

COMPLESSI DEI METALLI DI
TRANSIZIONE

LEZIONE 7

METALLI DI TRANSIZIONE

- ▶ Elementi che formano almeno uno ione con un sottoguscio d parzialmente riempito di elettroni
- ▶ Configurazione elettronica $(n-1)d^x ns^y$

21 Sc [Ar]3d ¹ 4s ²	22 Ti [Ar]3d ² 4s ²	23 V [Ar]3d ³ 4s ²	24 Cr [Ar] 3d ⁵ 4s ¹	25 Mn [Ar]3d ⁵ 4s ²	26 Fe [Ar]3d ⁶ 4s ²	27 Co [Ar]3d ⁷ 4s ²	28 Ni [Ar]3d ⁸ 4s ²	29 Cu [Ar]3d ¹⁰ 4s ¹	30 Zn [Ar]3d ¹⁰ 4s ²
39 Y [Kr]4d ¹ 5s ²	40 Zr [Kr]4d ² 5s ²	41 Nb [Kr]4d ³ 5s ²	42 Mo [Kr]4d ⁵ 5s ¹	43 Tc [Kr]4d ⁵ 5s ²	44 Ru [Kr]4d ⁷ 5s ¹	45 Rh [Kr]4d ⁸ 5s ¹	46 Pd [Kr]4d ¹⁰	47 Ag [Kr]4d ¹⁰ 5s ¹	48 Cd [Kr]4d ¹⁰ 5s ²
57 La [Xe]6s ² 5d ¹	72 Hf [Xe]5d ² 6s ²	73 Ta [Xe]5d ³ 6s ²	74 W [Xe]5d ⁴ 6s ²	75 Re [Xe]5d ⁵ 6s ²	76 Os [Xe]5d ⁶ 6s ²	77 Ir [Xe]5d ⁷ 6s ²	78 Pt [Xe]5d ⁹ 6s ¹	79 Au [Xe]5d ¹⁰ 6s ¹	80 Hg [Xe]5d ¹⁰ 6s ²

COMPLESSI DEI METALLI DI TRANSIZIONE

- ▶ Composti nei quali un atomo centrale metallico si lega a molti donatori (basi di Lewis):



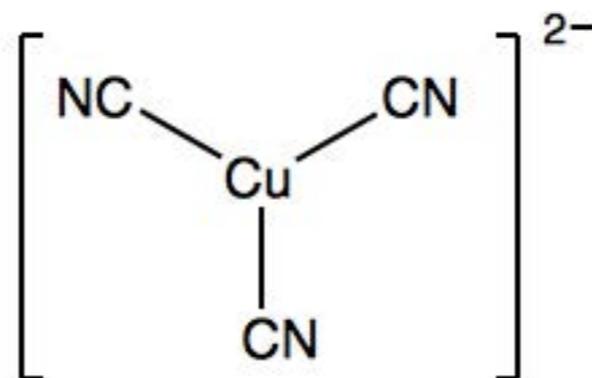
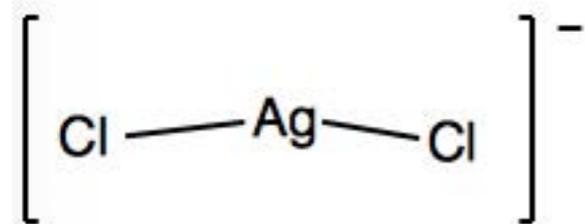
- ▶ Numero di coordinazione (CN): numero di leganti intorno al centro metallico.

Dipende da:

- ▶ dimensioni di M^{n+}
- ▶ interazioni steriche tra i leganti (L)
- ▶ interazioni elettroniche M-L

NUMERO DI COORDINAZIONE E GEOMETRIA

- ▶ CN=2 e CN=3 (rari)



- ▶ CN=4

- ▶ Struttura tetraedrica (T_d) - favorita quando:

- M è piccolo e i leganti sono più grandi e anionici

- metalli dei blocchi s e p (ZnCl_4^{2-} , BF_4^- ...)

- ossoanioni di metalli in alto stato di ox o alogeno complessi della prima serie di transizione (MnO_4^{2-} , FeCl_4^-)

- metalli in basso stato di ossidazione ($\text{Ni}(\text{CO})_4$)

- ▶ Struttura planare quadrata (D_{4h}) - tipica dei metalli con configurazione elettronica d^8 : Pd(II), Pt(II), Au (III), Rh(I) e a volte Ni(II)

NUMERO DI COORDINAZIONE E GEOMETRIA

▶ CN=5

▶ Struttura bpiramidale trigonale

▶ Struttura piramidale quadrata

Ci può essere interconversione tra le due geometrie (Es: $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ ha interconversione visibile all'NMR (i tempi dell'NMR sono molto maggiori dei tempi di interconversione, quindi si vede un segnale allargato)

▶ CN=6: struttura ottaedrica

Coordinazione più comune per ioni con configurazione da d^0 a d^9 , meno comune per ioni grandi.

▶ CN=7:

3 strutture limite possibili, coordinazione tipica degli ioni 3d, 4d, 5d di grandi dimensioni

CARICA DEL COMPLESSO

- ▶ Positiva: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ solfato di tetramminorame (II)
NB: si scrive fuori dalla parentesi quadra del complesso il controione (non è un legante), quindi il complesso "nudo" è $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
- ▶ Negativa: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ esacianoferrato (II) di potassio
quindi il composto nudo senza controione è: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
- ▶ Neutra: la carica dello ione di transizione è compensata da quella dei leganti: $[\text{CuCl}_2(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2]$

NB: gli elettroni di legame tra un legante carico negativamente (X) e il metallo stanno uno sul metallo e uno sul legante, mentre gli elettroni di legame tra un legante neutro (L) e il metallo stanno sul legante.

CARICA DEL METALLO

- ▶ E' la carica che rimane sul metallo quando i leganti vengono rimossi

Es:

[Co(NH₃)₄Cl₂]Cl carica del complesso: +1

da [Co(NH₃)₄Cl₂]⁺ si arriva alla carica del centro metallico sottraendo alla carica del complesso la carica totale dei leganti:

2 X Cl⁻ carica (-1) X 2 = -2

2 X NH₃ carica 0

Carica del complesso - carica totale dei leganti:

+1 - (-2) = +3 ⇒ Co³⁺

LEGANTI E CARICA FORMALE



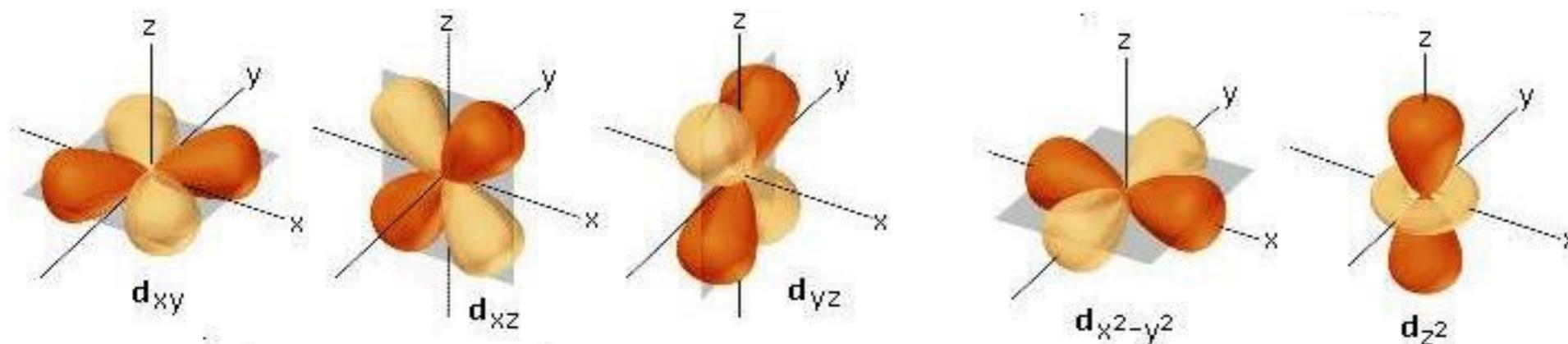
Ligand	Name	Abbreviation	Type	Electron count*
$\text{H}_3\text{N:}$	ammine		L	2
$\text{H}_2\ddot{\text{O}}:$	aquo		L	2^\dagger
$\text{R}_3\text{P:}$ (R = alkyl, aryl)	trialkylphosphino, triarylphosphino		L	2
$:\text{C}=\ddot{\text{O}}:$	carbonyl	CO	L	2^\ddagger
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2^{\S}$	ethylene		L	2
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N:}$	acetonitrile	MeCN	L	$2^{\S\S}$
	benzene		L_3	6
$\text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$	halo (e.g., chloro)	X	X	2^\dagger
H^-	hydrido		X	2
$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^-$	acetato	AcO	X	2^\dagger
R:^- e.g., $\text{H}_3\text{C:}^-$	alkyl (e.g., methyl)		X	2
$:\text{C}\equiv\text{N:}$	cyano	CN	X	2^\ddagger
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\ominus}{\text{C}}\text{H}_2$	allyl		LX	4^{**}
	cyclopentadienyl	Cp	L_2X	6

TEORIA DEL CAMPO CRISTALLINO

Teoria sviluppata per trattare le interazioni repulsive che si determinano tra gli elettroni d del metallo e le cariche negative (puntiformi) con le quali viene rappresentato l'effetto dei leganti che circondano il metallo.

L'effetto dei leganti è risentito in modo differente dall'elettrone del metallo a seconda dell'orbitale d in cui si trova:

Nel campo ottaedrico gli elettroni in dx^2-y^2 e dz^2 subiscono una maggiore repulsione rispetto a dxy , dxz e dyz , quindi in presenza dei leganti gli orbitali d non sono degeneri ma si splittano in due gruppi di orbitali: dxy , dxz e dyz (t_{2g}) a energia minore e dx^2-y^2 e dz^2 (e_g) a energia maggiore



FATTORI CHE DETERMINANO Δ_0

- ▶ Δ_0 = energia della transizione $t_{2g} \rightarrow e_g$
- ▶ Legante: per ogni legante Δ_0 nel complesso ML_n è circa uguale per diversi M

Serie spettrochimica con Δ_0 crescenti:

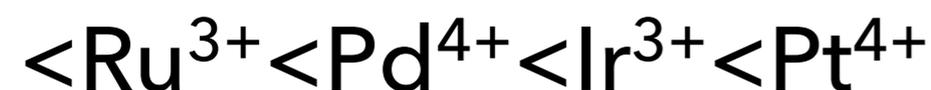


- ▶ Metallo:

Δ_0 aumenta all'aumentare del numero di ossidazione

Δ_0 aumenta scendendo lungo un gruppo

Serie spettrochimica con Δ_0 crescenti:

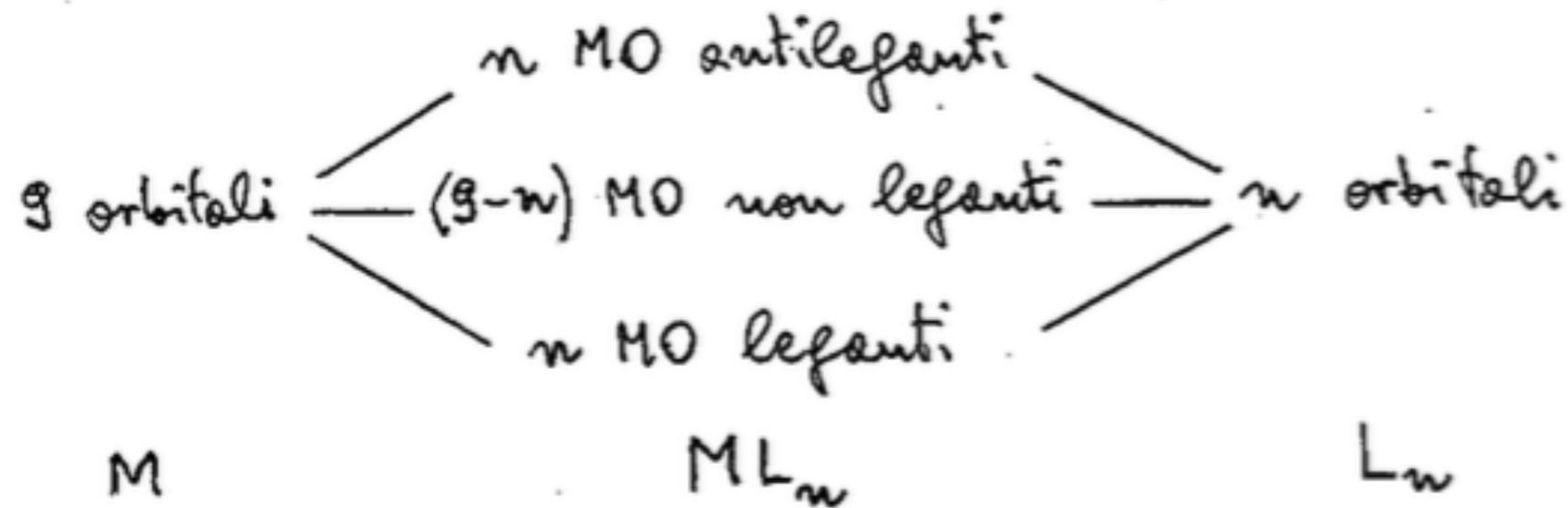


TEORIA MO PERI COMPLESSI OTTAEDRICI (LFT)

- ▶ Un metallo del blocco d può utilizzare fino a 9 orbitali per formare MO

ad esempio, per un metallo della prima serie di transizione: 4s(1), 4p(3), 3d(5)

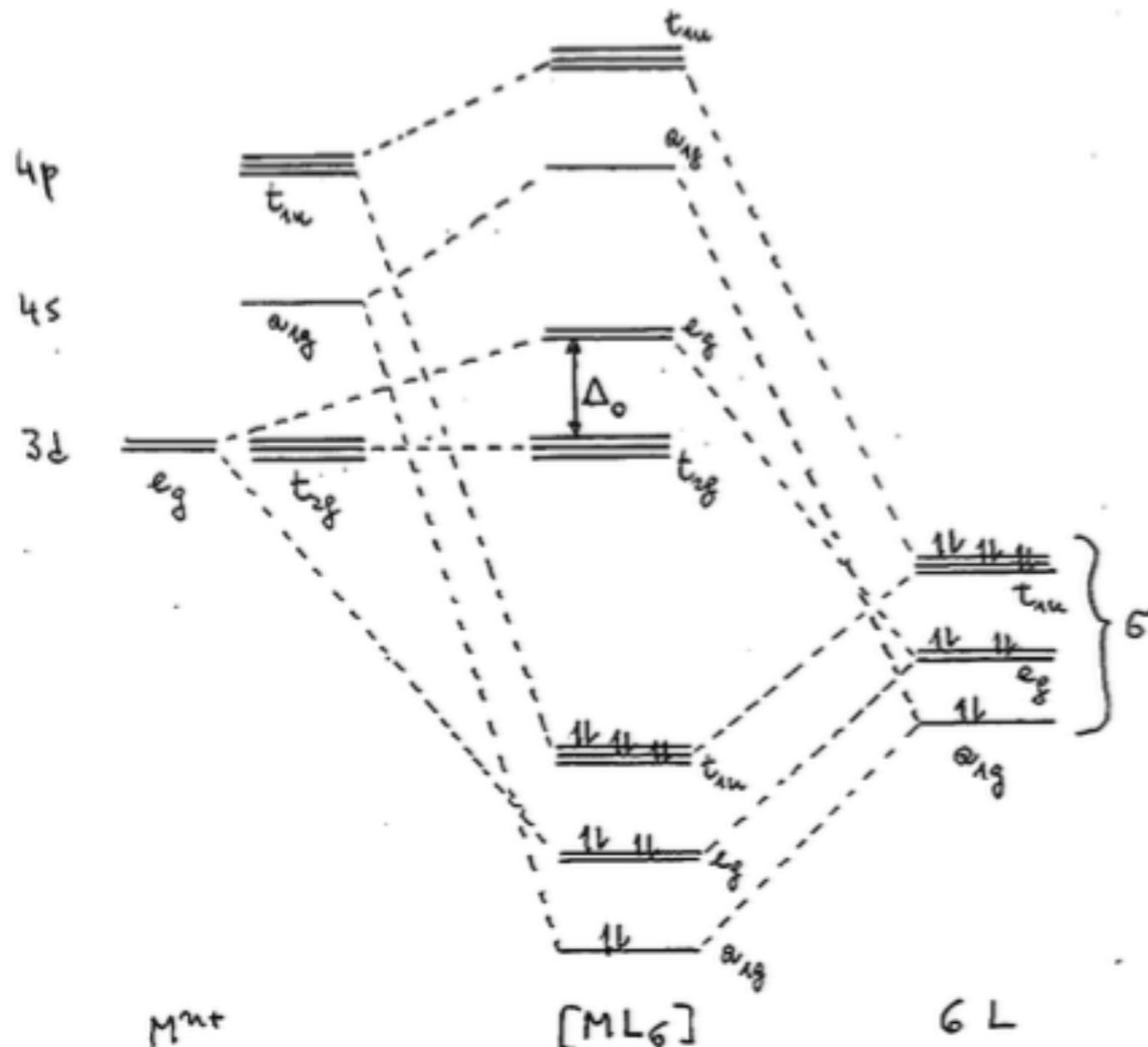
Schema MO per un complesso ML_n :



Si noti che la situazione ottimale (n MO leganti e $(9-n)$ MO non leganti occupati) si realizza se si hanno a disposizione 9 coppie elettroniche \Rightarrow regola dei 18 elettroni

LEGAMI σ METALLO-LEGANTE

- ▶ Ogni legante contribuisce al complesso con un solo orbitale σ ibrido diretto verso il metallo.
- ▶ Si costruisce uno schema MO con le opportune combinazioni tra orbitali di simmetria adatta del metallo e dei leganti



Gli MO leganti sono localizzati principalmente sui leganti, gli elettroni del metallo d^n sono sugli orbitali di frontiera del complesso (t_{2g} non leganti HOMO con 100% di carattere metallico e gli e_g anti leganti con prevalente carattere metallico).

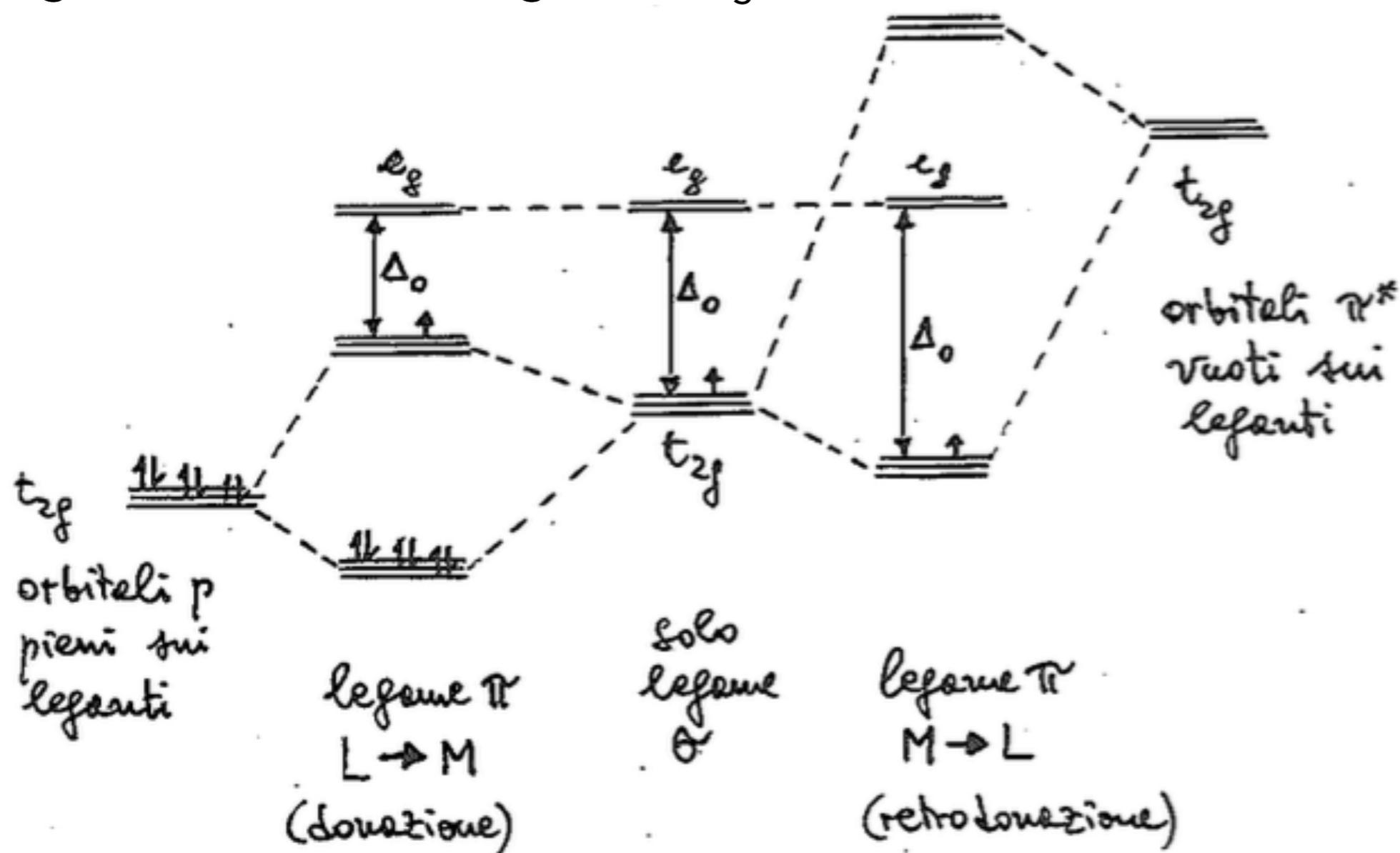
Δ_0 rappresenta la separazione degli orbitali d del metallo causata dai leganti.

LEGAMI π METALLO-LEGANTE

- ▶ Leganti con orbitali con simmetria locale π rispetto all'asse M-L energeticamente accessibili possono combinarsi con gli orbitali t_{2g} del metallo non impegnati in un legame σ :
 - ▶ Donazione π (L \rightarrow M)
Es: alogenuri
il legante utilizza i propri orbitali p pieni per il legame π con il metallo (che utilizza i propri orbitali dxy, dxz e dyz): si formano così da 3 p_L e 3 d_M 6 MO di cui 3 di legame e 3 di antilegame.
 - ▶ Retrodonazione π (M \rightarrow L)
Es: CO
il legante utilizza orbitali vuoti π^* di bassa energia per ricevere elettroni provenienti dagli orbitali atomici t_{2g} del metallo. In questo caso i leganti si comportano da acidi di Lewis (per i leganti π acidi gli orbitali atomici π pieni sono fortemente leganti e di bassa energia quindi non partecipano all'MO).

EFFETTO DEI LEGANTI π SUL Δ_0

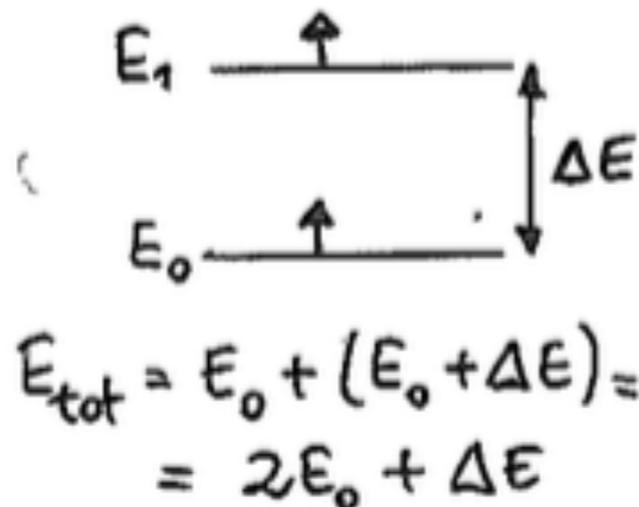
- ▶ Donazione π ($L \rightarrow M$): Δ_0 è la differenza di energia tra il t_{2g} di antilegame (ad alta energia) ed $e_g \Rightarrow \Delta_0 < \Delta_{0\sigma}$
- ▶ Retrodonazione π ($M \rightarrow L$): Δ_0 è la differenza di energia tra il t_{2g} di legame (a bassa energia) ed $e_g \Rightarrow \Delta_0 > \Delta_{0\sigma}$



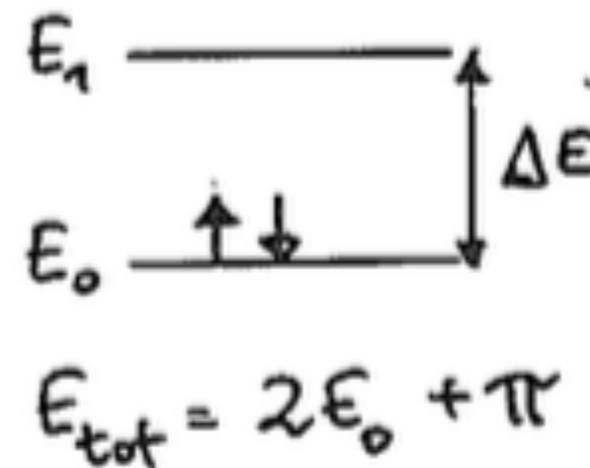
CONSIDERAZIONI SUL Δ_0

- ▶ Bassi valori di Δ_0 determinano complessi non troppo stabili: gli HOMO nel complesso hanno energia maggiore rispetto agli HOMO di un complesso con sola donazione σ . Complessi a campo debole danno configurazioni elettroniche del complesso ad alto spin: l'energia di appaiamento degli elettroni in un orbitale è maggiore della separazione energetica tra t_{2g} ed e_g (Δ_0)
- ▶ Alti valori di Δ_0 determinano complessi stabili: gli orbitali t_{2g} hanno energia particolarmente bassa. Complessi a campo forte si traducono in complessi a basso spin: l'energia di appaiamento degli elettroni è minore dell'energia di Δ_0

Configurazione ad alto spin:

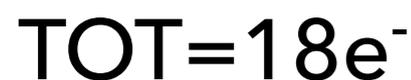
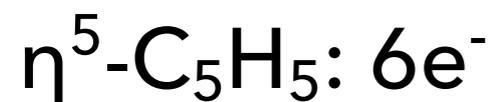


Configurazione a basso spin:



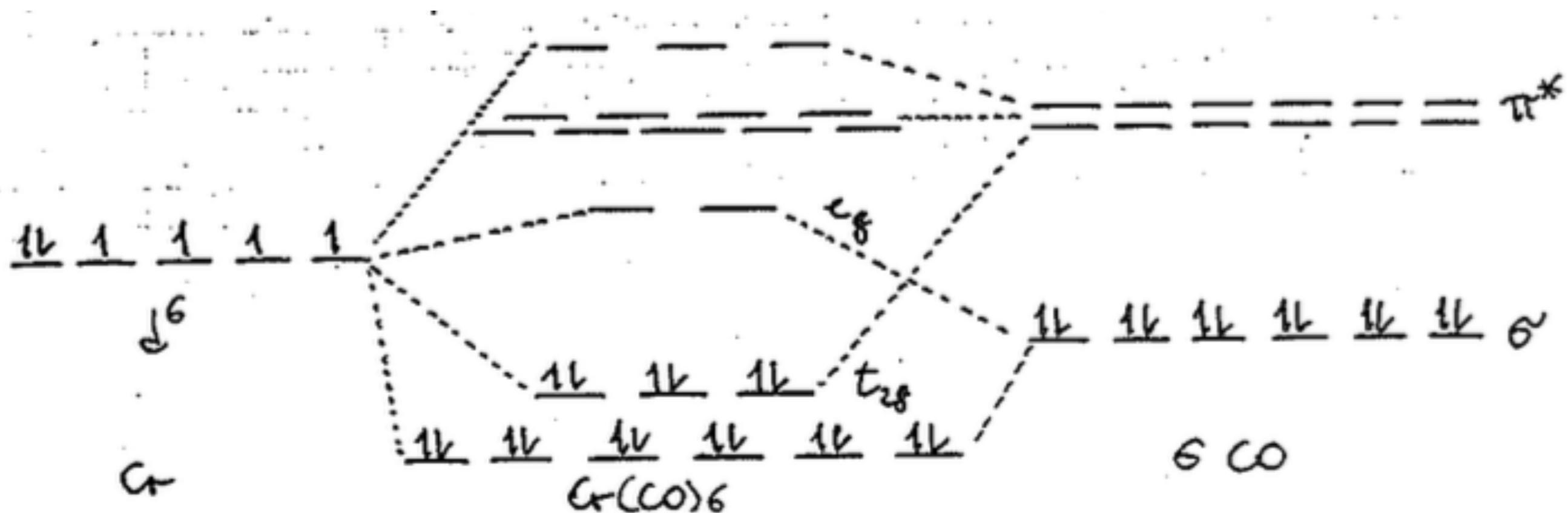
CALCOLO DEGLI ELETTRONI DI VALENZA: REGOLA DEI 18 ELETTRONI

- ▶ I complessi più stabili hanno un numero di elettroni di valenza complessivo intorno al centro metallico pari a 18 elettroni anche se con eccezioni.
- ▶ Per calcolare il numero di elettroni di un complesso si sommano il numero di elettroni di valenza del centro metallico (considerando il suo stato di ossidazione), il numero di elettroni forniti dai leganti e la carica del complesso.



CALCOLO DEGLI ELETTRONI DI VALENZA: REGOLA DEI 18 ELETTRONI

- ▶ La tendenza ad assumere 18 VE si può apprezzare da un semplice schema MO, per esempio di $\text{Cr}(\text{CO})_6$:

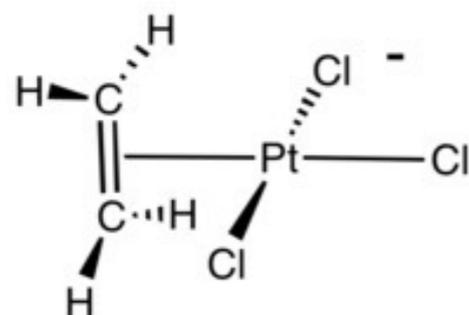


ECCEZIONI ALLA REGOLA DEI 18 ELETTRONI

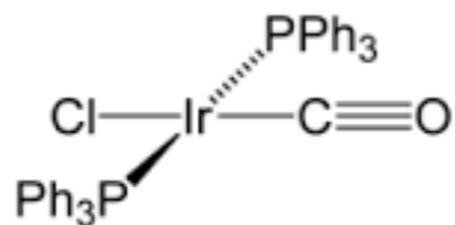
- ▶ Complessi con leganti semplici σ donatori: leganti a campo debole con piccola differenza tra t_{2g} ed e_g . Dato che non vi è retrodonazione π , gli orbitali t_{2g} sono di non legame quindi:
 - possono esserci fino a 22 e^- di valenza
 - possono esserci al minimo 12 e^- di valenza
- ▶ Complessi con leganti π donatori hanno t_{2g} di antilegame quindi sono più stabili complessi con meno di 18 VE.
- ▶ Metalloceni che non siano del gruppo 8 (es: cobaltocene)

COMPLESSI PLANARI CON 16 VE

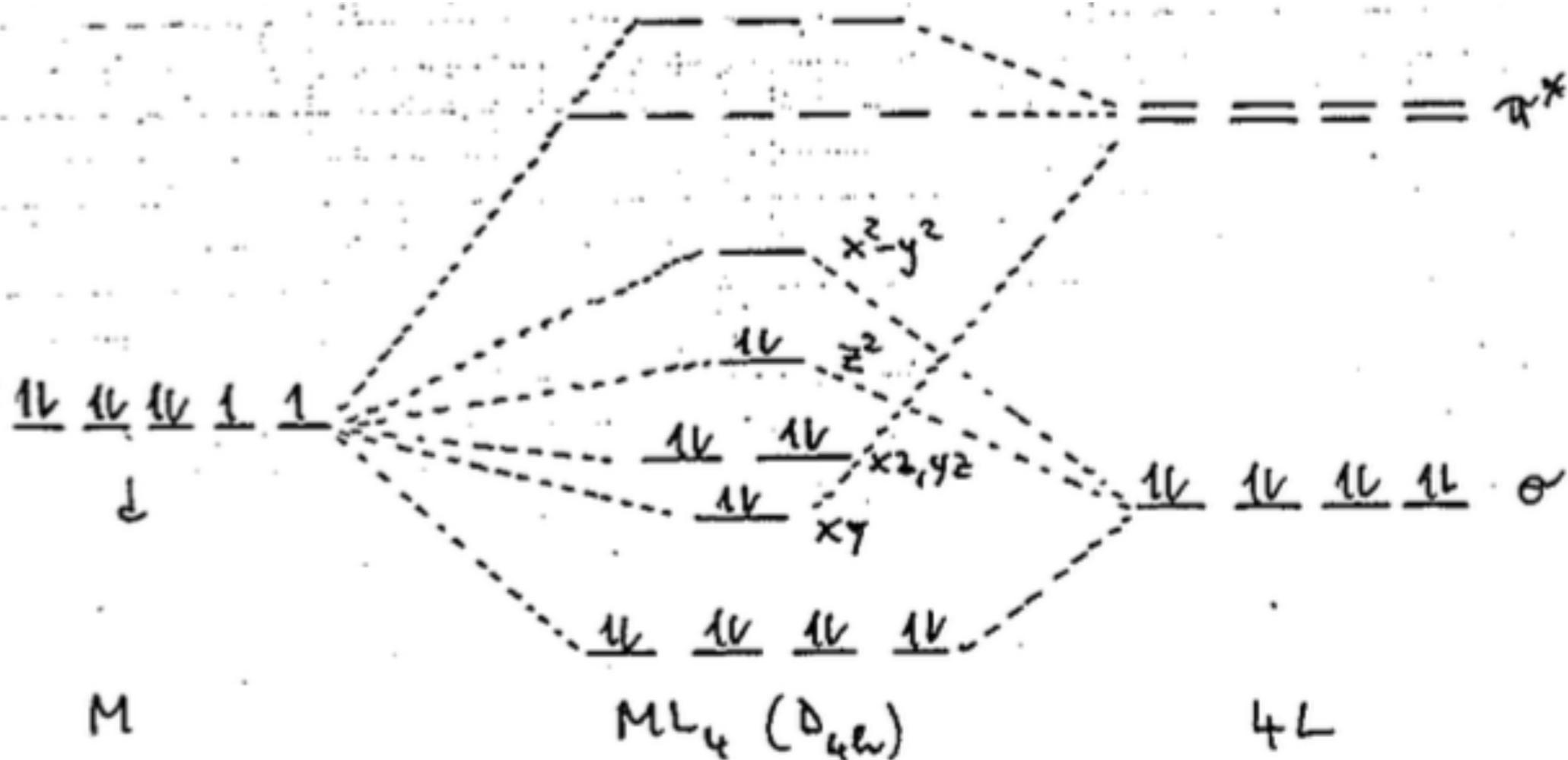
Elementi alla destra del blocco d (gruppi 9 e 10) hanno strutture tetracoordinate planari e formano complessi con 16 VE.



Anione di Zeise



Complesso di Vaska



CONSIDERAZIONI SUI COMPOSTI DI TRANSIZIONE

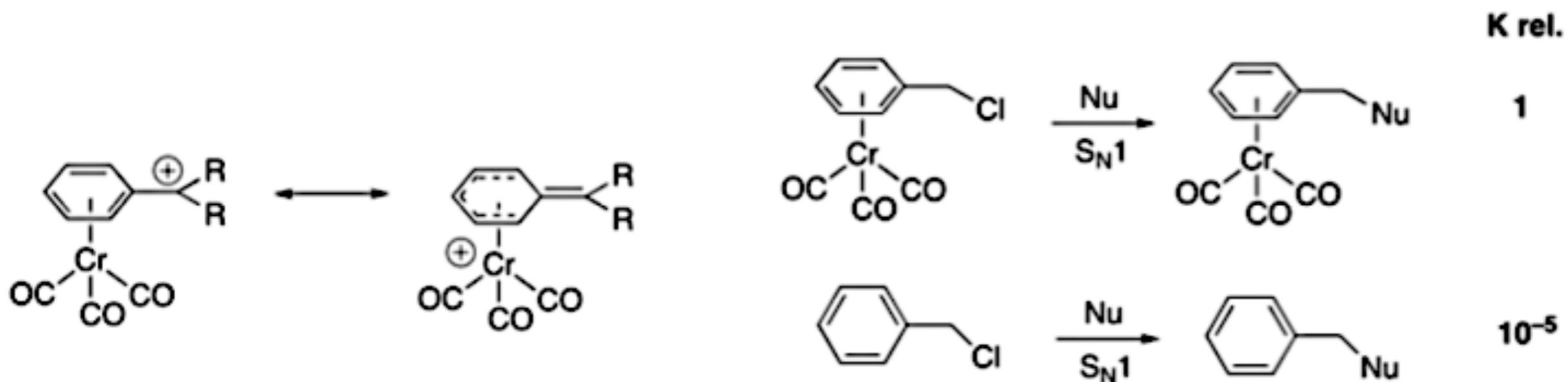
- ▶ La carica ionica netta del complesso ha una forte influenza sulla chimica del complesso stesso.
Carica positiva \Rightarrow aumenta carattere elettrofilo;
Carica negativa \Rightarrow aumenta il carattere nucleofilo
- ▶ Il numero di coordinazione del metallo di transizione non può mai essere superiore a 9 (**ML₉**) \Rightarrow 9 orbitali di valenza per M
- ▶ I complessi dei metalli di transizione non sono ionici!!!! Le interazioni tra metallo e leganti sono **COVALENTI!!!!**
(altrimenti non esisterebbe la teoria del campo dei leganti)

FORMAZIONE DI COMPLESSI PER OTTENERE REAZIONI SUI LEGANTI

- ▶ L'utilizzo di un composto organico come legante di un metallo di transizione può essere utilizzata per ottenere effetti induttivi utili per reazioni chimiche.
ad esempio se un anello benzenico funge da legante:
 - ▶ aumento dell'acidità dell'acido benzoico: l'effetto induttivo elettroneattrattore di un metallo aumenta l'acidità del legante (la carica negativa della base coniugata viene stabilizzata)
 - ▶ sostituzioni nucleofile aromatiche: la complessazione può rendere superflua la presenza di un gruppo elettroneattrattore come il nitro
 - ▶ stabilizzazione di carbanioni benzilici

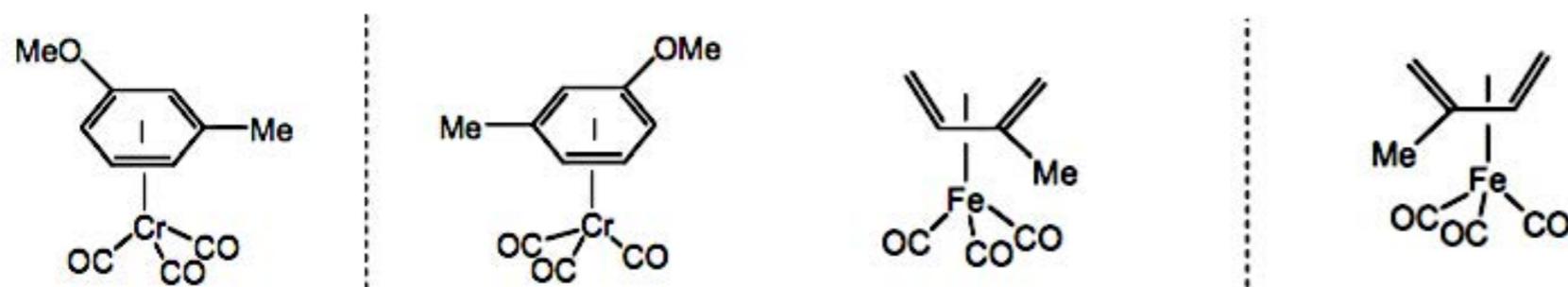
FORMAZIONE DI COMPLESSI PER OTTENERE REAZIONI SUI LEGANTI

- ▶ può esserci effetto mesomerico stabilizzante anche per reazioni che prevedono intermedio carbocationico se il centrometallico è elettronrico (es. $n^{\circ}ox=0$)

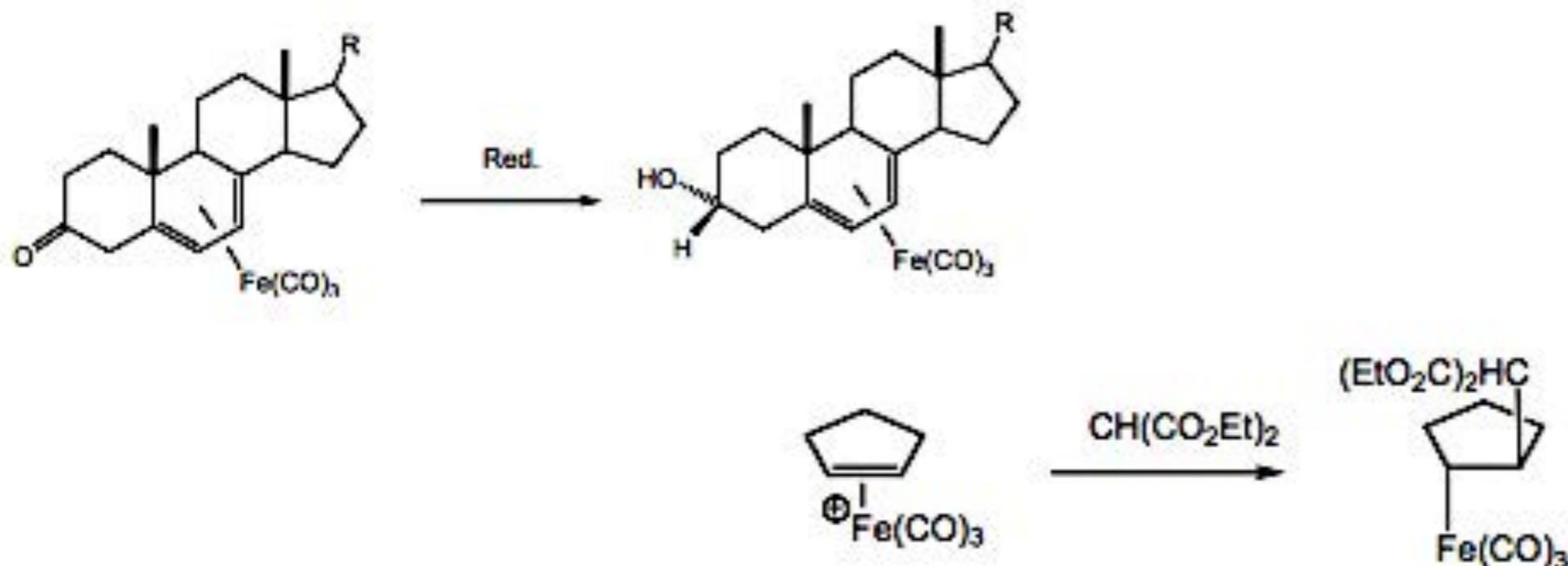


CHIRALITÀ DEI COMPLESSI

- ▶ Leganti organici asimmetrici possono rendere chirale il complesso:

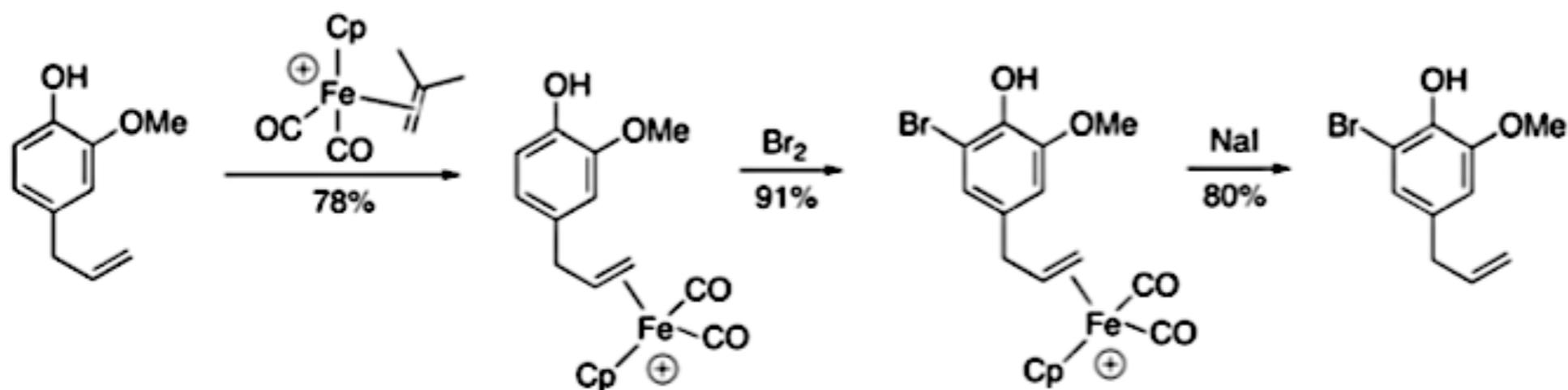
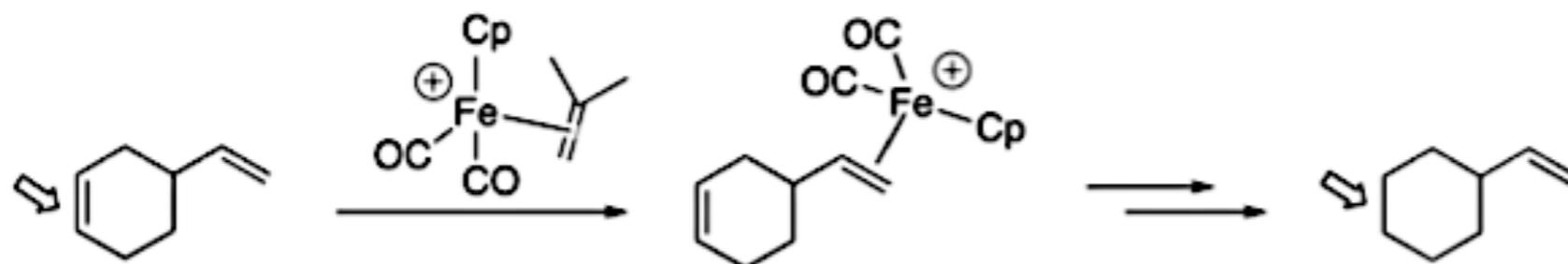


- ▶ Quando un sito di una molecola viene sfruttato come legante per la complessazione, questo è protetto rispetto alle reazioni che normalmente subirebbe:

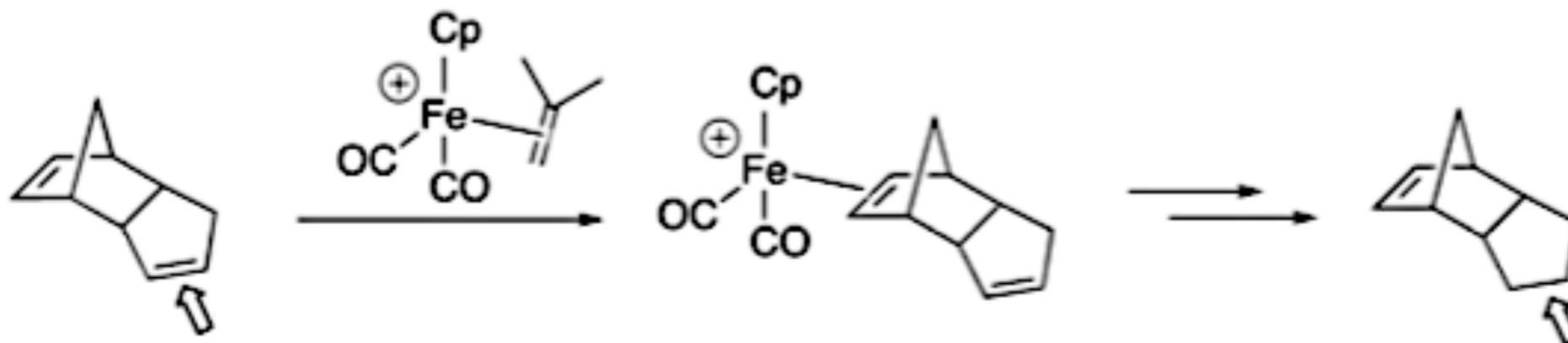


COMPOSTI ORGANOMETALLICI COME GRUPPI PROTETTIVI

- ▶ Protezione di olefine (si coordina solo il doppio legame - sostituito)

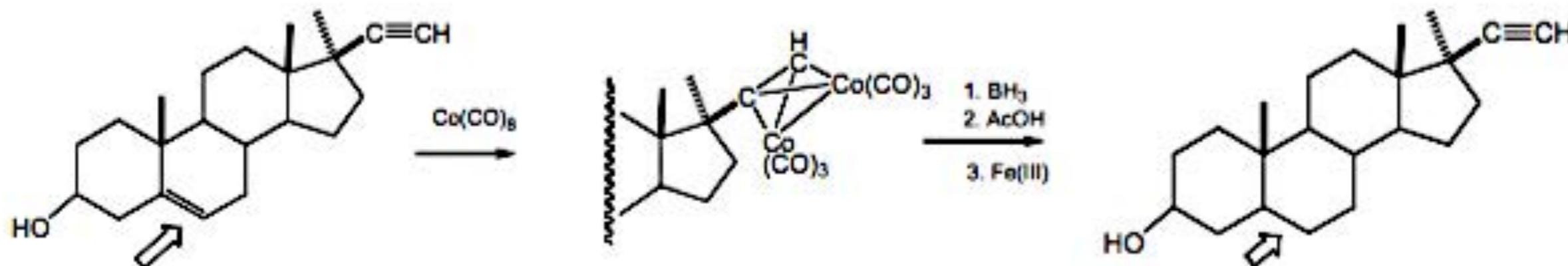


- ▶ Protezione di olefine (si coordina solo il doppio legame + tensionato)

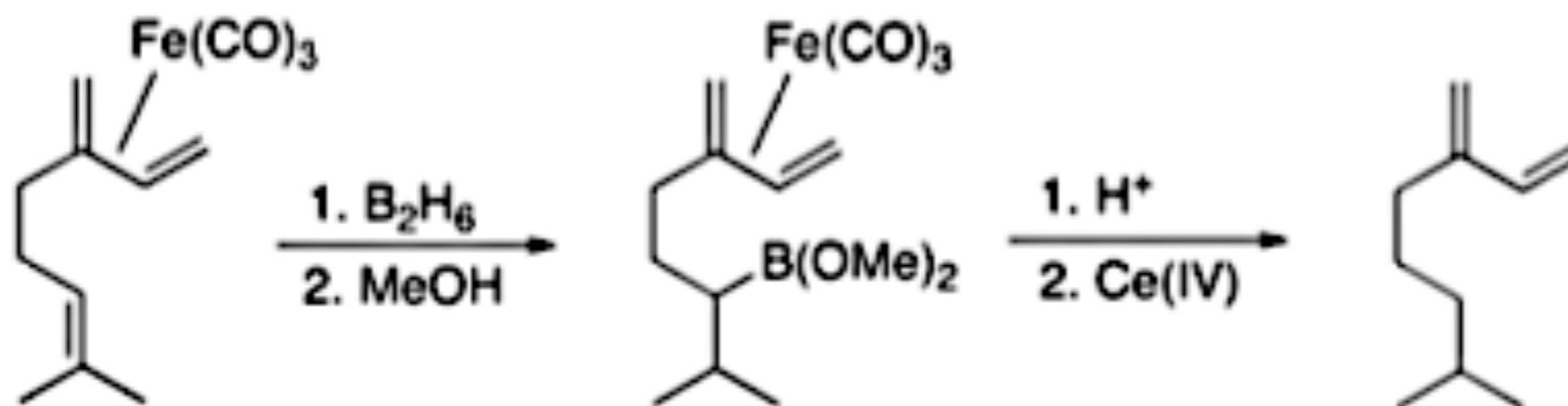


COMPOSTI ORGANOMETALLICI COME GRUPPI PROTETTIVI

► Protezione di acetileni

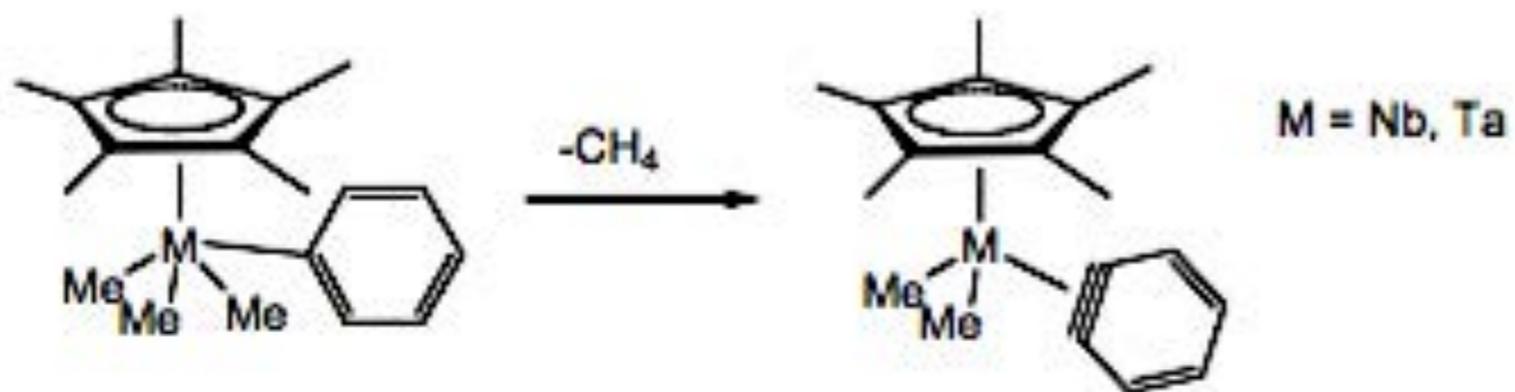


► Protezione di dieni



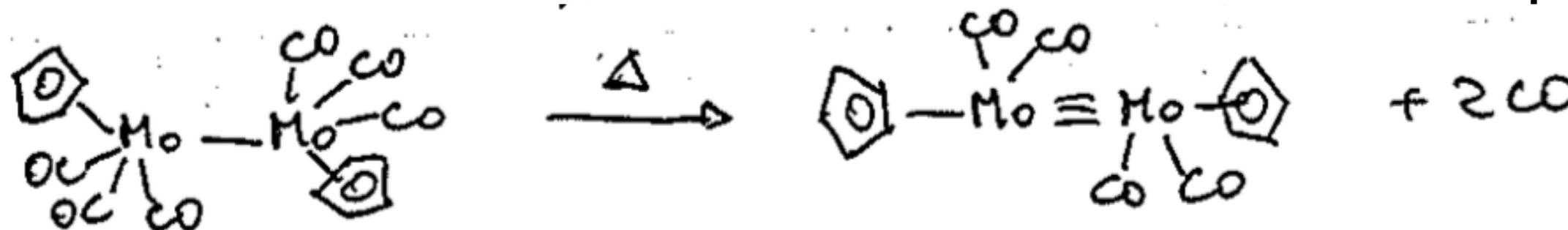
COMPOSTI ORGANOMETALLICI COME STABILIZZANTI

- ▶ Stabilizzazione di composti reattivi



ASSOCIAZIONE-DISSOCIAZIONE E SOSTITUZIONE DEL LIGANDO

- ▶ Dissociazione del ligando: il ligando si stacca dal complesso e il metallo ha un sito di coordinazione libero. Il n° di ox del metallo non cambia, cambia solo il n° di VE del complesso.



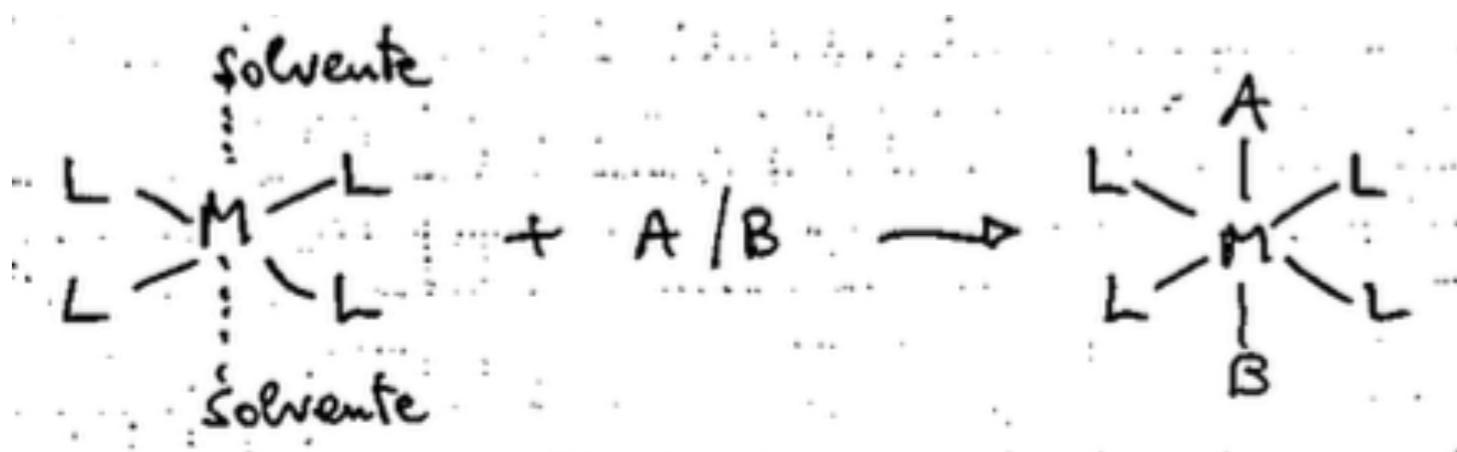
- ▶ Sostituzione del ligando

Dopo la dissociazione di un legante può seguire l'associazione di un legante diverso.



ADDIZIONE OSSIDATIVA

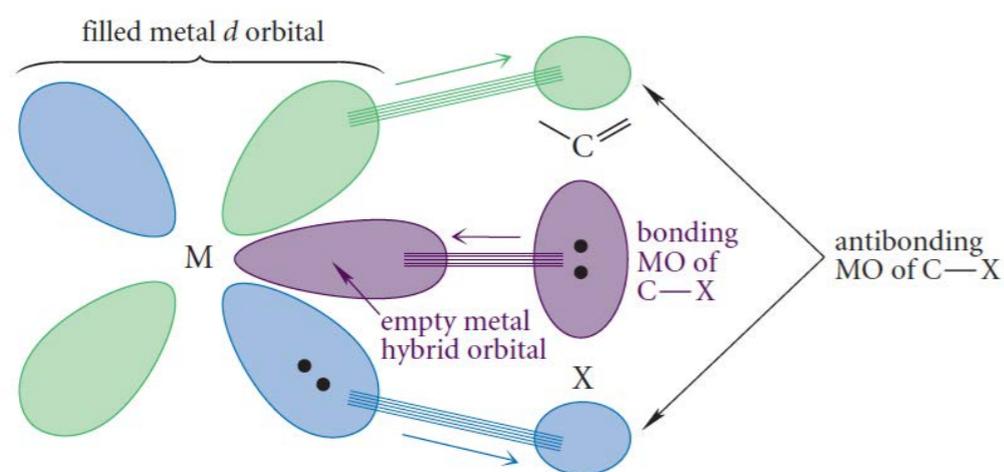
- ▶ Si sfrutta l'insaturazione coordinativa di M per l'aggiunta di nuovi leganti. Sono quindi molto importanti i complessi planari quadrati con 16 VE:



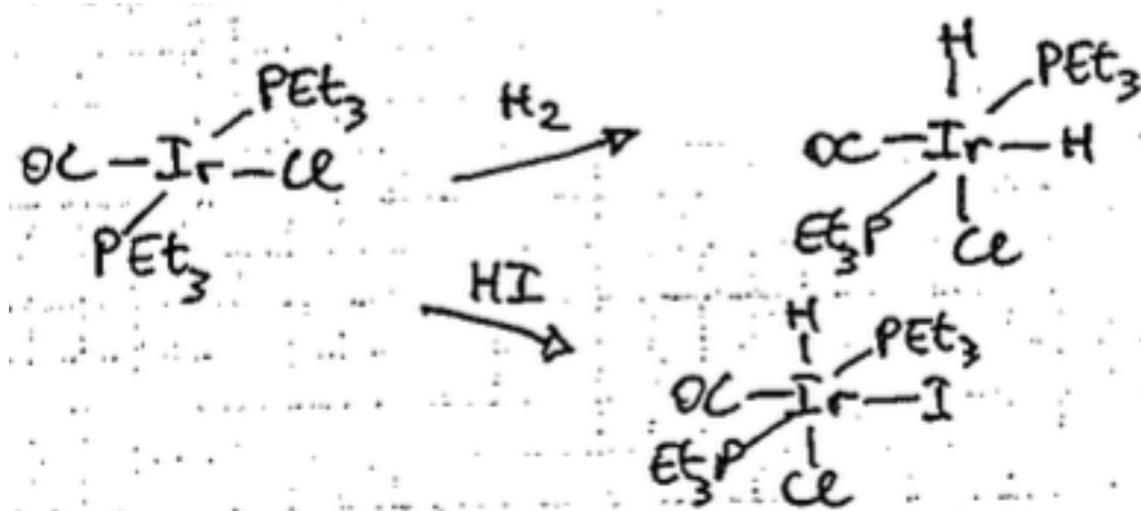
- ▶ Nei complessi penta o esacoordinati l'insaturazione coordinativa può essere prodotta per dissociazione dei leganti indotta termicamente o fotochimicamente.
- ▶ Condizioni necessarie per la reazione:
 - densità elettronica di non legame su M
 - due siti vacanti di coordinazione
 - metallo con 2 stati di ossidazione accessibili: n e n+2

ADDIZIONE OSSIDATIVA

- ▶ Avviene la formale ossidazione di M: $L_mM^n + XY \rightarrow L_mM^{n+2}(X)(Y)$ quindi il complesso si comporta simultaneamente da acido di Lewis (verso la base Y^-) e da base di Lewis (verso l'acido X^+):

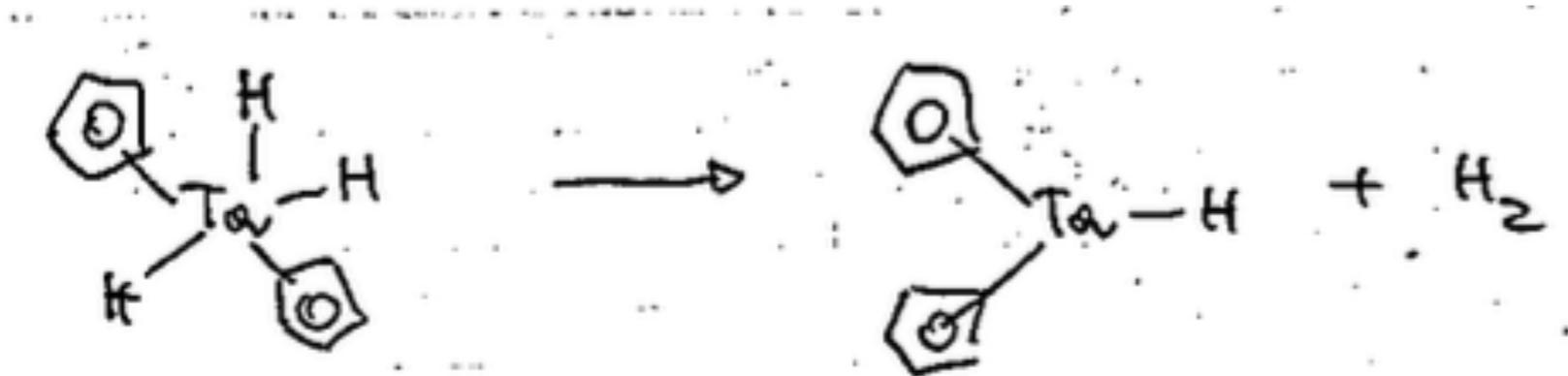


- ▶ Stereochimica: si forma l'isomero con X e Y in cis



ELIMINAZIONE RIDUTTIVA

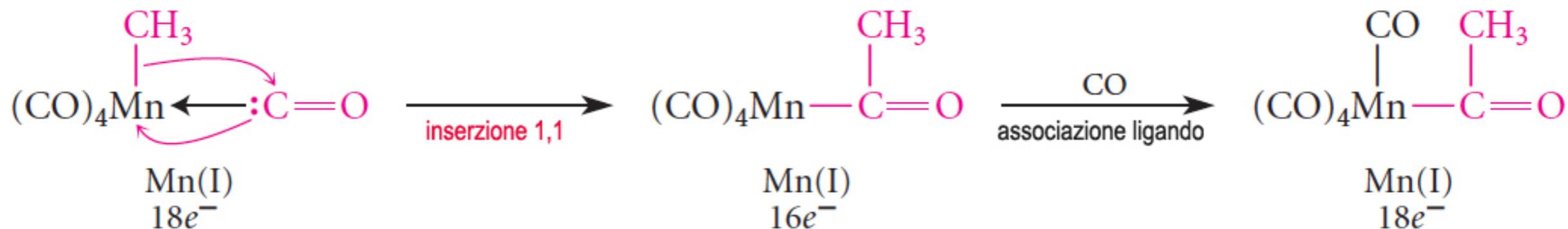
- ▶ Reazione inversa all'addizione ossidativa \Rightarrow causa la riduzione sia del numero di coordinazione, sia dello stato di ossidazione del metallo:



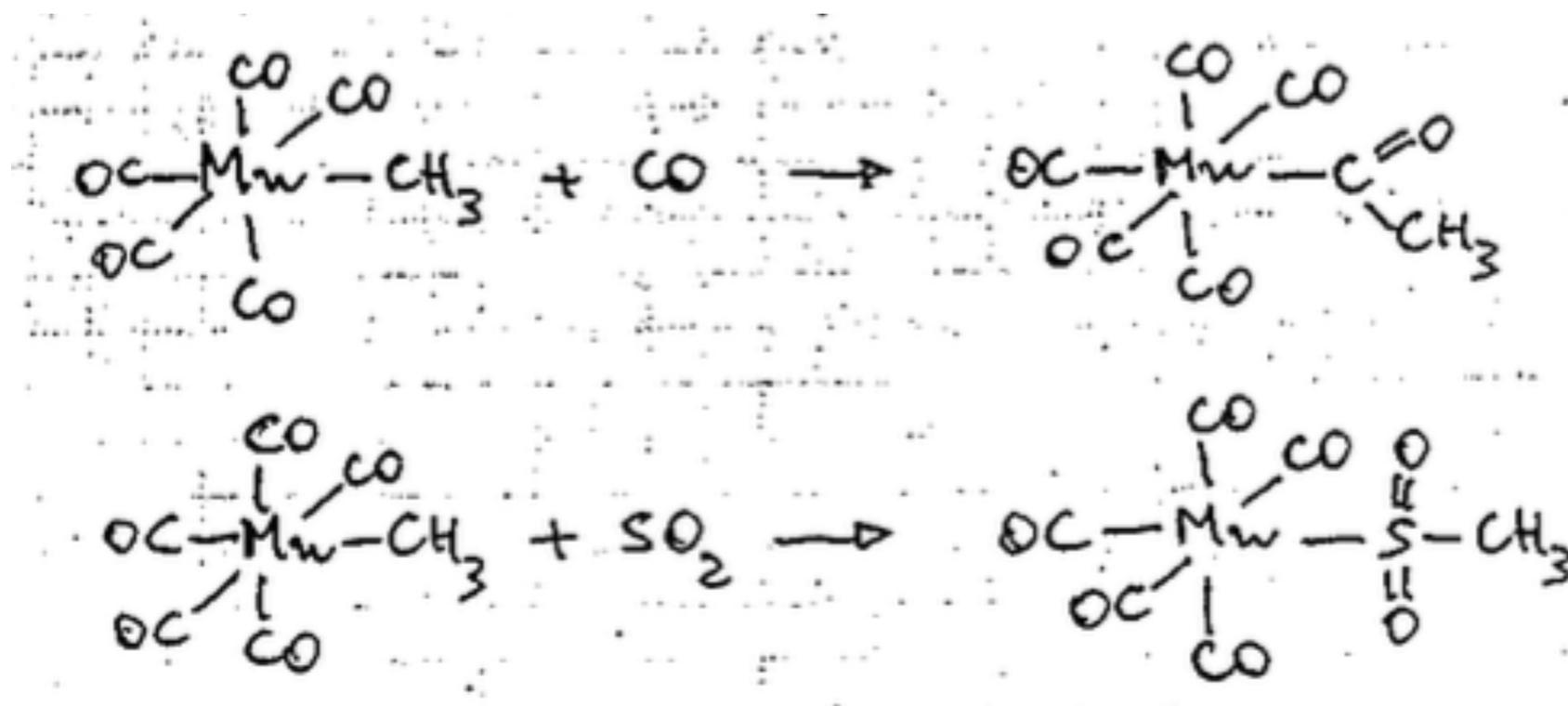
- ▶ Da questa reazione si producono molecole tipo R-H, R-R', R-X, H-H (R= alchile, arile; X=alogenuro)
- ▶ La reazione tendenzialmente avviene con ritenzione di configurazione

INSERZIONE 1,1

- ▶ Inserzione di un frammento molecolare in un legame M-L.
Inserzione 1,1: lo stesso atomo del frammento si lega a M e L:

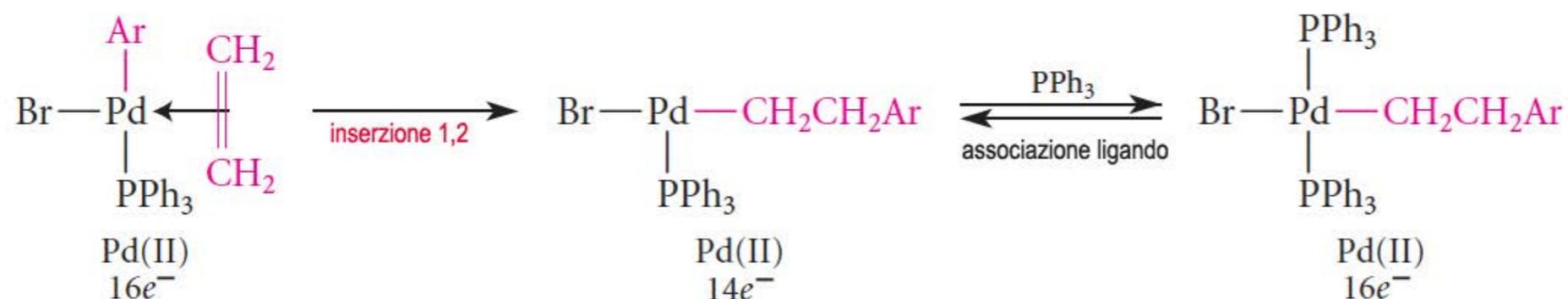


Altri esempi:

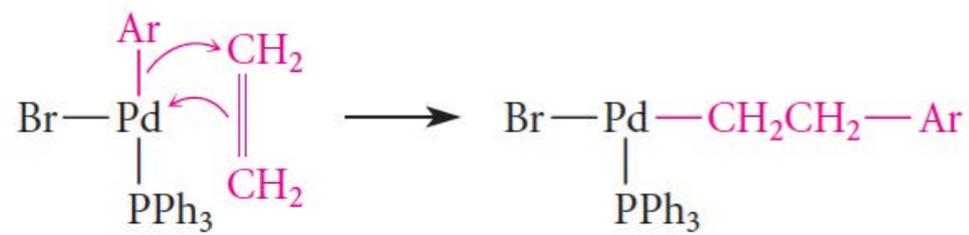


INSERZIONE 1,2

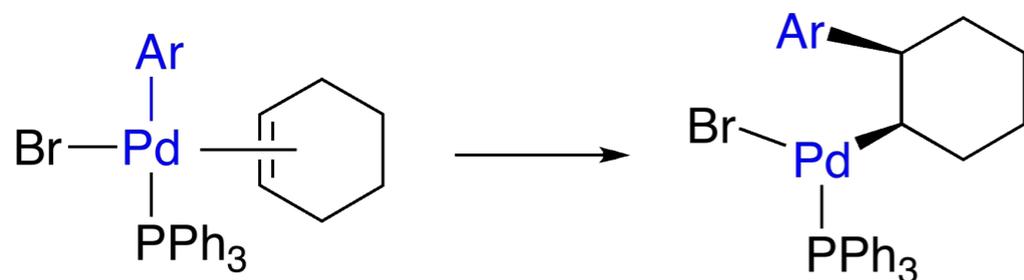
- ▶ Il nuovo legame si forma con l'atomo adiacente a quello che si lega con il metallo:



- ▶ Meccanismo concertato



- ▶ Inserzione syn sul legante rispetto alla posizione di M



β -ELIMINAZIONE

- ▶ Trasferimento di un atomo di idrogeno da un legante al metallo.
- ▶ Si può considerare una addizione ossidativa perché il numero di coordinazione e il n° di ox del metallo aumentano
- ▶ Il prodotto di eliminazione si ottiene scaldando, quindi si intuisce che sia più stabile.

