
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

LAURA ANCARANI ROSSIELLO, CLAUDIO FURLANI

Luminescenza di alcuni cianuri complessi di metalli di transizione

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 38 (1965), n.2, p. 207–213.

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1965_8_38_2_207_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Chimica. — *Luminescenza di alcuni cianuri complessi di metalli di transizione* (*). Nota di LAURA ANCARANI ROSSIELLO e CLAUDIO FURLANI, presentata (**) dal Corrisp. G. SARTORI.

Nel presente lavoro si è studiata una serie di complessi del platino, del palladio e del nichel di struttura sterica simile e precisamente il platino-cianuro, il palladocianuro ed il nichelcianuro di potassio. Come è noto questi tre complessi sono diamagnetici ed hanno una configurazione quadrata planare.

Del complesso del platino sono stati fatti moltissimi studi ed esistono in letteratura numerosi lavori anche sulle sue proprietà luminescenti. Fino al 1934 si era creduto che questo complesso fosse luminescente solo allo stato solido [1], finché Khvostikov dimostrò che lo è anche in soluzione, sebbene più debolmente [2]. La maggior parte dei lavori studia comunque il platino-cianuro allo stato solido o in soluzione a bassa temperatura in mezzo rigido [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11] ed i lavori riportati sembrano indicare una certa dipendenza della posizione, forma ed intensità delle bande di luminescenza dalla natura del catione legato allo ione complesso $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$, dalla struttura cristallina dei sali esaminati, dalla temperatura, etc. Sulla luminescenza del complesso del palladio esiste a tutt'oggi in letteratura soltanto una notizia preliminare [23] mentre il complesso del nichel allo stato solido [12] è risultato essere non luminescente. Numerosi sono tuttavia i lavori sugli spettri di assorbimento sia di $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ che di $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ e sull'interpretazione della loro struttura elettronica [11, 13, 14, 15, 16, 17].

Noi abbiamo cercato di raccogliere quanti più dati sperimentali possibili sulla luminescenza di questi composti, anche nell'intento di confrontarli con i loro spettri di assorbimento ed eventualmente di giungere ad una loro interpretazione nel quadro della teoria del campo dei leganti.

PARTE SPERIMENTALE.

I complessi del platino e del palladio studiati erano prodotti commerciali della Fluka purissimi, mentre quello del nichel è stato preparato secondo Fernelius e Burbage [18].

(*) Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica delle Radiazioni e Chimica Nucleare del C.N.E.N., e Centro di Chimica teorica del C.N.R. presso l'Istituto di Chimica Generale dell'Università di Roma.

(**) Nella seduta del 13 febbraio 1965.

Il platinocianuro di potassio cristallizza con tre molecole di acqua, è ortorombico, molto igroscopico e colorato molto debolmente in verde. Il palladocianuro di potassio cristallizza con una molecola di acqua in piccoli aghi bianchi madreperlacei, efflorescenti. Il nichelcianuro di potassio cristallizza con una molecola di acqua in grossi prismi monoclini rosso-arancio.

TABELLA I.

Transizioni spettroscopiche negli spettri di cianuri complessi.

Complesso	Assorbimento (kK)	Riferimento	Luminescenza (kK)
$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	20,8 (*) $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^3\Gamma$	(a)	18,1 24,4
	25,0 (*) $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^3\Gamma$	(a)	
	(27,7) (*) $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^3\Gamma$	(a)	
	35,7 —	(a) [19]	—
	(38,7) —	(a) [19]	—
	39,3 —	(a) [19]	—
	(41,5) —	(a) [19]	—
$\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	25,0 (*) $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^3\Gamma$	(a)	22,7
	(27,4) (*) $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^3\Gamma$	(a)	
	42,0 —	(a) [19]	—
	45,4 —	(a) [19]	—
	47,6 —	(a) [19]	—
$\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	(21,9) $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^3\Gamma$	(a) [16](b)	—
	23,0 —	[12]	—
	27,0 —	[12]	—
	(30,7) $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\Gamma$	(a) (c)	—
	(32,3) —	(a) (d)	—
	35,0 —	(a) [19] [16]	—
	37,4 —	(a) [19] [16]	—

(*) spettro di riflettanza.

(a) = presente lavoro.

(b) = manca in [19].

(c) = riportato a 27,5 kK nel riferimento [19].

(d) = posizione leggermente differente in [16] e [19].

Sono state eseguite misure di spettri di attivazione e di fluorescenza, allo stato liquido e allo stato solido, integrate da misure di spettri di assorbimento e di riflettanza. Le misure di attivazione e di fluorescenza in soluzione acquosa sono state fatte sia a temperatura ambiente che a bassa temperatura in mezzo rigido. Quelle a temperatura ambiente sono state fatte con uno spettrofotofluorimetro Aminco-Bowman. I campioni sono stati

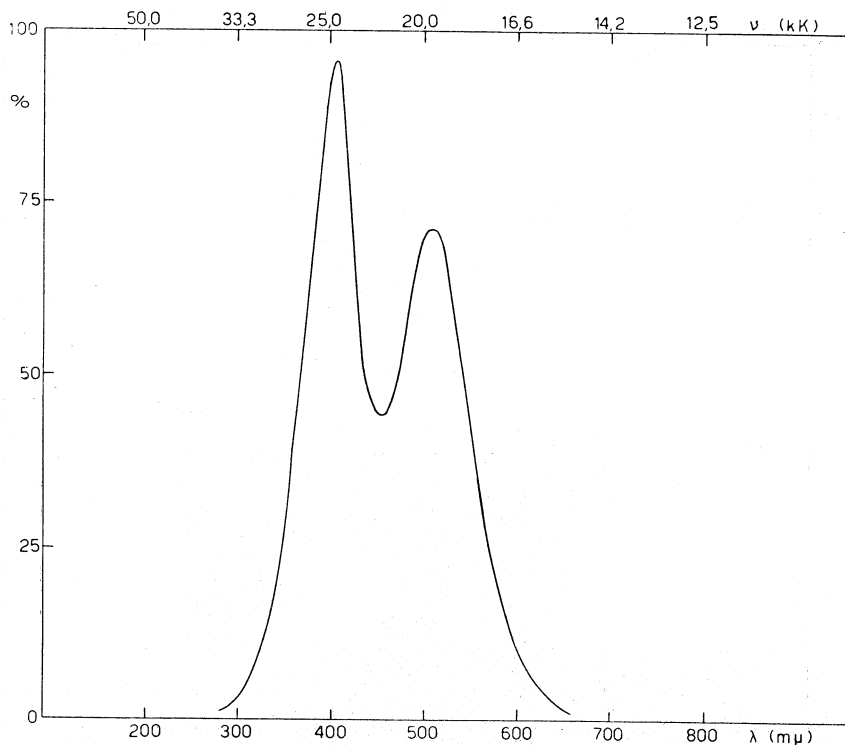


Fig. 1. - Spettro di luminescenza di $K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3 H_2O$ 0,2 M a temperatura ambiente.
(Spettro corretto secondo curve F.M.) (Scala ordinate arbitraria).

eccitati con una lampada a xeno da 150 watt attraverso un monocromatore a reticolo di buona risoluzione e come rivelatori sono stati usati dei fototubi RCA: 1P28, 1P21 e 7102.

Quelle a bassa temperatura ed allo stato solido sono state eseguite con uno spettrofotofluorimetro, con monocromatore a prisma di quarzo, Jobin et Yvon: mod. George purezza spettrale $5 \text{ \AA}$. I campioni sono stati eccitati con una lampada a vapori di Hg da 500 watt e come rivelatore è stato usato un fototubo RCA: 1P28.

Gli spettri di assorbimento sono stati misurati con uno spettrofotometro Beckman DK2 a registrazione automatica e quelli di riflettanza con uno spettrofotometro Beckman DU.

Come si può vedere dalla Tabella I, $K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3 H_2O$ in soluzione acquosa a temperatura ambiente presenta due bande di fluorescenza: una

con il massimo a 24,4 kK ed una più intensa con il massimo attorno a 18,1 kK.

È interessante notare che mentre la prima banda è indipendente dalla concentrazione, la seconda varia in modo strettamente legato alla concentrazione. Infatti se la soluzione è concentrata la banda appare a $\sim 18,1$ kK, se la soluzione invece è diluita, per esempio a concentrazione inferiore a

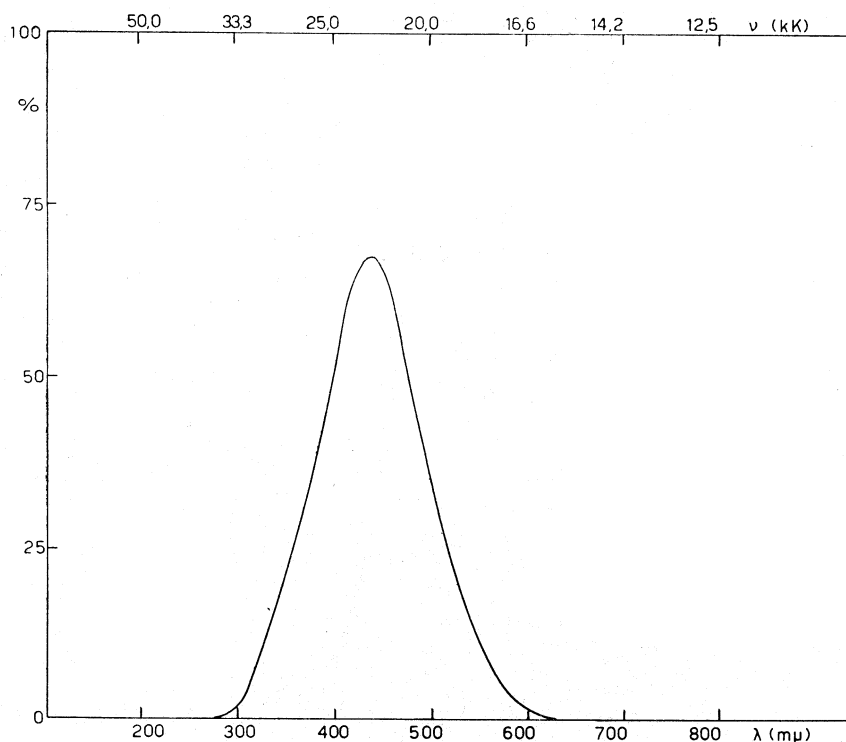


Fig. 2. – Spettro di luminescenza di $K_2[Pd(CN)_4] \cdot H_2O$ 0,4 M a temperatura ambiente.

(Spettro corretto secondo curve F. M.) (Scala ordinate arbitraria).

0,4 M, si sposta verso le minori lunghezze d'onda, a circa $\sim 20,0$ kK e si deforma (vedi fig. 1).

Alla temperatura dell'azoto liquido si osserva uno spostamento verso le lunghezze d'onda maggiori; lo spettro è caratterizzato principalmente da una fluorescenza molto intensa attorno a 21,4 kK, molto vicino al campo di frequenze osservate da Tkachuk per il platinocianuro di magnesio [5].

Ambedue le bande prima citate presentano la massima intensità quando vengono attivate con luce di lunghezza d'onda $\sim 28,2$ kK. Negli spettri di assorbimento non si nota nessuna banda in corrispondenza di tale lunghezza d'onda, mentre se ne osserva una, abbastanza evidente, nello spettro di riflettanza e che non era stata finora riportata in letteratura.

Oltre al cianuro complesso del Pt(II), la cui luminescenza è ben evidente ed era già nota da tempo, abbiamo esteso le nostre ricerche anche ai cianuri complessi del Pd(II) e del Ni(II), i quali si sono rivelati assai più debolmente fluorescenti dei platinocianuri, o non fluorescenti del tutto. Così il complesso $K_2[Pd(CN)_4] \cdot H_2O$ si è rivelato debolmente fluorescente sia in soluzione, che allo stato solido. In soluzione a temperatura ambiente esso presenta una luminescenza a 22,7 kK, praticamente indipendente dalla concentrazione (fig. 2); la massima intensità di fluorescenza si ha quando il complesso viene attivato con una lunghezza d'onda di $\sim 28,2$ kK. Alla temperatura dell'azoto liquido, in mezzo rigido, il palladocianuro dà una luminescenza molto simile a quella osservata a temperatura ambiente, salvo un più pronunciato accenno di sdoppiamento della banda di luminescenza (a $\sim 21,3$ e a $\sim 23,0$ kK). Anche per questo complesso non si osservano nello spettro di assorbimento bande in corrispondenza a tale lunghezza d'onda, mentre si nota una banda molto debole nello spettro di riflettanza.

Il $K_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$ non mostra a temperatura ambiente nessuna banda di luminescenza apprezzabile. Non è tuttavia da escludere che esso possa essere luminescente poiché, in considerazione della forte diminuzione di intensità di luminescenza nel passaggio da Pt(II) a Pd(II), l'eventuale luminescenza del Ni(II) potrebbe essere così debole da non poter essere rivelata con i nostri attuali sistemi di rivelazione.

DISCUSSIONE.

Le transizioni spettroscopiche di luminescenza dei cianuri complessi qui studiati partono con ogni probabilità dal più basso livello eccitato di tripletto della configurazione d^8 dei metalli centrali. Benché noi non abbiamo eseguito misure quantitative di tempo di vita media degli stati emittenti, riteniamo, sia per analogia con altri spettri di luminescenza di complessi metallici (nell'assoluta maggioranza dei quali gli stati luminescenti sono di molteplicità di spin diverse da quella dello stato fondamentale), sia per la mancanza di corrispondenti transizioni spin-permesse negli spettri di assorbimento, che le transizioni riportate nel presente lavoro siano da ritenersi piuttosto del tipo di fosforescenza che non di fluorescenza rapida.

Nel sistema di livelli energetici dei complessi quadrati planari di configurazione d^8 si ha un insieme di orbitali molecolari formati prevalentemente da orbitali del metallo, che contengono gli otto elettroni del metallo, ed un orbitale di simmetria b_{1g} vuoto, al quale hanno luogo le transizioni spettroscopiche di campo dei leganti. Vi è una certa incertezza in letteratura sull'ordine di successione dei tre orbitali molecolari occupati, benché in genere vi sia accordo nel ritenere le loro distanze reciproche abbastanza piccole rispetto alle distanze dall'orbitale vuoto b_{1g} . Fra le ultime trattazioni, la più convincente ci sembra quella di Fenske, Martin e Ruedenberg [20], ripresa anche da Gray e da Ballhausen [21], secondo cui l'ordine di succes-

sione degli orbitali molecolari interessati alle transizioni di campo dei leganti sarebbe, in ordine di energia crescente:

$$e_g < a_{1g} < b_{2g} \ll b_{1g}.$$

Ci si aspettano quindi tre transizioni di singoletto, le quali spesso si osservano sperimentalmente in una sola banda non risolta, e tre corrispondenti transizioni di tripletto, le quali però sono state osservate sperimentalmente negli spettri di assorbimento soltanto in rari casi, nei quali oltretutto la loro assegnazione è alquanto contrastata [20, 22].

Il fatto che gli spettri di fluorescenza da noi osservati si ottengano anche in soluzione, oltre che con i sali solidi, costituisce una prova che le transizioni di luminescenza osservate sono dovute al sistema di orbitali del cromoforo quadrato metallico. Proponiamo perciò che tali transizioni vengano in particolarità attribuite a: ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1A_{1g}$, corrispondente alla transizione monoelettronica spin-proibita $b_{1g} \rightarrow b_{2g}$.

Gli spettri di luminescenza fornirebbero quindi in questo caso un mezzo sperimentale per identificare la posizione di tali livelli di tripletto, che di solito sono invece assai difficilmente identificabili attraverso gli spettri di assorbimento. È da notare però che essendo lo stato b_{1g} fortemente antilegante, la frequenza di transizione in emissione è prevista sensibilmente più bassa che in assorbimento, data la prevedibile maggiore distanza di legame negli stati eccitati. Così per $[Pt(CN)_4]^{2-}$, secondo i dati di Gray e Ballhausen [21], la prima transizione spin-permessa dovrebbe aver luogo sopra 35 kK, il che implica Δ_1 almeno 30 kK con $F_2 = 10 F_4 = 0,7$ kK. Essendo l'energia di ${}^1A_{2g}$ pari a $\Delta_1 - 35 F_4$ sopra lo stato fondamentale, mentre lo stato ${}^3A_{2g}$ ha energia $\Delta_1 - 105 F_4$, la frequenza della prima transizione di tripletto in assorbimento dovrebbe trovarsi poco sotto 30 kK. Il fatto che la frequenza di emissione possa scendere fino a 19 kK non è in grave disaccordo con le previsioni deducibili dal lavoro di Gray e Ballhausen, data l'accennata differenza di distanze interatomiche negli stati eccitati.

Considerevolmente più incerta è l'assegnazione dei livelli eccitati in corrispondenza dei quali avviene l'attivazione. Così ad esempio sia nei composti di platino che in quelli di palladio l'attivazione avviene a frequenze attorno a 28 kK, che non corrispondono ad alcuna transizione spin-permessa negli spettri di assorbimento, né osservata sperimentalmente, né calcolabile con i dati numerici di Gray e Ballhausen. Noi abbiamo rilevato la presenza di possibili deboli assorbimenti in questa zona di frequenze, tramite gli spettri di riflessione dei sali solidi, e propendiamo perciò a ritenere che si tratti di uno degli altri due livelli eccitati di tripletto della configurazione d^8 . Non abbiamo però altre evidenze a sostegno di questi tentativi di interpretazione, e ricordiamo che Ballhausen ha ritenuto di escludere che alcune bande fortemente dicroiche trovate in questa zona nello spettro di $[Ni(CN)_4]^{2-}$ siano dovute a transizioni di tripletto, data la loro intensità relativamente elevata, attribuendole invece a stati di singoletto derivanti da orbitali molecolari eccitati nei quali la stereochimica della molecola sia seriamente de-

formata (ad esempio con legami Ni—C—N non lineari); a tali livelli eccitati potrebbero ad esempio partecipare i più bassi orbitali molecolari provenienti dal sistema di orbitali π antileganti dei gruppi cianidrici (a_{2u} nello schema di Gray e Ballhausen [21]).

BIBLIOGRAFIA.

- [1] FRANCES G. WICK, « Phys. Rev. », 3, 382 (1914).
- [2] J. A. KHVOSTIKOV, « Phys. Z. Sow. », 9, 210 (1936); « C. R. Leningrad », 4, 14 (1934).
- [3] CLAUDE MONCUIT, « Compt. Rend. », 252, 397 (1961).
- [4] N. A. TOLSTOÏ, A. K. TROFIMOV, A. M. TKACHUK, N. N. TKACHUK, « Izvest. Akad. Nauk. SSSR », Ser. Fiz. 20, n. 5, 583 (1956).
- [5] A. M. TKACHUK, « Izvest. Akad. Nauk SSSR », Ser. Fiz. 27 (5), 670 (1963).
- [6] N. A. TOLSTOÏ, A. M. TKACHUK, L. E. AGEEVA, « Optika Spektroskopiya », 14, n. 1, 163 (1963).
- [7] H. BRASSEUR, « Bulletin de la Classe des Sciences. Academie Royale de Belgique », 49, n. 9, 1028 (1963).
- [8] A. I. RYSKIN, A. M. TKACHUK, N. A. TOLSTOÏ, « Optika Spektroskopiya », 17, n. 4, 565 (1964).
- [9] A. I. RYSKIN, A. M. TKACHUK, N. A. TOLSTOÏ, « Optika Spektroskopiya », 17, n. 5, 724 (1964).
- [10] CLAUDE MONCUIT, « J. de Physique », 25, n. 8/9 (1964).
- [11] C. K. JØRGENSEN, Final Technical Report (ASTIA doc. n. 157158) of Contract n. DA-91-508-EUC-247 with European Research Office, U.S. Department of the Army, Frankfurt-am-Main (1958).
- [12] C. J. BALLHAUSEN, Proceedings, 8 International Conference on Coordination Chemistry, Vienna, settembre, 7-11 (1964).
- [13] H. KUROYA, R. TSUCHIDA, « J. Chem. Soc. Japan », 61, 597 (1940).
- [14] M. I. BÀN and F. HORVÁTH, « Acta Univ. Szegediensis, Acta Phys. Chem. », 5, 34 (1959).
- [15] M. I. BÀN, « Acta Chim. Acad. Sci. Hung. », 19, 459 (1959).
- [16] J. BRIGANDO, « Bull. Soc. Chim. France », 503 (1957).
- [17] R. P. BUCK, S. SINGHADEJA, L. B. ROGERS, « Anal. Chem. », 26, 1240 (1954).
- [18] W. C. FERNELIUS, J. J. BURBAGE, « Inorg. Syntheses », 2, 228.
- [19] C. K. JØRGENSEN, *Spectroscopy of transition-group complexes*, in *Advances in Chemical Physics*, Vol. V.
- [20] R. F. FENSKE, D. S. MARTIN, K. RÜDENBERG, « Inorg. Chem. », 1, 441 (1962).
- [21] H. B. GRAY, C. J. BALLHAUSEN, « J. Am. Chem. Soc. », 85, 260 (1963).
- [22] J. CHATT, C. A. GAMLEN, L. E. ORGEL, « J. Chem. Soc. », 486 (1958).
- [23] E. NIKI, H. SHIRAI, « J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. », Sect. 56, 406 (1953).