Aufbau (e⁻ correlation in s,p,d,f)
$\ell \geq 2l$
(n+1)s prima nd
II mi metalli molli
Cr, Cu
n(ℓ) nei tre periodi, conta butanoica (16% relativistica)
tipi di legame e geometrie
energie legame e nº coordinazione.
$\ell^*(\ell)$ per 3d e 4s
$\xi_{i,I}$, $\xi_{i,II}$, $\xi_{i,III}$ (metalli molli); caso Fe, andamento lungo i gruppi
grafico $\xi_{i,I}$, ξ_{II} e dipendenza lungo il gruppo
ξ_{III} lungo il gruppo (alti stati di ossidazione)
nu. ossidazione andamenti e tipo di legami
Configurazione elettronica
nu OX in un complesso
Inizio riempimento f
Lantanidi III eccezioni
Ipotesi di Werner $CoCl_3 \cdot nNH_3$
Valence bound
Limiti Valence bond
Na^+ Vs Fe^{3+}
tipo di legame nei complessi
Classici e non classici (esempi)
Leganti (ionici, neutri, sfera esterna) # doppietti; struttura legante, basi forti a bassa energia
#e⁻ in un complesso
Isomeria strutturale, di idratazione, di ionizzazione di coordinazione, di legame (dativo)
VSEPR vs KEPERT
Kepert (pro e contro)
#1, #2 (orbitali), #3, #4 (equilibri?, isomerie geometriche varie), #5 (fluxionalità; isomerie), #6 (isomerie, Δ, Λ, deformazioni, TWIST, racemizzazioni)
#7,8,9 e #nu sulla tavola
CFT (coniche punti f, gerade, ungerade, splitting, Δ_o, P, HS/LS, Δ_o(ROBA), P(ROBA), CFSE, DIAMAG, colore, h(config), $\xi(n)$)
tetraedro, OSSE, SPinelli, distorsione tetragonale, dist Jahn-Teller
Quadro forte (d⁶ magnetismo, Th vs SP, Au III)
pentacoordinato (TBP, SP, splitting, giravolta fluxionalità, ΔE(#n))
Comp dei leganti (MO, carattere covalente, LCAO, elettronegatività, ottaedro MO, LGO + degener., generalità. CFT, legami π forti, π-a/b, Δ_o, π-Energia)
Serie spettrochimica (π-a < NO π < π-b)
Spettri di assorbimento (gobbo d', effetto Jahn-Teller, 3 picchi, bande (vibrazioni), Franck-Condon, μ_{fi}, $\varepsilon(\mu_{fi})$)
Regole selezione (Spin, inversione parità (cent.))
Eccezione a Laporte (generale, tetraedro, ottaedro, vibrazioni)
Eccezione spin (spin-o coupling, d^5 Mn^{2+}(aq))
Spettri a trasf. di carica (d^0, d^{10}, generale, intensità, Madelung, Ladelung
Riepilogo (λ, Somma bande, intensità, numero bande)
Repulsione e⁻, e⁻ (distanze diverse, d^2 d^3 ottaedro, tipologie di spettri
L-S coupling (L, S, mL, mS, microstati, termine, Metodo per raggruppare, ulteriore divisione con J (metodo), regole Hund, 3d ↑↓ 5d
Parametri Racah
Splitting termini ottaedrica (D, orbitali f, F, formalismo del libro, Varie Somiglianze tra d^{10} in ottaedrico)
Splitting termini tetraedrica (D tutte inversioni, d^2, d^3 non crossing rule) Orgel d^2, d^3 con valori
Spettri di assorbimento (d^3 (Δ_o, x, B), d^{2n} (Δ_o, x, B, due casi, non crossing), Nefelauxetica $B_c/B_F < 1$, $\beta = 1 - h/k$, $\Delta_o = 10^3 fg$)
Diagrammi correlazione (qualitativi)
Tavole Sugano (quantitativo (B), C (sempre positivi: S*S) (Δ_o, B) graficamente, calcoli (SUB, RUB, $Ca(H_2O)_6$ $CoCl_6$)
Luminescenza, inversione di popolazione, LASER, fluorescenza, fosforescenza
Lantanidi (f profondi, poca covalenza, complessi: isostechiometrici, geometria data dai leganti, #8, #9 (trigonale bicappato), # per i più piccoli
e⁻-e⁻ > SL > LFI, spettri stretti e numerosi (S-L), colori tenui, Luminescenza comune, Stokes Shift)
Spettri di emissione, Spettri di eccitazione, Q.
Stati luminescenti (energy Gap rule
effetto antenna

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745
master COPY COPISTERIA
050/8312126 388/9837745

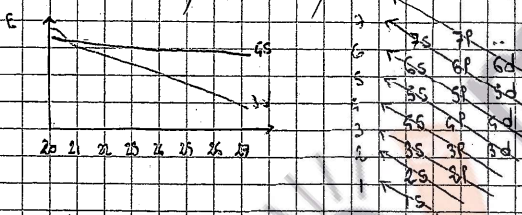
Chimica dei composti di coordinazione

La chimica dei complessi è caratteristica dei metalli di transizione, in particolare quindi sono gli elementi con possibilità di formare legami di coordinazione (dativi) accettando una coppia in un orbitale d o f vuoto e congiungersi ad una altra struttura detta legante.
Questa caratteristica è evidentemente tipica dei metalli del gruppo d e f.
Gli orbitali di tipo d ed f coinvolti nelle strutture di coordinazione, ed in particolare i d, sui quali il corso è concentrato sono fortemente direzionati, risultando in strutture altamente orientate, inoltre sono relativamente "grandi" e diffusi rispetto ai p e s del medesimo livello energetico, dunque la mutua repulsione di due elettroni nello stesso orbitale d è meno intensa di quella in uno s o in uno p.

Come è noto, nell'ordine di una configurazione elettronica, vengono occupati prima gli orbitali a energia inferiore, in particolare gli s del livello (n+1) sono riempiti prima degli nd (n>3), ciò non valga però che gli (n+1)s si trovino su un livello energetico superiore, dunque formalmente siamo giunti 2s/atomi, ne risulta dunque che gli orbitali (n+1)s si riempiono E si svuotano prima degli nd.
Questo fatto può anche essere assunto come giustificazione della frequente presenza dello stato di ossidazione 2 alla fine della transizione nella tacca d.

Analizzando la dipendenza delle energie degli orbitali 4s e 3d dal numero atomico Z si nota che per Z < 21 (Scandio, prima del I transizione) è 4s < 3d e dunque il risultato è quello atteso, da Z > 21 però si ha una inversione e l'energia dei 3d è effettivamente minore di quella dei 4s, manifestando ciò i 4s sono comunque i primi a riempirsi per via di un effetto di elettron correlation (qualcosa così può forse spiegarsi; la repulsione tra e⁻ in un 3d è più intensa che in un 4s per via delle diverse dimensioni, di fatto quindi un orbitale 3d pieno è un sistema a energia maggiore di uno 4s pieno).
Questo andamento nell'ordine è dunque mantenuto con l'eccezione di Cr e Cu (e elementi del rel gruppo) infatti questi assumono rispettivamente una configurazione con i d semipieni (Cr^1) e pieni (Cu^1) e un solo e⁻ nell'orbitale 4s

La differenza energetica tra i 3d e i 4s pieni continua a crescere lungo la transizione, e alla fine è tanto grande che per i metalli immediatamente successivi (nella I) l'unica possibilità nella formazione di ioni è quella di perdere orbitali 4s (massimo II)



Cr [Ar] $4s^1 3d^5$
ordine di riempimento
Cu [Ar] $4s^1 3d^{10}$

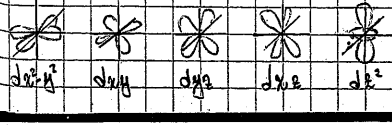
MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

Si potrebbe ritenere che l'andamento dei raggi atomici lungo i periodi della transizione sia quello comune, infatti gli orbitali d sono ampi e diffusi, dunque la presenza di elettroni sui orbitali degenere non ha un grande effetto schermante, di rimando al crescere di Z aumenta la carica nucleare effettiva Z^* e il raggio decresce.
Questo andamento, al crescere del numero di e⁻, è però contrastato dalla crescente repulsione tra gli e⁻ che tende a incrementare il raggio all'aumento di Z il risultato è che la funzione r(Z) presenta un minimo in corrispondenza del gruppo 8 (Fe, Ru, Os).
Le dimensioni dei metalli di transizione nei periodi 5 e 6 sono molto simili, ciò è un effetto della contrazione lantanidica dei elementi del 6 periodo infatti gli orbitali 4f schermano molto sconsonante il nucleo risentendo in essi carica nucleare efficace Z^* maggiore di quanto fosse lecito attendersi per gli del 6 periodo e dunque in minori dimensioni di tali atomi.
La contrazione lantanidica è anche frutto di effetti relativistici, infatti la massa di una particella tende ad aumentare con l'avvicinarsi della sua velocità a c, in atomi molto grandi (lantanidi dopo Es) gli e⁻ p ed s raggiungono velocità molto elevate e subiscono dunque un aumento di massa, poiché il raggio di un orbitale è inversamente proporzionale alla massa dell'e⁻ che lo determina si ha un contributo alla riduzione delle dimensioni che vale circa il 15% della contrazione complessiva.
Ovviamente l'energia dell'intero sistema atomico dipende anche dalle dimensioni (Z^* elettroni) quindi elementi del 5 e 6 periodo hanno energie simili tra loro proprio per l'allassamento relativistico dell'energia nel 6 periodo (con corrispondente aumento di massa)

Tipologie di legame e alcune proprietà periodiche per il gruppo d

Seguendo un modello VB i legami sono dati dalla sovrapposizione (combinazione lineare?) di orbitali in modo da formare particolari tipologie di orbitali di legame occupati dagli elettroni condivisi degli atomi legati.
In particolare, data la geometria degli orbitali d si possono determinare legami di tre tipi

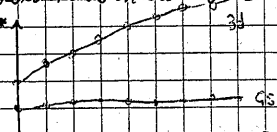
Legame σ: sovrapposizione "frontale" di due orbitali, i possibili tra s, p, dz^2, dx^2-y^2 (però impossibile simmetria di riferimento)
Legame π: sovrapposizione "laterale" di due orbitali, p, dxy, dyz, dxz
Legame δ: sovrapposizione "fascicolare" di due orbitali dxy, dyz, dxz



Col crescere delle dimensioni degli orbitali (aumento di n) aumenta la sovrapposizione e dunque aumenta l'energia di legame dunque la forza dei legami cresce lungo i gruppi, poiché per n=3 le dimensioni sono simili le sovrapposizioni laterali e energie di legame, l'inverso di grandi energie di legame, piccole energie di ionizzazione a grandi dimensioni forma S che metalli

I gruppi 5,6 formano legami con maggiore facilità (guadagno energetico) rispetto a quelli del 4 periodo, in quanto il gruppo aumenta la tendenza a formare legami con alta numero di coordinazione.

La carica nucleare effettiva Z^* cresce con Z in modo differente per gli e⁻ nei 3d e nei 4S, essendo questi ultimi più esterni: infatti (nonostante siano accoppiati per primi) subiscono l'effetto schermante dei 3d più interni, dunque la Z^* risentita è quasi costante, al contrario invece i e⁻ 3d si dispongono su orbitali degeneri, senza schermare la carica del nucleo per altri 3d isoenergetici, dunque per questi ultimi la Z^* aumenta naturalmente al crescere di Z e dunque aumenta l'energia di ionizzazione di tali 3d: questa è una ulteriore giustificazione della tendenza a cedere prima i 4S dei 3d



Come è facile attendersi dunque le energie di ionizzazione per le specie di transizione saranno molto simili per elementi della stessa periodo finanche che gli elettroni sottratti appartengano a orbitali di tipo s, nella specifica le energie di I e II ionizz saranno simili per elementi della stessa periodo (ovviamente quella di II sarà maggiore) poiché una III ionizzazione inizia ad intaccare la configurazione degli orbitali d la E_i III sarà largamente dipendente dall'elemento in esame ed in particolare crescerà spostandosi a destra lungo la serie di transizione, da questo andamento deriva la scarsa reattività degli ultimi elementi della serie detti metalli nobili.
L'unica eccezione alla tendenza appena descritta è rappresentata dal Fe il quale presenta una bassa E_i III dovuta al fatto che la cessione di due elettroni 4S e di uno dei 5 3d lo porta ad una configurazione di orbitale 3d semiriempito particolarmente stabile (Fe^{III})

Le energie di ionizzazione non variano considerevolmente lungo i gruppi, infatti l'allontanamento degli e⁻ è controbilanciato dall'incremento di carica effettiva.
I 5d hanno E_i maggiore dei 6d proprio perché l'aumento della Z^* non è compensato da un relativo allontanamento degli e⁻ che rimangono (nei 5d) a distanza simile (a quelli di valenza 6d) per via della contrazione lantanidica vedere grafico E_i I, dunque in generale si può affermare che E_i I e E_i II crescono (seppur lievemente) lungo il gruppo.
L'andamento per E_i III è opposto ed al quello ragionevolmente atteso, al crescere delle dimensioni degli orbitali lungo il gruppo, diventa sempre più facile rimuovere gli elettroni quindi E_i III decresce lungo il gruppo.
Unità alle energie di legami maggiori questo fa sì che gli stati di ossidazione siano comunemente fondati sui gruppi.

Ancora per quanto concerne i numeri di ossidazione si nota che questi sono più alti nella parte sinistra della serie (gruppi 3,4,5,6,7), questo accade perché per queste specie la Z^* è ancora bassa ed è più facile cedere gli e⁻ in fondo alla serie gli unici disponibili rimangono ancora i 4S (MS).
Esiste una correlazione tra il nox di ossidazione della specie metallica e i legami che può formare, in particolare

nox	tipo legame	struttura
1	COVALENTE	discreta
2,3	IONICO	estesa
4,5,6,7	COVALENTE	discreta

MASTER COPY
Tel. 050 6312126
Cell. 388 9837745

Tuttavia la configurazione elettronica di uno elemento di transizione si ricorda che gli orbitali s sono i primi sia a riempirsi che a svuotarsi: si tratta dunque una specie
$[GAS]\,s^2d^{m-2}$ indicandola come d^m, lo stesso avviene per gli ioni $M^{m+} \rightarrow [Ar]d^3$

Per determinare lo stato di ossidazione di un metallo in un complesso è necessario innanzitutto valutare il numero N di e⁻ disponibili al metallo di configurare d^N, a questi è necessario sottrarre il numero di e⁻ di valenza che rimarrebbero al metallo dopo la rimozione dei leganti della sfera interna

d-occupancy = group number − oxidation state

	ox s	Gr #	d^m
$[Ni(Cl_4)]^{2-}$	+II	10	8
$[Ni(CO_4)]$	0	10	10

f
Il riempimento del gruppo f ha inizio dopo 5s, 4d, 5p, 6s → 4f, poiché questi orbitali si trovano a grande profondità rispetto ad altri orbitali con energia inferiore ma livello energetico superiore.
Il riempimento di queste specie di orbitali è dovuto ad un brusco allontanamento dell'energia dell'orbitale 4f in corrispondenza di La (Z=57).
Proprio per via della profondità degli orbitali f incompleti è difficile che questi contribuiscano nella formazione di legami o nella ionizzazione.
Di fatto gli e⁻ più attivi nei lantanidi sono i $6S^2$ più esterni risultano in una chimica per certi versi paragonabile a quella dei metalli alcalino terrosi.
Come accaderà per i metalli di transizione propriamente detti i primi elettroni a interagire sono gli ns sia quando vengono ceduti, sia in fase di acquisizione di elettroni. 4f?
Nei lantanidi è molto comune che anche un terzo elettrone del livello (5d?) sia ceduto/acquisito, venendone effettivamente il III lo stato di ossidazione più comune.
Sono eccezioni il Ce (per il quale la diminuzione energetica non è ampia tale da impedire il riempimento di uno 5d) il Gd (con un 4f semipieno) il Lu con un 4f pieno

Ce [Xe] $4f^1 5d^1 6s^2$ } possono assumere ossidazione IV
Te analoghe

In tutti i casi non eccezionali la configurazione sarà per i lantanidi $[Xe]\,6f^{n}\,5d^{0}\,6s^{2}$.
Come già notato poiché l'effetto schermante degli f è minimo i lantanidi (e gli attinidi) subiscono una specifica contrazione al crescere di Z con conseguente aumento delle ρ di carica degli ioni

Composti di coordinazione

I composti di coordinazione sono chiamati anche complessi. Inizialmente non era chiaro come un metallo potesse formare più legami rispetto al valore della carica del proprio ione, perdipiù il primo studioso di tali composti Werdner osservò che complessi formati con stechiometrie diverse presentavano proprietà chimiche/fisiche diverse (colore, conducibilità, solubilità...) (es: $CoCl_3$ con NH_3 come legante)

Notando che nessuno dei complessi presentava reattività di tipo basica (nonostante la presenza di NH_3) Werner ipotizzò che la reazione tra metallo e legante fosse una acido-base di Lewis in cui il metallo "accoglie nei suoi orbitali vuoti" doppietti elettronici del legante.
Gli orbitali occupati derivano dall'ibridazione che determinano l'orientamento dei leganti nonché il loro numero. Una complessa di fatto è caratterizzata dallo stato di ossidazione del metallo e dal numero di coordinazione ovvero il numero di legami legati che determina anche la geometria

La sostituzione delle $:NH_3$ al Cl nella struttura del metallo era valutata determinando la quantità di Cl^- prodotti in soluzione

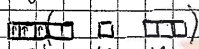
$CoCl_3 \cdot 6NH_3 = [Co(NH_3)_6]^{3+}(Cl^-)_3 \rightarrow 3\,Cl^-$ liberati $\rightarrow$ complesso è $[Co(NH_3)_6]^{3+}$
$CoCl_3 \cdot 5NH_3 = [Co(NH_3)_5Cl]^{2+}(Cl^-)_2 \rightarrow 2\,Cl^-$ liberati $\rightarrow$ " " $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$

$CoCl_3 \cdot 3NH_3 = [Co(NH_3)_3Cl_3] \rightarrow 0\,Cl^-$ liberi $\rightarrow [Co(NH_3)Cl_3]$

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837765

Per il fatto che formino legami dativi con metallo più formano complessi che presentano più legami della singola carica dello ione.
Le specie direttamente legate al complesso sono dette facenti parte della sfera interna del complesso, eventuali contrioni esterni presenti in complessi non neutri si dicono appartenere alla sfera esterna

Visualizzando la formazione del complesso nel modello valence bond il legame (covalente) tra metallo e legante è data dalla sovrapposizione di un orbitale del legante (con una) lone pair) e di un orbitale vuoto opportunamente ibridato offerto dal nucleo metallico, la tipologia di orbitale ibrido determina la geometria del legame

$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$  → ibridazione  ← ottaedrica
ogni orbitale occupato da un doppietto di NH_3
PARAMAGNETICO

$[Zn(OH)_6]^{2-}$  → ibridazione  ← tetraedrica
DIAMAGNETICO

altre e diverse ibridazioni hanno altre e diverse geometrie.

Le limitazioni della valence bond sono evidenti: infatti questa è sì in grado di giustificare a posteriori alcune delle proprietà del complesso (principalmente di natura geometrica e magnetica), non è in nessun modo predittiva e non consente di trarre alcuna conclusione su proprietà come colore (e carattere spettrografico), dipendenza del momento magnetico dalla temperatura, stati elettronici eccitati ecc.

La coordinazione (ad es in H_2O) di uno ione metallico NON di transizione è sostanzialmente differente da quella che caratterizza un metallo di transizione, nel primo caso infatti l'attrazione è di natura puramente elettrostatica, dunque adirezionale, il massimo numero di molecole coordinate nella "sfera interna" è dettato puramente da fattori sterici.
In un complesso di coordinazione invece l'attrazione metallo legante è verso il centro della ρ elettronica di un legame covalente, questa implica una direzionalità dei legami e un numero di coordinazione stabilito spesso inferiore del massimo numero ottenibile da considerazioni solo di natura sterica.

Perdipiù in una sfera di coordinazione in cui l'attrazione è di natura solo elettrostatica il complesso sarebbe necessariamente neutro, mentre complessi di coordinazione possono essere specie cariche.
Al contempo però il legame metallo-legante non può essere nemmeno covalente puro perché questa comporterebbe un trasferimento di carica negativa al centro metallico mentre ci si aspetta che la carica sia distribuita su tutta la struttura del complesso. Si assume dunque che esista un legame polarizzato che distribuisca la carica sulla struttura, ovviamente in funzione della differenza tra le elettronegatività

Un complesso a sfera interna è detto basico quando il metallo ha stato di ossidazione ≥ 2 e coordina leganti elettron-donatori.
Esistono anche specie dette non classiche in cui il metallo ha stato di ossidazione < 2 con leganti π-attrattori, in questo caso è il metallo ad avere carattere basico di Lewis, cedendo dei doppietti.

Ad ogni complesso ionico a sfera interna sarà associata una serie di contrioni, legati dalla semplice attrazione elettrostatica e facilmente rimovibili che costituiscono la sfera esterna del complesso

$Ni(CO)_4$ non ionico
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ ionico