

Chimica di Coordinazione

Caratteristica principale dei metalli di transizione

1. Sono tutti metalli con energia di atomizzazione elevata, poiché impiegano anche elettroni ed orbitali d nel legame metallico. Hanno anche punti di fusione e di ebollizione elevati.
2. Hanno, salvo rare eccezioni, valenze variabili per la possibilità di utilizzare un numero variabile di elettroni d; inoltre spesso, poiché hanno lo strato d parzialmente occupato, danno luogo a composti colorati e frequentemente paramagnetici.
3. La presenza di elettroni d ad un livello energetico simile a quello degli elettroni di valenza dà luogo ad una particolare capacità a dare complessi con composti organici insaturi.

Proprietà

Lungo un periodo vi è una continua trasformazione nel carattere degli orbitali d. Questi passano da orbitali di valenza a orbitali inerti, via via che si aggiungono elettroni d.

Il risultato di questo effetto è che, nel 1° periodo, l'uso degli orbitali e degli elettroni d aumenta fino al Mn e quindi diminuisce.

Ciò è rilevabile da una tabulazione degli stati di ossidazione di questi Elementi.

Gli stati di ossidazione degli elementi del primo periodo di transizione								
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
				-3				
			-2	-2	-2			
	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
	0	0	0*	0*	0*	0*	0*	
		+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1*
	+2	+2	+2*	+2*	+2*	+2*	+2*	+2*
+3*	+3*	+3*	+3*	+3	+3*	+3*	+3	+3
	+4*	+4*	+4	+4*	+4	+4	+4	
		+5*	+5	+5	+5			
			+6*	+6*	+6			
				+7*				

N. B. Sono messi in evidenza gli stati di ossidazione piú importanti.

Composti dei metalli di transizione

La chimica dei metalli di transizione è assai varia e comprende derivati degli stati di ossidazione alti, intermedi e bassi.

- a) In alto stato di ossidazione il metallo richiede un meccanismo di legame che provveda ad abbassare la sua carica positiva netta. Ciò può aver luogo sia per trasferimento $\pi_L \rightarrow \pi_M$ o più semplicemente trasferendo carica elettronica mediante donazioni σ , con formazione di legami essenzialmente covalenti.
- b) In stato intermedio di ossidazione queste richieste sono assai più limitate; è sufficiente che il legame metallo-legante presenti un certo grado di covalenza capace di minimizzare la carica originaria dello ione metallico.
- c) In basso stato di ossidazione è importante un meccanismo di legame che provveda a trasferire via dal metallo l'eccesso di carica negativa donata dai leganti, cioè $\pi_M \rightarrow \pi_L$.

Composti dei metalli di transizione

Composti degli stati di ossidazione alti (da +4 a +7):

Leganti tipici: F, O, Cl.

Esempi: VOCl_3 , CrF_6 , Mn_2O_7 .

Approssimazione teorica: covalente, teoria degli MO.

Andamento nella transizione: particolarmente importanti nei primi gruppi di transizione, dove il metallo ha molti orbitali d vacanti e potenziali di ionizzazione più bassi.

Composti degli stati di ossidazione intermedi (+2 e +3):

Leganti tipici: H_2O , OH^- , R_3N , CH_3COO^- , X^- (X = alogeno).

Esempi: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

Approssimazione teorica: elettrostatica, teoria del campo cristallino.

Andamento nella transizione: dipendente dal legante. Con O come donatore sono importanti nel 1° periodo di transizione. Con alogeni polarizzabili e con leganti all'azoto sono assai importanti in tutte e tre le serie.

Composti dei bassi stati di ossidazione (da -1 a +1):

Leganti tipici: CO, NO, CN^- , PR_3 , $\text{CH}_2=\text{CH}_2$.

Esempi: $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$.

Approssimazione teorica: covalente, teoria degli MO.

Andamento nella transizione: particolarmente importanti negli ultimi gruppi di transizione, dove il metallo ha molti orbitali d pieni e potenziali di ionizzazione più elevati.

Complessi dei metalli d

I metalli di transizione formano una vasta classe di composti in cui il metallo centrale agisce come acido di Lewis nei confronti di parecchie basi di Lewis a dare complessi. Questo è il campo della cosiddetta chimica dei composti di coordinazione.

I complessi metallici vanno da semplici ioni metallici idratati ai complicati metalloenzimi.

Legame e struttura elettronica nei complessi

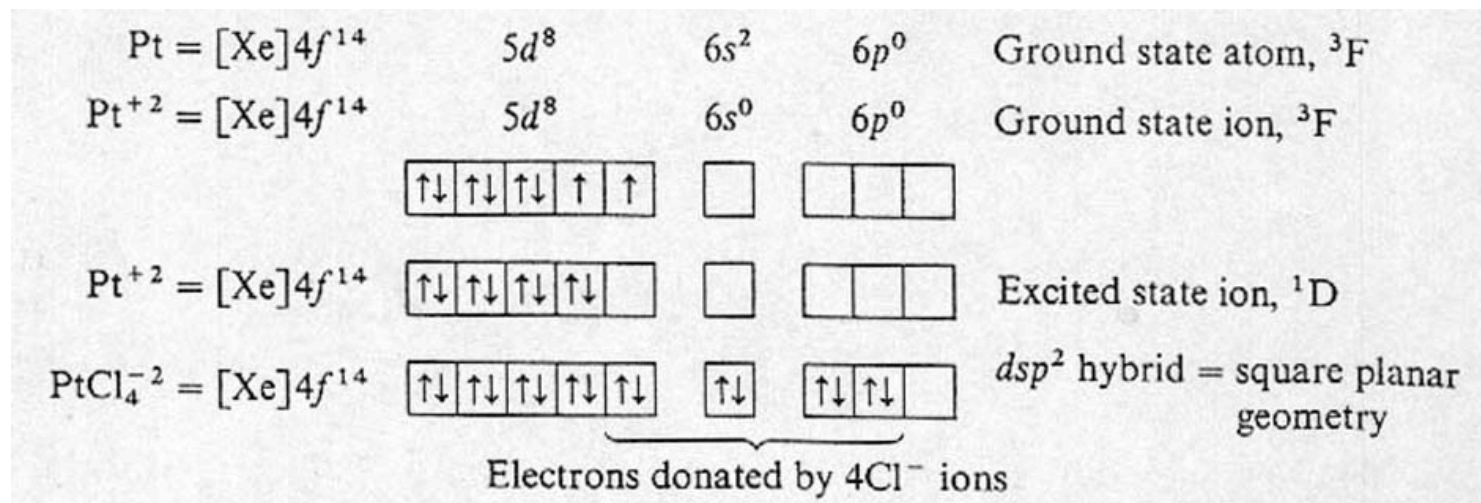
La struttura elettronica dei complessi è stata affrontata con diversi approcci:

- a) Teoria del Legame di Valenza (VB)**
- b) Teoria del Campo Cristallino (CFT)**
- c) Teoria del Campo dei Leganti (LFT)**
- d) Metodo degli Orbitali Molecolari (MO)**

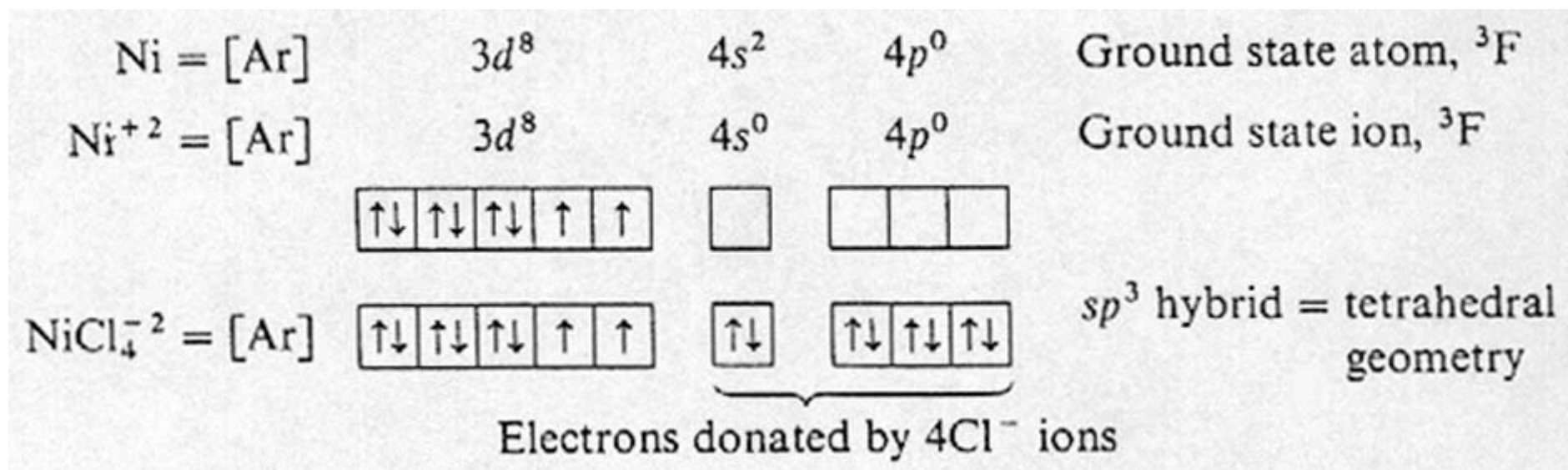
Teoria VB (Valence Bond)

La teoria è strettamente legata al concetto di ibridizzazione. La formazione di un complesso è la reazione fra basi di Lewis (leganti) e un acido di Lewis (metallo o ione metallico) a dare legami covalenti coordinativi (o dativi).

Gli ioni Ni^{2+} , Pd^{2+} , and Pt^{2+} hanno configurazione d^8 e danno spesso complessi quadrato planari, diamagnetici. Poichè lo stato fondamentale di questi ioni è paramagnetico i leganti nei complessi devono causare l'appaiamento di due elettroni spaiati. Pauling suggerì che ciò avveniva attraverso l'uso di un orbitale d da parte dei leganti.

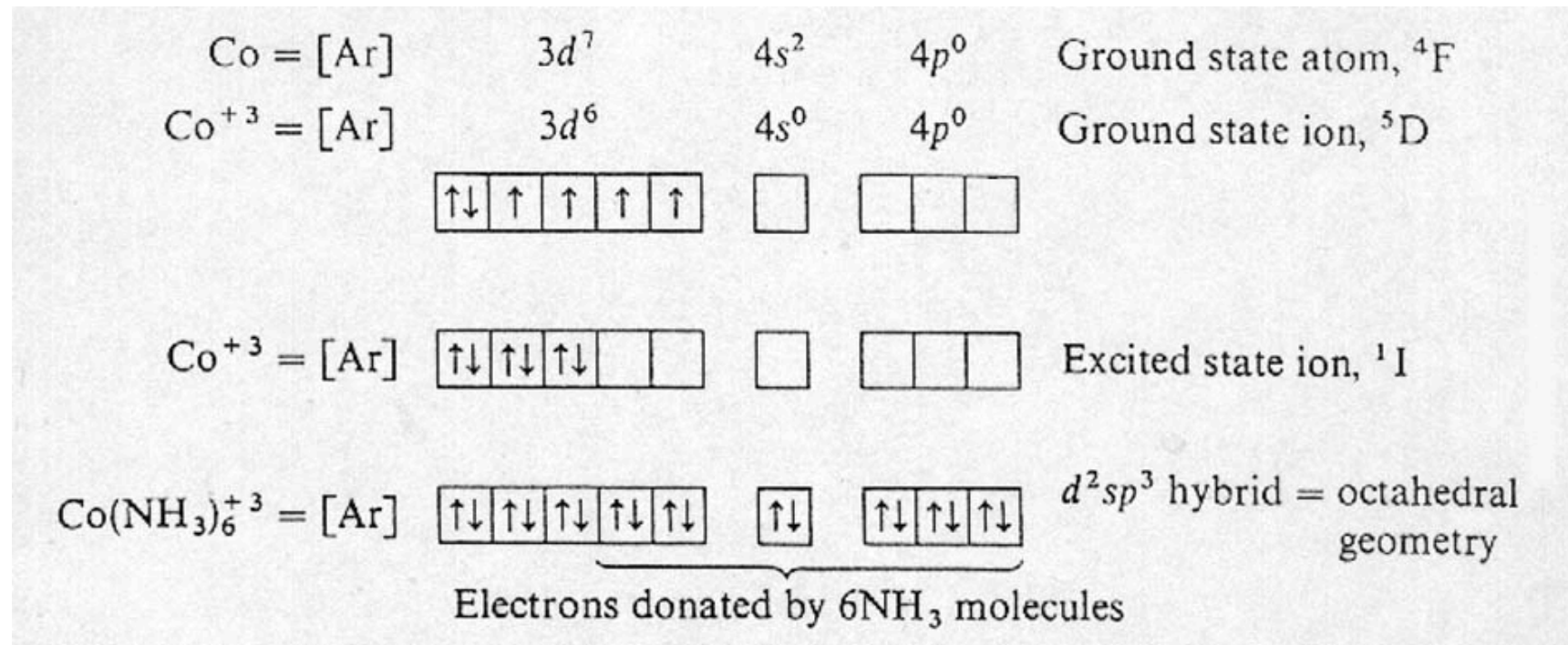


Nel caso del Ni^{2+} si conoscono complessi tetracoordinati paramagnetici. In questi complessi tutti gli orbitali d (3d in Ni) devono essere occupati solo dagli elettroni d^8 dello ione metallico, senza coinvolgimento nei legami metallo-legante. Secondo Pauling questi complessi utilizzavano ibridi sp^3



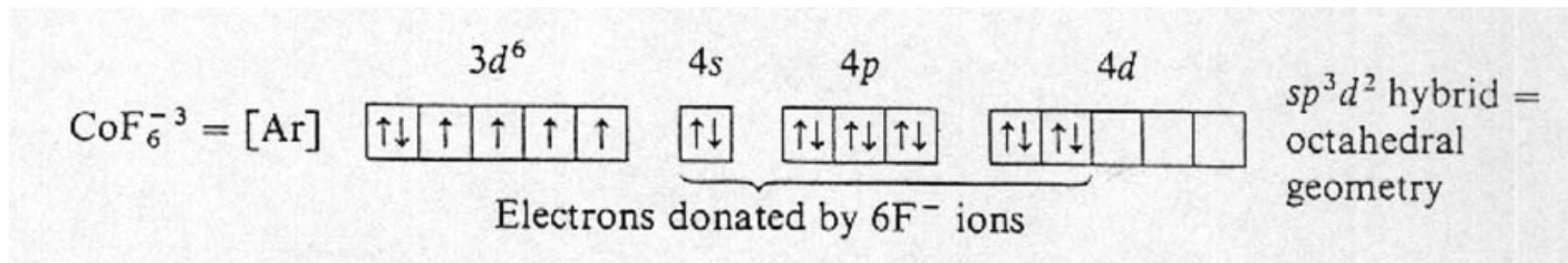
Con questa interpretazione è possibile prevedere la geometria di un complesso d^8 dalla suscettibilità magnetica:
 diamagnetico = quadrato planare
 paramagnetico = tetraedrico

In modo analogo, vi sono due possibilità per i complessi esacoordinati degli ioni d^6 , come Fe(II) e Co(III).
 Es. I complessi di Co(III) noti allora erano tutti diamagnetici. Furono interpretati dal VB come segue:



La descrizione interpreta adeguatamente le proprietà dei composti:
 nessun elettrone spaiato e geometria ottaedrica

La scoperta di un complesso paramagnetico di Co(III), CoF_6^{3-} , con 4 elettroni spaiati richiese un aggiustamento della teoria: gli ioni F potevano legare con gli orbitali "esterni" 4d. Gli ibridi corrispondenti, sp^34d^2 , hanno la stessa simmetria dei precedenti $3d^2sp^3$. Lo ione CoF_6^{3-} veniva descritto come:



Principio di elettroneutralità

Una difficoltà della teoria VB era l'accumulo di carica negativa formale sul metallo derivante dalla donazione di elettroni da parte dei leganti. Questo è un problema generale in ogni trattamento teorico dei composti di coordinazione.

Es.: In un complesso di Co(II) come $[\text{CoL}_6]^{2+}$ i 6 leganti scambiano 12 elettroni col metallo, che si ritrova con una carica formale di $(-6 + 2) = -4$. Formalmente Co diviene molto negativo.

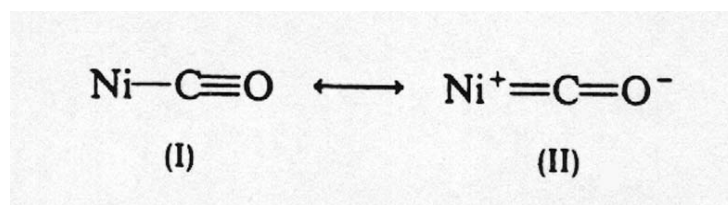
Pauling indicò due ragioni per escludere un tale eccesso di *carica negativa sui metalli*.

Primo, perchè gli atomi donatori sono in generale molto elettronegativi, come alogeni, N e O, e quindi gli elettroni “donati” sono ben lungi dall'essere ugualmente divisi e tali da rendere negativa l'originale carica positiva sul metallo.

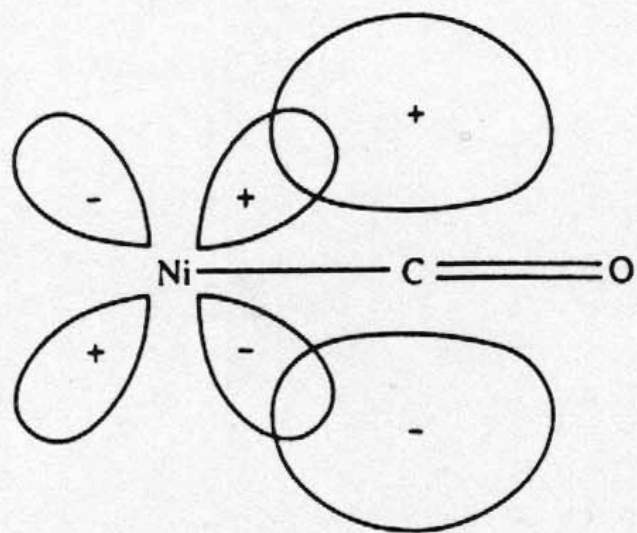
Secondo: Nei complessi carbonilici, nitrosilici ecc. il metallo è in *basso stato di ossidazione ed è legato ad elementi di bassa elettronegatività*. I legami s quindi tendono ad aumentare molto la carica negativa sul metallo.

Questi complessi possono essere stabili solo se interviene un altro meccanismo per far diminuire la carica sul metallo.

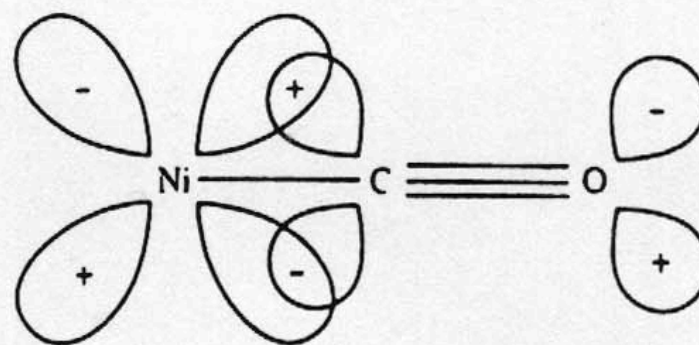
Fu lo stesso Pauling a suggerire il meccanismo di delocalizzazione della densità elettronica del metallo per retrodonazione ("back bonding") o parziale risonanza del tipo:



Il processo comporta trasferimento per sovrapposizione di orbitali d del metallo con orbitali del CO; nel VB con un orbitale π del C (che diventa indisponibile per un legame π con O), mentre nel metodo MO con un orbitale molecolare π^* .



(a)



(b)

Effect of metal $\rightarrow$ ligand π bonding on increasing the bond order of the Ni—C bond and decreasing the bond order of the C—O bond. (a) VB viewpoint: π bond between d orbital on Ni atom and p orbital on C atom. (b) MO viewpoint: π bond between d orbital on Ni atom and antibonding orbital (π^*) on the carbonyl group.

Teoria del campo cristallino

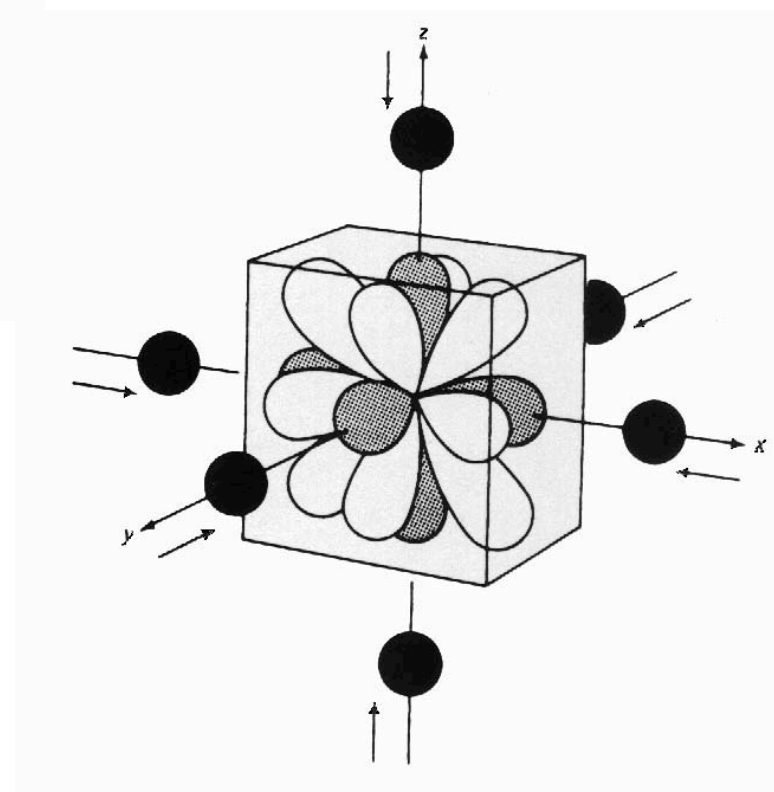
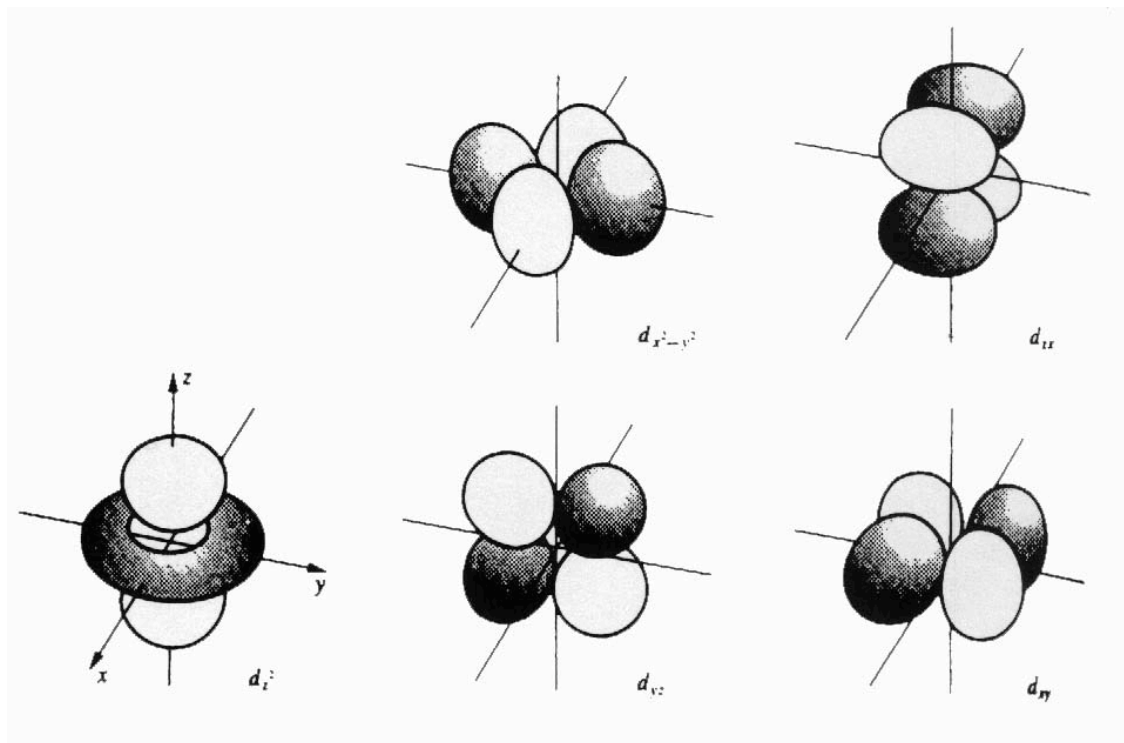
CFT (Crystal Field Theory)

La teoria del campo cristallino (CFT) fu sviluppata da Bethe e Van Vleck (H. Bethe, Ann. Physik, 1929, [5], 3, 135. J. H. Van Vleck, Phys. Rev., 1932, 41, 208), contemporaneamente alla teoria VB di Pauling. Rimase sconosciuta ai chimici fino agli anni '50.

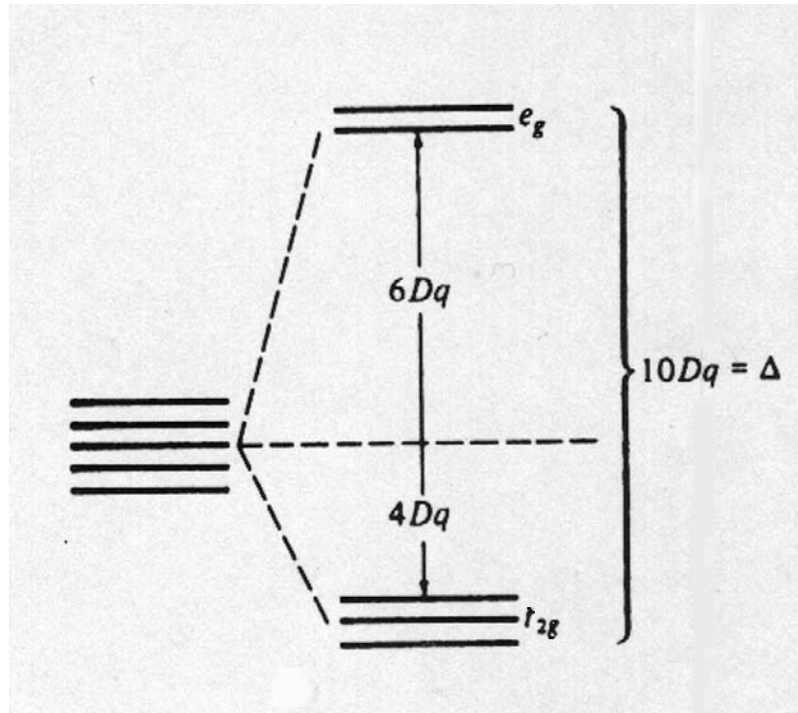
La Teoria del Campo Cristallino (CFT) assume che la sola interazione tra lo ione metallico e i leganti sia di tipo elettrostatico ("ionico").

I 5 orbitali d in uno ione metallico gassoso isolato sono degeneri. Se un campo a simmetria sferica di cariche negative circonda lo ione, le energie di tutti gli orbitali d verranno aumentate in misura uguale, come conseguenza delle repulsioni tra il campo negativo e gli elettroni d.

Campo ottaedrico



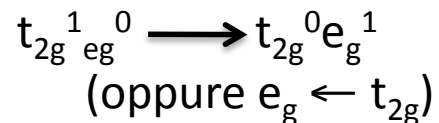
L'entità della separazione degli orbitali e_g e t_{2g} viene indicata dalla quantità $10Dq$ o Δ_o ($10Dq$ è una definizione).



Il baricentro (o centro di gravità) degli orbitali d rimane costante nel secondo stadio, che rappresenta un riarrangiamento del campo di cariche negative e che non altera l'energia media degli orbitali (una forma di conservazione dell'energia).

Misure del parametro 10Dq

Le soluzioni di Ti^{3+} sono di colore violetto, in seguito all'assorbimento di fotoni e promozione dell'elettrone:

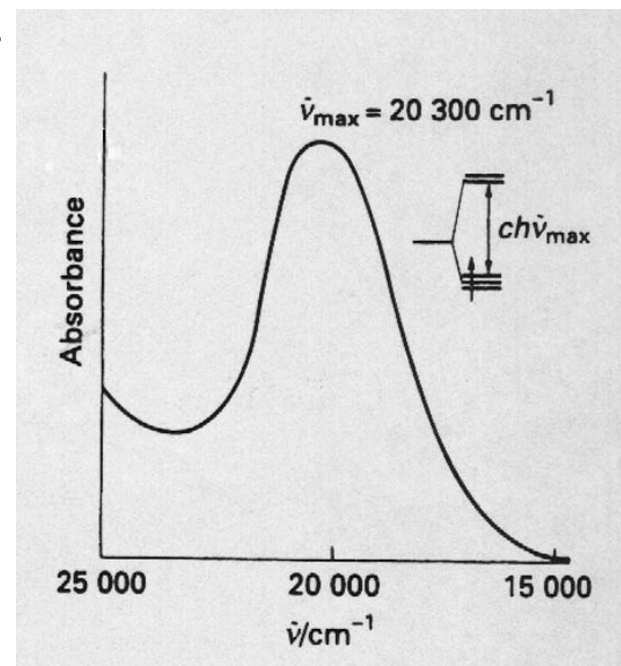


La transizione si verifica con un massimo a $20\,300\text{ cm}^{-1}$.

L'energia ($1\text{ kJ mol}^{-1} = 83.6\text{ cm}^{-1}$) è pari a:

$$20\,300\text{ cm}^{-1} \times 1/83.6 = 243\text{ kJ mol}^{-1}$$

La configurazione d^1 è la più semplice perchè consente di correlare la transizione direttamente con la separazione energetica $e_g \ll t_{2g}$. Per la situazione generale d^n si deve tener conto delle interazioni elettroniche e i calcoli divengono più complessi.



Energia di stabilizzazione CFSE: il campo debole

Per il caso d^1 l'energia di stabilizzazione del campo cristallino (CFSE) è $-4Dq$. (Si indica spesso come $4Dq$, intendendo che $CFSE \leq 0$).

Per d^2 , il valore di CFSE è $-8Dq$ e per d^3 $CFSE = -12Dq$.

Gli elettroni obbediscono alla regola di Hund di massima molteplicità.

Con la configurazione d^3 il livello t_{2g} diviene semipieno, e non può accettare altri elettroni senza appaiamento.

Con la configurazione d^4 nascono due possibilità: nel caso del Campo debole la separazione $10Dq$ è piccola rispetto all'energia di appaiamento, P , degli elettroni in un orbitale.

Essendo:

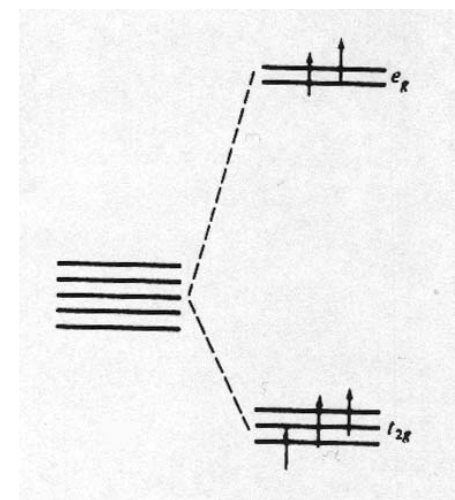
$$P > 10Dq$$

il quarto elettrone entrerà in un orbitale e_g e sarà:

$$CFSE = (3 \times -4Dq) + (1 \times +6Dq) = -6Dq$$

La configurazione elettronica per uno ione d^4 sarà $t_{2g}^3 e_g^1$.

Col quinto elettrone (d^5) si completa metà sottolivello d , con configurazione elettronica $t_{2g}^3 e_g^2$ e $CFSE = 0$.



CFSE: il campo forte

Se la separazione degli orbitali d è grande rispetto all'energia di appaiamento

$$10Dq > P$$

è più conveniente per gli elettroni accoppiarsi nel t_{2g} piuttosto che entrare nel livello superiore e_g . E' questo il caso del Campo forte.

Campo debole e campo forte corrispondono alle situazioni osservabili sperimentalmente di alto spin e basso spin, rispettivamente.

Nel caso del campo forte i primi tre elettroni rimangono spaiati nel livello degenere t_{2g} , mentre il quarto deve appaiarsi.

Come conseguenza la CFSE delle configurazioni con più di tre elettroni saranno maggiori in generale nel caso del campo forte.

a) $d^4 (t_{2g}^4)$ CFSE = $-16Dq + P$

b) $d^5 (t_{2g}^5)$ CFSE = $-20Dq + 2P$

c) $d^6 (t_{2g}^6)$ CFSE = $-24Dq + 2P$

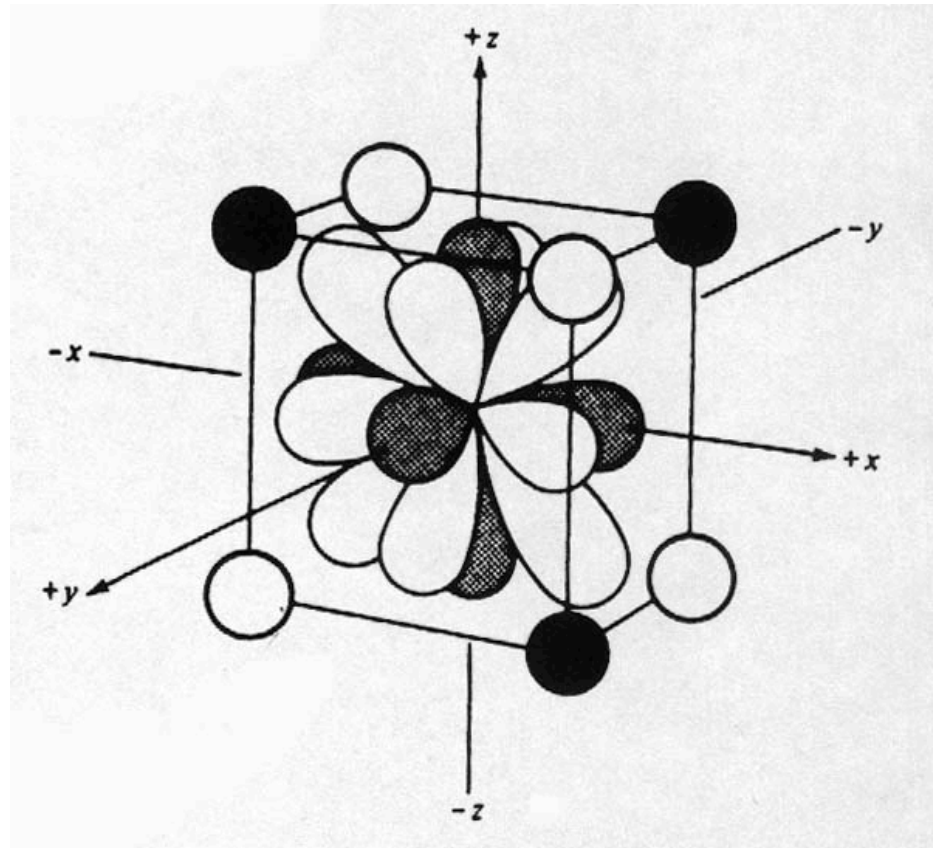
(E' comune indicare le CFSE semplicemente come $-16Dq$, $-20Dq$, e $-24Dq$. E' inteso che tutte le configurazioni con $n > 3$ comporteranno energie di appaiamento, nel caso del campo forte.)

Campo cristallino per la simmetria tetraedrica

Le due geometrie comuni per la coordinazione 4 sono la tetraedrica e la quadrata planare.

La geometria quadrata planare è un caso particolare (limite) della più generale geometria D_{4h} che riguarda la distorsione tetragonale della geometria ottaedrica.

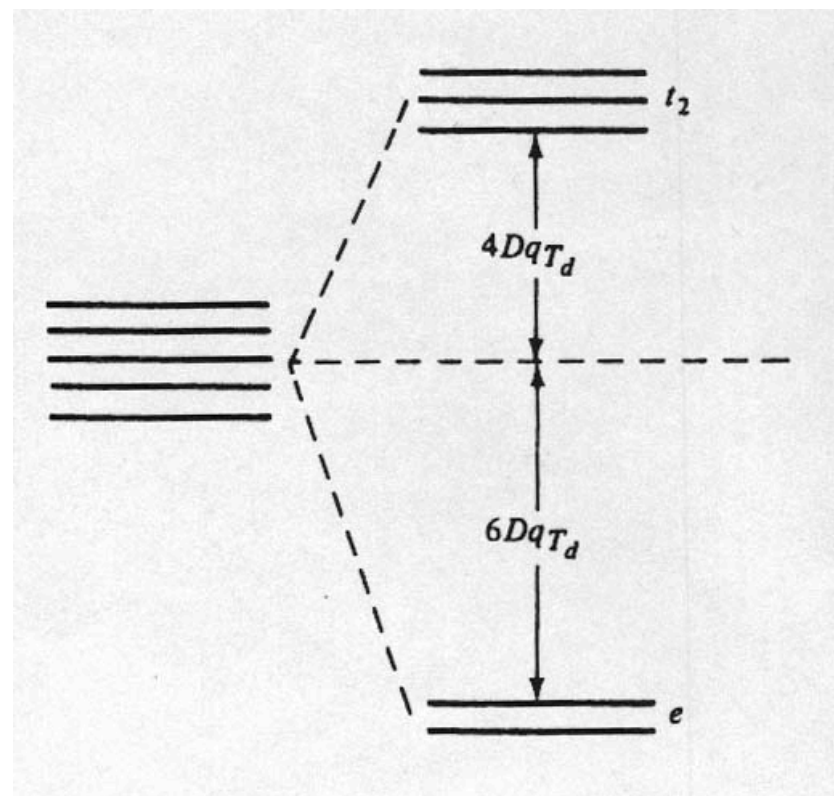
La coordinazione tetraedrica è in stretta relazione con la geometria di coordinazione cubica.



Gli orbitali t_{2g} vengono aumentati in energia mentre gli e_g vengono stabilizzati.

La separazione viene sempre indicata con $10Dq$ o DT . Per la regola del "centro di gravità" delle energie, gli orbitali t_{2g} vengono alzati di $4Dq$ e gli orbitali e_g sono abbassati di $6Dq$ dal baricentro. Lo schema dei livelli energetici è esattamente l'inverso di quello per la simmetria ottaedrica.

Togliendo 4 leganti (alternati) del cubo rimangono 4 leganti con disposizione tetraedrica: lo schema dei livelli resta lo stesso, con una separazione $10Dq$ esattamente la metà



Per i complessi tetraedrici basta considerare il caso del Campo debole. (Si potrebbero immaginare complessi tetraedrici con leganti da campo forte, tali da presentare basso spin, ma non sono mai stati trovati sperimentalmente, anche perchè in tali circostanze cambia la geometria).

Essendo $P > 10Dq$ gli elettroni occupano i 5 orbitali senza appaiamento, fino al sesto elettrone. Es. per $d^4 (e^2t_2^2)$:

$$CFSE = (2 \times -6Dq) + (2 \times 4Dq) = -4Dq$$

Poichè non si ha appaiamento di elettroni, non si hanno per i complessi tetraedrici gli alti valori di stabilizzazione del campo cristallino tipici dei complessi ottaedrici a basso spin.

Inoltre il valore di $10Dq$ è minore rispetto ai complessi ottaedrici, per la minore interazione dei leganti e per il loro numero minore. Le separazioni $10Dq$ cubica e tetraedrica sono, rispettivamente, $8/9$ e $4/9$ $10Dq$ ottaedrico.

Energie di appaiamento

La differenza di energia tra una configurazione a basso e una ad alto spin, l'energia di appaiamento, è composta da due termini (come abbiamo visto).

a) Repulsione coulombiana P_c dei due elettroni forzati nello stesso orbitale. E' pressochè costante per i diversi elementi e quasi indipendente da altri fattori. I più estesi orbitali 5d possono più facilmente dei 3d accomodare le due cariche negative, ma la differenza è piccola.

b) Termine di scambio P_e , la perdita di energia di scambio che si verifica quando elettroni con spin parallelo sono forzati a mettersi antiparalleli. L'energia di scambio è proporzionale al numero di gruppi di due elettroni con lo stesso spin che si possono individuare in un insieme di n elettroni paralleli (alla stessa energia):

$$P_e(\text{tot}) = n(n - 1)/2 P_e$$

Fattori che influenzano il parametro $10Dq$

Stato di ossidazione dello ione metallico.

La carica ionica del metallo ha una diretta influenza su $10Dq$. Ciò deriva dalla natura stessa del modello elettrostatico del campo cristallino.

Maggior carica ionica implica attrazione maggiore dei leganti e quindi maggior effetto di perturbazione sugli orbitali d.

In linea teorica la variazione di carica da + 2 a + 3 comporta un aumento di $10Dq$ del 50%. In pratica può essere inferiore.

Numero e geometria dei leganti.

In campo ottaedrico la separazione è più che doppia rispetto al campo tetraedrico.

Quattro leganti invece di sei comportano di per se una diminuzione di interazioni del 33%. Inoltre nei complessi tetraedrici i leganti hanno una direzione molto meno efficiente per l'interazione con gli orbitali d. Teoricamente si ricava:

$$10Dq(Td) = 4/9 \ 10Dq(Oh)$$

Natura dei leganti.

Leganti diversi provocano diverso splitting (ev.: spettri elettronici).

E' possibile, in generale, disporre i leganti in ordine di forza crescente di campo in quella che è definita la serie spettrochimica (K. Fajans, Naturwissenschaften, 1923, 11, 165; R. Tsuchida, Bull. Chem. Soc. Japan., 1938, 13, 388, 436; 471).

Combinando le informazioni da diversi complessi con diversi metalli si possono disporre i leganti nell'ordine:

$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < NO_3^- < F^- < OH^- < ox^{2-} < H_2O < NCS^- < CH_3CN < NH_3 < en < bipy < phen < NO_2^- < CN^- < CO$

(ox = ossalato, en = etilendiammina, bipy = 2,2'-bipiridina, phen = *o-fenantrolina*).

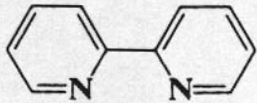
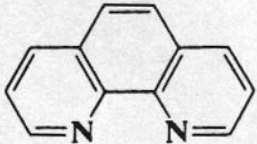
La serie spettrochimica consente di razionalizzare le differenze negli spettri e di fare previsioni.

Pone però dei seri problemi in relazione al modello elettrostatico (ionico) della teoria del campo cristallino. Se la separazione degli orbitali d è semplicemente il risultato dell'interazione di cariche ci si aspetterebbe il maggiore effetto per i leganti anionici. Invece, i leganti anioni sono tra i meno efficaci, e OH^- ha meno effetto di H_2O .

E' evidente che un modello elettrostatico non basta a spiegare le interazioni metallo-legante (vedi teoria MO).

Jorgensen, per quantificare la serie, ha introdotto un fattore di campo (f), prendendo l'acqua come standard di riferimento ($f = 1.00$). I valori vanno da 0.7 per il legante a basso campo Br^- a *ca.* 1.7 per il legante a campo forte CN^- .

Values of f factors for various ligands

Br^- ^a	0.72	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	1.15
SCN^-	0.73	NC^-	1.15
Cl^-	0.78	CH_3NH_2	1.17
$\text{dsep}^- = (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PSe}_2^-$	0.8	$\text{gly}^- = \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$	1.18
N_3^-	0.83	CH_3CN	1.22
$\text{dtp}^- = (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PS}_2^-$	0.83	$\text{Py} = \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	1.23
F^-	0.9	NH_3	1.25
$\text{dtc}^- = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}_2^-$	0.90	$\text{en} = \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	1.28
$\text{dmso} = (\text{CH}_3)_2\text{SO}$	0.91	$\text{dien} = \text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$	1.29
$\text{urea} = (\text{NH}_2)_2\text{CO}$	0.92	NH_2OH	1.30
CH_3COOH	0.94	$\text{bipy} = $ 	1.33
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0.97	$\text{phen} = $ 	1.34
$\text{dmf} = (\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$	0.98	CN^-	~ 1.7
$\text{ox}^{-2} = \text{C}_2\text{O}_4^{-2}$	0.99		
H_2O	1.00		
NCS^-	1.02		

^a The ligating atoms are shown in boldface type.

SOURCE: C. K. Jørgensen, "Oxidation Numbers and Oxidation States," Springer, New York, 1969, pp. 84–85. Used with permission.

Natura dello ione metallico.

In una serie di transizione le differenze non sono molto grandi, mentre notevoli variazioni si hanno passando alle serie successive $3d \rightarrow 4d \rightarrow 5d$. Nel passaggio $Cr \rightarrow Mo$ o $Co \rightarrow Rh$ il valore di $10Dq$ cresce di ca. il 50%. I valori per i complessi di Ir sono ca. il 25% maggiori che per il Rh.

E' un andamento generale per i metalli di transizione, che si può attribuire al più forte legame metallo-legante con i più espansi orbitali $4d$ e $5d$ rispetto ai più compatti $3d$.

Come conseguenza principale i complessi $4d$ e $5d$ sono quasi esclusivamente a basso spin.

Jorgensen ha introdotto un parametro (g) correlato alla tendenza di uno ione metallico a formare complessi a basso spin. Questi valori di g (per complessi ottaedrici) combinati con i valori f dei leganti danno una stima di $10Dq$:

$$10Dq = f_{\text{legante}} \times g_{\text{ione}}$$

Confrontando questa stima con i valori di energia di appaiamento è possibile razionalizzare o prevedere il comportamento magnetico dei complessi.

In definitiva:

1. $10Dq$ o Δ_o cresce al crescere del numero di ossidazione
2. $10Dq$ o Δ_o cresce scendendo lungo un gruppo.

Approssimativamente: $Mn^{2+} < Ni^{2+} < Co^{2+} < Fe^{2+} < V^{2+} < Fe^{3+} < Co^{3+} < Mn^{4+} < Mo^{3+} < Rh^{3+} < Ru^{3+} < Pd^{4+} < Ir^{3+} < Pt^{4+}$.

Teoria del Campo dei Leganti: Teoria MO applicata ai complessi

La teoria del campo dei leganti (Ligand Field Theory, LFT) fu proposta come modifica o sviluppo della CFT (che pure ha il merito di interpretare correttamente molti fatti sperimentali):

a) Per superare le difficoltà connesse col modello puramente elettrostatico. L'assunzione di un modello a cariche puntuali è una drastica semplificazione. La serie spettrochimica è difficile da spiegare. Il legante più forte è il CO, una specie neutra e ben poco polare (0.112 D).

b) Per poter tener conto delle importanti interazioni covalenti metallo-leganti. Le funzioni radiali dei metalli e dei leganti indicano che vi può essere sovrapposizione e quindi una certa covalenza.

I criteri fondamentali della LFT possono essere ricondotti al metodo MO.

L'atomo di un metallo d è in grado di utilizzare fino a nove orbitali (un s, tre p, e cinque d) per formare orbitali molecolari.

Per N leganti (ciascuno con un orbitale opportunamente orientato), si possono formare N orbitali leganti ed N orbitali antileganti, con $9 - N$ orbitali d che rimangono non leganti. In definitiva, ad un complesso con N legami metallo-legante spetta lo schema di orbitali molecolari:

Orbitali del metallo	MO Orbitali dei leganti	
	N antileganti	
9 orbitali	9-N non leganti	N orbitali
	N leganti	

Nel caso di coordinazione 6 questo schema corrisponde a:
6 leganti, 3 non leganti e 6 antileganti.

Teoria MO e regola EAN (Effective Atomic Number)

Per riempire N MO leganti e $9 - N$ non leganti (ma nessuno degli antileganti) occorrono 9 coppie di elettroni.

Questa conclusione giustifica la regola EAN (o dei 18 elettroni), che rappresenta il numero ottimale per i complessi del blocco d ed è l'analoga della regola dell'ottetto di Lewis per gli elementi dei blocchi s e p.

Alla regola sembrano ubbidire molti dei complessi del blocco d stabili e diamagnetici (tutti gli elettroni appaiati).

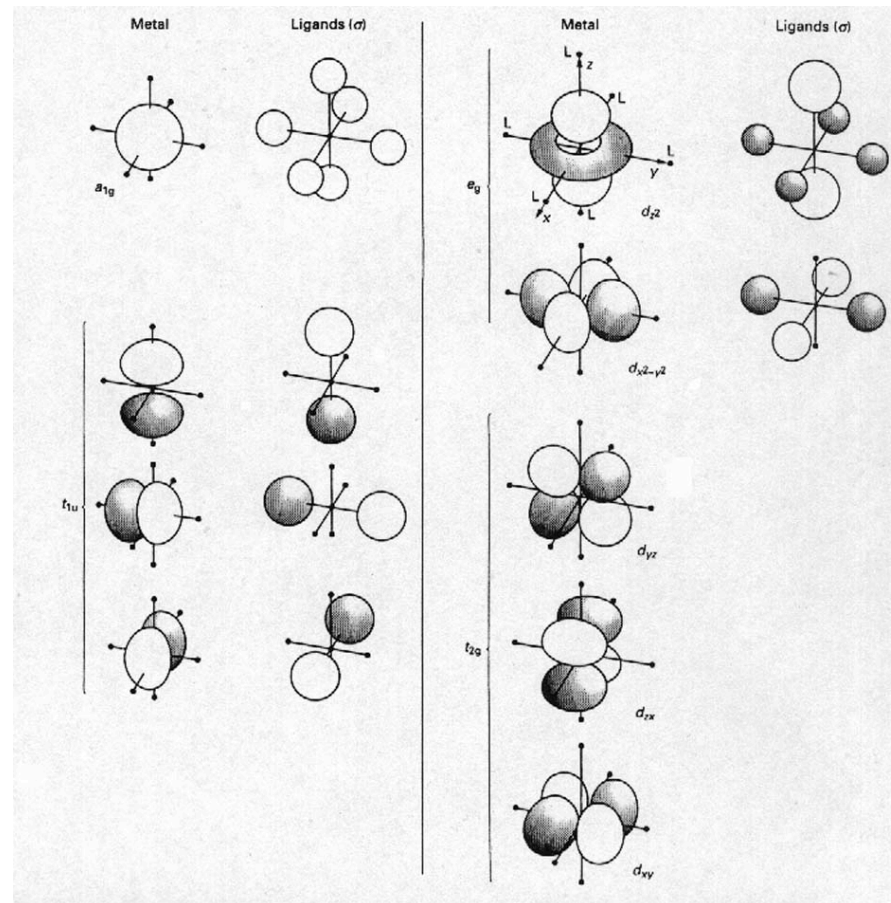
Fra di essi si annoverano i complessi d^6 , come quelli delle Co(III) ammine, i metallocarbonili e la grande maggioranza dei composti organometallici.

Es. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ($6 + 12$), $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ($8 + 8 + 2$), $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ($10 + 8$).

Le eccezioni alla regola dei 18 elettroni sono assai più numerose però delle deviazioni dalla regola dell'ottetto nei blocchi s e p, giacché gli orbitali antileganti sono spesso facilmente accessibili (eccesso rispetto a 18), mentre la possibile presenza di orbitali non leganti vuoti (difetto rispetto a 18) influisce ben poco a destabilizzare i complessi.

MO per un complesso ottaedrico

Consideriamo un complesso ottaedrico nel quale ogni legante fornisce un orbitale orientato verso l'atomo metallico centrale, con simmetria locale σ intorno all'asse M-L.



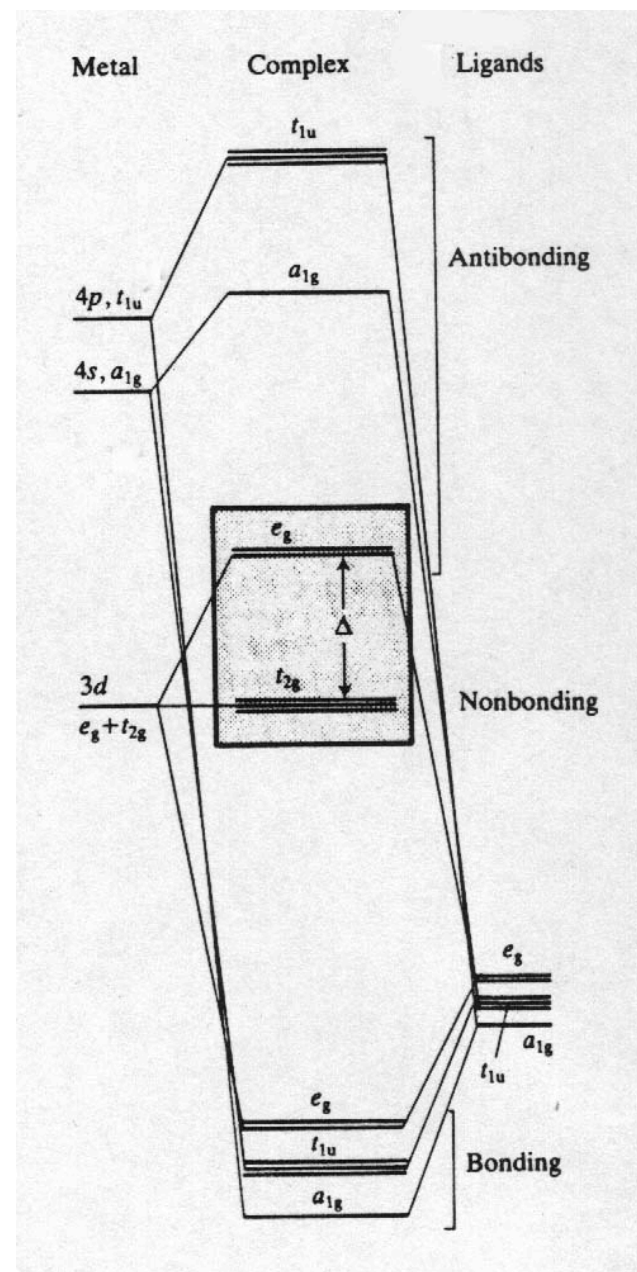
Dal calcolo MO (adattato fino a concordare con i dati sperimentali) si trae il diagramma dei livelli energetici illustrato.

Per la maggior parte dei leganti, gli orbitali σ dei leganti derivano da orbitali atomici di valenza (o ibridi) la cui energia è inferiore a quella degli orbitali d del metallo.

La conseguenza è che i sei MO leganti del complesso hanno principalmente carattere di orbitali dei leganti. (Le energie crescono col numero di nodi delle funzioni).

I 6 MO leganti possono ospitare 12 elettroni forniti dai 6 doppietti solitari dei leganti.

Vi sono poi da sistemare gli elettroni d dello ione metallico.



Gli orbitali di frontiera del complesso sono i t_{2g} non leganti (l'HOMO, di carattere metallico puro) e gli e_g antileganti (il LUMO, di carattere in larga misura metallico).

La separazione del campo dei leganti, Δ_o , cioè la separazione HOMO-LUMO, rappresenta approssimativamente la separazione degli orbitali d del metallo causata dai leganti.

Si noti che nel modello CF si considera che alcuni orbitali vengono abbassati di energia ed altri innalzati (rispetto al baricentro dei d, destabilizzati in modo uniforme dal campo cristallino sferico), mentre nel LF gli orbitali HOMO sono non bonding d, a livello quindi dei d del metallo.

Il Δ_o (detto anche LFSE = Ligand Field Stabilization Energy) è del tutto analogo al termine $10Dq$ del CF.

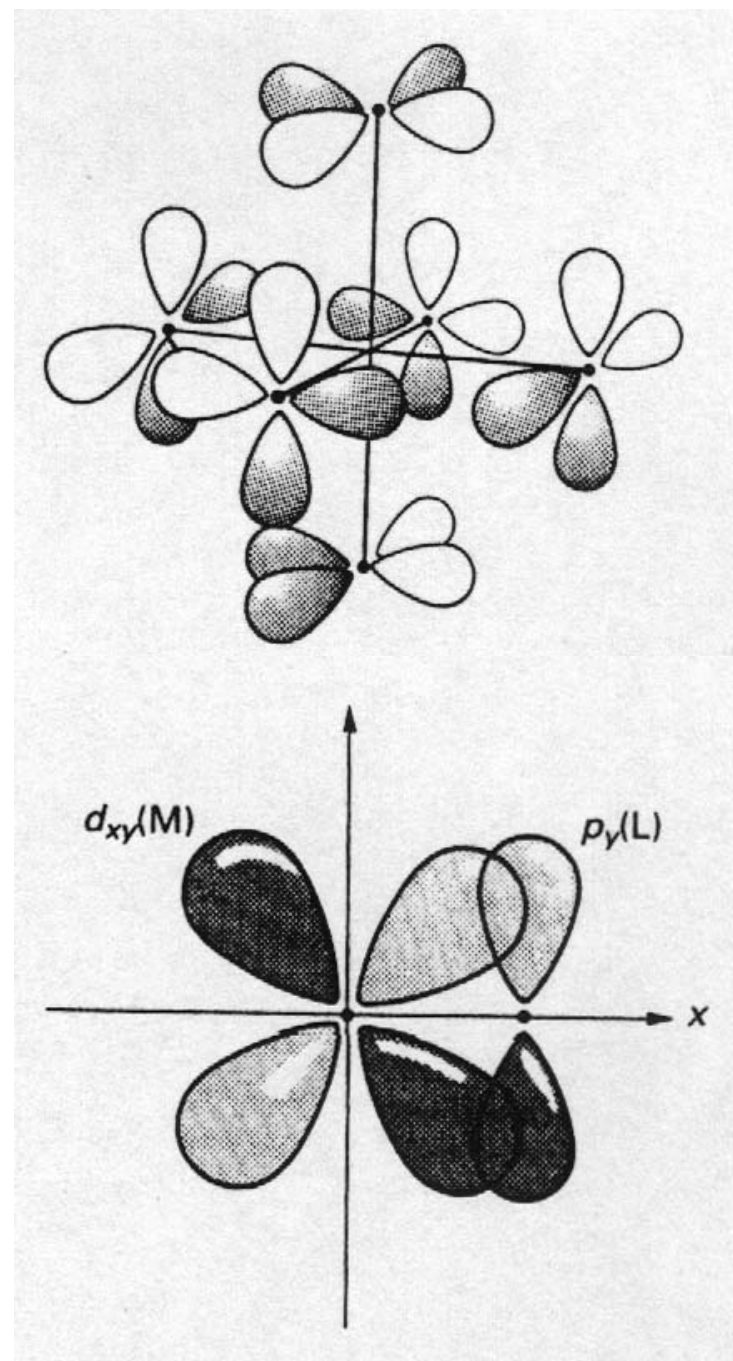
Una differenza notevole però tra CF e LF è che ora abbiamo una visione completa dei legami nella molecola del complesso (come per le molecole più semplici trattate col metodo MO).

Se i leganti possiedono orbitali con simmetria π rispetto all'asse M-L (come due orbitali p di un legante alogenuro X-), essi possono dar luogo a MO π con gli orbitali t_{2g} del metallo.

Le interazioni saranno tanto maggiori

(a) quanto maggiori sono le sovrapposizioni tra orbitali dei leganti e del metallo, e
(b) quanto più simili le energie degli orbitali interagenti.

Gli orbitali π dei leganti potrebbero essere anche orbitali molecolari π^* (come nel caso del CO).



I t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) del metallo, non leganti nello schema σ , possono interagire π con tre SALC π dei leganti della stessa simmetria a dare un set legante a minore energia e un set antilegante a energia maggiore. L'effetto che determina la formazione di legami π sul Do dipende dal fatto che gli orbitali p del legante agiscano da donatori o da accettori di elettroni.

(a) I leganti basici π (secondo Lewis) possiedono orbitali π pieni (e nessun orbitale π o π^* inferiore vuoto) che si collocano per energia al di sotto degli orbitali d del metallo; fra di essi citiamo Cl^- , I^- e H_2O . L'interazione è illustrata in (a).

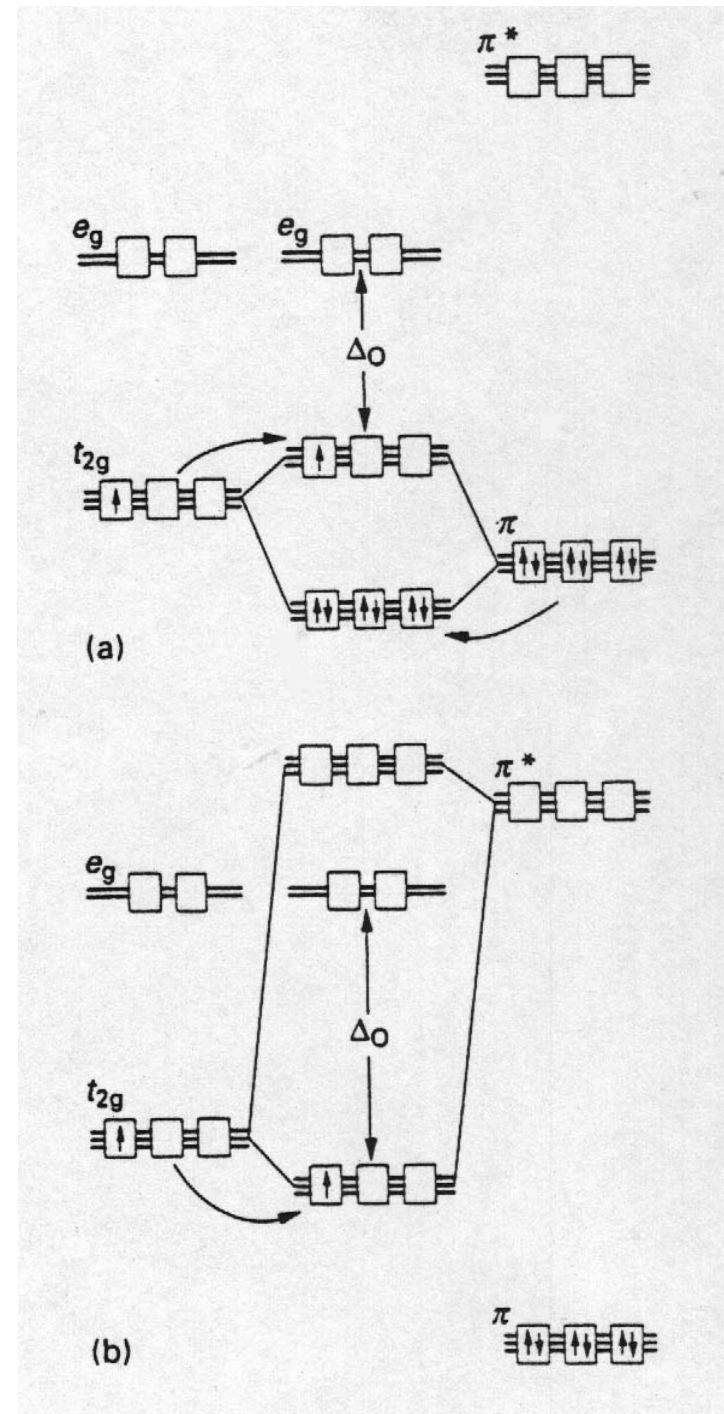
(b) I leganti acidi π (secondo Lewis) sono quelli che, oltre a orbitali π pieni, possiedono orbitali accessibili vuoti di simmetria π (con carattere antilegante π^* nel legante). Se la loro energia è sufficientemente bassa, e si sovrappongono abbastanza con gli orbitali t_{2g} del metallo, il risultato è un parziale trasferimento o delocalizzazione di carica dal metallo al legante. L'esempio più importante è CO (altri sono N_2 e CN^-). L'interazione è illustrata in (b).

L'effetto è che Δ_o diminuisce nel caso dei leganti basici (a) mentre aumenta con i leganti acidi (b).

Per via sperimentale è quindi possibile stabilire se un legante sia un donatore oppure un accettore netto π nei confronti di un particolare atomo metallico centrale.

Nel caso (b) si parla di π backbonding (retrodonazione) per sottolineare il carattere sinergico di questi leganti, σ donatori e π accettori.

Gli effetti π ci fanno capire le *apparenti anomalie della serie spettrochimica* e la debolezza del modello puramente elettrostatico CF.



L'andamento segue solo parzialmente il crescere della forza di un legante come donatore. Così CH_3^- e H^- sono molto alti nella serie perchè donatori σ molto forti. Quando però sono forti le interazioni π si hanno notevoli effetti su D_o e un legante come CO (non anionico e poco polare, ma forte accettore π) è alto nella serie, mentre OH^- (un forte donatore π) risulta basso.

La serie può essere meglio interpretata seguendo gli effetti π ma è chiaro che i diversi fattori si intrecciano. Quindi:

aumento di D_o

π donatore < debole π donatore < senza effetti π < π accettore

$\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3 < \text{PR}_3 < \text{CO}$

Eccezioni notevoli sono puri leganti σ come CH_3^- e H^- .

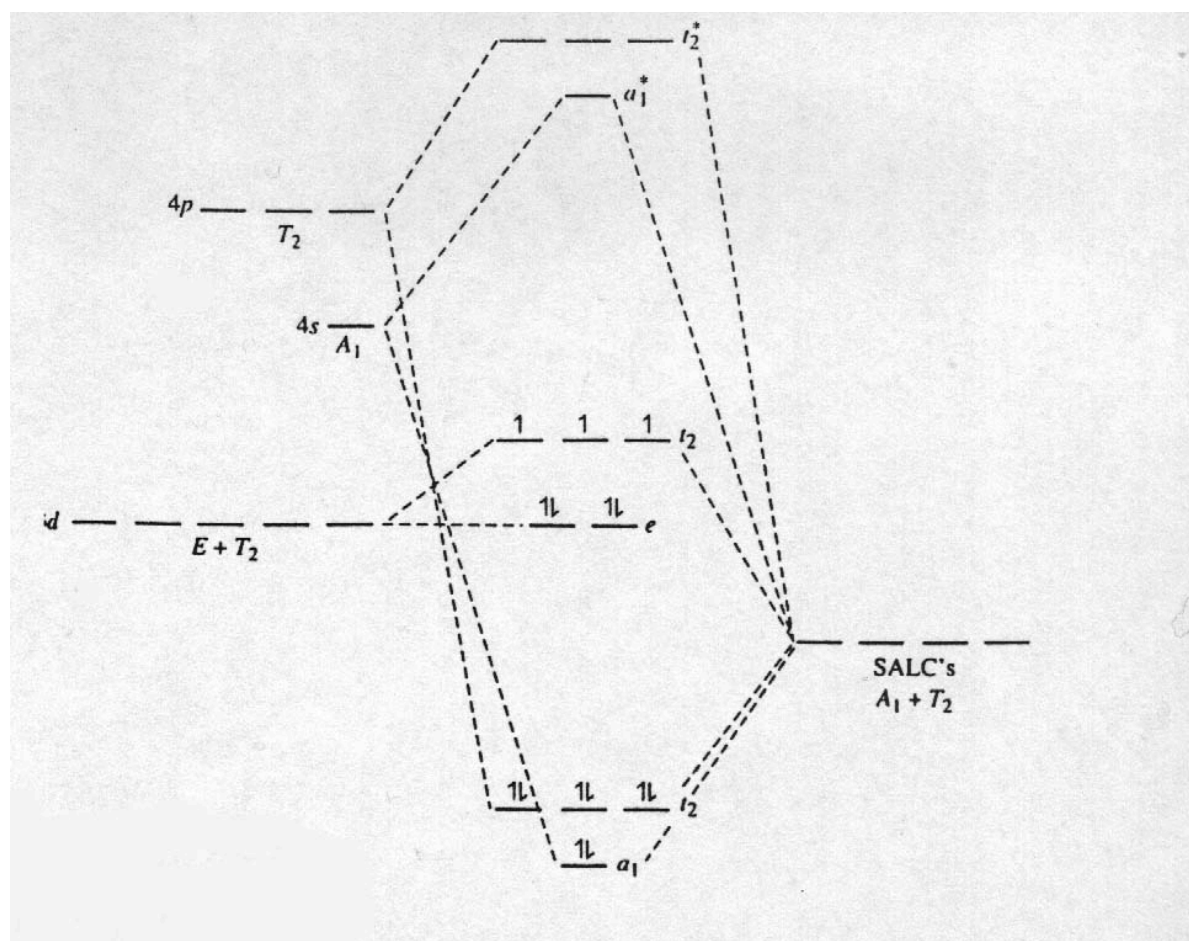
Gli effetti delle interazioni π nei complessi sono di notevole rilievo e vengono studiati e quantificati mediante l'uso di svariate tecniche sperimentali, specialmente la spettroscopia IR.

Graham ha suggerito una serie dei π accettori del tipo:

$\text{NO} > \text{CO} \gg \text{RNC} \gg \text{PF}_3 > \text{PCl}_3 > \text{PCl}_2\text{OR} > \text{PCl}_2\text{R} > \text{P(OR)}_3$
 $> \text{PR}_3 > \text{RCN} > o\text{-phen ecc.}$

MO per complessi tetraedrici

La geometria tetraedrica può essere descritta in termini di ibridi sp^3 o sd^3 (o una miscela). Lo schema σ MO si costruisce nel modo consueto usando l'opportuno sistema di coordinate.



Spettroscopia

L'analisi degli spettri elettronici dei complessi consente di comprendere più a fondo la natura del legame che questi presentano. E' da queste analisi che si possono ricavare i parametri del campo cristallino Δ_o .

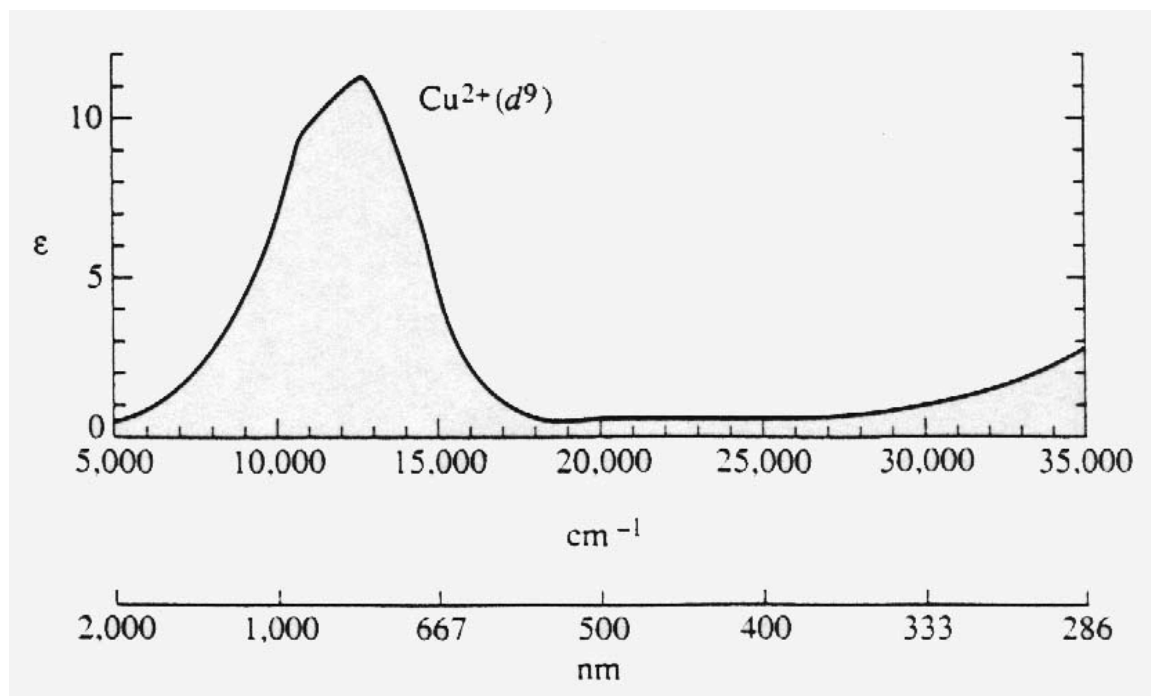
Molti composti di coordinazione presentano colori vividi.

Il Blu di Prussia è stato usato come pigmento per più di 200 anni (si usa ancora per inchiostri blu): è un polimero di coordinazione di Fe(II) e Fe(III) coordinati ottaedricamente da cianuri. Molte pietre preziose hanno colori dovuti alla presenza di ioni di metalli incorporati, come lo smeraldo, verde per la presenza di piccole quantità di Cr(III) nel berillo $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$.

Gli spettri UV-Vis dei composti di coordinazione dei metalli di transizione riguardano transizioni tra orbitali d.

Per comprendere queste dobbiamo conoscere le energie delle configurazioni elettroniche d dello ione metallico nel complesso (termini).

Assorbimento della luce. I colori dei complessi rappresentano i complementari delle radiazioni assorbite. Le soluzioni acquose di $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ appaiono blu, come conseguenza dell'assorbimento di radiazione tra ca. 600 e 1000 nm (λ_{max} 800 nm) nella regione dal giallo all'IR dello spettro visibile.



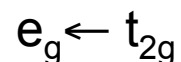
Spettro del visibile

Visible light and complementary colors

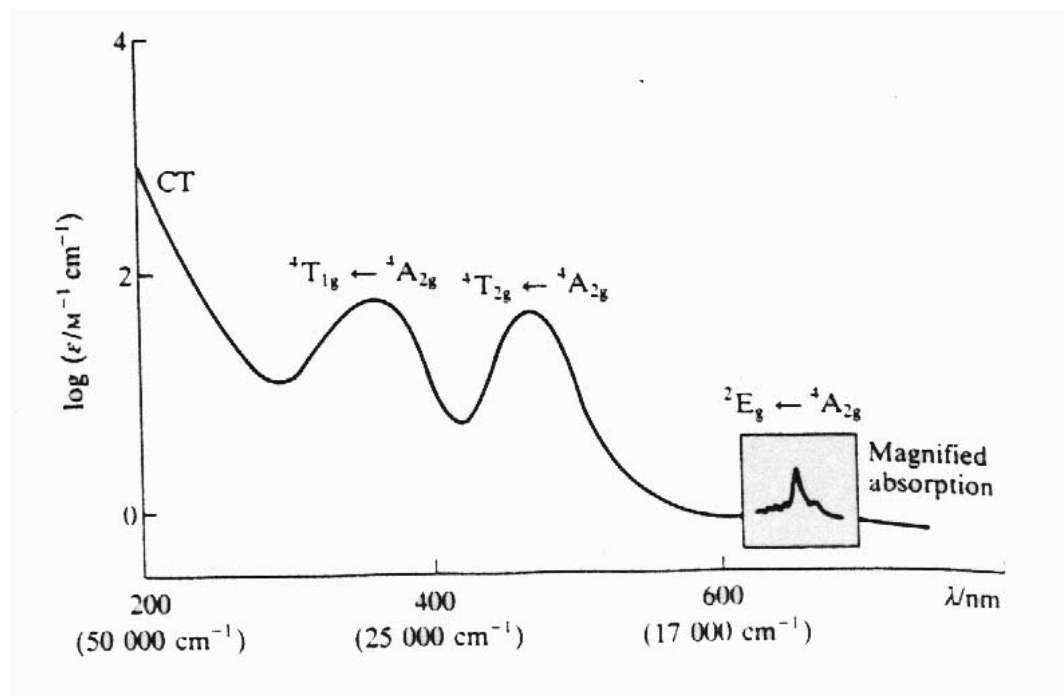
<i>Wavelength range (nm)</i>	<i>Wave numbers (cm⁻¹)</i>	<i>Color</i>	<i>Complementary color</i>
<400	>25,000	Ultraviolet	
400–450	22,200–25,000	Violet	Yellow
450–490	20,400–22,200	Blue	Orange
490–550	18,200–20,400	Green	Red
550–580	17,200–18,200	Yellow	Violet
580–650	15,400–17,200	Orange	Blue
650–700	14,300–15,400	Red	Green
>700	<14,300	Infrared	

Spettri più articolati e complessi si osservano per composti con altre configurazioni elettroniche del metallo, come nel caso del complesso d^3 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ in soluzione acquosa.

Il campo va dall'UV ($50\,000\text{ cm}^{-1}$, 200 nm) all'IR ($10\,000\text{ cm}^{-1}$, 1000 nm) e si osserva una banda molto debole a bassa energia (una transizione «spin-vietata») e due bande di intensità media che sono transizioni



La presenza di più bande d-d è un effetto delle repulsioni elettrone-elettrone. Infine compare l'inizio (la coda) di una banda molto intensa ad alta energia che esemplifica una transizione CT dai leganti al metallo centrale.



Le due bande centrali di intensità media sono transizioni HOMO-LUMO, con energie che differiscono per effetto delle repulsioni interelettroniche. Sia l'HOMO che il LUMO di un complesso ottaedrico hanno prevalentemente carattere di orbitali d del metallo, con una separazione caratterizzata dalla forza del campo dei leganti. Queste transizioni si chiamano transizioni d-d oppure transizioni del campo dei leganti.

L'assorbimento nell'UV è sensibilissimo alla sostituzione dei leganti e alla polarità del solvente. Tale sensibilità lascia intendere che la banda sia una transizione a trasferimento di carica nella quale un elettrone passa da un orbitale a prevalente carattere di legante ad uno a prevalente carattere metallico: una transizione a trasferimento di carica da legante a metallo (LMCT).

In alcuni complessi la migrazione della carica avviene nel verso opposto; sono transizioni a trasferimento di carica da metallo a legante (MLCT).

Transizioni del campo dei leganti (d-d)

Nel complesso ottaedrico d^3 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (t_{2g}^3) le transizioni nella regione intorno a $25\,000\text{ cm}^{-1}$ derivano dall'eccitazione $t_{2g}^2 e_g^1 \leftarrow t_{2g}^3$ poichè il numero d'onda è tipico delle separazioni del campo dei leganti.

Dai tre orbitali t_{2g} ai due orbitali e_g sono possibili più transizioni (6, da ciascun t_{2g} a ciascun e_g). In assenza di repulsioni interelettroniche, tutte corrispondono alla stessa energia, ma le repulsioni differenziano le energie di transizione.

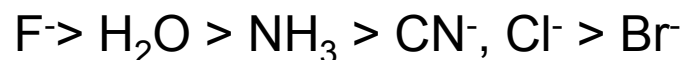
Per interpretare gli spettri e collegare i valori energetici delle transizioni elettroniche alle differenze tra i livelli dei complessi (es. D_o), dobbiamo prendere in considerazione i diagrammi di correlazione che mostrano come i livelli energetici dello ione libero (i termini ionici) variano al crescere della forza del campo dei leganti. Si tratta di determinare come vengono separati i termini ionici in un campo dei leganti (passando da una simmetria sferica a una simmetria inferiore, come O_h), sia debole che forte, e di individuare dei nuovi termini propri degli stati elettronici degli ioni nei complessi.

La serie nefelauxetica

Le repulsioni interelettroniche sono minori nel complesso che nello ione libero. Questo deriva chiaramente dalla delocalizzazione degli elettroni che si realizza nel complesso. La riduzione di B rispetto al valore nello ione libero si riporta come parametro nefelauxetico, β (dal greco, significa «che aumenta, espande la nuvola»):

$$\beta = B(\text{complesso})/B(\text{ione libero})$$

I valori di β dipendono dalla natura dei leganti e variano secondo la serie nefelauxetica:



Un valore piccolo di β è indizio di maggiore delocalizzazione degli elettroni d sui leganti (complesso più covalente). Così Br^- causa una riduzione maggiore delle repulsioni elettroniche nello ione metallico di quanto non faccia lo ione F^- .

Quanto più un legante è soft tanto più è piccolo il parametro nefelauxetico.

Regole di selezione e intensità

L'intensità delle bande di assorbimento si esprime col coefficiente di assorbimento molare, $\epsilon_{\max}$ (vedi la legge di Lambert-Beer). Le bande di CT sono molto più intense di quelle tipiche del campo dei leganti d-d. Nei complessi ottaedrici, o quadrato planari, $\epsilon_{\max}$ per le d-d è tipicamente inferiore o ca. uguale a $100 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Nei complessi tetraedrici, privi di centro di simmetria, $\epsilon_{\max}$ può superare $250 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Le bande CT mostrano $\epsilon_{\max}$ fra 1000 e 50000 $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Intensità delle bande spettrali nei complessi 3d

Tipo di banda $\epsilon_{\max} \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

Spin vietata < 1

Vietata secondo Laporte, d - d 20-100

Permessa secondo Laporte, d - d ca. 250

Permessa in base alla simmetria (CT) 1000-50000

Regole di selezione basate sullo spin

Il campo elettromagnetico della radiazione incidente non può alterare l'orientazione relativa dello spin degli elettroni. Un *singoletto* ($S = 0$) non può subire la transizione a *tripletto* ($S = 1$).

Questo vincolo è riassunto nella regola $\Delta S = 0$, valida per le transizioni spin-permesse.

L'accoppiamento fra i momenti angolari di spin e orbitale può attenuare la regola di selezione basata sullo spin, ma le transizioni spin-vietate, $\Delta S \neq 0$, sono generalmente assai più deboli di quelle spin-permesse. L'intensità della bande spin-vietate aumenta col numero atomico, perché l'accoppiamento spin-orbitale è maggiore per gli atomi più pesanti (effetto dell'atomo pesante).

Es. Mn(II) d^5 complessi incolori o comunque con colori poco intensi

La regola di selezione di Laporte

La regola di selezione di Laporte riguarda il mutamento di parità che accompagna la transizione:

In una molecola o in uno ione centrosimmetrici, le sole transizioni permesse sono accompagnate dal mutamento della parità.

Ciò vuol dire che sono permesse le transizioni fra termini g ed u, mentre non lo sono quelle fra due termini g o fra due termini u:

SI	NO	NO
$g \leftrightarrow u$	$g \leftrightarrow g$	$u \leftrightarrow u$

La regola di Laporte si basa sul concetto di transizione di dipolo elettrico, nella quale la transizione genera un dipolo elettrico transiente. L'intensità di una simile transizione dallo stato y_i allo stato y_f è proporzionale al quadrato del momento dipolare di transizione

$$m_{if} = \int y_i^* m y_f dt$$

dove m è l'operatore del momento dipolare elettrico, -er.

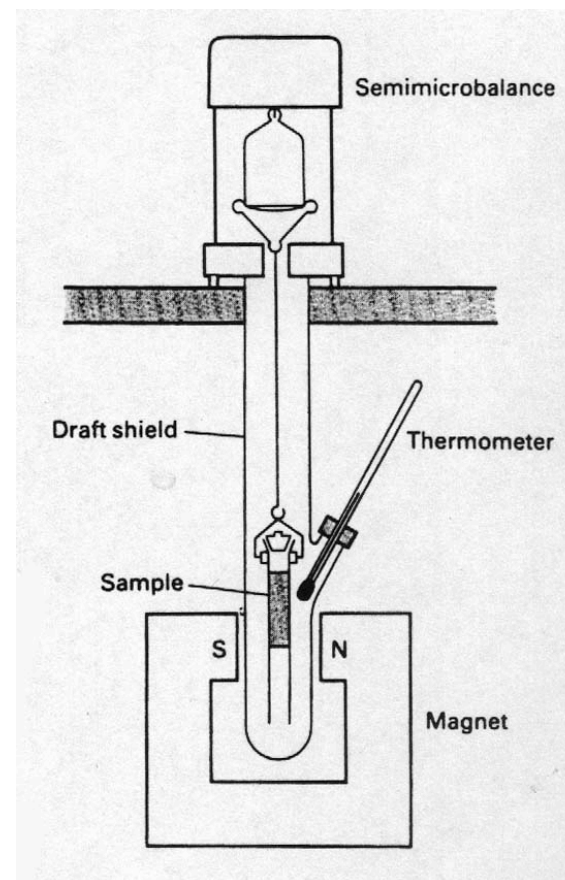
In un complesso centrosimmetrico, le transizioni d-d del campo dei leganti sono g-g e, pertanto, risultano vietate. Questo spiega la loro relativa debolezza nei complessi ottaedrici, a confronto con quelle dei complessi tetraedrici, rispetto ai quali la regola di Laporte tace (in quanto essi non possiedono centro di simmetria).

La regola di Laporte può attenuarsi per leggera riduzione della simmetria molecolare o per effetto vibrazionale asimmetrico.

Proprietà magnetiche dei composti di coordinazione

I metalli di transizione nei complessi presentano numeri variabili di elettroni d. Le proprietà magnetiche di questi elettroni possono essere misurate sperimentalmente e ci consentono di identificare i composti ad alto o a basso spin.

I composti si distinguono in diamagnetici se vengono respinti da un campo magnetico e paramagnetici se vengono attratti da un campo magnetico (ad esempio in una bilancia di Gouy).



Per la presenza di elettroni mobili negli atomi tutta la materia interagisce con un campo magnetico applicato. I composti con tutti gli elettroni appaiati hanno momento totale angolare orbitale e di spin nulli. Ciononostante un campo magnetico induce gli elettroni a circolare così che essi producono un piccolo campo magnetico indotto che si oppone al campo applicato.

L'intensità di magnetizzazione I è proporzionale al campo magnetico applicato H :

$$I = KH$$

e I è negativa se la sostanza è diamagnetica.

Se invece sono presenti elettroni spaiati la situazione fisica è ben diversa. Un elettrone spaiato ha momento angolare di spin e può avere momento angolare orbitale. Entrambi rinforzano il campo magnetico applicato, orientando il momento magnetico dell'elettrone parallelo al campo:

$$m_l = \frac{eh}{4\pi me} \sqrt{l(l+1)} = m_B \sqrt{l(l+1)}$$

$$m_s = 2m_B \sqrt{s(s+1)}$$

dove m_l è il momento angolare orbitale e m_s il momento magnetico di spin.

La quantità:

$$m_B = eh/4\pi me = 9.274 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1} \text{ (Joule/Tesla)}$$

è il magnetone di Bohr.

Un campione di questo tipo è paramagnetico, con I positivo (anche se è presente in ogni caso una componente diamagnetica).

Per i metalli di transizione sono particolarmente importanti le proprietà di paramagnetismo legate agli elettroni d spaiati.

Tornando all'intensità di magnetizzazione I :

$$I = KH$$

la costante di proporzionalità K è *la suscettibilità magnetica volumica*. Le misure sperimentali consentono di determinare K .

E' però più conveniente utilizzare la suscettibilità massiva c_g :

$$c_g = K/\rho$$

dove ρ è la densità del campione. Per correlarla alle proprietà molecolari si passa alla suscettibilità molare c_M :

$$c_M = c_g M$$

dove M è il peso molecolare.

Poi c_M può essere corretta sottraendo il contributo diamagnetico, a dare la suscettibilità puramente paramagnetica c_A :

$$c_A = c_M - c_{dia}$$

Il contributo diamagnetico, c_{dia} , è semplicemente la somma di contributi atomici (e altri associati alla presenza di certi legami) tabulati, detti *costanti di Pascal*.

La suscettibilità paramagnetica si esprime come:

$$c_A = N m B^2 / 3 k T \{ L(L + 1) + 4 S(S + 1) \}$$

dove N è il Numero di Avogadro e L e S sono i numeri quantici totali di momento orbitale angolare e di spin.

Poichè il momento magnetico totale è:

$$m = \sqrt{L(L + 1) + 4 S(S + 1)} \text{ (in magnetoni di Bohr)}$$

abbiamo:

$$c_A = (N m B^2 / 3 k T) m^2$$

O

$$m = [(3 k T / N m B^2) c_A]^{1/2}$$

Sostituendo le costanti abbiamo:

$$m = 2.828 (c_A T)^{1/2}$$

Da questa relazione possiamo collegare il dato sperimentale con il momento teorico per le varie configurazioni dⁿ.

Si trova in genere che il momento angolare orbitale totale contribuisce poco al momento magnetico, e che il valore sperimentale è espresso abbastanza bene dal solo contributo di spin (spin-only paramagnetism).

L'ininfluenza del momento angolare orbitale (*quenching of orbital angular momentum*) dipende dal fatto che spesso, per ragioni di simmetria e di configurazione, gli elettroni 3d non possono "circolare".

Ignorando il contributo orbitalico al momento magnetico abbiamo:

$$m = \sqrt{4S(S + 1)} \text{ (in Bohr magnetoni)}$$

o, poichè $S = 2n + 1$, con n = numero di elettroni spaiati,

$$m = \sqrt{n(n + 2)} \text{ (in Bohr magnetoni)}$$

Perciò il momento paramagnetico di un complesso rivela, in molti casi, immediatamente il numero di elettroni spaiati e se il complesso è ad alto o basso spin.

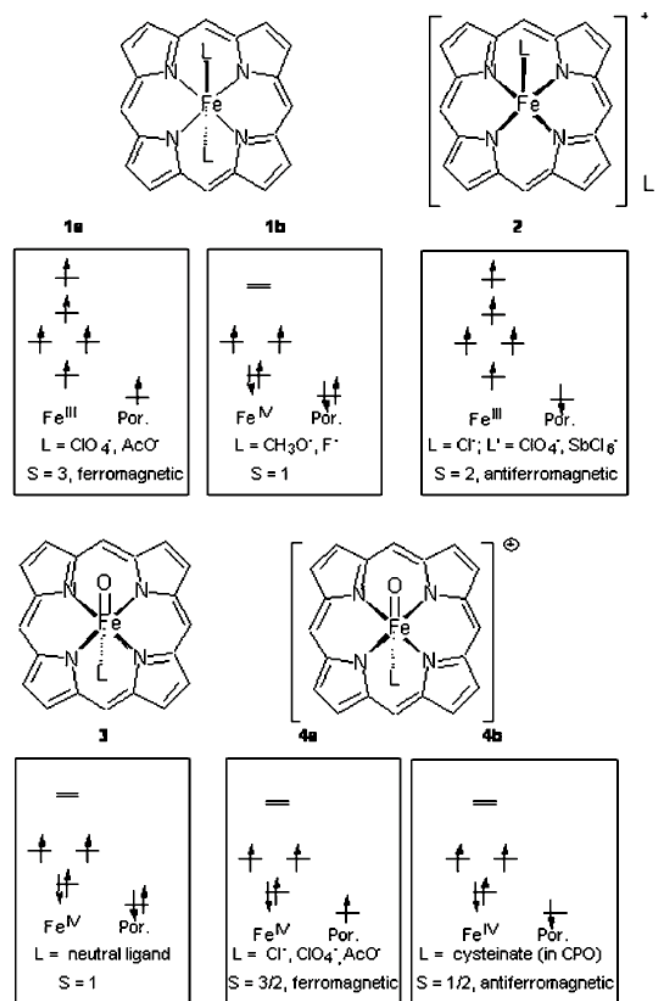
Le deviazioni (moderate) derivano da piccoli contributi di accoppiamento spin-orbita.

Es. Config. d^4 :

Alto spin ottaedrico - 4e spaiati $m = 4.90 \text{ BM}$

Basso spin ottaedrico - 2e spaiati $m = 2.83 \text{ BM}$

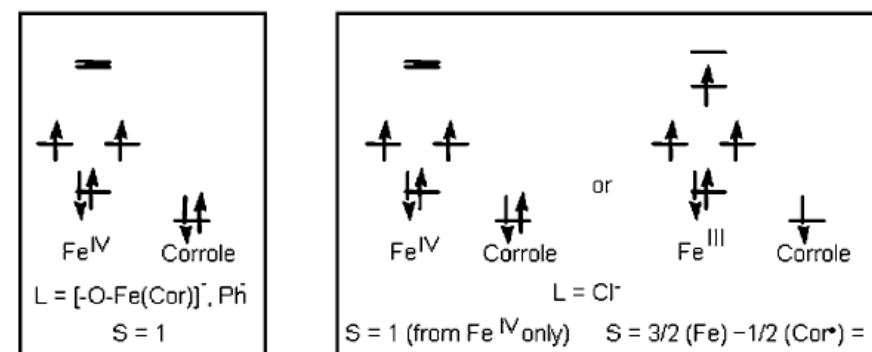
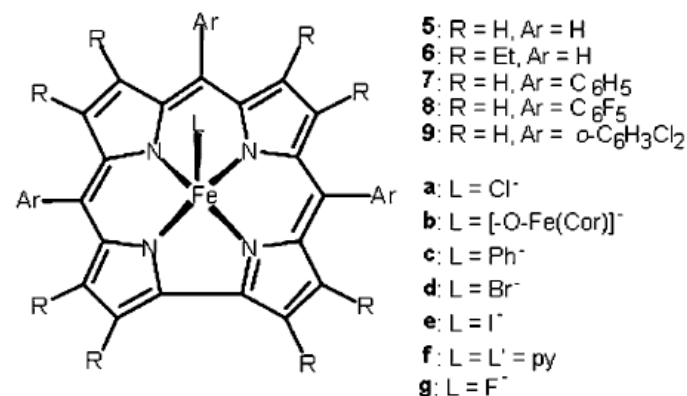
Fe porfirine



Scheme 1. Electronic configurations of high-valent iron porphyrins: 1–3 are one oxidation state above iron(III) porphyrins; 3 represents Compound II; and 4 represents Compound I, which is one oxidation state above 3.

e

Fe corroli



Scheme 2. Formal drawing of five and six-coordinate iron corroles and the two electronic configurations that are consistent with experimental magnetic data.