

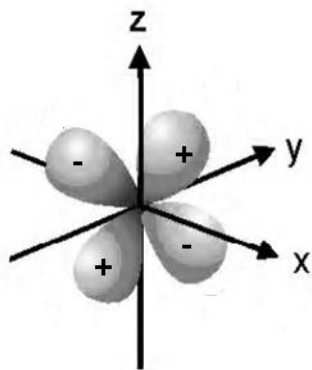


Legami in Metalli della Serie di Transizione d

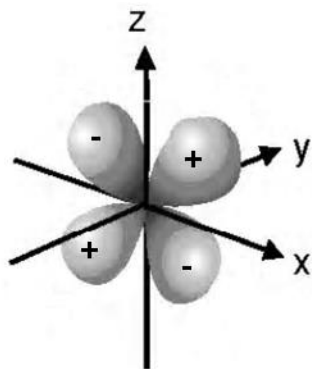
- A differenza degli elementi dei gruppi principali dove gli orbitali s e p giocano un ruolo fondamentale, gli elementi di transizione d sono dominati dalla tendenza a formare **legame mediante gli orbitali d** .
- Le **configurazioni** negli ioni metallici sono rappresentate **solo in termini di orbitali d** in quanto gli orbitali ns sono ad energia superiore ai $(n-1)d$.
- Gli orbitali d del metallo vengono diversificati in base alla loro simmetria (" **t_{2g}** " adatti per legami π e " **e_g** " adatti per formare legami σ) e gli orbitali degli atomi coordinanti (leganti) combinati in modo da originare orbitali di simmetria simile.
- I **leganti** al metallo vengono classificati in: **σ datori, π datori e π accettori** in base alla capacità di interagire con adatti orbitali del metallo, formando legami semplici o multipli (di tipo d).
- **La teoria del campo cristallino** (interazioni di punti a carica negativa) giustifica in modo semplice le separazioni dei livelli molecolari nei complessi metallici a geometria più semplice.
- In genere vengono analizzati a parte i **legami M-M** che prevedono **l'interazione δ** (formazione di legami multipli $M=M$ e $M\equiv M$).



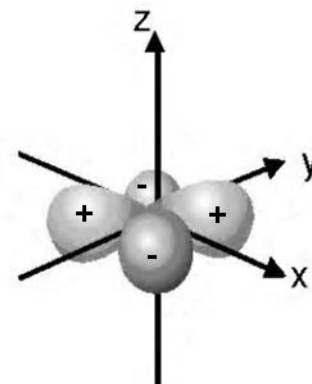
Orbitali d



d_{yz}

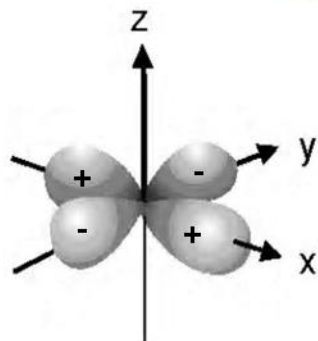


d_{xz}



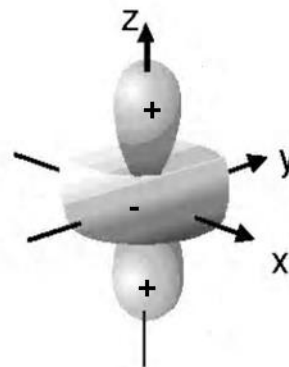
d_{xy}

adatti per legami π o δ



$d_{x^2-y^2}$

adatto per legami π o δ



d_{z^2}

adatto per legami σ



Legami *sigma*, *pi greca* e *delta*

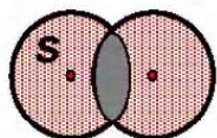
Un legame in una molecola deriva da sovrapposizioni positive di orbitali atomici (orbitale molecolare legante). Si classificano in funzione del numero dei piani nodali passanti per i nuclei :

legami sigma (σ),

pi greca (π),

delta (δ)

orbitali *s*

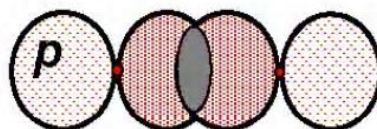


$s\sigma$

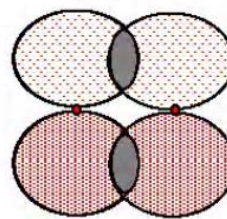
impossibile

impossibile

orbitali *p*



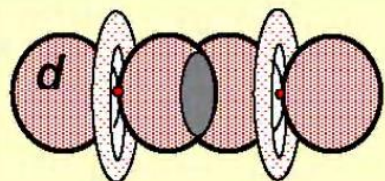
$p\sigma$



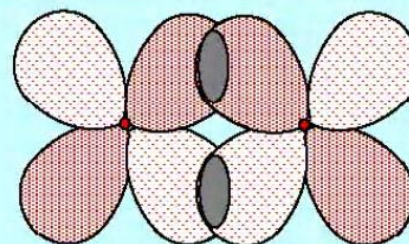
$p\pi$

impossibile

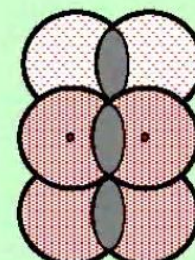
orbitali *d*



$d\sigma$



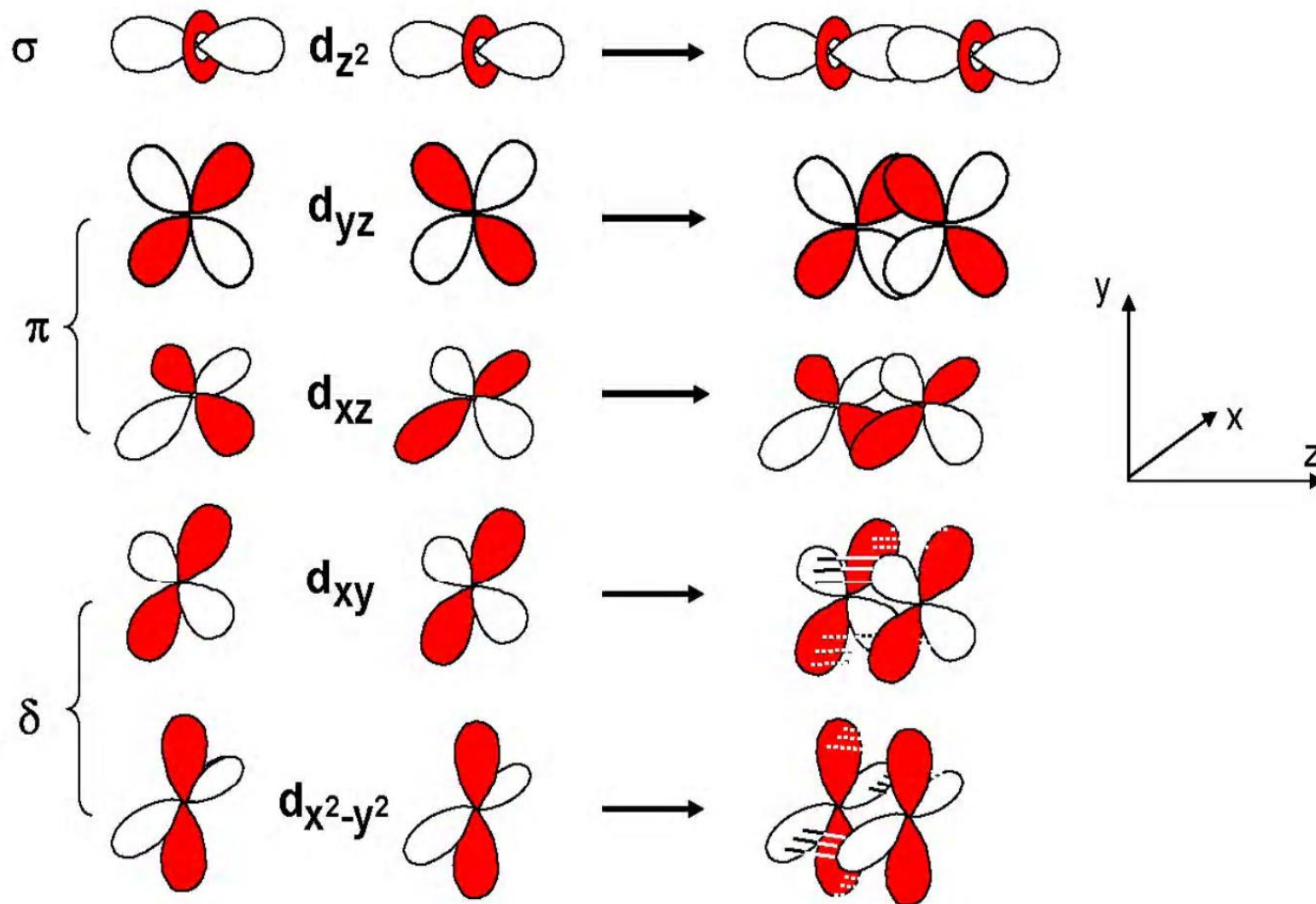
$d\pi$



$d\delta$



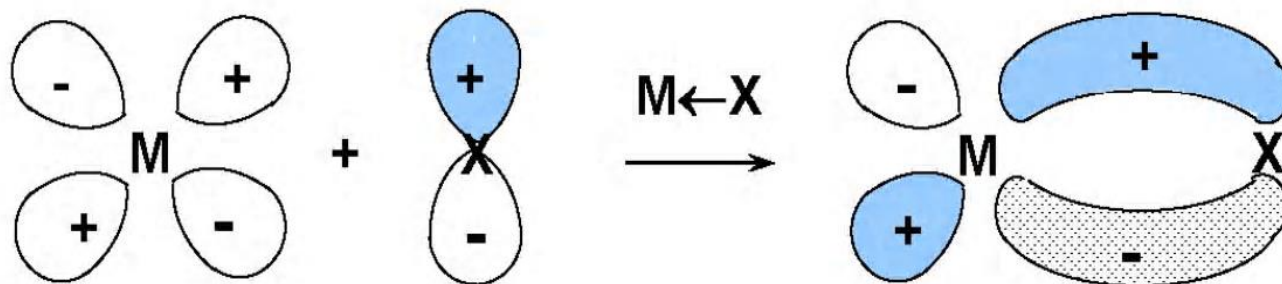
I 3 Tipi di Sovrapposizione *d-d*





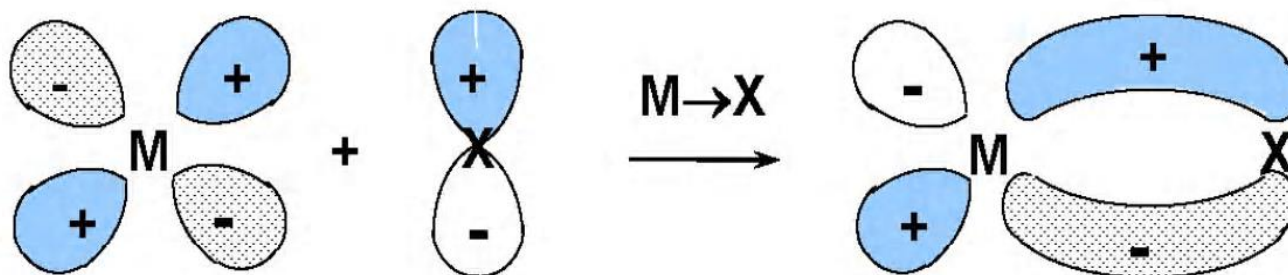
Legami Multipli $d\pi-p\pi$

Negli elementi superiori al I periodo è comune il ricorso a legami *pi greca* spesso in grado di coesistere con legami di tipo σ .



sovrapposizione π e donazione di una coppia di e^- dall'atomo X ad un orbitale vuoto del metallo.

Il legante contenente X è detto π -datore



sovrapposizione π e donazione di una coppia di e^- dal metallo ad un orbitale vuoto dell'atomo X.

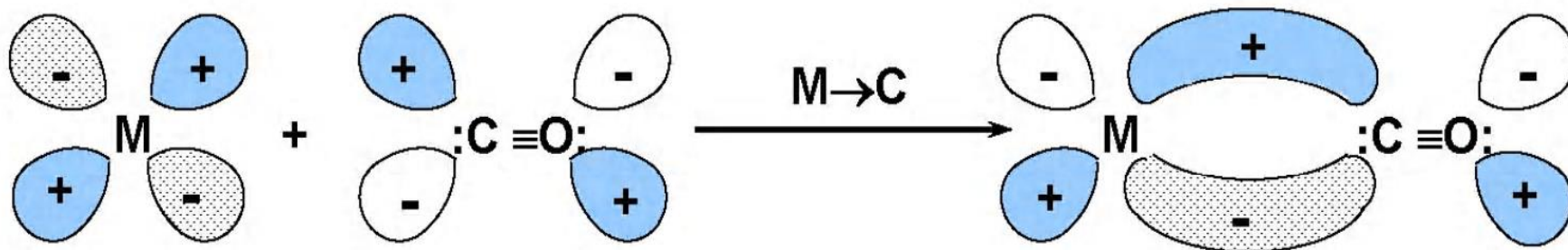
Il legante contenente X è detto π -accettore



Interazioni tra Molecole e Metalli



sovrapposizione
 σ e donazione di
una coppia di e^- dal
CO ad un orbitale
vuoto del metallo.



sovrapposizione
 π e donazione di una
coppia di e^- da un
orbitale d_{xy} o d_{yz} del
metallo ad un orbitale
 π^* vuoto del CO.

Il Legame Coordinativo

Sali doppi e Complessi

$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (*carnalite*)

$\text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{KCN}$ (*ferrocianuro di potassio*)

I Sali doppi in soluzione perdono la loro identità e la soluzione mostra le proprietà dei singoli ioni (K^+ , Cl^- , Mg^{2+}) I Complessi mantengono la loro identità ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$)

La chimica degli ioni metallici in soluzione è essenzialmente la chimica dei loro complessi. Gli ioni *liberi* dei metalli sono coordinati con l'acqua o con altri leganti.

Teoria del Legame nei complessi dei metalli di transizione

Teoria del Valence Bond (VB)

La teoria, sviluppata da Pauling, considera il legame nel complesso come legame coordinativo fra lo ione metallico (accettore) e i leganti (donatori). Lo ione pertanto deve possedere O.A. vuoti di adatta energia. **Non è in grado di prevedere il colore (trans. spettrosc.) e le propr. magn. dipendenti da T**

Teoria del Campo Cristallino (CFT & LFT)

La teoria, sviluppata Bethe, considera l'interazione M-L come interaz. elettr. (ione-ione, dip.-dip.). L'introd. del LFT (Van Vleck) per tener conto degli effetti di interazione covalente (σ , π e $dp-p\pi$) consente di **prevedere il colore (trans. spettrosc.) e le propr. magn. dipendenti da T**

Teoria dell'Orbitale Molecolare (MO)

E' la teoria, qualitativamente e quantitativamente, più completa. E' in grado di spiegare **il colore (trans. spettrosc.)**, le **propr. magn. dipendenti da T e le geometr. molec.**

Teoria del Valence Bond

Nella teoria VB, il legame tra il M e L viene descritto mediante legami localizzati, ottenuti dalla sovrapposizione di un orbitale di valenza vuoto dello ione centrale con un orbitale donatore di una coppia elettronica del legante. Gli orbitali del M che partecipano al legame sono orbitali ibridi.

Complessi interni



**Uso di orbitali *d*
interni**

Complessi a basso spin (D o P)

Complessi esterni



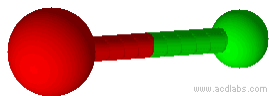
**Uso di orbitali *d*
esterni**

Complessi ad alto spin (P)

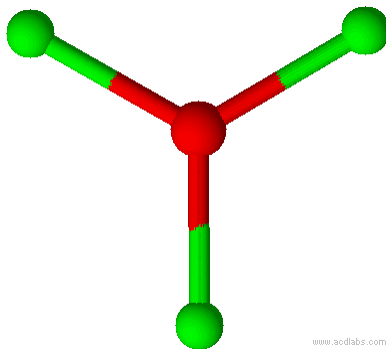
Misure di Momento Magnetico

Ibridizzazioni e geometrie

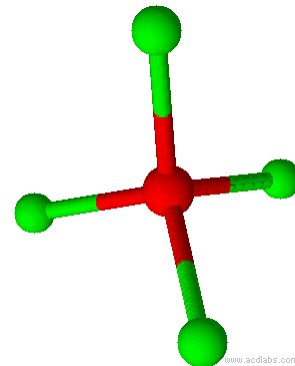
Orb. Atom.	Ibridi	Geometr. Molec.
sp_x	sp	Lineare
$sp_x p_y$	sp^2	Trig. Planare
$sp_x p_y p_z$	sp^3	Tetraedrica
$sp_x p_y d_{x^2-y^2}$	dsp^2 o $sp^2 d$	Planare Quad.
$sp_x p_y p_z d_{z^2}$	dsp^3 o $sp^3 d$	Trig. Bipiramid.
$sp_x p_y p_z d_{x^2-y^2}$	dsp^3 o $sp^3 d$	Piramid. Quadr.
$sp_x p_y p_z d_{x^2-y^2} d_{z^2}$	$d^2 sp^3$ o $sp^3 d^2$	Ottaedrica



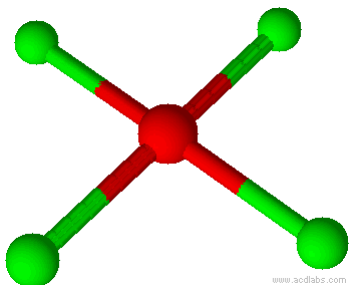
www.acdlabs.com



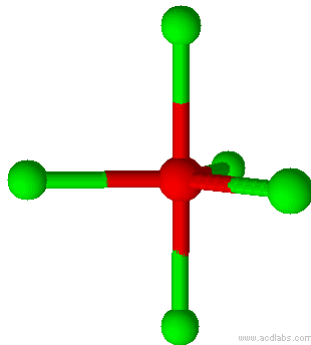
www.acdlabs.com



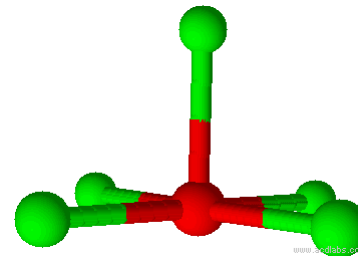
www.acdlabs.com



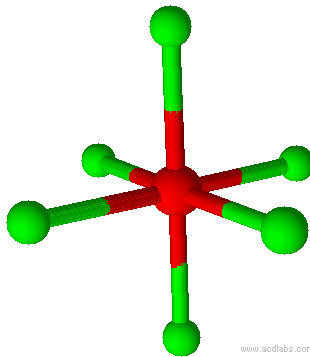
www.acdlabs.com



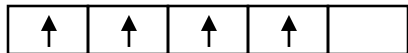
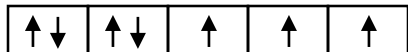
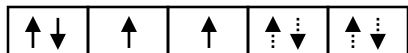
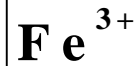
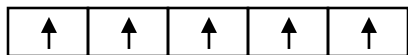
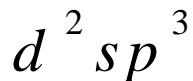
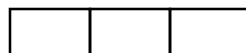
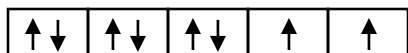
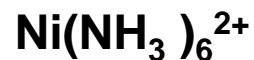
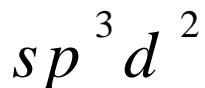
www.acdlabs.com



www.acdlabs.com

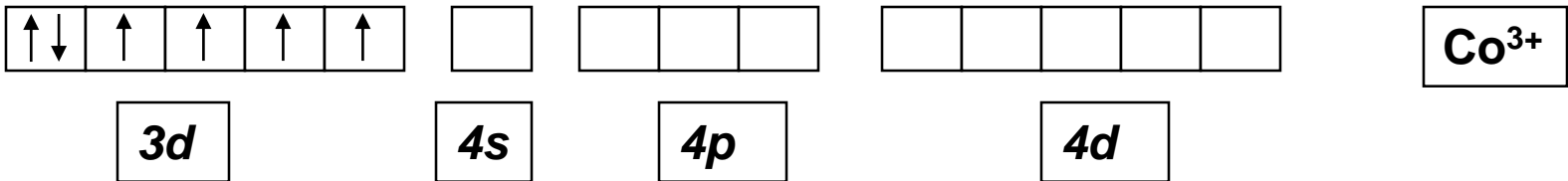


www.acdlabs.com

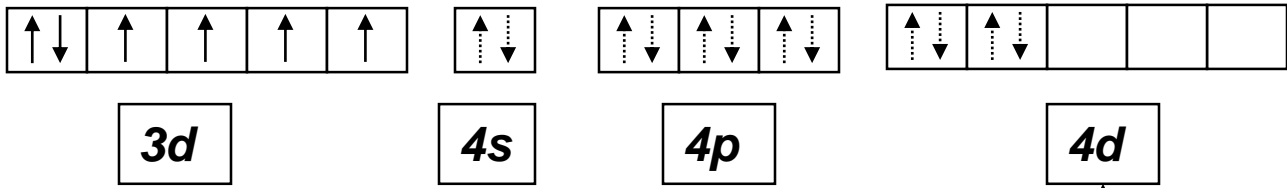
3d**4s****4p****4d****P****P****Basso Spin****P****P****Alto Spin**



1) Formazione dello ione metallico Co^{3+} : $3d^7 4s^2 \rightarrow 3d^6$



2) Inserimento delle coppie elettr. dei leganti

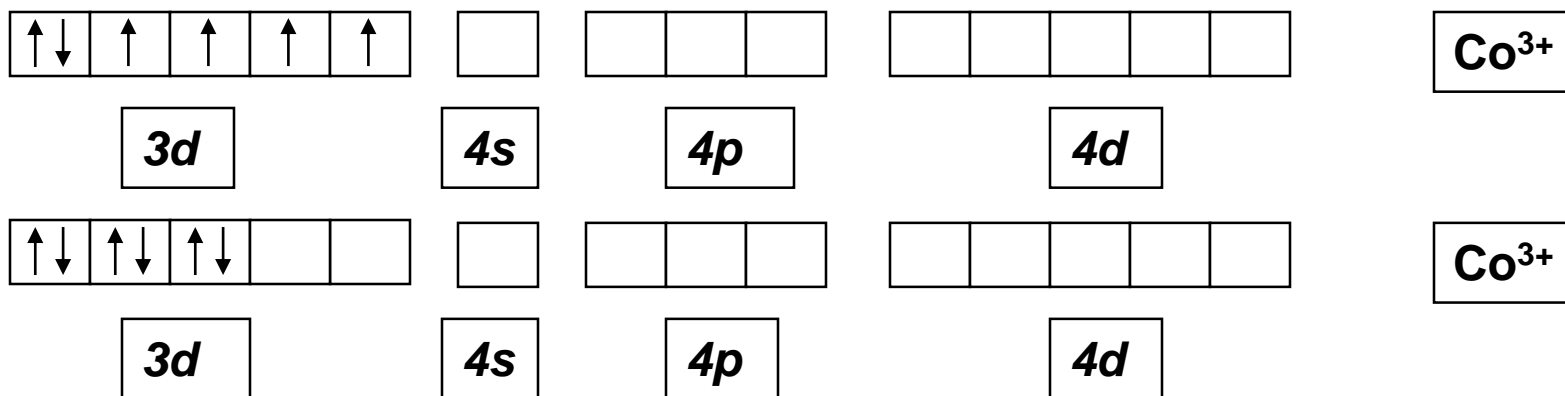


ibrid. sp^3d^2
 struttura
 ottaedrica,
 compl. esterno
 ad alto spin

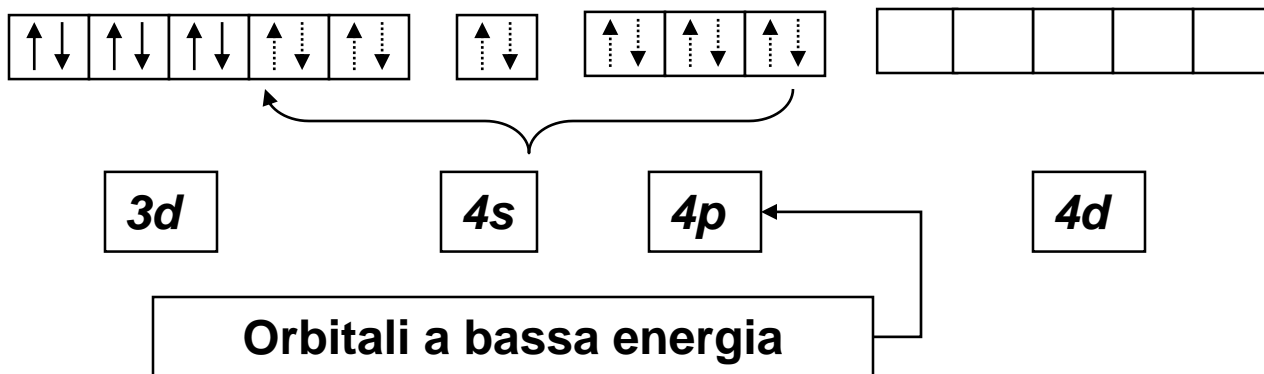
Orbitali a energia
 più alta

Complesso Paramagnetico

1) Formazione dello ione metallico Co^{3+} : $3d^7 4s^2 \rightarrow 3d^6 \rightarrow 3d^6$ a basso spin



2) Inserimento delle coppie elettr. dei leganti



ibrid. $d^2 sp^3$

**struttura
ottaedrica,
compl. interno
a basso spin**

Complesso Diamagnetico

Teoria del Campo Cristallino

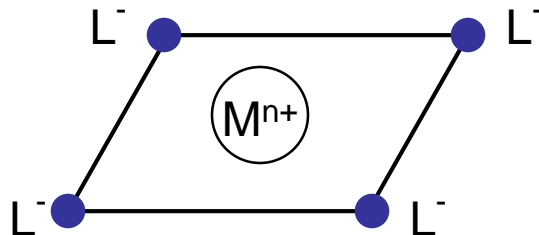
Crystal Field Theory (CFT)

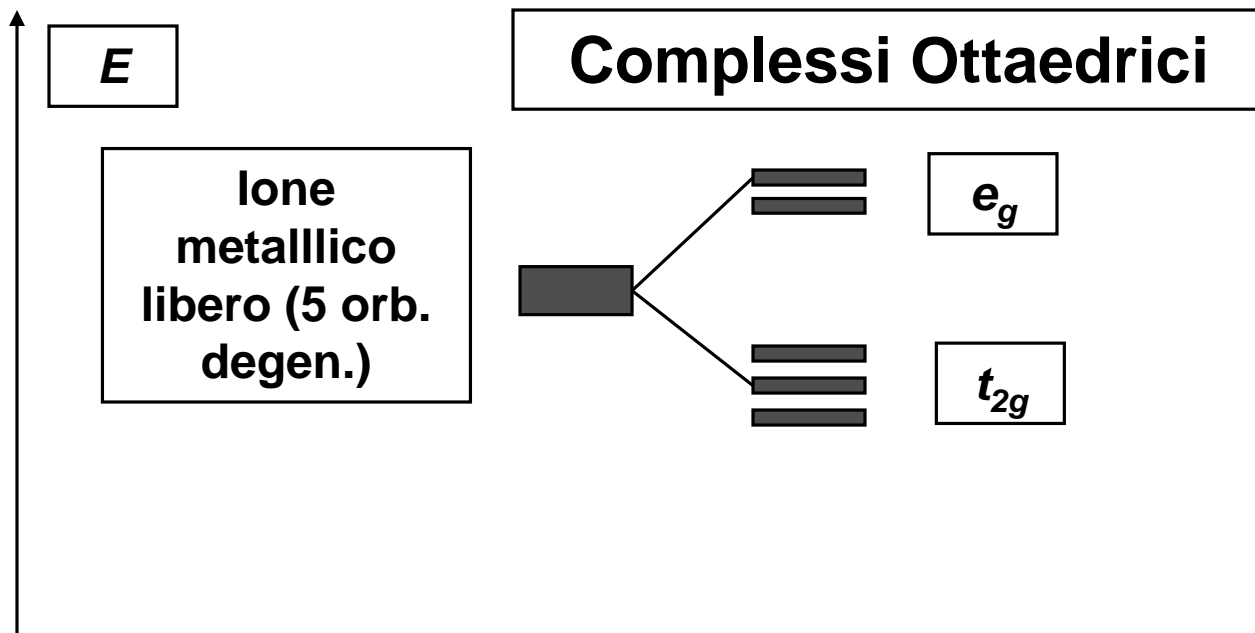
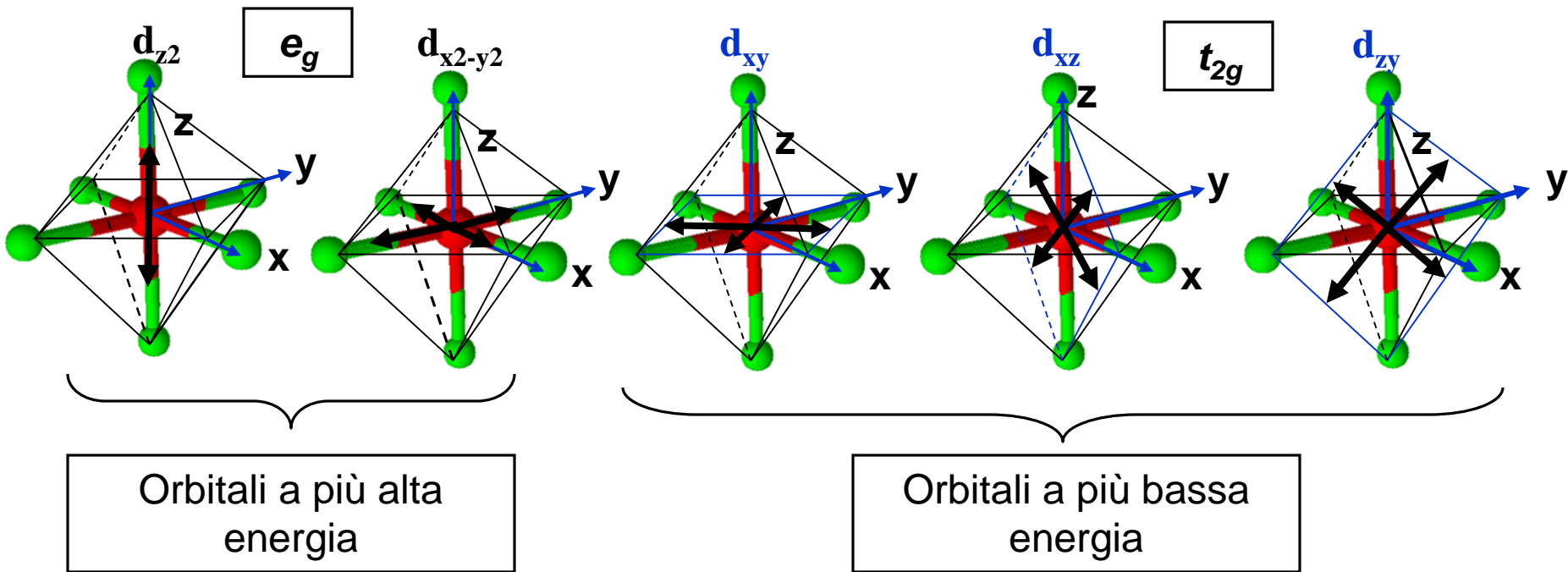
Interazione Metallo-Legante di natura elettrostatica
LFT: contributo dovuto alla sovrapposizione degli orbitali

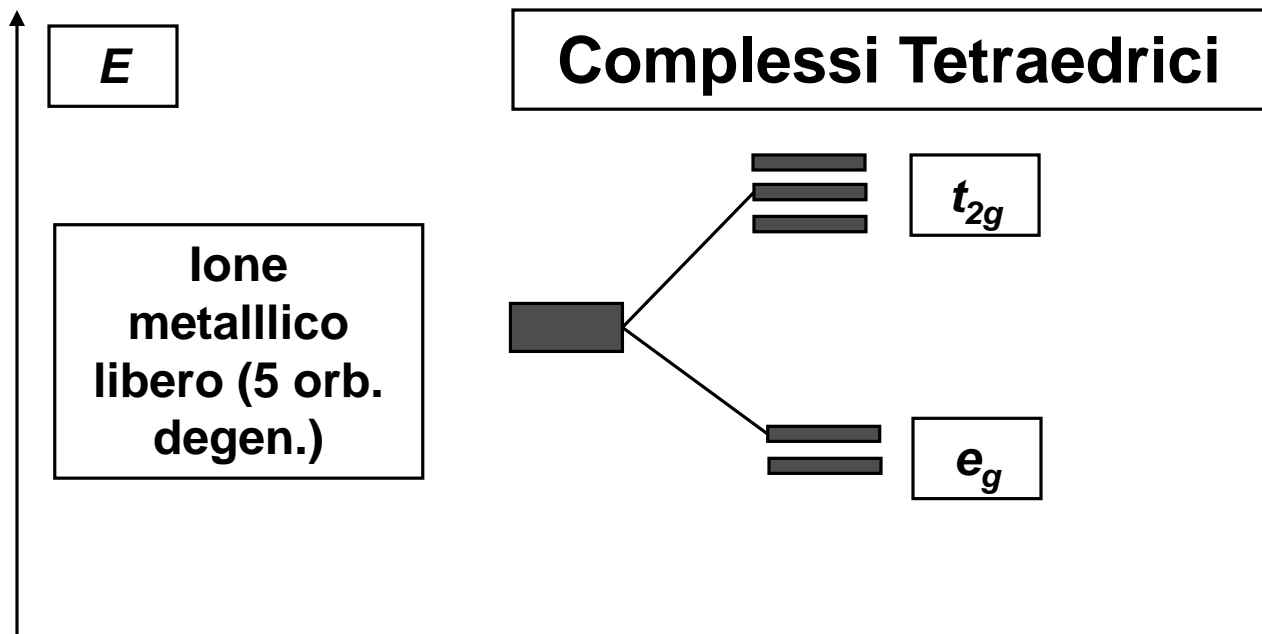
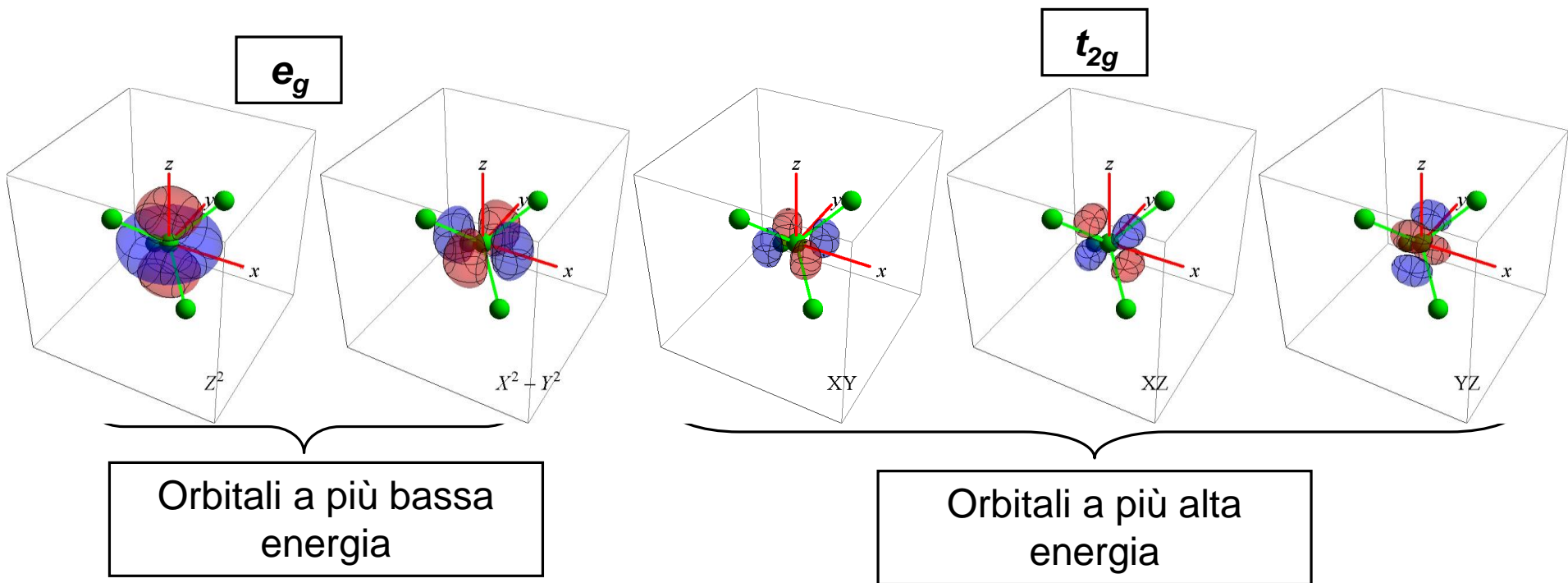
Ione metallico con carica positiva uguale al suo stato di ossidazione

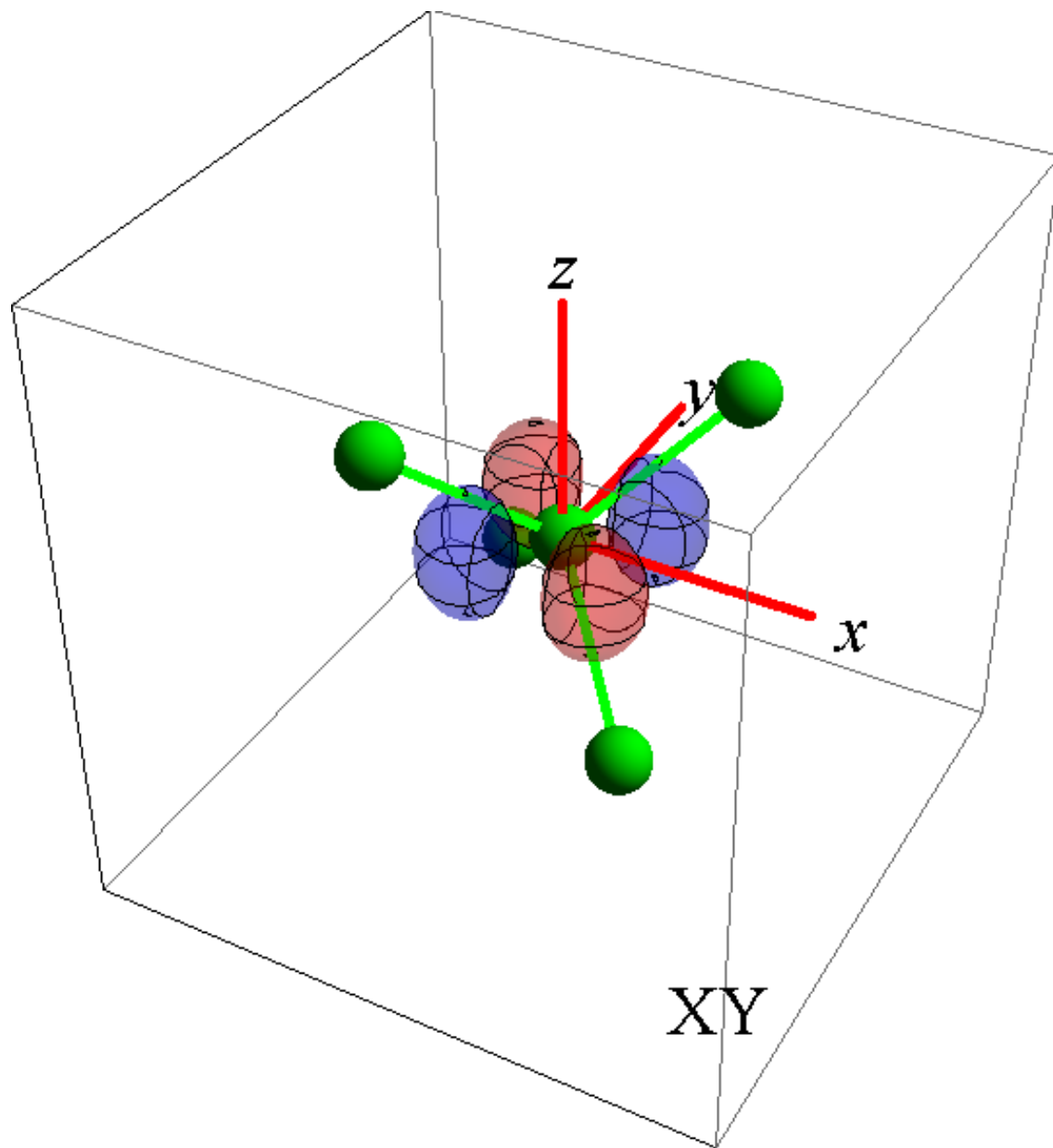
Leganti come cariche puntiformi negative o
molecole neutre, con coppie elettroniche

Rimozione della degenerazione degli orbitali d dovuta all'interazione M-L

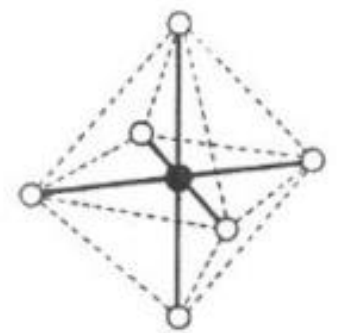
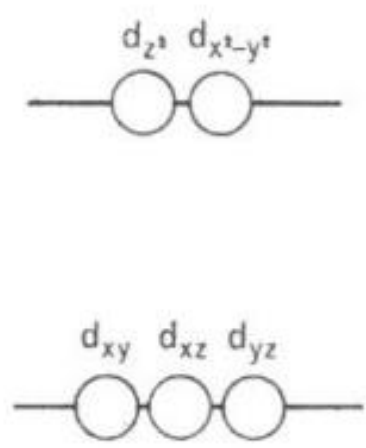




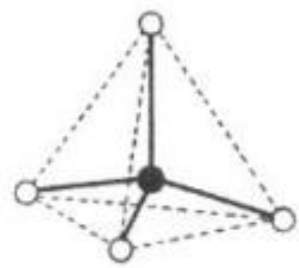
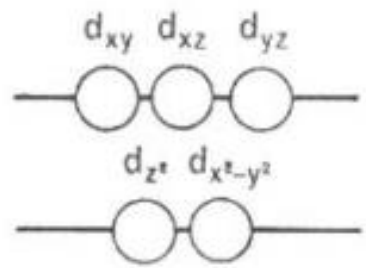




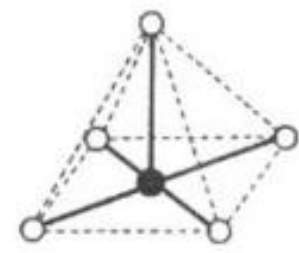
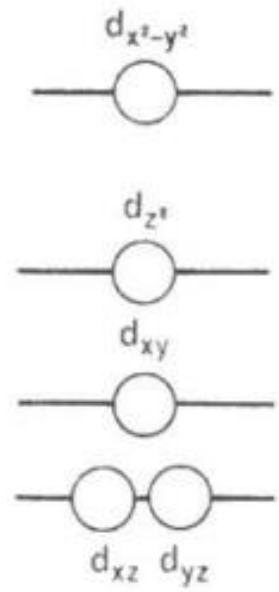
Energia ↑



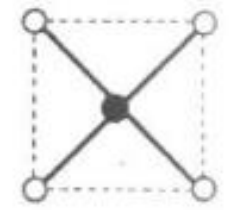
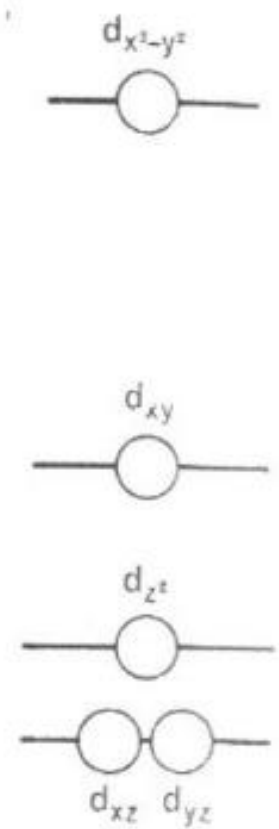
coordinazione
ottaedrica



coordinazione
tetraedrica

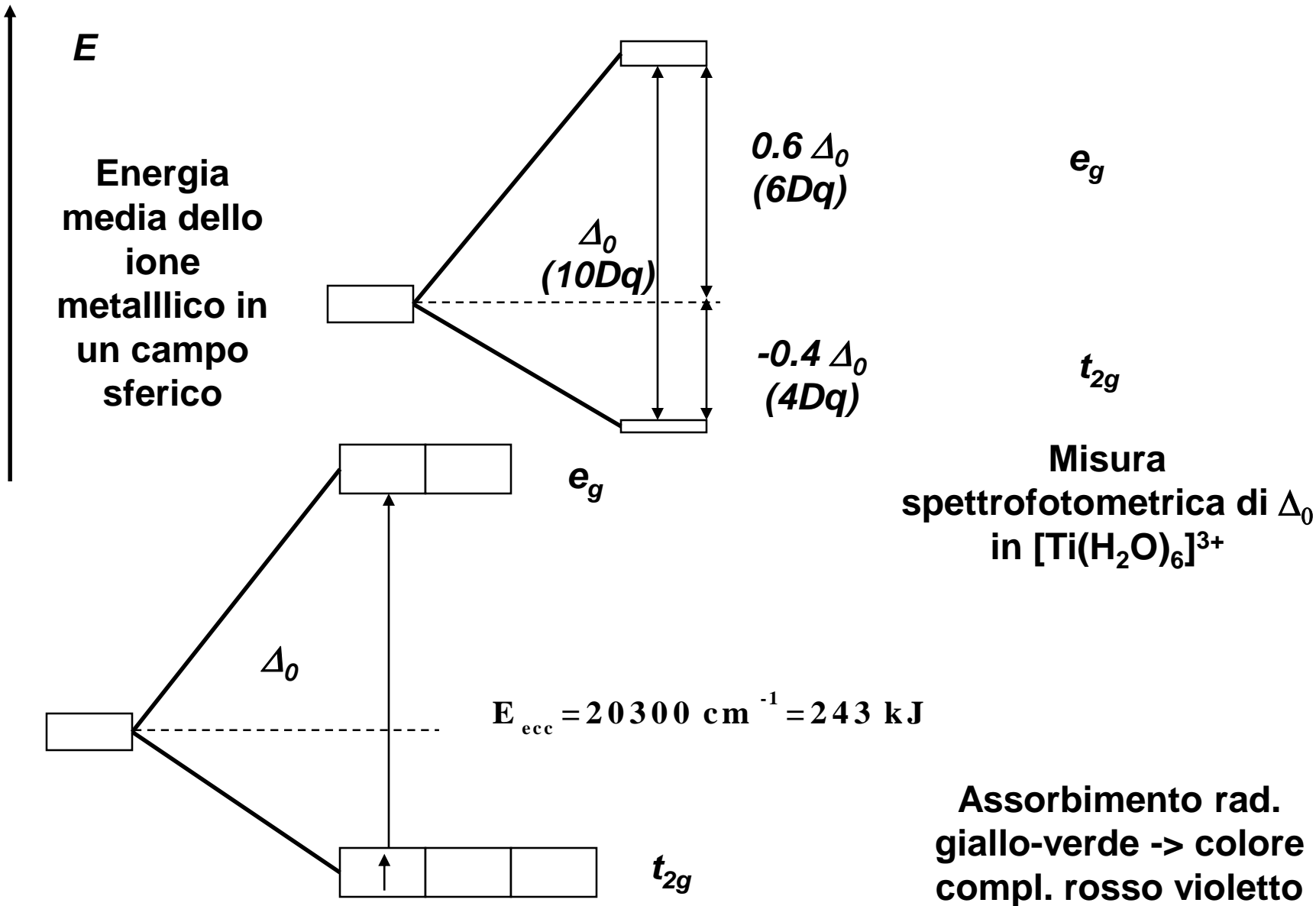


coordinazione
tetragonale
piramidale



coordinazione
tetragonale
piana

RISPETTO AD UN CAMPO SFERICO



Fattori che determinano il valore di Δ_0

1) Natura dei leganti

2) Carica di M

3) Numero e geometria dei leganti

4) Metallo della 1°, 2° o 3° serie

Natura dei leganti

Serie Spettrochimica

leganti a campo debole

$I^- < Br^- < S^{2-} < Cl^- < NO_3^- < F^-$

$< OH^- < EtOH^- < ossalato^-$

$< H_2O < EDTA < NH_3$ e piridina

$< etilendiammina < dipiridile$

$< o\text{-fenantrolina} < NO_2^- < CN^- < CO$

leganti a campo forte

$[CrCl_6]^{3-}$ 163 kJ

$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ 213 kJ

$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ 259 kJ

$[Cr(CN)_6]^{3-}$ 314 kJ

Alogeno donatori < O don. < N don. < C don.

Effetti
elettrostatici e
di legame
(LFT)

Donazione σ e π da
 $M \diamond L \text{ o } L \downarrow M$

Carica del metallo

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 $10D_q$ 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:

$$10D_q(\text{Tetr.}) = 4/9 10D_q(\text{Ott.})$$

Metallo della 1°, 2° o 3° serie

Contributo di legame

In una serie di transizione le differenze non sono molto grandi, mentre notevoli variazioni si hanno passando alle serie successive **3d** \diamond **4d** \diamond **5d**.

Nel passaggio da Cr a Mo oppure da Co a Rh il valore di $10D_q$ 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.**

Energia di stabilizzazione del campo cristallino : il campo debole (CFSE = crystal field stabilization energy)

Nel **Campo debole** la separazione $10D_q < P$ dell'energia di appaiamento, P , degli elettroni in un orbitale.

L'energia del livello t_{2g} , rispetto al baricentro, è $-4D_q$ ($-0.4 \Delta_o$).

- caso d^1 l'energia di stabilizzazione del campo cristallino (CFSE) è $-4D_q$.
- caso d^2 , il valore di CFSE è $-8D_q$
- d^3 CFSE = $-12D_q$

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 dato che nel caso del **Campo debole** la separazione $10D_q$ è piccola rispetto all'energia di appaiamento ($P > 10D_q$), il quarto elettrone entrerà in un orbitale e_g e sarà:

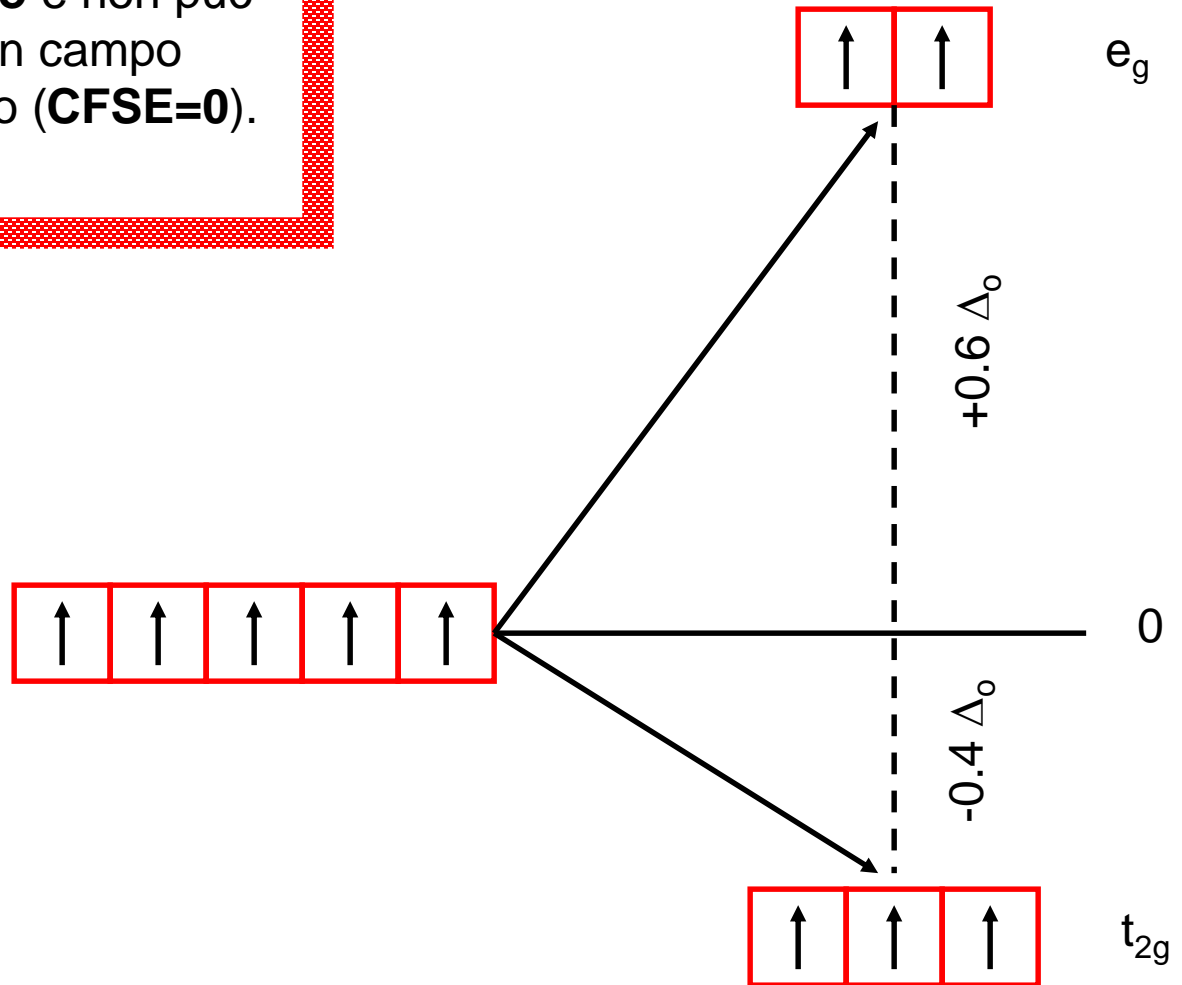
$$\text{CFSE} = (3 (-4D_q)) + (1 (+6D_q)) = -6D_q$$

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**.

Si può continuare in modo analogo per le configurazioni seguenti da d^6 a d^{10}

La presenza di due elettroni nel livello destabilizzato e_g bilancia esattamente la stabilizzazione dovuta ai tre elettroni nel livello t_{2g} . Un **semilivello pieno** (d^5) è **sfericamente simmetrico** e non può essere **stabilizzato** nè da un campo ottaedrico nè da altro campo (**CFSE=0**).



Energia di stabilizzazione CFSE: il campo forte

Se la separazione degli orbitali d è grande rispetto all'energia di appaiamento $10D_q > P$

è più conveniente per gli elettroni accoppiarsi nel t_{2g} piuttosto che entrare nel livello superiore e_g . Questo è 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 degenero 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.

$$\bullet d^4 (t_{2g}^4) \quad \text{CFSE} = -16D_q + P$$

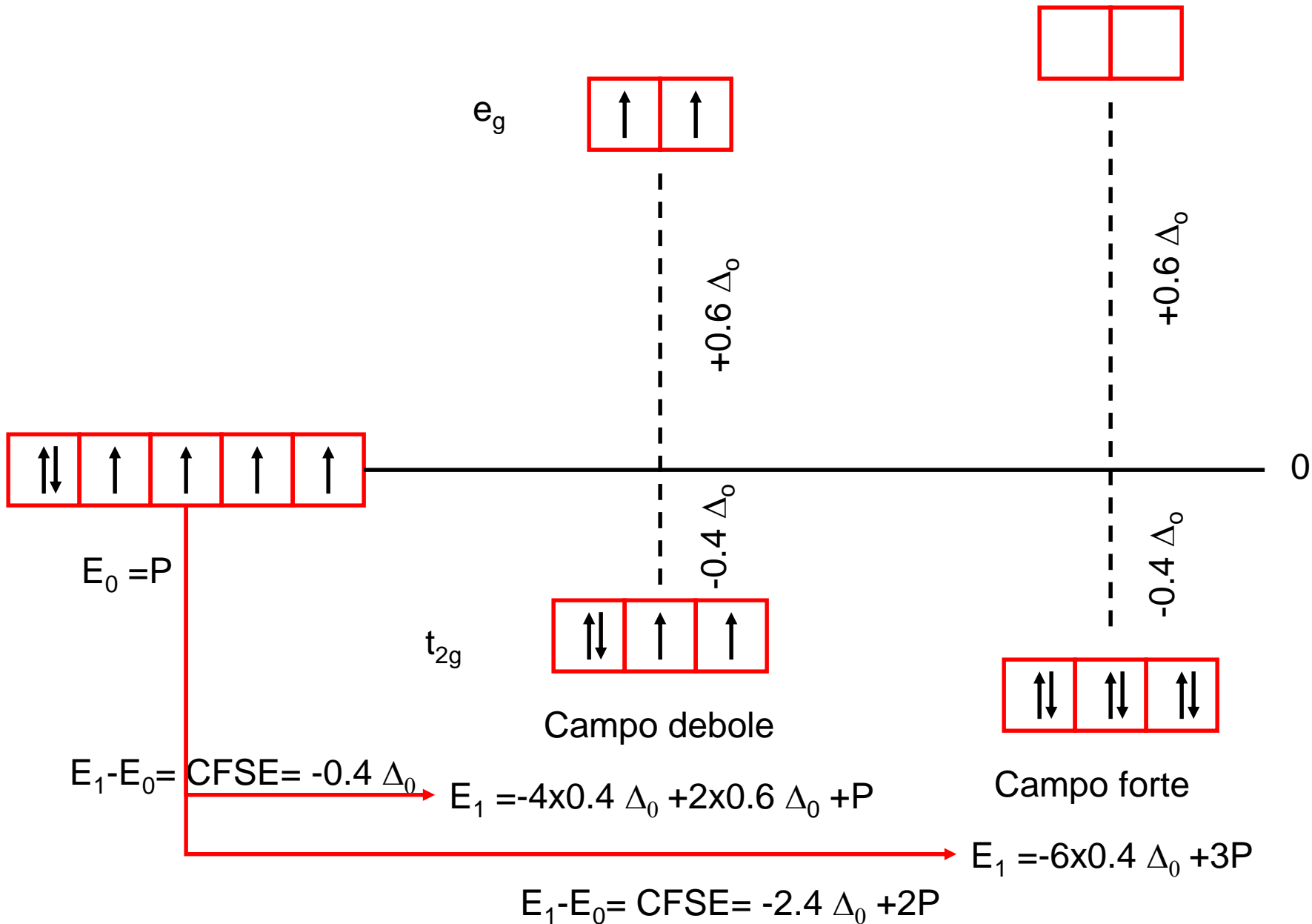
$$\bullet d^5 (t_{2g}^5) \quad \text{CFSE} = -20D_q + 2P$$

$$\bullet d^6 (t_{2g}^6) \quad \text{CFSE} = -24D_q + 3P$$

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

Il settimo elettrone entra nel livello destabilizzato e_g e diminuisce la CFSE:

$$\text{CFSE} = (6 \times (-4D_q)) + (1 \times (6D_q)) + P = -18D_q + 3P$$



Campo Debole

d^n	Config.	Unpaired electrons	CFSE
d^1	t_{2g}^1	1	$-4D_q$
d^2	t_{2g}^2	2	$-8D_q$
d^3	t_{2g}^3	3	$-12D_q$
d^4	$t_{2g}^3 e_g^1$	4	$-6D_q$
d^5	$t_{2g}^3 e_g^2$	5	$0D_q$
d^6	$t_{2g}^4 e_g^2$	4	$-4D_q$
d^7	$t_{2g}^5 e_g^2$	3	$-8D_q$
d^8	$t_{2g}^6 e_g^2$	2	$-12D_q$
d^9	$t_{2g}^6 e_g^3$	1	$-6D_q$
d^{10}	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	$0D_q$

Campo Forte

Config.	Unpaired electrons	CFSE
t_{2g}^1	1	$-4D_q$
t_{2g}^2	2	$-8D_q$
t_{2g}^3	3	$-12D_q$
t_{2g}^4	2	$-16D_q + P$
t_{2g}^5	1	$-20D_q + 2P$
t_{2g}^6	0	$-24D_q + 2P$
$t_{2g}^6 e_g^1$	1	$-18D_q + P$
$t_{2g}^6 e_g^2$	2	$-12D_q$
$t_{2g}^6 e_g^3$	1	$-6D_q$
$t_{2g}^6 e_g^4$	0	$0D_q$

Distorsione tetragonale dei complessi ottaedrici (distorsione Jahn-Teller)

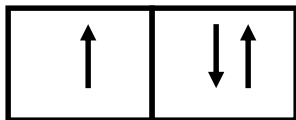
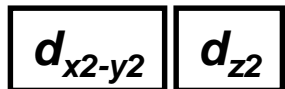
Disposizione
simmetrica e
asimmetrica degli
elettroni negli orbitali d

Disposizione
asimmetrica negli
orbitali t_{2g}

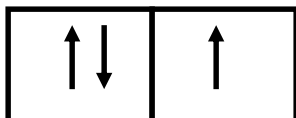
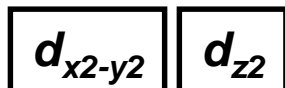
Distorsione non
apprezzabile

Disposizione
asimmetrica negli
orbitali e_g

Compressione
o
Allungamento
tetragonale



Allungamento



Compressione

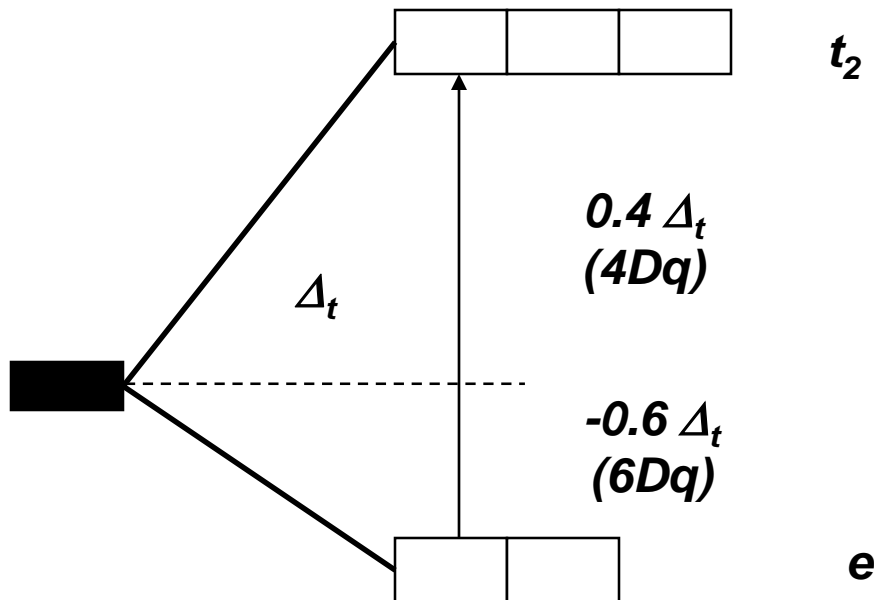
Teorema di Jahn-Teller:

Ogni sistema molecolare non lineare in uno stato elettronico degenere sarà instabile e subirà una distorsione per abbassare la simmetria e rimuovere la degenerazione

Campo cristallino per la simmetria tetraedrica

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

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



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

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

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 $10D_q$ è **minore** rispetto ai complessi ottaedrici, per la **minore interazione** dei leganti e per il loro **numero minore**. Le separazioni $10D_q$ **quadratica** e **tetraedrica** sono, rispettivamente, **8/9** e **4/9** $10D_q$ **ottaedrico**.

Effetti del campo cristallino per campi deboli tetraedrici

d^n	Config.	Elettroni disaccoppiati	CFSE
d^1	e^1	1	$-6D_q$
d^2	e^2	2	$-12D_q$
d^3	$e^2t_2^1$	3	$-8D_q$
d^4	$e^2t_2^2$	4	$-4D_q$
d^5	$e^2t_2^3$	5	$0D_q$
d^6	$e^3t_2^3$	4	$-6D_q$
d^7	$e^4t_2^3$	3	$-12D_q$
d^8	$e^4t_2^4$	2	$-8D_q$
d^9	$e^4t_2^5$	1	$-4D_q$
d^{10}	$e^4t_2^6$	0	$0D_q$

Livelli di energia degli orbitali *d* in Campi Cristallini di differente simmetria

C.N.	Struttura	z^2	x^2-y^2	xy	xz	yz
1	Linear ^b	5.14	-3.14	-3.14	0.57	0.57
2	Linear ^b	10.28	-6.28	-6.28	1.14	1.14
3	Trigonal ^c	-3.21	5.46	5.46	-3.86	-3.86
4	Tetrahedral	-2.67	-2.67	1.78	1.78	1.78
4	Square planar ^c	-4.28	12.28	2.28	-5.14	-5.14
5	Trigonal bipyramid ^d	7.07	-0.82	-0.82	-2.72	-2.72
5	Square pyramid ^d	0.86	9.14	-0.86	-4.57	-4.57
6	Octahedron	6.00	6.00	-4.00	-4.00	-4.00
6	Trigonal prism	0.96	-5.84	-5.84	5.36	5.36
7	Pentagonal bipyramid	4.93	2.82	2.82	-5.28	-5.28
8	Cube	-5.34	-5.34	3.56	3.56	3.56

^aAll energies are in Dq units; ^bLigands lie along z axis; ^cLigands lie in xy plane.

Teoria MO



```
graph TD; A[Teoria MO] --> B[Simmetria degli orbitali molecolari: Orbitali centrosimmetrici (gerade) e antisimmetrici (ungerade)]; A --> C[Orbitali del metallo e orbitali molecolari dei leganti]; B --> C; C --> D[Combinazione fra orbitali di uguale simmetria e di energia paragonabile]; D --> E[Complessi con e senza legami pi];
```

Simmetria degli orbitali molecolari:

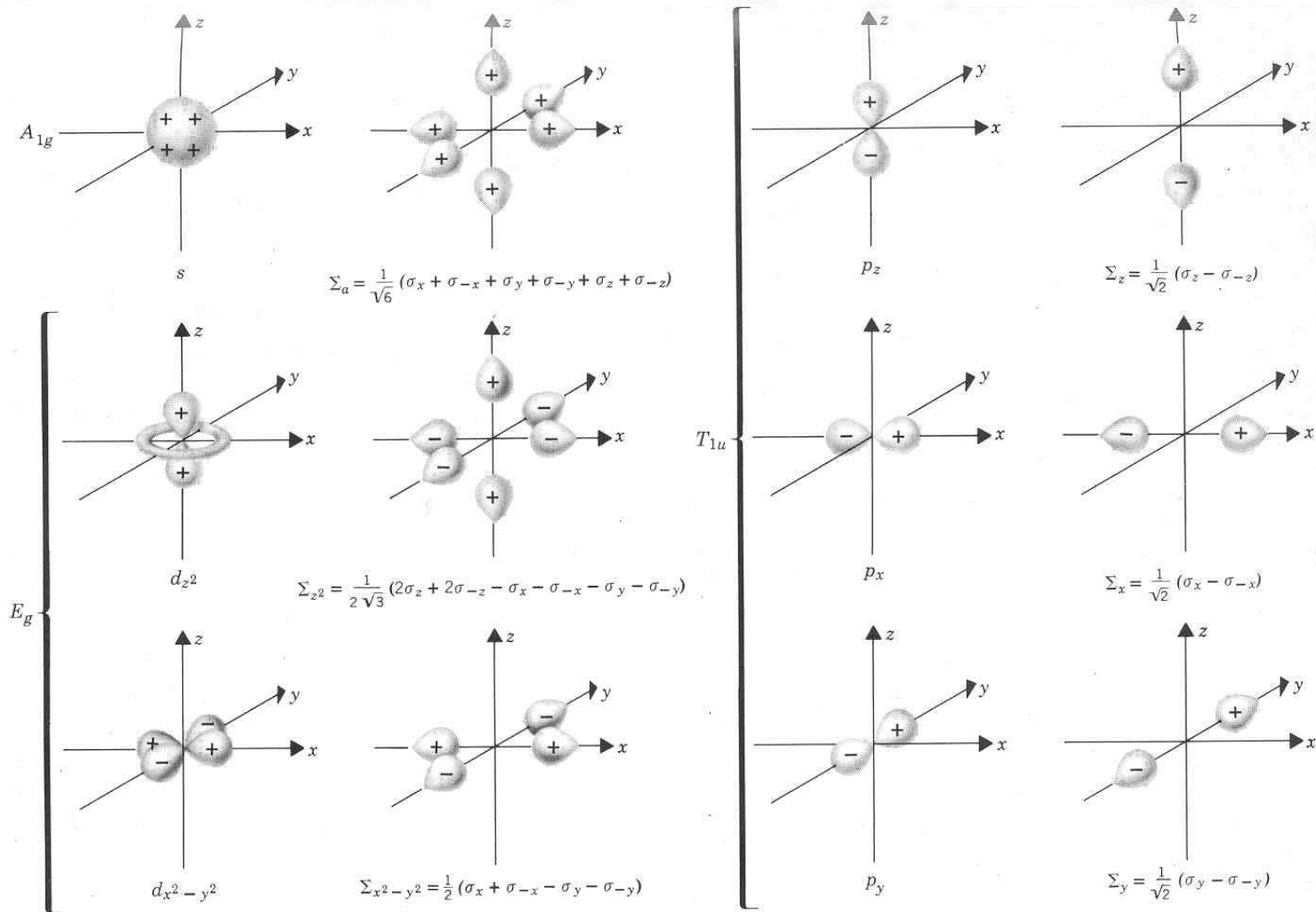
Orbitali centrosimmetrici (*gerade*) e antisimmetrici (*ungerade*)

Orbitali del metallo e orbitali molecolari dei leganti

Combinazione fra orbitali di uguale simmetria e di energia paragonabile

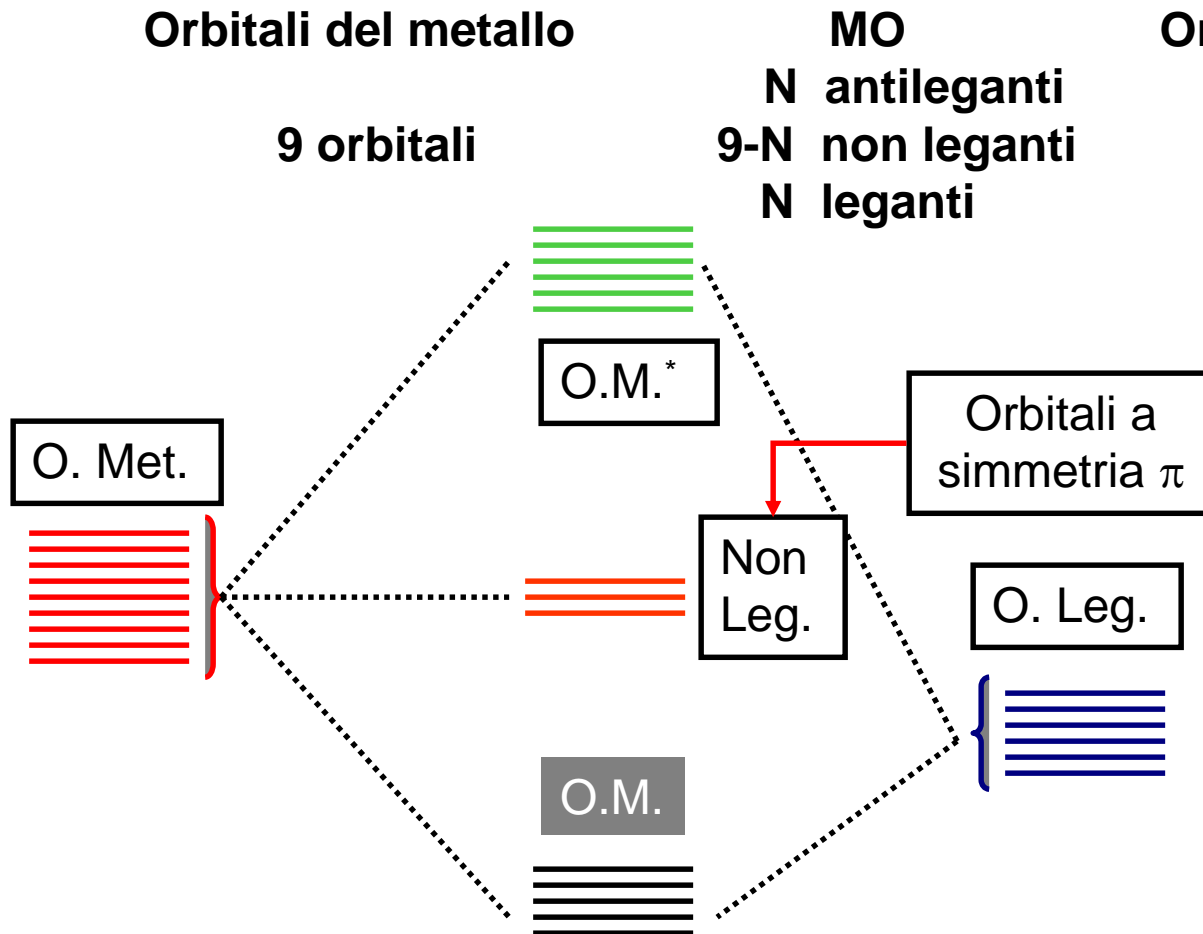
Complessi con e senza legami π

Orbitali a simmetria σ



I sei orbitali con simmetria σ del metallo e gli orbitali del gruppo legante (Σ) che, in un complesso ML_6 , si sovrappongono per formare orbitali molecolari di tipo σ . Ogni orbitale del gruppo legante (Σ , con al pedice l'indicazione dell'orbitale d interessato) è riportato vicino all'orbitale del metallo con il quale si sovrappone. Gli orbitali molecolari risultanti sono elencati nella Fig. 23.9. L'insieme E_g è doppiamente degenero e quello T_{1g} tre volte.

Complessi senza legami π : in linea di principio, dalla combinazione di N OM dei leganti con i 9 OA del metallo (5d, 3p ed 1s) si ottengono $(N+9)/2$ OM leganti e $(N+9)/2$ OM antileganti (per N dispari). In realta', alcuni di questi orbitali sono orbitali del metallo e sono orbitali non-leganti. In pratica dunque, nel caso dei composti di coordinazione si ottengono N orbitali leganti, N antileganti e $9-N$ non leganti:



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

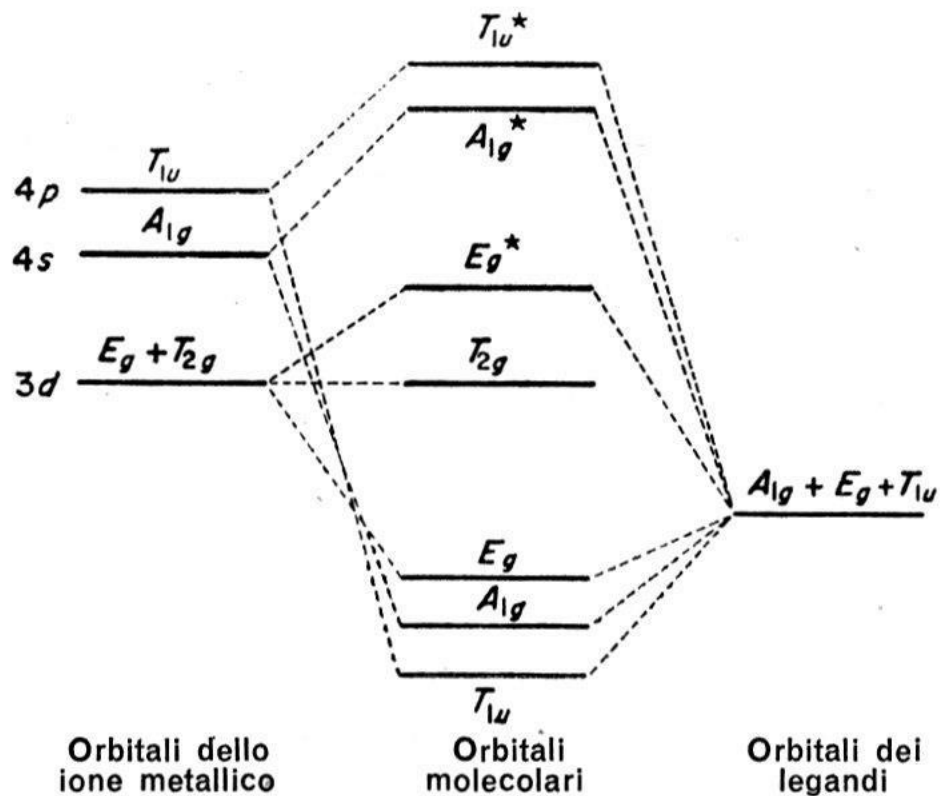


Diagramma qualitativo dei livelli energetici degli orbitali molecolari di un complesso ottaedrico formato da uno ione della prima serie di transizioni e da sei legandi che non posseggono orbitali π .

Il Legame σ

In un complesso **ottaedrico** ogni legante fornisce **un orbitale** orientato verso l'atomo metallico centrale, con **simmetria locale di tipo σ** intorno all'asse M-L.

Esempi di tali leganti possono essere NH_3 e lo ione F^- (si potrebbe pensare ad un orbitale **ibrido sp^3** , contenente un **doppietto** solitario, **orientato** verso il metallo).

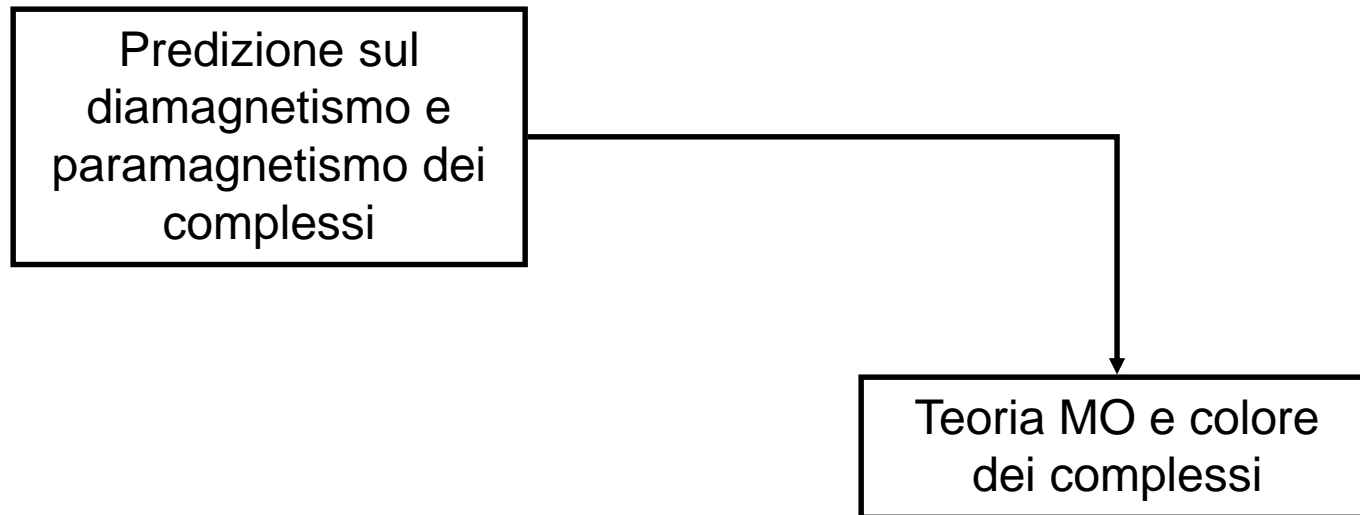
Nell'intorno ottaedrico (O_h) gli orbitali metallici si dividono in base alla simmetria, in quattro insiemi:

Orbitale metallo	Simmetria
s	a_{1g} (non deg.)
p_x, p_y, p_z	t_{1u} (triplamente deg.)
d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}	t_{2g} (triplamente deg.)
$d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$	e_g (doppiamente deg.)

Non esiste alcuna combinazione di orbitali σ dei leganti che abbia la simmetria degli orbitali metallici t_{2g} , per cui questi ultimi non parteciperanno al legame σ (non leganti).

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 ogni uno dei sei MO di legame del complesso hanno principalmente carattere di orbitale di legante.



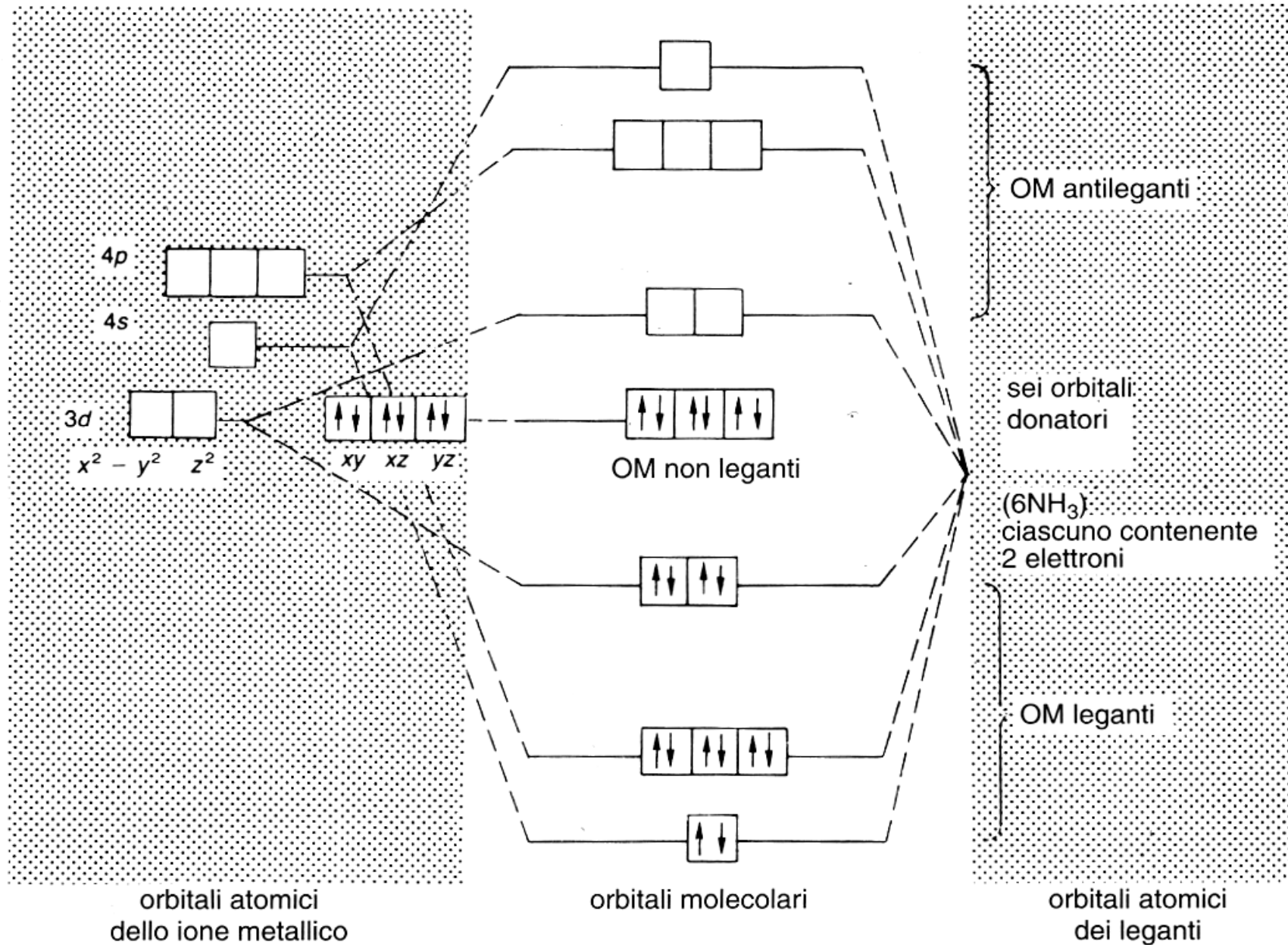
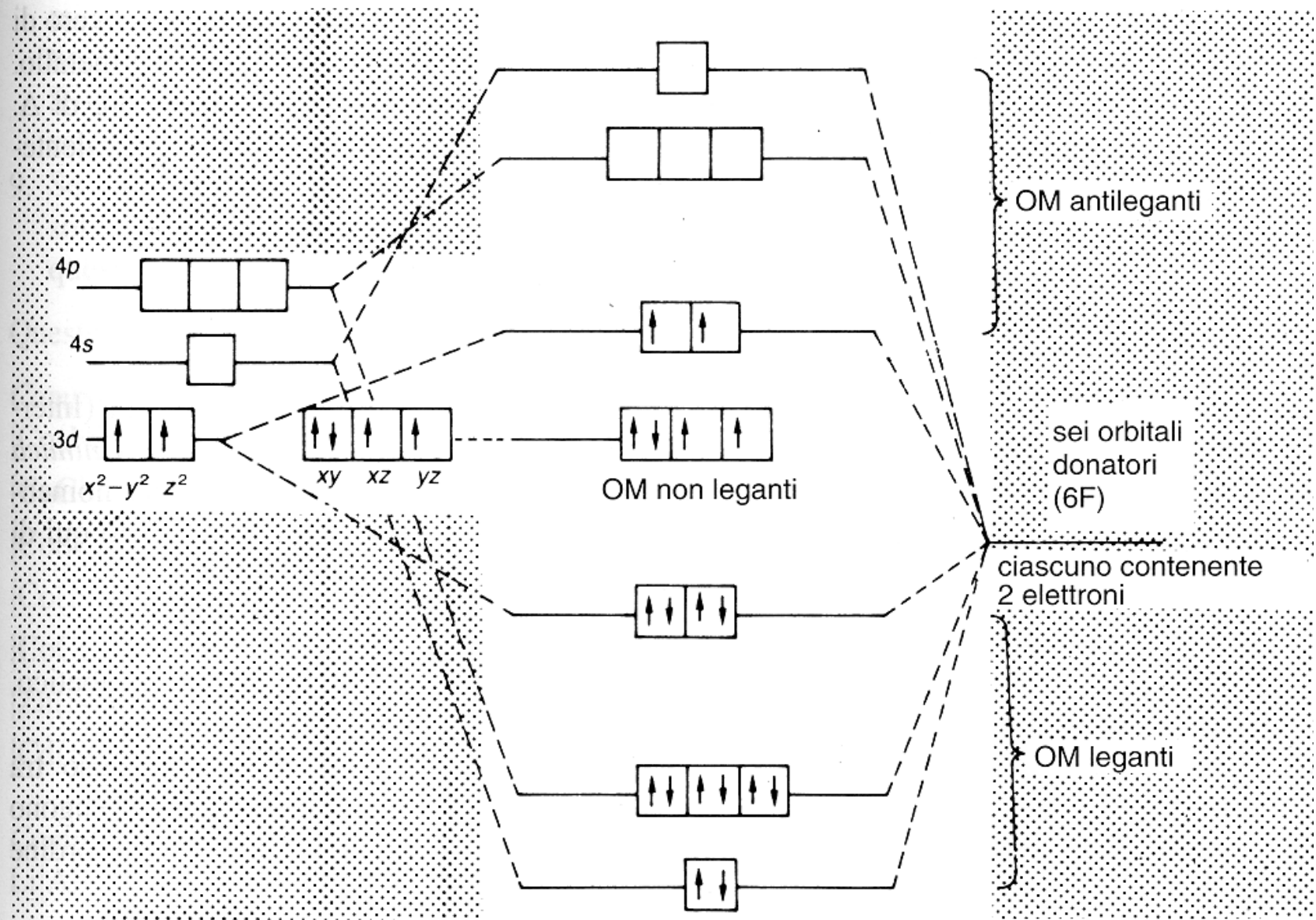


Diagramma di orbitali molecolari per $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.



orbitali atomici dello ione metallico

orbitali molecolari

orbitali atomici dei leganti

Diagramma di orbitali molecolari per $[\text{CoF}_6]^{3-}$.

Leganti π accettori

I leganti come CO, CN⁻ e NO⁺ hanno orbitali π di opportuna simmetria per sovrapporsi agli orbitali t_{2g} del metallo, formando legami π . Questo trasferimento di elettroni dal metallo al legante viene definito retrodonazione o *'back bonding'*.

Normalmente gli orbitali π dei leganti sono di energia più alta di quella degli orbitali t_{2g} del metallo. Non si vengono ad aggiungere ulteriori elettroni nello schema degli OM, poiché gli orbitali π del legante sono vuoti, ma l'interazione π aumenta il valore di Δ_0 . I leganti di tale tipo sono leganti di campo forte e stanno a destra nella serie spettrochimica.

Leganti π donatori

I leganti hanno orbitali π pieni che si sovrappongono con gli orbitali t_{2g} del metallo, dando un legame π ; in questo modo la densità elettronica si trasferisce dal legante al metallo ed anche il legame σ trasferisce carica al metallo. Questo tipo di complessi viene favorito quando il metallo centrale ha un alto stato di ossidazione ed è *'povero di elettroni'*. Gli orbitali π dei leganti hanno energia più bassa degli orbitali t_{2g} del metallo. Questa delocalizzazione degli elettroni π dal legante al metallo riduce il valore di Δ . Non è sempre chiaro se sia avvenuto un legame π donatore, che si forma prevalentemente con i leganti nella parte sinistra della serie spettrochimica.



Composti di Coordinazione

Definizioni:

Legante: una molecola o ione dotato di coppie elettroniche cedibili legato ad un atomo o ione.

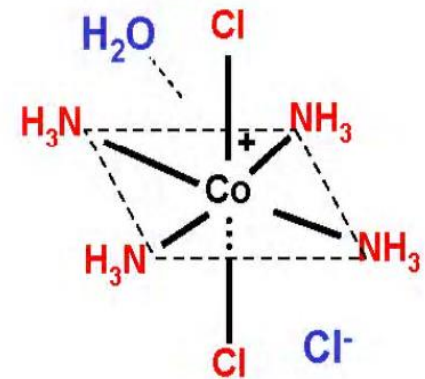
Composto di Coordinazione: aggregato molecolare (carico o neutro) tra un metallo(i) e vari leganti

Sfera di Coordinazione: la sfera attorno allo ione centrale costituita dai leganti direttamente legati.

Numero di Coordinazione: il numero di leganti nella sfera di coordinazione.

Complesso Entro sfera: complesso in cui i leganti che sono direttamente legati allo ione metallico.

Complesso Fuori sfera: complesso in cui oltre ai leganti che direttamente legati a un centro metallico cationico ne esistono altri vincolati solo da deboli forze elettrostatiche.



Equilibrio acido-base - Definizione di Lewis: accettore/donatore di coppie di e⁻

In base alla stabilità termodinamica per i complessi acido/base di Lewis è stata introdotta la classificazione **hard-soft**

Acidi:

sono **hard** gli ioni metallici che preferiscono leganti con **N** e **O** come atomi donatori;

sono **soft** gli ioni metallici che preferiscono leganti con **S** e **P** come atomi donatori

Basi:

sono **hard** i leganti con atomi donatori **N** e **O**

sono **soft** i leganti con atomi donatori **S** e **P**

I complessi più stabili sono quelli di acidi hard con basi hard e di acidi soft con basi soft

Dalla **polarizzabilità** dello ione metallico o della molecola legante deriva la capacità **hard/soft** di questi sistemi.

La **polarizzabilità** dipende da: i) **Dimensione**; ii) **Carica**; iii) **Configurazione elettronica**; e iv) **Numero di coordinazione**.

Acidi hard sono piccoli con **bassa polarizzabilità**

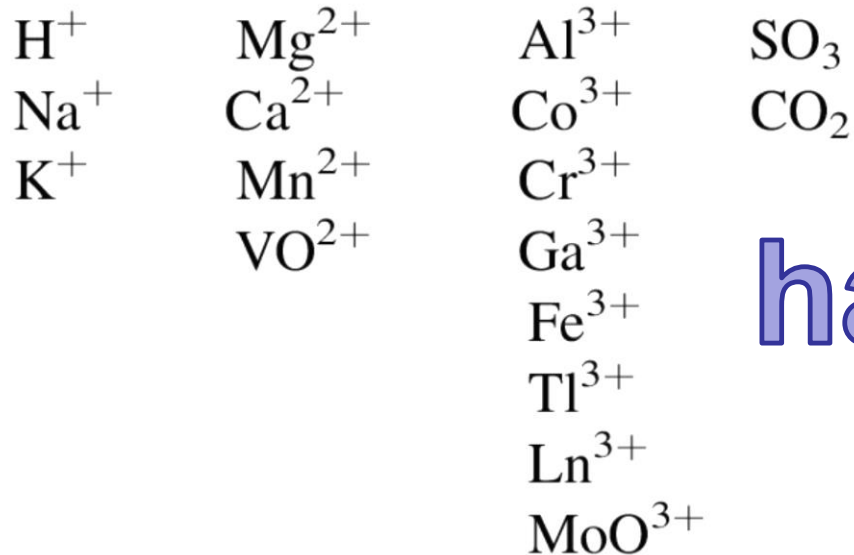
Acidi soft sono grandi con **alta polarizzabilità**

Per specie che presentano più numeri di ossidazione si ha generalmente che il numero di ossidazione inferiore **è più soft** del maggiore

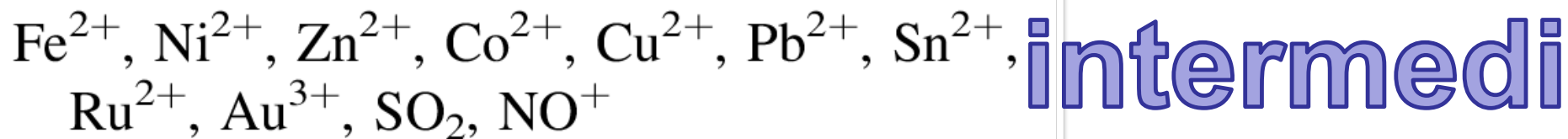
es. **Cu⁺** (3d¹⁰) ha raggio ionico più grande e minor carica rispetto a **Cu²⁺** (3d⁹) quindi **è più soft**

Il legame in **composti hard** ha un maggior carattere elettrostatico mentre nei **composti soft** è più covalente

Acidi

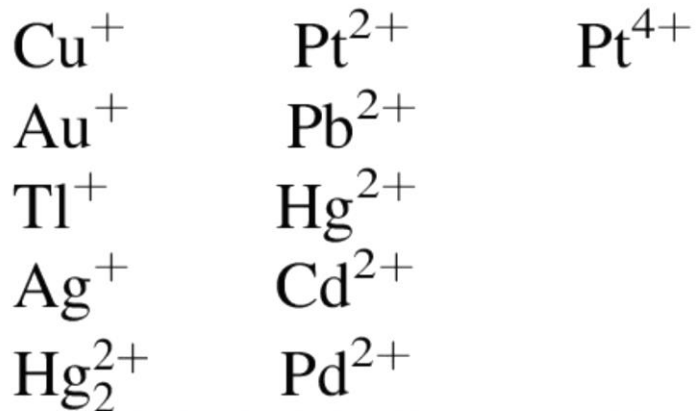


hard



intermedi

soft

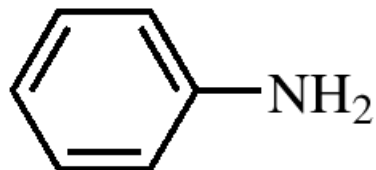
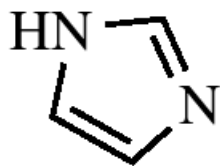


Basi

hard

Oxygen ligands in H_2O , CO_3^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} ,
 ROPO_3^{2-} , $(\text{RO})_2\text{PO}_3^-$, CH_3COO^- ,
 OH^- , RO^- , R_2O , and crown ethers
Nitrogen ligands in NH_3 , N_2H_4 , RNH_2 , Cl^-

Br^- , SO_3^{2-} , nitrogen ligands in NO_2^- ,
 N_3^- , N_2 ,



intermedi

soft

Sulfur ligands in RSH , RS^- , R_2S , R_3P ,
 RNC , CN^- , CO , R^- , H^- , I^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$,
 $(\text{RS})_2\text{PO}_2^-$, $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{S}^-$



Fattori Favorevoli a Bassi Numeri di Coordinazione

- Leganti Soft e metalli in bassi stati di ossidazione.
- Grossi leganti ingombranti.
- Controioni di bassa acidità (scarsa capacità coordinante)
 - CF_3SO_3^- (triflato), BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^-



Fattori Favorevoli ad Alti Numeri di Coordinazione

- Alti stati di ossidazione e leganti hard.
- Limitate richieste steriche del legante.
 - (fluoro e ossigeno)
- Grossi cationi non acidi
 - (alti numeri di coordinazione tendono a dare grossi complessi anionici le cui strutture in fase solida possono stabilizzarsi come sopra)



Dimensioni degli Ioni di Metalli di Transizione

La dimensione dei raggi degli elementi metallici di non-transizione diminuiscono procedendo nella serie

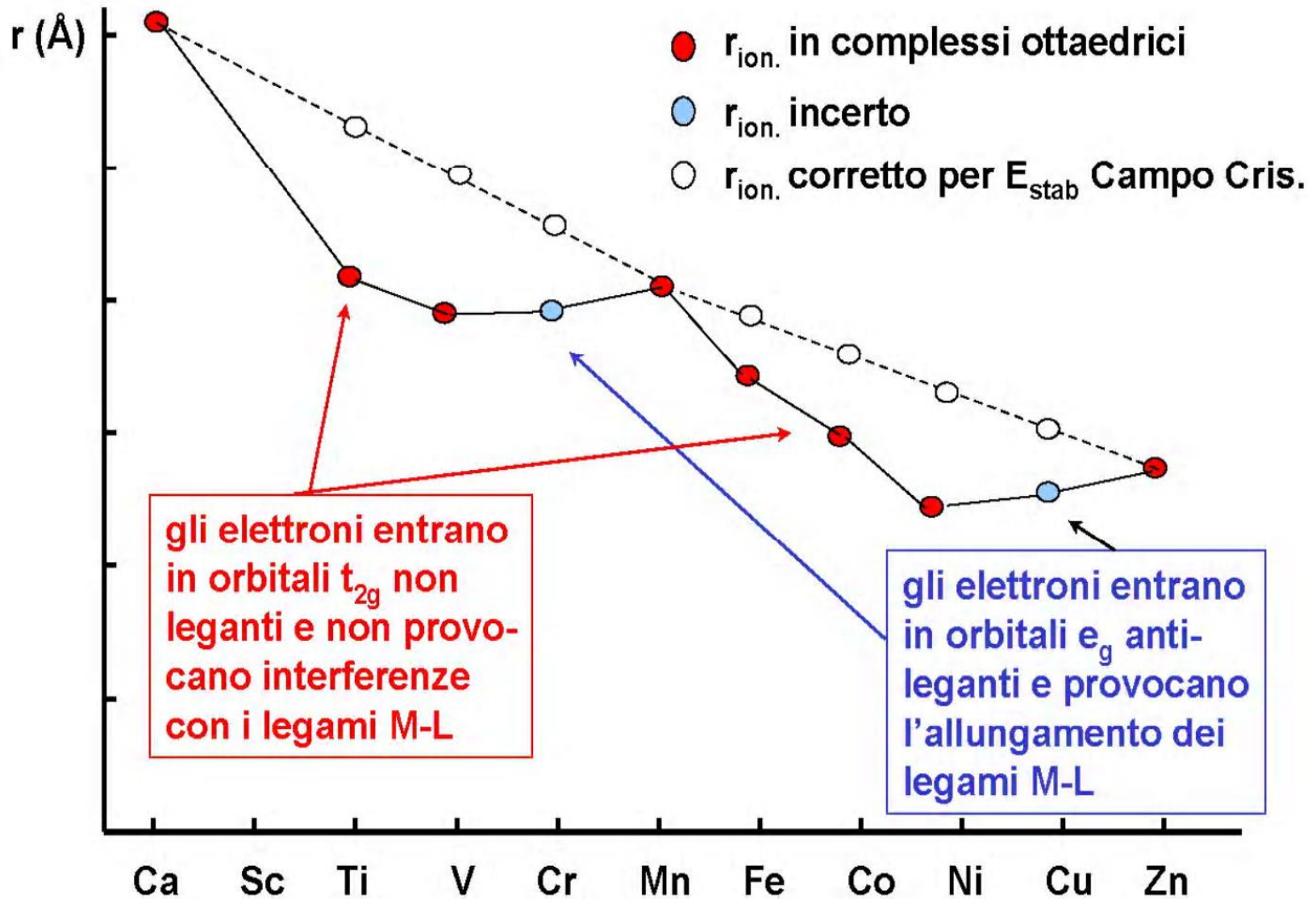
- **La Carica Nucleare Effettiva è il fattore dominante**

Al contrario, la dimensione degli ioni dei complessi dei metalli di transizione dipende in gran parte da

- Stato di spin
- Energia di Stabilizzazione del Campo dei Leganti (LFSE)
- Minor misura dalla Carica Nucleare Effettiva

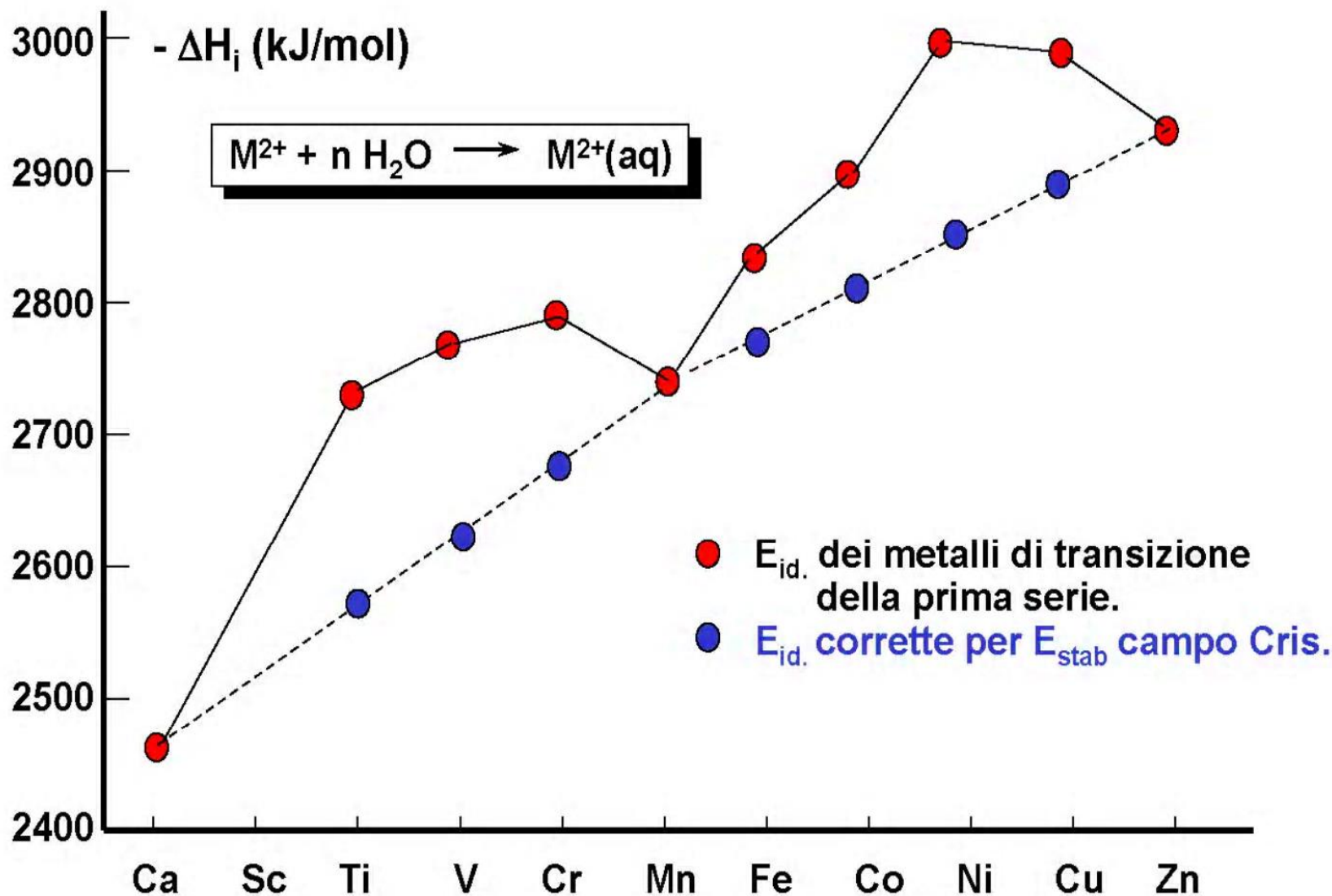


Raggi Ionici M^{2+} nella 1^a Serie di Transizione





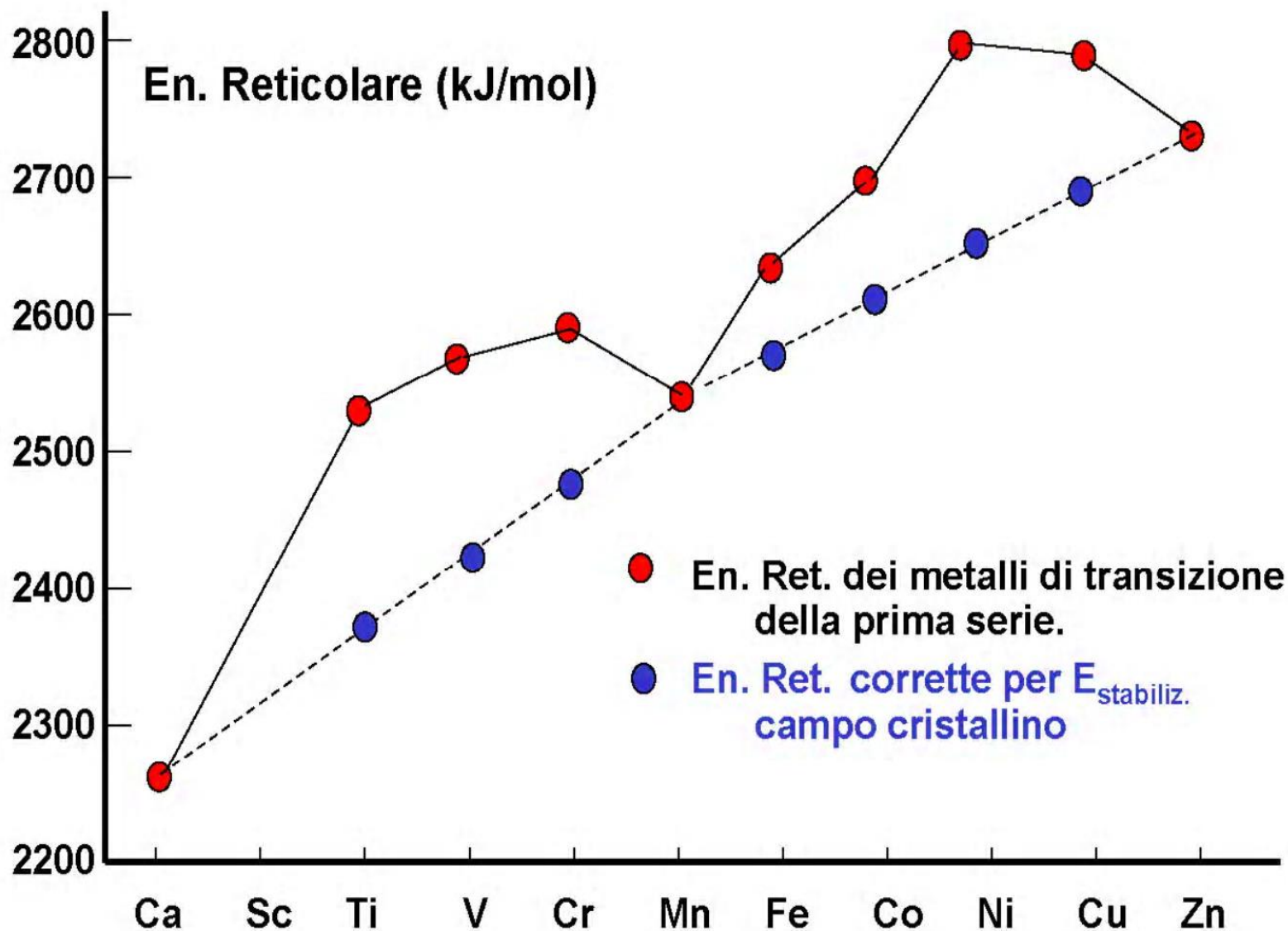
Energie di Idratazione di Ioni Bivalenti





Cloruri di Metalli di Transizione

Energie Reticolari





Configurazione d^0

Tipica di ioni semplici quali K^+ , Ca^{2+} , Sc^{3+} e per i metalli di transizione il cui stato di ossidazione è pari al numero del gruppo.

Possibile per Sc, Ti, V, Cr, Mn, ma non per Fe o superiori.

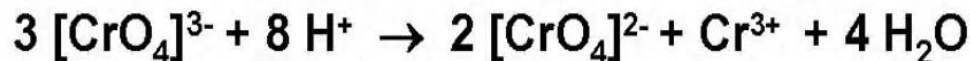
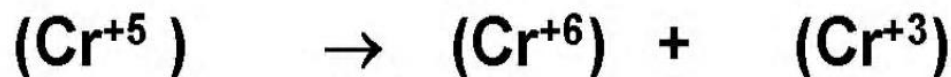
In generale, ioni di questo tipo si comportano da ioni semplici, cioè liberi (in soluzioni H_2O)



Configurazione d^1

Normalmente non è una configurazione stabile.

Questi sistemi tendono a disproporzionare a configurazioni più stabili :



Le sole specie d^1 importanti sono gli ioni Ti^{3+} e il vanadile, VO^{2+} .



configurazione non comune

Ti^{2+} forte riducente

Cr^{4+} , Mn^{5+} e Fe^{6+} forti ossidanti



Configurazione d^3

Normalmente configurazione non molto stabile

V^{2+} forte riducente

Mn^{4+} forte ossidante

ma

Cr^{3+} la forma più stabile per il cromo in soluzioni acquose

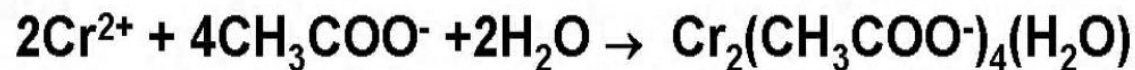
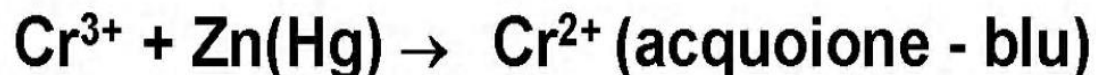
(coordinazione ottaedrica che beneficia del LFSE del sottolivello semi riempito)



Configurazione d^4

Poco o per niente stabile

eccezione alla regola:



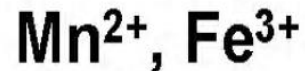
“contiene $\text{Cr} \equiv \text{Cr}$ ”

**Sono sostituzionalmente labili a differenza della configurazione d^3
spesso inerti.**



Configurazione d^5

Relativamente comune:
due esempi importanti:



Esistenza di stati di alto spin (ad alta magnetizzazione) e complessi a basso spin. Geometrie e reattività molto versatili in funzione dei leganti.

Spesso implicate in cicli catalitici sia sintetici che naturali.



Configurazione d^6

Complessi ottaedrici con configurazione d^6 sono **molto comuni in quanto la LFSE è massimizzata.**

Esempi tra i tanti:





Il Co^{2+} è l'esempio più importante

- possibile un largo numero di geometrie.
- In particolare è significativo l'equilibrio veloce tra complessi a geometria ottaedrica e tetraedrica (con Co si passa dal colore rosa al blu).



Configurazione ideale per complessi a basso-spin planari quadrati

per esempio i complessi di Pt^{2+} e Ni^{2+} quali:



Molto sensibile al tipo di legante e nelle strutture ottaedriche alla distorsione tetragonale, nei complessi planari quadrati si osserva discreta stabilità stereochimica



Configurazione d^9

Importante per Cu^{2+} , altrimenti poco importante.

Complessi con configurazione d^9 sono spesso soggetti a distorsioni Jahn-Teller (distorsioni ottaedriche).



Configurazione d^{10}

Cu^+ , Zn^{2+} , Ag^+ esempi comuni

- la configurazione d^{10} non fornisce LFSE, per cui altri fattori determinano la geometria.
- sensibile all'addizione ossidativa (vedi Ni, Pd e Pt con H_2) - importanti intermedi con questa configurazione si riscontrano in cicli catalitici.
- lo Zn^{2+} costituisce il centro catalitico di un numero impressionante di enzimi (**rilevanza biologica**)

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.



Conteggio degli Elettroni nei Complessi

Sono possibili due metodi:

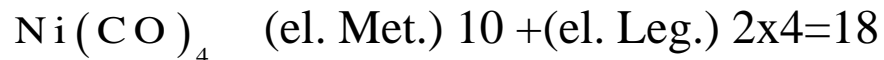
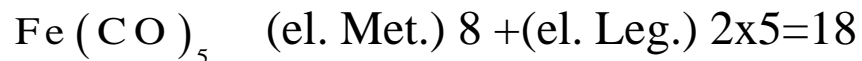
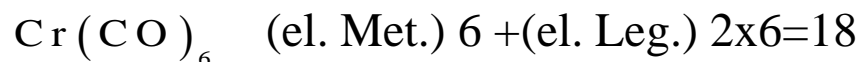
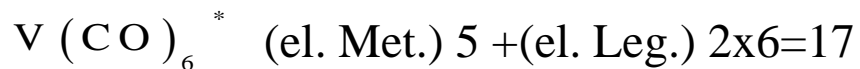
a) **Metodo dell'atomo neutro (modello covalente).**

Il complesso si costruisce come se gli atomi metallici avessero stati di ossidazione zero e i leganti non avessero carica. Si trattano così **leganti** quali l'alogeno, l'idrogeno e gli alchili come **datori neutri mono-elettronici**.

b) **Metodo degli stati di ossidazione (modello ionico o delle cariche).** I **leganti** sono visti come **datori anionici bi-elettronici** e il numero di elettroni fornito dal metallo dipende dallo stato formale di ossidazione.

Complessi mononucleari

*Non rispetta la regola dei 18 elettroni





Conteggio Elettroni in Complessi Carbonilici



Mn	7 elettroni di valenza	
Gruppi CO terminali 2×5	= 10 elettroni	Totale : 18 elettroni
Legame Mn- Mn	1 elettrone	



Fe	8 elettroni di valenza	
Gruppi CO terminali 2×3	= 6 elettroni	Totale : 18 elettroni
Gruppi CO pontati 1×3	= 3 elettroni	
Legame Fe-Fe	1 elettrone	



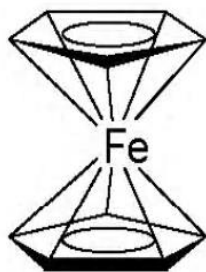
Co	9 elettroni di valenza	
Gruppi CO terminali $2 \times 4(3)$	= 8(6) elettroni	Totale : 18 elettroni
Gruppi CO pontati $0(1) \times 2$	= 0(2) elettroni	
Legame Co-Co	1 elettrone	



Ru	8 elettroni di valenza	
Gruppi CO terminali 2×4	= 8 elettroni	Totale : 18 elettroni
Due Legami Ru-Ru	1×2 elettroni	

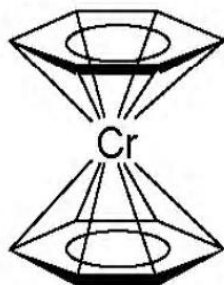


Conteggio Elettroni in Complessi η^x

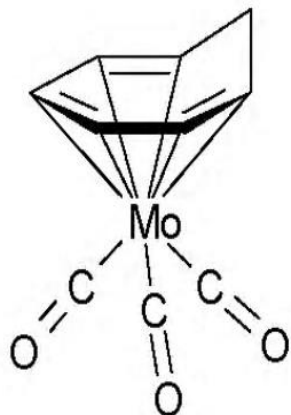


$$\begin{array}{rcl} \text{Fe:} & 6 & \\ 2 \text{ C}_5\text{H}_5^-: & 2 \times 6 = 12 & \text{Totale : 18 elettroni} \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl} \text{Fe:} & 8 & \\ 2 \text{ C}_5\text{H}_5: & 2 \times 5 = 10 & \text{Totale : 18 elettroni} \end{array}$$



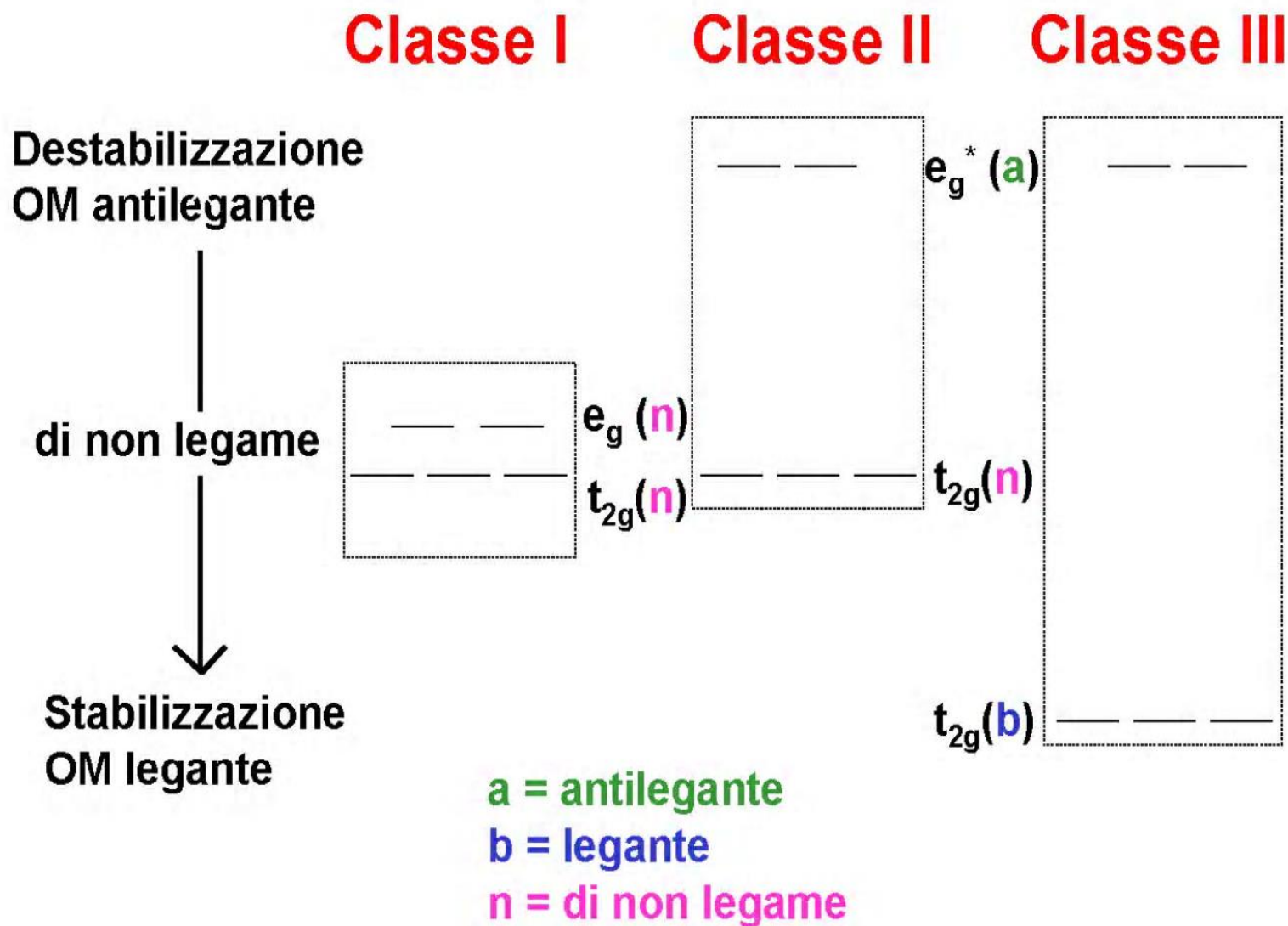
$$\begin{array}{rcl} \text{Cr:} & 6 & \\ 2 \text{ C}_6\text{H}_6: & 2 \times 6 = 12 & \text{Totale : 18 elettroni} \end{array}$$



$$\begin{array}{rcl} \text{Mo:} & 6 & \\ \text{C}_7\text{H}_8: & 1 \times 6 = 6 & \text{Totale : 18 elettroni} \\ 3 \text{ CO} & 3 \times 2 = 6 & \end{array}$$



Differenze tra le Diverse Classi





Classe 1

complessi a campo debole: la regola dei 18 elettroni non gioca nessun ruolo nel determinare la configurazione elettronica di questi composti.

**Il numero di elettroni di valenza
nel composto varia da 12 a 22**

(per un complesso ottaedrico):

12 dai leganti, fino a 10 dal metallo.



Donazione di Elettroni di Leganti Comuni

R (H, Me, Et, Pr, Bu, ecc.) -CN, OH, Cl, OR (sp ³), SR, η ¹ -allile, acile, arile, ammido, NO (ang.), η ¹ -C ₅ H ₅ , H e Alchile a ponte	1	2
PR ₃ , R ₃ N, ROR', NH ₃ , R ₂ S, CO, RC=N, RC=s, R ₂ C=CR ₂ , RC≡CR, R ₂ C=O N≡N, H-H, Carbonile a ponte	2	2
Carbene (M=CR₂)	2	4
Nitrosile lineare (M-N≡O:)	3	2
η ³ -allile, η ³ -enile, alogeno- , ammido posfido , Alcossido a ponte ,	3	4
Alchino a ponte	4	4
η ⁵ -C ₅ H ₅	5	6
η ⁶ -C ₆ H ₆	6	6
η ⁸ -C ₈ H ₈	8	10

Alcuni leganti possono fornire un numero variabile di elettroni. Così un alcossido, M-OR, può donare da due a sei elettroni in dipendenza dall'ibridizzazione dell'atomo di ossigeno.



Complessi Ottaedrici con Valori Bassi di Δ

Complesso	N° elettroni dal metallo	N° elettroni nel complesso
$[\text{TiF}_6]^{3-}$	0	12
$[\text{VCl}_6]^{2-}$	1	13
$[\text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$	2	14
$[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$	3	15
$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$	4	16
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$	5	17
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	6	18
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	7	19
$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$	8	20
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	9	21
$\text{Zn}(\text{en})_3]^{2+}$	10	22



Composti con relativamente alti valori di Δ , ma con leganti che non si impegnano in forti retrodonazioni.

nessuna restrizione al numero di elettroni nei livelli di non legame t_{2g} , ma gli elettroni sono impossibilitati ad occupare i livelli di antilegame e_g^*

Il conteggio degli elettroni di valenza spazia tra 12 e 18.



Complessi con Alti Valori di Δ ma Senza Forti Retrodonazioni

Complesso	N° elettroni dal metallo	N° elettroni nel complesso
$[\text{ZrF}_6]^{3-}$	0	12
$[\text{ZrF}_5]^{3-}$	0	14
$[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{4-}$	0	16
$[\text{WCl}_6]^-$	1	13
$[\text{TcF}_6]^{2-}$	3	15
$[\text{OsCl}_6]^{2-}$	4	16
$[\text{W}(\text{CN})_6]^{3-}$	1	17
$[\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$	2	18
$[\text{PtF}_6]$	4	16
$[\text{PtF}_6]^-$	5	17
$[\text{PtF}_6]^{2-}$	6	18
$[\text{PtCl}_6]^{2-}$	8	16



**composti con alti valori di Δ e leganti
che retro donano significativamente.**

**Questi composti seguono
rigorosamente la regola dei 18 elettroni.**

Utilità della Regola dei 18 Elettroni:

- Si può usare per predire la stabilità e la struttura di complessi organometallici.
- Può predire la presenza di legami metallo-metallo.
- Si può usare per predire se un legante è a ponte o è terminale.



Complessi con Retrodonazione che Soddisfano la Regola dei 18-elettroni

Complesso	N° elettroni dal metallo	N° elettroni nel complesso
$[\text{V}(\text{CO})_6]^-$	6	18
$[\text{Mo}(\text{COO})_3(\text{PF}_3)_3]$	6	18
$[\text{HMn}(\text{CO})_5]$	7	18
$[\text{Ni}(\text{CN})_3]^{3-}$	8	18
$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	8	18
$[\text{CH}_3\text{Co}(\text{CO})_4]$	9	18
$[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$	10	18
$[\text{Ni}(\text{CNR})_4]$	10	18



Esempio: $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$

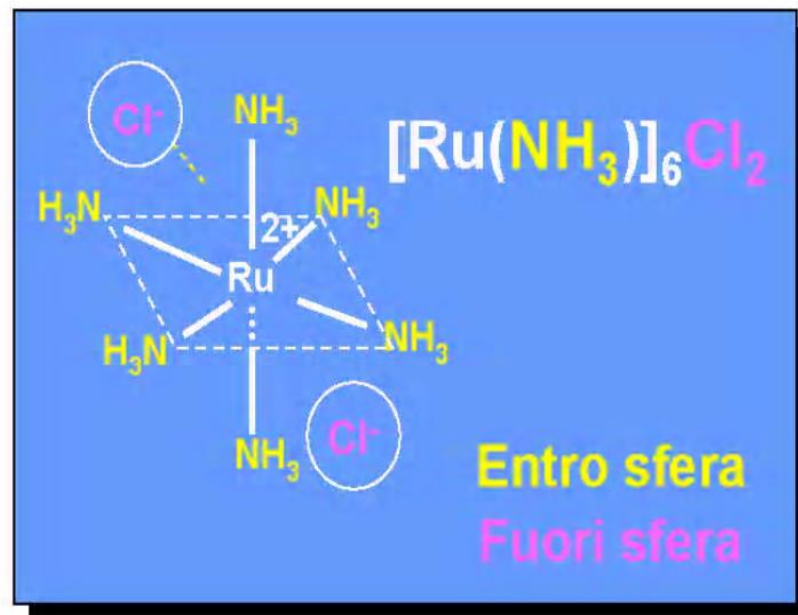
Ru^{2+}

gruppo - carica

= # *d* elettroni

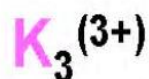
$8 - 2 = 6$ elettroni *d*

Ru	6
6 :NH ₃	12
<hr/>	
	18





Esempio: $K_3[Fe(CN)_6]$



fuori sfera



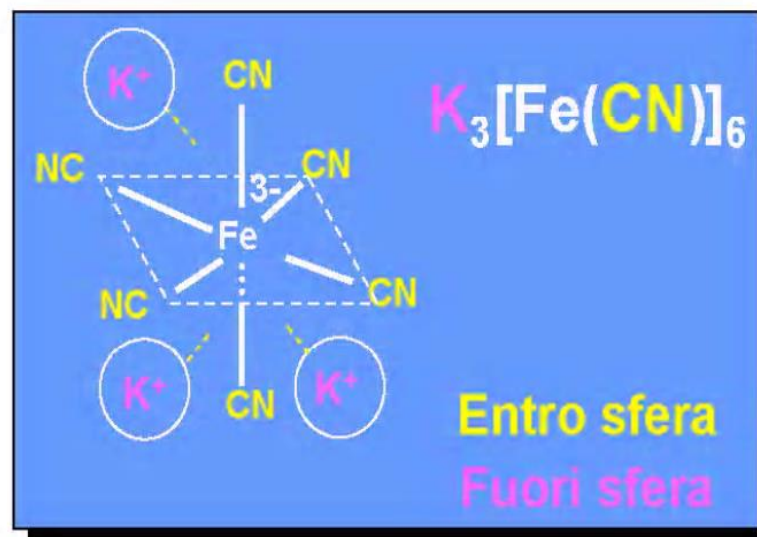
entro sfera

carica sull'atomo

$$Fe: 3- = 6(-1) + n \quad n = 3+$$

$$\# \text{ d elettroni: } 8 - 3 = 5$$

Fe	5
6 CN-	12
<hr/>	
17 elettroni <i>d</i>	



$[Fe(CN)_6]^{3-}$ è un buon ossidante monoelettronico