectate în același mod sunt concordante cu cele teoretice.

O variație asemănătoare cu două maxime prezintă și entalpiile de formare ale altor specii complexe.

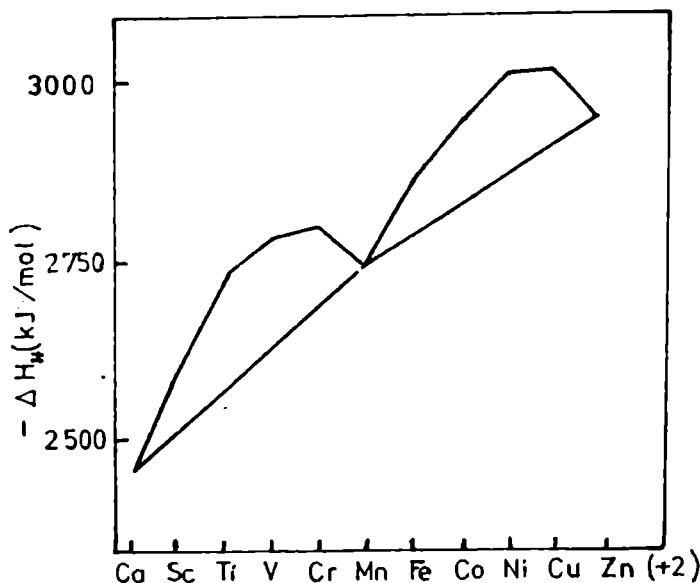


Fig. 14. Entalpii de hidratare ale ionilor metalelor tranziționale

Variația energiei de rețea a unor combinații ionice cu N.C. 6, de exemplu a halogenurilor MX_2 , de la CaX_2 la ZnX_2 , este de asemenea marcată de ESCC (O_h). Teoretic ar trebui ca razele ionilor M^{2+} să scadă cu creșterea numărului de electroni d și de asemenea ar trebui să aibe loc o creștere treptată în același sens a energiilor de rețea.

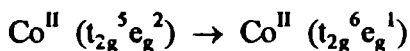
Totuși, datele experimentale concordă cu cele teoretice, numai pentru halogenurile ionilor Ca^{2+} (d^0), Mn^{2+} (d^5) și Zn^{2+} (d^{10}); pentru speciile celorlalți ioni apar devieri de la valorile teoretice, în sensul unor valori mai mari, cu maxime la V^{2+} (d^3) și Ni^{2+} (d^8) care au cele mai mari

energii de stabilizare în câmp octaedric slab ($-12Dq$), așa cum este câmpul creat de anionii halogenură.

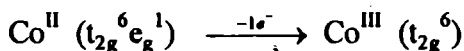
Stabilitatea unor stări de oxidare reprezintă o altă evidențiere a importanței ESCC.

În soluție apoasă, $Co(III)$ este instabil, fiind redus de apă la $Co(II)$. Dacă în soluție sunt prezenți liganzi de câmp puternic, ionul de $Co(III)$ este stabilizat, datorită ESCC (O_h) maxime corespunzătoare configurației tip spin minim t_{2g}^6 ($-24Dq + 3P$).

Oxidarea $Co(II)$ la $Co(III)$ este însoțită de modificarea configurației de la cea tip spin maxim la spin minim. Se consideră că oxidarea are loc în două etape, prima fiind o redistribuire a electronilor în starea de spin minim a $Co(II)$:



A doua etapă este eliminarea celui de-al șaptelea electron, deci oxidarea la $Co(III)$:



Prima etapă este favorizată de creșterea ESCC prin realizarea configurației spin minim (de la $-8Dq$ la $-18Dq$) care este suficientă pentru a compensa energia de cuplare a electronilor; din acest motiv apare clar necesitatea prezenței în mediu a liganzilor de câmp puternic.

A doua etapă, eliminarea electronului e_g este endotermă datorită energiei de ionizare mari a Co^{2+} la Co^{3+} dar din nou creșterea ESCC (de la $-18Dq$ la $-24Dq$) va favoriza energia de ionizare.

De menționat că toți complexii $Co(III)$ sunt octaedrici și în general de tip spin minim (excepție $[CoF_6]^{3-}$ și $[Co(H_2O)_3F_3]$) datorită ESCC maxime corespunzătoare configurației t_{2g}^6 .

Spre deosebire de $Co(III)$, ionul $Co(II)$ formează combinații octaedrice tipice spin maxim cu liganzii NH_3 și H_2O iar în prezența liganzilor de câmp puternic este instabil, oxidându-se la $Co(III)$, așa cum s-a prezentat mai sus.

Structura de spinel normal sau invers poate fi raționalizată în termenii energiei de stabilizare în câmpul cristalin octaedric și tetraedric.

Spinelii, cu formula generală $A^{II}B_2^{III}O_4$, prezintă o rețea cubică compactă formată din ionii O^{2-} , în care se disting 8 goluri tetraedrice și patru goluri octaedrice. De notat că anionii O^{2-} sunt liganzi care creează un câmp moderat - slab.

În spinelii normali, ionii divalenți A^{II} ocupă 1/8 din golurile tetraedrice iar ionii trivalenți B^{III} ocupă jumătate din golurile octaedrice.

Structura de spinel invers conține ionii A^{II} și jumătate din ionii B^{III} în golurile octaedrice iar cealaltă jumătate din numărul ionilor B^{III} în golurile tetraedrice.

Un exemplu de spinel invers este *magnetita*, Fe_3O_4 , $Fe^{II}Fe_2^{III}O_4$. Ionul $Fe(III) d^5$ are ESCC zero atât în câmp tetraedric, cât și octaedric slab, neavând deci preferință pentru a ocupa golurile tetraedrice sau octaedrice.

Ionul de $Fe(III) d^5$ spin maxim este mai mult stabilizat în câmp O_h ($-4Dq_0$) decât în câmp T_d ($-6Dq_T \equiv -2,67Dq_0$), având o energie ce exprimă preferința pentru stereochemia octaedrică de $1,33Dq_0$, (~ 20 kJ/mol) suficientă pentru stabilizarea structurii de spinel invers.

Toți spinelii de crom $A^{II}Cr_2^{III}O_4$ au o structură de spinel normal, ca rezultat al preferinței mari a $Cr(III)$ (~ 188 kJ/mol) pentru stereochemia octaedrică.

În final, se poate remarca o concordanță a rezultatelor experimentale cu prevederile teoriei câmpului cristalin, în special dacă se are în vedere că energia de stabilizare în câmp cristalin contribuie numai cu aproximativ 5-10% la energia totală de legătură a unui anumit sistem.

1.3.3. Scindarea grupului de orbitale d în câmpuri de simetrie mai joasă decât cea cubică

În cadrul acestui subcapitol se vor prezenta și comenta diagramele de scindare a grupului de orbitale d în câmp cristalin de simetrie inferioară celei cubice, cum ar fi tetragonală și plan - pătrată.

Prin scăderea simetriei de la cubică la cele menționate mai sus, se va înregistra același fenomen observat anterior în cazul scindării orbitalelor în trecere de la simetria sferică la cubică, respectiv degenerarea orbitalelor va fi ridicată în continuare.

Cu alte cuvinte, *pe măsură ce simetria câmpului scade, complexitatea scindării orbitalelor crește*, prin eliminarea treptată a degenerării nivelelor energetice.

Trebuie menționat că geometria perfect octaedrică, tetraedrică sau plan - pătrată reprezintă cazuri ideale, deoarece în realitate, chiar combinațiile ce conțin același ligand (ML_6 , ML_4) realizează o stereochimie cu un anumit grad de distorsiune, datorită efectelor electronice și/sau sterice ale metalului și/sau ale liganzilor, precum și datorită influenței vecinătății chimice din cristal sau soluție. Distorsiunea apare și mai pregnant în cazul prezenței în sfera de coordonare a două sau mai multe feluri de liganzi, fiecare caracterizat prin câmp cristalin specific, ce determină legături mai slabe (distanțe M – L mai lungi) sau mai puternice (distanțe M – L mai scurte).

În mod formal, *simetria tetragonală* (D_{4h}) reprezintă o distorsiune a octaedrului (O_h), ce poate avea loc în două moduri: prin alungirea sau comprimarea de-a lungul unei axe de coordonate (fig. 15).

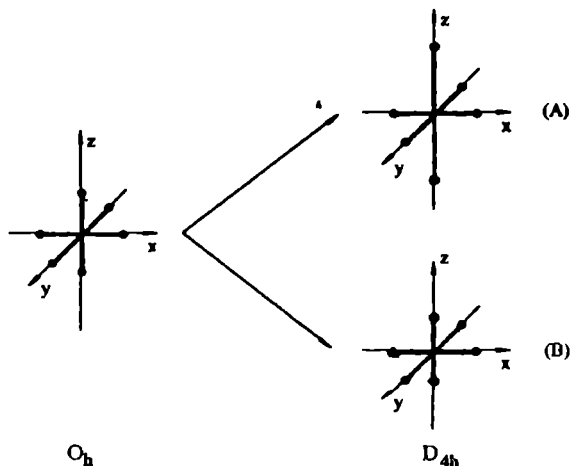


Fig. 15. Distorsiunea tetragonală prin alungirea (A) sau comprimarea (B) octaedrului de-a lungul unei axe

Această distorsiune tetragonală a octaedrului apare clar la combinații de tipul $trans-[MA_4B_2]$ ce conțin doi liganzi diferiți și chiar la cele ce conțin aceiași liganzi, $[ML_6]$ unde distorsiunea apare datorită anizotropiei electronegativității ionului metalic central (vezi „Efectul Jahn-Teller” în cap. 4).

Diagrama de scindare a orbitalelor d în câmp de simetrie tetragonală este diferită pentru cele două tipuri de distorsiune; astfel, în cazul distorsiunii prin alungire (de exemplu pe axa z , denumită distorsiune „ $z-out$ ”), toate orbitalele cu componentă z se stabilizează, interacțiunile lor cu cei doi liganzi de pe această axă devenind mai slabe; în compensație, orbitalele cu componente x și y vor crește în energie, se vor destabiliza, datorită creșterii repulsiilor cu cei patru liganzi de pe axele x și y (fig.16(b)).

În situația inversă, a distorsiunii octaedrulei prin comprimare (denumită „ $z-in$ ”) de-a lungul axei z , orbitalele cu componentă z vor crește în energie, iar cele cu componente x și y se vor stabiliza.

În conformitate cu proprietățile de simetrie în grupul tetragonal, orbitalele d rezultate în urma scindării devin: $d_{xz}, d_{yz} \equiv e_g, d_{xy} \equiv b_{2g}, d_{z^2} \equiv a_{1g}$ și $d_{x^2-y^2} \equiv b_{1g}$.

Atât în cazul distorsiunii prin alungire, cât și prin comprimarea octaedrulei, parametrul Δ_o reprezintă diferența dintre energiile orbitalelor $d_{x^2-y^2}$ și d_{xy} , deoarece acestea sunt afectate în aceeași măsură de liganzii de pe axa z .

În concluzie, prin scăderea simetriei octaedrice la simetria tetragonală, degenerarea orbitalelor t_{2g} și e_g se ridică, scindându-se astfel:

$$t_{2g} \rightarrow e_g + b_{2g}$$

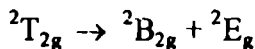
$$e_g \rightarrow a_{1g} + b_{1g}$$

În ceea ce privește scindarea termenilor unei anumite configurații d^n în cazul stereochemiei octaedrice distorsate tetragonal, aceasta va avea ca rezultat termeni cu degenerare orbitală mai mică, la fel ca și în cazul orbitalelor.

De exemplu, ionul d^9 (Cu^{2+}) are termen fundamental în simetria O_h 2E_g care se scindează în cazul distorsiunii prin alungire în doi termeni, termenul ${}^2B_{1g}$ fiind termen fundamental:

$${}^2E_g \rightarrow {}^2B_{1g} + {}^2A_{1g}$$

La rândul lui, termenul excitat ${}^2T_{2g}$ al configurației d^9 în câmp O_h se scindează în acest caz în:



Acest exemplu ilustrează regula menționată la scindarea termenilor în câmp cubic și anume că scindarea termenilor urmează același model ca scindarea orbitalelor cu același simbol.

Stereochimia plan - pătrată derivă de la cea octaedrică prin îndepărtarea sarcinilor electrice (liganzi) de pe axa z la infinit și este deci o accentuare a fenomenului prin care rezultă formal simetria tetragonală, distorsiunea „ z -out”.

În consecință, tendințele de stabilizare/destabilizare energetică a orbitalelor d se vor accentua față de distorsiunea tetragonală prin alungire (cazul a) în același sens, așa cum se prezintă în fig. 16.

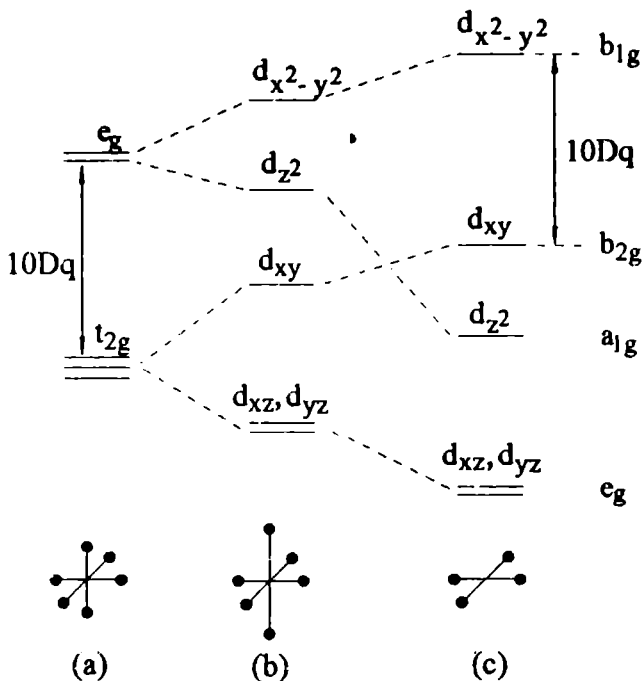


Fig. 16. Scindarea orbitalelor d în câmp de simetrie octaedrică (a), tetragonală „ z -out” (b) și plan - pătrată (c)

Orbitala $d_{x^2-y^2}$ are cea mai mare energie, deoarece este orientată direct spre cei patru liganzi din planul xy.

Următoarea orbitală, în sensul scăderii energiei este d_{xy} care deși nu este orientată spre liganzii din planul xy, se află complet în acest plan ce conține sarcinile negative.

Separarea energetică dintre orbitalele $d_{x^2-y^2}$ și d_{xy} rămâne ca valoare egală cu Δ_0 , deoarece acestea nu sunt afectate de prezența sau absența sarcinilor electrice de pe axa z, situația în planul xy fiind aceeași ca în scindarea în câmp O_h .

Orbitala d_z^2 urmează ca energie, sub d_{xy} , datorită densității electronice pe care o are în „inelul” din planul xy.

Orbitalele d_{xz} și d_{yz} rămân degenerate și cu energia cea mai mică.

Diagrama de scindare pentru stereochimia plan-pătrată prezentată în fig. 16(c) nu reprezintă decât cazul ideal; în cazul apariției distorsiunilor de la dispoziția plan-pătrată perfectă a liganzilor, este foarte dificil de prevăzut succesiunea din punct de vedere energetic a orbitalelor d .

Calcululele de câmp cristalin nu pot da precis energiile și nici chiar ordonarea acestor nivele; de exemplu, aceste calcule nu pot stabili dacă orbitala d_z^2 se află deasupra sau sub grupul de orbitale d_{xy} , d_{xz} sau d_{yz} în stereochimia plan - pătrată. În schimb, calculele de câmp cristalin pot indica ce orbitală d are cea mai mare energie și care orbitală poate conține, de exemplu, electronul impar al configurației d^9 .



Fără a epuiza deocamdată toate aspectele legate de teoria câmpului cristalin, proprietățile optice și magnetice ale combinațiilor complexe fiind prezentate în capitolele următoare, considerăm că este momentul să

concluzionăm că această teorie a explicat o serie de proprietăți fundamentale ale combinațiilor complexe, rezultatele experimentale fiind însă în concordanță cu cele prevăzute teoretic numai pentru combinațiile complexe în care legătura metal - ligand este predominant ionică.

În ciuda acestei limitări - rezultat al premiselor fundamentale, teoria câmpului cristalin oferă o modalitate relativ simplă de calcul a unor parametrii caracteristici combinațiilor complexe.

1.4. TEORIA CÂMPULUI LIGANZILOR

Teoria câmpului liganzilor (TCL) a fost inițiată în 1935 de J. H. Van Vleck, pornind de la extinderea teoriei câmpului cristalin prin luarea în considerație a simetriei atomului donor al ligandului.

Practic, această teorie reprezintă o îmbinare a teoriei orbitalelor moleculare, ale cărei baze au fost puse de Mulliken în 1932, cu teoria câmpului cristalin a lui Bethe (1929); din acest motiv, TCL mai este denumită **teoria câmpului cristalin extinsă**.

Astfel, teoria câmpului liganzilor bazată pe teoria orbitalelor moleculare reprezintă teoria generală a legăturii chimice în combinațiile complexe, iar teoria câmpului cristalin și teoria câmpului liganzilor reprezintă cazurile extreme ale tipului de interacție metal - ligand, ionică și respectiv covalentă.

Ca și în cazul altor teorii, nu numai în domeniul științei chimiei, această teorie se bazează pe o serie de date experimentale care nu puteau fi explicate pe baza teoriei câmpului cristalin (o teorie a legăturii exclusiv ionice); dintre aceste date se pot menționa următoarele:

- valoarea parametrului de scindare $10Dq$ calculată din energia benzilor de absorbție prezente în spectrele electronice era mai mică decât cea prevăzută teoretic; aceasta indica faptul că gradul de repulsie dintre electronii d și liganzi este mai redus, ceea ce putea fi interpretat ca datorându-se unei delocalizări a acestor electroni d pe orbitale extinse pe liganzi;

- valoarea parametrului Racach, B (care este o evaluare cantitativă a repulsiilor dintre electronii d) determinat din date spectrale era mai mică decât cea corespunzătoare ionului liber; descreșterea repulsiei interelectronice putea fi o indicație asupra creșterii separării dintre electroni și deci o creștere efectivă a dimensiunii orbitalelor prin formarea de orbitale moleculare;

- evidențierea experimentală cea mai directă a delocalizării electronilor d ai ionului metalic rezultă din spectrele de rezonanță electronică de spin; un electron impar al ionului metalic izolat prezintă o singură absorbție datorată tranziției corespunzătoare alinierii paralele și respectiv antiparalele în câmpul magnetic aplicat; în spectrele RPE ale combinațiilor complexe apare o scindare hiperfină a acestei absorbții, care se datorește efectului momentului magnetic al nucleelor liganzilor asupra electronului impar (fig. 17); aceasta indică faptul că electronul se află pe o orbitală localizată și pe ligand, sau mai exact, pe o orbitală moleculară formată din orbitalele atomice ale metalului și liganzilor.

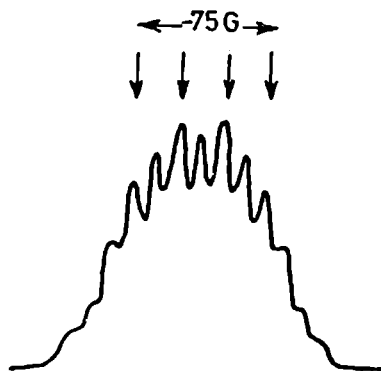


Fig. 17. Spectrul de rezonanță electronică de spin a K_2IrCl_6 și K_2PtCl_6

În continuare, se vor prezenta esențializat și calitativ ideile de bază ale TCL într-o manieră de natură să evidențieze fenomenologic formarea legăturilor metal - ligand și proprietățile fundamentale ale combinațiilor complexe; contăm pe faptul că cel care urmărește această prezentare cunoaște unele noțiuni de bază ale metodei orbitalelor moleculare (orbital de legătură, de antilegătură, reprezentări reductibile, ireductibile etc).

Premise fundamentale

1. În combinațiile complexe, legătura metal - ligand are atât o componentă ionică, cât și una covalentă.

2. Se ia în considerație atât configurația electronică a ionului metalic cât și cea a liganzilor, precum și modificările acestor configurații în urma coordinării; unitatea structurală pentru funcția de undă este specia complexă în întregime.

3. TCL se bazează pe metoda orbitalelor moleculare (MOM).

4. Pentru efectuarea calculelor se folosesc proprietățile de simetrie ale sistemului.

Aceste premise fundamentale suportă următoarele comentarii:

- premisele (1) și (2) conferă caracterul de generalitate al aplicării TCL, atât la combinațiile complexe ionice, cât și la cele covalente;

- premisa (3) introduce o simplificare, anume aproximația unielectronică; conform acesteia, fiecare electron se deplasează independent în câmpul creat de ceilalți electroni și nucleele sistemului; funcția de undă a unei astfel de stări monoelectronice se extinde asupra întregului sistem, devenind o orbitală moleculară;

- premisa (4) are caracter simplificator, ca și cea precedentă, în privința efectuării calculelor.

Din punctul de vedere al TCL (bazată pe MOM), problema fundamentală este determinarea orbitalelor moleculare ale sistemului, cunoașterea acestora fiind practic elementul esențial necesar pentru aprecierea proprietăților combinației respective.

Orbitalele moleculare (OM) se construiesc prin metoda combinării lineare a orbitalelor atomice (LCAO), presupunând că la formarea OM participă numai electronii exteriori, de valență, sau o parte dintre aceștia:

$$\Psi = \sum_i a_i \Psi_i$$

Ψ_i = OA concentrată pe atomul i

a_i = coeficient numeric care reprezintă contribuția relativă a OA la OM.

Fără ipoteze simplificatoare, aplicarea MOM la studiul combinațiilor complexe este practic imposibilă. De aceea, este necesară o simplificare a calculelor și aceasta este considerarea proprietăților de simetrie ale sistemului.

Pe baza teoriei grupurilor, se stabilește că pentru formarea orbitalelor moleculare se pot combina numai orbitale de aceeași simetrie ale ionului metalic central și ale liganzilor.

În aproximația LCAO MO, formarea legăturilor metal – ligand se realizează prin suprapunerea orbitei pure a ionului metalic (χ_M) cu o orbitală de grup a liganzilor care la rândul ei rezultă din combinarea lineară a orbitalelor acestora ($\sum_i a_i \Psi_i$).

Pentru o combinație complexă octaedrică, o orbitală moleculară poate fi reprezentată de următoarea combinație lineară:

$$\Psi = N(\chi_M + \lambda \sum_{i=1}^6 a_i \Psi_i)$$

unde χ_M este funcția de undă a orbitei atomice a ionului metalic, iar $\sum_i a_i \Psi_i$ reprezintă funcția de undă a orbitei de grup a liganzilor, notată LGO (din engl. „ligand group orbitals”).

Factorul de normare este dat de relația:

$$N = (1 + 2\lambda S + \lambda^2)^{-1/2}$$

în care S reprezintă integrala de acoperire a orbitei atomice a ionului metalic cu orbitala de grup a liganzilor:

$$S = \langle \chi_M / LGO \rangle$$

Prin combinarea lineară a orbitei atomice χ_M a ionului metalic, de o anumită simetrie, cu o orbitală de grup a liganzilor LGO de aceeași simetrie rezultă două orbitale moleculare (policentrice), una de legătură (liantă) și una de antilegătură (antiliantă).

În funcție de natura orbitalelor atomice, se pot forma orbitale moleculare σ și orbitale moleculare π .

Pentru aprecierea calitativă a proprietăților fundamentale ale combinațiilor complexe pe baza diagramelor de orbitale moleculare este necesar să se parcurgă următoarele etape:

I. - alegerea orbitalelor atomice ale ionului metalic central care corespund condițiilor necesare de energie, simetrie și acoperire pentru a forma legături σ/π ;

II. - clasificarea acestor orbitale atomice ale ionului metalic în funcție de simetria combinației complexe;

III. - construirea orbitalelor de grup (a funcțiilor de undă LGO) ale liganzilor de aceeași simetrie cu aceea a orbitalelor atomice ale ionului metalic;

IV. - construirea diagramei de orbitale moleculare σ/π a combinației complexe.

Pentru construirea orbitalei de grup LGO a liganzilor se respectă următoarele reguli:

- semnul cu care se ia funcția de undă Ψ_i a ligandului i este același cu polaritatea lobului orbitalei atomice a ionului metalic, către care este orientat;

- coeficientul a_i cu care participă orbitala ligandului i la LGO este proporțional cu amplitudinea funcției de undă a orbitalei atomice a ionului metalic central către care este orientat.

Aceste etape și reguli sunt valabile pentru orice simetrie a combinației complexe și de asemenea atât pentru diagramele de OM σ , cât și OM π .

În cele ce urmează, se vor parcurge aceste etape pentru combinațiile complexe octaedrice, astfel încât, pe baza diagramelor de OM σ și OM π să se poată extrage informațiile de natură chimică asupra combinațiilor respective.

1.4.1. Orbitale moleculare σ (O_h)

Pentru construirea diagramei de orbitale moleculare σ în simetria O_h se vor parcurge pe rând etapele menționate anterior.

I. Alegerea orbitalelor atomice ale ionului metalic central

În cazul unei combinații complexe octaedrice, ionul unui metal tranzițional poate participa la legăturile σ cu liganzii prin orbitalele: ns , np_x , np_y , np_z , $(n-1)d_{x^2-y^2}$, și $(n-1)d_{z^2}$, în total șase orbitale. Aceste orbitale atomice au densitatea electronică astfel repartizată, încât pot forma legături σ .

Orbitalele d_{xy} , d_{xz} și d_{yz} nu au simetria (orientarea) convenabilă pentru a forma legături σ , neputându-se acoperi cu nici o orbitală a liganzilor pe axa imaginară ce unește metalul și ligandul. De aceea, aceste trei orbitale atomice rămân *neliante* în interacția σ cu liganzii în combinațiile octaedrice, dar pot fi implicate în legături π .

II. Clasificarea orbitalelor atomice ale ionului metalic central

În conformitate cu simetria octaedrică, orbitala atomică s devine a_{1g} , orbitalele $p - t_{1u}$ și orbitalele $d_{x^2-y^2}$ și $d_{z^2} - e_g$, aceste șase orbitale atomice constituind baze pentru reprezentările ireductibile A_{1g} , T_{1u} și respectiv E_g în grupul de simetrie O_h .

III. Construirea LGO

În mod absolut riguros, orbitalele de grup ale liganzilor ar trebui construite prin combinarea lineară a orbitalelor moleculare ale fiecărui ligand, ceea ce ar fi practic imposibil pentru liganzii poliatomici complicați. De aceea, se consideră numai atomul donor al ligandului (atomul terminal) care realizează efectiv legătura cu ionul metalic. Atomii donori sunt elemente cu caracter nemetalic din grupele VA, VIA, VIIA și carbonul, deci au electroni de valență în orbitale s și p , putând participa la legătura σ cu aceste orbitale pure sau hibride sp^2 , sp^3 . Pentru simplificarea expresiilor LGO, se vor considera orbitalele p ale atomilor donori.

Vom considera numerotarea liganzilor ca în fig. 18.

LGO de simetrie A_{1g} se constituie ca o combinatie lineară a orbitalelor $p(\sigma)$ ale celor șase liganzi; orbitalele au același coeficient (1) deoarece amplitudinea funcției de undă a orbitalei $s(a_{1g})$ a ionului metalic este identică în toate direcțiile; de asemenea, semnul va fi plus pentru toate cele șase orbitale $p(\sigma)$. Expresia funcției de undă a orbitalei de grup a liganzilor de simetrie A_{1g} va fi:

$$LGO_{A_{1g}} = \frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$$

Expresiile orbitalelor de grup de simetrie T_{1u} se formulează după același algoritm:

$$LGO_{T_{1u}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2 - \sigma_4)$$

$$LGO_{T_{1u}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_3 - \sigma_5)$$

$$LGO_{T_{1u}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 - \sigma_6)$$

Orbitala de grup de simetrie E_g care corespunde orbitalei $d_{x^2-y^2}$ rezultă prin combinarea lineară a orbitalelor $p(\sigma)$ ale liganzilor situați pe axele x și y :

$$LGO_{E_g} = \frac{1}{2}(\sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4 - \sigma_5)$$

În sfârșit, în expresia celei de a doua orbitale de grup de simetrie E_g , coeficienții de participare a orbitalelor σ_1 și σ_6 sunt dubli față de cei ai orbitalelor corespunzătoare liganzilor din planul xy , amplitudinea funcției de undă a orbitalei d_{z^2} , fiind de două ori mai mare pe axa z decât în planul xy :

$$LGO_{E_g} = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\sigma_1 + 2\sigma_6 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4 - \sigma_5)$$

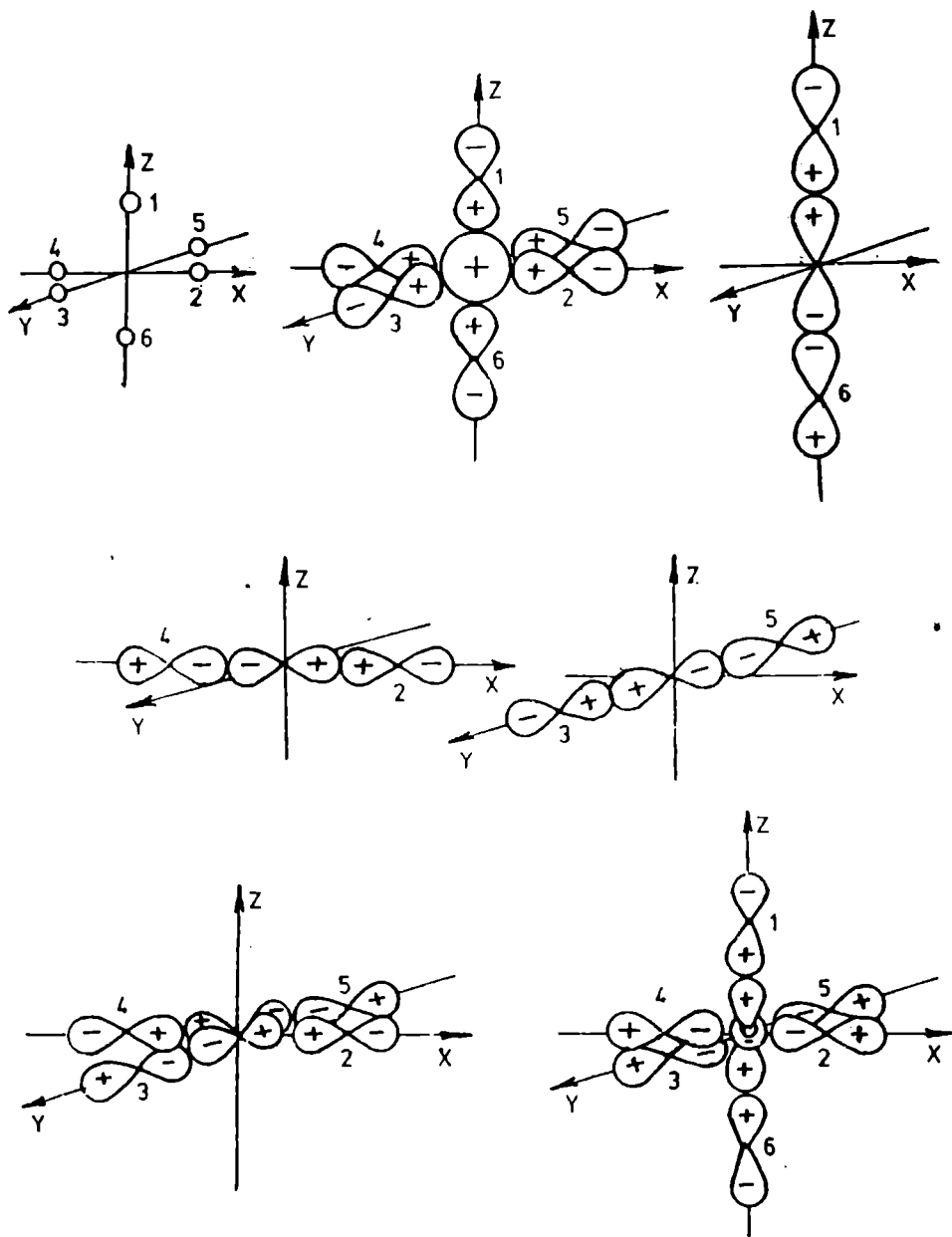


Fig. 18. Formarea OM σ pentru combinațiile complexe octaedrice

Acum se pot scrie expresiile funcțiilor de undă ale orbitalelor moleculare de simetrie A_{1g} , E_g și T_{1u} . De exemplu, expresia orbitalei moleculare A_{1g} este următoarea:

$$\Psi_{A_{1g}} = N[\chi_s + \frac{1}{\sqrt{6}}\lambda(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)]$$

IV. Construirea diagramei de OM σ

Diagrama de orbitale moleculare σ pentru o combinație octaedrică conține 12 orbitale moleculare, șase liante și șase antiliante, de simetrie A_{1g} , T_{1u} și E_g .

În diagramă se menține și grupul de orbitale t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} și d_{yz}) neliante în interacția σ , rămânând cu caracter de orbitale atomice ale ionului metalic central (fig. 19).

Această diagramă are un caracter calitativ, fiind însă în concordanță cu datele experimentale.

Pe baza diagramei de orbitale moleculare σ se pot face aprecieri asupra următoarelor proprietăți ale combinațiilor complexe octaedrice:

a) Poziția relativă din punct de vedere energetic a OM σ

Se cunoaște cu exactitate numai poziția relativă a orbitalelor e_g și e_g^* , și anume că orbitalele e_g sunt cele mai instabile dintre toate OM liante iar orbitalele e_g^* sunt cele mai stabile dintre cele antiliante.

Orbitalele e_g și e_g^* rezultând din nivelele d sunt puțin distanțate față de baricentrul energiilor orbitalelor d nescindate datorită acoperirii mai slabe cu orbitalele de grup ale liganzilor de simetrie E_g .

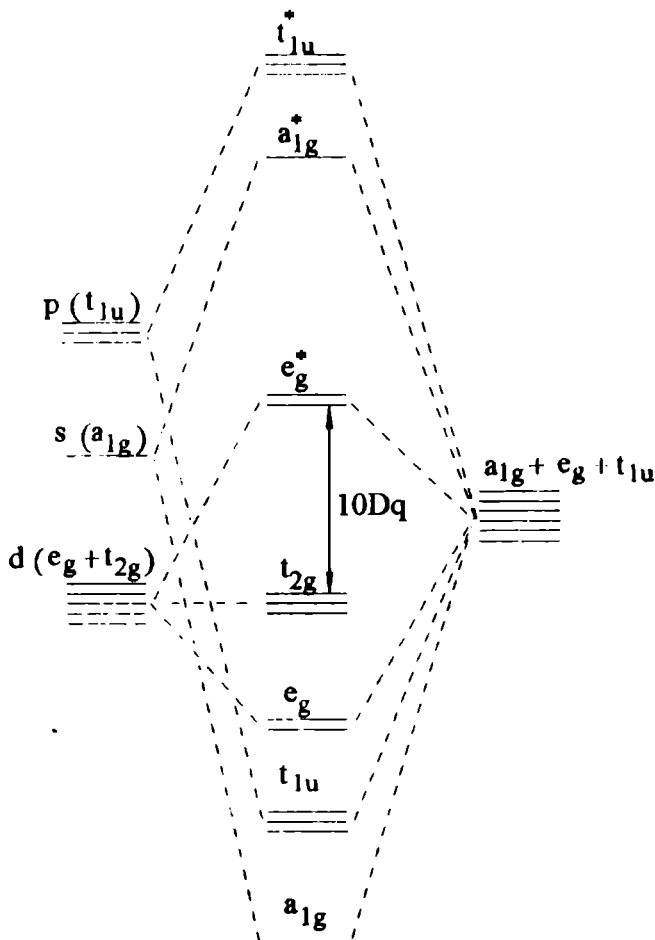


Fig. 19. Diagrama de OM σ pentru o combinație complexă octaedrică

Este sigur că acoperirea orbitalelor ns și np cu orbitalele de grup ale liganzilor este considerabil mai bună decât cea a orbitalelor $(n-1)d$. În consecință, orbitalele moleculare a_{1g} și t_{1u} sunt cele mai scăzute în energie și cele antiliante a_{1g}^* , t_{1u}^* cele mai înalte în energie.

Pozițiile reciproce ale orbitalelor moleculare liante a_{1g} , t_{1u} și antiliante a_{1g}^* și t_{1u}^* pot să difere de la o combinație la alta și sunt neimportante pentru proprietățile combinațiilor complexe.

Orbitalele t_{2g} fiind de nelegătură în interacția σ , nu sunt afectate din punct de vedere energetic (rămân cu aceeași energie ca în ionul metalic liber).

b) Caracterul ionic sau covalent al legăturii

Caracterul legăturii se corelează cu caracterul OM σ , astfel:

- dacă OA ale ionului metalic central și LGO au energii comparabile, atât OM σ liante cât și cele antiliante aparțin în egală măsură ionului metalic și liganzilor; în această situație se realizează o legătură covalentă pură;

- dacă LGO sunt mai stabile decât OA ale ionului metalic central, orbitalele moleculare σ liante vor avea caracter de orbitale moleculare ale liganzilor iar cele antiliante, caracter de orbitale ale ionului metalic; legătura care se realizează în acest caz va avea o componentă importantă de natură ionică.

c) Configurația electronică a combinației complexe

Considerând că ionul metalic are configurația electronică d^n și că fiecare din cei șase liganzi participă cu câte o orbitală ocupată cu doi electroni, urmează că trebuie să fie repartizați în orbitalele moleculare σ un număr de $(12+n)$ electroni.

Cei 12 electroni ai liganzilor ocupă orbitalele moleculare liante a_{1g} , t_{1u} și e_g , iar cei n electroni (maximum 10, câți poate avea ionul unui metal tranzițional) vor fi repartizați în orbitalele neliante t_{2g} și antiliante e_g^* .

Aici se poate explica și afirmația făcută anterior, respectiv că poziția relativă a orbitalelor a_{1g} , t_{1u} și a_{1g}^* , t_{1u}^* este neimportantă pentru proprietățile combinației complexe: orbitalele liante a_{1g} și t_{1u} sunt ocupate cu electroni ai liganzilor iar orbitalele antiliante a_{1g}^* și t_{1u}^* sunt oricum vacante.

Acest mod de repartizare a electronilor d în orbitalele neliante t_{2g} și antiliante e_g^* indică existența unei analogii cu TCC, numai că de această dată, orbitalele e_g^* sunt orbitale moleculare antiliante și nu orbitale

atomice. În același context se relevă și o imagine calitativă asemănătoare a scindării orbitalelor d cu cea prevăzută de TCC.

d) Parametrul de scindare Δ

În diagrama de OM σ , parametrul de scindare Δ_o ($10Dq$) reprezintă separarea energetică dintre orbitalele neliante t_{2g} și antiliante e_g^* . Din nou, apare o analogie cu schema corespunzătoare din TCC, cu deosebirea că orbitalele e_g^* nu sunt orbitale atomice ci orbitale moleculare, iar cauza scindării orbitalelor și deci a apariției parametrului Δ_o este formarea legăturilor covalente și nu interacțiunile de repulsie electrostatică.

e) Proprietățile spectrale și magnetice

Aceste proprietăți se explică pe baza modului de ocupare cu electroni a orbitalelor t_{2g} și e_g^* , precum și a raportului dintre mărimea parametrului de scindare $10Dq$ și a energiei de cuplare a spinilor P .

Cazul Δ_o ($10Dq$) $> P$ reprezintă câmpul puternic, în care configurațiile d^4 - d^7 sunt de tip spin minim și invers, când Δ_o ($10Dq$) $< P$, deci în câmp slab, configurațiile respective sunt tip spin maxim.

De exemplu, pentru combinația complexă $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ cei 18 electroni (6 de la Co^{3+} $3d^6$ și 12 de la șase atomi de azot) sunt repartizați astfel: $a_{1g}^2 t_{1u}^6 e_g^4 t_{2g}^6$; combinația cu configurație spin minim este diamagnetică (câmp puternic).

Dacă $\Delta_o < P$, cum este cazul combinației $[\text{CoF}_6]^{3-}$ cei 18 electroni conduc la configurația: $a_{1g}^2 t_{1u}^6 e_g^4 t_{2g}^4 e_g^{*2}$; combinația tip spin maxim este paramagnetică.

Spectrele combinațiilor complexe din domeniul vizibil sunt atribuite tranzițiilor electronice între orbitalele neliante t_{2g} și orbitalele moleculare antiliante e_g^* .

1.4.2. Orbitale moleculare π (O_h)

Diagrama de orbitale moleculare π pentru combinațiile octaedrice se construiește urmând aceleași secvențe discutate în cazul legăturii σ .

I. Alegerea orbitalelor atomice ale ionului metalic

Pentru formarea legăturilor π , ionul metalic ar putea utiliza atât orbitalele p , cât și cele trei orbitale d_{xy} , d_{xz} și d_{yz} (σ neliante). Deoarece orbitalele p , orientate direct spre liganzi participă la legăturile σ , rămân pentru legăturile π cu cei șase liganzi numai cele trei orbitale d .

II. Clasificarea orbitalelor atomice

Orbitalele d_{xy} , d_{xz} și d_{yz} se notează t_{2g} , fiind bază pentru reprezentarea ireductibilă T_{2g} din grupul O_h .

III. Construirea LGO

Cei șase liganzi/atomii donori dispun în total de $6 \times 3 = 18$ orbitale p (p_x , p_y , p_z) definite în propriile axe de coordonate ale liganzilor. Considerând că fiecare ligand s-a angajat printr-o orbitală p la formarea LGO σ , rămân disponibile pentru interacțiile π numai 12 orbitale p .

Reprezentarea reductibilă a grupului octaedric Γ_π care are la bază ansamblul celor 12 vectori, se descompune în reprezentările ireductibile:

$$\Gamma_\pi = T_{1u} + T_{2u} + T_{1g} + T_{2g}$$

Cu alte cuvinte, din cele 12 orbitale p se obțin patru seturi de orbitale de grup; dintre acestea numai orbitalele T_{2g} au aceeași simetrie cu cea a orbitalelor ionului metalic, iar orbitalele LGO de simetrie T_{1u} , T_{2u} și T_{1g} rămân neliante. De altfel, orbitalele t_{1u} ale ionului metalic sunt angajate în legătura σ iar orbitalele de simetrie T_{2u} și T_{1g} nu au corespondent la ionul metalic.

Prin combinarea lineară a orbitalelor p se construiesc trei $LGO_{T_{2g}}$ (fig.20); acestea se combină cu orbitalele t_{2g} ale ionului metalic central

conducând la șase orbitale moleculare π de simetrie T_{2g} , trei liante și trei antiliante. Expresia funcției de undă a uneia dintre cele trei $LGO_{T_{2g}}$ este:

$$LGO_{T_{2g}}^1 = \frac{1}{2}(\pi_{2y} - \pi_{3x} + \pi_{4y} - \pi_{5x})$$

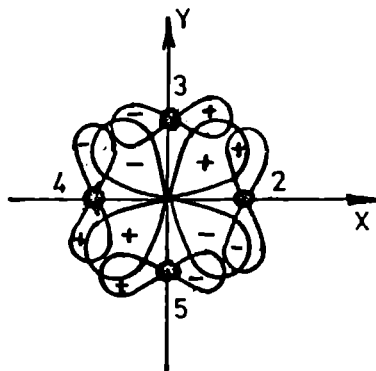


Fig. 20. Formarea OM π prin acoperirea orbitalei d_{xy} cu $LGO_{T_{2g}}$

IV. Construirea diagramei de OM π

Diagrama de OM π pentru combinațiile octaedrice conține șase orbitale moleculare - trei liante și trei antiliante, de simetrie T_{2g} .

Deoarece liganzii pot participa la legăturile π fie cu orbitale ocupate (liganzi π donori), fie cu orbitale vacante (liganzi π acceptori), rezultă că diagrama de OM π are două variante.

În continuare, se va discuta fiecare caz în parte.

Liganzi π donori

În acest caz, liganzii participă cu orbitale de grup de simetrie T_{2g} care sunt ocupate cu electroni și au energie mai mică decât orbitalele t_{2g} ale ionului metalic (*de exemplu* liganzii F^- în $[CoF_6]^{3-}$).

Diagrama nivelelor energetice (fig.21) conține și orbitalele moleculare σ antiliante e_g^* , pentru a se putea face comparație între valoarea parametrului $10Dq$ rezultat prin formarea legăturilor π cu cel corespunzător formării numai a legăturilor σ .

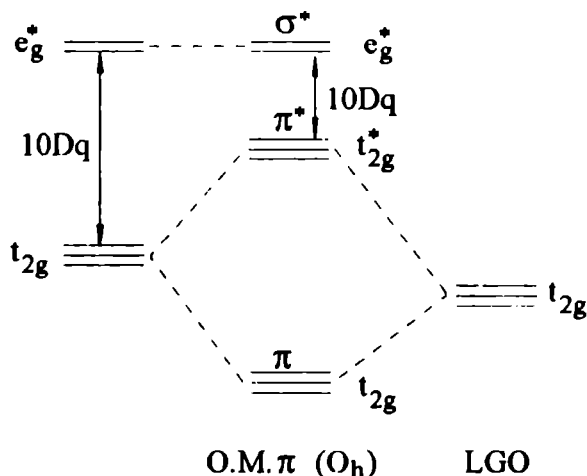


Fig. 21. Diagrama de OM π pentru combinațiile octaedrice cu liganzi π donori

Din examinarea acestei diagrame de OM π rezultă următoarele aprecieri:

- a) - orbitalele moleculare $t_{2g}(\pi)$ au energie apropiată de cea a $LGO_{t_{2g}}$ și în consecință vor fi ocupate cu electronii liganzilor;
- b) - orbitalele antiliante t_{2g}^* vor fi ocupate cu electronii t_{2g} ai ionului metalic;
- c) - parametrul $10Dq$ reprezintă separarea energetică dintre orbitalele moleculare σ antiliante e_g^* și orbitalele moleculare π antiliante t_{2g}^* :

$$10Dq = E(e_g^*) - E(t_{2g}^*)$$

d) - legătura π (M – L) are caracter donor - acceptor, în care liganzul este donor iar metalul este acceptor;

e) - pentru a accepta electroni, ionul metalic trebuie să aibe orbitalele t_{2g} incomplet ocupate; rezultă că prin formarea acestor legături se stabilizează ioni în stări de oxidare superioare caracterizate printr-un număr mic de electroni d ;

f) - formarea legăturilor π cu liganzii π - donori are ca rezultat scăderea parametrului de scindare $10Dq$ față de valoarea corespunzătoare interacției σ ;

g) - liganzii creează în acest fel un câmp slab, iar configurațiile realizate de ioni $d^1 - d^7$ sunt de tip spin maxim.

Prin acest tip de interacții π se explică și stabilizarea stărilor de oxidare superioare ale metalelor tranzitionale în unii compuși simpli, cu număr de coordinație șase, ce conțin anioni care pot funcționa π donori (F^- și O^{2-}).

Liganzi π acceptori

Acest tip de liganzi sunt de exemplu, cei cu atomi donori fosfor (R_3P) sau sulf (R_2S) care realizează legături σ , având însă și orbitalele 3d vacante pe care pot primi densitate electronică de la ionul metalic central. Aceste orbitale au o energie mai mare, astfel încât și orbitalele de grup ale liganzilor vor avea o energie mai mare decât cea a orbitalelor d ale ionului metalic.

Deci, liganzii π acceptori participă cu LGO_{t_2} vacante și cu energie mai mare decât cea a orbitalelor t_{2g} ale ionului metalic.

Diagrama nivelelor energetice (fig.22) permite formularea următoarelor aprecieri:

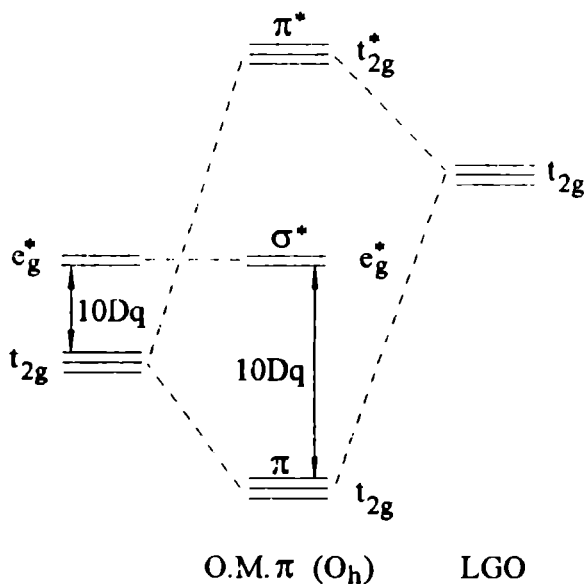


Fig. 22. Diagrama de OM π pentru combinațiile octaedrice cu liganzi π acceptori

a) - orbitalele moleculare $t_{2g}(\pi)$ sunt ocupate cu electronii t_{2g} ai ionului metalic central, iar OM t_{2g}^* sunt vacante;

b) - legătura π are caracter donor - acceptor, dar în acest caz metalul este donor iar ligandul acceptor;

c) - fiind donor, ionul metalic se găsește într-o stare de oxidare în care dispune de un număr suficient de electroni d , foarte probabil o stare de oxidare inferioară;

d) - parametrul de scindare $10Dq$ crește față de cel rezultat prin formarea numai a legăturilor σ și reprezintă diferența dintre energiile orbitalelor σ antiliante e_g^* și a orbitalelor π liante t_{2g} ;

$$10Dq = E(e_g^*) - E(t_{2g})$$

e) - participând la legăturile π cu LGO vacante și de energie înaltă, liganzii crează un câmp puternic; configurațiile realizate de ionii $d^4 - d^7$ sunt de tip spin minim.

Liganzi π - acceptori sunt: NO_2^- , CN^- , CO, fosfinele, tioeterii. Stabilizarea stărilor de oxidare inferioare în metalcarbonili și combinații complexe cu fosfine se explică prin formarea legăturilor π cu acest tip de liganzi.

SUMAR

Comparând rezultatele obținute în TCL cu cele din TCC se pot face următoarele aprecieri:

1 - TCL, bazată pe MOM reprezintă o tratare generală a tuturor combinațiilor complexe, indiferent de natura interacției M - L.

2 - TCL face uz de unele simplificări și ajustări ale unor parametri din MOM pentru a trata cantitativ spectrele și alte proprietăți ale combinațiilor complexe.

3 - TCC este „prea bună pentru a fi adevărată” (Cotton) cu alte cuvinte este ușor de înțeles și de aplicat, dar interpretarea din punct de vedere fizic este simplificată în sensul că un model bazat pe sarcini punctiforme nu reprezintă o combinație complexă;

4 - Pe de altă parte, MOM este „prea adevărată pentru a fi bună” (Cotton); corespunzând mai mult realității, este dificilă în sensul rezolvării problemelor de calcul.

5 - TCC reprezintă cazul limită al TCL, când acoperirea orbitalelor este redusă datorită diferenței mari între energiile orbitalelor ionului metalic și ale liganzilor.

6 - Ambele teorii (TCC și TCL) descriu combinațiile complexe în termenii interacției dintre orbitalele metalului și cele ale liganzilor, și cu cât interacția este mai puternică, cu atât parametrul de scindare $10Dq$ (Δ) este mai mare.

7 - TLV indică hibridizarea d^2sp^3 pentru combinațiile octaedrice, orbitalele respective fiind ocupate de electronii liganzilor; dar și orbitalele moleculare σ a_{1g} , t_{1u} și e_g provin din orbitalele $s, p, d_{x^2-y^2}$ și d_{z^2} și sunt de asemenea ocupate cu electronii liganzilor.

8 - Este recomandabil să se utilizeze fie TLV, fie TCC pentru prevederea calitativă a proprietăților combinațiilor complexe având însă în vedere limitările fiecăreia dintre aceste teorii.

9 - TOM, teoria generală a legăturii chimice (fără simplificări sau ajustări) își va asuma poziția de supremație în interpretarea teoretică a combinațiilor complexe, pe măsură ce vor evolua tehnicile de calcul computerizat.

CAPITOLUL 2

SPECTRELE ELECTRONICE ALE COMBINAȚIILOR COMPLEXE

Marea majoritate a combinațiilor complexe ce conțin ioni ai metalelor tranziționale impresionează prin culoare; această proprietate fizică percepută direct pare cu atât mai senzațională cu cât ionii metalici și liganzii, separat, nu absorb în general radiațiile electromagnetice din domeniul vizibil, deci nu sunt colorați. În consecință, studiul spectrelor de absorbție din domeniul vizibil a permis descifrarea originii absorbției luminii de către combinațiile complexe și mai mult, obținerea informațiilor foarte prețioase de natură chimică asupra acestora (starea de oxidare a ionului metalic, configurația electronică realizată de acesta, stereochimia coordonării, tăria câmpului liganzilor etc).

Spectroscopia optică (sau electronică) cuprinde absorbția sau emisiile de fotoni cu frecvențe (exprimate ca numere de undă) de la 5000 cm^{-1} la 50000 cm^{-1} , respectiv lungimi de undă cuprinse între 2000 nm și 200 nm. Acest domeniu cuprinde regiunile IR apropiat (IR) - vizibil (VIZ) - ultraviolet (UV) ale spectrului. Se folosește, prin convenție, denumirea „lumină” pentru acest domeniu IR - VIZ - UV. Domeniul vizibil se întinde de la regiunea roșu la cea violet, respectiv între aproximativ 12500 - 25000 cm^{-1} (sau 800 - 400 nm); această energie este adecvată pentru excitarea electronilor.

În continuare, se prezintă relația de complementaritate culoare absorbită - culoare observată, precum și lungimea de undă corespunzătoare radiației absorbite.

Culoare absorbită (λ , Å)		Culoare observată
violet	4100	galben
albastru	4700	orange
verde	5200	roșu
galben	5750	albastru - violet
roșu	6500	albastru - verde

Spectrele electronice ale combinațiilor complexe conțin benzi de absorbție cu intensități și forme diferite, care sunt clasificate în funcție de natura lor, în următoarele tipuri:

- benzi proprii liganzilor
- benzi de transfer de sarcină
- benzi atribuite tranzițiilor $d - d$.

În spectrele unor combinații complexe polinucleare ce conțin ioni ai aceluiași metal în stări de oxidare diferite, apar în domeniul vizibil și benzi atribuite tranzițiilor de intervalență.

Benzile proprii liganzilor se observă în general în domeniul ultraviolet (există și câteva exemple de liganzi, cu sisteme π înalt conjugate - cum sunt porfirinele, ftalocianinele, care absorb în vizibil) și se datoresc tranzițiilor electronilor între orbitale neligante și orbitale π antiligante, $n \rightarrow \pi^*$ sau între orbitale π ligante și antiligante, $\pi \rightarrow \pi^*$. Acest tip de benzi se caracterizează prin intensități mari, nefiind supuse regulilor de selecție care operează în cazul tranzițiilor $d - d$.

În urma coordinării, benzile proprii liganzilor pot fi deplasate spre energii mai mari sau mai mici, deplasările fiind corelate de obicei cu afectarea structurii lor electronice prin realizarea interacțiilor noi care se stabilesc cu ionul metalic.

Benzile de transfer de sarcină sunt localizate în domeniul UV apropiat iar uneori sunt deplasate în vizibil, determinând apariția culorii la combinațiile ce nu prezintă tranziții $d - d$. Tranzițiile care sunt sursa apariției acestor benzi au loc între o orbitală localizată pe ionul metalic și o orbitală localizată pe ligand ($M \curvearrowright L$) sau invers ($L \curvearrowright M$).

Tranzițiile de acest tip au fost denumite „de transfer de sarcină” notate T.S. sau C.T. (în limba engleză „charge transfer”) deoarece ionul metalic și ligandul își transferă o anumită densitate electronică.

Este de la sine înțeles că tranzițiile $M \curvearrowright L$ apar când ionul metalic se află într-o stare de oxidare joasă, *de exemplu* Fe(II), Co(II), iar ligandul are orbitale moleculare vacante pe care poate accepta electroni,

iar tranzițiile cu transfer de sarcină de la ligand la ionul metalic, $L \rightarrow M$, când ligandul este mai slab electronegativ iar ionul metalic se află într-o stare de oxidare înaltă, *de exemplu* Cr(IV), Mn(VII), Fe(III).

Deoarece în ambele mecanisme se identifică un proces redox (fără o separare completă de sarcină), aceste benzi de absorbție mai poartă denumirea de *benzi redox*. Când acest proces redox se realizează ușor (când M/L au tendință accentuată de a ceda/primi densitate electronică), benzile de transfer de sarcină apar în domeniul vizibil.

Această corelație directă între poziția benzilor T.S. în spectru cu electronegativitatea ionului metalic și a liganzilor a permis formularea de către C. K. Jørgensen a conceptului de *electronegativitate optică*.

2.1. BENZI ATRIBUITE TRANZIȚIILOR d-d

Teoria câmpului cristalin indică drept *origine* a absorbției luminii în domeniul vizibil, câmpul creat de liganzi care determină scindarea orbitalelor *d* (datorită repulsiilor electronice).

Deoarece numărul nivelelor electronice rezultate prin această scindare este funcție de simetria câmpului perturbator și de configurația electronică a ionului metalic, *numărul* tranzițiilor electronice posibile între aceste nivele va fi corelat cu simetria combinației complexe și cu configurația electronică a acesteia.

Reiese astfel că examinarea diagramei nivelelor energetice a unei specii complexe permite aprecierea numărului tranzițiilor și deci a benzilor de absorbție în domeniul lungimilor de undă mari. Aceste tranziții se numesc *d-d* pentru că au loc între nivele rezultate prin scindarea orbitalelor *d* ale ionului metalic.

O caracteristică notabilă a benzilor de absorbție datorate tranzițiilor *d-d* este *lărgimea* lor. Aceasta se datorește pe de o parte, faptului că tranziția electronică este însoțită de tranziții vibraționale cu energii apropiate și pe de altă parte, cuplării spin-orbită.

Energia radiațiilor din domeniul vizibil ($12500 - 25000 \text{ cm}^{-1}$) corespunde în general valorilor ce le poate avea parametrul de scindare $10 Dq$, explicându-se astfel apariția culorii combinațiilor complexe ale metalelor tranziționale.

De exemplu, pentru configurația d^1 în simetria octaedrică (cazul $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$), TCC prevede apariția unei singure benzi de absorbție datorate tranziției unicului electron din t_{2g} în e_g sau respectiv de la termenul fundamental ${}^2T_{2g}$ la termenul excitat 2E_g (fig. 7).

Reamintim că acești doi termeni rezultă prin scindarea termenului fundamental 2D al ionului liber cu configurația d^1 .

Într-un câmp octaedric, termenii ionului liber se scindează după același model ca și orbitalele cu același simbol, deoarece funcțiile de undă ale termenilor S, P, D, F etc sunt similare cu cele ale orbitalelor s , p , d , f dar deoarece termenii derivă din nivelul d , pentru care numărul cuantic orbital l este par (2), funcțiile de undă ale tuturor termenilor sunt „gerade”, deci au indici g .

În tabelul 3 au fost prezentați termenii rezultați prin scindarea în câmp octaedric a termenilor corespunzători configurațiilor d^n .

Prin intermediul formalismului „hole” (gol) scindarea termenului configurației d^{10-n} este inversă față de cea a termenului configurației d^n .

Astfel, termenul fundamental 2D al ionului cu configurație d^9 (Cu^{2+}) se scindează în aceiași termeni ca și 2D al configurației d^1 , dar termenul fundamental este 2E_g și cel excitat ${}^2T_{2g}$ (fig. 23a).

Singurul „gol” care tinde să „plutească” din configurația $t_{2g}^6 e_g^3$ este echivalent cu un electron în configurația inversată $e_g^1 t_{2g}^6$.

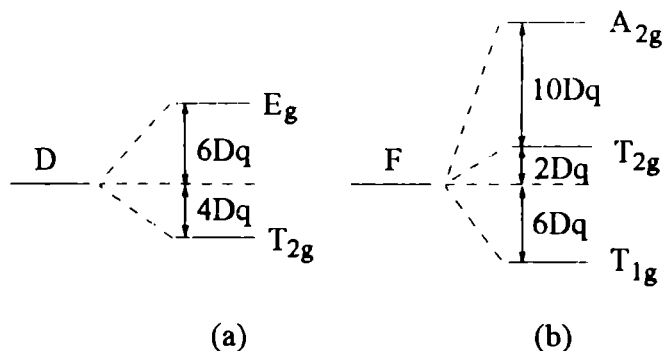


Fig. 23. Scindarea termenilor D (a) și F (b)

Deci, pentru combinațiile octaedrice ale ionilor cu configurația d^p se prevede apariția în spectrul electronic a unei benzi de absorbție datorate tranziției:

$${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$$

Termenul fundamental al ionului liber cu configurația d^2 (V^{3+}) este 3F , iar primul termen excitat este 3P .

Termenul 3F se scindează în trei termeni: ${}^3T_{1g}(F)$, ${}^3T_{2g}$ și ${}^3A_{2g}$ iar termenul 3P nu se scindează dar devine ${}^3T_{1g}(P)$. Parametrul $10Dq$ este diferența dintre energiile termenilor ${}^3T_{2g}$ și ${}^3A_{2g}$ (fig. 23b).

În consecință, pentru combinațiile octaedrice ale ionilor d^2 se așteaptă apariția în spectrul electronic a trei benzi de absorbție corespunzătoare tranzițiilor de la termenul fundamental ${}^3T_{1g}(F)$ la termenii excitați: ${}^3T_{2g}$, ${}^3A_{2g}$ și ${}^3T_{1g}(P)$.

$${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$$

$${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$$

$${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$$

Configurația d^8 (Ni^{2+}) poate fi tratată ca inversa configurației d^2 , respectiv cu termenul fundamental ${}^3A_{2g}$ separat cu o energie egală cu $10Dq$ de următorul termen ${}^3T_{2g}$ care la rândul său, este situat cu $8Dq$ sub nivelul ${}^3T_{1g}(F)$.

În mod similar, se poate proceda pentru celelalte configurații electronice cu termeni fundamentali D și F. În tabelul 7 se prezintă tipul de scindare (a - similar cu d^1 și b - similar cu d^2) pentru termenii configurațiilor d^n în câmp octaedric slab (se reamintește că termenii S și P nu se scindează, dar devin în simetria octaedrică termeni A_{1g} și respectiv T_{1g}).

Tabelul 7. Scindarea termenilor configurațiilor d^n în câmp octaedric slab

Configurația ionului liber	Starea fundamentală a ionului liber	Configurația ionului complexat	Diagrama nivelelor energetice (fig. 23)
d^1	2D	t_{2g}^1	a
d^2	3F	t_{2g}^2	b
d^3	4F	t_{2g}^3	invers b
d^4	5D	$t_{2g}^3 e_g^1$	invers a
d^5	6S	$t_{2g}^3 e_g^2$	nu se scindează
d^6	5D	$t_{2g}^4 e_g^2$	a
d^7	4F	$t_{2g}^5 e_g^2$	b
d^8	3F	$t_{2g}^6 e_g^2$	invers b
d^9	2D	$t_{2g}^6 e_g^3$	invers a
d^{10}	1S	$t_{2g}^6 e_g^4$	nu se scindează

Deși procedeul descris mai sus de deducere a termenilor rezultați prin scindarea în câmp O_h a configurațiilor d^n nu reprezintă o cale anevoioasă, având în vedere corelațiile ce se pot realiza între configurațiile d^n și d^{10-n} , literatura menționează și o altă modalitate simplă, de deducere a termenilor fundamentali și excitați cu aceeași multiplicitate de spin în câmp O_h și T_d .

Considerăm că atât pentru nivelul anilor II - III de studii, cât și pentru rezolvarea rapidă a atribuirii benzilor de absorbție, procedeul prezentat în continuare este foarte util.

2.1.1. Stabilirea numărului de tranziții $d-d$ pentru configurațiile d^n în câmp O_h și T_d

Numărul de tranziții $d-d$ poate fi evaluat pe o cale extrem de simplă și clară ce constă în stabilirea naturii termenilor fundamentali și excitați cu aceeași multiplicitate de spin pentru o anumită configurație d^n .

Pentru deducerea acestor termeni în simetria O_h și T_d se evaluează numărul de posibilități de repartizare a electronilor în orbitalele $t_{2(g)}$ și $e_{(g)}$ cu menținerea constantă a valorii numărului cuantic total de spin S . Metoda corelează practic aceste posibilități cu degenerarea orbitală și deci cu simbolul termenului kL (unde $k = 2S+1$). Ceea ce nu se poate stabili pe baza acestui model sunt indicii 1 și 2 pentru termenii $A(B)$ și T , aceștia precizând comportarea termenilor $A_{1(g)}/A_{2(g)}$, $B_{1(g)}/B_{2(g)}$ și $T_{1(g)}/T_{2(g)}$ în operațiile de simetrie proprii grupurilor O_h și T_d .

Se reamintește că termenii A sau B indică un singur mod de ocupare cu electroni a orbitalelor $t_{2(g)}$ și $e_{(g)}$, fără modificarea numărului de electroni impari, deci o singură funcție de undă care descrie sistemul; termenul $A(B)$ este nedegenerat orbital.

Termenii $E_{(g)}$ indică o dublă degenerare orbitală, respectiv două funcții de undă echivalente care descriu starea sistemului; în algoritmul prezentat, termenului $E_{(g)}$ i se asociază două moduri de ocupare cu electroni a orbitalilor degenerați, menținând constantă valoarea numărului cuantic total de spin S .

Termenii T ($T_{1(g)}$ și $T_{2(g)}$) indică trei moduri de ocupare cu electroni a orbitalelor degenerate (deci o triplă degenerare orbitală) sistemul fiind caracterizat prin trei funcții de undă echivalente.

Configurații d^n în câmp octaedric

Termeni fundamentali

Configurația d^1 devine t_{2g}^1 ; există trei moduri de a ocupa cu un electron aceste trei orbitale degenerate, respectiv: $d_{xy}^1 d_{xz}^0 d_{yz}^0$, $d_{xy}^0 d_{xz}^1 d_{yz}^0$ și $d_{xy}^0 d_{xz}^0 d_{yz}^1$. Termenul fundamental are simbol T , multiplicitatea de spin $2S+1 = 2$ și indicele „2” deci este dubletul $^2T_{2g}$.

Configurația d^2 , devine t_{2g}^2 ; există trei moduri de a ocupa cu cei doi electroni orbitalele t_{2g} , menținând valoarea $S = 1$, anume: $d_{xy}^1 d_{xz}^1 d_{yz}^0$, $d_{xy}^0 d_{xz}^1 d_{yz}^1$ și $d_{xy}^1 d_{xz}^0 d_{yz}^1$. Termenul fundamental are simbol T, multiplicitatea de spin $2S+1 = 3$, indicele „1”, deci este tripletul $^3T_{1g}$.

Configurația d^3 devine t_{2g}^3 ; există un singur mod de a plasa cei trei electroni - câte unul în fiecare din orbitalele t_{2g} : $d_{xy}^1 d_{xz}^1 d_{yz}^1$; prin urmare termenul are simbol A, multiplicitatea de spin $2S+1 = 4$, indicele este „2”, deci este cvadrupletul $^4A_{2g}$.

Configurația d^4 spin maxim, $t_{2g}^3 e_g^1$, prezintă o degenerare orbitală dublă, deoarece electronul din e_g poate fi repartizat în două moduri: $(d_{x^2-y^2})^1 (d_{z^2})^0$ și $(d_{x^2-y^2})^0 (d_{z^2})^1$. Multiplicitatea de spin este $2S+1 = 5$, deci termenul este un cvintet, 5E_g .

Configurația d^4 spin minim, t_{2g}^4 , este triplu degenerată orbital, perechea de electroni putând ocupa oricare din cele trei orbitale t_{2g} , realizându-se configurațiile: $d_{xy}^2 d_{xz}^1 d_{yz}^1$, $d_{xy}^1 d_{xz}^2 d_{yz}^1$ și $d_{xy}^1 d_{xz}^1 d_{yz}^2$; în consecință, termenul fundamental are simbol T. Multiplicitatea de spin fiind $2S+1 = 3$, termenul este tripletul $^3T_{1g}$.

Pentru *configurația d^5 spin maxim*, $t_{2g}^3 e_g^2$, termenul fundamental este nedegenerat orbital (A) deoarece nu mai există un alt mod de a ocupa orbitalii t_{2g} și e_g cu păstarea a cinci electroni impari. Multiplicitatea de spin fiind $2S+1 = 6$, termenul fundamental este sextetul $^6A_{1g}$.

A_{1g} este o reprezentare ireductibilă total simetrică în grupul O_h , așa cum este de fapt și repartizarea celor cinci electroni în cei cinci orbitali t_{2g} și e_g .

Configurația d^6 spin minim, t_{2g}^5 , prezintă o triplă degenerare orbitală deoarece cei cinci electroni pot ocupa în trei moduri echivalente orbitalele t_{2g} : $d_{xy}^2 d_{xz}^2 d_{yz}^1$, $d_{xy}^1 d_{xz}^2 d_{yz}^2$ și $d_{xy}^2 d_{xz}^1 d_{yz}^2$. Termenul

fundamental are simbol T, multiplicitate de spin $2S+1 = 2$, indicele „2”, deci este termen dublet ${}^2T_{2g}$.

Configurația d^6 spin maxim, $t_{2g}^4 e_g^2$, este triplu degenerată orbital având în vedere cele trei moduri echivalente de ocupare a orbitalelor t_{2g} cu patru electroni. Multiplicitatea de spin fiind $2S+1 = 5$, termenul fundamental este ${}^5T_{2g}$.

Configurația d^6 spin minim, t_{2g}^6 , este nedegenerată orbital (termen A). Multiplicitatea de spin fiind $2S+1 = 1$, termenul fundamental este ${}^1A_{1g}$.

Pentru *configurația d^7 spin maxim*, $t_{2g}^5 e_g^2$, există trei moduri de ocupare cu cei cinci electroni a orbitalelor t_{2g} , ca și la configurația d^6 spin minim. Multiplicitatea de spin fiind $2S+1 = 4$, termenul fundamental este ${}^4T_{1g}$.

Configurația d^7 spin minim, $t_{2g}^6 e_g^1$, prezintă o dublă degenerare orbitală datorită existenței a două moduri echivalente de ocupare cu un electron a orbitalelor e_g ; multiplicitatea de spin fiind $2S+1 = 2$, termenul fundamental este 2E_g .

Configurația d^8 , $t_{2g}^6 e_g^2$, este nedegenerată orbital, neexistând alt mod de a ocupa orbitalele t_{2g} și e_g cu șase și respectiv doi electroni cu același spin ($S = 1$); termenul fundamental este prin urmare tripletul ${}^3A_{2g}$.

Pentru *configurația d^9* , $t_{2g}^6 e_g^3$, termenul fundamental este 2E_g . Dubla degenerare orbitală (termen cu simbol E) apare datorită celor două moduri de a ocupa cu trei electroni orbitalele e_g , respectiv $(d_{x^2-y^2})^2 (d_{z^2})^1$ și $(d_{x^2-y^2})^1 (d_{z^2})^2$.

Configurația d^{10} , $t_{2g}^6 e_g^4$, nu este degenerată orbital, deci termenul fundamental este ${}^1A_{1g}$.

În tabelul 8 se prezintă termenii fundamentali ai configurațiilor $d^1 - d^{10}$ în câmp octaedric slab și puternic.

Tabelul 8. Termeni fundamentali ai configurațiilor d^n în câmp octaedric slab și puternic

Config.	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}
Câmp slab	—	—	—	—	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓
	—	—	—	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓
	—	—	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓
	—	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
	${}^2T_{2g}$	${}^3T_{1g}$	${}^4A_{2g}$	5E_g	${}^6A_{1g}$	${}^5T_{2g}$	${}^4T_{1g}$	${}^3A_{2g}$	2E_g	${}^1A_{1g}$
Câmp puternic				—	—	—	—			
				—	—	—	↑			
				↑	↑	↑↓	↑↓			
				↑	↑↓	↑↓	↑↓			
				↑↓	↑↓	↑↓	↑↓			
				${}^3T_{1g}$	${}^2T_{2g}$	${}^1A_{1g}$	2E_g			

Urmărind succesiunea termenilor fundamentali ai configurațiilor d^n în *câmp slab* se constată că simbolul și indicele termenului fundamental al configurației d^n este același cu cel al configurației d^{n+5} . Cei cinci electroni în plus, repartizați câte unul în orbitalele t_{2g} și e_g nu influențează degenerarea orbitală și deci natura termenului.

Apar aceiași termeni fundamentali la configurațiile d^1 și d^6 spin maxim (T_{2g}), d^2 și d^7 spin maxim (T_{1g}), d^3 și d^8 (A_{2g}), d^4 și d^9 (E_g) și respectiv d^5 spin maxim și d^{10} (A_{1g}); bineînțeles că multiplicitatea de spin nu este aceeași, datorită numărului diferit de electroni impari ai configurațiilor „pereche”.

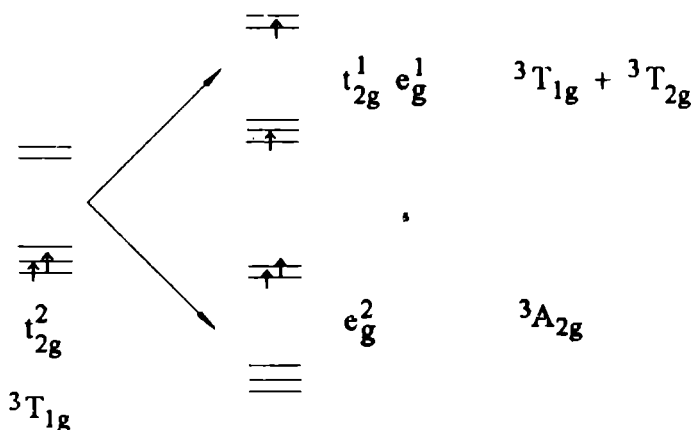
Termeni excitați cu aceeași multiplicitate de spin cu cea a termenului fundamental

Termenii excitați se deduc după același algoritm ca în cazul termenilor fundamentali.

Configurația d^1 are o singură stare excitată, cu configurația $t_{2g}^0 e_g^1$ care prezintă dublă degenerare orbitală; în consecință, termenul excitat este dubletul 2E_g .

Spectrele electronice ale combinațiilor octaedrice care conțin ioni cu configurația d^1 trebuie să conțină o singură bandă de absorbție datorată tranziției : ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$.

Configurația d^2 are două stări excitate, cu aceeași multiplicitate de spin ce corespund configurațiilor $t_{2g}^1 e_g^1$ și respectiv $t_{2g}^0 e_g^2$.



Prima stare excitată prezintă o degenerare orbitală de șase ori (pentru fiecare din cele trei posibilități de amplasare a electronului în orbitalii t_{2g} existând câte două moduri de ocupare a orbitalelor e_g cu un electron). Cele șase microstări sunt rezolvate datorită repulsiilor interelectronice în doi termeni triplu degenerați orbital, tripleții ${}^3T_{1g}$ și ${}^3T_{2g}$.

A doua stare excitată corespunde promovării simultane a celor doi electroni în orbitalele e_g ; existând un singur mod de a ocupa cu cei doi electroni orbitalele e_g menținând $S = 1$, termenul excitat este ${}^3A_{2g}$.

Deci, pentru o combinație complexă octaedrică a unui ion cu configurație d^2 , spectrul electronic trebuie să conțină trei benzi de absorbție datorate tranzițiilor de la termenul fundamental ${}^3T_{1g}$ la cei trei termeni excitați:

$${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}$$

$${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$$

$${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$$

Succesiunea energetică a tuturor termenilor fiind:

$${}^3T_{1g} < {}^3T_{1g}, {}^3T_{2g} < {}^3A_{2g}$$

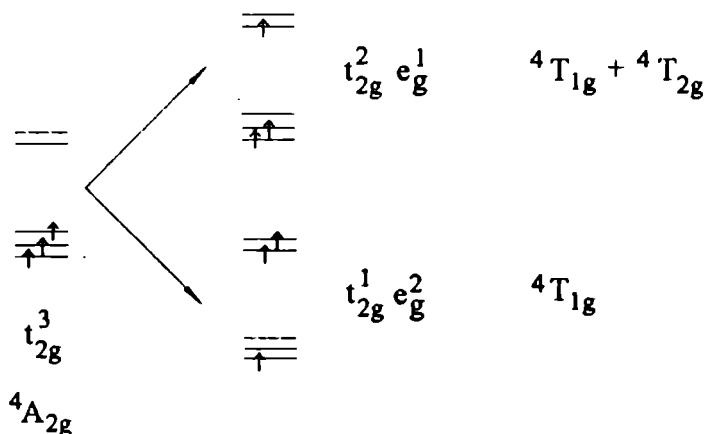
rezultă că tranziția la termenul ${}^3A_{2g}$ necesită energia cea mai mare, fiind o tranziție de doi electroni; banda de absorbție corespunzătoare acestei tranziții trebuie să fie cea mai apropiată de domeniul UV.

Observație. Atât cei trei termeni excitați, cât și termenul fundamental, deduși atât de simplu pe această cale sunt exact cei obținuți anterior pe baza scindării termenului fundamental 3F și a transformării termenului excitat 3P în ${}^3T_{1g}$:

$${}^3F \rightarrow {}^3T_{1g} + {}^3T_{2g} + {}^3A_{2g}$$

$${}^3P \rightarrow {}^3T_{1g}$$

Configurația d^3 are de asemenea două stări excitate cu aceeași multiplicitate de spin: $t_{2g}^2 e_g^1$ și $t_{2g}^1 e_g^2$, realizate prin promovarea unui sau a doi electroni din orbitalele t_{2g} în e_g :



Din nou configurația $t_{2g}^2 e_g^1$ generează șase microstări rezolvate în doi termeni cvadruplet ${}^4T_{1g}$ și ${}^4T_{2g}$ iar cea de-a doua stare excitată este caracterizată prin termenul ${}^4T_{1g}$.

Deci pentru o combinație octaedrică a unui ion d^3 , teoria prevede trei benzi de absorbție datorate tranzițiilor:

$${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$$

$${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$$

$${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$$

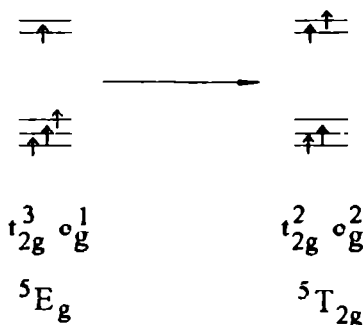
Tranziția la cel de al doilea termen, ${}^4T_{1g}$, fiind o tranziție de doi electroni, trebuie să apară la energia cea mai mare.

Observație. Pentru această configurație se regăsesc de asemenea, termenii rezultați din termenul fundamental 4F și termenul 4P al ionului liber.

$${}^4F \rightarrow {}^4A_{2g} + {}^4T_{1g} + {}^4T_{2g}$$

$${}^4P \rightarrow {}^4T_{1g}$$

Configurația d^4 spin maxim are o singură stare excitată cu același număr de electroni impari $t_{2g}^2 e_g^2$, caracterizată prin termenul cvintet ${}^5T_{2g}$.



Spectrele electronice ale combinațiilor octaedrice ce conțin ioni cu configurația d^4 spin maxim trebuie să conțină o singură bandă de absorbție, atribuită tranziției:

$${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$$

Observație. Acești doi termeni rezultă prin scindarea termenului 5D al ionului liber:

$${}^5D \rightarrow {}^5E_g + {}^5T_{2g}$$

Configurația d^5 spin maxim nu are nici o stare excitată cu același număr (cinci) de electroni impari; toate stările excitate au un număr de maximum trei electroni impari (termeni cvadrupeți).

Pentru combinațiile octaedrice ale ionilor metalici cu configurația d^5 spin maxim nu se prevede nici o tranziție permisă de spin.

Configurația d^6 spin maxim are o singură stare excitată cu aceeași multiplicitate de spin, corespunzătoare configurației $t_{2g}^3 e_g^3$ dublu degenerată orbital; termenul corespunzător este 5E_g .

Spectrele electronice trebuie să conțină o singură bandă de absorbție datorată tranziției:

$${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$$

Se observă că natura termenului excitat este (ca și în cazul termenului fundamental) aceeași ca în cazul configurației d^1 .

Prin urmare, relația între termenii fundamentali ai configurațiilor d^n și d^{n+5} se menține și în cazul termenilor excitați.

Configurația d^7 spin maxim are trei termeni excitați cu același simbol ca și cei ai configurației d^2 , ceea ce determină apariția a trei tranziții electronice $d-d$; la fel, *configurația d^8* se aseamănă cu d^3 , *configurația d^9* cu d^4 spin maxim. Pentru *configurația d^{10}* nu sunt posibile tranziții $d-d$.

Tranzițiile permise $d-d$ se notează cu ν_1 , ν_2 și ν_3 în ordinea crescătoare a energiei.

În tabelul 9 se prezintă termenii fundamentali și excitați ai configurațiilor $d^1 - d^{10}$ în câmp octaedric slab.

Din examinarea succesiunii termenilor fundamentali și excitați pentru aceste configurații electronice d^n realizate de ionii metalici în combinațiile octaedrice, rezultă relația de echivalență între termenii fundamentali și excitați ai configurațiilor d^n și d^{n+5} ($n = 1 \div 5$) în câmp octaedric slab (configurații $d^4 - d^7$ tip spin maxim).

Tabelul 9. Termeni fundamentali și excitați ai configurațiilor d^n în câmp O_h slab

Configurația electronică	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}
a II-a stare excitată	-	$^3A_{2g}$	$^4T_{1g}$	-	-	-	$^4A_{2g}$	$^3T_{1g}$	-	-
I-a stare excitată	2E_g	$^3T_{2g}$ $^3T_{1g}$	$^4T_{2g}$ $^4T_{1g}$	$^5T_{2g}$	-	5E_g	$^4T_{2g}$ $^4T_{1g}$	$^3T_{2g}$ $^3T_{1g}$	$^2T_{2g}$	-
Termen fundamental	$^2T_{2g}$	$^3T_{1g}$	$^4A_{2g}$	5E_g	$^6A_{1g}$	$^5T_{2g}$	$^4T_{1g}$	$^3A_{2g}$	2E_g	$^1A_{1g}$

În figura 24 se prezintă spectrele electronice ale ionilor hexaaco, $[M(H_2O)_6]^{n+}$ în domeniul $5000 - 35000 \text{ cm}^{-1}$ în care sunt precizați termenii excitați la care au loc tranzițiile $d - d$ permise de spin pentru ionii metalici cu configurațiile $d^1 - d^9$ (bineînțeles, configurațiile $d^4 - d^7$ sunt în starea de spin maxim, apa fiind un ligand de câmp slab).

Din examinarea diagramelor spectrelor electronice ale speciilor $[M(H_2O)_6]^{n+}$ reies unele aspecte, care de altfel sunt valabile pentru spectrele celor mai multe combinații octaedrice, și anume:

1) - benzile de absorbție prezintă o asimetrie evidentă sau chiar o scindare rezolvată.

Aceasta înseamnă că, deși s-a prevăzut o singură tranziție electronică corespunzătoare unei benzi de absorbție, în realitate au loc mai multe tranziții cu energii apropiate.

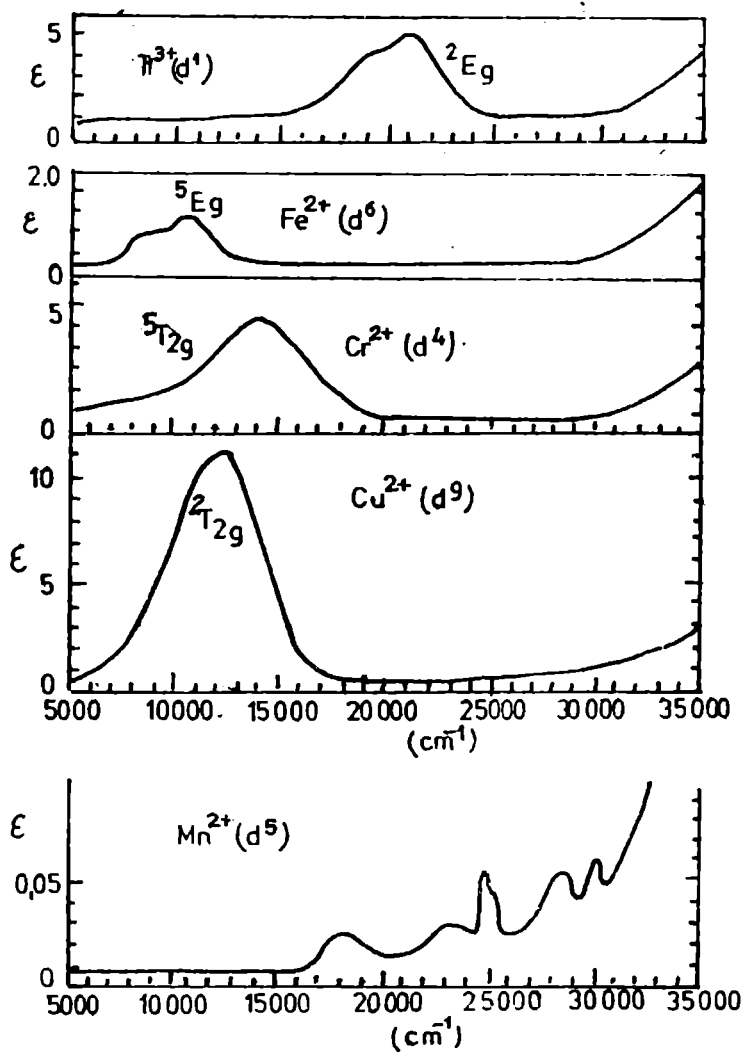


Fig. 24. Spectrele electronice ale ionilor $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ în domeniul 5000 - 35000 cm^{-1}

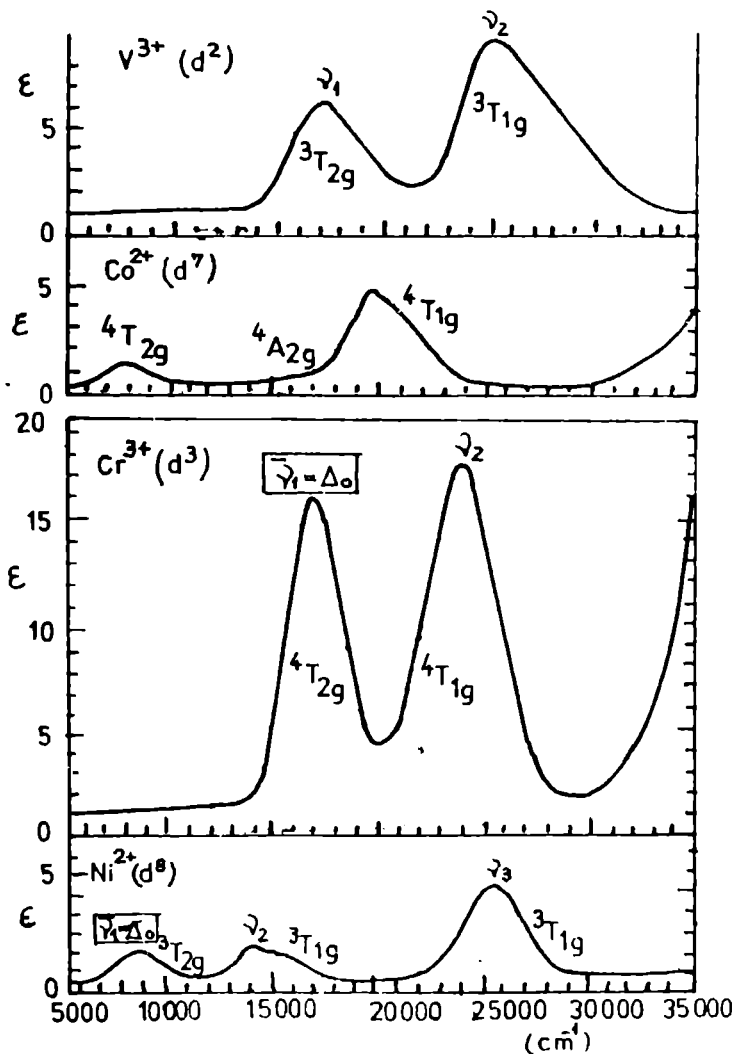


Fig. 24. Spectrele electronice ale ionilor $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$ în domeniul 5000 - 35000 cm^{-1} (continuare)

Sursele de apariție a acestei particularități sunt: cuplarea spin-orbită și distorsiunile de la simetria perfect octaedrică (efectul Jahn-Teller, cap. 4.2.).

2) - o altă neconcordanță cu prevederile teoretice este aceea că pentru configurațiile d^2 și d^3 se observă numai două benzi de absorbție și nu trei, cum se prevede teoretic.

Cea de-a treia bandă (ν_3) apare la energii mari, în domeniul ultraviolet, (aproximativ 35000 cm^{-1}) unde se suprapune cu benzile datorate tranzițiilor de transfer de sarcină sau cu benzile proprii liganzilor care prezintă absorbție în UV.

Cu această ocazie, menționăm că pentru combinațiile octaedrice, parametrul Δ_0 (10 Dq) se evaluează din pozițiile maximelor benzilor de absorbție, astfel:

- pentru configurațiile d^1 , d^4 spin maxim, d^6 spin maxim și d^9 , se observă o singură bandă de absorbție a cărei energie este egală cu Δ_0 ;
- pentru configurațiile d^3 și d^8 , energia tranziției ν_1 este egală cu Δ_0 ;
- pentru configurațiile d^2 și d^7 separarea energetică dintre prima și a treia bandă ($\nu_3 - \nu_1$) reprezintă Δ_0 . Așa cum s-a menționat mai sus, pentru configurația d^2 , banda ν_3 nu poate fi localizată, în această situație utilizându-se pentru evaluarea parametrului de scindare Δ_0 (10 Dq) o relație algebrică în care apar energiile tranzițiilor ν_1 și ν_2 și parametrul Racach, B.

Pentru configurațiile d^2 , d^3 , d^7 spin maxim și d^8 au fost stabilite de E. König formule algebrice de corelare a energiilor tranzițiilor ν_1 , ν_2 și ν_3 cu parametrii 10Dq și B pe baza cărora aceștia se pot calcula simplu din datele experimentale.

Formulele de calcul propuse de E. König sunt prezentate în ANEXA I.

Configurații d^n în câmp tetraedric

Termeni fundamentali

Configurația d^1 devine $e^1 t_2^0$, este dublu degenerată orbital, multiplicitatea de spin $2S+1 = 2$, deci termenul este 2E .

Configurația d^2 devine $e^2 t_2^0$, care este nedegenerată orbital, cu $2S+1 = 3$, deci termenul este 3A_2 .

Configurația d^3 devine $e^2 t_2^1$, prezintă o triplă degenerare datorită electronului din orbitalele t_2 , $2S+1 = 4$, deci termenul este 4T_1 .

Configurația d^4 devine $e^2 t_2^2$, este triplu degenerată, are $2S+1 = 5$, deci termenul este 5T_2 .

Configurația d^5 devine $e^2 t_2^3$, nedegenerată orbital, cu $2S+1 = 6$, fiind caracterizată de termenul fundamental 6A_1 .

Începând cu configurația d^6 , succesiunea termenilor fundamentali este o repetare a succesiunii termenilor configurațiilor $d^1 - d^5$.

În tabelul 10 se prezintă termenii fundamentali ai configurațiilor d^n în câmp tetraedric comparativ cu cei în câmp octaedric slab.

Tabelul 10. Termeni fundamentali ai configurațiilor d^n în câmp tetraedric și octaedric slab

Configurația electronică	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}
Termen fundam. câmp T_d	2E	3A_2	4T_1	5T_2	6A_1	5E	4A_2	3T_1	2T_2	1A_1
Termen fundam. câmp O_h	${}^2T_{2g}$	${}^3T_{1g}$	${}^4A_{2g}$	5E_g	${}^6A_{1g}$	${}^5T_{2g}$	${}^4T_{1g}$	${}^3A_{2g}$	2E_g	${}^1A_{1g}$

Analizând succesiunea termenilor fundamentali în câmp T_d pe de o parte și termenii fundamentali în câmp T_d și O_h slab pe de altă parte, rezultă următoarele concluzii:

- în câmp de simetrie T_d se constată aceeași repetare a succesiunii termenilor pentru configurațiile $d^6 - d^{10}$ ca și în secvența $d^1 - d^5$ ($d^n \equiv d^{n+5}$);

- termenul fundamental pentru o configurație d^n în câmp T_d este același cu termenul fundamental al configurației d^{10-n} în câmp O_h slab ($d^n(T_d) \equiv d^{10-n}(O_h)$); explicația constă în scindarea inversă a orbitalelor d

în cele două simetrii și faptul că un gol electronic poate fi repartizat în tot atâtea moduri ca și un electron.

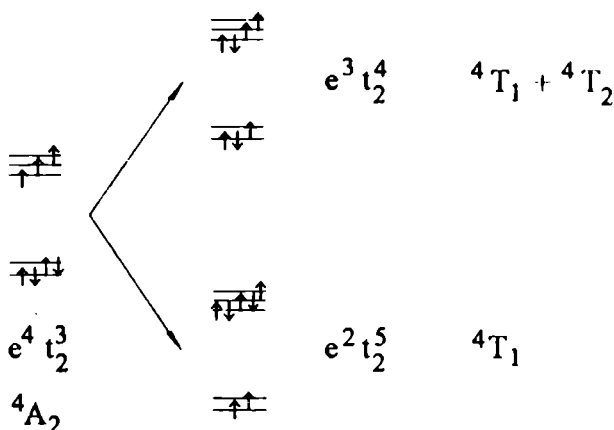
Termeni excitați

Acceași regulă referitoare la raportul dintre termenii fundamentali în cele două simetrii, tetraedrică și octaedrică se regăsește și la termenii excitați ai configurațiilor d^n în câmp T_d .

De asemenea se regăsește și repetarea succesiunii termenilor excitați pentru simetria T_d .

De exemplu: Configurația d^2 (T_d) are, ca și configurația d^8 (O_h) termenul fundamental 3A_2 și termenii excitați 3T_1 , 3T_2 și 3T_1 rezultați din stările excitate $e^1t_2^1$ (primii doi) și $e^0t_2^2$ (ultimul termen).

De asemenea, configurația d^7 (T_d) are, ca și configurația d^2 (T_d), termenul fundamental A_2 și trei termeni excitați corespunzători primei stări excitate $e^3t_2^4$ (4T_1 și 4T_2) și celei de a doua $e^2t_2^5$ (3T_1).



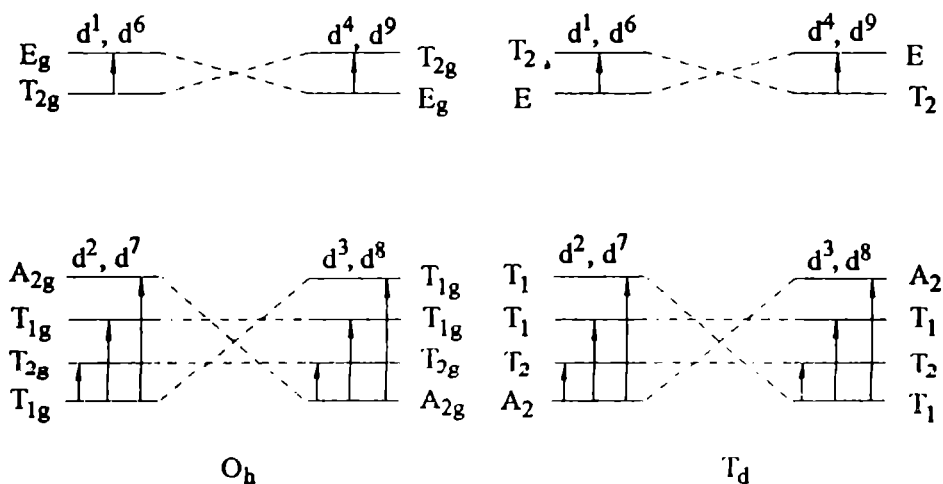
Configurația d^5 nu are nici un termen excitat cu aceeași multiplicitate de spin (sextet), ca și în cazul simetriei octaedrice.

În tabelul 11 se prezintă termenii fundamentali și excitați ai configurațiilor electronice d^n în câmp tetraedric.

Tabelul 11. Termeni fundamentali și excitați ai configurațiilor d^n (T_d)

Configurația electronică	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}
a II-a stare excitată	-	3T_1	4A_2	-	-	-	4T_1	3A_2	-	-
I-a stare excitată	2T_2	3T_2 3T_1	4T_2 4T_1	5E	-	5T_2	4T_2 4T_1	3T_2 3T_1	2E	-
Termen fundamental	2E	3A_2	4T_1	5T_2	6A_1	5E	4A_2	3T_1	2T_2	1A_1

Toate aceste informații asupra termenilor fundamentali și excitați ai combinațiilor complexe octaedrice (câmp slab) și tetraedrice pot fi convenabil sumarizate în următoarele diagrame.



Se poate observa că pentru combinațiile octaedrice (câmp slab) și tetraedrice ale ionilor metalelor tranziționale cu configurațiile d^1 , d^4 , d^6 și d^9 spectrele electronice trebuie să conțină o singură bandă de absorbție datorată tranziției $d-d$ între termenii $T_{2(g)}$ și $E_{(g)}$.

Combinățiile octaedrice cu liganzi de câmp slab și cele tetraedrice ale ionilor cu configurațiile d^2 , d^3 , d^7 și d^8 trebuie să prezinte în spectrele electronice trei benzi de absorbție datorate tranzițiilor $d - d$.

Aceste prevederi teoretice asupra numărului benzilor de absorbție așteptate să apară în spectrele electronice vor apărea mai mult sau mai puțin modificate sau amendate în spectrele înregistrate pentru combinațiile complexe octaedrice și tetraedrice (vezi subcapitolul 2.5.).

Parametrul de scindare Δ_T (10 Dq) se evaluează ca și Δ_O din datele experimentale, respectiv din poziția benzilor de absorbție datorate tranzițiilor $d - d$, astfel:

- pentru configurațiile d^1 , d^4 , d^6 și d^9 parametrul Δ_T este egal cu energia singurei benzi de absorbție care apare în spectru;
- pentru configurațiile d^2 și d^7 , valoarea lui Δ_T este dată de energia tranziției v_1 ;
- pentru configurațiile d^3 și d^8 , valoarea parametrului Δ_T reprezintă diferența dintre energiile benzilor corespunzătoare tranzițiilor v_3 și v_1 .

Formulele algebrice de calcul propuse de E. König permit calcularea parametrului de scindare și a parametrului Racach pentru combinațiile tetraedrice ale ionilor metalici cu configurațiile d^n .

2.1.2. Reguli de selecție

În subcapitolul anterior au fost stabiliți termenii stărilor fundamentale și excitate caracterizate prin aceeași multiplicitate de spin. Pentru configurațiile d^n ($n \neq 1$) există însă posibilitatea realizării unor stări excitate cu multiplicitate de spin mai mică decât cea a termenului fundamental, ceea ce mărește cu mult numărul tranzițiilor $d - d$.

În realitate, spectrele electronice conțin un număr limitat de benzi atribuite tranzițiilor $d - d$, fapt ce a sugerat existența unor reguli de selecție a acestora.

Regula de selecție de spin sau de multiplicitate prevede că pot fi permise numai tranzițiile care au loc fără modificarea numărului de electroni impari ($\Delta S = 0$).

Cu alte cuvinte, sunt permise numai tranzițiile între termeni cu aceeași multiplicitate de spin, de exemplu $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$, $^2T_2 \rightarrow ^2E$,

${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$, ș.a.m.d. și sunt interzise de spin tranzițiile între termeni cu multiplicitate de spin diferită, cum sunt *de exemplu* tranzițiile între termeni sextet - cvadruplet ${}^6A_{1(g)} \rightarrow {}^4T_{1(g)}$ în cazul configurației d^3 spin maxim în câmp octaedric și în câmp tetraedric sau cvadruplet - dublet ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{2g}$ în cazul configurației d^3 .

Regula lui Laporte prevede că pentru sistemele care posedă centru de simetrie (față de care se efectuează operația de inversie i) sunt interzise tranzițiile care au loc cu redistribuirea electronilor în interiorul aceluiași grup de orbitale.

Tranzițiile sunt permise numai când $\Delta l = \pm 1$ și interzise când numerele cuantice orbitale l sunt aceleași ($\Delta l = 0$).

Cu alte cuvinte sunt interzise tranzițiile între termeni $g - g$ și $u - u$, fiind permise numai cele între termeni cu parități diferite ($u - g$ sau $g - u$).

Conform acestei reguli de selecție, toate tranzițiile $d - d$ sunt interzise și *de exemplu*, combinațiile octaedrice, tetragonale (D_{4h}) și plan pătrate nu ar trebui să prezinte benzi de absorbție în domeniul vizibil, deoarece toate stările au termeni cu caracter g .

În schimb, regula lui Laporte consideră permise tranzițiile între orbitale $d - p$ sau $s - p$ (orbitalele d și s conduc la termeni „gerade” iar orbitalele p conduc la termeni impari, „ungerade”).

În realitate, nici una dintre aceste două reguli de selecție nu este strict respectată, deoarece există posibilitatea ridicării într-o oarecare măsură a restricțiilor impuse.

Datorită acestor mecanisme de ridicare a restricțiilor impuse de regulile de selecție, tranzițiile considerate interzise au loc, dar benzile de absorbție se caracterizează prin intensități slabe.

Mecanismul care determină ridicarea, într-o oarecare măsură a restricțiilor impuse de regula de spin este *cuplarea spin - orbită*, intensitatea benzilor crescând proporțional cu valoarea constantei de cuplare spin - orbită (λ). Deoarece la ionii metalelor tranziționale $3d$ această constantă are o valoare mică, intensitatea benzilor datorate tranzițiilor $d - d$ interzise de spin este la cele mai multe configurații extrem de redusă sau egală cu zero. Prin acest mecanism se explică culoarea roz sau galben deschis a combinațiilor octaedrice și tetraedrice

ale Mn(II) (d^5 spin maxim) pentru care nu există tranziții permise de spin.

Restricțiile impuse de regula lui Laporte sunt relaxate de *cuplarea vibronică*: Luarea în considerație a vibrațiilor atomilor în jurul pozițiilor de echilibru, activate odată cu excitarea electronilor, face posibilă eliminarea temporară sau definitivă a centrului de simetrie. Într-o formulare riguroasă, stările vibraționale pot fi considerate reprezentări ireductibile, dintre care unele cu caracter „ungerade”, care combinate linear cu stările electronice „gerade” conduc la valori diferite de zero ale integralei momentului de tranziție. În acest fel se explică faptul că în spectrele combinațiilor octaedrice apar benzi de absorbție datorate tranzițiilor $d - d$, intensitatea lor fiind însă redusă.

Din punct de vedere al TCL explicația dată relaxării restricțiilor impuse de regula lui Laporte este aceea că prezența liganzilor π donori sau π acceptori determină formarea orbitalelor moleculare π , tranzițiile electronice nemaifiind tranziții pure $d - d$, ci între orbitale moleculare rezultate prin combinarea lineară a orbitalelor ionului metalic și ale liganzilor.

Tranzițiile $d - d$ în câmpul de simetrie tetraedrică nu sunt supuse regulii de selecție Laporte, această stereochimie neavând centru de simetrie.

În acest mod se explică intensitatea mare a benzilor de absorbție din spectrele combinațiilor tetraedrice, comparativ cu cele octaedrice ale aceluiași ion metalic; *de exemplu* soluțiile ce conțin anionii $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ sunt colorate în albastru intens, în timp ce soluțiile sărurilor de Co(II) ce conțin ionii $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ sunt colorate slab roz.

2.2. SERIA SPECTROCHIMICĂ

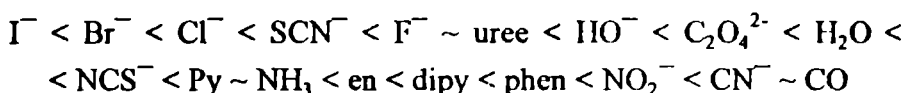
Pentru un ion metalic dat, în combinații complexe cu liganzi diferiți, benzile de absorbție atribuite tranzițiilor $d - d$ apar la lungimi de undă mai mari sau mai mici, în funcție de natura ligandului.

Având în vedere că poziția în spectru a maximelor de absorbție este determinată de mărimea parametrului de scindare $10 Dq$, reiese clar că

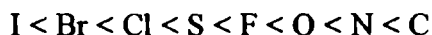
tăria câmpului creat este parametrul care poate descrie o ordonare a liganzilor în seria spectrochimică.

Prima serie spectrochimică a liganzilor elaborată de K.Fajans (1923) și R. Tsuchida (1938) a fost treptat completată cu tot mai mulți liganzi, problema evaluării parametrului Δ din spectre fiind deja un exercițiu aritmetic.

Seria spectrochimică diferă puțin de la un ion metalic la altul; seria comună pentru majoritatea ionilor metalici este:

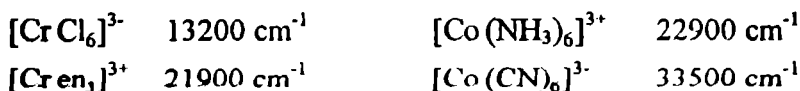


Pentru liganzii poliatomici care se pot coordina prin atomi donori diferiți, seria spectrochimică este construită după natura atomului donor, astfel:



În seria spectrochimică, parametrul $10Dq$ crește de la primii liganzi (I^- , Br^-) care se caracterizează prin aceea că crează câmp slab, la liganzii nitro, cianură și monoxid de carbon care crează un câmp puternic în combinațiile cu același ion metalic.

Aceste afirmații se bazează pe un volum mare de date experimentale (vezi tab.13). În continuare, se prezintă ca exemple tipice valorile lui $10Dq$ pentru combinațiile Cr(III) și Co(III) cu doi liganzi diferiți:



În mod riguros, ar trebui definite serii spectrochimice pentru fiecare ion metalic și de asemenea pentru ionii cu configurațiile electronice d^1 - d^7 trebuie construite două serii distincte pentru cazurile câmp slab și câmp puternic.

Justificarea poziției liganzilor în seria spectrochimică pe baza unei interacții pur electrostatice cu ionul metalic este foarte dificilă, deoarece ar fi trebuit ca liganzii anionici să exercite cele mai puternice efecte de

scindare (parametrii 10Dq mari); în realitate, liganzii anionici se află la începutul seriei. De asemenea, NH_3 produce un câmp mai puternic decât H_2O , deși momentele de dipol ar trebui să determine ordinea inversă a acestor doi liganzi în seria spectrochimică.

Aceste rezultate au provocat neîncredere în presupunerea unei interacții exclusiv electrostatice între metal și ligand.

C. K. Jørgensen a încercat să cuantifice seria spectrochimică, luând ca ligand standard H_2O cu un factor de câmp $f = 1,00$. Valorile lui f variază între 0,70 pentru Br^- și 1,70 pentru CN^- .

Ordinea în care sunt aranjați liganzii în seria spectrochimică poate fi înșă explicată pe baza teoriei orbitalelor moleculare, pornind de la ideea că creșterea gradului de acoperire a orbitalelor atomice corespunde creșterii diferenței dintre energiile orbitalelor liante și antiliante, ceea ce implică creșterea valorii parametrului de scindare 10Dq.

Cu alte cuvinte, 10Dq crește cu tăria legăturii σ și depinde esențial de legăturile π metal - ligand.

Așa cum s-a discutat anterior (cap. 1.4.2.), liganzii π -acceptori determină un parametru 10Dq mare, iar liganzii π -donori exercită un câmp slab.

Liganzii pot fi clasificați după caracterul interacțiilor σ și π în următoarele grupe:

σ donori NH_3 , NR_3 , NCS^-
 σ donori, slab π donori F^- , OH^- , H_2O , ROH , R_2O
 σ , π donori, slab π acceptori . . Cl^- , Br^- , I^- , SH^- , SCN^-
 σ donori, π acceptori CN^- , CO , NO , PR_3 , NO_2^-
 π donori, π acceptori C_6H_6 , C_2H_4

Această clasificare explică ordinea în care liganzii sunt aranjați în seria spectrochimică:

$\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{SCN}^-$	$\text{F}^- < \text{HO}^- < \text{H}_2\text{O}$	$\text{NCS}^- < \text{NH}_3$	$\text{NO}_2^- < \text{CN}^- < \text{CO}$
σ , π donori slab π acceptori	σ , π donori	σ donori	σ donori π acceptori

Dacă se compară spectrele electronice ale combinațiilor ce conțin același ligand cu ioni metalici diferiți, se constată un fenomen similar, și anume că poziția benzilor atribuite tranzițiilor $d-d$ este funcție de natura ionului metalic. Acest lucru se constituie ca o dovadă experimentală a faptului că parametrul de scindare $10Dq$ depinde și de natura ionului metalic.

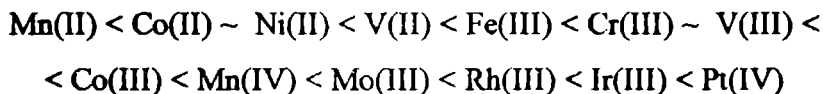
În cadrul aceleiași serii de metale tranziționale, diferențele nu sunt foarte mari, dar se accentuează în grupe pentru aceeași configurație d^n . Parametrul de scindare crește în ordinea: $3d^n < 4d^n < 5d^n$.

De exemplu, în trecere de la $Cr^{3+} (3d^3)$ la $Mo^{3+} (4d^3)$ și $W^{3+} (5d^3)$ valoarea lui $10Dq$ crește cu ~50%. Aceasta este o tendință generală la metalele tranziționale și rezultatul cel mai important este că combinațiile complexe octaedrice ale metalelor $4d$ și $5d$ sunt aproape exclusiv tip spin minim, în timp ce combinațiile corespunzătoare ale metalelor $3d$ sunt atât de tip spin maxim cât și spin minim.

Pentru a ilustra creșterea parametrului $10Dq$ în grupă, pentru aceeași configurație d^n se pot da următoarele exemple pentru ionii cu configurațiile d^6 și d^3 :

$(3d^6) [Co en_3]^{3+}$	23200 cm^{-1}	$(3d^3) [Cr Br_6]^{3-}$	13200 cm^{-1}
$(4d^6) [Rh en_3]^{3+}$	34600 cm^{-1}	$(4d^3) [Mo Br_6]^{3-}$	14500 cm^{-1}
$(5d^6) [Ir en_3]^{3+}$	41400 cm^{-1}		

În seria spectrochimică a ionilor metalici, parametrul $10Dq$ crește și cu starea de oxidare:



Creșterea valorii lui $10Dq$ cu starea de oxidare poate fi exemplificată cu datele de mai jos:

$[Mn F_6]^{4-}$	7800 cm^{-1}	$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$	10000 cm^{-1}
$[Mn F_6]^{3-}$	22000 cm^{-1}	$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$	14000 cm^{-1}

Din datele prezentate se desprinde ideea că parametrul de scindare Δ ($10Dq$) depinde atât de natura ligandului, cât și de cea a ionului metalic.

În tabelul 12 sunt prezentate valorile pentru Δ_O și Δ_T pentru o serie de liganzi uzuali, așa cum au rezultat din spectrele combinațiilor formate cu diferiți ioni metalici.

Având la bază datele experimentale care arătau dependența valorii lui $10Dq$ de natura ionului metalic și a liganzilor, C. K. Jørgensen a stabilit o relație empirică de factorizare a parametrului de scindare într-o contribuție a ligandului (f_L) și una a ionului metalic (g_M):

$$10Dq = f_L \cdot g_M \quad (\text{cm}^{-1} \cdot 10^3)$$

Așa cum s-a menționat mai înainte, Jørgensen a propus pentru $f(\text{H}_2\text{O})$ valoarea 1,00, luând-o ca reper pentru valorile celorlalți parametri f_L .

În tabelul 13 se prezintă o listă a valorilor parametrilor f și g care reproduc valorile lui Δ_O și Δ_T .

Preocupările pentru luarea în considerare a tuturor factorilor ce influențează valoarea parametrului Δ și implicit seria spectrochimică, au fost concretizate în construirea *seriilor spectrochimice bidimensionale* în care liganzii sunt ordonați după efectele lor σ și π antiliante; acestea au fost evaluate pe baza relației:

$$10Dq = 3e_\sigma - 4e_\pi$$

din *modelul acoperirii angulare*, metodă semiempirică în TOM, fundamentată de C. K. Jørgensen, C. E. Schäffer și H. H. Schmidtke.

Admițând că parametrii e_σ și e_π sunt la rândul lor parametrizați prin luarea în considerare a contribuției ionului metalic, s-a stabilit relația:

$$10Dq = \chi_M(3\sigma_L - \pi_L)$$

pe baza căreia a devenit posibilă construirea unei serii spectrochimice tridimensionale (C.I.Lepădatu).

Tabelul 12. Valorile lui Δ_o pentru diferiți liganzi și Δ_f (4 Cl) corespunzătoare combinațiilor unor ioni metalici uzuali (kK)

d ⁿ	Ion	6F	6Cl	6Br	6H ₂ O	3ox	3acac	6uree	6NH ₃	3en	6CN	4Cl
1	Ti ³⁺	18,9	13,0	-	20,3	-	16,9	17,5	(17)	-	22,3	7,0
1	V ⁴⁺	20,1	(15)	-	-	-	-	-	-	-	-	8,0
2	V ³⁺	16,1	12,0	-	18,5	18,0	-	17,4	(18)	-	24,0	6,0
3	V ²⁺	-	8,0	-	12,4	-	(14)	-	-	-	-	-
3	Cr ³⁺	14,5	13,2	13,2	17,0	17,4	-	16,0	21,5	21,9	26,0	-
3	Mo ³⁺	-	19,2	14,5	-	-	(14)	16,0	-	-	-	-
4	Cr ²⁺	(14)	10,0	-	13,0	-	-	-	-	18,0	-	-
4	Mn ⁴⁺	22,0	17,5	-	21,0	20,0	-	-	-	-	31,0	-
5	Mn ²⁺	7,8	7,5	7,0	8,5	-	-	-	-	-	33,0	-
5	Fe ³⁺	14,0	-	-	14,0	(14)	-	-	-	-	35,0	5,0
6	Fe ²⁺	10,0	-	-	10,0	-	-	-	-	-	32,0	4,5
6	Co ³⁺	13,0	-	-	20,8	18,0	-	-	22,9	23,2	33,5	-
6	Ru ²⁺	-	-	-	19,8	-	-	-	28,1	-	-	-
6	Rh ³⁺	-	20,4	19,0	27,0	26,0	-	-	34,0	34,6	-	-
6	Ir ³⁺	-	25,0	23,0	-	-	-	-	41,0	41,4	-	-
6	Pt ⁴⁺	33,0	29,0	25,0	-	-	-	-	-	-	-	-
7	Co ²⁺	8,3	7,65	6,5	9,3	11,0	-	-	10,2	11,0	-	2,65
8	Ni ²⁺	7,25	7,2	6,8	8,7	-	-	-	10,8	11,5	-	4,09
9	Cu ²⁺	-	-	-	12,0	-	-	-	15,0	16,0	-	-

**Tabelul 13. Parametrii de estimare a valorilor 10Dq și B
pentru diferite combinații de ioni metalici și liganzi
(10Dq = f·g [cm⁻¹×10³], B = B₀(1-hk))**

Ion metalic	g	k	Ligand	f	h
Co ²⁺	9,3	0,15	3(acac)	1,00	-
Co ³⁺	20,8	0,35	6Br	0,75	2,0
Cr ²⁺	13,0	-	6OAc	0,96	-
Cr ³⁺	17,0	0,17	4Cl	0,38	2,0
Cu ²⁺	12,0	-	6Cl	0,76	1,5
Fe ²⁺	10,0	-	6CN	1,50	2,0
Fe ³⁺	14,0	0,24	6NCS	1,03	-
Ir ³⁺	32,0	-	2(den)	1,28	-
Mn ²⁺	8,5	0,30	enta	1,20	-
Mn ³⁺	20,0	-	3(dtp)	0,86	2,4
Mn ⁴⁺	23,0	-	3(bipy)	1,40	2,0
Mo ³⁺	19,0	0,15	3(en)	1,27	1,4
Ni ²⁺	8,5	0,12	6F	0,88	0,8
Pt ⁴⁺	38,0	-	3(glicocol)	1,20	-
Re ⁴⁺	35,0	-	6H ₂ O	1,00	-
Rh ³⁺	27,0	-	6NH ₃	1,20	1,2
Ti ³⁺	20,1	-	6NO ₂	1,40	-
V ²⁺	12,4	0,08	6OH	0,94	-
V ³⁺	20,0	0,29	3(ox)	0,98	1,5
V ⁴⁺	23,0	-	3(o-phen)	1,40	2,0
-	-	-	6(py)	1,25	-
-	-	-	6(uree)	0,91	1,2

2.3. SERIA NEFELAUXETICĂ

În afara parametrului de scindare $\Delta(10Dq)$, o combinație complexă a unui metal tranzițional mai poate fi caracterizată printr-un alt parametru, și anume parametrul repulsiei interelectronice, B (parametrul Racah).

Ca rezultat al „expansiunii norului electronic” sau mai exact, al delocalizării electronilor d ai ionului metalic pe orbitalele moleculare extinse atât pe metal cât și pe liganzi, energia repulsiilor interelectronice din ionul liber, evaluată prin B_0 , se diminuează la o valoare notată B .

Se definește factorul nefelauxetic β ca fiind raportul dintre cei doi parametri:

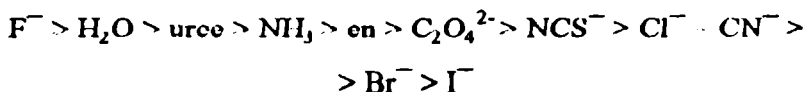
$$\beta = \frac{B}{B_0}$$

Această mărime adimensională ia valori cuprinse teoretic între zero și unu:

$$0 < \beta < 1$$

Valorile apropiate de unitate caracterizează o combinație cu legături $M - L$ predominant ionice iar valorile apropiate de zero indică un grad mare de covalență a acestei legături.

C. E. Schäffer și C. K. Jørgensen au formulat *seria nefelauxetică* a liganzilor, în care aceștia sunt ordonați după valorile descrescătoare ale factorului nefelauxetic:



Liganzii F^- și H_2O au tendința de a forma legături cu un pronunțat caracter ionic, în timp ce liganzii CN^- , Br^- și I^- formează cu aceiași ioni metalici legături cu o componentă covalentă predominantă.

Pentru un anumit ligand, parametrul β variază în funcție de natura ionului metalic și anume ia valori mai mici pe măsură ce sarcina cationului crește. Deci, cu același ligand un cațion M^{2+} al unui metal

tranzițional formează legături mai slab covalente decât un ion M^{3+} sau M^{4+} .

Altfel spus, factorul nefelauxetic β poate servi ca o măsură a caracterului covalent al legăturii $M - L$.

Relația dintre B (parametrul repulsiei interelectronice în combinația complexă) și B_0 (cel corespunzător ionului liber) se poate de asemenea exprima cu ajutorul factorilor h (factor nefelauxetic al ligandului) și k (factor nefelauxetic al ionului metalic):

$$B = B_0(1-hk)$$

Valorile pentru factorii h și k sunt trecute în tabelul 13 și permit, ca și în cazul lui Δ , o evaluare a repulsiilor interelectronice în diferite combinații complexe.

Pentru ionii metalici liberi se cunosc valorile parametrului Racach (B_0); pentru cei mai uzuali ioni ai metalelor tranziționale, valorile acestui parametru sunt prezentate în tabelul 14.

Tabelul 14. Valorile lui B_0 pentru ioni ai metalelor tranziționale (cm^{-1})

Metal	M^{2+}	M^{3+}
Ti	695	-
V	755	861
Cr	810	918
Mn	860	965
Fe	917	1015
Co	971	1065
Ni	1030	1115

În continuare, se va prezenta un exemplu concret pentru modul în care pot fi utilizate datele spectrelor electronice pentru calcularea valorilor $10Dq$, B și β .

Se consideră doi acvocomplecși: $[V(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ și $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, specii octaedrice ale ionilor $V^{3+} (d^2)$ și $\text{Ni}^{2+} (d^8)$.

Spectrul speciei $[V(H_2O)_6]^{3+}$ permite atribuirea benzilor de absorbție ν_1 (${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$) și ν_2 (${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$) la 17800 cm^{-1} și respectiv 25700 cm^{-1} ; tranziția ν_3 (${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$) apare la energii mari, în UV apropiat și este acoperită de tranzițiile de transfer de sarcină, fiind astfel imposibil de apreciat cu exactitate prezența ei în spectru.

De notat că și pentru speciile octaedrice ale ionilor cu configurație d^3 , situația este aceeași în privința tranziției ν_3 (${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$).

Pe baza valorilor ν_1 și ν_2 se calculează valoarea parametrilor $10Dq$ și B utilizând formulele lui E. König:

$$10Dq = 2\nu_1 - \nu_2 + 15B$$

$$B = \frac{1}{30} [-(2\nu_1 - \nu_2) \pm (-\nu_1^2 + \nu_2^2 + \nu_1\nu_2)^{\frac{1}{2}}]$$

obținându-se $10Dq = 18500\text{ cm}^{-1}$ și $B = 650\text{ cm}^{-1}$.

Factorul nefelauxetic are valoarea:

$$\beta = 650 / 861 = 0,755$$

Spectru speciei $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ conține toate cele benzi $d-d$ atribuite tranzițiilor ν_1 (${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$), ν_2 (${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$) și ν_3 (${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$) centrate la 8500 , 13800 și respectiv 25300 cm^{-1} .

Pentru ionul d^8 , parametrul $10Dq$ reprezintă chiar energia tranziției ν_1 , deci $10Dq = 8500\text{ cm}^{-1}$.

Parametrul Racach B se calculează pentru configurația d^8 în simetria octaedrică după o relație ce utilizează energiile tranzițiilor ν_1 și ν_2 :

$$B = (2\nu_1^2 + \nu_2^2 - 3\nu_1\nu_2) / (15\nu_2 - 27\nu_1)$$

obținându-se pentru $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ valoarea $B = 970\text{ cm}^{-1}$ care raportată la B_0 (pentru Ni^{2+} acest parametru are valoarea 1030 cm^{-1}) conduce la $\beta = 0,942$.

	$10Dq\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$B\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	β
$[V(H_2O)_6]^{3+}$	18500	650	0,755
$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	8700	970	0,942

Analiza comparativă a valorilor $10Dq$, B și β permite formularea următoarelor aprecieri:

1) - există o diferență foarte mare în valoarea parametrului $10Dq(\Delta)$, care este în cazul combinației de Ni^{2+} mai mică decât jumătate din cea corespunzătoare $[V(H_2O)_6]^{3+}$; liganzii fiind aceiași, diferența apare datorită ionului metalic, respectiv sarcinii pozitive mai mari a ionului de vanadiu (+3), aceasta conducând la o legătură mai puternică cu moleculele de apă.

În afară de sarcina diferită, cei doi ioni metalici au și un număr diferit de electroni d , plasați pe OM t_{2g}^* și e_g^* (vezi diagrama de OM π pentru liganzii π donori); ionul V(III) are numai doi electroni în OM π antiliante t_{2g}^* , în timp ce Ni(II) are șase electroni în t_{2g}^* și doi electroni în OM σ antiliante e_g^* ; rezultă că specia de Ni(II) trebuie să prezinte legături mai lungi, mai slabe, de aici apărând și valoarea mai mică a parametrului $10Dq$;

2) - valoarea parametrului Racach B este mai mare pentru combinația de Ni(II) datorită numărului mai mare de electroni d și acestuia comparativ cu V(III); aceeași relație este valabilă și pentru parametrul B_0 (1030 cm^{-1} pentru Ni(II) și 861 cm^{-1} pentru V(III)).

Este semnificativ faptul că formarea ionului complex hexaacoordonează reduce repulsiile interelectronice la 75% din valoarea pentru ionul liber în cazul V(III) și la numai 94% pentru Ni(II). În ambele cazuri apare o reducere a repulsiilor interelectronice față de cele din ionul liber ceea ce este o confirmare a existenței unei interacții covalente $M - L$, respectiv că electronii d se află pe orbitale moleculare care se extind pe ionul metalic și liganzi.

Gradul de covalență este mai mare în cazul legăturii $V^{3+} - H_2O$ decât în cazul $Ni^{2+} - H_2O$, concluzia aceasta fiind în concordanță cu cea rezultată din compararea valorilor parametrului $10Dq$.

Valorile parametrilor $10Dq$ și β pentru cele două specii complexe ilustrează poziția ionilor V(III) și Ni(II) în seria spectrochimică și în seria nefelauxetică a ionilor metalici.

2.4. DIAGrame ORGEL ȘI TANABE - SUGANO

Diagramele Orgel și Tanabe - Sugano reprezintă variația energiei termenilor rezultați prin scindarea celor ai ionului liber, în funcție de creșterea parametrului Δ .

Diagramele Orgel tratează numai cazul câmpului slab (configurații tip spin maxim).

În figura 25 se prezintă diagramele Orgel pentru configurația d^3 în câmp O_h și pentru configurația d^7 în câmp T_d și O_h .

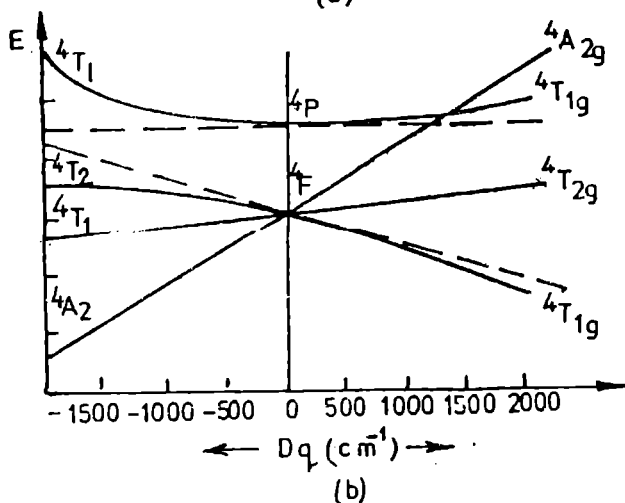
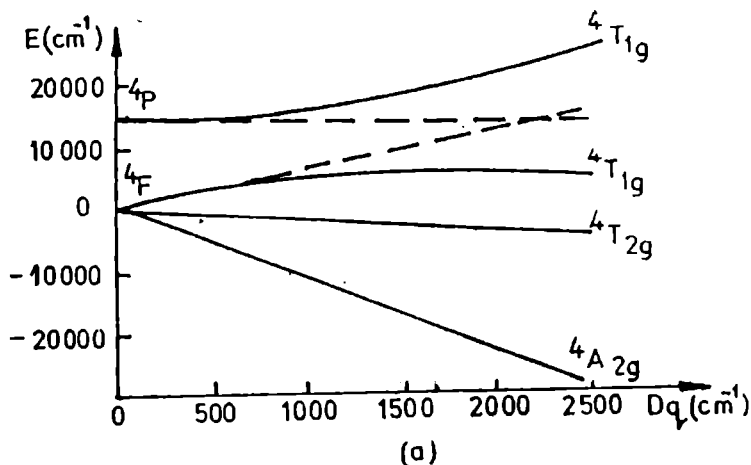


Fig. 25. Diagrama Orgel pentru configurația d^3 în câmp O_h (a) și d^7 în câmp T_d și O_h (b)

Diagrama Orgel pentru configurația d^7 (Co^{2+}) ilustrează faptul că scindarea în câmp tetradric (partea stângă) este exact inversă față de cea în câmp octaedric (partea dreaptă), reafirmând că, câmpul T_d poate fi considerat un câmp O_h negativ.

Între termenii de același fel, respectiv $T_{1g}(P)$ și $T_{1g}(F)$ pe de o parte și $T_1(P)$ și $T_1(F)$ pe de altă parte, se stabilesc interacții care au ca rezultat creșterea mai accentuată în energie a termenului cu energie mai mare (cel provenit din termen P) și scăderea mai accentuată în energie a celui alt termen. Liniile întrerupte din cele două diagrame reprezintă energiile termenilor respectivi înainte de a interacționa.

Diagramele Tanabe - Sugano

Deși aceste diagrame reprezintă tot variația energiei termenilor în funcție de $10Dq$, se deosebesc de diagramele Orgel prin următoarele caracteristici:

- sunt introduși și termenii spin minim, deci și cazul câmp puternic;
- starea fundamentală este considerată abscisă iar energia celorlalți termeni se reprezintă relativ la aceasta;
- unitățile pe abscisă și ordonată sunt valorile lui $10Dq$ respectiv E raportate la parametrul Racach (B) deci $10Dq/B$ și E/B .

În continuare, se va comenta diagrama Tanabe - Sugano pentru configurația d^6 , prezentată într-o variantă simplificată în fig. 26.

Așa cum se așteaptă din diagrama Orgel, starea fundamentală a ionului liber, 5D se scindează prin creșterea tăriei câmpului octaedric într-o stare fundamentală $^5T_{2g}$ și una excitată 5E_g . Termenul 1I , cu energie foarte mare în ionul liber, se scindează sub acțiunea câmpului liganzilor în câțiva termeni, dintre care cel mai important este $^1A_{1g}$, a cărui energie scade rapid în câmpul liganzilor, devenind termen fundamental la valoarea $Dq/B = 2$. În acest punct are loc cuplarea spinilor electronilor și apare o discontinuitate în diagramă (indicată prin linia verticală). După acest punct, termenul spin minim $^1A_{1g}$ caracterizează starea fundamentală. Alți doi termeni rezultați din 1I , anume $^1T_{1g}$ și $^1T_{2g}$ scad în energie până la valoarea $Dq/B = 2$, apoi cresc divergent în energie.

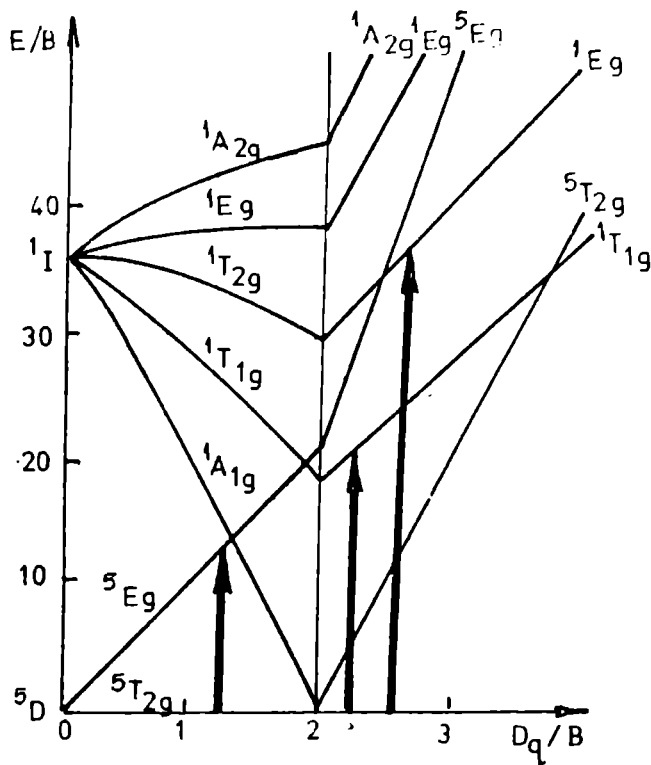


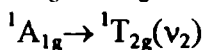
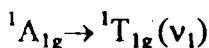
Fig. 26. Diagrama Tanabe - Sugano simplificată pentru configurația d^6 (numai termenii 5D și 1I)

În câmp puternic, termenii cvintet $^5T_{2g}$ și 5E_g cresc mult în energie pe măsură ce crește tăria câmpului și devin curând neimportanți.

Pe baza acestei diagrame Tanabe - Sugano se pot atribui benzile de absorbție din spectrele combinațiilor tip spin maxim și spin minim ale $\text{Co(III)} (3d^6)$.

Pentru compușii tip spin maxim, cum este $[\text{CoF}_6]^{3-}$, se prevede o singură tranziție, $^5T_{2g} \rightarrow ^5E_g$; într-adevăr, culoarea albastră a acestei combinații complexe rezultă dintr-o singură absorbție cu maximum la 13000 cm^{-1} .

Pentru combinațiile tip spin minim se prevede apariția a două benzi de absorbție atribuite tranzițiilor permise de spin:



În tabelul 15 se prezintă valorile energiilor tranzițiilor ν_1 și ν_2 pentru două combinații complexe ale Co(III) spin minim, $K_3[Co(C_2O_4)_3]$ (cu cromofor $[Co(III)O_6]$) de culoare verde și $[Coen_3]Cl_3$ (cu cromofor $[Co(III)N_6]$) de culoare galbenă.

Tabelul 15. Maxime de absorbție pentru combinații complexe ale Co(III) spin minim (cm^{-1})

Combinația	ν_1 ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$	ν_2 ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$
$K_3[Co(C_2O_4)_3]$	16500	23800
$[Coen_3]Cl_3$	21400	29500

Energiile tranzițiilor ν_1 și ν_2 pentru derivatul tris-etilendiamină-Co(III) sunt mai mari decât cele corespunzătoare derivatului oxalat, conform poziției liganzilor etilendiamină și oxalat în seria spectrochimică.

2.5. BENZI DE ABSORBȚIE DATORATE TRANSFERULUI DE SARCINĂ

După cum s-a menționat la începutul acestui capitol, în domeniul UV apropiat apar benzi de absorbție care se datoresc transferului de sarcină.

Aceste benzi sunt rezultatul tranzițiilor electronice între două orbitale moleculare localizate fiecare pe ionul metalic și respectiv pe sistemul de liganzi, putând fi de tipul $M \rightarrow L$ sau $L \rightarrow M$.

Observație. În literatura de specialitate, tranzițiile cu transfer de sarcină $M \curvearrowright L$ sunt notate prescurtat MLCT (de la exprimarea în limba engleză „metal to ligand charge transfer”) iar cele de tipul $L \curvearrowright M$ se prescurtează LMCT („ligand to metal charge transfer”). În traducere se indică notațiile MLTS și respectiv LMTS.

2.5.1. Transfer de sarcină $L \curvearrowright M$

În cele ce urmează se vor prezenta unele date referitoare la tranzițiile cu transfer de sarcină $L \curvearrowright M$ (LMTS) care stau la originea apariției benzilor de absorbție din UV apropiat în spectrele electronice ale combinațiilor metalelor tranziționale în stări de oxidare înalte. Discuția se va limita la spectrele combinațiilor complexe ale unor ioni cu configurație d^0 și d^5 .

Combinații complexe ale ionilor cu configurația d^0

Configurația d^0 este realizată prin formarea ionilor în stările de oxidare maxime: M(IV) unde $M = Ti, Zr, Hf$, M(V) unde $M = V, Nb, Ta$, M(VI) unde $M = Cr, Mo, W$, M(VII) unde $M = Mn, Tc, Re$ și M(VIII) unde $M = Fe, Ru, Os$.

Puterea oxidantă a acestor specii ionice, în stările de oxidare maxime pentru grupele respective, crește în perioadă cu numărul atomic Z . Astfel, în starea de oxidare +4, metalele Ti, Zr și Hf au un caracter oxidant redus, astfel încât tranzițiile LMTS apar la limita „albastru” a domeniului vizibil și în UV. Odată cu creșterea caracterului oxidant în perioadă, tranzițiile LMTS necesită o energie mai mică, iar benzile de absorbție apar deplasate în vizibil, cum este cazul ionilor CrO_4^{2-} sau $Cr_2O_7^{2-}$ și respectiv MnO_4^- .

De asemenea, stabilitatea stării de oxidare maxime crescând în grupă cu n , caracterul oxidant cel mai accentuat este prezentat de ionii metalelor din seria 3d; de exemplu $Cr(VI)$, $Mn(VII)$ și $Fe(VIII)$ au caracterul oxidant cel mai pronunțat față ionii în aceleași stări de oxidare ai celorlalte două metale din grupele VIb, VIIb și respectiv VIIIb. Astfel pentru speciile $[MO_4]^{n-}$, benzile LMTS se deplasează spre albastru

(numere de undă mari) pe măsură ce trecem de la prima la a treia serie de metale tranziționale.

Datorită stării de oxidare înalte, virtual toți compușii sunt tetraedrici sau tetraedrici distorsați. În consecință scindarea în câmpul cristalin este mică și se prevede apariția tranzițiilor LMTS pe orbitalele e sau t_2 .

Spectrul ionului permanganat, MnO_4^- , conține în domeniul 44 - 15,1 kK benzi de transfer de sarcină corespunzătoare unui număr de patru tranziții electronice, toate de tipul $\pi(O) \rightarrow Mn(VII)$. Absorbția din domeniul vizibil (~ 19 kK) contribuie la apariția culorii purpurie a combinațiilor în care este prezent anionul permanganat.

Anionul cromat, CrO_4^{2-} , de culoare galbenă conține $Cr(VI)$, un ion metalic mai puțin oxidant decât $Mn(VII)$. Spectrul soluției apoase conține trei regiuni cu absorbții maxime, banda de absorbție cu energia cea mai mică fiind centrată la ~ 22 kK.

Combinații complexe ale ionilor cu configurația d^5

Configurația d^5 în câmp octaedric slab și în câmp tetraedric nu are tranziții $d - d$ permise de spin, culoarea observată la unele combinații ale acestor ioni metalici apare datorită benzilor de transfer de sarcină.

În cazul ionului $Fe(III)$, cea mai bine conturată bandă de transfer de sarcină este cea asociată culorii roșu intens care apare în sistemul format cu anionul tiocianat. Această culoare se atribuie cu siguranță tranziției LMTS de la SCN^- , ușor oxidabil, la ionul $Fe(III)$ care are caracter oxidant.

Pe baza aceluiași transfer de sarcină se explică culoarea halogenurilor în care acest ion metalic are stereochimie octaedrică sau tetraedrică.

Spectrele combinațiilor $Ru(III)$ au fost studiate cu atenție, având în vedere faptul că acest ion metalic cu configurația d^5 spin minim (t_{2g}^5) poate genera apariția unor benzi de transfer de sarcină de tip LMTS prin acceptarea de la liganzii reducători a unei densități electronice pe orbitalele t_{2g} incomplet ocupate. Prin această comportare se deosebește

de ionul Ru(II) d^6 spin minim (t_{2g}^6) care prezintă tranziții de transfer de sarcină de tip MLTS.

2.5.2. Transfer de sarcină $M \curvearrowright L$

Ionii cu configurația d^6 spin minim (t_{2g}^6) sunt buni donori π și prezintă cel mai frecvent tranziții de transfer de sarcină MLTS de energie joasă.

Combinățiile complexe de tipul general $[MX_5L]^{n/+}$, cum sunt $[M(CN)_5L]^{3-}$ ($M = Fe, Ru$), $[M(NH_3)_5L]^{2+}$ ($M = Ru, Os$) și $W(CO)_5L$ prezintă în spectrele lor electronice, în domeniul energiilor joase (15 - 30 kK) benzi datorate tranzițiilor MLTS dacă ligandul L are orbitale π^* acceptoare de energie joasă.

Utilizând ca ligand L piridina și diferiți derivați substituiți ai acesteia, s-a demonstrat chiar existența unei corelații lineare între constantele Hammett ale substituenților și energia tranziției MLTS.

De asemenea, există o bună corelație între energia tranziției și potențialul de semiundă de reducere a ligandului, deoarece acesta din urmă reflectă energia orbitalelor liganzilor pe care are loc transferul de sarcină.

Anionii complecși $[M(CN)_4]^{2-}$ ce conțin *ionii cu configurația d^8* , Ni(II), Pd(II) și Pt(II) în stereochimie plan-pătrată au fost studiați în scopul atribuirii naturii benzilor de absorbție din spectrul electronic.

În prezent, se acceptă în general că în domeniul energiilor mai mici de 50 kK, benzile de absorbție apar datorită tranzițiilor MLTS de tipul $d \curvearrowright \pi^*$, unde π^* este cel mai stabil orbital π antiliant al ligandului CN^- .

Deși foarte mulți cercetători publică lucrări despre spectrele electronice ale combinațiilor complexe noi, atribuind benzi de transfer de sarcină pe criteriul că nu pot fi nici de tip $d - d$ și nici de tip intraligand, numai pușini dintre aceștia studiază atent spectrele de transfer de sarcină.

Datele experimentale extrem de bogate au permis totuși, sistematizări și interpretări teoretice cantitative ce recomandă acest tip de spectre ca o adevărată revelație a spectroscopiei electronice.

2.6. SPECTRELE UNOR COMBINAȚII COMPLEXE ALE IONILOR METALICI UZUALI

Datele experimentale prezentate în continuare, referitoare la spectrele unor combinații complexe ale celor mai frecvent utilizați ioni metalici concretizează câteva aspecte discutate cu titlu general în paginile precedente și au ca scop esențial familiarizarea studenților cu interpretarea diagramelor spectrelor electronice.

Ioni cu configurație d^1

$Ti^{3+} (3d^1)$

Combinațiile complexe octaedrice prezintă o bandă de absorbție corespunzătoare tranziției ${}^2T_{2g}(t_{2g}^1) \rightarrow {}^2E_g(e_g^1)$; această bandă prezintă o asimetrie (un umăr) la energii mai mici datorită scindării suplimentare datorate efectului Jahn-Teller în cazul combinațiilor cu liganzi identici (TiL_6) sau datorită liganzilor diferiți (TiA_xB_{6-x}) (vezi și 4.2.). Banda de absorbție are o intensitate redusă ($\epsilon \sim 10$) și este foarte largă (fig. 7). Parametrul $10Dq$ variază în funcție de natura liganzilor, *de exemplu* 13000 ($6Cl^-$), 20300 ($6H_2O$) și 22300 cm^{-1} ($6CN^-$).

Specia tetraedrică $[TiCl_4]^-$ are banda de absorbție la $\sim 7000\text{ cm}^{-1}$.

$V^{4+} (3d^1)$

Cele mai multe combinații complexe ale vanadiului tetravalent conțin cationul vanadil VO^{2+} care aduce o componentă de simetrie scăzută a câmpului liganzilor. În spectrele speciilor VO_4 apar trei benzi de absorbție datorate tranzițiilor $d-d$, cu $\epsilon \sim 20$ în apropiere de 13000, 17000 și $25000 - 30000\text{ cm}^{-1}$; pentru aceste specii se propune simetria C_{4v} , cu termenul fundamental 2B_2 .

Combinațiile octaedrice VL_6 prezintă o bandă de absorbție, ca și cele similare ale titanului (III), dar scindarea ei este mai mare.

Combinațiile tetraedrice $[VL_4]$ prezintă o bandă foarte largă și intensă ($\epsilon \sim 100$) în apropiere de 9000 cm^{-1} care apare structurată datorită efectului Jahn-Teller. Banda este atribuită tranziției ${}^2E(e^1) \rightarrow {}^2T_2(t_2^1)$, cu $10Dq \sim 9000\text{ cm}^{-1}$.

Ioni cu configurație d^2

$V^{3+} (3d^2)$

Combinatiile octaedrice în soluție prezintă în spectru două benzi de absorbție largi, de $\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$, cu intensitate slabă ($\epsilon \sim 5$), atribuite tranzițiilor permise de spin: ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ ($11000 - 22000 \text{ cm}^{-1}$) și ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ ($18000 - 29000 \text{ cm}^{-1}$). Valorile parametrilor $10Dq$ și β calculate din aceste date sunt de ordinul: 12000 cm^{-1} și $0,68$ (6Cl^-), 18500 cm^{-1} și $0,71$ ($6\text{H}_2\text{O}$) sau 24000 cm^{-1} și $0,64$ (6CN^-).

În stare solidă ($V^{3+}/\text{Al}_2\text{O}_3$), se poate observa tranziția ν_3 , ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$ la $\sim 38000 \text{ cm}^{-1}$, benzile de transfer de sarcină fiind deplasate spre energii mai mari.

Benzile de absorbție foarte slabe la ~ 9000 și $\sim 22000 \text{ cm}^{-1}$ sunt atribuite tranzițiilor interzise de spin la termenii singlet ${}^1T_{2g}$, 1E_g și ${}^1A_{1g}$.

Anionul VCl_4^- cu *stereochimie tetraedrică* prezintă o bandă structurată (scindarea se datorește cuplării spin - orbită) la $\sim 9500 \text{ cm}^{-1}$, atribuită cu un anumit grad de incertitudine tranziției ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$ și o a doua bandă largă (1500 cm^{-1}) la 15000 cm^{-1} datorată tranziției ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1$ suprapusă probabil cu tranziția ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1(P)$; parametrul $10Dq \sim 6000 \text{ cm}^{-1}$ este asociat cu $\beta \sim 0,69$.

Ioni cu configurație d^3

$V^{2+}, \text{Cr}^{3+} (3d^3)$

Combinatiile octaedrice ale V^{2+} în soluție prezintă în spectru trei benzi de absorbție slabe ($\epsilon \sim 10$, lărgime $\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$) atribuite tranzițiilor permise de spin de la termenul fundamental ${}^4A_{2g}$. Pentru specia $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ pozițiile benzilor sunt următoarele: ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ (12400 cm^{-1}), ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ (18500 cm^{-1}) și ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ (27900 cm^{-1}), corespunzând la $10Dq = 12300 \text{ cm}^{-1}$ și $\beta \sim 0,89$. De remarcat că valoarea lui $10Dq$ este mai mică iar cea a lui β mai mare decât cele corespunzătoare speciei $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, așa cum era de prevăzut pe baza poziției V^{2+} și V^{3+} în seria spectrochimică și seria nefelauxetică.

Combinatiile octaedrice ale Cr^{3+} prezintă caracteristici spectrale foarte similare cu cele ale V^{2+} , cu diferența că valorile lui $10Dq$ sunt mai

mari ($10Dq$ crește iar β scade cu starea de oxidare); *de exemplu* pentru $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $10Dq = 17000 \text{ cm}^{-1}$ și $\beta = 0,67$. De cele mai multe ori, banda corespunzătoare tranziției v_3 poate fi acoperită de banda cu transfer de sarcină.

Pentru $\text{Cr}^{3+}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (rubin) au fost studiate benzile datorate tranzițiilor interzise de spin ${}^4A_g \rightarrow {}^2E_g$, ${}^2T_{1g}$ de la $\sim 15000 \text{ cm}^{-1}$ și ${}^4A_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ de la $\sim 22000 \text{ cm}^{-1}$, precum și proprietățile de luminiscentă.

Unele combinații complexe cu cromofori $[\text{CrN}_3\text{X}]$ și $[\text{CrN}_4\text{X}_2]$ prezintă scindări ale nivelului ${}^4T_{2g}$ în componentele 4E_g și 4B_g datorită simetriei mai joase decât cea octaedrică, ce apare ca efect al prezenței liganzilor diferiți (vezi 4.2.2.).

Ioni cu configurație d^4

Cr^{2+} , Mn^{3+} ($3d^4$)

Ionii cu configurație d^4 formează combinații octaedrice atât cu termen fundamental spin maxim (5E_g), cât și spin minim (${}^3T_{1g}$). Proprietățile spectrale ale speciilor complexe cu configurație tip spin minim au fost puțin studiate.

Combinațiile cu configurație spin maxim ($t_{2g}^3 e_g^1$) ar trebui să prezinte, la o primă evaluare, o singură bandă de absorbție datorată tranziției ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$. Situația este însă mult mai complicată, deoarece această configurație, ca și configurațiile d^9 și d^7 spin maxim, prezintă instabilitate Jahn - Teller care are ca rezultat o simetrie octaedrică distorsată tetragonal (vezi 4.2.1.).

În aceste condiții, termenul 5E_g se scindează în termenii ${}^5B_{1g}$ (termenul fundamental pentru configurația d^4 spin maxim în câmp tetragonal D_{4h}) și ${}^5A_{1g}$, termenul ${}^5T_{2g}$ se scindează în ${}^5B_{2g}$ și 5E_g .

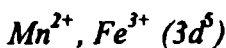
Observație. Scindarea termenilor E_g și T_{2g} în simetria tetragonală are loc în același mod cu cea a orbitalelor e_g și t_{2g} discutată în subcapitolul 1.3.3.

În consecință, banda de absorbție foarte largă (6000 cm^{-1} , $\epsilon \sim 5$) din spectrul speciilor $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ în soluție apoasă, situată la $\sim 13000 \text{ cm}^{-1}$ este compusă din patru componente, care apar probabil dintr-o simetrie și mai joasă decât tetragonală. În aceste condiții, interpretarea spectrului în

limitele parametrilor câmpului octaedric este inexactă. Valoarea lui $10Dq \sim 13000 \text{ cm}^{-1}$ a fost evaluată pentru acest ion complex pe baza altor date.

Aceleași remarci se mențin și pentru combinațiile hexacoordinate ale Mn^{3+} , deși scindarea termenilor ${}^5T_{2g}$ și 5E_g pare a fi mai puțin semnificativă. Scindarea generală a termenului ${}^5D \rightarrow {}^5T_{2g} + {}^5E_g$ este mai mare decât în cazul Cr^{2+} datorită sarcinii formale mai mari (+3) a manganului. Pentru specia $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$, valoarea $10Dq$ a fost evaluată la 21000 cm^{-1} , mai mare decât cea corespunzătoare speciei $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ datorită sarcinii ionului metalic.

Ioni cu configurație d^5



Pentru ionii cu configurație d^5 în *stereochimie octaedrică* apar doi termeni fundamentali: ${}^6A_{1g}$ în câmp slab și ${}^2T_{2g}$ în câmp puternic, corespunzători configurațiilor spin maxim ($t_{2g}^3 e_g^2$) și respectiv spin minim (t_{2g}^5).

Analiza benzilor de absorbție care apar în spectrele speciilor tip spin minim este dificilă.

În *câmp tetraedric* termenul fundamental este 6A_1 .

Deoarece nu există termeni excitați sextet nici în câmp octaedric O_h slab și nici în câmp T_d , toate tranzițiile observate sunt interzise de spin.

Pentru valori mici ale raportului $10Dq/B$, cei mai mulți termeni excitați (cvadruplet) variază în energie aproximativ paralel cu termenul fundamental ${}^6A_{1(g)}$ (în diagrama Tanabe - Sugano). Aceasta conduce la faptul că tranzițiile rezultate, interzise de spin, sunt independente de tăria câmpului liganzilor.

În consecință, spectrele combinațiilor complexe ale $Mn(II)$ spin maxim și tetraedrice ale $Fe(III)$ constau dintr-un număr de benzi de lărgime $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$, cu $\epsilon \sim 0,1$ situate la energii destul de mari (cele ale $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ încep la 18000 cm^{-1}) și ale căror poziții nu sunt sensibile la natura liganzilor.

Spectrele combinațiilor octaedrice ale $Fe(III)$ în soluție sunt difuze și rar interpretabile, probabil datorită faptului că speciile chimice prezente în soluție nu sunt bine definite.

Ioni cu configurație d^6

Fe^{2+} , Co^{3+} ($3d^6$)

Combinațiile octaedrice ale ionilor cu configurație d^6 au fie termen fundamental ${}^5T_{2g}$ (câmp slab) fie ${}^1A_{1g}$ (câmp puternic).

În primul caz, spectrul este dominat de prezența unei singure benzi datorate tranziției permise de spin ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ a cărei energie este $10Dq$. Apare o scindare substanțială a benzii datorită simetriei reduse (liganzi diferiți) și/sau efectului Jahn-Teller.

În cazul ionului complex $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, banda foarte slabă de la $\sim 10000\text{cm}^{-1}$ ($\epsilon \sim 1$) este largă ($\sim 4000\text{cm}^{-1}$) și este clar scindată în două componente. Cele mai multe combinații complexe tip spin maxim ale $Fe(II)$ prezintă o scindare a benzii de $2000 - 3000\text{cm}^{-1}$.

Spectrul speciei, probabil unică, de tip spin maxim a $Co(III)$, $[CoF_6]^{3-}$ este similar cu cel discutat mai sus (fig. 39).

Spre deosebire de configurațiile spin maxim, spectrele combinațiilor tip spin minim sunt bine definite.

Din diagrama Tanabe-Sugano pentru configurația d^6 (fig. 26) rezultă că există doi termeni excitați, ${}^1T_{1g}$ și ${}^1T_{2g}$, ceea ce permite să se prevadă două tranziții permise de spin: ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}(\nu_1)$ și ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}(\nu_2)$. De asemenea, în diagrama completă apar și termenii triplet ${}^3T_{1g}$ și ${}^3T_{2g}$, cu energii intermediare între cea a termenului fundamental și a termenilor excitați singlet; tranzițiile la termenii triplet sunt interzise de regula de spin.

Spectrele combinațiilor octaedrice ale $Fe(II)$ spin minim prezintă cele două benzi datorate tranzițiilor singlet - singlet și în rare ocazii cele două benzi, cu intensitate foarte redusă, datorate tranzițiilor interzise de spin la termenii triplet.

De exemplu, spectrul combinației $[Fe(CN)_6]^{4-}$ prezintă banda ν_1 (${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$) la 31000cm^{-1} cu $\epsilon \sim 350$, banda ν_2 (${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$) la 37000cm^{-1} cu $\epsilon \sim 2000$ și banda datorată tranziției interzise de spin ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ la 24000cm^{-1} caracterizată printr-un coeficient molar de extincție foarte mic, $\epsilon \sim 2$. Valorile mari ale lui ϵ pentru benzile atribuite tranzițiilor permise de spin se datoresc probabil naturii covalente a legăturii formate de $Fe(II)$ și ligandul CN^- ; intensitatea deosebit de mare a benzii ν_2 se poate atribui faptului că aceasta se află la energii foarte apropiate de cele ale benzilor de transfer de sarcină.

Pentru Co^{3+} configurația spin minim în simetrie O_h este o situație practic generală. Cele două benzi atribuite tranzițiilor v_1 și v_2 sunt observate în mod regulat, prima situându-se între 15000 și 32000 cm^{-1} și cea de a doua la energii mai mari cu 6000 - 8000 cm^{-1} ; coeficientul molar de extincție este $\epsilon \sim 100$.

Lărgimea benzilor este variabilă, în general mai mare de 2000 cm^{-1} , putându-se observa o scindare datorată înconjurării de simetrie scăzută în cazul speciilor ce conțin liganzi diferiți. Uneori pot fi observate benzile datorate tranzițiilor interzise de spin la termenii triplet $^3T_{1g}$ și $^3T_{2g}$ cu coeficienți $\epsilon \sim 1$. Din valorile energiei benzilor corespunzătoare tranzițiilor $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$ și $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$ se pot calcula parametrii 10Dq și B.

În cazul combinațiilor $[\text{CoN}_x\text{X}_{6-x}]$, unde N este un ligand cu atom donor azot, apare o distorsiune de la simetria octaedrică ce este concretizată în aspectul diferit al spectrelor.

De exemplu, spectrele izomerilor *cis*- și *trans*- $[\text{Coen}_2\text{F}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ sunt diferite. Banda atribuită tranziției v_2 (la termenul $^1T_{2g}$) este mai puțin afectată în ambii izomeri, la fel ca și banda corespunzătoare tranziției v_1 (la termenul $^1T_{1g}$) în cazul izomerului *cis*. Termenul $^1T_{1g}$ este afectat puternic în cazul izomerului *trans*, astfel încât în loc de o tranziție (v_1) apar două datorate scindării acestui termen în termenii 1E_g și $^1A_{2g}$.

Atribuirea configurației izomerilor geometrice ai combinațiilor $[\text{Ma}_4\text{b}_2]$ (unde M are configurația d^6 spin minim) pe baza spectrelor electronice se bazează pe faptul că distorsiunea tetragonală a octaedrului are ca efect ridicarea triplei degenerări orbitale a termenilor $^1T_{1g}$ și $^1T_{2g}$; aceștia se scindează într-un termen dublu degenerat și unul nedegenerat:

$$^1T_{1g} \rightarrow ^1E_g + ^1A_{2g}$$

$$^1T_{2g} \rightarrow ^1E_g + ^1B_{2g}$$

Scindarea este mai mare pentru termenul $^1T_{1g}$ și la rândul ei este diferită pentru izomerul *cis* și *trans*, anume $\Delta E_{trans} = 2\Delta E_{cis}$ (fig. 27).

Astfel, izomerul *trans* prezintă în locul tranziției v_1 , două tranziții la termenii (suficient diferențiați din punct de vedere energetic când liganzii a și b sunt depărtați unul de celălalt în seria spectrochimică):

$$^1A_{1g} \rightarrow ^1E_g$$

$$^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$$

Izomerul *cis* va prezenta banda corespunzătoare tranziției v_1 , termenii $^1A_{2g}$ și 1E_g nefiind separați printr-o energie suficient de mare pentru a se observa cele două tranziții.

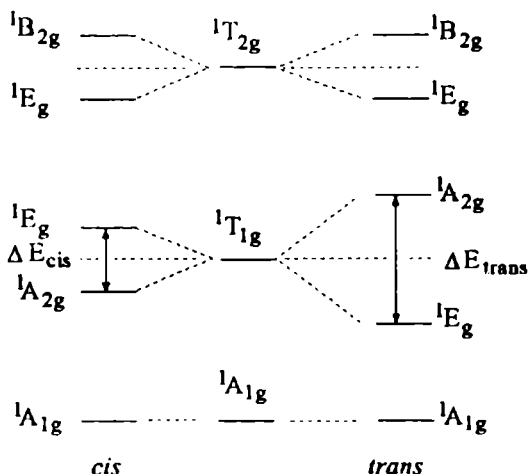


Fig. 27. Scindarea termenilor $1T_{1g}$ și $1T_{2g}$ în cazul izomerilor *cis*, *trans*- $[Ma_4b_2]$

De exemplu, spectrul izomerului *cis*- $[Coen_2Cl_2]^+$ conține o bandă intensă corespunzătoare tranziției ν_1 la 18900 cm^{-1} (530 nm) iar izomerul *trans* prezintă două benzi de intensitate mai mică la 16200 cm^{-1} (620 nm) și 22100 cm^{-1} (450 nm).

Pentru ambii izomeri, tranziția ν_2 apare la aceeași energie.

Combinațiile tetraedrice ale Fe^{2+} prezintă în spectru o bandă atribuită tranziției $^5E \rightarrow ^5T_2$ la $\sim 4500\text{ cm}^{-1}$ cu $\epsilon \sim 100$.

Ru^{2+} , Rh^{3+} , Pd^{4+} ($4d^6$), Ir^{3+} , Pt^{4+} ($5d^6$)

Combinațiile octaedrice ale acestor ioni sunt, așa cum era de așteptat, de câmp puternic ($10Dq$ crește de la configurațiile $3d^6$ la $4d^6$ și $5d^6$) cu configurații tip spin minim t_{2g}^6 . Valorile parametrului $10Dq$ sunt mai mari decât în cazul Co^{3+} , astfel încât se observă în vizibil numai banda atribuită tranziției ν_1 , după care apar benzile cu transfer de sarcină.

Tranzițiile interzise de spin la termenii triplet ($^3T_{1g}$ și $^3T_{2g}$) pot da naștere la benzi intense ($\epsilon \sim 10$) datorită creșterii valorii constantei de cuplare spin-orbită la ionii din seriile $4d$ și $5d$.

Ioni cu configurație d^7

$Co^{2+} (3d^7)$

Compușii octaedrici ai Co^{2+} sunt fie de câmp slab (termen fundamental ${}^4T_{1g}$) fie de câmp puternic (termen fundamental 2E_g). Spectrele speciilor tip spin minim nu sunt pe deplin caracterizate.

Combinațiile tip spin maxim prezintă o bandă de absorbție la aproximativ $8000 - 10000 \text{ cm}^{-1}$ atribuită tranziției ν_1 , ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ și o bandă cu structură complexă în jur de 20000 cm^{-1} . În mod sigur această bandă are o componentă ce apare din tranziția ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$, scindată datorită efectelor simetriei scăzute, dar poate fi suprapusă cu banda corespunzătoare tranziției de doi electroni ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ și cu cele atribuite tranzițiilor interzise de spin la termenii dublet.

Valorile lui $10Dq$ sunt cuprinse între 6500 și 10200 cm^{-1} iar B/B_0 (factorul nefelauxetic) ia valori între $0,80 - 0,91$.

Combinațiile tetraedrice ale Co^{2+} au termenul fundamental 4A_2 și conțin în spectru două benzi de absorbție; prima bandă, de la $\sim 5000 \text{ cm}^{-1}$ cu $\epsilon \sim 200$ se datorește tranziției ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ și prezintă o structură datorită cuplării spin - orbită și/sau efectelor scăderii simetriei. Cea de a doua bandă, cu structură complexă, de la $12000 - 18000 \text{ cm}^{-1}$ are o intensitate mare ($\epsilon \sim 100$ fiind valoarea maximă) și apare probabil datorită tranziției ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$ căreia i se alătură componentele de simetrie scăzută și cele datorate cuplării spin - orbită și efectelor vibraționale.

Parametrul $10Dq$ variază de la 2650 cm^{-1} (4 I^-) la 4700 cm^{-1} (4 CNSe), asociate cu valori B/B_0 tipice de $0,68$ și $0,67$.

Combinațiile Co^{2+} cu simetrie scăzută - plan pătrată și piramidă pătrată prezintă spectre bine definite.

Ioni cu configurație d^8

$Ni^{2+} (3d^8)$

Combinațiile octaedrice ale Ni^{2+} prezintă trei benzi atribuite tranzițiilor permise de spin de la termenul fundamental ${}^3A_{2g}$; tranziția ν_1 : ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ generează banda de la $7000 - 13000 \text{ cm}^{-1}$, tranziția

$v_2: {}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ pe cea de la 11000 - 20000 cm^{-1} și tranziția $v_3: {}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ pe cea situată între 19000 - 27000 cm^{-1} . Toate benzile au $\epsilon \sim 10$ și prezintă un aspect mai mult sau mai puțin structurat.

Tranzițiile interzise de spin la termenii singlet pot fi observate ca absorbții relativ intense ($\epsilon \sim 5$) datorită cuplării spin - orbită.

Spectrele sunt ușor de interpretat și permit evaluarea parametrilor 10Dq și B. Parametrul de scindare 10Dq variază de la 6800 cm^{-1} (6Br⁻) la 8700 (6H₂O) și 12700 cm^{-1} (3dipy), cărora le corespund valorile factorului nefelauxetic de $\sim 0,70, 0,88$ și respectiv 0,70.

Combinările de tipul [NiN₄X₂] prezintă scindări ale benzii ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}(v_1)$, explicate pe baza parametrilor în câmp cristalin diferiți pentru liganzii notați simbolic N (cu atomi donori azot) și X (în general halogenură sau pseudohalogenură).

Combinările tetraedrice ale Ni²⁺ prezintă în domeniul IR apropiat o bandă atribuită tranziției ${}^3T_1 \rightarrow {}^3A_2$ ($\epsilon \sim 20$), în mod obișnuit fără structură și o alta cu structură mai complexă, în domeniul vizibil la $\sim 15000 \text{ cm}^{-1}$ ($\epsilon \sim 100$) atribuită tranziției ${}^3T_1 \rightarrow {}^3T_1(P)$. Banda corespunzătoare tranziției ${}^3T_1 \rightarrow {}^3T_2$, caracterizată prin cea mai joasă energie, este rar observată.

Valoarea de 4100 cm^{-1} pentru parametrul de scindare 10Dq corespunzător speciei [NiCl₄]²⁻ este tipică pentru combinațiile tetraedrice ale Ni²⁺ precum și cea de $\sim 0,75$ a raportului B/B₀.

Tranzițiile la termenii singlet pot fi relativ intense ($\epsilon \sim 1$).

Combinările plan pătrate ale Ni²⁺ prezintă o bandă la $\sim 20000 \text{ cm}^{-1}$ ($\epsilon \sim 100$) atribuită tranziției între orbitalele $b_{1g} \rightarrow b_{2g}$ precum și o alta (căreia i se datorește culoarea roșie caracteristică a acestor combinații) la $\sim 25000 \text{ cm}^{-1}$ cu $\epsilon \sim 1000$ atribuită tranziției $b_{1g} \rightarrow a_{1g}$.

$Pd^{2+}(4d^8), Pt^{2+}, Au^{3+}(5d^8)$

Acești ioni formează cu preponderență combinații complexe plan pătrate. Datorită benzilor de transfer de sarcină intense, interpretarea spectrelor acestor specii plan pătrate nu este simplă.

Ioni cu configurație d^9

$\text{Cu}^{2+} (3d^9)$

Combinățiile octaedrice CuL_6 ale Cu^{2+} prezintă instabilitate Jahn - Teller (vezi 4.2.1.), ceea ce conduce la scindarea atât a termenului fundamental ${}^2\text{E}_g$, cât și a celui excitat ${}^2\text{T}_{2g}$ (fig. 28).

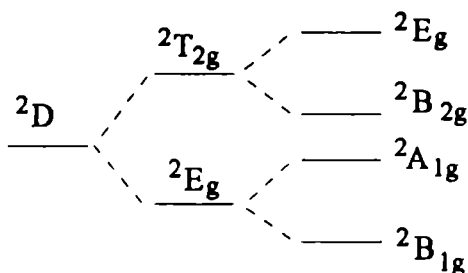


Fig. 28. Scindarea termenilor configurației d^9 în câmp tetragonal

Datorită acestor scindări, spectrele nu corespund excitării simple ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$ ci tranzițiilor între termenii prezentați în figura de mai sus.

Ionul $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ este o excepție, în sensul că banda de la $\sim 12000 \text{ cm}^{-1}$ ($\epsilon \sim 10$) este numai lărgită ($\sim 6000 \text{ cm}^{-1}$) dar nerezolvată în componente.

De cele mai multe ori, scindarea este considerabilă; de exemplu specia $[\text{Cu}(\text{dipy})_3]^{2+}$ prezintă benzi la 15000 și 6000 cm^{-1} .

Combinățiile tetracoordinate, deși sunt destul de frecvente, în rare cazuri au o geometrie regulată tetraedrică sau plan pătrată. Mai obișnuite sunt stereochimiile distorsate de simetrie aproximativă D_{2d} , pentru care se prevăd patru tranziții $d - d$. Spectrele acestor combinații prezintă două sau trei benzi de absorbție, mai mult sau mai puțin rezolvate, situate la energii sub 20000 cm^{-1} , cu valori $\epsilon \sim 50$.

CAPITOLUL 3

PROPRIETĂȚILE MAGNETICE ALE COMBINAȚIILOR COMPLEXE

Proprietățile magnetice ale combinațiilor complexe au fost explicate pentru prima dată de teoria legăturii de valență. Teoria câmpului cristalin și teoria câmpului liganzilor au dat însă o interpretare corectă și completă a comportării magnetice a combinațiilor complexe.

3.1. Generalități

Câmpul magnetic indus (B) într-o substanță este diferit de câmpul magnetic aplicat (H) cu o cantitate I , denumită „intensitatea magnetizării substanței”:

$$B = H + I \quad (1)$$

Pentru multe substanțe, intensitatea magnetizării I variază colinear cu câmpul magnetic aplicat H și este proporțională cu acesta. Din acest motiv, raportul B/H este o constantă și poate fi exprimat prin relația:

$$B/H = 1 + I/H = 1 + \chi \quad (2)$$

unde χ , *susceptibilitatea magnetică* (de volum) este de asemenea o constantă, în general cu valoare mică; ea exprimă cât de susceptibilă este substanța la magnetizarea prin câmpul aplicat.

Dacă χ are o valoare negativă, substanța este denumită *diamagnetică* și nu este atrasă de câmpul magnetic aplicat; dacă χ este pozitivă, substanța este *paramagnetică* sau chiar *fero-* sau *antiferomagnetică*, fiind atrasă de câmpul magnetic aplicat.

Interacția unui electron, ca particulă încărcată cu sarcină, cu un câmp magnetic aplicat determină precesia mișcării sale orbitale, care acționează pentru a anula câmpul, astfel încât I și deci χ în ecuația (2) sunt negative; efectul este mic, dar omniprezent.

Pe de altă parte, considerând momentul de spin și cel angular, electronul are proprietăți de dipol magnetic, care tinde să se aranjeze în câmpul aplicat, scăzând energia și determinând valori pozitive ale susceptibilității magnetice χ .

Acest efect este mai puternic decât cel datorat sarcinii electronului, astfel încât paramagnetismul unui atom este mai mare decât diamagnetismul său.

Deoarece momentul de spin și cel angular apar numai pentru nivelele parțial ocupate cu electroni, paramagnetismul este un fenomen întâlnit la metalele tranziționale d și f .

Interacția dintre sarcina electrică și câmpul magnetic este independentă de temperatură, *diamagnetismul fiind în esență o proprietate independentă de temperatură*.

Din contră, energia orientării dipolului magnetic de către câmp este mai mică decât energia termică accesibilă substanței, astfel încât efectele ei sunt dependente de temperatură. Deci, spre deosebire de diamagnetism, *paramagnetismul este un fenomen care variază cu temperatura*. Paramagnetismul crește cu scăderea temperaturii, deoarece scăderea agitației termice permite dipolilor magnetici să se alinieze cu câmpul aplicat.

Multe substanțe paramagnetice respectă legea lui Curie:

$$\chi = C/T \quad (3)$$

unde C este *constantă Curie*; această constantă este corelată cu momentul magnetic μ :

$$C = N\mu^2 / 3kT \quad (4)$$

unde N este numărul lui Avogadro, k este constanta lui Boltzmann iar μ este exprimat în magnetoni Bohr. Adesea și momentul magnetic variază cu temperatura, ceea ce conduce la abateri de la legea lui Curie.

Deoarece diamagnetismul este prezent întotdeauna, ecuația (3) trebuie modificată, introducându-se și susceptibilitatea diamagnetică χ_{diam} :

$$\chi = C/T + \chi_{\text{diam}} \quad (5)$$

Unele substanțe se comportă ca paramagnetice ideale, chiar prin admiterea celui de al doilea termen din ecuația (5). S-a găsit o expresie mai practică pentru cele mai multe specii paramagnetice care este o variantă a legii Curie - Weiss:

$$\chi = C/(T - \theta) + \chi_{\text{TP}} + \chi_{\text{diam}} \quad (6)$$

unde θ este constanta Weiss și χ_{TP} este o contribuție paramagnetică independentă de temperatură, adesea neglijată, având o valoare mai mică decât χ_{diam} .

Valorile susceptibilității diamagnetice sunt de aproximativ $-0,5 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ iar cele ale susceptibilității paramagnetice variază de la zero la $10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg}$.

În unele substanțe, cum sunt și combinațiile complexe ale metalelor tranziționale, atomul care posedă nivele parțial ocupate cu electroni este asociat cu mulți alți atomi cu nivelele complet ocupate: în felul acesta, centrii paramagnetici sunt separați prin atomi diamagnetici. Substanțele de acest fel, în care atomii paramagnetici sunt independenți unul față de celălalt se numesc *diluate magnetic*. Cele în care atomii sunt cuplați astfel încât dipolii lor magnetici (adică momentele angulare) nu sunt independenți, se numesc *concentrate magnetic*, iar proprietățile lor magnetice depind de câmpul magnetic și în consecință de temperatură.

Având în vedere că concentrația magnetică crește cu scăderea temperaturii, se apreciază că în general, toate substanțele pot fi considerate concentrate magnetic la temperaturi suficient de joase; la temperatură normală, cele mai multe combinații complexe pot fi considerate diluate magnetic.

Fero- și antiferomagnetism. Efectele de cooperare care au ca rezultat cuplări între momentele angulare ale atomilor paramagnetici sunt

denumite *interacții de schimb* și sunt parametrizate prin integrala de schimb J_{ij} (i, j - cei doi atomi vecini).

Feromagnetismul apare când dipolii magnetici (spinii) ai atomilor i și j se aranjează paralel.

Antiferomagnetismul se datorește unei cuplări antiparalele a spinilor atomilor i și j .

În cazul feromagnetismului, integrala de schimb J_{ij} este pozitivă pentru atomul vecin iar în cel al antiferomagnetismului, este negativă.

Orientarea spinilor este în competiție cu temperatura care produce efecte de dezordine. Sub o anumită temperatură predomină interacțiile de schimb, iar substanțele devin ordonate magnetic. Dacă schimbul este feromagnetic, temperatura se numește *temperatură Curie*, T_C , iar dacă schimbul este antiferomagnetic, se numește *temperatură Néel*, T_N .

În fig. 29 se prezintă variația susceptibilității magnetice χ cu temperatura pentru substanțele paramagnetice (a), feromagnetice (b) și antiferomagnetice (c).

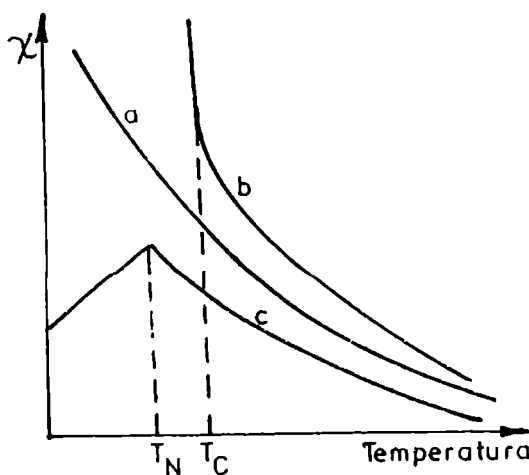


Fig. 29. Variația susceptibilității magnetice (χ) cu temperatura pentru substanțele: (a) paramagnetice; (b) feromagnetice; (c) antiferomagnetice

Sub temperatura de ordonare, comportarea magnetică, în special pentru speciile feromagnetice, este complicată. Susceptibilitatea magnetică poate deveni foarte mare pentru substanțele feromagnetice, foarte mică pentru cele anti-feromagnetice și poate depinde mult de tăria câmpului magnetic.

3.2. MOMENTUL MAGNETIC

Momentul magnetic este o mărime care însumează proprietățile magnetice ale unei substanțe.

Se definește „momentul magnetic” în unități magneton Bohr:

$$\mu_{ef} = (3k/N\beta^2)^{1/2} (\chi_A T)^{1/2} = 797,5(\chi_A T)^{1/2} \quad (7)$$

care devine:

$$\mu_{ef} = 2,84(\chi_A T)^{1/2} \quad (8)$$

exprimând susceptibilitatea atomică în unități c.g.s.

Experimental se determină susceptibilitatea moleculară χ_M din care se calculează χ_A prin efectuarea corecțiilor de diamagnetism:

$$\chi_A = \chi_M - \sum_i \chi_{A_i} \quad (9)$$

unde χ_{A_i} este diamagnetismul atomic, inclusiv contribuțiile legăturilor covalente ale liganzilor și ale ionilor din sfera de ionizare. Valorile corecțiilor de diamagnetism sunt tabelate și sunt denumite constante Pascal.

Susceptibilitățile diamagnetice atomice sunt de ordinul $2 \times 10^{-10} \text{ m}^3/\text{mol}$ iar cele paramagnetice la temperatura camerei sunt de ordinul $3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{mol}$.

Există câteva metode experimentale pentru determinarea susceptibilității magnetice a unei substanțe, cea mai des utilizată fiind metoda Gouy care constă în măsurarea creșterii aparente a greutatei, când substanța este plasată într-un gradient de câmp magnetic (fig. 30). Creșterea aparentă a greutății este direct proporțională cu susceptibilitatea.

Creșterea în greutate Δm a probelor în câmpul magnetic H permite calcularea susceptibilității molare după relația:

$$\chi_M = 2\Delta m M / H^2 A d \quad (10)$$

unde M = masa molară, d = greutatea specifică a probei, A = aria secțiunii tubului în care se află proba. În mod obișnuit, valoarea $H^2 A$ se obține prin calibrarea balanței magnetice cu o substanță paramagnetică standard, $Hg[Co(SCN)_4]$.

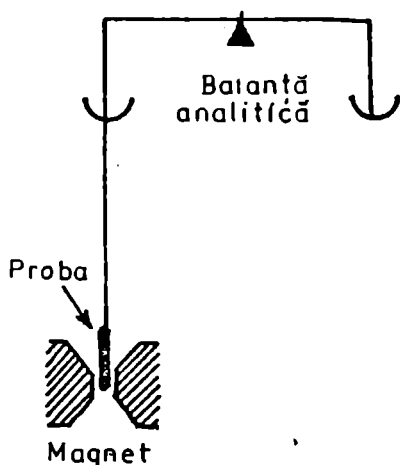


Fig. 30. Schema balanței magnetice (metoda Gouy)

Momentul magnetic efectiv (exprimat în unități magneton Bohr și notat μ_B sau M.B.) se poate calcula teoretic după relația ce implică numerele cuantice L , S și J :

$$\mu_{ef} = g[J(J+1)]^{1/2} \text{ M.B.} \quad (11)$$

Această relație se aplică pentru majoritatea combinațiilor lantanoidelor.

Valoarea factorului de scindare spectroscopică g , denumit și „factorul lui Landé” poate fi calculată cunoscând termenul din care apare starea caracterizată de numărul cuantic J :

$$g_J = 1 + [S(S+1) - L(L+1) + J(J+1)] / 2J(J+1) \quad (12)$$

Dacă $L = 0$, se obține valoarea numai de spin a factorului Landé, $g = 2$, iar μ_{ef} devine:

$$\mu_{ef} = 2[S(S+1)]^{1/2} \text{ M.B.} = [n(n+2)]^{1/2} \text{ M.B.} \quad (13)$$

unde n este numărul de electroni impari. Calculat astfel, momentul magnetic reprezintă valoarea numai de spin (engl. „spin only”).

Deoarece nu există nici un ion pentru care cuplarea spin - orbită să fie atât de mică, încât să fie neglijabilă, se consideră următoarea expresie a momentului magnetic efectiv:

$$\mu_{ef} = [4S(S+1) + L(L+1)]^{1/2} \text{ M.B.} \quad (14)$$

în care, dacă $L = 0$ se obține expresia corespunzătoare *momentului magnetic numai de spin*.

3.2.1. Anularea momentului angular orbital

În situația în care ionul metalic liber se află într-un câmp al liganzilor, apare o restricție a numărului de orbitale cu aceeași energie accesibile unui electron, fără modificarea spinului.

De exemplu, unicul electron al configurației d^1 din ionul liber poate ocupa oricare din cele cinci orbitale d , dar în prezența unui câmp octaedric al liganzilor, are accesibil numai un orbital din cele trei orbitale t_{2g} . Această restricție se manifestă ca o reducere a momentului angular orbital al sistemului și în loc de $L = 2$ pentru electronul d din ionul liber, el poate avea un moment angular efectiv $L' = 1$ în grupul de orbitale t_{2g} și $L' = 0$ în setul e_g . Se spune că *momentul angular orbital a fost stins (anulat) de câmpul liganzilor*.

Pentru un subnivel t_{2g} ocupat sau semiocupat, (t_{2g}^6 sau t_{2g}^3), valoarea lui L este zero ($L = 0$), la fel ca și pentru configurațiile d^5 și d^{10} ale ionului liber.

Pe baza acestor considerente, este posibil să se determine pentru care configurații în câmp octaedric și tetraedric momentul angular orbital este parțial sau complet anulat.

În tabelul 16 sunt prezentate aceste configurații, natura termenului fundamental și valoarea numai de spin a momentului magnetic efectiv.

Tabelul 16. Configurații d^n și termeni fundamentali pentru care momentul angular orbital trebuie să se anuleze în simetrie cubică

Nr. electroni d	1	2	3	4	5	6		7		8	9
Stereoch.	T_d	T_d	O_h	O_h	T_d/O_h	T_d	O_h	T_d	O_h	O_h	O_h
Config. electronică	e^1	e^2	t_{2g}^3	$t_{2g}^3 e_g^1$	$t_{2(g)}^3 e_{(g)}^2$	$e^3 t_2^3$	t_{2g}^6	$e^4 t_2^3$	$t_{2g}^6 e_g^1$	$t_{2g}^6 e_g^2$	$t_{2g}^6 e_g^3$
Termen fundam.	2E	3A_2	$^4A_{2g}$	5E_g	$^6A_{1(g)}$	5E	$^1A_{1g}$	4A_2	2E_g	$^3A_{2g}$	2E_g
$\mu_{ef}^{SO} (M)$	1,73	2,83	3,87	4,90	5,92	4,90	0,00	3,87	1,73	2,83	1,73

Din aceste date, rezultă că momentul angular orbital este anulat ($L = 0$) pentru ionii metalelor tranzitionale care au în simetrie cubică termeni fundamentali A și E.

Pentru cei care au termen fundamental T, datele experimentale indică faptul că momentul angular orbital este parțial anulat ($L = 1$).

În realitate, datorită cuplării spin-orbită, anularea nu este completă, deci valorile momentelor magnetice sunt ușor diferite de cele prezentate în tabel. Cuplarea spin-orbită intervine în configurațiile cu mulți electroni d , introducând o contribuție la termenul fundamental.

Efectul ia două forme diferite în funcție de termenul fundamental. Pentru termenii $A_{2(g)}$ și $E_{(g)}$ valoarea lui L rămâne zero, iar cea a lui g se modifică de la valoarea numai de spin ($g = 2$) cu o cantitate care descrește cu creșterea parametrului de scindare:

$$A_{2(g)} \quad g = 2(1-4\lambda/\Delta) \quad (15)$$

$$E_{(g)} \quad g = 2(1-2\lambda/\Delta) \quad (16)$$

Pentru termenii $A_{1(g)}$ care apar din configurația d^5 , valoarea lui g rămâne 2,00 deoarece nu există nici un termen excitat cu aceeași multiplicitate de spin.

Contribuția cuplării spin-orbită pentru termenii $T_{1(g)}$ determină creșterea valorii numărului cuantic orbital L , care devine $L' = 1 + 1,5$ în

funcție de relația dintre tăria câmpului liganzilor și repulsiile interelectronice. Pentru termenii $T_{2(g)}$, L' rămâne egal cu 1,00.

Un alt mod de a evalua situațiile în care are loc „stingerea” momentului orbital, fără a apela la natura termenului fundamental este cel expus în continuare și se bazează pe următoarea idee: momentul orbital nu se anulează când orbitala care conține electronul impar se poate transforma printr-o operație de rotație într-o altă orbitală cu aceeași distribuție a densității electronice (deci cu aceeași formă) și cu aceeași energie.

Se prevede această contribuție pentru orbitalele $t_{2(g)}$ deoarece orbitalele d_{xy} , d_{xz} și d_{yz} se pot transforma una în cealaltă printr-o rotație de 90° .

Orbitala $d_{x^2-y^2}$ este de asemenea tetralobară și s-ar putea transforma în d_{xy} printr-o rotație de 45° dar aceste două orbitale fac parte din seturi de nivele cu energie diferită, atât în câmp octaedric cât și tetraedric. De asemenea, nici orbitala d_{z^2} nu poate aduce o contribuție orbitală datorită formei sale unice. Prin urmare, electronii din nivelele $e_{(g)}$ nu vor aduce o contribuție orbitală la valoarea momentului magnetic.

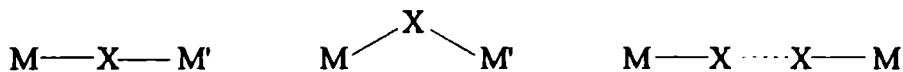
De remarcat că pentru configurațiile electronice în câmp octaedric sau tetraedric, cu număr impar de electroni și distribuți neechivalent pe cele trei orbitale $t_{2(g)}$, termenul fundamental este T (vezi tabelele 8 și 10).

Pentru combinațiile complexe cu un grad de distorsiune mic de la simetria cubică, termenii T se scindează în termeni A + E datorită componentei de simetrie joasă a câmpului liganzilor și datorită cuplării spin-orbită. Se notează cu δ_T scindarea termenului T de către componenta axială a câmpului liganzilor fiind ca valoare mai mică decât parametrul de scindare în câmp cristalin, Δ . În acest mod apare o *anizotropie a susceptibilității magnetice corespunzătoare termenului T*.

3.2.2. Interacțiunile de superschimb

Separarea dintre atomii metalelor tranziționale în combinațiile complexe determină o cuplare nesemnificativă a spinilor electronilor impari, cu excepția combinațiilor cu legături metal - metal.

Cuplarea spinilor poate să apară mai curând prin polarizarea atomilor diamagnetici intermediari, din punte, între doi ioni metalici, cum ar fi:



unde $X- \cdots X$ poate indica multe tipuri de interacții, inclusiv cele ionice din cristal sau chiar legături de hidrogen.

Termenul de *superschimb* este utilizat pentru a exprima toate aceste schimburi indirecte, indiferent de natura lor.

În mod frecvent, X este un atom de oxigen, sulf sau halogen.

Cuplarea de superschimb poate fi de tip σ sau π .

În esență, fenomenul constă în următoarele: electronul impar din orbitala d a metalului M polarizează spinul din orbitala p ocupată a atomului diamagnetic X care la rândul său polarizează spinul din orbitala d a metalului M'.

În fig. 31 se prezintă trei situații ce reprezintă exemple ale superschimbului $M - X - M'$, de tip σ (cu unghiuri între cele două legături de 180° și 90°) și de tip π (unghi de 180°).

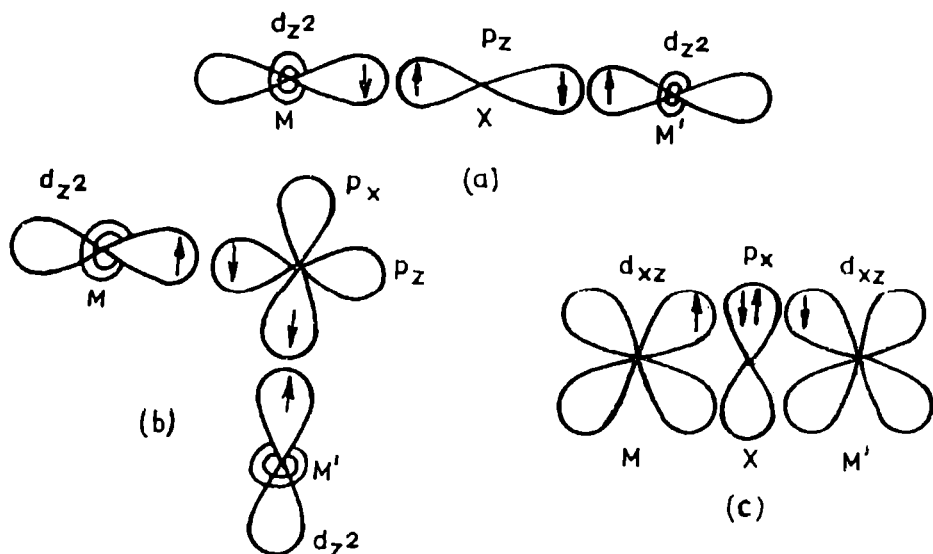


Fig. 31. Mecanisme de superschimb: (a) $\sigma - 180^\circ$; (b) $\sigma - 90^\circ$; (c) $\pi - 180^\circ$

3.2.3. Echilibre de spin

În capitolul 1.3.2. s-au discutat configurațiile d^4 - d^7 care în câmp octaedric se deosebesc prin distribuția electronilor în grupele de orbitale t_{2g} și e_g în funcție de relația care există între energia scindării exprimată prin Δ_o ($10Dq$) și energia de cuplare a spinilor electronilor (P).

În câmp puternic ($10Dq > P$) se realizează configurațiile tip spin minim iar în câmp slab ($10Dq < P$) se stabilizează configurațiile tip spin maxim.

Există însă exemple de combinații complexe octaedrice pentru care parametrul de scindare determină apariția situației critice ($\Delta_o \cong P$), când stările spin maxim, S_1 și spin minim S_2 se diferențiază printr-o valoare energetică foarte mică, ΔE_s , de ordinul a câtorva unități kT .

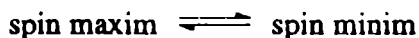
Cu alte cuvinte, pentru aceste combinații, cele două stări S_1 și S_2 sunt populate cu electroni și există într-un echilibru delicat, dependent de temperatură. Sub această temperatură critică T_c , în general sub temperatura camerei, se stabilizează starea de tip spin minim, favorizată de scăderea agitației termice, iar peste această T_c se populează predominant sau complet starea corespunzătoare numărului maxim de electroni impari.

Susceptibilitatea magnetică atomică va rezulta din contribuția fiecăreia din stările S_1 și S_2 , în conformitate cu o relație de tipul:

$$\chi_A = \frac{(2S_1 + 1)\chi_A(S_1) + (2S_2 + 1)\chi_A(S_2)\exp(-\Delta E_s / kT)}{(2S_1 + 1) + (2S_2 + 1)\exp(-\Delta E_s / kT)}$$

Această relație nu exprimă decât într-o primă aproximație valoarea lui χ_A , deoarece fiecare termen poate să conțină în realitate o serie de energii, respectiv cuplarea spin - orbită, scindarea în câmp de simetrie scăzută și cuplarea vibronică.

Cele prezentate constituie o explicație a fenomenului observat experimental, respectiv valori mari ale momentelor magnetice (corespunzătoare configurației spin maxim) la temperatura obișnuită și valori mici (corespunzătoare configurației spin minim) la temperaturi joase, denumit în literatură ca „încrucișare de spin” (engl. „spin crossing”) sau *echilibru de spin*:

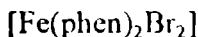
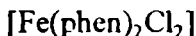


De menționat că aceste echilibre pot să apară teoretic la combinațiile octaedrice ale ionilor d^4 - d^7 și că ele nu afectează stereochemia combinației: modificări apar însă în valorile distanțelor metal - ligand, deoarece ionii cu configurații tip spin minim au dimensiuni mai mici decât în configurațiile spin maxim.

Este de prevăzut că exemplele de combinații care prezintă echilibru de spin să nu fie foarte numeroase, datorită probabilității reduse de realizare a situației de echilibru între valorile corespunzătoare parametrilor 10Dq și P.

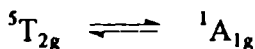
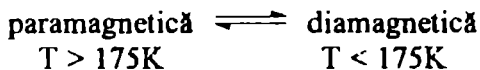
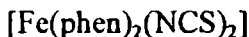
De exemplu, în seria de combinații ale Fe(II), $[\text{Fe}(\text{phen})_2\text{X}_2]$ pentru $\text{X} = \text{Cl}$ și Br momentul magnetic corespunde stării de tip spin maxim cu patru electroni impari (Cl^- și Br^- crează un câmp slab) iar pentru $\text{X} = \text{CN}$, combinația este diamagnetică, cu ionul d^6 în configurație tip spin minim (CN^- este ligand de câmp puternic).

Combinația $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ prezintă un moment magnetic dependent de temperatură, și anume este paramagnetică la temperatura camerei (moment magnetic corespunzător la patru electroni impari) și diamagnetică sub 175K (la $T_C = 175\text{K}$ momentul magnetic scade la 0,78 MB). Prin urmare, la această T_C are loc un echilibru de spin (mai propriu exprimat „tranziție de spin”, deoarece momentul magnetic scade brusc) între termenii cvintet și singlet ai ionului cu configurația d^6 :



paramagnetice

diamagnetică



Sub 175K, specia diamagnetică se caracterizează prin distanțe Fe – N mai mici cu aproximativ 0,2 Å decât specia paramagnetică, datorită razei ionice mai mici a ionului Fe(II) cu configurație tip spin minim.

Acesta este exemplul cel mai des citat în cazul echilibrelor de spin; literatura menționează și alte combinații ale Fe(II), Fe(III) și Co(II) (vezi cap. 3.3.).

În tabelul 17 se prezintă configurațiile și termenii ce rezultă în câmp octaedric slab și puternic din configurațiile d^4 - d^7 , precum și valorile Dq/B la care cele două stări sunt în echilibru.

Tabelul 17. Valorile Dq/B pentru echilibrele de spin la configurațiile d^4 - d^7 în câmp octaedric

	Spin maxim		Spin minim		Dq/B
	Config.	Termen fundamental	Config.	Termen fundamental	
d^4	$t_{2g}^3 e_g^1$	5E_g	t_{2g}^4	$^3T_{1g}$	2,7
d^5	$t_{2g}^3 e_g^2$	$^6A_{1g}$	t_{2g}^5	$^2T_{2g}$	2,8
d^6	$t_{2g}^4 e_g^2$	$^5T_{2g}$	t_{2g}^6	$^1A_{1g}$	2,0
d^7	$t_{2g}^5 e_g^2$	$^4T_{1g}$	$t_{2g}^6 e_g^1$	2E_g	2,2

Literatura menționează și un alt tip de echilibru între stări de spin diferite, determinate însă de coexistența unor specii cu stereochimie diferită. Este cazul unor combinații complexe ale Ni(II) care prezintă o comportare magnetică anormală a momentului magnetic datorată echilibrelor:



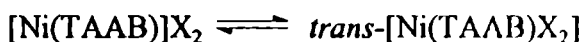
specia plan-pătrată fiind diamagnetică iar cealaltă paramagnetică;



specia octaedrică fiind paramagnetică.

Un exemplu pentru primul echilibru este combinația $[\text{NiBr}_2(\text{PEtPh}_2)_2]$ care s-a izolat sub forma unei modifi cații de culoare verde, paramagnetică ($\mu \sim 3 \text{ MB}$) tetraedrică și una de culoare roșie, diamagnetică, plan pătrată (vezi cap. 3.3.).

Pentru cel de al doilea tip de echilibru se citează ca tipic cazul combinațiilor Ni(II) cu ligandul macrociclic TAAB (tetrakis- anhidro-amino-benzaldehidă), $[\text{Ni(TAAB)X}_2]$, care sunt fie diamagnetice cu stereochimie plan-pătrată (pentru $\text{X} = \text{ClO}_4^-$, BF_4^- , BPh_4^-), fie paramagnetice adoptând o simetrie octaedrică (pentru $\text{X} = \text{NCS}^-$, N_3^-) dar și cu valori intermediare ale momentului magnetic (între 0 și 3,2 MB) pentru $\text{X} = \text{Cl}^-$ și Br^- datorită echilibrului:



Studiul sistemelor în echilibru de spin reprezintă o experiență interesantă pentru cercetători, datorită numeroaselor probleme ridicate de alegerea sistemelor metal - ligand, de formularea combinațiilor precum și de interpretarea atentă a datelor experimentale.



Împreună cu datele spectrelor electronice, rezultatele măsurărilor de susceptibilitate magnetică permit caracterizarea combinațiilor complexe, respectiv stabilirea stereochimiei, stării de oxidare a ionului metalic, tăria câmpului liganzilor, tipul configurației etc.

3.3. COMPORTAREA MAGNETICĂ A UNOR COMBINAȚII COMPLEXE ALE IONILOR METALICI UZUALI

Prezentarea și comentarea pe scurt a câtorva date experimentale referitoare la comportarea magnetică a combinațiilor complexe ce conțin ioni cu configurație d^n este motivată, ca și în cazul prezentării spectrelor electronice (cap. 2.6.) de aplicarea unor noțiuni întâlnite în acest capitol

precum și de familiarizarea studenților cu interpretarea rezultatelor măsurărilor de susceptibilitate magnetică.

Considerăm că este oportun să prezentăm mai întâi (tab. 18) valorile momentelor magnetice ale unor ioni ai metalelor tranziționale din seria 3d în combinațiile octaedrice, precizând atât valorile numai de spin, calculate după relația (13), cât și cele determinate experimental.

Tabelul 18. Momente magnetice ale ionilor 3dⁿ în combinații cu simetrie O_h

Ion	Nr. electroni <i>d</i>	Câmp slab			Câmp puternic	
		Nr. electroni impari	Momente magnetice		Nr. electroni impari	Moment magnetic
			calc.	experim.		experim.
Ti ³⁺	1	1	1,73	1,73		
V ³⁺	2	2	2,83	2,75-2,85		
V ²⁺	3	3	3,88	3,80-3,90		
Cr ³⁺	3	3	3,88	3,70-3,90		
Cr ²⁺	4	4	4,90	4,75-4,90	2	3,20-3,30
Mn ³⁺	4	4	4,90	4,90-5,00	2	3,18
Mn ²⁺	5	5	5,92	5,65-6,10	1	1,80-2,10
Fe ³⁺	5	5	5,92	5,70-6,00	1	2,00-2,50
Fe ²⁺	6	4	4,90	5,10-5,70	0	-
Co ³⁺	6	4	4,90	5,10-5,70	0	-
Co ²⁺	7	3	3,88	4,30-5,70	1	1,80
Ni ²⁺	8	2	2,83	2,80-3,50		
Cu ²⁺	9	1	1,73	1,70-2,20		

Ioni cu configurație d^1

$Ti^{3+} (3d^1)$

Combinățiile cu stereochemie octaedrică, *de exemplu* $[TiX_6]^{3-}$ au $\mu_{ef}(300K) \sim 1,8$ MB descrescând la $\sim 1,5$ MB la 80K, conform prevederilor pentru termenul ${}^2T_{2g}$ cu o componentă de simetrie joasă a câmpului liganzilor (δ_T). Și pentru alți compuși cu stereochemie formal octaedrică, structura electronică indică o simetrie mai joasă, cu $\mu_{ef}(300K) \sim 1,7$ MB și $\mu_{ef}(80K) \sim 1,6$ MB.

$V^{4+} (3d^1)$

Compușii cu stereochemie octaedrică, cum este $[VCl_6]^{2-}$ au $\mu_{ef}(300K) \sim 1,8$ MB descrescând la $\sim 1,3$ MB la 80K, corespunzând comportării termenului 2T_2 cu o contribuție δ_T mică. Cei mai mulți compuși sunt formați de ionul vanadil VO^{2+} *de exemplu* $[VO(H_2O)_4]^{2+}$ unde gradul mare de distorsiune conduce la $\mu_{ef} \sim 1,7$ MB.

$Cr^{3+} (3d^1)$

Combinățiile de tipul $[CrOX_5]^{2-}$ au o stereochemie octaedrică distorsată cu $\mu_{ef} \sim 1,9$ MB.

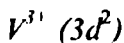
$Nb^{4+}, Mo^{3+} (4d^1), W^{5+}, Re^{6+} (5d^1)$

Compușii Nb(IV) și Mo(V) cu stereochemie octaedrică, *de exemplu* $[NbCl_6]^{2-}$ și $[MoX_6]^-$ prezintă valori ale μ_{ef} de $\sim 1,2$ MB și respectiv 1,6 MB la 300K, scăzând la o valoare de $\sim 1,0$ MB la 80K, corespunzător termenului ${}^2T_{2g}$ cu o valoare mare a constantei de cuplare spin - orbită λ și a unei contribuții moderate a δ_T .

Compușii de tipul $[MoOX_5]^{2-}$ și $[WOX_5]^{2-}$ au $\mu_{ef} \sim 1,7$ și respectiv 1,4 MB corespunzând la valori mari ale lui λ și δ_T .

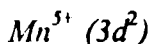
Comportarea magnetică a Re(VI) este variabilă; unele combinații complexe cu ligandul CN^- au $\mu_{ef} \sim 1,5 - 2,0$ MB iar altele sunt diamagnetice.

Ioni cu configurație d^2

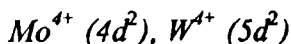


Unii compuși cu stereochemie aproximativ octaedrică au μ_{ef} (300K) \sim 2,9 MB care descrește la \sim 2,3 MB la 80K, iar alții cu simetrie mai mult distorsată au μ_{ef} (300K) \sim 2,7 MB descrescând numai la \sim 2,6 MB (*de exemplu* $V(acac)_3$); comportarea este tipică pentru termenul fundamental ${}^3T_{1g}$.

Combinajia tetraedrică $[VCl_4]^-$ are $\mu_{ef} \sim$ 2,6 MB, valoare prevăzută teoretic pentru termenul fundamental 3A_2 .



Combinajii tetraedrice au $\mu_{ef} \sim$ 2,8 MB, așa cum era de așteptat pentru termenul fundamental 3A_2 .



Combinajii complexe octaedrice ale $Mo(IV)$ au μ_{ef} (300K) \sim 2,4 MB care scade la \sim 1,5 MB la 80K, în timp ce speciile $W(IV)$ au $\mu_{ef} \sim$ 1,6 MB. Aceste rezultate sunt prevăzute pentru termenul fundamental ${}^3T_{1g}$ cu valori crescătoare ale constantei de cuplare spin-orbită de la seria 4d la 5d.

Specia octacoordinată $[Mo(CN)_8]^{4-}$ are $\mu_{ef} \sim 0$ datorită cuplării spinilor ca urmare a reducerii simetriei.

Sistemul $[Cl_5W - O - WCl_5]$ este un exemplu clasic de interacție de superschimb ce dă naștere unei cuplări antiferomagnetice intramoleculare.

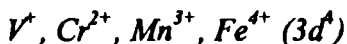
Ioni cu configurație d^3



Toți compușii formal octaedrici ai acestor ioni prezintă comportarea așteptată pentru termenul fundamental ${}^4A_{2g}$ cu valoarea mică a constantei de cuplare spin-orbită λ ; momentul magnetic este de \sim 3,8 MB.

Ionul Cr(III) prezintă interacții antiferomagnetice intramoleculare prin superschimb în compuşii $[\text{Cr}_3(\text{OAc})_6\text{O}]^+$, $[\text{Cr}_2(\text{OII})_2\text{en}_4]^{4+}$ și $[\text{Cr}_4(\text{OH})_6\text{en}_6]^{6+}$ pentru care $\mu_{\text{ef}} \sim 3,3 - 3,7$ MB scăzând odată cu temperatura.

Ioni cu configurație d^4



Cei mai mulți compuși octaedrici ai Cr(II) și Mn(III) prezintă proprietăți magnetice corespunzătoare termenului fundamental ${}^5\text{E}_g$, respectiv $\mu_{\text{ef}} \sim 4,9$ MB.

În combinațiile cu liganzi de câmp puternic, termenul fundamental devine ${}^3\text{T}_{1g}$ iar $\mu_{\text{ef}}(300\text{K}) \sim 3,00$ MB (Cr) și $3,5$ MB (Mn), în ultimul caz scăzând la $2,5$ MB la 80K în concordanță cu prezența unor valori apropiate $\delta_T \cong \lambda$.

Unele specii complexe ale V(II) și Fe(IV) cu o geometrie pseudooctaedrică corespund termenului fundamental al configurației tip spin minim, ${}^3\text{T}_{1g}$, cu $\mu_{\text{ef}} \sim 2,9$ MB.

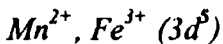
Ftalocianina de Cr(II), combinație plan pătrată, este un exemplu de specie caracterizată de numărul cuantic de spin $S = 1$ și are $\mu_{\text{ef}} \sim 3,0$ MB.

Combinația $\text{Cr}(\text{OAc})_2$ prezintă interacții de schimb antiferomagnetice intramoleculare, ca și $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ cu aceeași structură dimeră și are $\mu_{\text{ef}} \sim 0$.

Ioni cu configurație d^5



Unii compuși ai acestor specii au stereochimia formală octaedrică sau pseudooctaedrică cu $\mu_{\text{ef}} \sim 1,8$ MB corespunzând termenului fundamental tip spin minim ${}^2\text{T}_{2g}$ cu componenta de simetrie joasă δ_T .



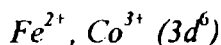
Acești ioni formează cu precădere specii octaedrice cu configurație tip spin maxim și combinații tetraedrice cu $\mu_{\text{ef}} \sim 5,92$ MB, valoare prevăzută pentru termenul ${}^6\text{A}_{1(g)}$ (de exemplu $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ și $[\text{FeCl}_4]^-$).

Cu liganzi de câmp puternic, anii ioni formează specii tip spin minim cu $S = 1/2$ (de exemplu $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$) cu μ_{ef} (300K) \sim 2,4 MB și μ_{ef} (80K) \sim 2,0 MB corespunzător termenului ${}^2T_{2g}$ cu valori moderat-mici ale constantei de cuplare spin-orbită λ și ale componentei δ_T a câmpului de simetrie joasă.

Un număr de combinații octaedrice ale Fe(III) se află la limita spin maxim/spin minim a tăriei câmpului liganzilor, fiind exemple de echilibru de spin; în această categorie se încadrează și hemoglobina.

Cuplarea de superschimb apare în mod obișnuit la combinații complexe ale Fe(III); ca exemple de schimb intramolecular se pot cita acelea stabilite în ionii complecși $[\text{Fe}_3(\text{OAc})_6\text{O}]^+$, $[\text{Fe}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ și $\{[\text{Fe}(\text{phen})_2]_2\text{O}\}^{4+}$.

Ioni cu configurație d^6



Combinațiile tip spin maxim ale Fe(II) cu stereochemie octaedrică și tetraedrică au termenii fundamentali ${}^5T_{2g}$ și respectiv 5E .

De exemplu, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ are μ_{ef} (300K) \sim 5,0 - 5,7 MB care scade la \sim 4,5 MB la 80K, corespunzând la o valoare mică a constantei λ și o valoare comparabilă a componentei de simetrie joasă a câmpului, δ_T .

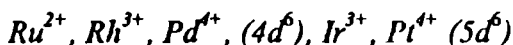
Ionul tetraedric $[\text{FeCl}_4]^{2-}$ are $\mu_{\text{ef}} \sim$ 5,4 MB, valoare corespunzătoare termenului fundamental 5E .

Pentru Co(III) stereochemia O_h este practic unică și starea de spin maxim este rară, apărând în $[\text{CoF}_6]^{3-}$ pentru care μ_{ef} (300K) \sim 5,0 MB.

Ionul Fe(II) formează și combinații de tip spin minim cu termen fundamental ${}^1A_{1g}$, de exemplu $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, în timp ce pentru Co(III) starea de spin minim este de departe cea mai obișnuită. Momentele magnetice sunt mici, dar nu zero, așa cum era de așteptat pentru termenul fundamental ${}^1A_{1g}$, în special pentru combinațiile Co(III). Valorile μ_{ef} (300K) sunt în mod obișnuit \sim 0,4 MB și apar din contribuția paramagnetismului independent de temperatură (datorită cuplării spin-orbită apare o componentă în susceptibilitate a termenilor de energie înaltă, care este independentă de temperatură; mărimea acestei contribuții

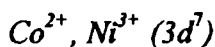
descrește de asemenea cu creșterea valorii parametrului de scindare în câmp octaedric, Δ_o).

Pentru Fe(II) apare un număr de sisteme cu echilibru de spin ${}^5T_{2g} \rightleftharpoons {}^1A_{1g}$, de exemplu specii din seriile $[Fe(dipy, phen)_2X_2]$, unde momentele magnetice sunt cuprinse între 1,0 și 5,0 MB și pot fi obținute prin modificarea temperaturii.



Toți acești ioni sunt caracterizați prin termenul fundamental ${}^1A_{1g}$ cu $\mu_{ef} \sim 0$, adesea cu paramagnetism independent de temperatură ca și combinațiile Co(III).

Ioni cu configurație d^7



Combinațiile octaedrice tip spin maxim ale Co(II) și Ni(III) au termen fundamental ${}^4T_{1g}$ și prezintă μ_{ef} (300K) $\sim 4,7 - 5,5$ MB scăzând la $\sim 4,0 - 4,5$ MB la 80K, așa cum era prevăzut pentru valori mici ale constantei λ și prezența componentei de simetrie joasă δ_T . Un exemplu în acest sens este $(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, pentru care μ_{ef} (300K) $\sim 5,1$ MB iar la 80K este 4,6 MB.

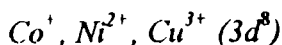
Compușii tetraedrici, cum sunt $[CoX_4]^{2-}$ au $\mu_{ef} \sim 4,5$ MB și termen fundamental 4A_2 .

Combinațiile tip spin minim ale Co(II) și Ni(III) au termenul fundamental 2E_g , $\mu_{ef} \sim 1,8$ MB și o comportare caracteristică termenului E descrisă prin ecuația (16).

Se cunosc unele exemple de echilibru de spin pentru Co(II) coordinat la liganzi heterociclici cu atomi de azot; un exemplu este seria de combinații $[Co(terpiridil)_2]X_2 \cdot xH_2O$, unde popularea stărilor ${}^4T_{1g}$ și 2E_g la 300K și 80K depinde de natura lui X și de gradul de hidratare.

Combinațiile plan-pătrate ale Co(II) au termen fundamental corespunzător valorii $S = 1/2$, dar probabil din cauza orbitalelor excitate de energie apropiată de cea a stării fundamentale, prezintă momente magnetice mai mari ($\sim 2,2$ MB) decât valoarea numai de spin. Combinația Co(ftalocianină) este o excepție, cu $\mu_{ef} \sim 2,8$ MB.

Ioni cu configurație d^8

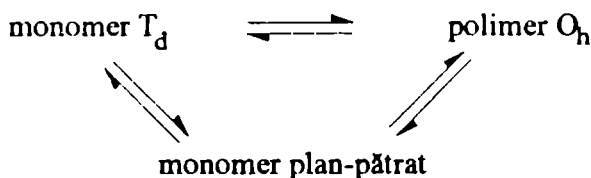


Pentru combinațiile octaedrice, termenul fundamental este $^3A_{2g}$ care prezintă o comportare magnetică dictată de ecuația (15); pentru speciile octaedrice ale $Co(I)$ $\mu_{ef} \sim 2,8$ iar pentru cele ale $Ni(II)$ $\mu_{ef} \sim 3,2$ MB (*de exemplu* hexaamina $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ se caracterizează prin valoarea $\mu_{ef} \sim 3,2$ MB).

Stereochimia tetraedrică, întâlnită numai la $Ni(II)$ conduce la termenul fundamental 3T_1 cu o comportare magnetică mai complicată; *de exemplu*, $[NiCl_4]^{2-}$ are $\mu_{ef}(300K) \sim 3,9$ MB descrescând la 3,25 MB la 80K, în concordanță cu termenul perturbator de cuplare spin-orbită λ de valoare redusă și o valoare asemănătoare a parametrului δ_T .

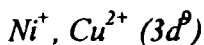
În simetria plan-pătrată toți acești ioni au termen fundamental singlet ($S = 0$) cu valori ale $\mu_{ef} \sim 0$, *de exemplu* clasicul compus $Ni(DMG)_2$.

Ionul de $Ni(II)$ prezintă un tip de echilibru de spin asociat cu modificarea stereochemiei:



Acest echilibru apare în special în soluție, dar este posibilă coexistența diferitelor stereochemii și în stare solidă. În fiecare caz apare o comportare magnetică complicată în funcție de concentrație, detalii de preparare și temperatură. Caracteristice pentru acest fenomen sunt combinațiile complexe cu β -dicetone, alchilendiamine și salicilaldimine.

Ioni cu configurație d^9



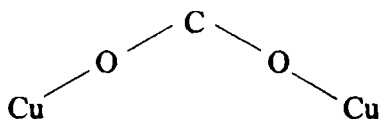
Combinațiile cu stereochimie aproximativ octaedrică au $\mu_{ef} \sim 1,9$ MB și prezintă o comportare caracteristică termenului

fundamental 2E_g (ec. 16). Combinația $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ poate fi considerată ca tipică, cu μ_{ef} (300K) $\sim 1,88$ MB, supunându-se legii Curie-Weiss cu $|\theta| < 1^\circ\text{C}$ și o contribuție mică a paramagnetismului independent de temperatură.

În stereochemii cu simetrie mai scăzută, *de exemplu* plan-pătrată, comportarea magnetică este similară, existând o puternică anizotropie.

Compușii tetraedrici ai Cu(II) , pușini ca număr, au termen fundamental 2T_2 și o comportare magnetică dependentă de temperatură, deși efectul nu este așa de important datorită valorii mari a parametrului de scindare a termenului T (δ_T).

Un număr mare de combinații ale Cu(II) formează structuri dimere sau polimere de tipul $\text{Cu}_2(\text{OAc})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Între ioni de Cu(II) se formează patru legături în punte, rezultând un superschimb antiferomagnetic cu $J_{\text{Cu-Cu}} \sim -100\text{Hz}$.



Alte sisteme în punte (în special OH^-) dau dimeri similari cu valori diferite, inclusiv pozitive (feromagnetice).

CAPITOLUL 4

STEREOCHIMIA COMBINAȚIILOR COMPLEXE

Proprietate fundamentală, stereochemia combinațiilor complexe a fost evidențiată pentru prima dată de **Alfred Werner**, care a postulat că „valențele secundare” ale elementelor cu caracter metalic sunt orientate în spațiu; a stabilit pentru numărul de coordinație șase, stereochemia octaedrică și pentru numărul de coordinație patru, stereochemia plan-pătrată (vezi cap 1.1.); în 1922 a fost confirmată prin studii de difracție de raze X structura plan-pătrată a $K_2[PdCl_4]$ și a $K_2[PtCl_4]$.

L. Pauling a stabilit că geometria coordinării este corelată cu un anumit tip de hibridizare a orbitalelor ionului metalic, explicând pe această cale stereochemia combinațiilor complexe cu diferite numere de coordinație.

În combinațiile simple, numărul de coordinație al ionilor în rețelele cristaline este corelat cu raportul razelor lor. Același principiu a fost aplicat și la compușii coordinativi; în tabelul 18 se prezintă corelarea între raportul razelor, numărul de coordinație și poliedrele de coordonare prevăzute din acest punct de vedere.

Fără îndoială, această corelare este valabilă pentru combinațiile complexe cu interacții predominant ionice, care conțin liganzi electronegativi, cu volum mic, monoatomici sau cu un număr mic de atomi.

Folosind conceptul de „repulsie a perechilor de electroni din stratul de valență” (în engl. „VSEPR”), **Gillespie** a dezvoltat un model calitativ care permite înțelegerea și chiar prevederea geometriilor combinațiilor anorganice; ideea de bază este că geometria moleculei este stabilizată în condițiile unei repulsii minime dintre perechile de electroni din stratul de valență. Având la bază modelul repulsiei s-au formulat structurile moleculare pentru speciile AB_n ($n = 2 \div 7$).

Tabelul 18. Corelația dintre raportul razelor și geometria coordinerii

N.C.	Raportul razelor	Geometria
4	0,225	Tetraedru
6	0,414	Octaedru
6	0,528	Prismă trigonală
7	0,592	Octaedru monopiramidal
8	0,645	Antiprismă pătrată
8	0,668	Dodecaedru
8	0,732	Cub
9	0,732	Prismă trigonală tripiramidală
12	0,902	Icosaedru
12	1,000	Cuboctaedru

În absența unei teorii unitare, care nu numai să explice dar și să prevadă stereochimia adoptată de combinațiile complexe, indiferent de natura legăturii, se acceptă că există întotdeauna doi factori care operează în stabilizarea unei anumite geometrii, și anume: minimalizarea repulsiilor (electrostatice sau van der Waals) între liganzi și numărul mic de electroni în orbitalele moleculare σ antiliante.

Acești doi factori operează simultan și ilustrează faptul că adoptarea unei anumite stereochimii depinde atât de natura ionului metalic, cât și de cea a liganzilor și nu numai de unul dintre aceștia. Exemple de acest tip vor putea fi găsite în paginile următoare, în sensul că același ion metalic formează stereochimii diferite în funcție de natura liganzilor.

Numerele de coordinație realizate în combinațiile complexe au valori cuprinse între 2 și 12; limita superioară este destul de neimportantă pentru compușii coordinativi, fiind cunoscute 1 - 2 exemple, ca și în

cazul celorlalte numere de coordinație 9 și 10, în timp ce N.C. 11 nu a fost încă semnalat; cele mai frecvente numere de coordinație sunt șase și patru.

Extrem de important este faptul că geometria coordonării realizate efectiv de combinațiile complexe nu corespunde celei ideale, prevăzute pe baza numărului de coordinație, toate prezentând un grad mai mic sau mai mare de distorsiune, datorită particularităților electronice și sterice ale ionului metalic și liganzilor. Studiile de raze X pe monocristal au evidențiat lungimi diferite ale legăturilor metal - ligand și unghiuri diferite între legături.

În continuare, se vor prezenta stereochimiile corespunzătoare numerelor de coordinație și în final se va discuta distorsiunea de la simetria octaedrică ce are ca sursă ionul metalic (anizotropia electronegativității - efectul Jahn - Teller) sau natura diferită a liganzilor.

4.1. STEREOCHIMIA COMBINAȚIILOR COMPLEXE CU NUMERE DE COORDINAȚIE 2 - 8

Numărul de coordinație 2

Literatura menționează un număr restrâns de combinații complexe cu N.C. = 2, acestea fiind îndeosebi specii ale ionilor metalici cu configurație d^{10} : $[MCl_2]^-$ ($M = Cu, Ag, Au$), $[M(NH_3)_2]^+$ ($M = Cu, Ag$), $[M(CN)_2]^-$ ($M = Ag, Au$).

O excepție notabilă este combinația de $Co(II)$, $\{Co[N(SiMe_3)_2]_2\}$.

Combinațiile complexe ale ionilor $Cu(I)$ și $Ag(I)$ cu N.C. 2 sunt instabile, acestea având tendința de a mai coordina încă doi liganzi stabilizând specii tetracoordinate tetraedrice, ca *de exemplu*:



În soluție, speciile $[MX_2]^-$ se solubilizează, formând de asemenea ioni cu N.C. 4.

De asemenea, combinația $K[Cu(CN)_2]$ în stare solidă prezintă o structură în lanț, în care $Cu(I)$ are N.C. 3.

Geometria numărului de coordinație 2 poate fi teoretic angulară, simetrie C_{2v} (cu unghiul dintre cele două legături mai mic de 180°) sau

liniară, simetrie $D_{\infty h}$ (cu unghiul de 180°). Dintre cele două geometrii se stabilizează cea liniară, care minimizează repulsiile dintre liganzi. De fapt, această geometrie este prevăzută pe baza hibridizării sp a orbitalelor ionului metalic cu configurație d^{10} .

Orgel a propus un mecanism în două etape pentru obținerea orbitalelor hibride sp , implicând și orbitala d_z , care are energie asemănătoare (ca și celelalte orbitale $(n-1)d$) cu orbitalele ns și np .

De asemenea, modelul VSEPR confirmă structura lineară a speciilor AB_2 pentru o hibridizare sp .

Numărul de coordinație 3

Acest număr de coordinație este deosebit de rar. Pentru unele combinații, la care stoichiometria ar indica N.C. 3, *de exemplu* $CsCuCl_3$ sau $K_2[Cu(CN)_3]$, numărul de coordinație este în realitate șase.

Un exemplu real de tricoordinare îl prezintă combinația discutată anterior, $K[Cu(CN)_2]$, cu structură în lanț (- CN - Cu(CN) - CN - Cu(CN) - CN -).

În general, exemplele de combinații complexe cu acest N.C. conțin ioni cu configurație d^{10} , respectiv Cu(I), Au(I), Hg(II), Pt(0) și liganzi voluminoși: I^- , PPh_3 , $SC(NH_2)_2$, $\{N[Si(CH_3)_3]_2\}^-$ în combinații ca HgI_3^- , $Pt(PPh_3)_3$, $[Au(PPh_3)_3]^+$, $\{Cu[SC(NH_2)_2]_3\}^+$.

Se cunosc și câteva combinații cu N.C. 3 ale Fe(III) și Cr(III), anume $M\{N[Si(CH_3)_3]_2\}_3$ (M – Fe, Cr).

Geometria realizată este plan trigonală, simetrie C_{3v} , cu unghiuri de 120° între legături, corespunzătoare hibridizării sp^2 .

O structură interesantă a fost stabilită prin difracție de raze X pe monocristal pentru combinația trimeră $[Cu(SP(CH_3)_3)Cl]_3$ în care există un ciclu format din cei trei ioni de cupru (I) legați în punte prin atomi de sulf (- Cu(Cl) - S(PMe₃) - Cu(Cl) - S(PMe₃) -); combinația este denumită *ciclo-tris(cloro-μ-(trimetilfosfin-sulfură))Cu(I)*.

Numărul de coordinație 4

Structurile formate de combinațiile tetracoordinate sunt de două tipuri: tetraedrică și plan-pătrată. În realitate, se întâlnesc și structuri cu grad diferit de distorsiune ale acestor geometrii ideale.

Stereochimia tetraedrică

Această stereochemie se realizează în combinațiile tetracoordinate ce conțin liganzi voluminoși între care se stabilesc interacții de repulsie electrostatică sau van der Waals; ionii metalici se caracterizează prin volum mic și configurație de tip:

- gaz nobil ($ns^2 np^6$), *de exemplu* Be^{2+} , Al^{3+} ;
- pseudo-gaz nobil ($(n-1)d^{10} ns^2 np^6$), *de exemplu* Zn^{2+} , Ga^{3+} ;
- d^n pentru care ESCC (T_d) nu este mult mai mică decât cea în câmp octaedric, *de exemplu* Co^{2+} cu configurația d^7 .

Teoria legăturii de valență asociază acestei stereochemii hibridizarea sp^3 , evidentă la ionii metalici cu configurațiile de tip gaz nobil și pseudo-gaz nobil.

Teoria câmpului cristalin și teoria orbitalelor moleculare prevăd pentru această geometrie a coordonării o energie mică de stabilizare, în câmp cristalin, comparativ cu stereochemia octaedrică.

Factorii care influențează stereochemia tetraedrică au fost discutați comparativ cu cei corespunzători stereochemiei octaedrice în capitolul 1.3.2.

Toți ionii metalelor tranzitionale 3d formează specii tetraedrice, mai mult sau mai puțin stabile, *de exemplu* $[MCl_4]^{n-}$ ($M = Ti(III), V(III), Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II)$); cele mai stabile combinații sunt prevăzute pe baza ESCC (T_d) pentru configurațiile d^2 și d^7 .

Combinațiile tetraedrice nu prezintă izomerie geometrică.

Izomerii geometrice ai unei combinații complexe corespund aceleiași compoziții chimice, au aceiași atomi donori dar diferă prin poziția acestora în sfera de coordinare. Există izomeri geometrice ai combinațiilor plan-pătrate cu liganzi monodentați (Ma_2b_2 , Ma_2bc , $Mabcd$) și liganzi bidentați heterodonori, $M(ab)_2$ precum și ai combinațiilor octaedrice cu liganzi monodentați $Ma_n b_{6-n}$ sau bi- și polidentati heterodonori $M(ab)_2$, $M(ab)_2c_2$, $M(aba)_2$ etc.

Când liganzii (sau atomii donori) de același fel se află pe o latură a figurii geometrice, izomerul este denumit *cis*, iar când se află pe o diagonală, *trans*.

Unele combinații complexe tetraedrice pot fi optic active, fiind rezolvate în cei doi izomeri optici *dextro* și *levo*.

Izomerii optici denumiți *dextro* și *levo* ai unei combinații complexe se caracterizează prin aceeași compoziție chimică, aceiași atomi donori care ocupă poziții identice în sfera de coordinare, dar diferă prin sensul rotației luminii plan polarizate. Activitatea optică apare la combinațiile complexe care nu au centru și/sau plan de simetrie, care conțin liganzi optic activi sau care devin optic activi în urma coordinării. Este o proprietate ce a fost evidențiată aproape în exclusivitate la combinațiile complexe octaedrice cu liganzi monodentați, bidentați și polidentati.

Câteva combinații tetraedrice, cele mai multe organometalice, de tipul $Mabcd$, deci cu patru liganzi diferiți (*de exemplu* $FeCO(\pi-C_5H_5)(PPh_3)X$, unde $X = COCH_3, CH_2CH_3$) au fost rezolvate în antipozii optici; ionul metalic din aceste combinații complexe se aseamănă cu atomul de carbon asimetric ($Cabcd$) din compușii organici optic activi.

Au mai fost rezolvate în enantiomeri și combinații ale $Be(II)$, $Zn(II)$, $Cu(II)$ cu liganzi bidentați, de tipul $M(ab)_2$, *de exemplu* bis(benzoilacetonato)- $Be(II)$.

Distorsiunile de la stereochemia tetraedrică regulată sunt relativ neimportante, comparativ cu cele de la simetria octaedrică. Deoarece în câmp T_d , orbitalele t_2 interacționează mai puternic cu liganzii decât orbitalele e , degenerarea lor poate determina distorsiuni mai mari de la simetria T_d regulată. Acestea pot fi anticipate pentru configurațiile $e^2t_2^1$, $e^2t_2^2$, $e^4t_2^4$, $e^4t_2^5$, adică pentru ionii metalelor tranziționale cu configurațiile d^3 , d^4 , d^8 și d^9 în combinații cu liganzi identici (ML_4) (vezi cap. 4.2.1.).

Stereochimia plan-pătrată

Din punct de vedere al impedimentelor sterice, combinațiile plan-pătrate (simetrie D_{4h}) sunt mai puțin favorizate decât cele tetraedrice, în cazul liganzilor cu volum mare.

Pe de altă parte, dacă liganzii au volum mic, corespunzător acomodării în același plan cu ionul metalic, există posibilitatea ca metalul să mai formeze încă două legături σ cu doi liganzi în plus, rezultând N.C. 6.

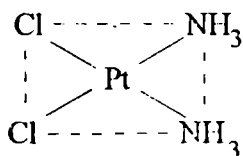
Rezultă deci că liganzii trebuie să se caracterizeze prin volum mic și câmp puternic, realizabil de preferință prin formarea de legături π ; astfel de liganzi sunt CN^- , fosfinele și ftalocianinele.

În ceea ce privește ionii metalici, cele mai multe combinații plan-pătrate conțin ioni cu configurația d^8 , cum sunt: Ni(II), Pd(II), Pt(II), Au(III), Rh(I), Ir(I). Se mai cunosc specii plan-pătrate ale Cu(II) și ale Co(II).

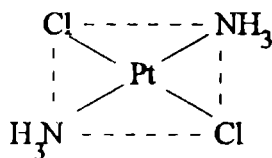
Pentru ionii metalelor din seriile 4d și 5d, datorită creșterii parametrului Δ față de valorile corespunzătoare seriei 3d, necesitățile sterice în privința liganzilor se relaxează, astfel încât aceștia pot stabiliza prin câmpul creat efectiv de ei, liganzi mai voluminoși.

De exemplu, Ni(II) $3d^8$ formează $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ tetraedric, în timp ce speciile similare ale ionilor $4d^8$ sau $5d^8$, respectiv $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ și $[\text{AuCl}_4]^{2-}$ au o stereochimie plan-pătrată.

Combinațiile plan-pătrate de tipul Ma_2b_2 prezintă izomerie geometrică. Cei doi izomeri *cis* și *trans* ai combinației diamino-dicloro-Pt(II), $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ pot fi reprezentați astfel:



- cis -



- trans -

Combinațiile complexe plan-pătrate prezintă rar activitate optică; se pot da ca exemplu speciile optic active (*meso*-stilbendiamino)(*iso*-butilendiamino) $\text{M}(\text{II})$ (unde $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) care deși au cromofor $[\text{MN}_4]$ se caracterizează prin lipsa planului de simetrie.

Toate combinațiile plan-pătrate ale ionilor cu configurație d^8 sunt diamagnetice, comportare ce se poate explica atât pe baza TLV (hibridizare dsp^2 , $S = 0$) cât și pe baza TCC (configurația $d_{xy}^2 d_{xz}^2 d_{yz}^2 d_{z^2}^2$).

Numărul de coordinație 5

Combinațiile complexe pentacoordinate sunt încă mai puțin frecvente comparativ cu cele cu numerele de coordinație patru și șase. Numărul exemplelor de acest tip a permis o clasificare (după Furlani) a stereochemiilor adoptate, prezentată în cele ce urmează.

Bipiramida trigonală (BPT), cu simetrie D_{3h} se stabilizează când cei cinci liganzi sunt de același fel, pentru a preveni un grad avansat de distorsiune.

Un exemplu clasic este anionul $[\text{CuCl}_5]^{3-}$, care prezintă totuși o comprimare a poliedrului pe o diagonală, cele trei legături Cu – Cl din planul ecuatorial fiind mai lungi decât cele două legături axiale (2,391 Å față de 2,296 Å). Explicația dată este ocuparea neechivalentă a orbitalelor $d_{x^2-y^2}$ (cu doi electroni) și d_{z^2} (cu un electron). Această explicație este validată de faptul că speciile similare ale ionilor cu configurație d^{10} , *de exemplu* $[\text{CdCl}_5]^{3-}$, au legături axiale cu lungimi care diferă numai cu 1% de cele ecuatoriale.

Piramida pătrată (PP), simetrie C_{4v} apare întotdeauna distorsată, în sensul că ionul metalic se află deasupra planului bazei. În alt sens însă, ea este clasificată ca regulată, mai ales când toți cei cinci liganzi sunt identici, ca în $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$, argumentele fiind fie schema de hibridizare, fie minimalizarea repulsiilor dintre liganzi când ionul metalic se află deasupra planului bazei piramidei. *De exemplu*, în $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ ionul de Ni(II) se află deplasat cu 0,34 Å deasupra planului pătrat de bază.

Exemple tipice sunt combinațiile complexe ce conțin cationul vanadil VO^{2+} , cum este $\text{VO}(\text{acac})_2$, în care cei doi anioni acetilacetonat ocupă pozițiile de coordinare din planul bazei.

Ligandul bidentat $o\text{-C}_6\text{H}_4[\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2$ (diars) formează cu Ni(II), Pd(II) și Pt(II) combinații cu geometria de piramidă pătrată $[\text{M}(\text{diars})_2\text{X}]^+$ anionul X ocupând cea de a cincea poziție, „apicală” a piramidei.

Stereochimiile adoptate de speciile pentacoordinate variază de la BPT perfectă la PP perfectă, parcurgând formal diferite grade de distorsiune intermediare.

Aceasta se explică prin barierele de energie mici dintre cele două geometrii limită, fapt care stă și la baza existenței pentru una și aceeași specie ionică, *de exemplu* $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$, a ambelor stereochimii; fenomenul se numește *politopie* sau *izomerie politopică*. Concret, combinația $[\text{Cr}(\text{tu})_3][\text{Ni}(\text{CN})_5]$ (tu = propilendiamina) conține anionul pentaciano-Ni(II) cu stereochimia piramidă pătrată iar $[\text{Cren}_3][\text{Ni}(\text{CN})_5] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ în stare cristalină conține și anioni cu geometrie bipiramidă trigonală. Spectrele IR și Raman sugerează că prin deshidratare, acest compus posedă numai anioni cu geometrie piramidă

pătrată. Rezultă că forțele care apar în cristallul hidratat pot stabiliza structura de bipiramidă trigonală. În soluție apoasă, structura acestei combinații complexe este de piramidă pătrată.

În general, legătura cu ligandul din vârf este neechivalentă cu celelalte patru; *de exemplu* în $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ există patru legături Ni – C(N) cu lungimea de 1,87 Å, iar cea de a cincea este de 2,17 Å.

Forțele care favorizează una sau cealaltă dintre structurile limită ale pentacoordinării nu sunt încă complet elucidate.

Considerând ca factor de stabilizare reducerea la minimum a repulsiilor interligand, stereochemia de bipiramidă trigonală ar fi favorizată, dar formarea legăturilor π în care sunt implicate orbitalele d stabilizează geometria de piramidă pătrată.

Ambele stereochemii conduc la un nivel fundamental dublu degenerat orbital și o orbitală d cu cea mai înaltă energie, care rămâne neocupată cu electroni pentru configurațiile d^5 , d^6 , d^7 și d^8 spin minim.

Liganzii polidentati pot afecta geometria unei combinații pentacoordinate datorită necesităților sterice proprii. *De exemplu*, ligandul tetradentat $\text{Me}_6\text{tren} \equiv [(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2]_3$ formează numai combinații complexe pentacoordinate, deoarece nu se poate acomoda într-un aranjament tetraedric sau plan pătrat și nici nu se poate plia pentru a ocupa poziții de coordinare într-un aranjament octaedric.

Din punctul de vedere al TLV, stereochemia bipiramidă trigonală (BPT) rezultă dintr-o hibridizare d_x^2, sp^3 iar cea de piramidă pătrată (PP) din hibridizarea $d_{x^2-y^2}, sp^3$, fiind în concordanță (calitativ) cu teoria câmpului cristalin și teoria orbitalelor moleculare.

Deși există multiple posibilități de apariție a izomerilor geometrici și optici pentru aceste stereochemii, exemplele sunt încă puține ca număr; o specie care prezintă izomerie geometrică este combinația organometalică dibromodicarbonilciclopentadienil-Re(III) $[\text{Re}(\text{CO})_2(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Br}_2]$ cu geometrie PP; cei doi anioni bromură pot fi în *cis* sau în *trans* în planul de bază al piramidei, în care se mai află coordonate și cele două molecule de monoxid de carbon.

Numărul de coordinație 6

Combinățiile complexe hexacoordinate cu stereochemie octaedrică sunt de departe cele mai frecvente; unii ioni metalici, cum sunt Cr(III) și Co(III) formează aproape în exclusivitate combinații hexacoordinate octaedrice.

În afară de octaedru există și un al doilea poliedru de coordinare, prisma trigonală, întâlnită la o serie de combinații complexe cu α -ditiocetone.

Stereochimia octaedrică

Octaedrul (simetrie O_h) este stereochemia adoptată de combinațiile complexe formate atât de metalele tranzitionale d și f cât și de cele din grupele A ale sistemului periodic.

În conformitate cu TCC și TOM, configurațiile d^3 și d^8 spin minim sunt stabilizate cel mai puternic în câmpul octaedric iar configurațiile d^0 , d^5 spin maxim și d^{10} sunt cel mai puțin stabilizate (vezi ESCC).

Liganzii prezenți în combinațiile octaedrice sunt mono- și polidentati, putând avea donori practic toți atomii din grupele VA - VIIA și atomul de carbon.

Combinățiile octaedrice pot prezenta izomerie geometrică și izomerie optică.

Apar două tipuri de distorsiune de la geometria regulată: distorsiunea tetragonală (D_{4h}) și distorsiunea trigonală (D_{3d}), care rezultă prin alungirea sau comprimarea octaedrului de-a lungul unei axe de rotație de ordinul patru și respectiv trei.

Distorsiunea tetragonală va fi prezentată în partea a doua a acestui capitol. Cel de al doilea tip de distorsiune care are ca rezultat o antiprismă trigonală nu este în general important în cazul combinațiilor complexe, fiind întâlnit de exemplu în rețeaua iodurii de thoriu (II), ThI_2 .

O oarecare reducere a simetriei O_h la simetrie D_3 este menționată în cazul combinațiilor complexe cu liganzi bidentati care nu mai au plan de simetrie, de exemplu $[Coen_3]^{3+}$; cu toate acestea, spectrul electronic este virtual identic cu cel al hexaaminei $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, interpretarea proprietăților spectrale și magnetice fiind compatibilă cu aproximarea unei stereochemii octaedrice nedistorsate.

Stereochimia prismă trigonală

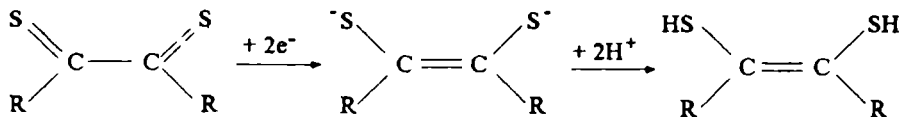
Coordinarea trigonal-prismatică observată inițial în rețelele cristaline ale MoS_2 și WS_2 a fost pusă în evidență la combinațiile complexe în anul 1965, cu ocazia studierii combinației tris(cis-1,2-difeniletan-1,2-ditiolato)reniu, $[\text{Re}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_3]$, de către Eisenberg și Ibers. Prin aceasta, truismul lui Werner referitor la stereochimia hexacoordinării a fost invalidat.

De atunci, au mai fost caracterizate o serie de combinații cu liganzi din clasa α -ditiocetonele ($\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2$) ale molibdenului, wolframului, vanadiului și zirconiului.

Studiile cristalografice au oferit rezultate foarte interesante; în primul rând, distanțele M - S sunt remarcabil constante, variind între 2,325Å pentru reniu și 2,338Å pentru vanadiu, deși dimensiunile acestora sunt mult diferite. În al doilea rând, fețele laterale ale prisme sunt aproape pătrate cu distanțe foarte scurte între cei doi atomi de sulf ai ditiocetonei coordonate bidentat chelat ($\sim 3,06\text{Å}$). În sfârșit, este interesant că distanțele S - S interligand (practic dimensiunea muchiilor triunghiurilor de bază) sunt mai lungi cu 0,1Å decât cele menționate anterior.

Faptul că distanțele S - S interligand sunt mai scurte decât suma razelor van der Waals cu $\sim 0,6\text{Å}$, sugerează că interacția S - S poate fi importantă în stabilizarea stereochimiei trigonal-prismatice.

Există o ambiguitate în atribuirea sarcinii pe acest tip de ligand, deoarece poate fi formulat atât ca ditiocetonă neutră, cât și ca dianionul provenit de la ditiolul nesaturat:



Este practic imposibil să se atribuie sarcina formală pe ligand sau pe metal, electronii fiind delocalizați pe orbitale moleculare.

Speciile reduse $[\text{M}(\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2)_3]^{p-}$ ($p = 1, 2, 3$) tind să mențină coordinarea trigonal-prismatică cu mențiunea că creșterea lui p determină creșterea gradului de distorsiune către stereochimia octaedrică.

Au fost studiate comparativ valorile energiilor de stabilizare în câmp octaedric și de simetrie trigonal-prismatică (fig. 32), rezultând că aceasta din urmă este favorizată de configurațiile d^0 , d^5 și d^{10} (cu ESCC în ambele simetrii egală cu zero), d^1 și d^7 spin maxim.

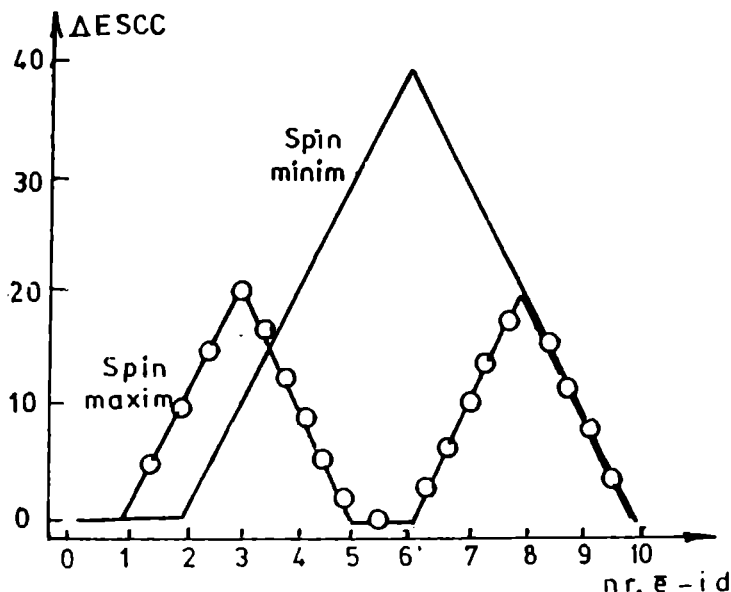


Fig. 32. Stabilitatea relativă a coordonării octaedrice față de cea trigonal-prismatică în funcție de configurația d^n

Numărul de coordinație 7

Acest număr de coordinație nu este foarte obișnuit, speciile complexe heptacoordinate având o instabilitate ce poate fi atribuită faptului că fixarea celui de al 7-lea ligand conduce la creșterea repulsiilor dintre liganzi, slăbirea legăturilor și reducerea ESCC față de cea corespunzătoare simetriei octaedrice.

Se cunosc trei geometrii ale heptacoordinării: *bipiramida pentagonală* (D_{5h}), *octaedrul monopiramidal* (C_{3v}) (cel de al șaptelea ligand este coordonat în dreptul unei fețe triunghiulare) și *prisma trigonală monopiramidală* (C_{2v}) (coordinarea în dreptul unei fețe rectangulare) (fig. 33).

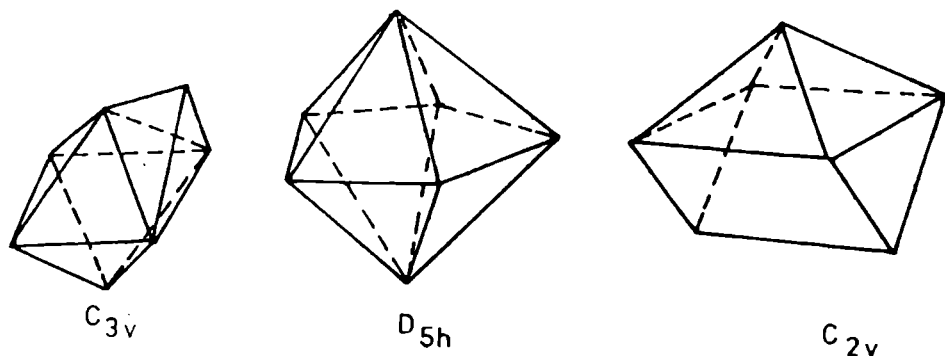


Fig. 33. Poliedre pentru N.C. 7: octaedrul monopiramidal (a), bipiramida pentagonală (b), prisma trigonală monopiramidală (c)

Deși aceste trei poliedre par diferite, privite însă dintr-o altă perspectivă, diferențele apar puțin esențiale.

În consecință, poliedrul ales de o anumită combinație complexă va depinde de o relație subtilă între raza și configurația ionului metalic și de proprietățile electronice și sterice ale liganzilor.

De cele mai multe ori, datele din literatură sunt confuze, deoarece geometriile realizate nu sunt cele ideale.

Stereochimia bipiramidă pentagonală, cea mai simetrică este întâlnită de exemplu în speciile ionice $[ZrF_7]^{3-}$, $[HfF_7]^{3-}$, $[V(CN)_7]^{4-}$ și $[UO_2F_5]^{3-}$.

Ionii $[NbF_7]^{2-}$ și $[TaF_7]^{2-}$ au o *stereochimie de prismă trigonală monopiramidală*, ca și ionii heptafluoro- ai unor actinoide în stare de oxidare +5, cum sunt $[UF_7]^{2-}$, $[NpF_7]^{2-}$ și $[PuF_7]^{2-}$.

Octaedrul monopiramidal este stereochimia adoptată de un alt anion, $[NbOF_6]^{3-}$.

Heptacoordinarea este întâlnită și în cazul unor combinații complexe cu liganzi polidentaji, cum este de exemplu ligandul „trenpy”, $N(CH_2CH_2N=CHC_5H_4N)_3$ (fig. 34a). Combinațiile complexe $[M(trenpy)]^{2+}$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$) au o stereochimie de octaedru monopiramidal în vârful piramidei fiind atomul de azot aminic N_7 (fig. 34b). Lungimea legăturii formate de ionul divalent cu acest atom

de azot este mai mare (2,80 - 3,40Å) față de cele realizate cu ceilalți șase atomi de azot iminici (N_i) și atomul de azot (N_{py}) al piridinei (1,90 - 2,30Å), datorită repulsiilor mari între orbitalele t_{2g} semiocupate sau ocupate și perechea de electroni a atomului de azot. Simultan crește și unghiul C - N_7 - C format de acest atom de azot, de la 112° (combinația de Mn(II), unde repulsiile sunt minime, acesta având numai trei electroni în t_{2g}) la 120° (combinația de Fe(II), t_{2g}^6 , cu repulsii maxime) (fig. 34c).

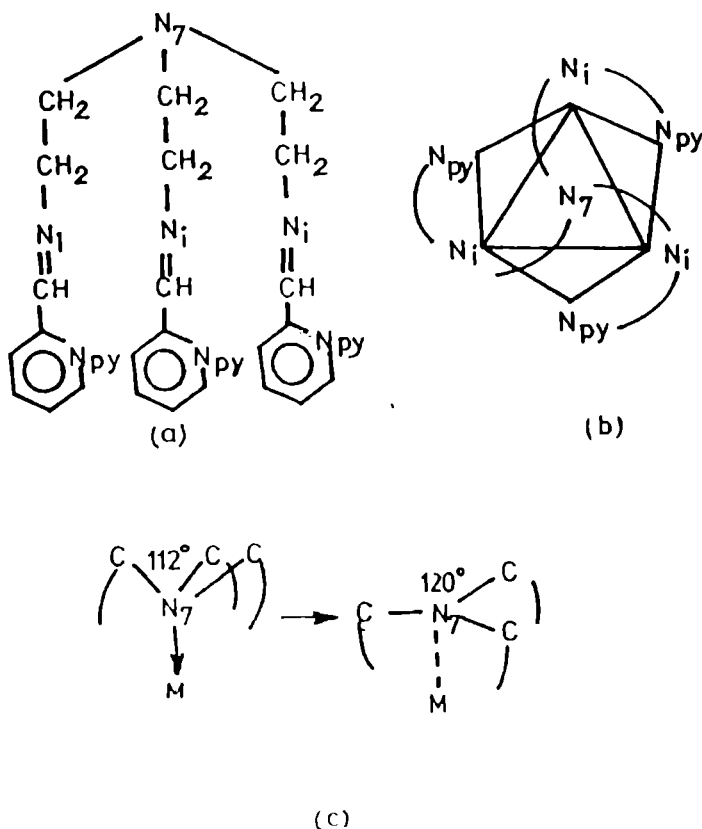


Fig. 34. a) Ligandul „trenpy”; atomii de azot sunt notați N_{py} (azot piridinic), N_i (azot iminic), N_7 (al șaptelea atom de azot);
 b) reprezentarea combinației complexe $[M(trenpy)]^{2+}$
 c) modificarea unghiului C - N_7 - C când nivelele t_{2g} sunt ocupate cu electroni

Se cunosc combinații heptacoordinate cu liganzi macrociclici și criptanzi.

Deși, în principiu, pentru combinațiile complexe heptacoordinate este posibil să apară fenomenul de izomerie, până în prezent nu au fost încă semnalate exemple de izomeri.

Numărul de coordinație 8

Ca frecvență a cazurilor de apariție în combinațiile complexe, numărul de coordinație 8 este depășit numai de tetra- și hexacoordinare.

Dezvoltarea chimiei lantanidelor și actinidelor, pe de o parte și perfecționarea tehnicilor de studiu cu raze X, pe de altă parte, au făcut ca numărul exemplelor de combinații complexe cu N.C. 8 să crească în ultimele decenii.

Acest număr de coordinație este favorizat de particularități ale ionilor metalici (rază mare, sarcină pozitivă mare, configurație $d^0 - d^2$) precum și ale liganzilor (volum mic).

Dimensiunile mari ale ionilor metalici sunt impuse de reducerea impedimentelor sterice dintre cei opt liganzi iar sarcina mare compensează, cel puțin în parte, acumularea de densitate electronică prin formarea a opt legături σ dative. Ca rezultat al acestor condiții, speciile stabilizate cu N.C. 8 conțin ioni cu sarcină +3 sau mai mare ai metalelor din seriile 4d și 5d (Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W), precum și ioni ai lantanidelor și actinidelor.

Atomii donori ai liganzilor sunt carbon, azot, oxigen și fluor care corespund condiției de a avea dimensiuni mici în măsură să prevină apariția unor repulsii interligand mari.

Poliedrele de coordinare sunt: *cubul*, *antiprisma pătrată* și *dodecaedrul*.

Poliedrul de coordinare cubic este considerat ca fiind propriu anionilor complecși din combinațiile $(Et_4N)_4[U(NCS)_8]$ și $Na_3[PaF_8]$. A fost stabilit de asemenea în combinații cu liganzi policiclici (criptanzi).

Mult mai frecvente sunt însă alte două stereochimii care rezultă prin distorsiunea cubului, respectiv antiprisma pătrată (D_{4d}) și dodecaedrul (D_{2d}); acestea determină repulsii mai mici între liganzi decât cele din geometria cubică.

Antiprisma pătrată rezultă prin rotația unei fețe a cubului cu 45° față de cea opusă, în timp ce dodecaedrul poate fi format prin comprimarea cubului pe diagonalele fețelor opuse, rezultând 12 fețe triunghi echilateral (fig. 35.).

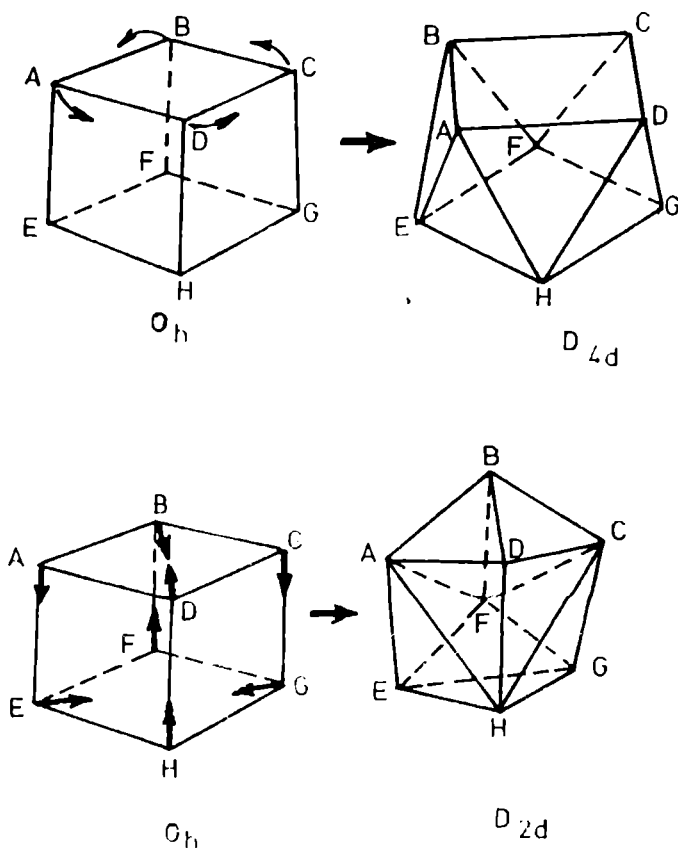


Fig. 35. Poliedrele de coordinare pentru numărul de coordinație 8

Ca și în cazul combinațiilor penta- și heptacoordinate, există diferențe mici în repulsiile interligand pentru cele două poliedre, acestea putându-se transforma unul în celălalt prin mici deplasări ale liganzilor.

Geometria dodecaedrică a fost stabilită pentru prima dată de **Hoard** pentru ionul $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$. Un alt exemplu pentru această stereochimie este ionul tetrakis(oxalato)zirconat $[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{4-}$.

Printre exemplele de specii cu stereochimie de *antiprismă pătrată* se înscriu anionii octafluoro ai Ta(V), Re(V) și Mo(VI) ($[\text{TaF}_8]^{3-}$, $[\text{ReF}_8]^{3-}$, $[\text{MoF}_8]^{2-}$).

Liganzii bidentaji formează adesea combinații complexe cu N.C. 8; studiul teoretic și experimental al stereochemiei adoptate a condus la concluzia că pe măsură ce distanța dintre cei doi atomi donori (engl. „bite”) crește, apare mai pronunțată tendința de trecere de la geometria dodecaedrică la cea de antiprismă pătrată. Astfel se explică stabilizarea acestei stereochemii în cazul combinației $[\text{Zr}(\text{acac})_4]$.

Din punctul de vedere al TLV, formarea dodecaedrului rezultă din hibridizarea sp^3d^4 , iar antiprisma pătrată apare din hibridizarea sp^3d^4 sau p^3d^5 . Necesitatea utilizării a patru sau cinci orbitale d în hibridizare explică apariția acestui număr de coordinație la ionii cu configurațiile d^0 , d^1 și d^2 .

Conform TCC și TOM, ambele stereochemii se caracterizează prin existența unui nivel fundamental nedegenerat (ocupat cu unul sau doi electroni); energiile de stabilizare sunt comparabile în ambele stereochemii.

Deși există multiple posibilități de formare a izomerilor geometrici și optici, deocamdată nu a fost caracterizat nici un exemplu (ca și în cazul N.C. 7) datorită stabilității reduse a virtualilor izomeri.

Numere de coordinație înalte

Combinațiile complexe în care ionul metalic este înconjurat de mai mult de opt liganzi sunt rare.

Structura *prismă trigonală tripiramidală* a fost atribuită pentru numărul de coordinație 9 realizat în anionii complecși de tip hidruură $[\text{ReH}_9]^{2-}$ și $[\text{TcH}_9]^{2-}$, precum și pentru cationii $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ (unde Ln

este un lantanoid de la începutul seriei). Această stereochemie se realizează prin coordinarea în plus, față de prisma trigonală, a câte unui ligand în dreptul fețelor rectangulare ale acesteia.

În fig. 36 se prezintă structura anionului $[\text{ReH}_9]^{2-}$ stabilită prin difracție de raze X și difracție de neutroni.

De notat starea de oxidare maximă (+7) a reniului și tehneciului, implicit configurația realizată d^0 , precum și volumul anionului H^- , care favorizează acest număr de coordinație mai mare decât opt.

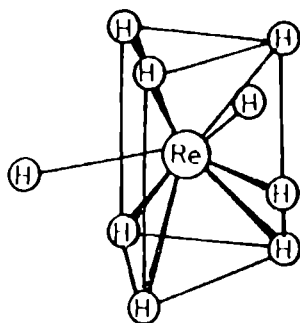


Fig. 36. Structura de prismă trigonală tripiramidală a $[\text{ReH}_9]^{2-}$

Numărul de coordinație 10 a fost pus în evidență în speciile $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$, $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_4(\text{OPh}_3)_2]$ și $[\text{Ce}(\text{CO}_3)_5]^{6-}$ în care anionii NO_3^- și CO_3^{2-} funcționează ca liganzi bidentați. Structurile lor sunt de *bipiramidă trigonală dublă* (primii doi ioni complecși) și *antiprismă pătrată bipiramidală* (ultimul).

Numărul de coordinație 12 este cunoscut în combinațiile $\text{Ce}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (care conține ioni $[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$) și în $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6$, ambii cu anionii NO_3^- ca liganzi bidentați. Geometria este de *icosaedru* (T_h), simetria aceasta neprevăzând scindarea orbitalelor d .

4.2. STEREOCHIMIA OCTAEDRICĂ DISTORSATĂ TETRAGONAL

În prima parte a acestui capitol s-a precizat că datele experimentale (spectre electronice, momente magnetice) conduc la ideea că stereochemia adoptată practic de cele mai multe combinații complexe prezintă diferite grade de distorsiune de la aranjamentul geometric ideal, prevăzut pe baza numărului de coordinație.

În principal, aceste devieri sunt atribuite unui număr de trei factori:

- efectul vecinătății chimice asupra liganzilor, în rețeaua cristalină;
- asimetria câmpului creat de ionul metalic;
- prezența liganzilor diferiți.

Cele mai importante distorsiuni sunt cele ale stereochemiei octaedrice, respectiv distorsiunea trigonală, mai puțin importantă și cea tetragonală, prezentată sumar în cap. 1.3.3.

În cele ce urmează, se va insista asupra distorsiunii tetragonale care are drept sursă asimetria câmpului creat de ionul metalic, fenomen cunoscut și sub denumirile de „asimetrie internă” sau „efect Jahn-Teller” precum și asupra distorsiunii rezultate din prezența liganzilor diferiți.

4.2.1. Efectul Jahn-Teller

Asimetria câmpului ionului metalic sau efectul Jahn-Teller explică devierile de la simetria perfectă a combinațiilor atât în stare solidă cât și în soluție chiar dacă toți liganzii sunt identici.

Fenomenul de asimetrie este fundamentat de teorema formulată de H. A. Jahn și E. Teller (1937) fiind valabilă pentru molecule în general, nu numai pentru combinațiile complexe, care se caracterizează prin stări fundamentale degenerate orbital.

Un sistem poliatomic nelinier cu stare fundamentală degenerată orbital este instabil; acest sistem suferă o distorsiune care conduce la ridicarea degenerării și stabilizarea într-o geometrie/configurație de simetrie scăzută.

Sistemele de acest tip prezintă deci o *instabilitate configurațională Jahn-Teller*.

Teorema lui Jahn-Teller are o mare însemnătate prin implicațiile practice, respectiv înțelegerea structurii unor combinații de tipul ML_6 (O_h) sau ML_4 (T_d) ale metalelor tranziționale cu configurații electronice d^n cu $n \neq 0, 5, 10$; pentru configurațiile d^0 , d^5 spin maxim și d^{10} în câmp O_h și T_d , orbitalele au o simetrie sferică ce nu prezintă tendință de distorsiune.

Configurațiile d^n cu stări fundamentale caracterizate prin termeni $E_{(g)}$, $T_{1(g)}$ și $T_{2(g)}$ care rezultă din ocuparea neechivalentă cu electroni a grupelor de orbitale $e_{(g)}$ sau $t_{2(g)}$ sunt subiectul distorsiunilor Jahn-Teller.

Ocuparea neechivalentă cu electroni a unui grup de orbitale generează o *anizotropie a electronegativității ionului metalic*, respectiv acesta va fi mai electronegativ pe direcția orbitalelor neocupate sau semioocupate cu electroni și mai slab electronegativ în direcția orbitalelor complet ocupate.

În consecință, pe direcțiile în care ionul metalic se manifestă mai puternic electronegativ vor scădea lungimile legăturilor $M - L$ și invers vor fi mai lungi pe direcțiile orbitalelor ocupate cu electroni. În această situație apare o distorsiune tetragonală a octaedrului sau o distorsiune a tetraedrului.

Accasta este în esență, interpretarea electronică a anizotropiei electronegativității ionului metalic, respectiv efectul Jahn - Teller.

Distorsiunea stereochemiei tetraedrice apare prin comprimarea unei legături în cazul configurațiilor d^4 ($e^2 t_2^2$) și d^9 ($e^4 t_2^5$) sau alungirea acesteia în cazul configurațiilor d^3 ($e^2 t_2^1$) și d^8 ($e^4 t_2^4$).

În continuare se va discuta *distorsiunea care apare la combinațiile octaedrice ML_6 cu termeni fundamentali E_g , T_{1g} și T_{2g}* , ce conțin ioni cu configurațiile:

- d^4 spin maxim ($t_{2g}^3 e_g^1$), d^7 spin minim ($t_{2g}^6 e_g^1$) și d^9 ($t_{2g}^6 e_g^3$) cu termeni fundamentali 5E_g , 2E_g și respectiv 2E_g ;
- d^1 (t_{2g}^1), d^2 (t_{2g}^2), d^4 spin minim (t_{2g}^4), d^5 spin minim (t_{2g}^5), d^6 spin maxim ($t_{2g}^4 e_g^2$) și d^7 spin maxim ($t_{2g}^5 e_g^2$) cu termeni fundamentali $^2T_{2g}$, $^3T_{1g}$, $^3T_{1g}$, $^2T_{2g}$, $^5T_{2g}$ și respectiv $^4T_{1g}$.

Așa cum s-a prezentat în cap. 1.3.3., distorsiunea tetragonală a octaedrului regulat se poate realiza fie prin *alungirea* acestuia pe o diagonală, când rezultă două legături lungi cu liganzii de pe axa z și patru

scurte cu liganzii din planul xy ($2L + 4S$) (denumită plastic în engleză „z-out”) sau *comprimarea* pe diagonală („z-in”) când se realizează două legături scurte cu liganzii de pe axa z și patru lungi cu cei din planul xy ($2S + 4L$). În distorsiunea „z-out” orbitalele cu componentă z se stabilizează iar celelate cresc în energie; în cazul distorsiunii inverse, „z-in” se stabilizează orbitalele cu componente x și y și cresc în energie orbitalele d_{xz} , d_{yz} și d_{xy} . Scindarea are loc cu menținerea „centrului de greutate” al energiilor grupelor de orbitale t_{2g} și e_g .

Nu este posibil să se prevadă *a priori* mărimea acestei scindări a grupelor de orbitale t_{2g} și e_g , deoarece nu se poate evalua gradul de distorsiune care are loc. În orice caz, scindarea orbitalelor e_g (δ_1) va fi mai pronunțată decât cea a grupului t_{2g} (δ_2) și ambele vor fi mai mici decât parametrul de scindare $10Dq$:

$$10Dq \gg \delta_1 > \delta_2$$

În figura 37 este prezentată diagrama de scindare a orbitalelor d în cazul distorsiunii tetragonale „z-out” (a) și „z-in” (b).

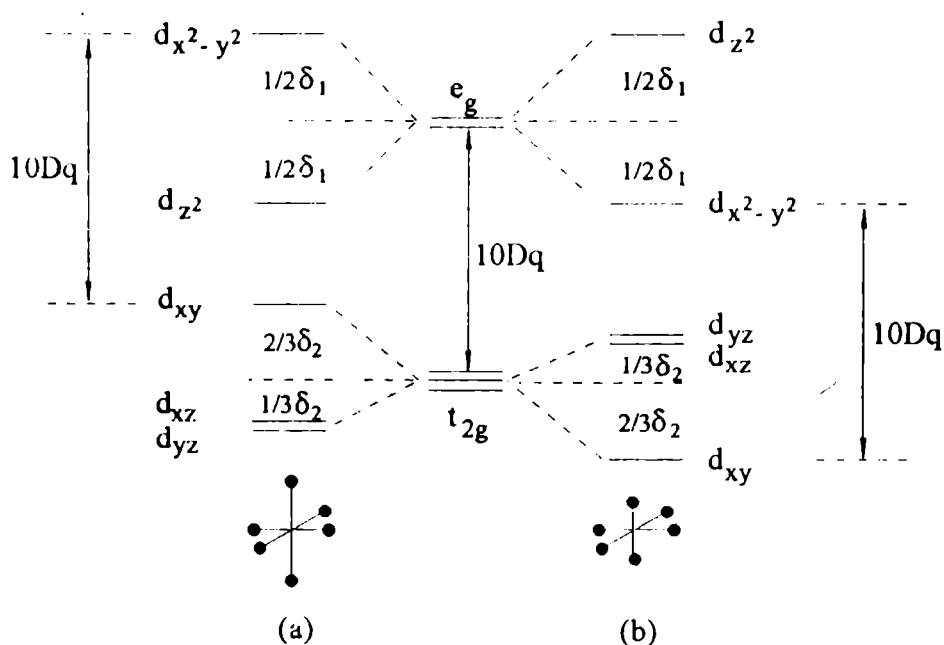


Fig. 37. Diagrama de scindare în câmp tetragonal
(a) distorsiune „z-out” (b) distorsiune „z-in”

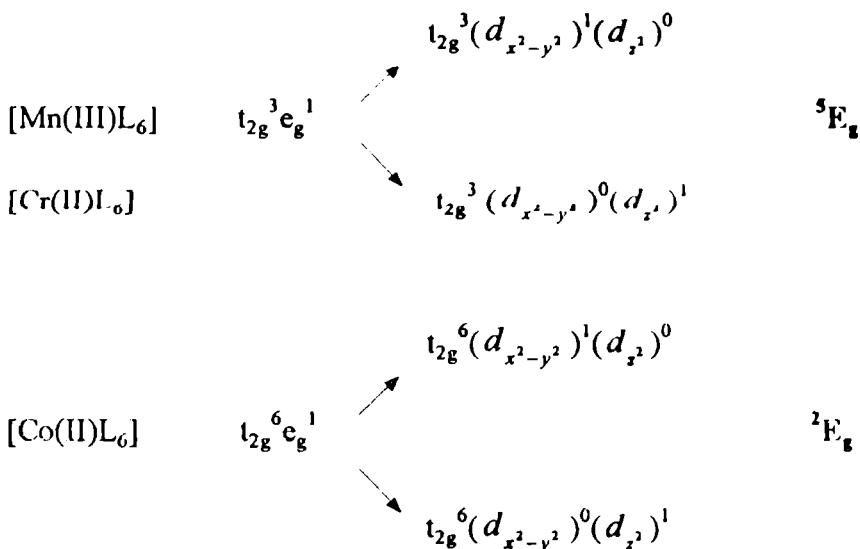
De notat că în ambele tipuri de distorsiune, parametrul $10Dq$ reprezintă diferența între energiile orbitalelor $d_{x^2-y^2}$ și d_{xy} care sunt în mod egal afectate de câmpul liganzilor de pe axa z , fie că aceștia realizează legături mai scurte, fie mai lungi cu ionul metalic.

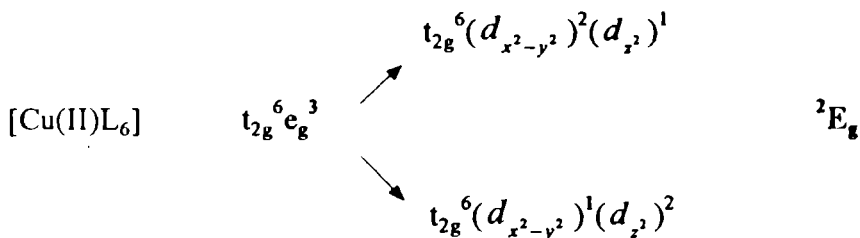
În continuare, se vor prezenta separat distorsiunile geometriei octaedrice ale combinațiilor cu termeni fundamentali E_g și cele corespunzătoare termenilor T_{1g} și T_{2g} .

Combinații cu termeni fundamentali E_g

Primele date experimentale asupra distorsiunii tetragonale au fost obținute pentru combinațiile hexacoordinate cu liganzi de același fel, ML_6 , ale ionilor metalelor cu configurațiile d^4 spin maxim (Mn^{3+} , Cr^{2+}), d^7 spin minim (Co^{2+}) și d^9 (Cu^{2+}).

Aceste configurații se caracterizează printr-o proprietate configurațională comună: orbitalele t_{2g} ocupate sau semiocupate și un număr impar (unu sau trei) de electroni în orbitalele e_g . În stare fundamentală aceste configurații se caracterizează prin termeni E_g , cu multiplicitatea de spin diferită, funcție de numărul electronilor impari. Orbitalele e_g pot fi ocupate în două moduri:





Cea mai bună evidențiere a efectului Jahn-Teller reiese din studiile structurale efectuate asupra combinațiilor hexacoordinate (simple și complexe) ale Cu(II). Aceste specii virtual octaedrice sunt subiecte ale efectului Jahn-Teller, apărând teoretic atât posibilitatea unei distorsiuni prin comprimare ($2S + 4L$), cât și prin alungire ($2L + 4S$).

Distorsiunea prin comprimare apare pentru configurația $t_{2g}^6 (d_{x^2-y^2})^2 (d_{z^2})^1$ iar cealaltă când se realizează configurația $t_{2g}^6 (d_{x^2-y^2})^1 (d_{z^2})^2$.

Ambele distorsiuni sunt stabilizate suplimentar cu aceeași energie ($1/2 \delta_1$); teorema Jahn-Teller nu indică în ce mod apare distorsiunea, ci numai că ea trebuie să apară. Datele experimentale indică ambele tipuri de distorsiune, cu o frecvență mai mare a situației ce corespunde alungirii pe axa z, adică golul electronic este în orbitala $d_{x^2-y^2}$.

Sistemul d^9 poate fi tratat prin formalismul „hole” (gol), care descrie Cu(II) ca un sistem sferic cu un gol sau cu un electron lipsă. Din acest punct de vedere, golul se comportă exact ca un electron, cu diferența că în loc să se afle pe cel mai stabil nivel energetic accesibil, golul tinde „să plutească”, adică să se afle în nivelul cu energia cea mai înaltă. În consecință, orbitala cu un gol electronic este cea mai înaltă în energie.

În figura 38 se prezintă diagrama nivelelor energetice în câmp O_h și D_{4h} (distorsiune „z-out”) care ilustrează tendința golului de „a pluti”.

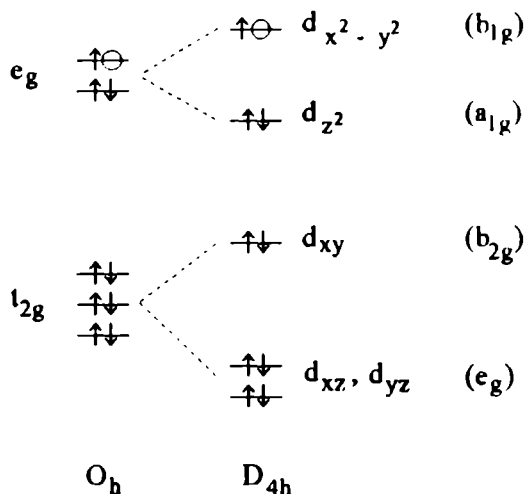


Fig. 38. Diagrama orbitalelor în câmp O_h și D_{4h} (distorsiune „z-out”)

În tabelul 19 sunt redate dimensiunile legăturilor realizate în stereochimia octaedrică distorsată tetragonal (cazul „z-out”) pentru câteva combinații simple și complexe hexacoordinate ale Cu(II).

Tabelul 19. Distanțe scurte și lungi în unele combinații ale Cu(II) cu distorsiune tetragonală „z-out”

Combinația	Distanțe scurte	Distanțe lungi
CuCl_2	4Cl la 2,30Å	2Cl la 2,95Å
CsCuCl_3	4Cl la 2,30Å	2Cl la 2,65Å
CuBr_2	4Br la 2,40Å	2Br la 3,18Å
$[\text{Cu}(\text{DMG})_2]$	4N la 1,94Å	2O la 2,43Å
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	4 NH_3 la 2,07Å	2 NH_3 la 2,62Å

Pe baza acestor date, este interesant de remarcat că distanțele scurte au o valoare aproximativ constantă (suma razelor), în timp ce distanțele lungi sunt variabile, fiind funcție de gradul de distorsiune.

Există relativ puține date referitoare la distorsiunile Jahn-Teller pentru configurațiile d^7 spin maxim și d^7 spin minim.

Apar distorsiuni de ambele tipuri la unele combinații hexacoordinate ale Cr(II) și Mn(III) cu configurație d^4 spin maxim (tab. 20). Datele spectrelor combinațiilor de Mn(III) sunt interpretate în termenii unei alungiri pe axa z.

Tabelul 20. Distanțe scurte și lungi în unele combinații hexacoordinate ale Cr(II) și Mn(III)

Combinația	Distanțe scurte	Distanțe lungi
CrF ₂	4F la 2,00Å	2F la 2,43Å
KCrF ₃	2F la 2,00Å	4F la 2,14Å
MnF ₃	2F la 1,79Å	2F la 1,91Å 2F la 2,09Å
γ-MnO(OH)	4O la 1,88Å	2O la 2,30Å

Configurația d^7 spin minim a Co(II) se realizează dificil, numai cu liganzi de câmp puternic, cum este CN⁻. În soluție apoasă există specia [Co(CN)₅H₂O]³⁻ și nu [Co(CN)₆]⁴⁻, ceea ce poate fi interpretat în sensul unui „ultimatum” al distorsiunii Jahn-Teller, anume disocierea completă a unui anion cianură din specia complexă ipotetică [Co(CN)₆]⁴⁻.

Pentru toate configurațiile discutate, distorsiunea tetragonală a octaedrului conduce la o stabilizare suplimentară cu $1/2\delta_1$ și termen fundamental nedegenerat orbital, A_{1g} sau B_{1g}.

Combinații cu termeni fundamentali T_{1g} și T_{2g}

Degenerarea care apare din ocuparea necchivalentă cu electroni a orbitalelor t_{2g} poate produce de asemenea o distorsiune Jahn-Teller, dar efectele sunt prevăzute a fi mai mici, pentru că orbitalele t_{2g} interacționează mai slab cu liganzii.

Spre deosebire însă de configurațiile cu termeni fundamentali E_g , teoria poate prevedea în acest caz tipul de distorsiune datorită energiei de stabilizare suplimentare diferite în cazul alungirii sau comprimării octaedrului.

Astfel, ionii metalici cu configurație t_{2g}^1 și termen fundamental ${}^2T_{2g}$, cum este $Ti(III)$ în $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, vor prefera o configurație corespunzătoare unui octaedru turtit ($2S + 4L$), deoarece energia suplimentară de stabilizare este $2/3\delta_2$ și nu $1/3\delta_2$ care ar fi în cazul distorsiunii „z-out” (vezi fig. 37).

Același tip de distorsine tetragonală este prevăzut pentru configurațiile t_{2g}^4 (termen ${}^3T_{1g}$) și $t_{2g}^4 e_g^2$ (termen ${}^5T_{2g}$), care în urma stabilizării cu $2/3\delta_2$ conduc la un termen fundamental dublu degenerat orbital, E_g .

Distorsiunea tetragonală prin alungire pe axa z ($2L + 4S$) conduce la o stabilizare suplimentară de $2/3\delta_2$ pentru configurațiile t_{2g}^3 (${}^3T_{1g}$), t_{2g}^5 (${}^2T_{2g}$) și $t_{2g}^5 e_g^2$ (${}^4T_{1g}$); termenul fundamental rezultat este B_{2g} , nedegenerat orbital.

Distorsiunea de la simetria octaedrică prin efect Jahn-Teller este pusă în evidență în spectrul electronic, datorită efectelor de scindare suplimentară a nivelelor t_{2g} și e_g .

Astfel, pentru configurațiile t_{2g}^1 și $t_{2g}^4 e_g^2$, această scindare suplimentară Jahn-Teller face posibile două tranziții $d - d$ ($d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ și $d_{xy} \rightarrow d_{z^2}$) în loc de una ($t_{2g} \rightarrow e_g$).

Așa se explică aspectul ne-gaussian al benzii de absorbție din spectrul speciei $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ (fig. 7) și chiar scindarea rezolvată în două componente (la 700 și 900 nm) a benzii de absorbție din spectrul ionului $[CoF_6]^{3-}$ (fig. 39).

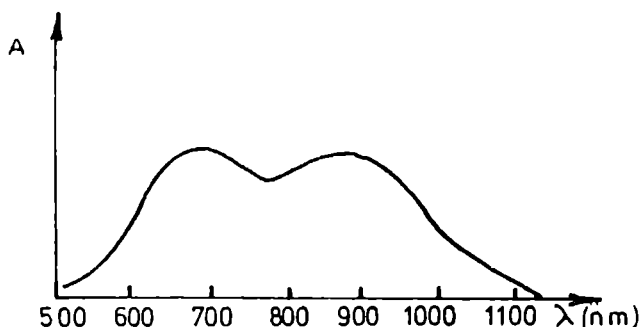
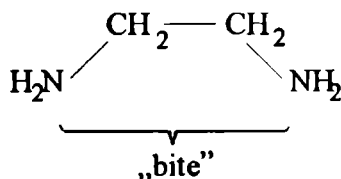


Fig. 39. Spectrul electronic al $[CoF_6]^{3-}$

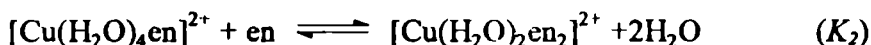
Efectul Jahn-Teller la combinații complexe cu cicluri chelate

Natura specială a ciclului chelat tinde să impună restricții distorsiunii de la octaedrul regulat, deoarece ligandul bidentat are o anumită distanță între atomii donori (engl. „bite” - mușcătură):



Un exemplu de manifestare a acestor două tendințe contradictorii este ionul complex $[\text{Cu(en)}_3]^{2+}$. Acesta se caracterizează printr-o stabilitate redusă (evaluată cantitativ prin valoarea constantei de stabilitate K_3) pentru că nu se poate distorsa tetragonal. Cele două legături Cu – N pe axa z sunt impuse a fi egale cu celelalte patru din planul xy de distanța („bite”) dintre cei doi atomi donori azot ai etilendiaminei, tendință contrară aceleia de distorsiune manifestată de Cu(II) .

Formarea combinației complexe $[\text{Cu(en)}_3]^{2+}$ este o reacție în trei trepte, ce constau în dizlocuirea succesivă a câte două molecule de apă cu o moleculă de etilendiamină:



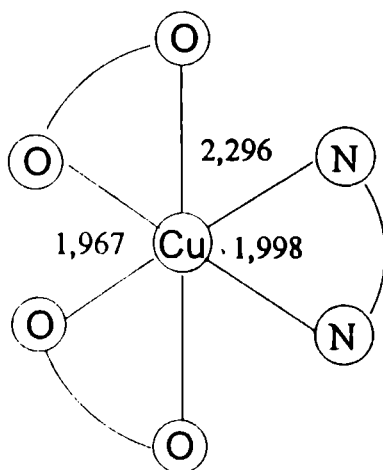
Coordinarea primei și celei de a doua molecule de etilendiamină cu formarea unui ciclu chelat și respectiv a două cicluri de acest fel în planul xy nu prezintă nici o problemă, constantele de stabilitate K_1 și K_2 având valori așteptate pe baza seriei Irving-Williams (vezi 5.2.). Spre deosebire de acestea, constanta K_3 este mai mică decât cea așteptată pe baza acestei serii de stabilitate (fig. 41), iar cauza este contradicția dintre tendința spre distorsiune tetragonală a ionului de Cu(II) și tendința etilendiaminei de păstrare constantă a distanței dintre cei doi atomi donori azot.

Ionul complex format în etapa a doua de complexare, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{en}_2]^{2+}$ prezintă o distorsiune prin alungirea octaedrului („z-out”).

Un alt exemplu, de data aceasta de specie distorsată stabilă, este combinația $[\text{Cu}(\text{hfacac})_2\text{dipy}]^{2+}$ (hfacac = hexafluoroacetilacetonă $\text{F}_3\text{C} - \text{C}(\text{O}) - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{O}) - \text{CF}_3$, ligand bidentat cu atomi donori oxigen).

În această specie apar două legături $\text{Cu} - \text{O}$ lungi (2,296 Å) pe axa z și patru legături mai scurte cu $\sim 0,33 \text{ Å}$ în planul xy la cei doi atomi de azot ai dipiridilului și ceilalți doi atomi de oxigen ai ligandului hexafluoroacetilacetonă.

Apare deci o puternică distorsiune Jahn-Teller, în ciuda efectelor restrictive prevăzute pe baza prezenței celor trei ciclurile chelate.



Efectul Jahn-Teller dinamic - static

Pentru unele combinații hexacoordinate ale $\text{Cu}(\text{II})$ cu liganzi monodentați, cum sunt *de exemplu* $\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$, $\text{Tl}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ și cu liganzi bidentati, $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{OMPA})_3]^{2+}$ (OMPA = octametilpirofosforamida) ca și pentru combinația $\text{Mn}(\text{III})$, $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$ determinările structurale la temperatura camerei indicau în mod surprinzător, *lipsa unei distorsiuni detectabile*, cu alte cuvinte, ionul metalic se află în centrul unui octaedru regulat cu șase legături $\text{M} - \text{L}$

egale. *De exemplu*, în $[\text{Cu}(\text{OMPA})_3]^{2+}$ cele șase legături Cu – O sunt de 2,065 Å.

Explicația dată de **Abragam și Price (1951)** constă în definirea *efectului Jahn-Teller dinamic - static*. În termeni simpli, aceasta înseamnă că simetria regulată aparentă este rezultatul oscilării combinației complexe între trei structuri tetragonale (distorsiuni pe axele x, y și z) în echilibru dinamic; într-un anumit moment combinația este distorsată, dar ca medie în timp structura observată apare nedistorsată.

Confirmarea efectului Jahn-Teller dinamic - static s-a realizat pe baza măsurătorilor magnetice (spectre RPE) și a difracției de raze X la temperaturi joase. Astfel, la 175K combinația $[\text{Cu}(\text{OMPA})_3]^{2+}$ are o rețea cu simetrie mai joasă, datorită structurii mai puțin simetrice a moleculei, iar spectrul RPE este tipic pentru combinațiile Cu(II) distorsate tetragonale.

La fel, combinațiile $\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ și $\text{Ti}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ sunt în fază dinamică la temperatura camerei dar prin răcire, efectul Jahn-Teller dinamic „îngheață” și se detectează structura distorsată cu distanțe Cu - N de 2,058, 2,153 și 2,166 Å.

4.2.2. Combinații cu liganzi diferiți

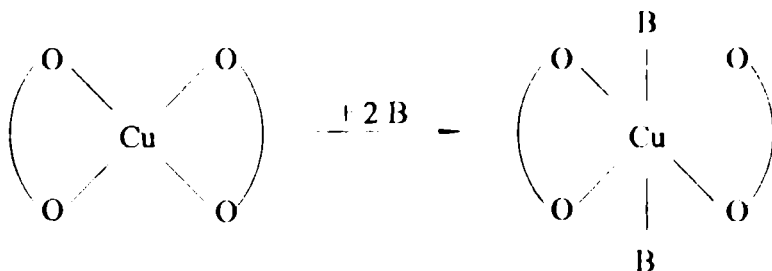
Așa cum s-a menționat la începutul acestui capitol, câmpul de simetrie tetragonală (D_{4h}) poate fi produs de prezența liganzilor diferiți pe cele trei axe de coordonate.

Dacă liganzii din planul xy creează un câmp mai slab sau mai puternic decât cei doi liganzi de pe axa z, datorită interacțiilor diferite cu ionul metalic va apărea o distorsiune tetragonală cu comprimarea și respectiv alungirea pe axa z.

De exemplu, pentru $\text{trans-}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$, deși este o combinație a Co(III) $3d^6$ ($^1A_{1g}$) care nu prezintă efect Jahn-Teller, datele experimentale indică o simetrie tetragonală. Aceasta se explică prin poziția diferită a liganzilor Cl^- și NH_3 în seria spectrochimică a liganzilor; anionul Cl^- exercită un câmp mai slab decât moleculele de NH_3 , realizându-se două legături mai lungi pe axa z la cei doi ioni Cl^- și patru legături mai puternice, deci mai scurte în planul xy cu moleculele de amoniac.

Un exemplu extrem de interesant îl constituie efectul gradului diferit de distorsiune tetragonală la combinațiile $[\text{Cu}(\text{acac})_2\text{X}_2]$ studiat de Belford și colaboratorii (1957).

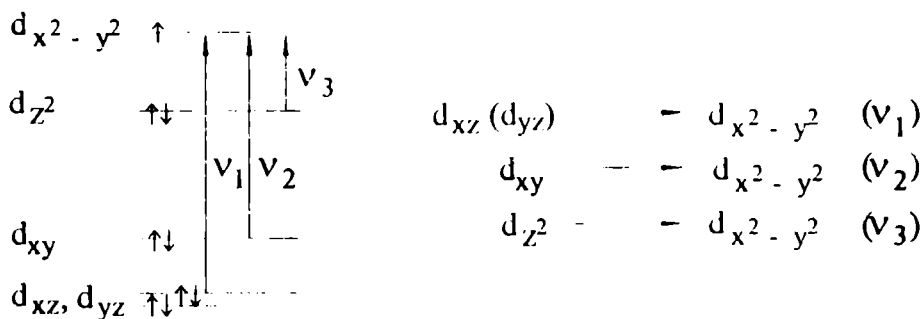
Acești autori au studiat spectrele electronice ale combinației $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ dizolvată în diferiți solvenți. Combinația bis(acetilacetato) $\text{Cu}(\text{II})$ are o geometrie aproximativ plan-pătrată. În solvenți bazici (donori de electroni), cum sunt: eterii, alcoolii și aminele, două molecule de solvent se coordonează în pozițiile axiale, generând o specie hexacoordinată:



Moleculele de solvent coordonate pe axa z exercită un câmp proporțional cu poziția în seria spectrochimică.

Astfel, cloroformul, cu bazicitate extrem de mică, creează un câmp foarte slab, iar aminele, caracterizate prin bazicitate mare, se coordonează mult mai puternic. Prin urmare, $[\text{Cu}(\text{acac})_2(\text{CHCl}_3)_2]$ va prezenta o puternică distorsiune tetragonală, iar $[\text{Cu}(\text{acac})_2(\text{piperidină})_2]$ o stereochemie octaedrică.

Având în vedere că în câmp tetragonal se prevăd trei tranziții $d-d$ permise de spin, care în cazul distorsiunii prin alungire sunt următoarele:



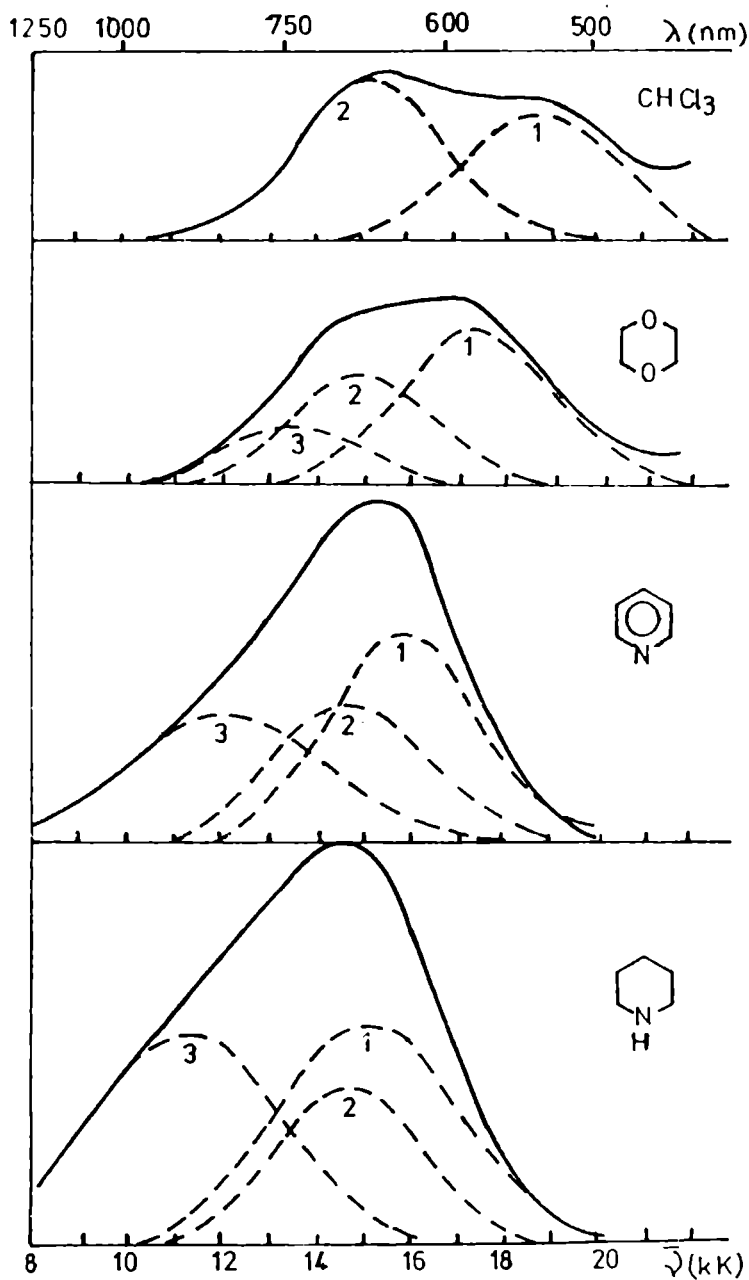


Fig. 40. Spectrele $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ dizolvat în diferiți solvenți

spectrele speciilor distorsate tetragonal trebuie să prezinte trei benzi de absorbție. Pe măsură ce câmpul pe direcția axială se apropie de cel din plan, spectrele trebuie să indice o deplasare a benzii 1 către banda 2 și o deplasare spre energii mai mici a benzii 3; de asemenea, banda 2 trebuie să rămână la aproximativ aceeași frecvență.

Aceste tendințe reies clar din faptul că la limita minimă a distorsiunii, adică la realizarea unei stereochemii octaedrice, se refac grupele degenerate de orbitale t_{2g} și e_g .

Spectrele obținute experimental ilustrează aceste tendințe prevăzute pe baza creșterii treptate a bazicității liganzilor axiali; astfel banda 2 rămâne în toate spectrele la o poziție constantă ($14800 - 15200 \text{ cm}^{-1}$), banda 1 scade de la 18800 la 15100 cm^{-1} , iar banda 3 descrește treptat în energie (fig. 40.).

CAPITOLUL 5

STABILITATEA COMBINAȚIILOR COMPLEXE

Stabilitatea este o proprietate fundamentală a combinațiilor complexe, care poate fi discutată din punct de vedere cinetic și termodinamic.

Stabilitatea cinetică se referă la viteza și mecanismul unei anumite reacții (în special de substituție dar și de izomerizare și de racemizare) în care este implicată combinația complexă respectivă.

Stabilitatea termodinamică este o măsură directă a energiei de legătură metal - ligand.

Stabilitatea cinetică și termodinamică a unei anumite combinații complexe nu se află întotdeauna într-o relație de directă proporționalitate, în sensul că aceeași specie poate fi stabilă din punct de vedere termodinamic dar instabilă din punct de vedere cinetic, sau invers.

De exemplu, din seria de combinații $[\text{PtX}_4]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}$), cea mai stabilă termodinamic este $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$, fiind însă cea mai instabilă cinetic, așa cum rezultă din viteza mare a reacției de substituție a ligandului.

Considerațiile care vor fi prezentate în continuare asupra stabilității se vor referi numai la aspectul termodinamic, deoarece stabilitatea va fi raportată la tăria legăturii metal - ligand.

Stabilitatea combinațiilor complexe este o problemă care a fost explicată din punctul de vedere al teoriei legăturii chimice, începând cu teoria electronică precuantică a legăturii ionice (Kossel, Magnus); fiecare dintre aceste teorii, cu notabila excepție a TOM au dat o imagine a stabilității în conformitate cu premiza referitoare la natura legăturii $\text{M} - \text{L}$ (ionică sau covalentă).

Până în prezent nu există o teorie unitară asupra stabilității combinațiilor complexe, cu excepția posibilă a teoriei generalizate a

acizilor și bazelor (R. G. Pearson, 1963) care se referă în general la stabilitatea combinațiilor anorganice din punctul de vedere al afinității (compatibilității) dintre atomii donori (liganzi) și cei acceptori (ionii metalici).

Acest capitol prezintă într-un mod esențial diferitele puncte de vedere din care este discutată în prezent stabilitatea combinațiilor complexe, respectiv:

- stabilitatea în funcție de natura interacției metal - ligand;
- stabilitatea în funcție de compatibilitatea dintre atomii donori și acceptori.

Înainte de această discuție trebuie să se precizeze că stabilitatea este asociată cu constanta de stabilitate K (sau β) care pentru reacția de formare în trepte a unei combinații complexe în soluție (fiecare treaptă caracterizată printr-o constantă K_i) reprezintă produsul:

$$K = \prod_{i=1}^n K_i$$

În practică se folosește logaritmul cu semn schimbat al constantei de stabilitate, $pK = -\log K$.

Constanta K_i reprezintă constanta totală de formare și corespunde procesului de formare a combinației complexe prin substituirea moleculelor de apă din sfera de coordonare a ionului metalic hidratat, cu liganzii L:



Constanta de stabilitate a unei combinații complexe este corelată cu variația entalpiei și entropiei sistemului:

$$-RT \ln K = \Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

Reciproca constantei de stabilitate $K_i = 1/K_i$ este cunoscută sub denumirea de *constantă de instabilitate*.

Cunoașterea constantelor de stabilitate ale combinațiilor complexe este importantă în special pentru alegerea metodelor adecvate de separare practicate în chimia analitică dar și pentru stabilirea condițiilor optime de sinteză.

5.1. STABILITATEA ÎN FUNCȚIE DE NATURA INTERACȚIEI METAL - LIGAND

Corelarea stabilității combinațiilor complexe cu natura legăturii metal - ligand, respectiv cu existența interacțiilor electrostatice sau de tip donator - acceptor a permis explicarea acestei proprietăți fundamentale în cazul speciilor în care legătura ionică sau covalentă are un caracter predominant; aceasta rezultă din faptul că stabilirea în exclusivitate a uneia sau a celeilalte dintre legături reprezintă un caz ideal.

Acceptând că legătura metal - ligand este realizată pe baza unei *interacții electrostatice sau de polarizare*, factorii care afectează stabilitatea combinațiilor complexe sunt:

- sarcina ionului metalic și a ligandului;
- dimensiunile (razele ionice) ale ionului metalic și ligandului;
- energia de stabilizare în câmp cristalin.

Primii doi factori, prevăzuți de teoria electronică precuantică reies evident din relația care exprimă energia de atracție electrostatică între două sarcini electrice diferite, cu care sunt asimilați ionul metalic și ligandul, respectiv:

$$E = \frac{e^2 Z_{M^{n+}} Z_{L^{-}}}{r}$$

unde e este sarcina electronului, $Z_{M^{n+}}$ și $Z_{L^{-}}$ sunt sarcinile localizate pe ionul metalic și ligand iar r este distanța M - L, egală cu suma razelor.

Astfel, energia legăturii metal - ligand este direct proporțională cu sarcina și invers proporțională cu raza acestora. Se prevede deci, o relație directă a constantei de stabilitate K cu sarcina și invers proporțională cu raza ionică.

Există date care confirmă creșterea stabilității cu sarcina, cum este cazul speciilor formate de anionii OH^{-} și SO_4^{2-} cu cationii Li^{+} , Mg^{2+} și Fe^{3+} ; constantele de stabilitate K cresc odată cu sarcina ionului metalic: Li^{+} (0,68Å) < Mg^{2+} (0,65Å) < Fe^{3+} (0,53Å); în aceeași ordine scăzând și razele ionice, exemplul este și o ilustrare a corelației stabilitate - rază ionică.

Creșterea valorii constantei de stabilitate K cu scăderea razei poate fi urmărită mai exact în cazul speciilor formate de același ligand, de exemplu $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, cu ionii divalenți ai metalelor alcalino-pământoase:

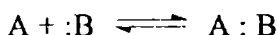
	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
raza (Å)	0,65	0,94	1,10	1,29
log K	7,2	6,8	5,4	4,6

Un exemplu asemănător îl oferă constantele de formare a combinațiilor complexe ale lantanoidelor (pentru care razele ionice scad cu Z) cu ligandul glicocolat ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$):

	La ³⁺	Lu ³⁺
raza (Å)	1,06	0,85
log K	2,55	3,10

Contribuția energiei de stabilizare în câmp cristalin, prevăzută pe baza teoriei (cuantice) a legăturii ionice (TCC) a fost evidențiată experimental în variația entalpiei de formare a speciilor $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$ ($n = 2, 3$) ca și a halogenurilor MX_2 (cu N.C. 6) în stare cristalină (vezi 1.3.3.).

Interacții de tip donor - acceptor. În acest caz, formarea unei combinații complexe este considerată ca rezultatul unei reacții *acid - bază Lewis*:



acidul Lewis (acceptorul) fiind ionul metalic iar baza Lewis (donorul), ligandul.

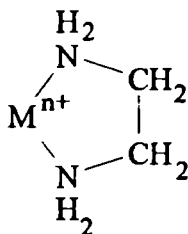
Stabilitatea combinației complexe este direct proporțională cu afinitatea pentru electroni a ionului metalic și bazicitatea liganzilor.

Pentru un anumit ion metalic, se prevede ca stabilitatea combinațiilor formate cu o serie de liganzi de același tip structural să varieze linear cu bazicitatea acestora.

De exemplu, stabilitatea combinațiilor formate de Ag^+ (apreciată după valorile constantelor de formare) cu o serie de amine: p-nitro-anilina, anilina, piridina, benzilamina și metilamina crește în ordinea menționată a liganzilor, în același sens cu bazicitatea acestora (Bjerrum, 1950).

Interacții de tip donor - acceptor se stabilesc de asemenea în *combinațiile complexe cu cicluri chelate*.

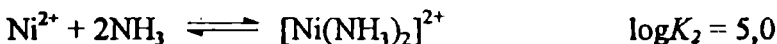
Ciclul chelat este un heterociclu format din ionul metalic, doi atomi donori (adiacenți) ai ligandului și atomii care se află între aceștia. Deci ciclurile chelate se formează când ligandul este cel puțin bidentat. *De exemplu*, în combinațiile $[Men]^{n+}$ se formează trei cicluri chelate de forma:



Combinațiile complexe cu cicluri chelate se caracterizează printr-o stabilitate suplimentară față de cele care conțin liganzi monodentați cu același atom donor.

Această stabilitate suplimentară se numește *efect de chelare* și este de natură entropică.

De exemplu, constantă de stabilitate a speciei $[Nien]^{2+}$ este mai mare decât cea a speciei $[Ni(NH_3)_2]^{2+}$, în prima formându-se un ciclu chelat:



Combinând cele două reacții, rezultă:

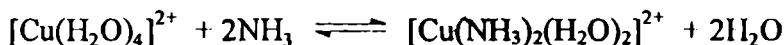


pentru care $\Delta H^0 = -1,9$ Kcal/mol și $\Delta S^0 = +6,2$ Kcal/mol.grad. Variația entalpiei ΔH^0 corespunzătoare acestei reacții este aproape zero, deoarece legăturile $Ni^{2+} - NH_3$ și $Ni^{2+} - en$ sunt foarte apropiate ca energie (valorile pK_a ale NH_4^+ și $H_2NCH_2CH_2NH_3^+$ sunt foarte apropiate, 10 și respectiv 9,6 datorită bazicității comparabile a celor doi liganzi).

Într-o primă aproximație, variația entalpiei ΔS asociată acestei ultime reacții va fi proporțională cu diferența numărului de particule prezente în sistem. Echilibrul se deplasează spre dreapta, în sensul

creșterii numărului de particule și deci *factorul entropic* favorizează formarea combinației cu cicluri chelate.

În mod similar se poate analiza efectul de chelare în reacțiile Cu^{2+} în soluție apoasă cu amoniacul sau etilendiamina:



$$\Delta H = -11,1; \Delta S = -2; \log K_2 = 7,65$$



$$\Delta H = -13,0; \Delta S = +5,4; \log K_1 = 10,64$$

(valorile pentru ΔH în Kcal/mol și pentru ΔS în Kcal/mol.grad).

Reacția cu etilendiamina este în mod evident mai favorabilă decât cea cu două molecule de amoniac; aceasta înseamnă că moleculele de amoniac din $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ pot fi dizlocuite de molecula de etilendiamină care formează un ciclu chelat:



$$\Delta H = -1,9; \Delta S = +7,4; \log K = 3,0$$

La rândul ei, stabilitatea combinațiilor cu cicluri chelate este corelată cu *numărul de cicluri chelate, natura atomilor donori și numărul de atomi din ciclul chelat*.

Efectul de chelare este amplificat în cazul liganzilor polidentați care prin coordinare formează simultan mai multe cicluri chelate; *un exemplu* de stabilizare maximă, datorată formării simultane a cinci cicluri chelate este cel al combinațiilor complexe cu EDTA (acidul etilendiamino-tetraacetic $(\text{HOOCCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$) coordonat ca anion hexadentat (patru atomi de oxigen și doi de azot).

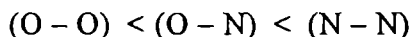
Evidențierea din punct de vedere cantitativ a creșterii direct proporționale a stabilității cu numărul de cicluri chelate reiese din analiza comparativă a unor constante de stabilitate ale speciilor complexe formate de Ni(II) cu NH_3 , en și dien (dien = dietilentriamina $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, ligand tridentat, care prin coordinare formează simultan două cicluri chelate adiacente):

(a) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$K_2 = 6 \cdot 10^4$	$K_3 = 3 \cdot 10^6$
(b) $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$	$K_1 = 5 \cdot 10^7$	
(c) $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$	$K_1 = 6 \cdot 10^{10}$	

Comparând constantele K_1 pentru speciile cu același număr de atomi donori din sistemele (a), (b) și (c) rezultă: $K_1(\text{b}) > K_2(\text{a})$, $K_1(\text{c}) > K_3(\text{a})$. Cu alte cuvinte, formarea unui sau a două cicluri chelate conduce la o stabilitate mai mare decât coordinarea numărului corespunzător de liganzi monodentați.

Un al doilea factor, *natura atomilor donori* din ciclul chelat este evidențiat când se compară stabilitatea combinațiilor complexe ale aceluiași ion metalic cu același număr de cicluri chelate și același număr de atomi din ciclu, cum sunt *de exemplu*: $[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{Gly})_3]^{2+}$ și $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$. Cele trei cicluri chelate pentaatomice prezente în fiecare dintre aceste specii au atomi donori diferiți: (O – O), (O – N) și respectiv (N – N).

Se constată că stabilitatea combinațiilor crește în ordinea:



pentru diamine propunându-se și contribuția unui factor ΔH . *De exemplu*, formarea combinației Ni(II) - carboxilat este însoțită de o valoare apropiată de zero sau ușor pozitivă a ΔH , în timp ce coordinarea grupărilor amină conduce la ΔH negative.

În ceea ce privește *numărul de atomi din ciclul chelat*, acesta influențează stabilitatea combinațiilor complexe în aceeași manieră ca și numărul de atomi din combinațiile ciclice organice, necesitățile sterice fiind de același tip.

Spre deosebire însă de ciclurile organice, stabilitatea maximă este întâlnită la ciclurile de cinci (și nu de șase) atomi, deoarece ionii metalici au dimensiuni mai mari decât atomul de carbon și pentru că unghiul legăturilor L – M – L este de 90° în stereochimia plan-pătrată și octaedrică, spre deosebire de unghiul optim pentru carbon, de $109,5^\circ$.

Ciclurile chelate în care apar efecte de rezonanță, de exemplu cele formate de acetilacetonă, pot fi stabile chiar dacă sunt hexaatomice.

Se cunosc combinații cu cicluri chelate mai mari, dar nu sunt atât de stabile ca cele cu cicluri de șase atomi.

Scăderea stabilității combinațiilor cu creșterea numărului de atomi din ciclu este exemplificată de datele prezentate mai jos referitoare la valorile $\log K$ pentru speciile complexe ale Ni(II) cu anionii oxalat, malonat și succinat care prin coordonare formează cicluri de 5, 6 și respectiv 7 atomi:

Sistemul	$\log K$
$\text{Ni}^{2+} + \text{Ox}^{2-}$	5,2
$\text{Ni}^{2+} + \text{Mal}^{2-}$	4,1
$\text{Ni}^{2+} + \text{Suc}^{2-}$	2,3

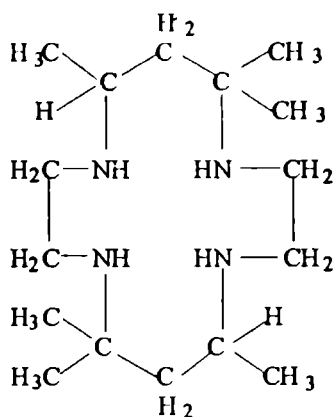
O situație specială, în privința stabilității este reprezentată de *combinațiile complexe cu liganzi macrociclici*, (cum sunt clerii coroață, porfirinele etc), care se disting printr-o stabilitate mai mare decât cea care ar fi rezultat prin considerarea efectului ciclurilor chelate formate prin coordonarea acestui tip special de liganzi.

Formarea macrociclicilor este favorizată de prezența unui cation care prin câmpul creat favorizează reacția de ciclizare printr-un efect de natură stereochemică, denumit „efect template” (engl. „template” - matriță). Sintezele template de combinații complexe cu liganzi macrociclici au devenit în prezent o tehnică uzuală. Importanța studierii acestei clase de combinații complexe rezultă din faptul că reprezintă modele simple pentru sistemele macrociclice naturale, cum sunt clorofila, hemoglobina, citocromii etc.

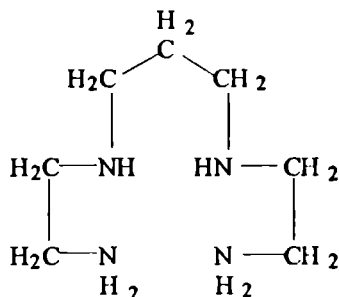
Unii liganzi polimacrociclici pot „încapsula” ionul metalic, formând „cuști” (engl. „cage”) tridimensionale în jurul acestuia, combinațiile fiind denumite *clathro - chelași sau criptași*.

Acest efect de creștere a stabilității combinațiilor complexe cu liganzi macrociclici, a cărui natură pare să fie de asemenea în esență entropică se numește „efect de macrociclu” (Cabbiness și Margerum, 1969).

De exemplu, combinația Cu(II) cu ligandul macrociclic tetraaza „tet a” este mai stabilă cu 4,1 ordine de mărime decât cea formată cu ligandul tetraamină neciclic „2,3,2-tet” și cu 7,9 ordine de mărime decât cea formată cu trietilentetraamina. Această stabilizare este mai mare decât cea care ar fi rezultat din formarea a încă unui ciclu chelat, ceea ce indică existența efectului de macrociclu.



tet a



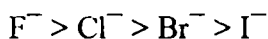
2,3,2 - tet

Sistemul	logK
$\text{Cu}^{2+} + \text{tet a}$	28
$\text{Cu}^{2+} + 2,3,2 - \text{tet}$	23,9
$\text{Cu}^{2+} + \text{trien}$	20,1

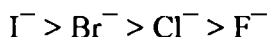
5.2. ACIZI ȘI BAZE TARI ȘI SLABE

Corelarea constantelor de stabilitate cu dimensiunile ionului metalic și ale liganzilor justifică stabilitatea unui număr redus de combinații complexe; pentru unele relația este chiar inversă, ceea ce limitează valabilitatea acestor relații.

Constantele de stabilitate K pentru reacțiile de formare a speciilor $[\text{FeX}_6]^{3-}$ (X = halogen) descresc odată cu creșterea razelor ionice ale liganzilor X^- :



Spre deosebire de acestea, ionul Hg(II) formează combinații $[\text{HgX}_4]^{2-}$, ale căror constante de stabilitate variază în ordine inversă:



Din aceste exemple și din altele asemănătoare, Schwartzenbach (1956), Ahrlund, Chatt și Davies (1958) au tras concluzia că unii ioni metalici se comportă față de ionii halogenură la fel ca Fe^{3+} iar alții, ca Hg^{2+} .

Prin extinderea studiului la combinațiile complexe cu alți liganzi decât ionii halogenură, Ahrlund și colab. au formulat două regularități referitoare la afinitățile relative de combinare ale atomilor donori și acceptori:

- existența unei diferențe mari între capacitatea de coordonare a primului și celui de al doilea element din fiecare grupă de atomi donori, adică între N și P, O și S și respectiv F și Cl;

C	N	O	F
	P	S	Cl
	As	Se	Br
	Sb	Te	I

- existența a două clase de acceptori (ioni metalici), unii care se comportă ca Fe^{3+} , denumiți „acceptori de clasă a” și alții denumiți „acceptori de clasă b”, care se comportă ca Hg^{2+} ; acceptorii de clasă a formează cele mai stabile combinații cu primul element din grupele de atomi donori (N, O, F) iar cei de clasă b, cu cel de al doilea sau al treilea.

Stabilitatea combinațiilor complexe formate de acceptorii de clasă a și b variază în ordinea:

Stabilitatea combinațiilor ionilor metalici de clasă a	Stabilitatea combinațiilor ionilor metalici de clasă b
N >> P > As > Sb	N << P > As > Sb
O >> S > Se > Te	O << S < Se ~ Te
F > Cl > Br > I	F < Cl < Br < I

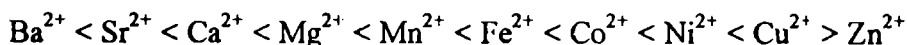
În tabelul 21 se prezintă clasificarea celor mai uzuali ioni metalici.

Ionii metalici de clasă a sunt cei ai metalelor alcaline, alcalino-pământoase și ai metalelor tranziționale ușoare (seria 3d) în stări de oxidare înalte (*de exemplu* Ti^{4+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+}) și protonul H^+ . Ionii de clasă b sunt cei ai metalelor tranziționale grele sau ai celor ușoare în stări de oxidare inferioare (*de exemplu* Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Hg^+ , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+}).

Tabelul 21. Clasificarea ionilor metalici

Clasă a (acizi tari)	Regiunea de limită	Clasă b (acizi slabi)
H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , (Rb^+, Cs^+) , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , (Ba^{2+}) , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Sc^{3+} , La^{3+} , Ce^{4+} , Gd^{3+} , Lu^{3+} , Th^{4+} , UO_2^{2+} , Pu^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , VO^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , MoO^{3+} , WO^{4+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+}	Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Rh^{3+} , Ir^{3+} , Ru^{3+} , Os^{2+}	Pd^{2+} , Pt^{2+} , Pt^{4+} , Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Cd^{2+} , Hg^+ , Hg^{2+} , Tl^+ , M^0

Unii ioni metalici formează combinații a căror stabilitate nu poate fi prevăzută pe baza acestor observații generale; de aceea, au fost plasați în *regiunea de limită* dintre ionii de clasă a și b. Dintre aceștia fac parte și ionii divalenți Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} și Zn^{2+} care sunt cel mai des folosiți în sintezele de combinații complexe. Din fericire pentru anorganicieni, se cunoaște de mult timp (1948) că stabilitatea combinațiilor complexe ale unui număr de ioni metalici cu un ligand dat, respectă întotdeauna ordinea:



Aceasta este *seria de stabilitate Irving-Williams*, fiind formulată pe baza datelor experimentale și corespunde cu ordinea de scădere a razelor ionice; în această serie sunt cuprinși și ionii divalenți menționați, ceea ce

face posibilă cel puțin evaluarea comparativă și prevederea stabilității combinațiilor acestora cu un anumit ligand. Pe baza acestei serii se poate aprecia că ionul de Cu^{2+} formează cea mai stabilă combinație cu un anumit ligand.

Pentru liganzii care conțin grupări donoare amină, ordinea stabilității combinațiilor complexe după Irving-Williams este determinată de entalpiile ΔH corespunzătoare reacțiilor de formare.

Spre deosebire de aceștia, reacțiile liganzilor ce au grupări carboxilat sunt ușor endoterme iar entropia ΔS contribuie substanțial la ordinea stabilității combinațiilor formate cu ionii din seria Irving-Williams.

Pentru explicarea variației stabilității combinațiilor în conformitate cu seria Irving-Williams, în fig. 41 se prezintă variația constantelor de complexare K_1 , K_2 și K_3 ale ionilor Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} și Zn^{2+} cu etilendiamina.

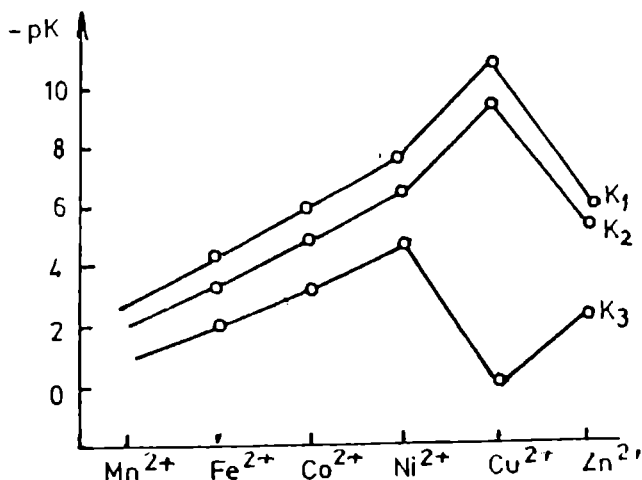


Fig. 41. Constantele de stabilitate K_1 , K_2 și K_3 în sistemele cu etilendiamină în soluție apoasă la 25°C

Din diagramele prezentate, reiese că în prima și a doua etapă de complexare se reaspectă ordinea stabilității prevăzută pe baza seriei Irving-Williams. Constanta K_3 are un minimum pentru Cu^{2+} , a cărei specie $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$ se caracterizează prin instabilitate datorată efectului Jahn-Teller (vezi 4.2.1.).

Analizând proprietățile acceptorilor de clasă a, Pearson (1968) i-a denumit *acizi tari* („hard”), deoarece sunt puțin polarizabili având dimensiuni ionice mici și sarcina pozitivă mare. De asemenea, acceptorii de clasă b au fost denumiți *acizi slabi* („soft”) datorită dimensiunilor ionice mai mari, sarcinii pozitive mici și prezenței electronilor p sau d neceranați, ceea ce le conferă o polarizabilitate mare.

Ionii Rb^+ și în special Cs^+ , datorită razei ionice mari sunt mai polarizabili decât Li^+ ceea ce face discutabil caracterul lor de clasă.

Pearson a analizat și proprietățile liganzilor cu care acizii tari formează combinații stabile, constatând că ei se caracterizează prin atomi donori (N, O, F) puțin polarizabili, puternic electronegativi și cu orbitale vacante de energie înaltă, greu accesibile; din acest motiv i-a denumit *baze tari*. Pe de altă parte, liganzii care formează combinații stabile cu acizii slabi au atomi donori (P, S, I) cu electronegativitate scăzută, ușor polarizabili având orbitale vacante de energie joasă; din aceste considerente, Pearson i-a denumit *baze slabe*.

Există, de asemenea și în cazul acesta, liganzi cu caracter de clasă nedefinit, care sunt grupați în regiunea de limită între bazele tari și slabe. Se observă prezența în această categorie a anilinei și piridinei, care deși au atom donor azot, prezența substituenților polarizabili le poate afecta comportarea.

În tabelul 22 este prezentată clasificarea liganzilor.

Tab. 22. Clasificarea liganzilor

Clasă a (baze tari)	Regiunea de limită	Clasă b (baze slabe)
H_2O , OH^- , F^- , Cl^- , CH_3COO^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , ClO_4^- , NO_3^- , RO^- , R_2O , NH_3 , RNH_2 , N_2H_4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, N_3^- , Br^- , NO_2^- , SO_3^{2-} , N_2	R_2S , RS^- , I^- , SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, R_3P , $(\text{RO})_3\text{P}$, R_3As , CN^- , RNC , CO , H^- , R^- , C_2H_4

Pearson a sugerat o regulă simplă (uneori denumită **principiul sau regula lui Pearson**) pe baza căreia *se poate prevedea* stabilitatea combinațiilor complexe:

„Acizii tari preferă să se coordoneze la bazele tari și acizii slabi preferă să se coordoneze la bazele slabe”.

De notat că această regulă nu este o explicație sau o teorie, ci o regulă simplă ce permite prevederea din punct de vedere calitativ a stabilității relative a combinațiilor acid-bază. În acest sens este folosit și cuvântul „preferă”, ceea ce înseamnă că nu este exclusă formarea unor combinații stabile între un acid și o bază cu caracter de clasă diferit.

Legătura formată între un acid tare și o bază tare este predominant ionică, datorită faptului că atât ionul metalic cât și liganzii nu sunt deformabili.

Pe de altă parte, **legătura formată într-o combinație a unui acid slab cu o bază slabă are o pondere mare de covalență**, de cele mai multe ori cu componentă π (în combinațiile cu CO, R_3P , R_3As , I^-).

Acizii tari și bazele slabe sau viceversa, nu formează combinații stabile deoarece modurile lor de interacție sunt incompatibile.

Acest principiu formulat de Pearson este aplicabil nu numai la combinațiile complexe ci și la cele simple, iar exemplele foarte numeroase care se pot da se găsesc cu ușurință în chimia metalelor.

Regula lui Pearson confirmă și observația generală a lui A. Werner referitoare la faptul că metalele care formează combinații simple, stabile cu oxigenul, se leagă prin valențe secundare (se coordonează) la liganzi cu atomi donori oxigen.

Simbioza liganzilor

C. K. Jørgensen a formulat conceptul „simbioza liganzilor” pe baza observațiilor efectuate asupra combinațiilor complexe cu liganzi diferiți; în esență, acest concept se referă la tendința liganzilor de aceeași clasă de a se „aduna” în aceeași sferă de coordonare.

Cu alte cuvinte, combinațiile cu liganzi diferiți în aceeași sferă de coordonare sunt stabile dacă liganzii sunt de aceeași clasă.

De exemplu, din seria halogenopentaaminelor cobaltului (III), $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$, cea mai stabilă este fluoropentamina $[Co(NH_3)_5F]^{2+}$ și cea mai instabilă, iodopentaamina $[Co(NH_3)_5I]^{2+}$.

Dintre speciile $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{X}]^{3-}$, derivatul cel mai stabil este cel cu $\text{X} = \text{I}$, anionul iodură având același caracter de clasă cu CN^- iar cel mai instabil este bineînțeles, fluoroderivatul.

Caracterul de clasă al ionilor metalici

Pentru ionii metalici, caracterul de clasă nu este o constantă ci depinde de starea de oxidare și de natura liganzilor.

În stările de oxidare inferioare (inclusiv zero) și superioare, ionii metalici au caracter de clasă b (acizi slabi), iar în stări de oxidare intermediare și obișnuite au caracter de clasă a.

Exemplul cel mai generos prin multiplicitatea stărilor sale de oxidare, îl oferă manganul. Astfel, în stările de oxidare -1, 0, +1 manganul are un caracter de acid slab, în starea de oxidare +2 are un caracter de clasă a (tare), devenind apoi moderat slab în stările de oxidare +4, +5, +7.

Pearson apreciază că liganzii care transferă sarcină negativă ionului metalic contribuie la creșterea caracterului de clasă b al ionului metalic, datorită faptului că acest transfer este echivalent cu reducerea stării de oxidare.

De exemplu, în hexaamina $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, ionul Co(III) are un caracter de clasă a, iar în combinația cu ligandul CN^- (un donor de electroni mai bun decât NH_3), $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{2-}$, ionul de Co(III) are o comportare de acid slab.

*
* *

Caracterul „tare” și „slab” a fost corelat cu unele proprietăți fizice în scopul unor interpretări teoretice ale calităților respective.

Astfel, caracterul „tare” este asociat cu polarizabilitate redusă și stare fundamentală izolată printr-un parametru de scindare mare ($\sim 20000 \text{ cm}^{-1}$), iar caracterul slab cu polarizabilitate mare și densitate mare a stărilor de energie joasă.

În încheierea acestui capitol în care abundă o serie de concepte, definiții și clasificări considerăm că este foarte indicată prezentarea unui aspect foarte interesant, legat de organizarea și funcționarea materiei vii și anume aplicarea regulii lui Pearson la compuşii coordinativi prezenți în sistemele biologice.

Calitativ, regula lui Pearson ajută la explicarea interacțiilor observate în sistemele biologice.

Pearson a remarcat că moleculele biologice sunt compuse în proporții mari din ioni metalici și liganzi cu caracter tare (*de clasă a*).

Astfel, oxigenul și azotul sunt atomii donori ai liganzilor biologici (proteine, aminoacizi etc.) iar ionii metalelor alcaline și alcalino-pământoase (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) sunt prezenți în cantități mari în celule, lichidul extracelular, sistemul osos etc.

Există și ioni metalici relativ „slabi”, *de exemplu* Cu^{1+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} și liganzi cu atomi donori sulf, dar toți aceștia există numai în cantități mici în unele enzime.

De asemenea, Pearson a observat că otrăvurile pentru organismele vii au frecvent caracter slab, ca de exemplu: CO , CN^- și H_2S și ioni metalici ca Hg^{2+} și chiar Pt^{2+} (care produce leziuni ireversibile ale celulelor). Aceste specii slabe, otrăvitoare, când sunt prezente în concentrații relativ mari, se combină cu ionii metalici și liganzii cu caracter slab din sistemele biologice, prevenindu-se într-o oarecare măsură funcția lor toxică.

Așa cum s-a menționat anterior, natura liganzilor influențează caracterul de clasă al ionului metalic; un ligand slab conferă un caracter slab ionului metalic, care va avea tendința de a coordina în plus liganzi cu caracter slab.

Pe baza acestor considerente se explică stabilitatea mai mare a carboxihemoglobinei față de oxihemoglobină: porfirina, ligand de clasă b (slab) imprimă Fe^{2+} un caracter de acid slab, care preferă să coordoneze CN^- sau CO (baze slabe) în locul moleculei de oxigen (ligand de clasă a) chiar în prezența unor cantități mari de apă (de asemenea cu caracter tare).

Deși aceste generalizări nu sunt aplicabile la toate aspectele legate de comportarea și stabilitatea combinațiilor complexe prezente în materia vie, ele se constituie ca prime rezultate în examinarea sistemelor biologice, caracterizate printr-o extremă complexitate.

ANEXA I

CALCULAREA PARAMETRILOR 10Dq ȘI B DIN DATELE SPECTRELOR ELECTRONICE

Pentru determinarea valorilor parametrilor 10Dq și B pe baza pozițiilor maximelor benzilor de absorbție din spectrele electronice, E. K \ddot{u} önig recomandă folosirea unor formule algebrice.

Aceste relații corespund configurațiilor d^2 , d^3 , d^7 și d^8 în câmp O_h și T_d , pentru care energiile celor trei benzi de absorbție datorate tranzițiilor $d - d$ permise de spin depind de parametrii 10Dq și B. De menționat că aceste expresii nu includ parametrul C al repulsiilor interelectronice; valoarea acestui parametru se poate calcula pe baza energiei tranzițiilor interzise de spin.

În cele ce urmează, se vor prezenta formulele de calcul ale parametrilor 10Dq și B în câteva variante, după cum este posibil să se aprecieze cu exactitate pozițiile benzilor ν_1 , ν_2 sau ν_3 .

Configurația d^2 (O_h)

Parametrul 10Dq reprezintă diferența dintre energiile tranzițiilor ν_3 și ν_1 :

$$10Dq = \nu_3 - \nu_1$$

Având în vedere că poziția benzii ν_3 nu se poate determina întotdeauna cu exactitate, se recomandă folosirea unor relații care implică energiile tranzițiilor ν_1 și ν_2 , după cum urmează:

$$a) \quad 10Dq = 2\nu_1 - \nu_2 + 15B \quad (1)$$

$$B = 1/30[-(2\nu_1 - \nu_2) \pm \{-\nu_1^2 + \nu_2^2 + \nu_1\nu_2\}^{1/2}] \quad (2)$$

În situația în care se poate stabili energia pentru tranzițiile v_3 și v_1 sau respectiv v_3 și v_2 , se folosesc relațiile:

$$b) \quad 10Dq = v_3 - v_1 \quad (3)$$

$$B = (2v_1^2 - v_1v_3) / (12v_3 - 27v_1) \quad (4)$$

$$c) \quad 10Dq = 1/3(2v_3 - v_2) + 5B \quad (5)$$

$$B = 1/510[7(v_2 - 2v_3) \pm 3\{81v_2^2 - 16v_3(v_3 - v_2)\}^{1/2}] \quad (6)$$

În relația (6) numai semnul pozitiv dă o valoare cu sens fizic a parametrului B. Se pot folosi și ecuațiile echivalente:

$$10Dq = 1/34[9(2v_3 - v_2) \pm \{81v_2^2 - 16v_3(v_3 - v_2)\}^{1/2}] \quad (7)$$

$$B = (v_2 - 2v_3 + 30Dq) / 15 \quad (8)$$

Dacă se pot observa toate cele trei benzi de absorbție relația devine:

$$d) \quad 10Dq = v_3 - v_1$$

$$B = (v_2 + v_3 - 3v_1) / 15 \quad (9)$$

Configurațiile d^3 și d^8 (O_h), d^7 (T_d)

În funcție de posibilitățile de evaluare a pozițiilor benzilor corespunzătoare tranzițiilor v_1 , v_2 și v_3 , se recomandă utilizarea următoarelor ecuații:

$$a) \quad 10Dq = v_1 \quad (10)$$

$$B = (2v_1^2 + v_2^2 - 3v_1v_2) / (15v_2 - 27v_1) \quad (11)$$

$$b) \quad 10Dq = v_1$$

$$c) \quad 10Dq = v_1$$

$$B = (v_2 + v_3 - 3v_1) / 15$$

$$d) \quad 10Dq = v_1$$

$$B = 1/75[3v_1 \pm \{25(v_3 - v_2)^2 - 16v_1^2\}^{1/2}] \quad (13)$$

(numai semnul pozitiv dă o valoare cu sens fizic pentru B)

$$e) \quad 10Dq = 1/34[9(v_2 + v_3) + \{81(v_2^2 + v_3^2) - 178v_2v_3\}^{1/2}] \quad (14)$$

$$B = (v_2 + v_3 - 30Dq) / 15 \quad (15)$$

Configurațiile d⁷ spin maxim (O_h) și d⁸ (T_d)

$$a) \quad 10Dq = v_2 - v_1 \quad (16)$$

$$B = (2v_1^2 - v_1v_2) / (12v_2 - 27v_1) \quad (17)$$

$$b) \quad 10Dq = 2v_1 - v_3 + 15B \quad (18)$$

$$B = 1/30[-(2v_1 - v_3) \pm \{-v_1^2 + v_3^2 + v_1v_3\}^{1/2}] \quad (19)$$

$$c) \quad 10Dq = 1/3(2v_2 - v_3) + 5B \quad (20)$$

$$B = 1/510[7(v_3 - 2v_2) \pm 3\{81v_3^2 - 16v_2(v_2 - v_3)\}^{1/2}] \quad (21)$$

$$d) \quad 10Dq = v_2 - v_1$$

$$B = (v_2 + v_3 - 3v_1) / 15$$

BIBLIOGRAFIE

1. J. E. Huheey, „*Inorganic Chemistry. Principles of structure and reactivity*”, II-nd Ed., Harper and Row Publishers, New York, Hagerstown, San Francisco, London, 1978.
2. K. F. Purcell și J. C. Kotz, „*Inorganic Chemistry*”, Saunders Comp., Philadelphia, London, Toronto, 1977.
3. G. I. Elchhorn, „*Inorganic Biochemistry*”, vol. 1 și 2, American Elsevier, New York, 1973.
4. J. A. Duffy, „*Bonding, Energy Levels and Bonds in Inorganic Solids*”, Longman Scientific and Technical, Harlow - Essex, 1990.
5. V. Akhmetov, „*Inorganic Chemistry*”, Mir Publ., Moscova, 1987.
6. * * * „*Comprehensive Coordination Chemistry*”, vol. 1-4, Pergamon Press, Oxford, New York, Beijing, Frankfurt, Sao Paulo, Sydney, Tokyo, Toronto, 1987.
7. S. M. Owen și A. T. Brooker, „*A Guide to Modern Inorganic Chemistry*”, Longman Group UK, London, Singapore, 1991.
8. F. A. Cotton și G. Wilkinson, „*Advanced Inorganic Chemistry*”, Interscience Publ., New York, London, Sydney, 1966.
9. Maria Brezeanu și P. Spacu, „*Chimia combinațiilor complexe*”, Ed. Did. și Ped., București, 1974.
10. Maria Brezeanu, Elena Cristurean, Ariana Antoniu, Dana Marinescu și M. Andruh, „*Chimia metalelor*”, Ed. Acad. Rom., București, 1990.
11. P. Spacu, Maria Brezeanu, Constanța Gheorghiu și Marta Stan, „*Tratat de chimie anorganică*”, vol. III, Ed. Tehnică, București, 1978.
12. M. Străjescu și F. Teodor, „*Elemente de chimie bioanorganică*”, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1979.
13. A. B. P. Lever, „*Inorganic Electronic Spectroscopy*”, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, London, New York, 1984.
14. E. König, Struct. and Bond., 9, 1972, 175.

CUPRINS

PREFAȚĂ	3
1. LEGĂTURA CHIMICĂ ÎN COMBINAȚIILE COMPLEXE	5
1.1. TEORIA COORDINAȚIEI	5
1.2. TEORIA LEGĂTURII DEVALENȚĂ	17
1.3. TEORIA CÂMPULUI CRISTALIN	26
1.4. TEORIA CÂMPULUI LIGANZILOR	56
2. SPECTRELE ELECTRONICE ALE COMBINAȚIILOR COMPLEXE	74
2.1. BENZI ATRIBUITE TRANZIȚIILOR $d-d$	76
2.1.1. Stabilirea numărului de tranziții $d-d$ pentru configurațiile d^n în câmp O_h și T_d	80
2.1.2. Reguli de selecție	95
2.2. SERIA SPECTROCHIMICĂ	97
2.3. SERIA NEFELAUXETICĂ	104
2.4. DIAGrame ORGEL ȘI TANABE – SUGANO	108
2.5. BENZI DE ABSORBȚIE DATORATE TRANSFERULUI DE SARCINĂ	111
2.5.1. Transfer de sarcină $L \rightarrow M$	112
2.5.2. Transfer de sarcină $M \rightarrow L$	114
2.6. SPECTRELE UNOR COMBINAȚII COMPLEXE ALE IONILOR METALICI UZUALI	115
3. PROPRIETĂȚILE MAGNETICE ALE COMBINAȚIILOR COMPLEXE	125
3.1. GENERALITĂȚI	125
3.2. MOMENTUL MAGNETIC	129
3.2.1. Anularea momentului angular orbital	131
3.2.2. Interacțiunile de superschimb	133
3.2.3. Echilibre de spin	135
3.3. COMPORTAREA MAGNETICĂ A UNOR COMBINAȚII COMPLEXE ALE IONILOR METALICI UZUALI	138
4. STEREOCHIMIA COMBINAȚIILOR COMPLEXE	147

4.1. STEREOCHIMIA COMBINAȚIILOR COMPLEXE CU NUMERE DE COORDINAȚIE 2 – 8	149
4.2. STEREOCHIMIA OCTAEDRICĂ DISTORSATĂ TETRAGONAL	165
4.2.1. Efectul Jahn – Teller	165
4.2.2. Combinații cu liganzi diferiți	175
5. STABILITATEA COMBINAȚIILOR COMPLEXE	179
5.1. STABILITATEA ÎN FUNCȚIE DE NATURA INTERACȚIEI METAL – LIGAND	181
5.2. ACIZI ȘI BAZE TARI ȘI SLABE	187
ANEXA 1	195
BIBLIOGRAFIE	198

**VERIFICAT
2017**

**VERIFICAT
2007**



Tiparul s-a efectuat sub c-da nr. 225/1995
la Tipografia Editurii Universității București

DATA RESTITUIRII

28. NOV. 2001		
16 IAN. 2002		
16 IAN. 2002		
12. MAR. 2003		
12. MAR. 2003		
17. SEP. 2013		
2		
2		

ISBN - 973 - 575 - 071 - 6

Lei 4080