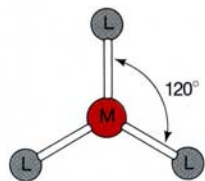


Gli ioni dei metalli di transizione nei sistemi biologici non si presentano come acquoioni $[M(H_2O)_n]^{x+}$ ma come

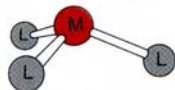
COMPOSTI DI COORDINAZIONE (complessi)

- derivano dall'interazione (coordinazione) tra uno ione (atomo centrale) ed altre specie neutre o ioniche in n.ro superiore alla "valenza" dell'atomo centrale
- è una interazione *acido-base di Lewis*
 - L'atomo centrale (acido \rightarrow accettore) deve avere orbitali vuoti
 - Le specie coordinate (basi \rightarrow donatori) devono avere almeno **una coppia di elettroni** da donare all'atomo centrale (LEGANTI)
- n.ro di leganti si chiama n.ro di coordinazione
- n.ro di coordinazione determina la geometria del complesso

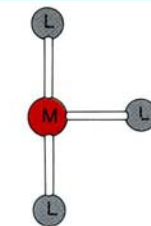
Coordination number 3



Trigonal planar

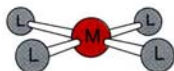


Pyramidal

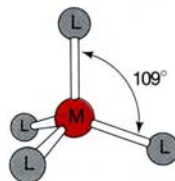


T-Shaped

Coordination number 4

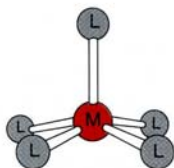


Square planar

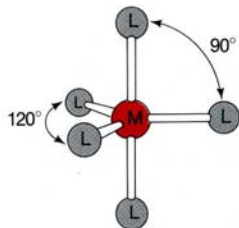


Tetrahedral

Coordination number 5

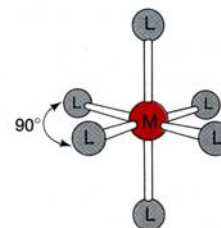


Square pyramidal



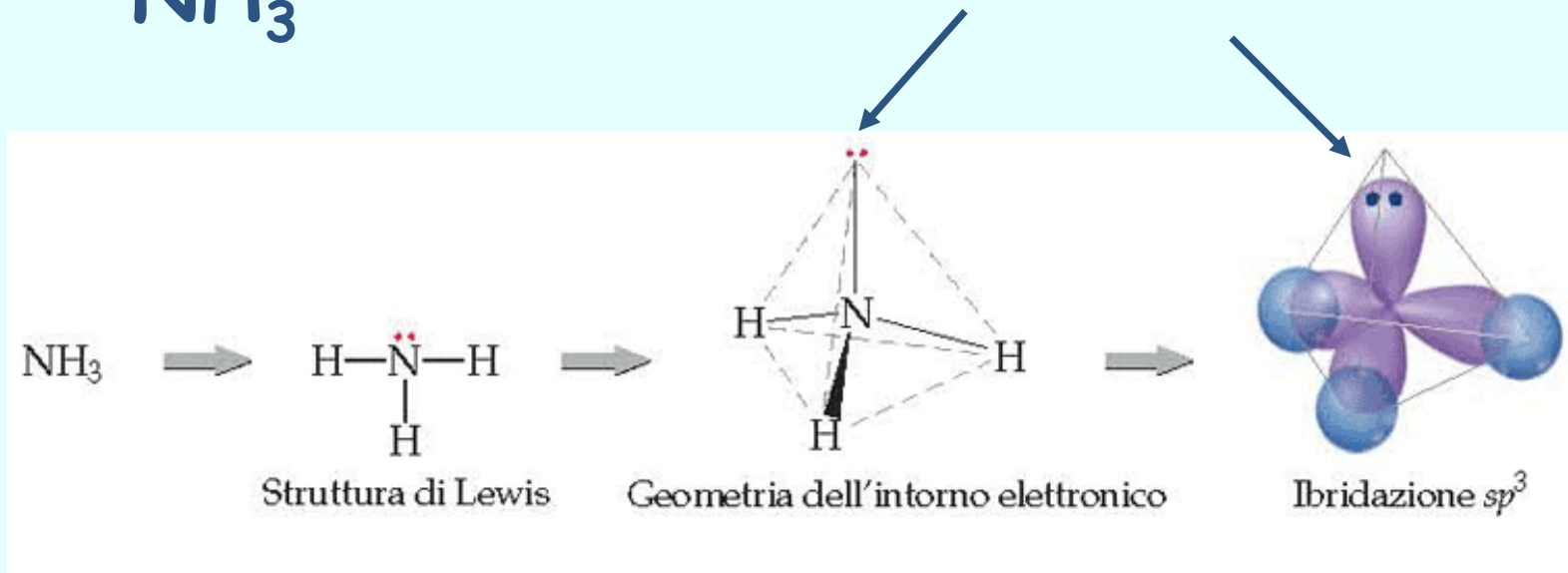
Trigonal bipyramidal

Coordination number 6



Octahedral

Figure 2.4
Common geometries for coordination numbers 3–6.

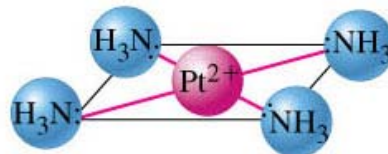


legante monodentato (1 coppia di e⁻)

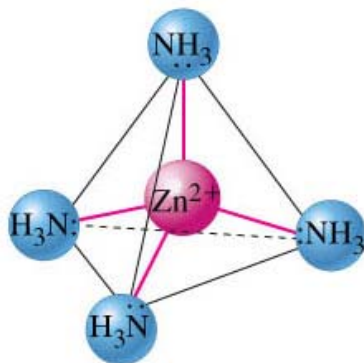
atomo donatore N (sp³)



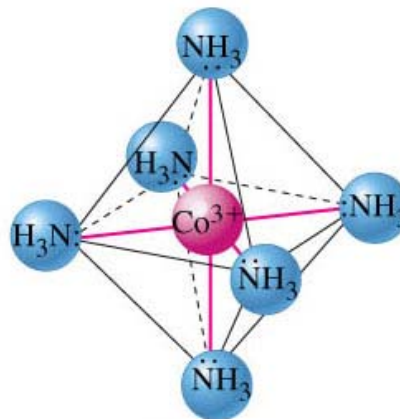
Lineare



Planare quadrato



Tetraedrico



Ottaedrico

▲ FIGURA 25-2 Struttura di alcuni ioni complessi

L'attacco delle molecole NH_3 avviene tramite le coppie solitarie di elettroni degli atomi N.

legame

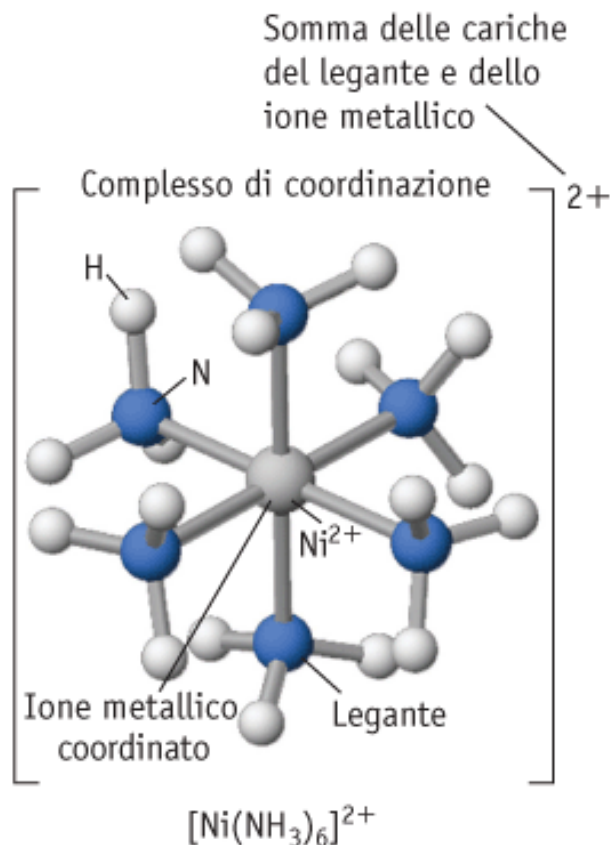
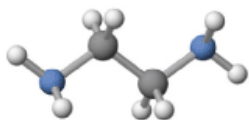


FIGURA 22.13 Un complesso di coordinazione. Nello ione $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ i leganti sono molecole di NH_3 . La carica netta sullo ione complesso è $2+$ poiché il metallo ha carica $2+$ e i leganti non hanno carica.

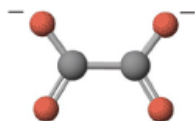
la carica del complesso è la *somma algebrica* delle cariche del metallo e dei leganti

Ligandi

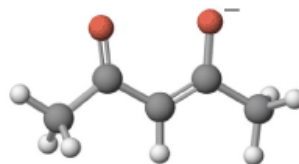
monodentati
bidentati
tri...
tetra...



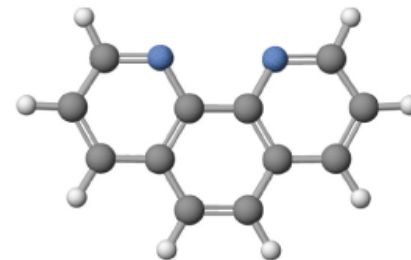
(a) $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, en



(b) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, ox

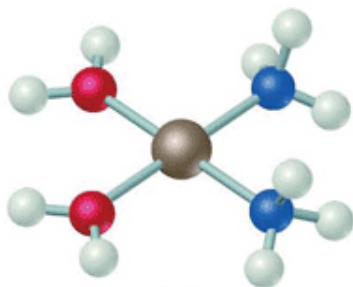


(c) $\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3^-$, acac⁻

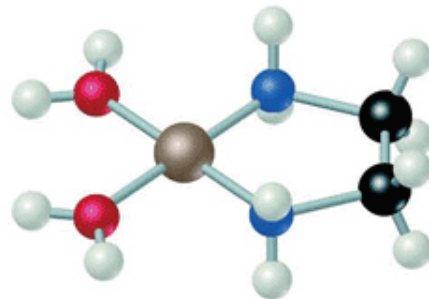


(d) $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$, phen

FIGURA 22.14 Leganti bidentati comuni. (a) Etilendiammina, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$; (b) ione ossalato, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$; (c) ione acetilacetato, $\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3^-$; (d) fenantrolina, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$. La coordinazione di questi leganti bidentati agli ioni dei metalli di transizione comporta la formazione di anelli a cinque o sei termini contenenti il metallo e privi di tensione nell'anello.



(a)

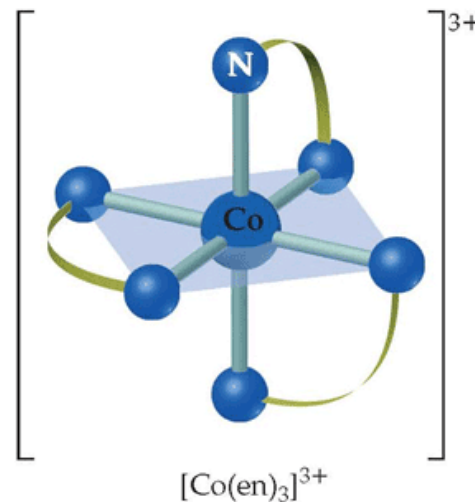


(b)

▲ **Figura 24.9** Modello a sfere e bastoncini di due complessi di rame collegati. I complessi planari quadrati (a) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ e (b) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})]^{2+}$ hanno gli stessi atomi donatori, ma (b) è un legante bidentato.

tre leganti
bidentati
sostituiscono sei
leganti monodentati

un legante
bidentato
sostituisce due
leganti monodentati

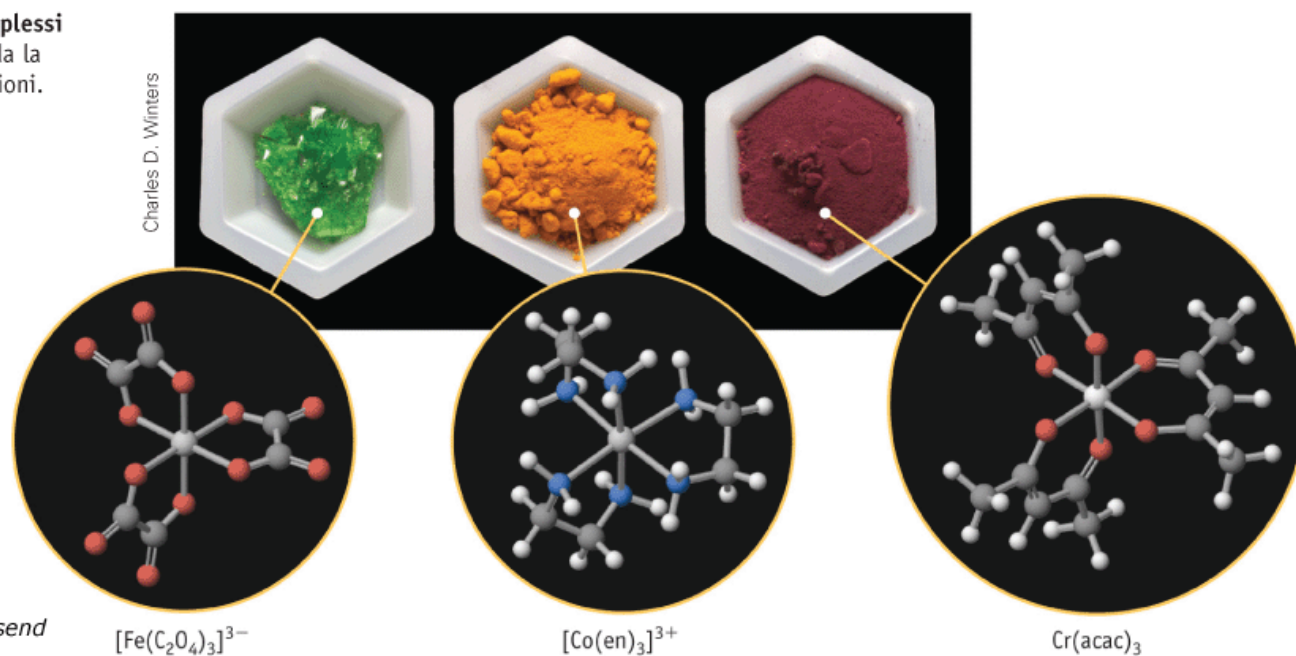


▲ **Figura 24.5** Lo ione $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$
Si noti come ogni legante etilendiammina sia in grado di occupare due posizioni nella sfera di coordinazione.

Se un legante polidentato dona tutti i doppietti elettronici allo stesso atomo

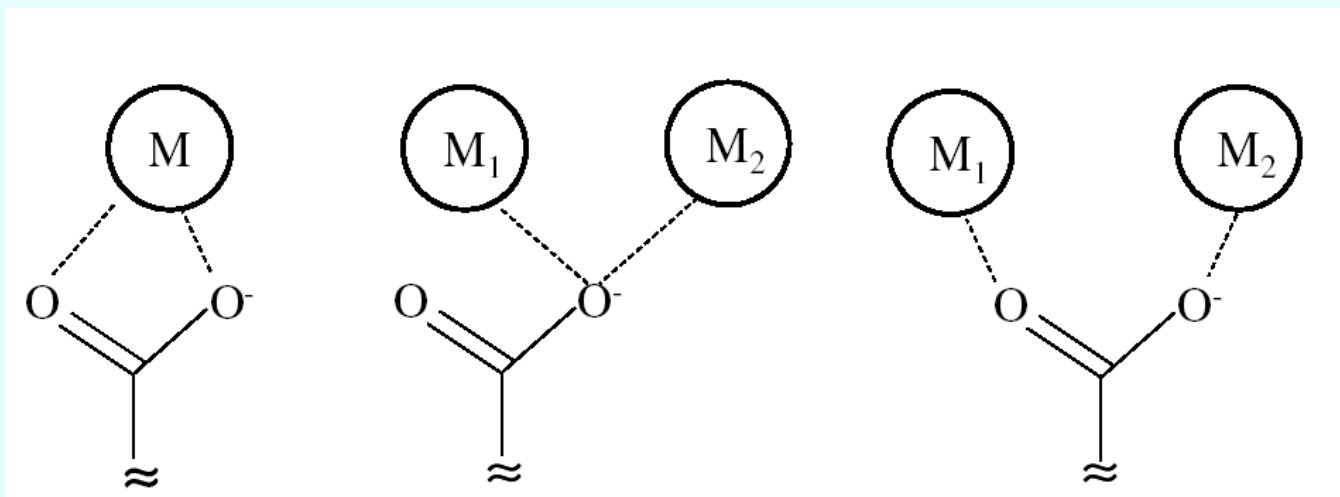
legante chelante

FIGURA 22.15 Ioni complessi con leganti bidentati. Si veda la Figura 22.14 per le abbreviazioni.



Se un legante polidentato dona i doppietti elettronici a metalli diversi

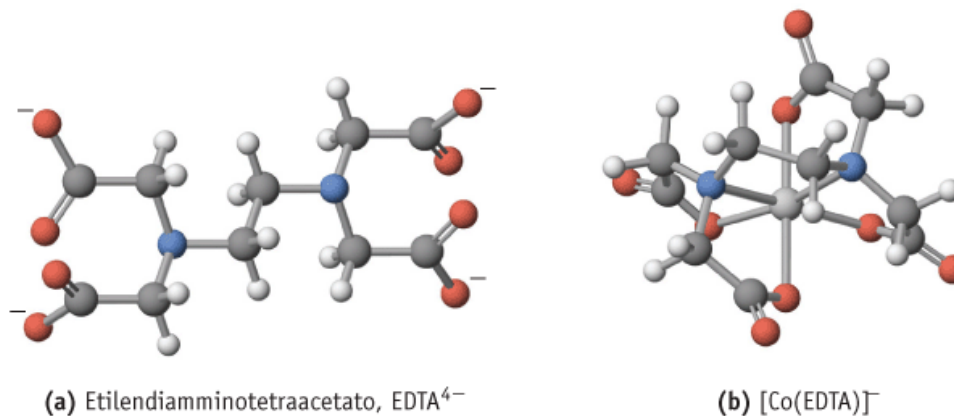
legante a ponte



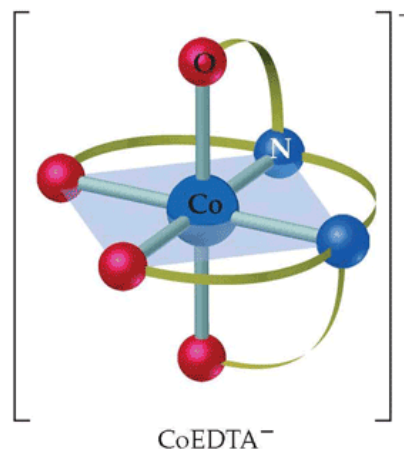
chelante

a ponte

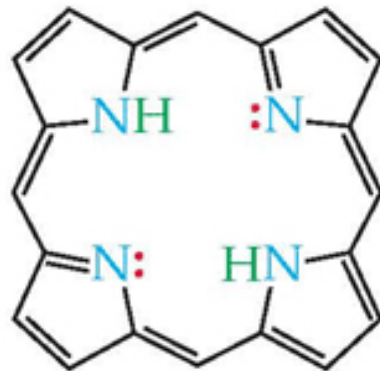
FIGURA 22.16 EDTA⁴⁻, un legante esadentato. (a) Etilendiamminotetraacetato, EDTA⁴⁻. (b) [Co(EDTA)]⁻. Si noti la formazione di anelli a cinque e sei termini quando il legante si lega al metallo.



EDTA
legante
chelante
esadentato

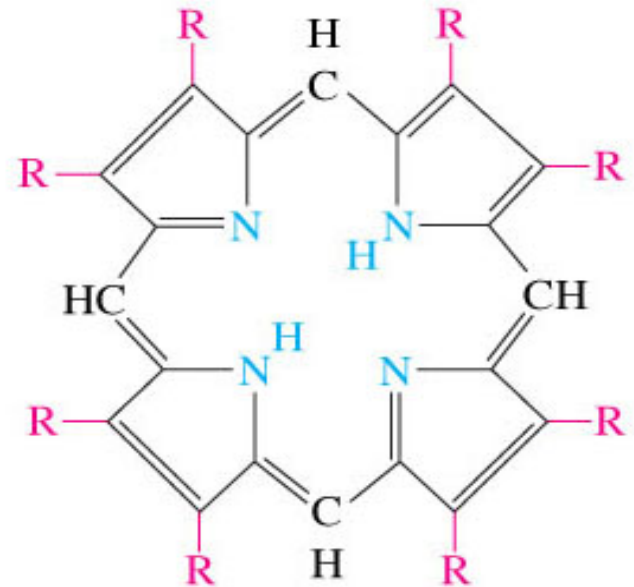


▲ **Figura 24.6** Lo ione [CoEDTA]⁻. Notate come lo ione etilendiamminotetraacetato, un legante polidentato, sia in grado di avvolgersi attorno allo ione metallico occupando sei posizioni nella sfera di coordinazione.



▲ **Figura 24.8** La molecola di porfina.

Questa molecola forma un legante tetradentato con la perdita dei due protoni legati agli atomi di azoto. La porfina è la componente principale delle porfirine, complessi che mostrano una varietà di ruoli importanti in natura.

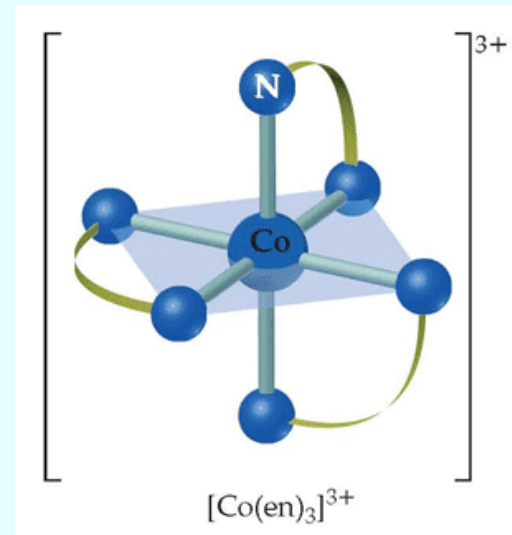
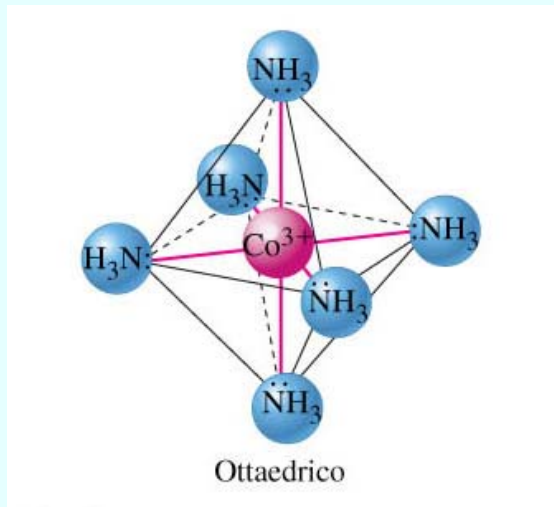


▲ **FIGURA 25-24**

Struttura della porfirina

A parità di atomi donatori

complessi con leganti chelanti o con leganti macrociclici sono *termodinamicamente molto più stabili e cineticamente più inerti* di complessi con leganti monodentati



Hard/Soft (teoria HSAB)

- **acidi hard** reagiscono più velocemente e danno composti più stabili con **basi hard**; **acidi soft** reagiscono più velocemente e danno composti più stabili con **basi soft**
- la classificazione dipende dalla **polarizzabilità degli orbitali** degli ioni metallici o della nuvola elettronica dei donatori
- dipende da rapporto carica raggio **Z/r**
- acidi hard sono di piccole dimensioni e poco polarizzabili
- acidi soft sono grandi e con nuvole elettroniche polarizzabili
- ✓ ioni metallici che preferiscono come leganti con **N** ed **O** come atomi donatori sono **acidi hard**
- ✓ ioni metallici che preferiscono come leganti con **S** ed **P** come atomi donatori sono **acidi soft**

Hard/Soft

- **Acid hard**
 - Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^{+}
- **Basi hard**
 - con atomi donatori O , N (sp^3)

The diagram illustrates the classification of ligands as acids or bases. It features two main boxes: a red box for acids and a blue box for bases. Arrows indicate the relationship between the general categories and specific examples.

acidi

H^{+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	SO_3
Na^{+}	Ca^{2+}	Co^{3+}	CO_2
K^{+}	Mn^{2+}	Cr^{3+}	
	VO^{2+}	Ga^{3+}	
		Fe^{3+}	
		Tl^{3+}	
		Ln^{3+}	

basi

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^-

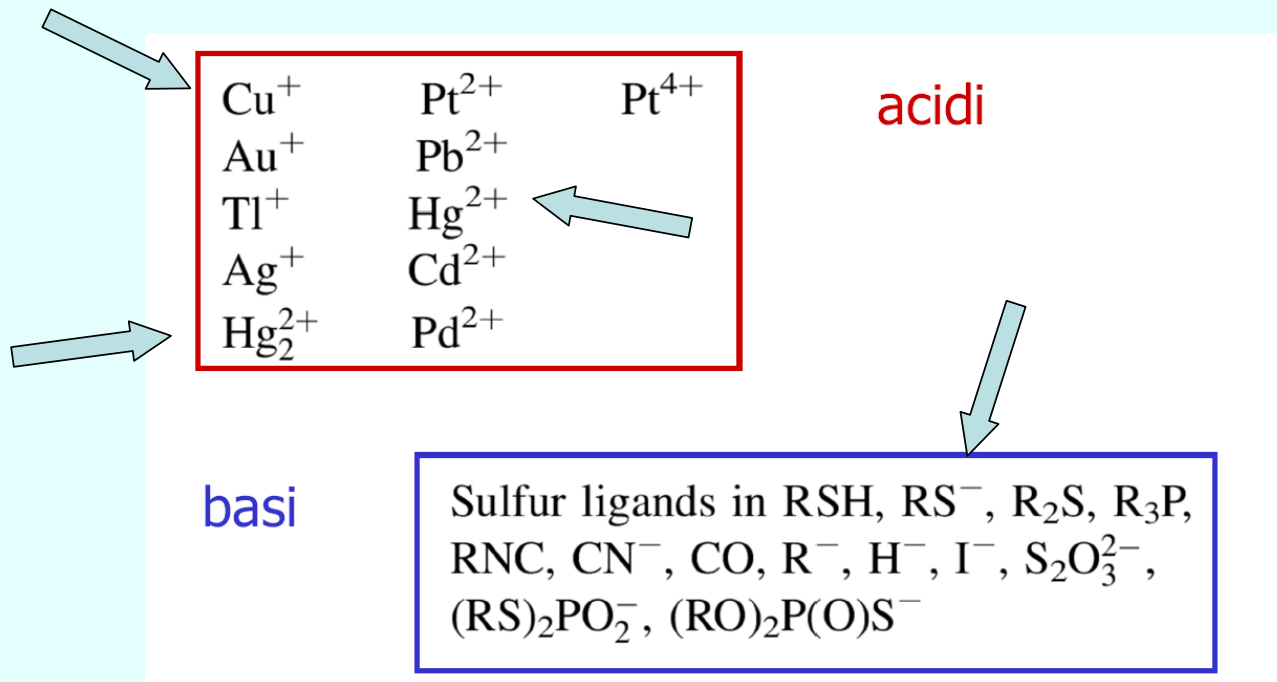
Hard/Soft

- **Acid soft**

- Cu^+ , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Hg_2^{+2}

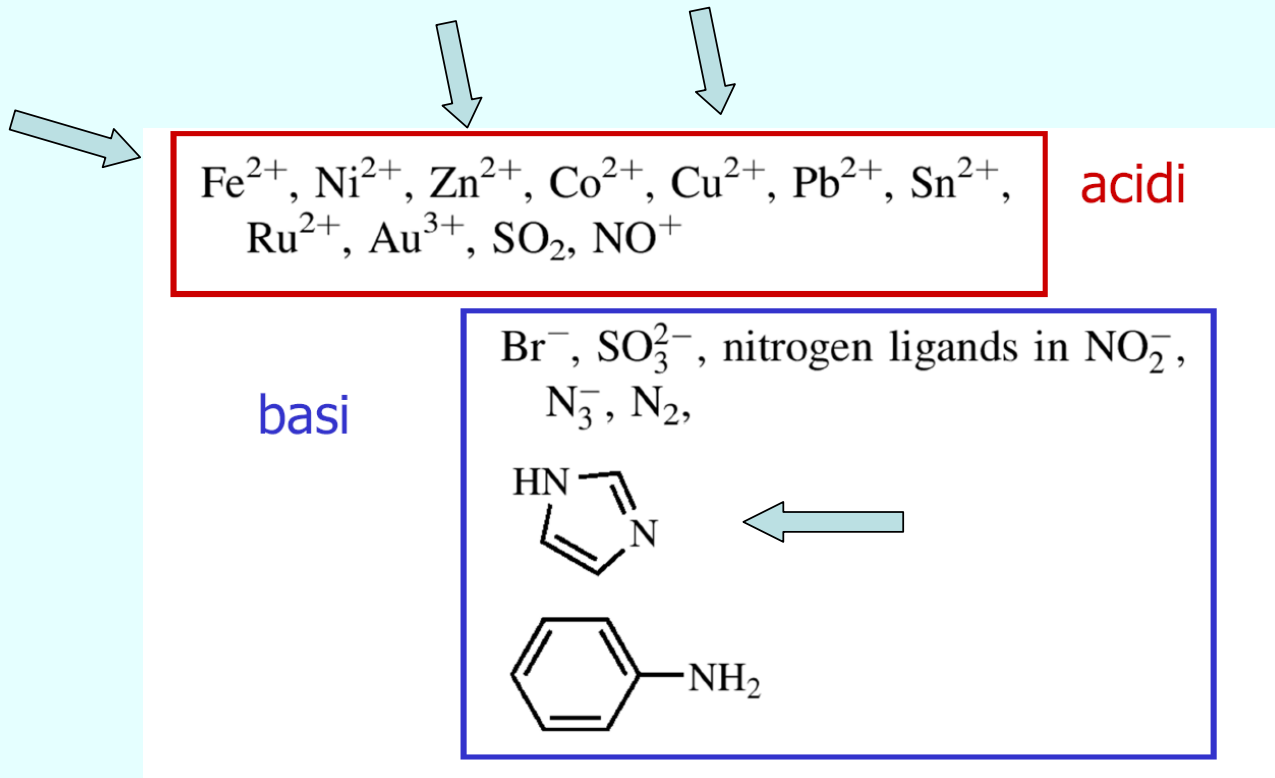
- **Basi soft**

- molecole con atomi donatori S , oppure CN^- , CO



Hard/Soft ...e borderline

- acidi che si adattano a legarsi ad entrambi i tipi di basi e viceversa basi che si adattano a legarsi ad entrambi i tipi di acidi



- Se un metallo ha più stati di ossidazione il più basso (ha più elettroni) è più *soft*
 - Cu^+ vs Cu^{+2} oppure Fe^{+2} vs Fe^{+3}
- nei composti hard/hard il legame ha maggior carattere elettrostatico
- nei composti soft/soft il legame ha maggior carattere covalente

COLORE e MAGNETISMO



Charles D. Winters

FIGURA 22.26 Soluzioni acquose di alcuni ioni metallici di transizione. I composti degli elementi di transizione sono spesso colorati mentre quelli degli elementi dei gruppi principali sono di solito incolori. In figura, da sinistra a destra, sono mostrate le soluzioni di nitrati di Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} .



(a)



(b)

▲ Figura 24.2 Reazione di $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ e $\text{SCN}^{-}(\text{aq})$. (a) Una soluzione acquosa di NH_4SCN è nella pipetta, e una soluzione acquosa di Fe^{3+} è nella beuta. (b) Lo ione intensamente colorato $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NCS}]^{2+}$ si forma quando NH_4SCN è aggiunto a $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$.



◀ **Figura 24.22 Effetti dei leganti sul colore.** Una soluzione acquosa di CuSO_4 è azzurra a causa del complesso $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ (sinistra). Quando $\text{NH}_3(\text{aq})$ è aggiunta (centro e destra), si forma lo ione blu intenso $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.



Brown, Lemay
Fondamenti di Chimica
EdiSES

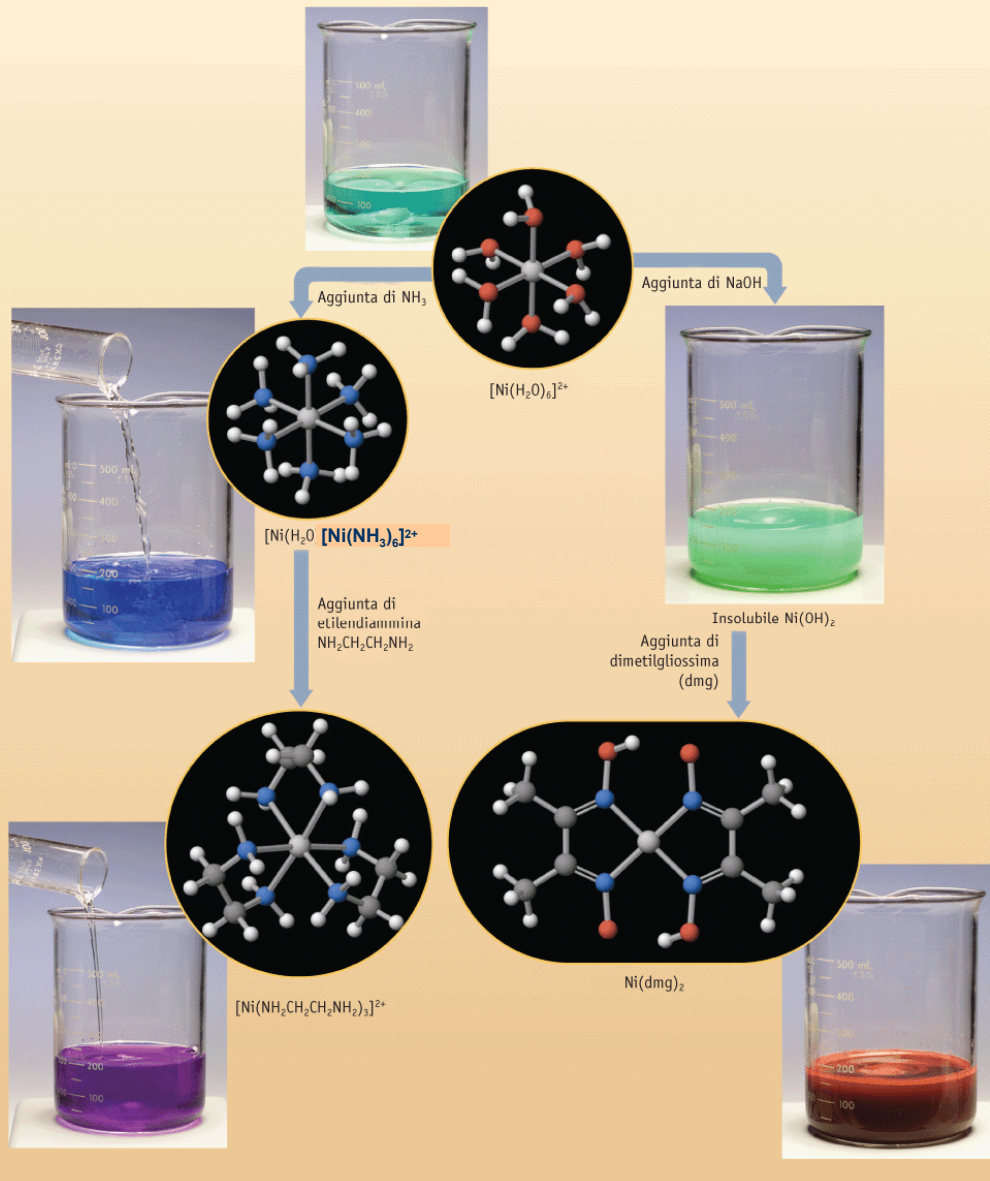


Foto: Charles D. Winters

FIGURA 22.12 Composti di coordinazione dello ione Ni^{2+} . I metalli di transizione e i loro ioni formano una serie considerevole di composti, spesso dai magnifici colori e dalle interessanti strutture. Uno

Charles D. Winters

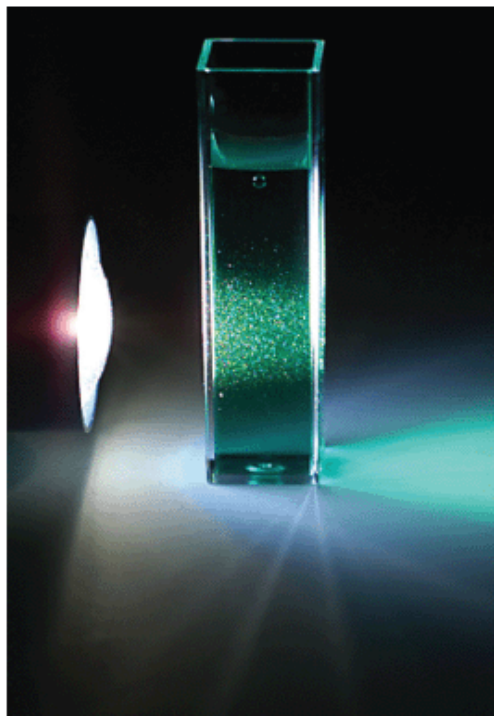
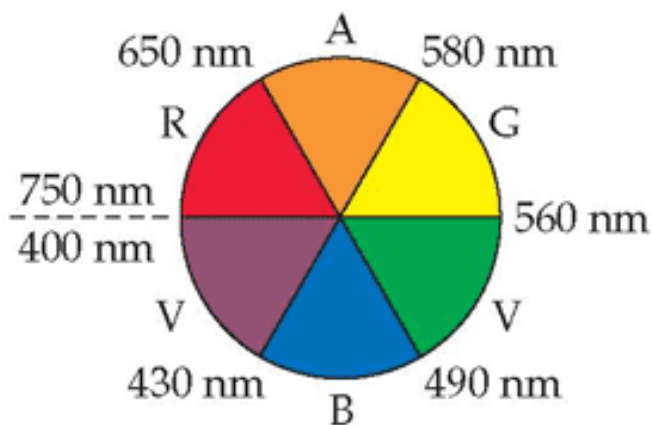
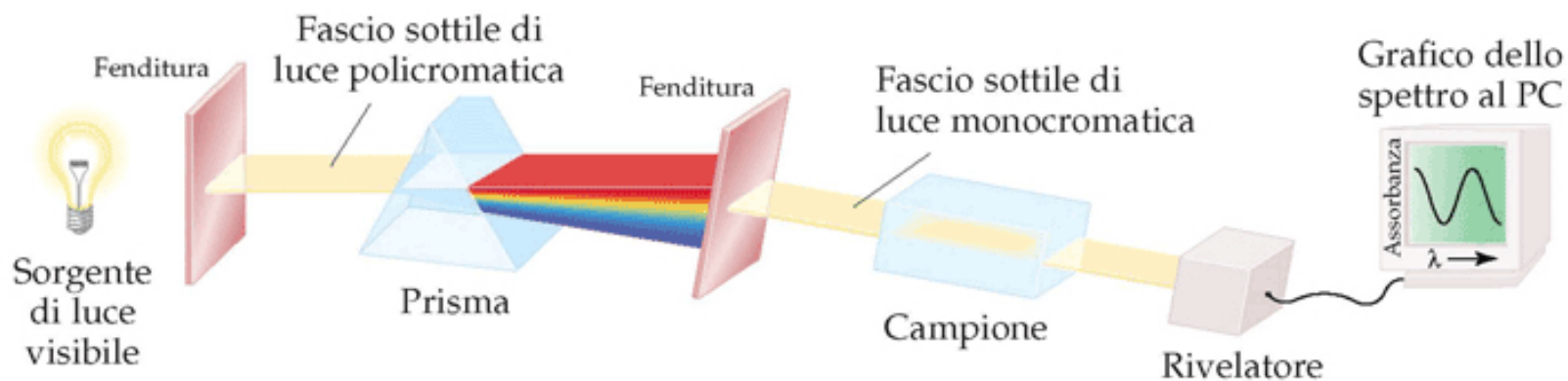


FIGURA 22.28 Assorbimento della luce e colore. Il colore di una soluzione è dovuto al colore della luce che la soluzione *non* assorbe. In figura, una soluzione dello ione Ni^{2+} in acqua assorbe la luce rossa e blu e quindi appare verde. Si vedano anche le Figure 4.15-4.19.



▲ Figura 24.24 Ruota dei colori da artista. I colori con delle gamme di lunghezza d'onda approssimata sono mostrati come spicchi. I colori che sono complementari gli uni agli altri si trovano in posizione opposta.



◀ **Figura 24.25 Determinazione sperimentale di uno spettro di assorbimento.** Il prisma è ruotato in modo che diverse lunghezze d'onda di luce passino attraverso il campione. Il rivelatore misura la quantità di luce che lo raggiunge, e questa informazione può essere mostrata come l'assorbimento di ogni lunghezza d'onda. L'assorbanza è una misura della quantità di luce assorbita.



WebElements: the periodic table on the world-wide web

www.webelements.com

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
hydrogen 1 H																	helium 2 He 4.0026	
lithium 3 Li 6.941	beryllium 4 Be 9.0122											boron 5 B 10.811	carbon 6 C 12.011	nitrogen 7 N 14.007	oxygen 8 O 15.999	fluorine 9 F 18.998	neon 10 Ne 20.180	
sodium 11 Na 22.990	magnesium 12 Mg 24.305											aluminium 13 Al 26.982	silicon 14 Si 28.086	phosphorus 15 P 30.974	sulfur 16 S 32.065	chlorine 17 Cl 35.453	argon 18 Ar 39.948	
potassium 19 K 39.098	calcium 20 Ca 40.078	scandium 21 Sc 44.956	titanium 22 Ti 47.867	vanadium 23 V 50.942	chromium 24 Cr 51.996	manganese 25 Mn 54.938	iron 26 Fe 55.845	cobalt 27 Co 58.933	nickel 28 Ni 58.693	copper 29 Cu 63.546	zinc 30 Zn 65.38	gallium 31 Ga 69.723	germanium 32 Ge 72.61	arsenic 33 As 74.922	selenium 34 Se 78.96	bromine 35 Br 79.904	krypton 36 Kr 83.80	
rubidium 37 Rb 85.468	strontium 38 Sr 87.62	yttrium 39 Y 88.906	zirconium 40 Zr 91.224	niobium 41 Nb 92.906	molybdenum 42 Mo 95.96	technetium 43 Tc 98	ruthenium 44 Ru 101.07	rhodium 45 Rh 102.91	palladium 46 Pd 106.42	silver 47 Ag 107.87	cadmium 48 Cd 112.41	indium 49 In 114.82	tin 50 Sn 118.71	antimony 51 Sb 121.76	tellurium 52 Te 127.60	iodine 53 I 126.90	xenon 54 Xe 131.29	
caesium 55 Cs 132.91	barium 56 Ba 137.33	* 57-70	lutetium 71 Lu 174.97	hafnium 72 Hf 178.49	tantalum 73 Ta 180.95	tungsten 74 W 183.84	rhenium 75 Re 186.21	osmium 76 Os 190.23	iridium 77 Ir 192.22	platinum 78 Pt 195.08	gold 79 Au 196.97	mercury 80 Hg 200.59	thallium 81 Tl 204.38	lead 82 Pb 207.2	bismuth 83 Bi 208.98	polonium 84 Po [209]	astatine 85 At [210]	radon 86 Rn [222]
francium 87 Fr [223]	radium 88 Ra [226]	** 89-102	lawrencium 103 Lr [262]	rutherfordium 104 Rf [267]	dubnium 105 Db [268]	seaborgium 106 Sg [271]	bohrium 107 Bh [272]	hassium 108 Hs [270]	meitnerium 109 Mt [276]	darmstadtium 110 Ds [281]	roentgenium 111 Rg [280]	ununbium 112 Uub [285]	ununtrium 113 Uut [284]	ununquadium 114 Uuq [289]	ununpentium 115 Uup [288]	ununhexium 116 Uuh [293]	ununseptium 117 Uus —	ununoctium 118 Uuo [294]

Key:
 element name
 atomic number
symbol
 atomic weight (mean relative mass)

*lanthanoids

**actinoids

lanthanum 57 La 138.91	cerium 58 Ce 140.12	praseodymium 59 Pr 140.91	neodymium 60 Nd 144.24	promethium 61 Pm [145]	samarium 62 Sm 150.36	europium 63 Eu 151.96	gadolinium 64 Gd 157.25	terbium 65 Tb 158.93	dysprosium 66 Dy 162.50	holmium 67 Ho 164.93	erbium 68 Er 167.26	thulium 69 Tm 168.93	ytterbium 70 Yb 173.06
actinium 89 Ac [227]	thorium 90 Th 232.04	protactinium 91 Pa 231.04	uranium 92 U 238.03	neptunium 93 Np [237]	plutonium 94 Pu [244]	americium 95 Am [243]	curium 96 Cm [247]	berkelium 97 Bk [247]	californium 98 Cf [251]	einsteinium 99 Es [252]	fermium 100 Fm [257]	mendelevium 101 Md [258]	nobelium 102 No [259]

TABELLA 22.1 Configurazioni elettroniche degli elementi di transizione del quarto periodo

	Configurazione <i>spdf</i>	Diagramma a quadri						
		<i>3d</i> <i>4s</i>						
Sc	[Ar]3 <i>d</i> ¹ 4 <i>s</i> ²	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td>↑</td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table> <table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td>↑↓</td></tr></table>	↑					↑↓
↑								
↑↓								
Ti	[Ar]3 <i>d</i> ² 4 <i>s</i> ²	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td>↑</td><td>↑</td><td></td><td></td><td></td></tr></table> <table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td>↑↓</td></tr></table>	↑	↑				↑↓
↑	↑							
↑↓								
V	[Ar]3 <i>d</i> ³ 4 <i>s</i> ²	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td></td><td></td></tr></table> <table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td>↑↓</td></tr></table>	↑	↑	↑			↑↓
↑	↑	↑						
↑↓								
Cr	[Ar]3 <i>d</i> ⁵ 4 <i>s</i> ¹	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td></tr></table> <table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td>↑</td></tr></table>	↑	↑	↑	↑	↑	↑
↑	↑	↑	↑	↑				
↑								
Mn	[Ar]3 <i>d</i> ⁵ 4 <i>s</i> ²	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td></tr></table> <table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td>↑↓</td></tr></table>	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓
↑	↑	↑	↑	↑				
↑↓								
Fe	[Ar]3 <i>d</i> ⁶ 4 <i>s</i> ²	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td>↑↓</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td></tr></table> <table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td>↑↓</td></tr></table>	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑↓
↑↓	↑	↑	↑	↑				
↑↓								
Co	[Ar]3 <i>d</i> ⁷ 4 <i>s</i> ²	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td>↑↓</td><td>↑↓</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td></tr></table> <table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td>↑↓</td></tr></table>	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑↓
↑↓	↑↓	↑	↑	↑				
↑↓								
Ni	[Ar]3 <i>d</i> ⁸ 4 <i>s</i> ²	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td>↑↓</td><td>↑↓</td><td>↑↓</td><td>↑</td><td>↑</td></tr></table> <table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td>↑↓</td></tr></table>	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑↓
↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑				
↑↓								
Cu	[Ar]3 <i>d</i> ¹⁰ 4 <i>s</i> ¹	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td>↑↓</td><td>↑↓</td><td>↑↓</td><td>↑↓</td><td>↑↓</td></tr></table> <table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td>↑</td></tr></table>	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓				
↑								
Zn	[Ar]3 <i>d</i> ¹⁰ 4 <i>s</i> ²	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td>↑↓</td><td>↑↓</td><td>↑↓</td><td>↑↓</td><td>↑↓</td></tr></table> <table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td>↑↓</td></tr></table>	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓				
↑↓								

Nella formazione degli ioni vengono persi gli elettroni *4s* ed (eventualmente) elettroni *3d*



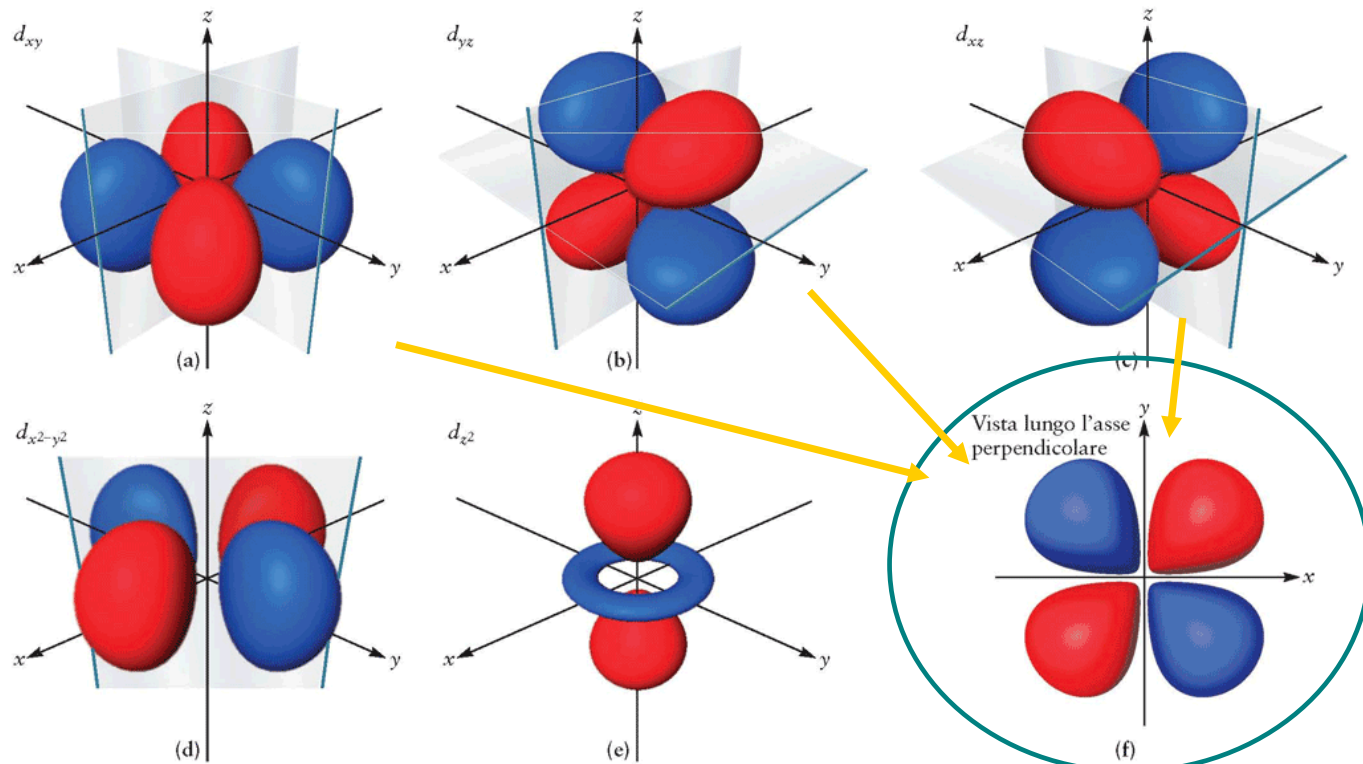
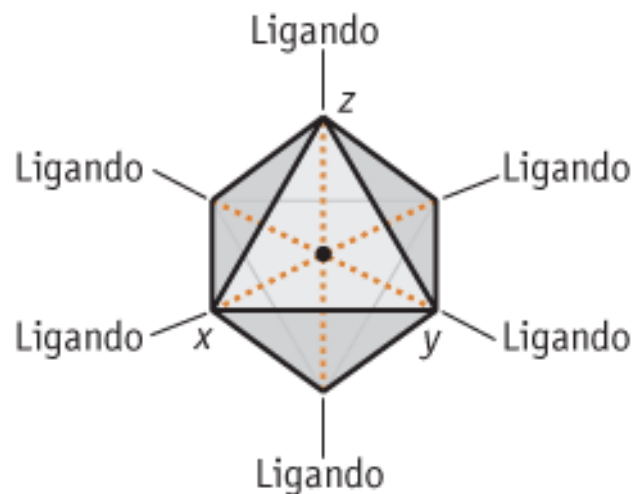
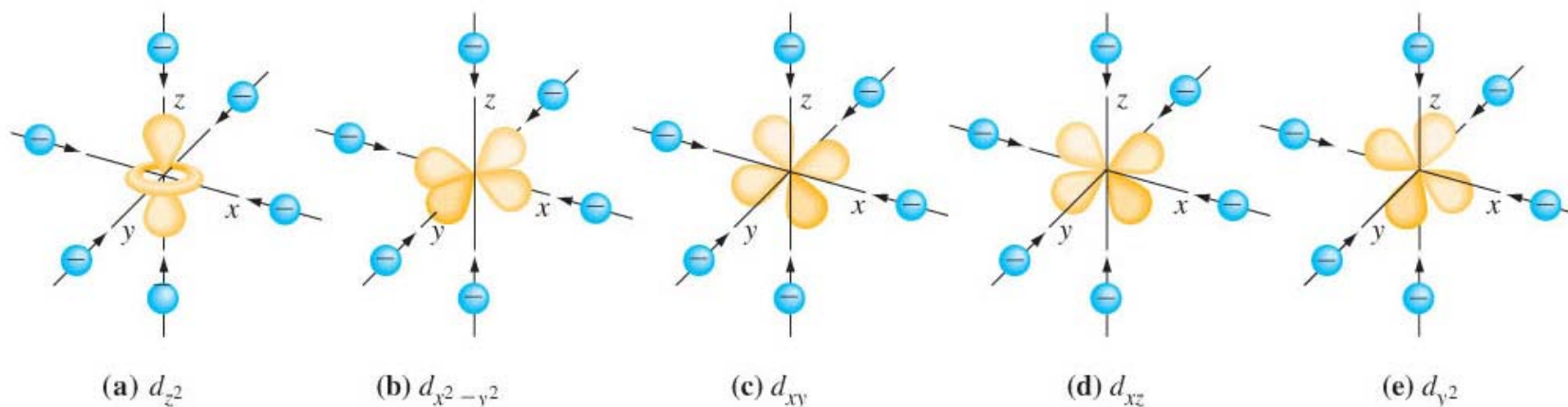


FIGURA 5.9 Rappresentazione grafica dei 5 orbitali 3d, con indicate le fasi e i piani nodali. La vista lungo l'asse perpendicolare al piano su cui giacciono i primi 4 orbitali (a)–(d) consente di valutarne la forma. L'esempio specifico mostra l'orbitale d_{xy} , visto dall'alto, lungo l'asse z.

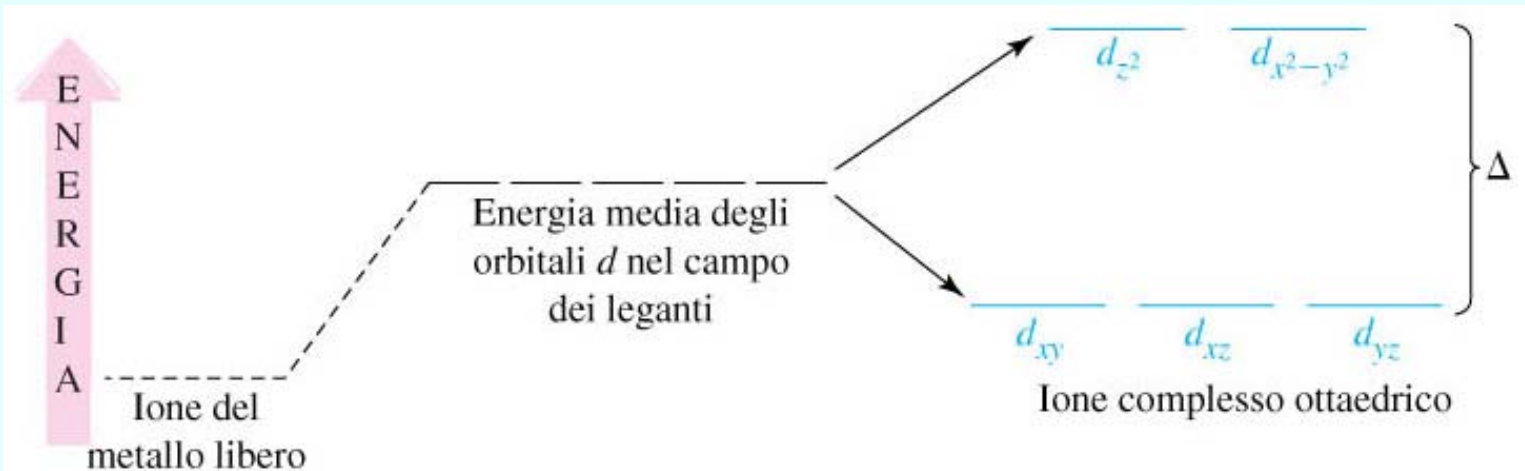
FIGURA 22.21 Gli orbitali *d*. I cinque orbitali *d* e la loro relazione spaziale con i leganti sugli assi *x*, *y* e *z*.





▲ **FIGURA 25-11** Avvicinamento di sei anioni ad uno ione metallico, per formare uno ione complesso con struttura ottaedrica

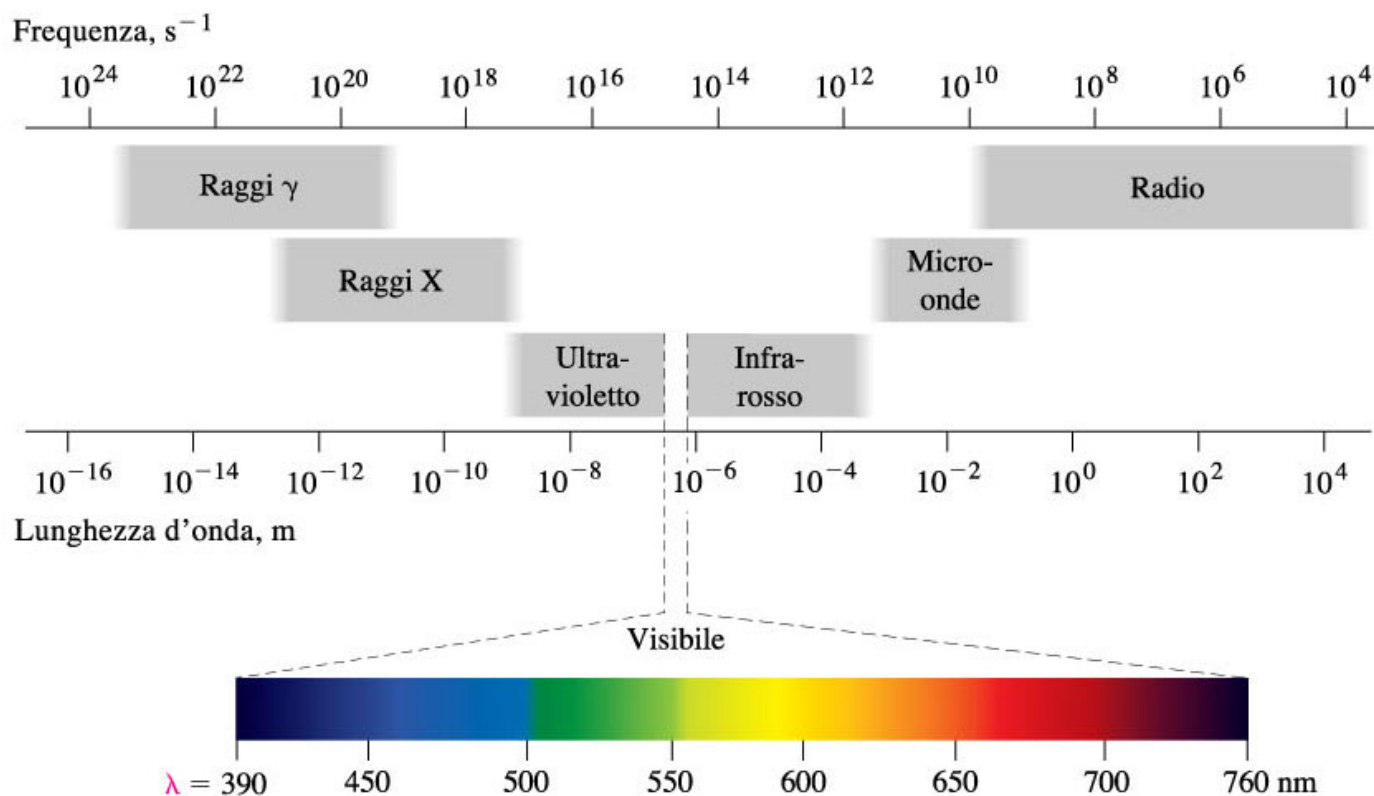
I leganti (anioni in questo caso) si avvicinano allo ione centrale lungo gli assi x , y e z . La massima repulsione si ha con gli orbitali d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ e le loro energie aumentano. Le repulsioni con gli altri orbitali d non sono altrettanto forti. Ne nasce una differenza di energia tra i due gruppi di orbitali d .



▲ **FIGURA 25-12** Separazione dei livelli di energia nella formazione di uno ione complesso ottaedrico

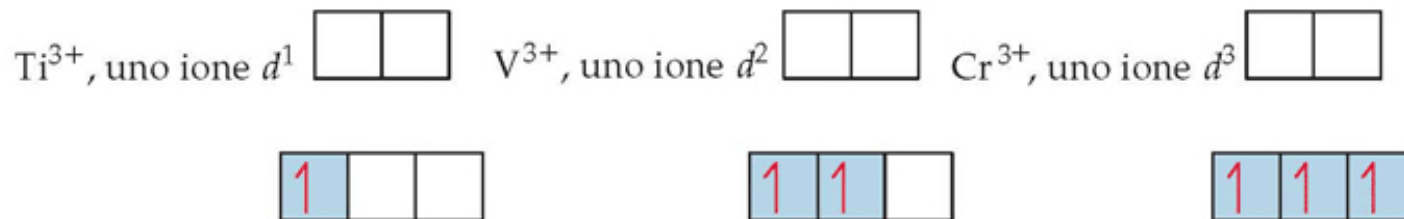
I livelli di energia degli orbitali d dello ione centrale aumentano in presenza dei leganti al livello medio indicato, ma i cinque livelli si dividono in due gruppi.

- **3 orbitali degeneri a più bassa energia**
- **2 orbitali degeneri a più alta energia**
- **La separazione energetica è piccola**
- **La frequenza può cadere nel visibile**



▲ FIGURA 9-3 Lo spettro elettromagnetico

La regione visibile, che si estende dal violetto delle minori lunghezze d'onda al rosso di quelle più lunghe, è solo una piccola parte dell'intero spettro. Gli intervalli approssimati di lunghezza d'onda e frequenza di altre forme di radiazione elettromagnetica sono parimenti indicate.



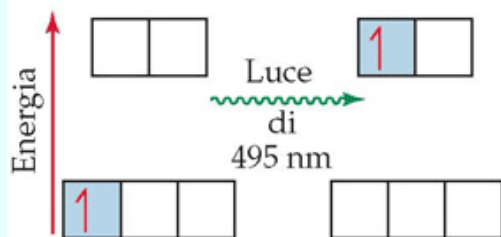
**S spin
totale**

S=1/2

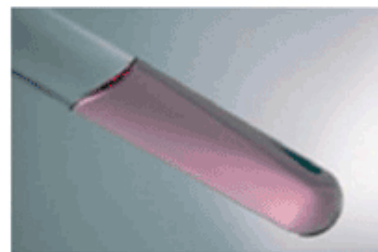
S=1

S=3/2

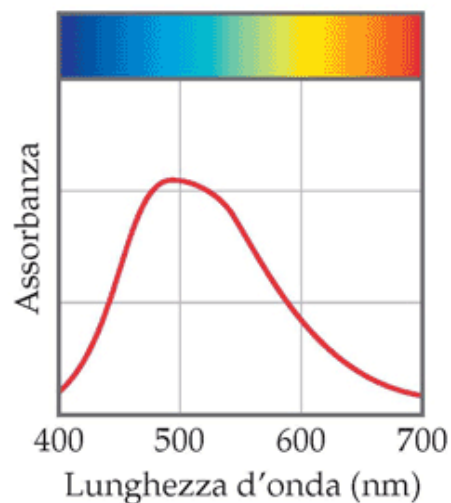
◀ Figura 24.32 Configurazioni elettroniche nei complessi ottaedrici.
 L'occupazione degli orbitali è mostrata per complessi con uno, due e tre elettroni d in un campo cristallino ottaedrico.



▲ Figura 24.30 Transizione elettronica che accompagna l'assorbimento di luce. L'elettrone $3d$ di $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ è eccitato dagli orbitali d a più bassa energia a quelli a più alta energia quando viene irraggiato con luce di lunghezza d'onda pari a 495 nm.



(a)



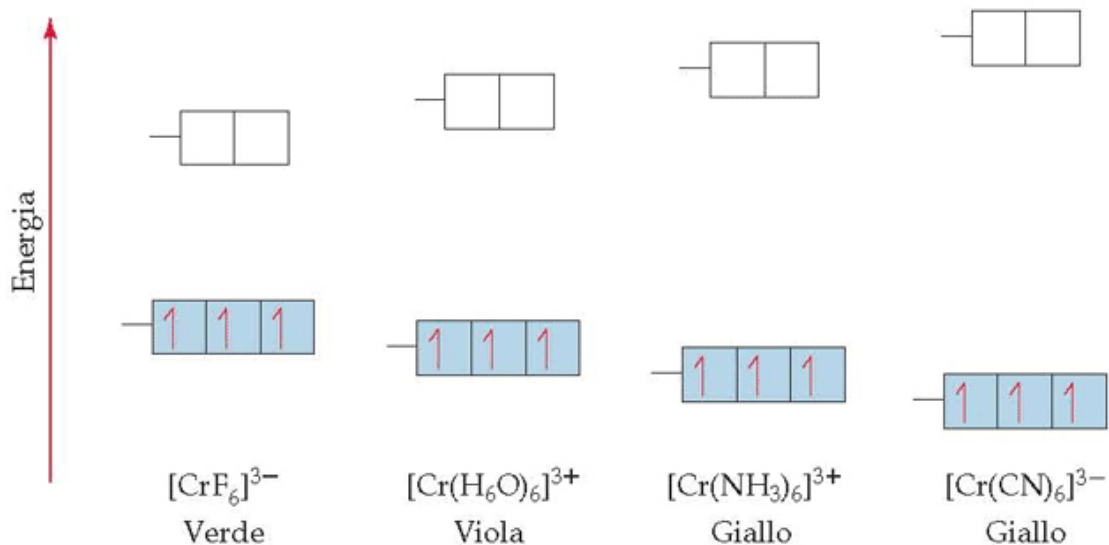
(b)

▲ Figura 24.26 Il colore di $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. (a) Una soluzione contenente lo ione $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. (b) Lo spettro di assorbimento nel visibile dello ione $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

▼ **Figura 24.31 Effetto del legante sulla separazione del campo cristallino.** Questa serie di complessi di cromo(III) ottaedrico mostra come Δ , la differenza di energia tra gli orbitali t_2 ed e , aumenta man mano che la forza del campo del legante aumenta.

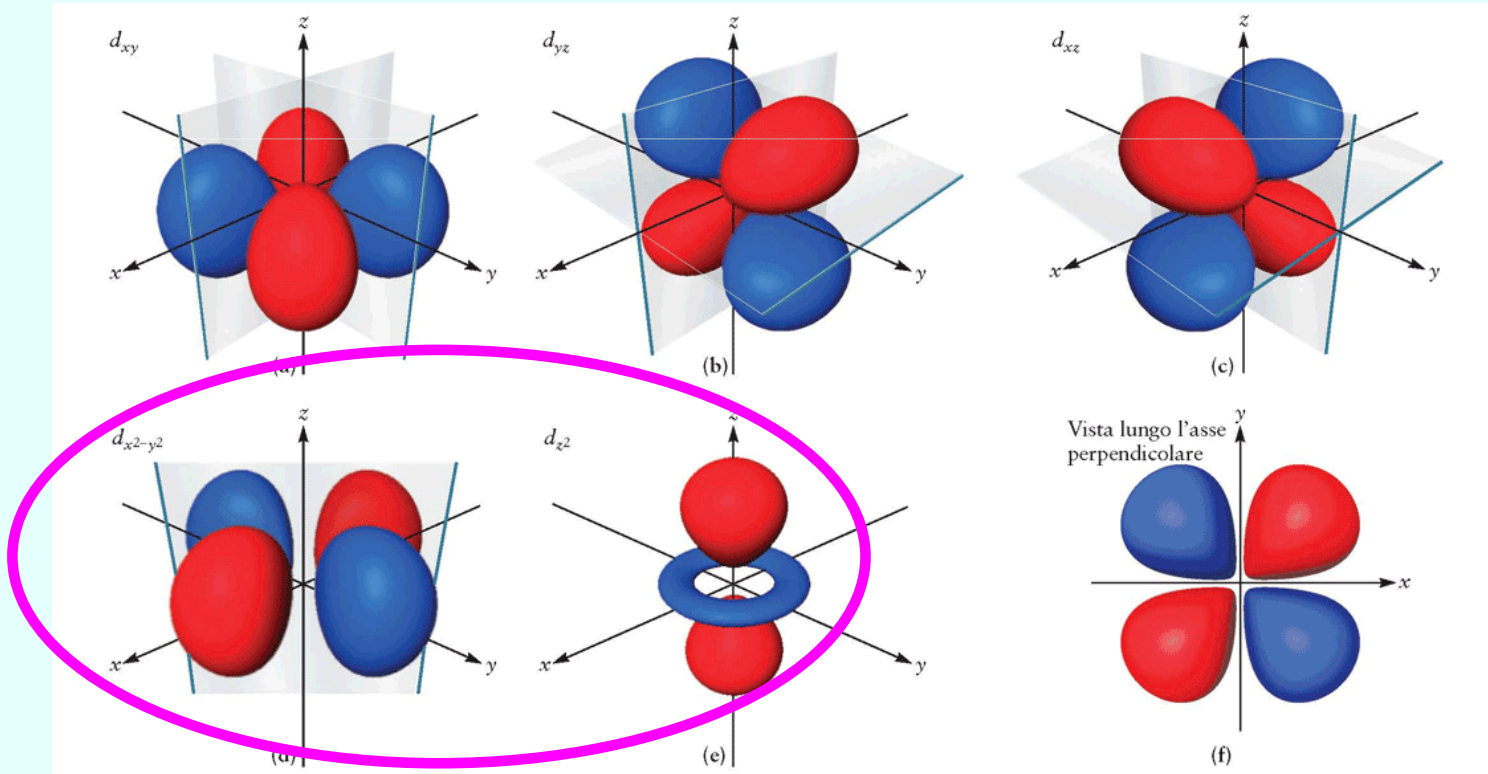
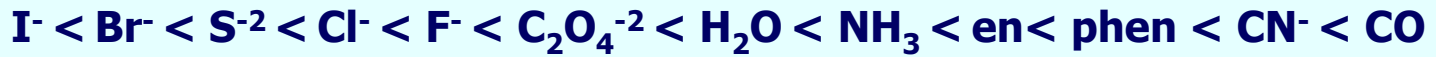


Brown, Lemay
Fondamenti di Chimica
EdiSES



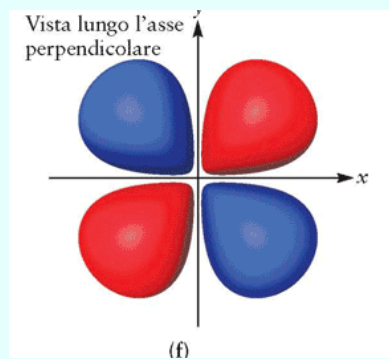
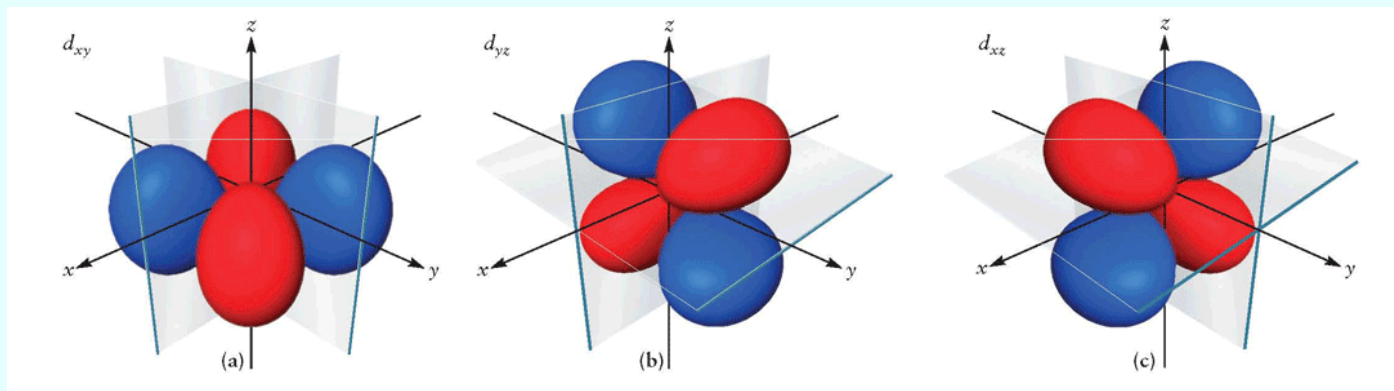
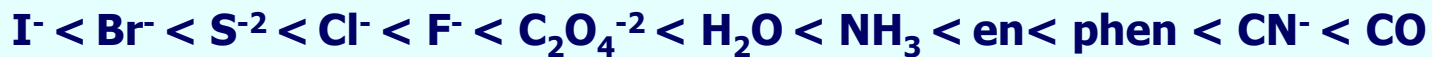
Serie spettrochimica dei leganti

Serie spettrochimica dei leganti



legami sigma

Serie spettrochimica dei leganti



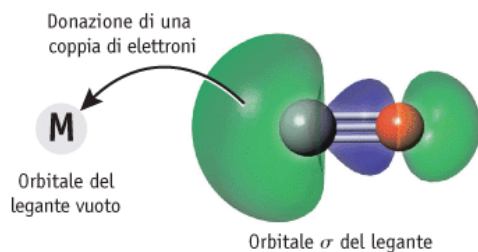
legami pigreco

Se il legante ha orbitali π vuoti (legante π acido)

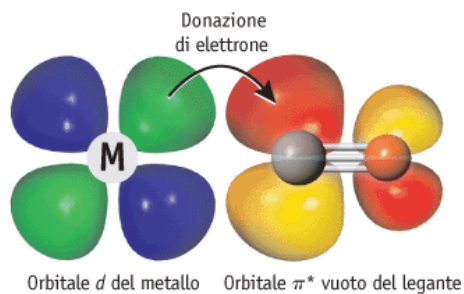
avviene **retrodonazione** di elettroni **dal metallo al legante** mediante una interazione π che stabilizza gli orbitali del metallo

☞ Δ aumenta

☞ Leganti π acidi si dicono **leganti a campo forte**



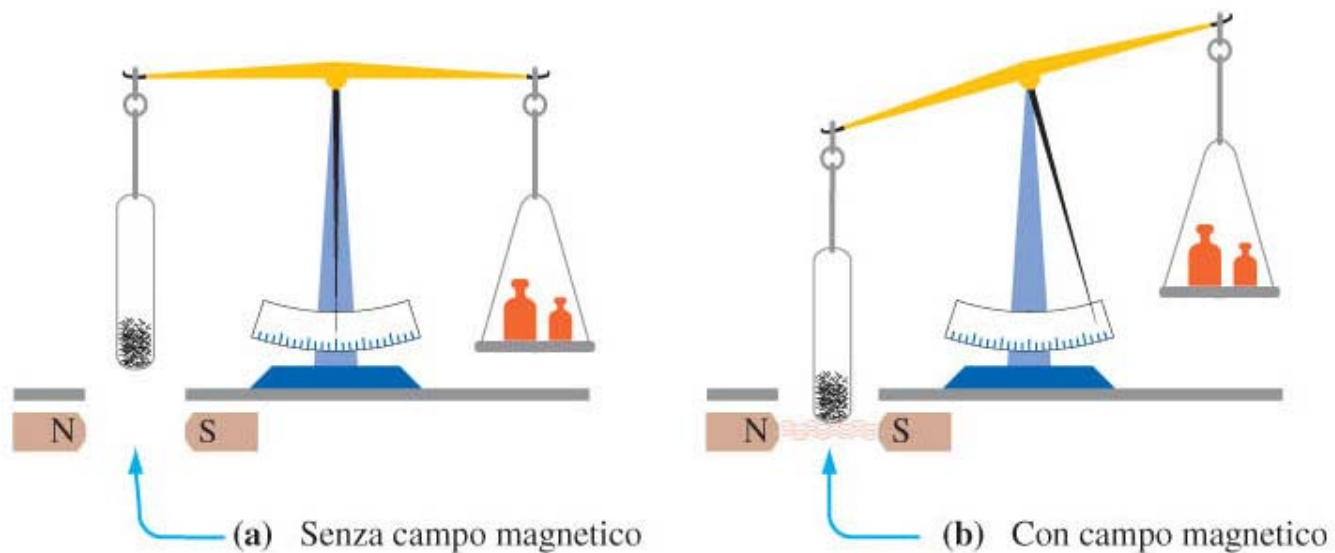
Legame metallo legante di tipo sigma.
Donazione di una coppia elettronica del CO ad un orbitale vuoto di M.



Legame metallo legante di tipo pi greco.
Donazione di elettroni da un orbitale d pieno di M ad un orbitale antilegante π^* del CO.

FIGURA 22.31 Il legame nei metallocarbonili. La teoria corrente considera che il legante CO dona una coppia di elettroni al metallo bassovalente per formare un legame sigma. Quindi il metallo elettron-ricco dona elettroni da un orbitale d agli orbitali antileganti π^* del CO. C'è un effetto "sinergico"; i legami sigma e pi greco sono complementari.

- Il colore e l'assorbimento UV-vis ci danno indicazioni sul legante
- ma anche le misure di magnetismo



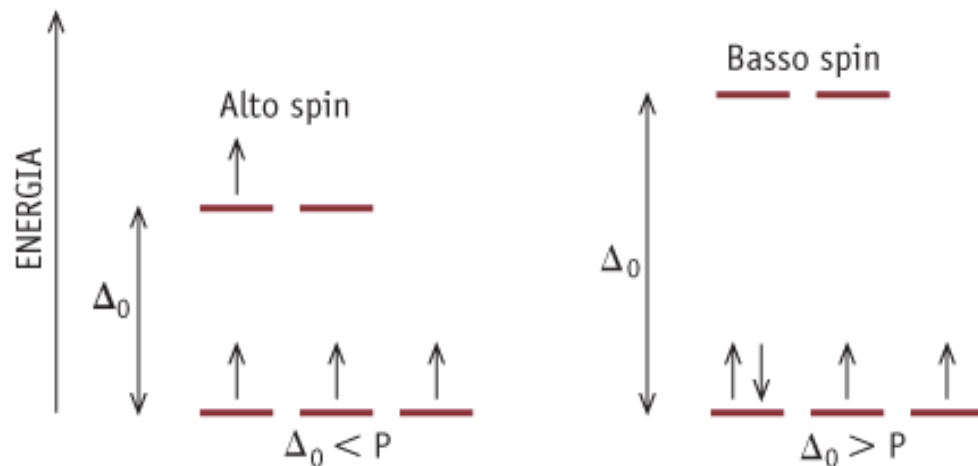
▲ FIGURA 25-15 Illustrazione del paramagnetismo

(a) Un campione è pesato in assenza di campo magnetico. (b) Attivando il campo, si ha sbilanciamento. Il campione aumenta di peso perché ora subisce oltre alla forza di gravità *anche* la forza di interazione col campo magnetico esterno degli elettroni non appaiati.

$$\mu = 2 \sqrt{S(S+1)}$$

ove S è lo spin totale

FIGURA 22.24 Casi di alto e basso spin per un complesso ottaedrico di cromo(II). (*sinistra, alto spin*) Quando la separazione del campo cristallino (Δ_0) è minore dell'energia di accoppiamento (P) gli elettroni si dispongono in orbitali diversi e il complesso possiede quattro elettroni spaiati. (*destra, basso spin*) Quando la separazione del campo cristallino è maggiore dell'energia di accoppiamento, tutti i quattro elettroni si dispongono negli orbitali a energia minore. Ciò richiede l'appaiamento di due elettroni in uno degli orbitali; così il complesso possiede due elettroni spaiati.



S=2

S=1

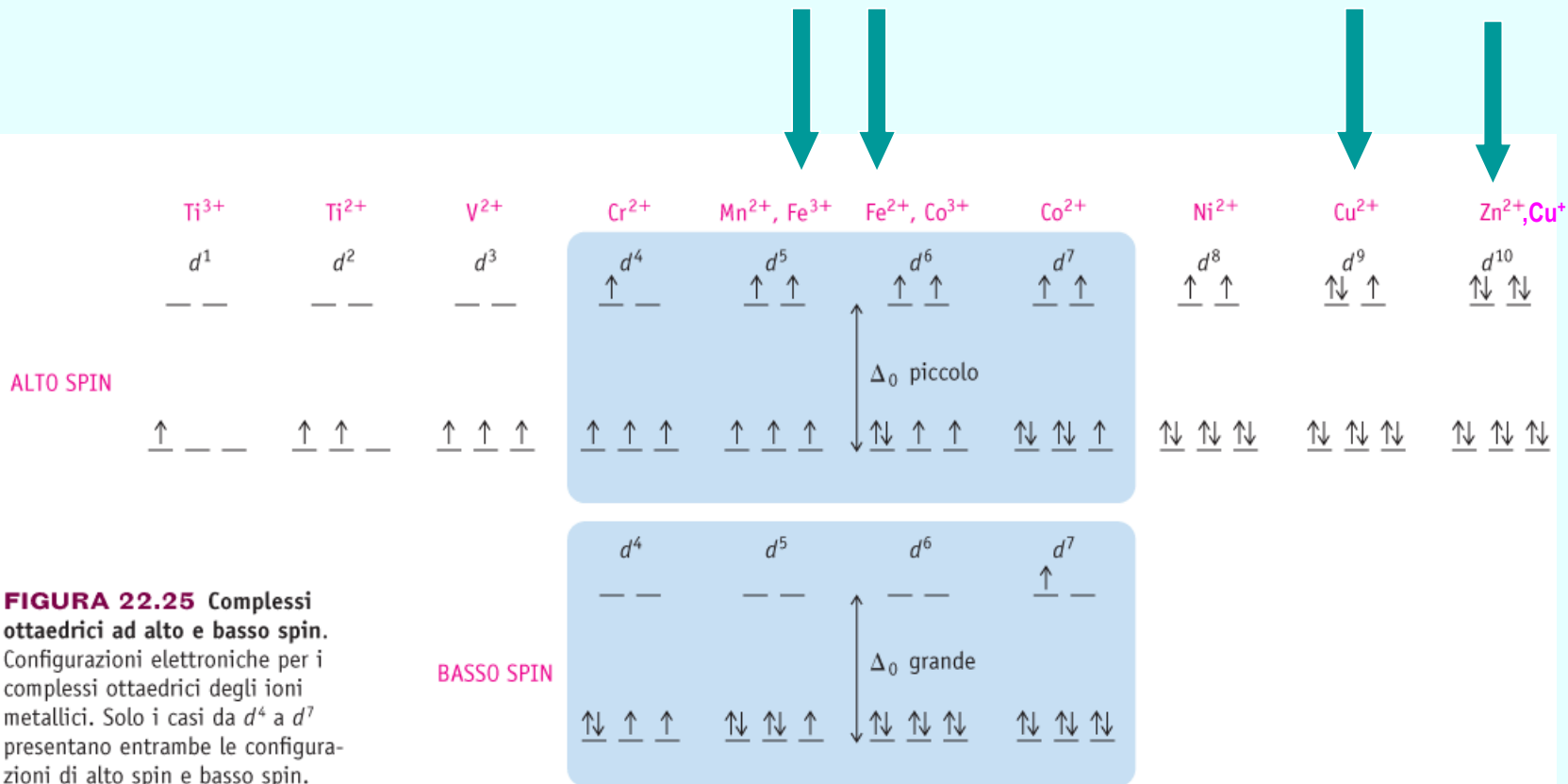
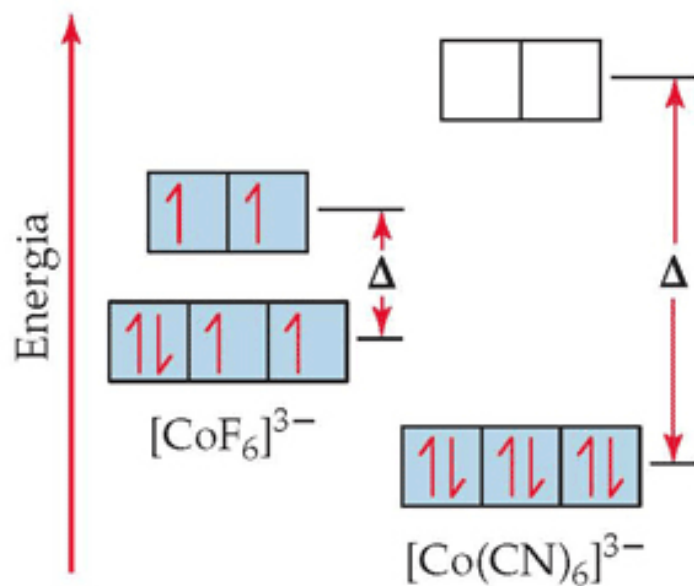


FIGURA 22.25 Complessi ottaedrici ad alto e basso spin. Configurazioni elettroniche per i complessi ottaedrici degli ioni metallici. Solo i casi da d^4 a d^7 presentano entrambe le configurazioni di alto spin e basso spin.



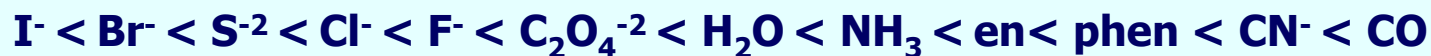
▲ Figura 24.33 Complessi ad alto e a basso spin. Il riempimento degli orbitali d è confrontato per lo ione $[CoF_6]^{3-}$ ad alto spin (piccolo Δ) e lo ione a basso spin $[Co(CN)_6]^{3-}$ (grande Δ). Entrambi i complessi contengono cobalto(III), che ha sei elettroni $3d$, $3d^6$.

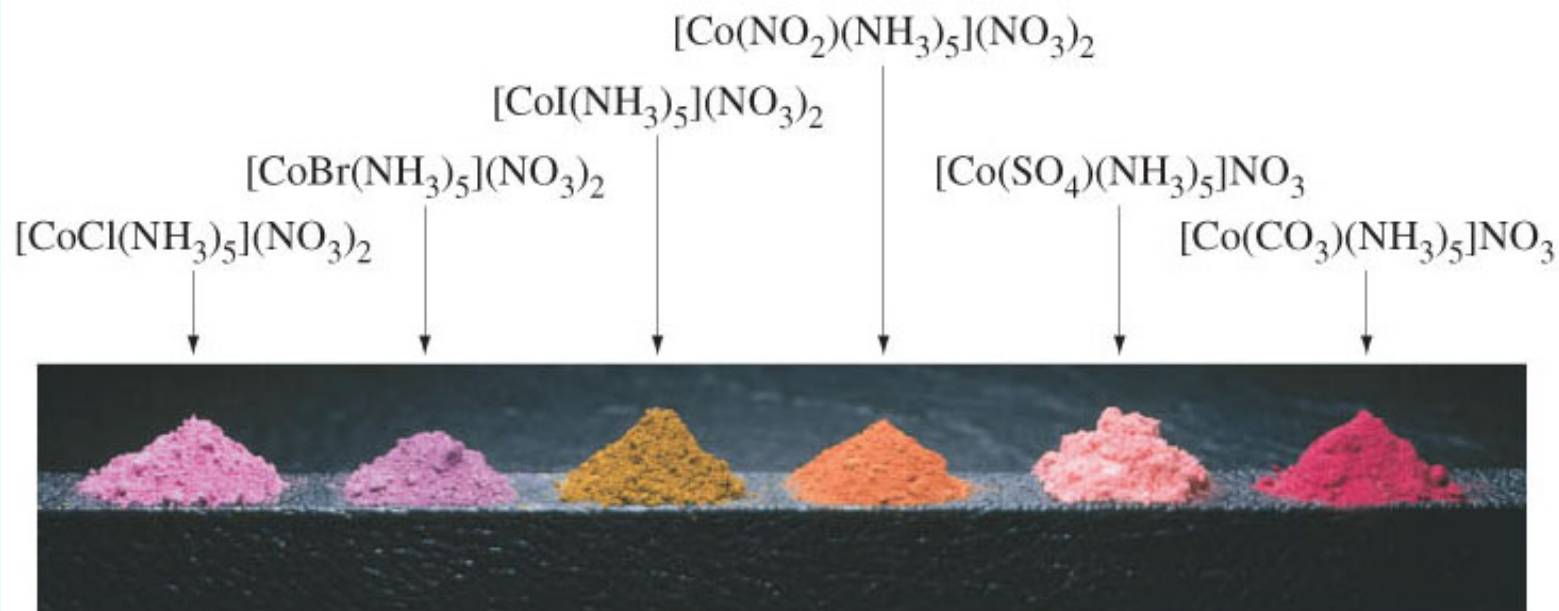
TABELLA 22.3 Il colore di alcuni complessi di Co^{3+} *

Ione complesso	Lunghezza d'onda della luce assorbita (nm)	Colore della luce assorbita	Colore del complesso
$[\text{CoF}_6]^{3-}$	700	Rosso	Verde
$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$	600, 420	Giallo, violetto	Verde scuro
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	600, 400	Giallo, violetto	Blu-verde
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	475, 340	Blu, ultravioletto	Giallo-arancio
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$	470, 340	Blu, ultravioletto	Giallo-arancio
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	310	Ultravioletto	Giallo pallido

*Il complesso con lo ione fluoruro $[\text{CoF}_6]^{3-}$, è ad alto spin ed ha una banda di assorbimento. Gli altri complessi sono a basso spin e hanno due bande di assorbimento. In tutti i casi tranne uno, uno di questi assorbimenti cade nella zona visibile dello spettro. Le lunghezze d'onda sono misurate sul massimo della banda di assorbimento.

Serie spettrochimica dei leganti



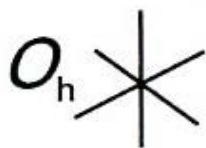


▲ **FIGURA 25-18** Effetto dei leganti sui colori dei composti di coordinazione

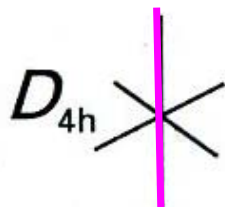
Tutti questi composti sono ioni complessi esacoordinati del cobalto in combinazione con ioni nitrato. In ogni caso il complesso ha legate cinque molecole di NH_3 ed una di un legante diverso.

Altre geometrie

Distorsione tetragonale

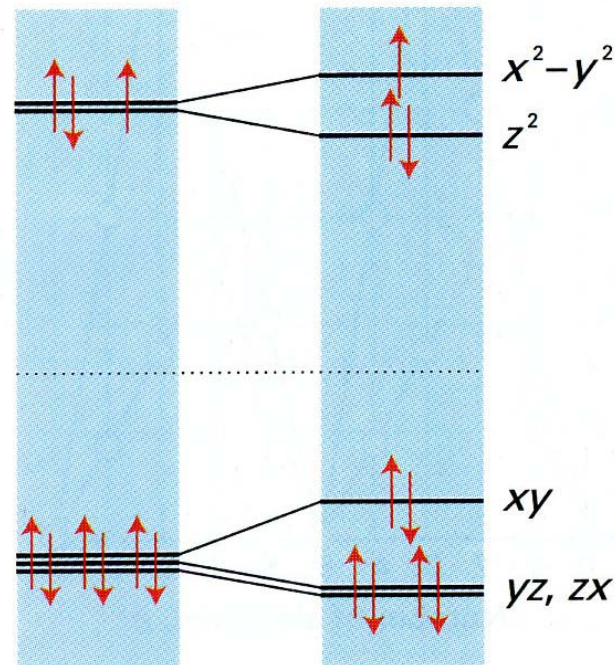


ML_6



ML_4X_2

trans

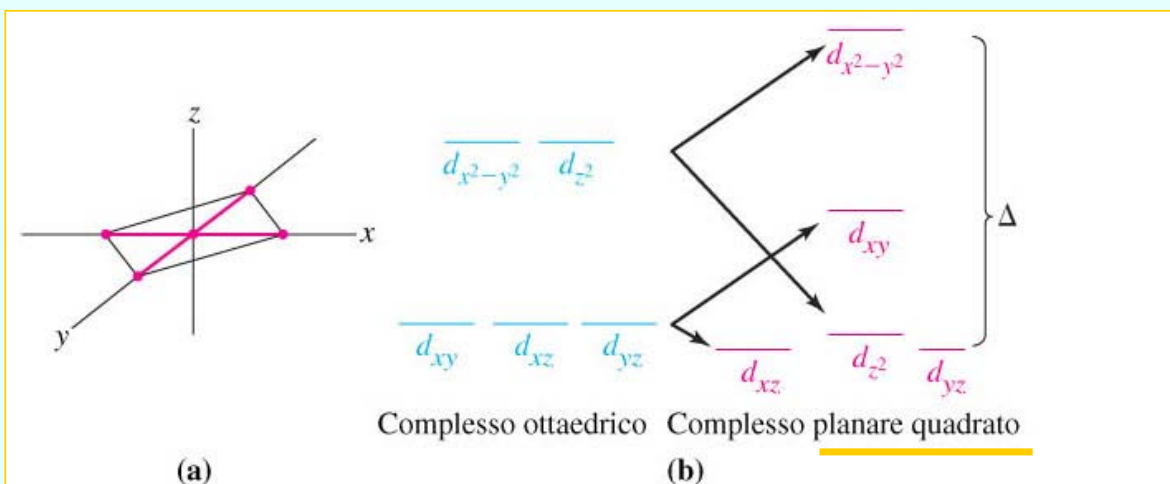


Octahedral Tetragonal

Fig. 19.10 The effect of tetragonal distortions (compression along x and y and extension along z) on the energies of d orbitals. The electron occupation is for a d^9 complex.

Altre geometrie

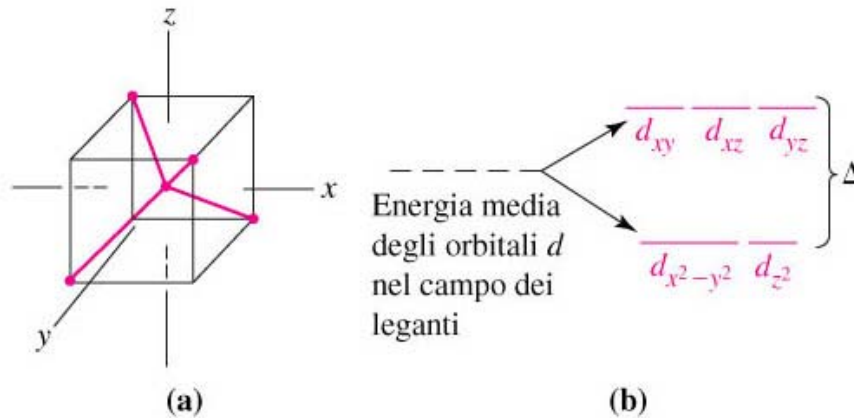
Planare quadrata



▲ FIGURA 25-14 Confronto della separazione da campo cristallino in un complesso planare ed uno ottaedrico

(a) La posizione di attacco dei leganti allo ione metallico, che porta alla formazione di un complesso planare. (b) La separazione dei livelli di energia d in un complesso planare quadrato può essere correlata a quella in un complesso ottaedrico. Nel complesso planare non vi sono leganti lungo l'asse z , per cui possiamo attenderci che le repulsioni tra i leganti e gli elettroni d_{z^2} siano molto inferiori a quelle dei complessi ottaedrici. Il livello energetico d_{z^2} è notevolmente abbassato, in confronto ad un complesso ottaedrico. In modo analogo, i livelli di energia d_{xz} e d_{yz} sono abbassati leggermente, dato che gli elettroni in questi orbitali sono concentrati in piani perpendicolari a quello del complesso planare quadrato. L'energia dell'orbitale $d_{x^2-y^2}$ è aumentata dato che gli assi x ed y rappresentano le direzioni di avvicinamento dei quattro leganti allo ione centrale. Anche l'energia dell'orbitale d_{xy} è aumentata, dato che l'orbitale si trova sul piano dei leganti nel complesso planare quadrato.

Tetraedrica



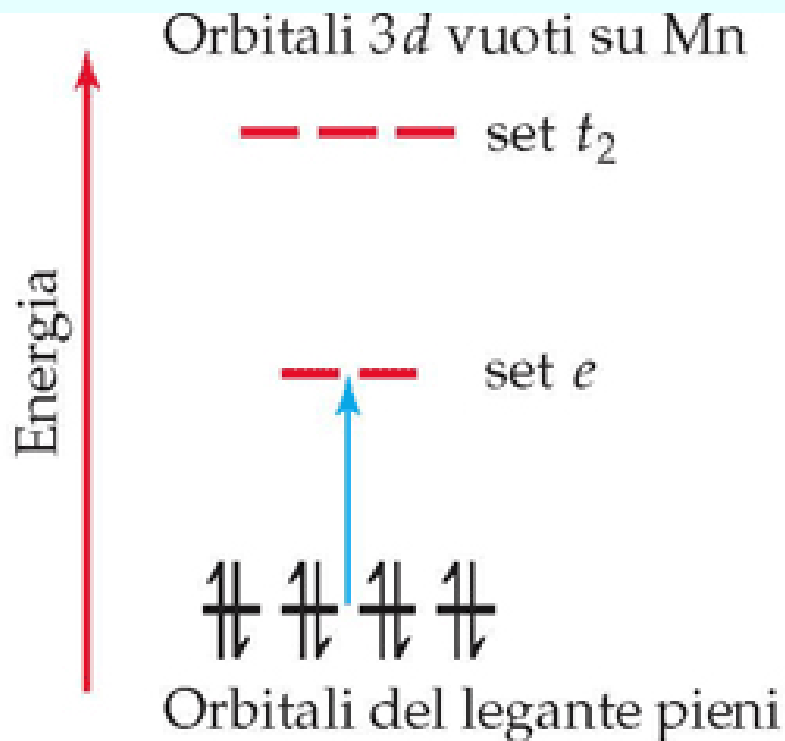
inversione e separazione più piccola

▲ FIGURA 25-13

Separazione da campo cristallino in uno ione complesso tetraedrico

(a) Le posizioni di attacco dei leganti allo ione metallico che porta alla formazione di un complesso tetraedrico. (b) L'interferenza con gli orbitali d diretti lungo gli assi x , y e z non è tanto grande quanto con quelli diretti tra gli assi (vedi Figura 25-11). Di conseguenza, l'andamento delle separazioni è inverso rispetto a quello per un complesso ottaedrico.

👋 le transizioni $d-d$ non sono permesse per simmetria !! 😞



◀ **Figura 24.37** Transizione a trasferimento di carica legante-metallo (LMCT) in MnO_4^- . Come mostrato dalla freccia blu, un elettrone è eccitato da una coppia di non legame sull'O in uno degli orbitali vuoti d su Mn.

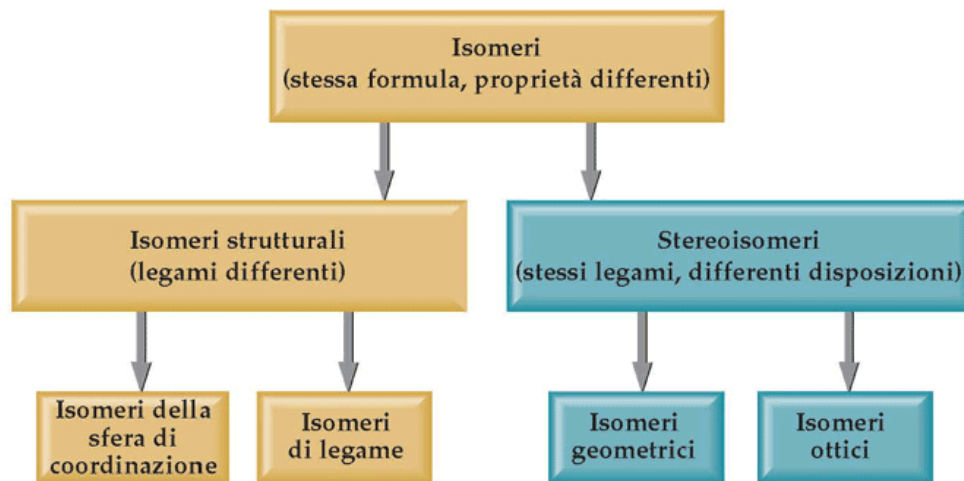
😊 LMCT sono permesse per simmetria



▲ **Figura 24.36** Effetto delle transizioni a trasferimento di carica. I composti KMnO_4 , K_2CrO_4 e KClO_4 sono mostrati da sinistra a destra. Il KMnO_4 e il K_2CrO_4 sono intensamente colorati a causa della transizione a trasferimento di carica legante-metallo (LMCT) negli anioni MnO_4^- e CrO_4^{2-} . Non ci sono orbitali d di valenza sul Cl, quindi la transizione a trasferimento di carica per ClO_4^- richiede luce ultravioletta e KClO_4 è bianco.



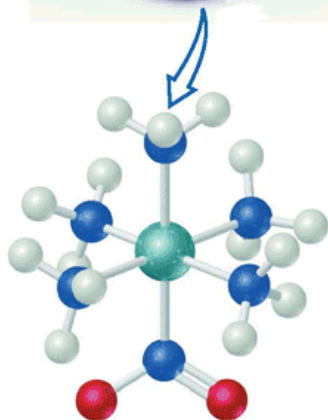
Brown, Lemay
Fondamenti di Chimica
Edises



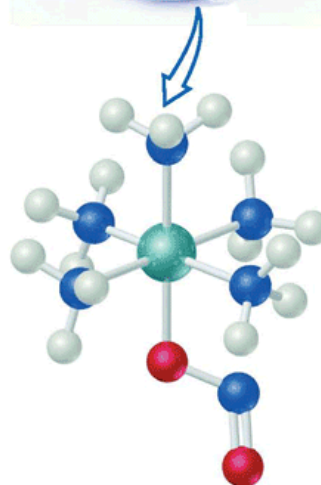
◀ **Figura 24.17** Forme di isomeria nei composti di coordinazione.

▼ **Figura 24.18 Isomeria di legame.**

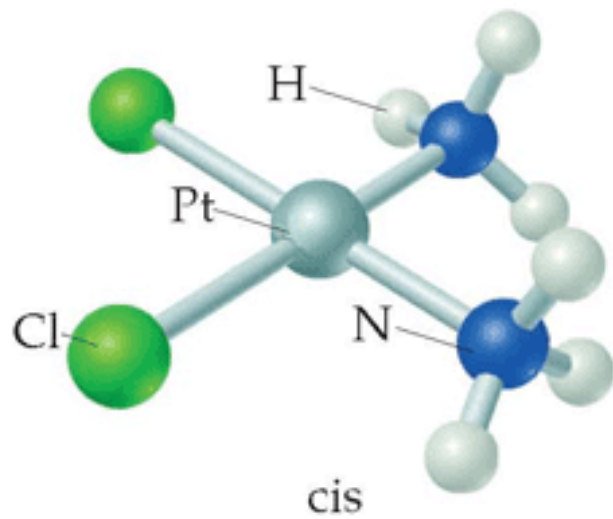
L'isomero giallo legato con l'N (sinistra) e l'isomero rosso legato con l'O (destra) di $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$.



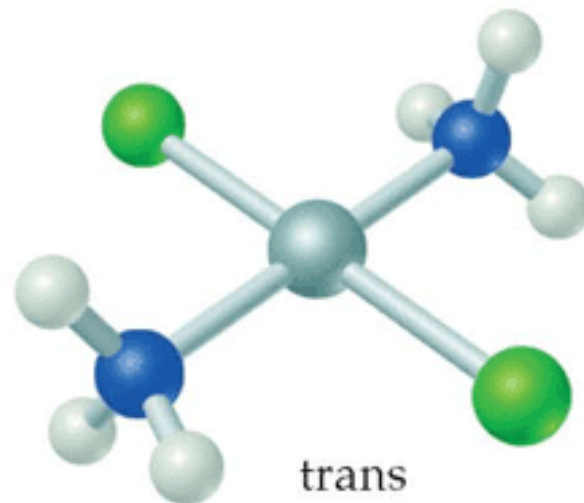
Nitro-isomero



Nitrito-isomero

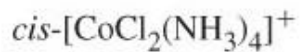
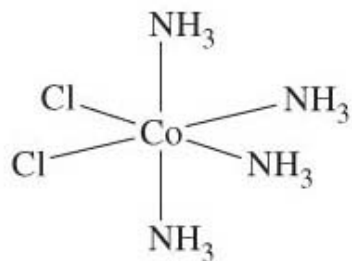
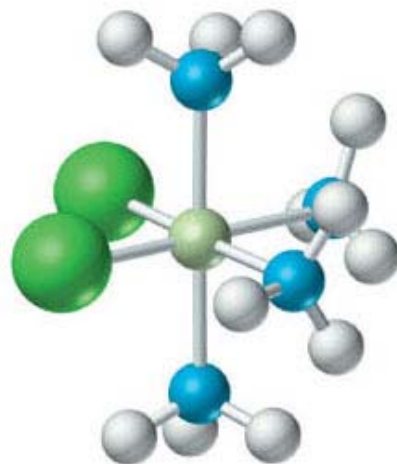


(a)



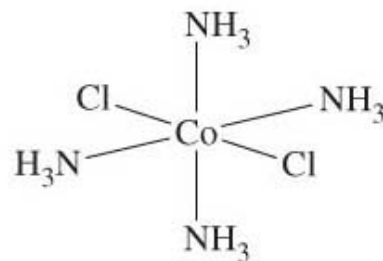
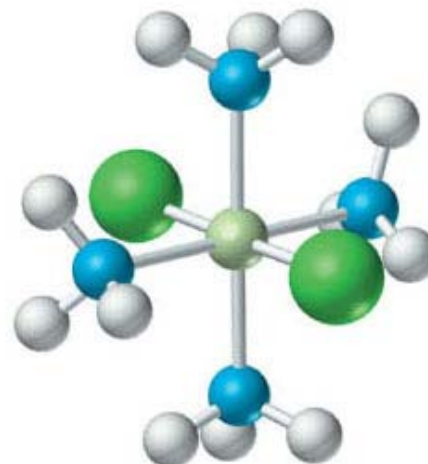
(b)

▲ **Figura 24.19 Isomeria geometrica.** Isomeri geometrici (a) cis e (b) trans del complesso $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ planare quadrato.



(porpora)

(a)



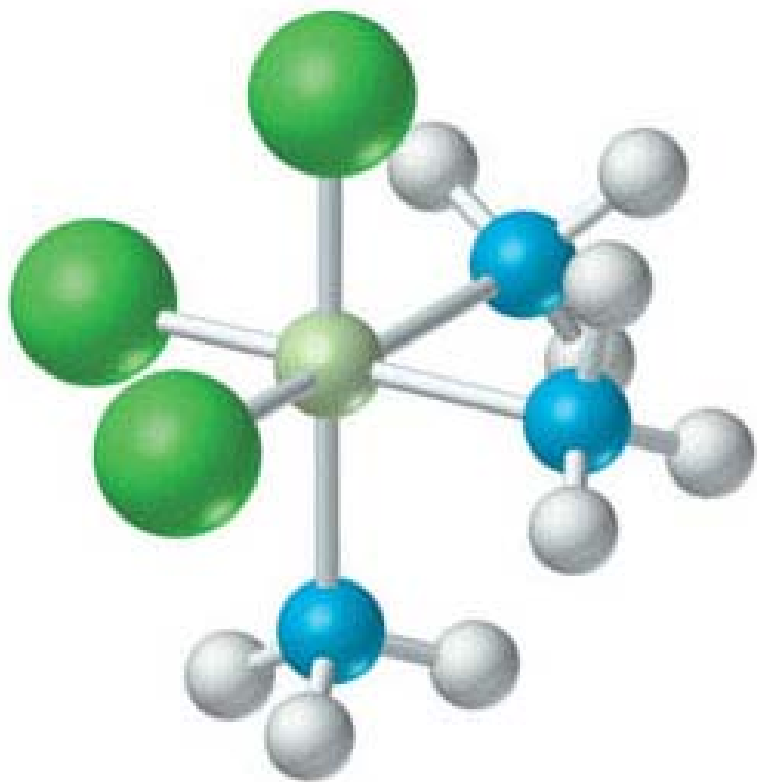
(verde)

(b)

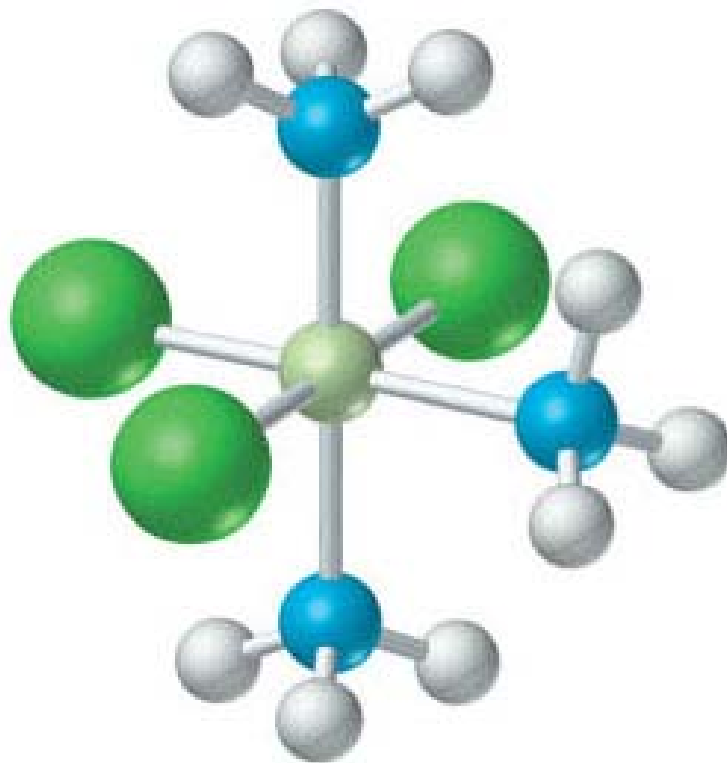
► FIGURA 25-6

Isomeri cis e trans di un complesso ottaedrico

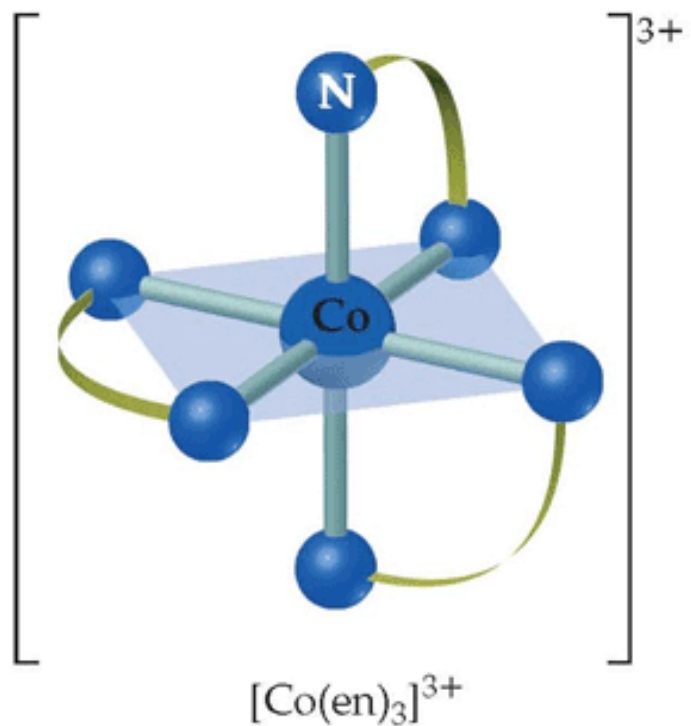
Lo ione Co^{3+} è al centro dell'ottaedro ed i leganti Cl^- ed NH_3 sono ai vertici.



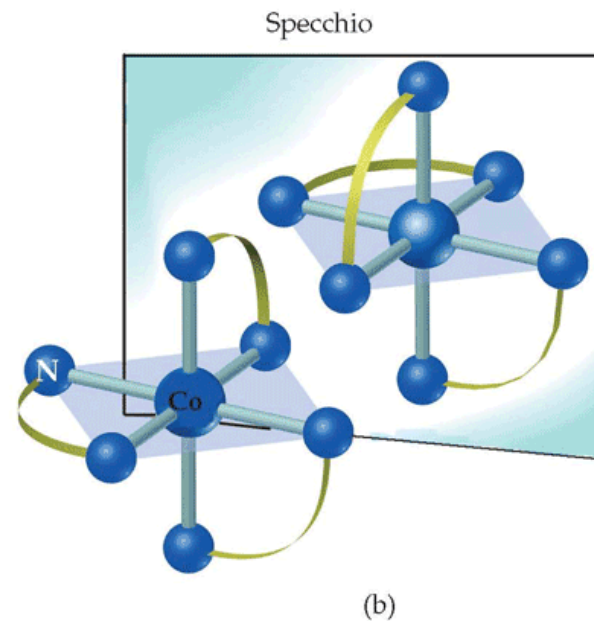
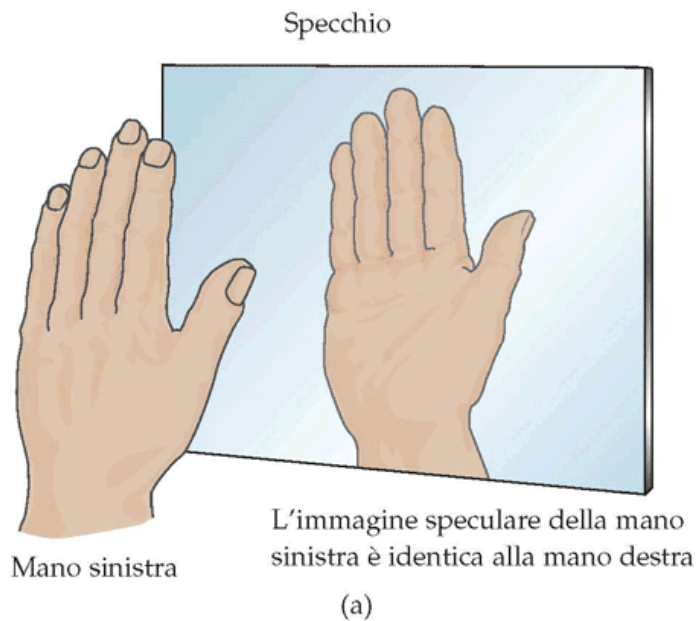
fac-[CoCl₃(NH₃)₃]



mer-[CoCl₃(NH₃)₃]

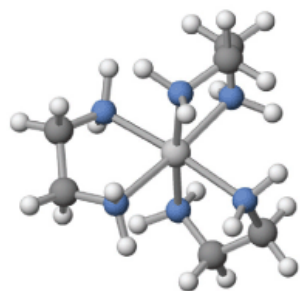


▲ Figura 24.5 Lo ione $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$
Si noti come ogni legante etilendiammina sia in grado di occupare due posizioni nella sfera di coordinazione.

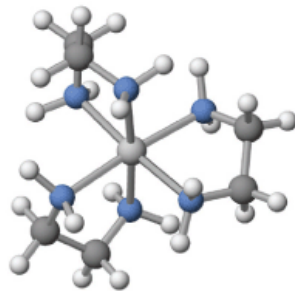


▲ Figura 24.20 Isomeria ottica.
 Come le nostre mani non sono immagini speculari sovrapponibili le une delle altre (a), così non lo sono gli isomeri ottici di $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ (b).

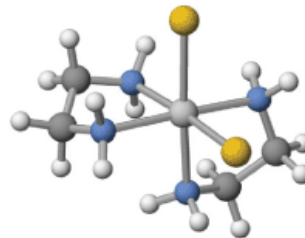
Chiralità al metallo



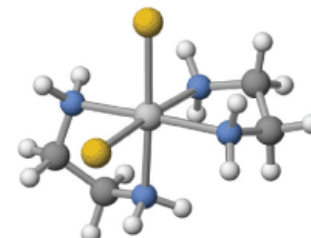
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$



$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ immagine speculare

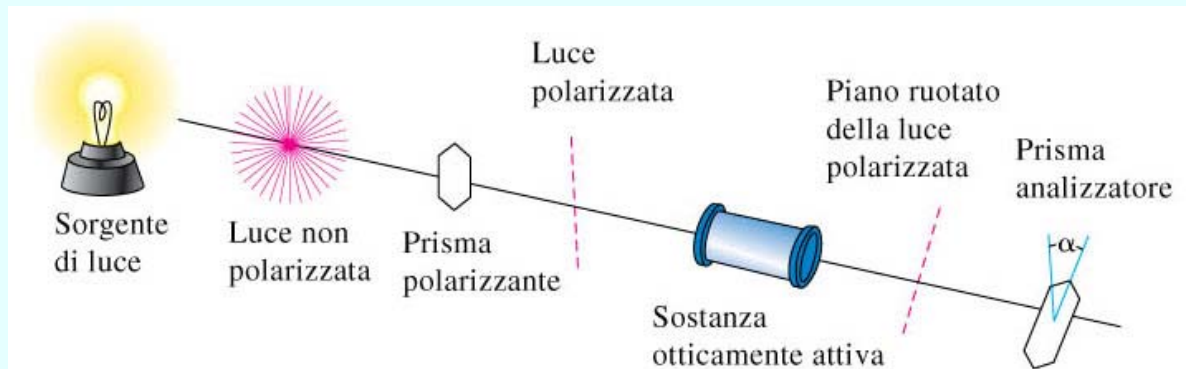


$\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$



$\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ immagine speculare

FIGURA 22.20 Complessi metallici chirali. Sia $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ che $\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ sono chirali. Si noti che le immagini speculari dei due composti non sono sovrapponibili.



▲ FIGURA 25-9 Attività ottica

La luce di una normale sorgente luminosa consiste di onde elettromagnetiche che vibrano in tutti i piani; non è polarizzata. La luce viene fatta passare attraverso un polarizzatore, un materiale che elimina tutte le onde tranne quelle che vibrano in un piano particolare. Il piano di polarizzazione della luce trasmessa viene poi variato facendolo passare attraverso una sostanza otticamente attiva. L'angolo al quale è stato ruotato il piano della luce polarizzata viene determinato ruotando un analizzatore (un secondo polarizzatore) finché tutta la luce polarizzata è assorbita.

Effetto della coordinazione sull'acidità dei leganti

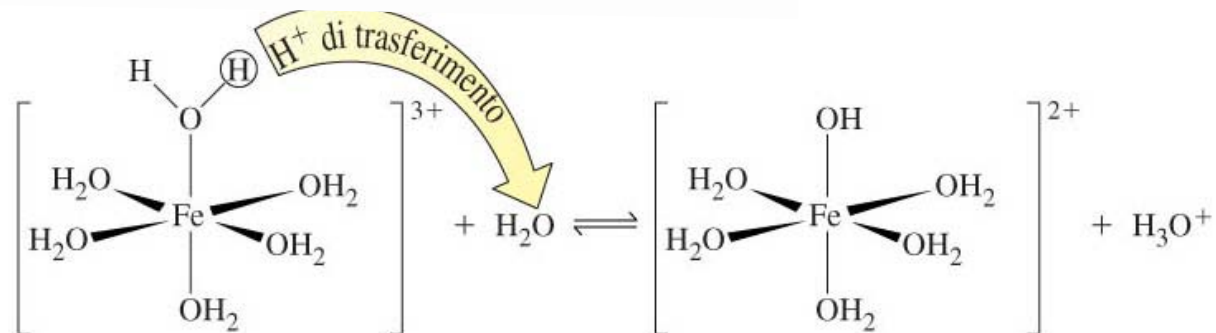
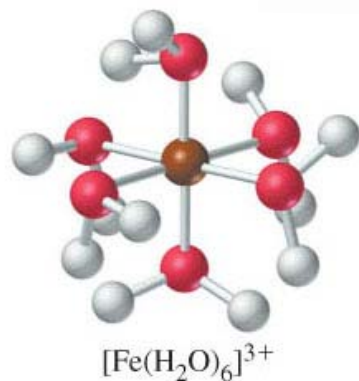
Table 2.2
pK_a values for selected ligands with and without metal ions

Ligand and reaction	Metal ion	Log K (25°C, 0.1 M)
$\text{H}_2\text{O} + \text{M}^{2+} \xrightleftharpoons[+\text{H}^+]{-\text{H}^+} \text{M}-\text{OH}^+$	None	14.0
	Ca ²⁺	13.4
	Mn ²⁺	11.1
	Cu ²⁺	10.7
	Zn ²⁺	10.0
$\text{NH}_3 + \text{M}^{2+} \xrightleftharpoons[+\text{H}^+]{-\text{H}^+} \text{M}-\text{NH}_2^+$	None	35.0
	Co ²⁺	32.9
	Cu ²⁺	30.7
	Ni ²⁺	32.2
$\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3 + \text{M}^{2+} \xrightleftharpoons[+\text{H}^+]{-\text{H}^+} \text{M}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3^+$	None	4.7
	Mg ²⁺	4.2
	Ca ²⁺	4.2
	Ni ²⁺	4.0
	Cu ²⁺	3.0
$\text{Imidazole} + \text{M}^{2+} \xrightleftharpoons[+\text{H}^+]{-\text{H}^+} \text{M}-\text{Imidazole}^{2+}$	None	7.0
	Co ²⁺	4.6
	Ni ²⁺	4.0
	Cu ²⁺	3.8

Table 2.3
Hydrolysis reactions of Fe(III), 25 °a

Reaction	pK _a
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	2.2
$2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2\text{H}^+$	2.9
$\text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+$	3.5
$\text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow + \text{H}^+$	6
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+$	10

^a Additional water molecules coordinated to the iron atoms are not shown.



▲ FIGURA 25-19 Ionizzazione di $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$