
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

FRANCA MORAZZONI, FRANCO CARIATI, VENANZIO
VALENTI

**Spettri elettronici e proprietà magnetiche di alcuni
complessi d^5 a basso spin**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 49 (1970), n.6, p. 411–419.*
Accademia Nazionale dei Lincei

[<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1970_8_49_6_411_0>](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1970_8_49_6_411_0)

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di
ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le
copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Chimica. — *Spettri elettronici e proprietà magnetiche di alcuni complessi d^5 a basso spin* (*). Nota di FRANCA MORAZZONI, FRANCO CARIATI e VENANZIO VALENTI, presentata (**) dal Corrisp. L. MALATESTA.

SUMMARY. — Electronic and magnetic properties of $\text{Re}(\text{DPE})_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$, I DPE = = 1, 2 *bis*(diphenylphosphino)ethane and $\text{IrCl}_4(\text{PPh}_3)_2$) are reported. Using the angular overlap model, it was possible to assign the bands observed and to rationalise the magnetic properties of these complexes. Electronic spectra anomalies of $\text{IrCl}_4(\text{PPh}_3)_2$ depend upon charge transfer bands and $d-d$ interactions.

Il presente lavoro si propone di interpretare gli spettri elettronici e le proprietà magnetiche dei composti $[\text{Re}(\text{DPE})_2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}$, I DPE = difenilfosfinaetano) e $[\text{IrCl}_4(\text{PPh}_3)_2]$ aventi simmetria D_{4h} . Questa simmetria è stata confermata dagli spettri IR; in effetti i complessi presentano una sola banda dovuta allo stiramento M—Cl, a 323 e a 283 cm^{-1} rispettivamente per Ir—Cl e Re—Cl. Per il calcolo delle transizioni $d-d$ è stata utilizzata la teoria dell'angular overlap [1], [2] e l'assegnazione delle bande, caratteristiche per intensità e frequenza degli assorbimenti $d-d$, è stata esaminata anche alla luce del comportamento magnetico dei composti.

I livelli energetici monoelettronici relativi agli orbitali d , riportati in Tabella I, si ottengono utilizzando per i parametri di Campo A, A', B, B' valori in accordo a quelli che riproducono transizioni di altri composti di Re(III) e Re(IV) aventi simmetria D_{4h} [3].

Abbiamo costruito le matrici di energia (date in Tabella II e III) limitatamente alle configurazioni derivate dalle ottaedriche $t_{2g}^5, t_{2g}^4 e_g$ poiché, per le configurazioni pluriesaltate, prevediamo assorbimenti $d-d$ coperti dalle più intense bande di trasferimento di carica.

Per la scelta dei parametri B e C di repulsione elettronica e della costante di accoppiamento *spin-orbita* ζ valgono le considerazioni relative ai composti di Re(III) e Re(IV), facendo eccezione per qualche modifica che tiene conto e del numero di elettroni negli orbitali d e, in un caso, della diversa natura dello ione centrale. Riteniamo inoltre di dover porre in risalto che la validità di tutti i parametri da noi usati è legata più all'esattezza con la quale prevedono lo stato fondamentale e il numero di bande di un composto di data geometria che ad un calcolo molto preciso della giacitura di tali bande.

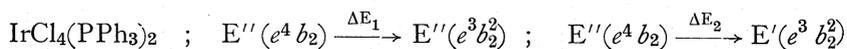
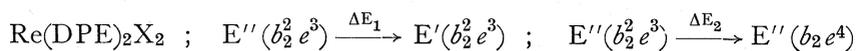
(*) Lavoro eseguito con il contributo del C.N.R. nell'Istituto di chimica generale dell'Università di Milano.

(**) Nella seduta del 14 novembre 1970.

TABELLA I.
Livelli energetici monoelettronici.

	$\text{Re}(\text{DPE})_2\text{Cl}_2$	$\text{Re}(\text{DPE})_2\text{I}_2$	$\text{IrCl}_4(\text{PPh}_3)_2$
b_1, x^2-y^2	$3A'$	$3A'$	$2A'+A$
a_1, z^2	$2A+A$	$2A+A'$	$3A$
e, xz, yz	$2(B+B')$	$2(B+B')$	$4B$
b_2, xy	$4B'$	$4B'$	$2(B+B')$
$X = \text{Cl}$	$A = 4857$ $B = -3607$	$A' = 20233$ $B' = -6835$	$X = \text{I}$ $A = 4367$ $B = -3276$
			$A' = 20233$ $B' = -6835$

Ritroviamo per i complessi in esame, entro un campo di 10 kK, la seguente successione di livelli energetici:



e siamo in grado di prevedere nel primo caso $\nu > 0$, nel secondo $\nu < 0$ [4], [5].

Altre transizioni $d-d$ sono state calcolate nella zona dello spettro dove normalmente compaiono i trasferimenti di carica. Le frequenze dei massimi di assorbimento in cloroformio e le assegnazioni più probabili sono riportate in Tabella IV.

Il confronto (Tabella V) tra i valori delle transizioni $d-d$ calcolate per i composti $[\text{Re}(\text{DPE})_2\text{X}_2]$ e quelli dedotti dagli spettri in riflettanza (riportati in fig. 1) è ritenuto soddisfacente. Per il complesso $[\text{IrCl}_4(\text{PPh}_3)_2]$ manca invece un buon accordo.

TABELLA II.

$e^3 b_2^2$	$e^3 a_1$				$e^2 b_2^2 a_1$				$e^2 b_2^2 b_1$					
	$^2 E$	$^2 E$	$^4 E$	$^4 E$	$^2 E$	$^2 E$	$^4 E$	$^4 E$	$^2 A_1$	$^2 A_2$	$4 A_2$	$^2 A_1$	$^2 A_2$	$^4 B_2$
$^2 E$	$\frac{3\sqrt{3}B-13}{12}$	$\frac{3}{\sqrt{2}}$	0	0	$\frac{3}{\sqrt{2}}$	$5\frac{\sqrt{3}}{2}B$	0	0	$-\frac{13}{8}\gamma$	$-\frac{1}{2}\gamma$	$\frac{1}{\sqrt{2}}\gamma$	$-\frac{1}{2}\gamma$	$-\frac{1}{2}\gamma$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}\gamma$
V_2+10c	0	0	0	0	$-\frac{1}{2}\gamma$	$-\frac{1}{2}\gamma$	$\frac{1}{\sqrt{2}}\gamma$	0	$12(3B+c)$	0	0	0	0	0
V_5-20B $+9c-\frac{1}{2}\gamma$	0	0	0	0	$\frac{3}{2}B$	$\frac{3}{2}B$	0	0	0	0	0	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\gamma$	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\gamma$	$\frac{1}{2\sqrt{3}}\gamma$
V_5-23B $+6c+\frac{1}{2}\gamma$	0	0	0	0	$\frac{2}{2}B$	$5\frac{\sqrt{3}}{2}B$	0	0	0	0	0	$\frac{1}{2\sqrt{3}}\gamma$	$\frac{1}{2\sqrt{3}}\gamma$	$-\frac{1}{2}\gamma$
V_5-23B $+6c+\frac{1}{2}\gamma$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$-\frac{1}{2}\gamma$	$-\frac{1}{2}\gamma$	0
V_6-13B $+9c+\frac{1}{2}\gamma$	0	0	0	0	$-\sqrt{3}B$	$-\sqrt{3}B$	0	0	$-\frac{1}{2\sqrt{6}}\gamma$	$\frac{5}{6\sqrt{2}}\gamma$	$\frac{1}{6}\gamma$	0	0	0
V_6-9B $+9c-\frac{1}{2}\gamma$	0	0	0	0	0	0	0	0	$-\frac{1}{2\sqrt{2}}\gamma$	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\gamma$	$-\frac{1}{2\sqrt{3}}\gamma$	0	0	0
V_6-19B $+6c-\frac{1}{2}\gamma$	0	0	0	0	0	0	0	0	$-\frac{1}{2\sqrt{3}}\gamma$	$-\frac{1}{6}\gamma$	$-\frac{\sqrt{2}}{3}\gamma$	0	0	0
V_6-19B $+6c-\frac{1}{2}\gamma$	0	0	0	0	0	0	0	0	$\frac{1}{2}\gamma$	$\frac{1}{\sqrt{3}}\gamma$	$\frac{1}{6}\gamma$	0	0	0
V_7-12B $+11c$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
V_7-22B $+11c$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
V_7-22B $+9c$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
V_7-25B $+6c$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
V_8-8B $+9c$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
V_8-8B $+9c$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
V_8-17B $+6c$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

E'

TABELLA IV.
Massimi di assorbimento in CHCl₃.

Composto	$\bar{\nu}$ (kK)	Ass.
Re(DPE) ₂ Cl ₂	10,53 (27,5)	$d-d$
	16,66 (s/h)	$\sigma(P) \rightarrow e_g(Re)$
	22,22 (s/h)	$\sigma(P) \rightarrow e_g(Re)$
	25,00 (3980)	$\pi_u(Cl) \rightarrow e_g(Re)$
Re(DPE) ₂ I ₂	9,52 (30,0)	$d-d$
	14,28 (s/h)	$\sigma(P) \rightarrow e_g(Re)$
		oppure
		$\pi_g(I) \rightarrow e_g(Re)$
	18,18 (6300)	$\pi_u(I) \rightarrow e_g(Re)$
	21,05 (870)	$\sigma(P) \rightarrow e_g(Re)$
Ir(PPh ₃) ₂ Cl ₄	9,49 (43,5)	$d-d$
	5,71 (56,0)	$d-d$
	9,70 (261)	$\sigma(P) \rightarrow b_{2g}(Ir)$
	13,88 (s/h)	$\sigma(P) \rightarrow b_{2g}(Ir)$
	17,85 (1956)	$\pi_u(Cl) \rightarrow b_{2g}(Ir)$

s/h = spalla; tra parentesi i valori del coefficiente di estinzione molare.

TABELLA V.

Composto	ΔE_1 (kK)		ΔE_2 (kK)	
	calc.	oss.	calc.	oss.
Re(DPE) ₂ Cl ₂ (a)	2,79	—	8,51	10,53
Re(DPE) ₂ I ₂ (b)	2,82	2,86 (*)	9,16	9,52
Ir(PPh ₃) ₂ Cl ₄ (c)	6,42	4,49	8,41	5,71

(a); B = 300, C = 1300, $\zeta = 2350 \text{ cm}^{-1}$

(b); B = 275, C = 1200, $\zeta = 2400 \text{ cm}^{-1}$

(c); B = 300, C = 1300, $\zeta = 2600 \text{ cm}^{-1}$

(*) Infrarosso in KBr.

La grossolana diversità tra lo spettro di $[\text{Re}(\text{DPE})_2\text{X}_2]$ e quello di $[\text{IrCl}_4(\text{PPh}_3)_2]$ suggerisce che l'analogia del calcolo degli assorbimenti non risponde alle reali caratteristiche dei complessi. Infatti $[\text{IrCl}_4(\text{PPh}_3)_2]$ presenta a 9700 cm^{-1} una banda di trasferimento di carica dagli orbitali σ del fosforo (a_{1g}, a_{2u}) all'orbitale $d(b_{2g})$ del metallo, assai vicina alla transizione $E'' \rightarrow E'$ calcolata a 8410 cm^{-1} . Poiché da considerazioni di simmetria si è dedotto che gli stati E' della configurazione $e_g^3 b_{2g}^2 a_{1g}^2 a_{2u}^2$ ed E' della configurazione $e_g^4 b_{2g}^2 a_{1g} a_{2u}^2$ interagiscono a causa dell'accoppiamento *spin* orbita, ci dobbiamo attendere, come in realtà si verifica, che le giaciture delle due transizioni si influenzino a vicenda.

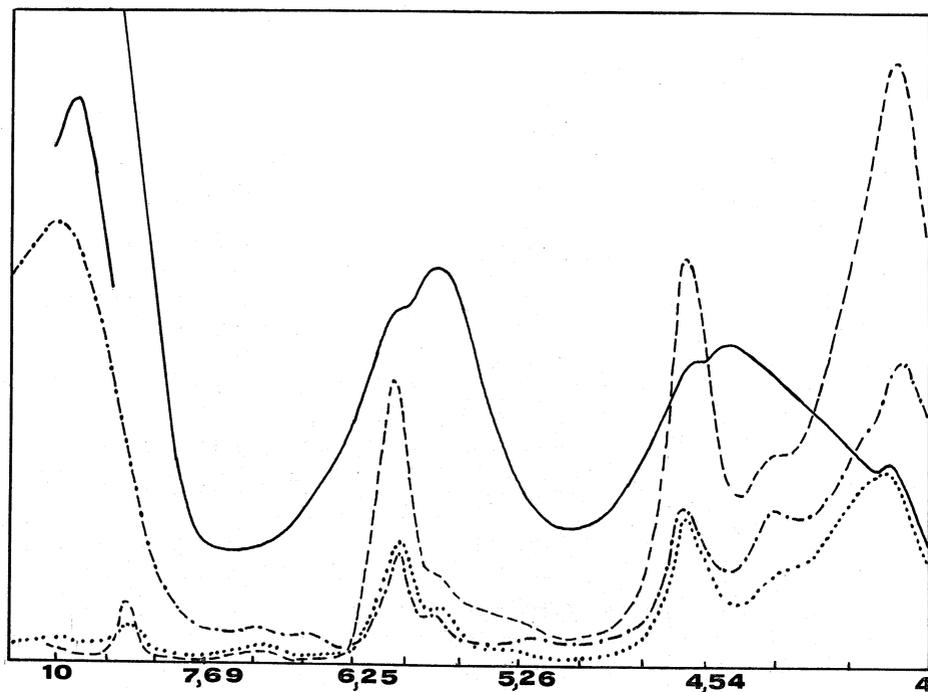


Fig. 1. - Spettri in riflettanza (%K).

— $\text{IrCl}_4(\text{PPh}_3)_2$ - - - - PPh - · - · - $\text{Re}(\text{DPE})_2\text{I}_2$ · · · · · DPE

Con analoghe argomentazioni possiamo affermare che i trasferimenti di carica dagli orbitali π non leganti (a_{2g}, b_{2u}) del cloro all'orbitale $d(b_{2g})$ dell'iridio non influenzano le transizioni $d-d$. L'interazione attraverso gli stati π leganti degli alogeni ci sembra essere trascurabile, considerata la notevole differenza tra le frequenze di assorbimento.

PROPRIETÀ MAGNETICHE. - La variazione del momento magnetico con la temperatura per il composto $[\text{Re}(\text{DPE})_2\text{I}_2]$ (Tabella VI) risulta assai modesta e tale comportamento è da attribuirsi alla notevole differenza energetica, circa 2000 cm^{-1} , tra lo stato fondamentale ed il primo eccitato.

TABELLA VI.

T (°K)	χ_M^{corr}	μ_{eff}
102	3065	1,58
110	2830	1,57
116,5	2693	1,58
125	2556	1,59
130,5	2439	1,59
142,5	2302	1,62
155	2136	1,63
163,5	2048	1,63
172	1970	1,64
191	1774	1,67
206,5	1755	1,70
295,5	1286	1,74

Dai valori dei livelli calcolati secondo l'angular overlap model otteniamo

$$\Delta E_2 = E'' - E' = 9610 \text{ cm}^{-1} \quad \Delta E_1 = E' - E'' = 2820 \text{ cm}^{-1} \quad \rho = \frac{\Delta E_2}{\Delta E_1} = 3,24.$$

Utilizzando le formule da noi riportate in un precedente lavoro [5] e valendoci della previsione che ν deve essere in questo caso > 0 , ritroviamo per $\rho = 3,31$ (in buon accordo col valore precedente)

$$\nu = 3 \quad \Delta E_2 = 3,7750 \zeta \quad \Delta E_1 = 1,137 \zeta.$$

Dalle transizioni sperimentali e accettando le previsioni dell' « angular overlap model » abbiamo il valore di

$$\begin{aligned} \Delta E_2 = 9520 = 3,775 \zeta & \quad ; \quad \zeta = 2521 \\ \Delta E_1 = 2860 = 1,137 \zeta & \quad ; \quad \zeta = 2515. \end{aligned}$$

La variazione dei dati magnetici con la temperatura può essere riprodotta, col metodo di Figgis [6], da una vasta gamma di parametri (Tabella VII).

Tuttavia, tenendo conto dei valori proposti in Tabella e di quelli ricavati dalle considerazioni precedenti, riteniamo di poter concludere che la terna

$$\nu = 3 \quad \zeta = 2400 \quad k = 0,60$$

riproduce il comportamento magnetico e le transizioni elettroniche sperimentali del nostro complesso.

TABELLA VII.

k	ν	ζ (cm ⁻¹)
0,80	0,00	> 1600, < 2200
0,75	0,00	> 1600, < 2000
0,75	1,00	> 2000, < 2800
0,75	2,00	> 2200, < 2800
0,60	2,50	> 1600, < 2400
0,60	3,00	> 1600, < 2400

Il composto [Re(DPE)₂Cl₂] presenta caratteristiche magnetiche analoghe. Infine per il composto [IrCl₄(PPh₃)₂] il momento magnetico varia assai poco con la temperatura (Tabella VIII).

TABELLA VIII.

T (°K)	$\chi_M^{\text{corr}} \cdot 10^6$	μ_{eff}
102	2738	1,49
120	2216	1,46
127	2093	1,46
133	2038	1,47
139,5	2040	1,49
144,5	1914	1,48
151	1845	1,49
169,5	1639	1,49
181	1571	1,51
187,5	1556	1,52
296	1021	1,52

Dall'« angular overlap model » prevediamo $\nu < 0$; dalle frequenze sperimentali si ha:

$$\Delta E_2 = E' - E'' = 5710 \text{ cm}^{-1} \quad \Delta E_1 = E'' - E''' = 4490 \text{ cm}^{-1} \quad \rho = \frac{\Delta E_2}{\Delta E_1} = 1,27.$$

onde [5]

$$\nu = -0,58 \quad \text{oppure} \quad \nu = -3.$$

Le caratteristiche magnetiche vengono riprodotte in modo soddisfacente da $\nu = -0.58$; i parametri ζ e k adatti a calcolare le variazioni di μ con la temperatura sono

$$2400 < \zeta < 3200 \quad \text{e} \quad k = 0.7.$$

Confrontando la nostra terna con i valori dati in letteratura per l'analogo $[\text{IrCl}_4(\text{AsPh}_3)_2]$ [7], non troviamo accordo per il parametro k che gli autori propongono uguale a 0.97 quando $\nu = -0.58$.

D'altra parte sembra logico ritenere che k sia leggermente inferiore e non molto diverso dallo 0.83 trovato per IrCl_6^- .

Una scelta più precisa è però possibile solo con misure di anisotropia magnetica.

PARTE SPERIMENTALE

I composti sono stati preparati in accordo con quanto descritto in letteratura [8], [9].

Gli spettri IR sono stati registrati con apparecchio Perkin-Elmer mod. 621.

Gli spettri elettronici sono stati registrati con apparecchio Beckman DK-2 A.

Le misure di suscettività sono state eseguite con il metodo di Gouy.

BIBLIOGRAFIA

- [1] C. E. SCHÄFFER e CHR. K. JØRGENSEN, «Mol. Phys.», 9, 401 (1965).
- [2] R. A. HOWALD e D. P. KEETON, «Spect. Acta», 22, 1211 (1966).
- [3] F. CARIATI, A. SGAMELLOTTI, F. MORAZZONI e V. VALENTI, in corso di stampa.
- [4] V. VALENTI, A. SGAMELLOTTI, F. CARIATI e A. ARANEO, «Gazz. Chim. It.», 98, 983 (1968).
- [5] V. VALENTI, A. SGAMELLOTTI, F. CARIATI e L. NALDINI, «Ric. sci.», 38, 1230 (1968).
- [6] B. N. FIGGIS, «Trans. Faraday Soc.», 57, 198 (1961).
- [7] A. HUDSON e M. J. KENNEDY, «J. Chem. Soc. (A)», 1116 (1969).
- [8] J. CHATT, G. J. LEIGH, D. M. P. MINGOS e ROSEMARY J. PASKE, «J. Chem. Soc. (A)», 2636 (1968).
- [9] J. CHATT e G. A. ROWE, «J. Chem. Soc.», 4019 (1962).