
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

OLIVO PIOVESANA, CLAUDIO FURLANI

Studio spettroscopico di alcuni nuovi alogenocomplessi misti di Mo(III) con piridine sostituite

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 41 (1966), n.5, p. 324–331.*
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1966_8_41_5_324_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. — *Studio spettroscopico di alcuni nuovi alogenocomplessi misti di Mo(III) con piridine sostituite* (*). Nota di OLIVO PIOVESANA e CLAUDIO FURLANI, presentata (**) dal Corrisp. G. SARTORI.

SUMMARY. — The spectroscopic behaviour of some $[\text{MoL}_3\text{X}_3]$ ($\text{L} = \text{py}, 4\text{-pic}, 3\text{-pic}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) complexes has been investigated.

The spectra are very similar and always show three bands, at $\sim 27, 34, 38$ kK, with vibrational structure. The band at ~ 27 kK is assigned to the transition ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ ($4d^3$), mixed with charge transfer $\text{Mo} \rightarrow \text{L}$; those at ~ 34 and 38 kK respectively to charge-transfer $\text{Mo} \rightarrow \text{L}$ and to internal transition of organic ligands. The most probable electronic effects of methyl-substituent are considered, to explain the shifts of the bands.

Lo spettro del complesso $[\text{Mo}(\text{piridina})_3\text{Cl}_3]$ [1, 2] consta di cinque bande di assorbimento, a $\sim 9, 14, 27, 34$ e 39 kK. König e Schläfer [1] lo hanno originariamente interpretato attribuendo la banda a ~ 14 kK alla prima transizione spin-permessa (${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$) della configurazione $4d^3$, quella a ~ 27 kK ad un trasferimento di carica (*ctf* $\text{Cl} \rightarrow \text{Mo}$), quella a ~ 34 kK a *ctf* $\text{Mo} \rightarrow \text{piridina}$, e quella a ~ 39 kK ad una transizione interna della piridina. In un nostro recente lavoro [2] abbiamo suggerito un'interpretazione parzialmente diversa dello stesso spettro, preferendo attribuire la banda a ~ 14 kK alla seconda transizione spin-proibita ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$ (la prima, ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^2\text{E}_g$, ${}^2\text{T}_{1g}$ è quella a ~ 9 kK) e quella a ~ 27 kK ad un trasferimento di carica $\text{Mo} \rightarrow \text{piridina}$, eventualmente mescolato con la transizione $d-d$ spin-permessa ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$.

Il presente studio vuole estendere la nostra interpretazione a complessi analoghi con lo scopo di riconfermarla. Pertanto abbiamo considerato una serie di complessi di Mo(III) del tipo $[\text{MoL}_3\text{X}_3]$ con alogeni e piridine metil-sostituite, cercando di interpretarne gli spostamenti di bande negli spettri in base alla presenza dei gruppi metilici sostituenti. I dati così raccolti confermano l'interpretazione da noi proposta, e si prestano ad alcune considerazioni sugli effetti sterici ed elettronici delle piridine sostituite.

RISULTATI SPERIMENTALI.

Si è cercato di preparare alcuni nuovi complessi del tipo $[\text{MoL}_3\text{X}_3]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), di cui erano noti finora solo i termini con piridina (py). Sono stati presi in considerazione come leganti la 2-picolina (2-pic), la 3-picolina (3-pic), la 4-picolina (4-pic), la 2,4-lutidina e la sym-collidina. Siamo riusciti però ad isolare solo i complessi aventi come legante 3-pic o 4-pic, oltre ai termini,

(*) Istituto di Chimica Generale ed Inorganica, Università di Perugia.

(**) Nella seduta del 12 novembre 1966.

già noti, con py; è interessante notare come tutti questi si formino prontamente e siano discretamente stabili, mentre tutti gli altri che non siano riusciti ad isolare sono quelli che contengono, nel legante organico, almeno un gruppo metilico in posizione orto all'azoto eterociclico. Non essendo prevedibili forti differenze di struttura elettronica tra i leganti citati (specialmente tra py, 2-pic, 3-pic, e 4-pic), è molto probabile che la presenza di un metile in posizione 2 inibisca stericamente la formazione del complesso ottaedrico $[\text{MoL}_3\text{X}_3]$. Esempi di inibizione sterica da parte della 2-pic erano già noti, ad esempio nel caso del Co(II) e del Ni(II) [3, 4, 5].

In via di principio, molecole ottaedriche del tipo $[\text{AB}_3\text{C}_3]$ possono esistere in due forme isomere [1, 2, 3] e [1, 2, 6]; ad esempio sono ben noti i casi di $[\text{Rh}(\text{py})_3\text{X}_3]$ e $[\text{Ir}(\text{py})_3\text{X}_3]$ [11, 12]. Tuttavia nel nostro caso tutti i tentativi di separare eventuali isomeri di $[\text{MoL}_3\text{X}_3]$, sia attraverso cromatografia su colonna di allumina, che attraverso numerose ripetute cristallizzazioni da alcool assoluto sono rimasti senza esito: lo spettro visibile, U.V. e I.R. rimaneva infatti immutato per tutte le frazioni.

TABELLA I.

Struttura vibrazionale della banda di assorbimento a ~ 38 kK in CHCl_3 .
(Lunghezze d'onda espresse in μ)

py*	$[\text{Mo}(\text{py})_3\text{Cl}_3]$	$[\text{Mo}(\text{py})_3\text{Br}_3]$	3-pic	$[\text{Mo}(3\text{-pic})_3\text{Cl}_3]$	$[\text{Mo}(3\text{-pic})_3\text{Br}_3]$	4-pic	$[\text{Mo}(4\text{-pic})_3\text{Cl}_3]$	$[\text{Mo}(4\text{-pic})_3\text{Br}_3]$
239	—	—	246	245	246	249	246	249
245	247	247	251	250	255	252	249	252
251	251	252	259	256	259	256	252	255
257	256	256	264	268	264	258	257	257
263	—	262	270	—	270	262	260	260

(*) in CH_3OH [1].

Tutti gli spettri elettronici sono stati misurati in soluzioni di CHCl_3 . La loro forma è strettamente simile per tutti i complessi esaminati e ripete le caratteristiche di $[\text{Mo}(\text{py})_3\text{Cl}_3]$; in alcuni casi la maggiore accuratezza delle misure ci ha portato a modificare leggermente dati precedenti [2]. Alle concentrazioni da noi prevalentemente usate nelle misure spettrofotometriche ($\sim 10^{-4}$ M) tutti gli spettri mostrano ben evidenti tre sole bande, molto intense, a circa 27, 34 e 38 kK (ved. fig. 1); a concentrazioni più elevate risultano visibili altre due bande, molto poco intense ($\log \cdot E_{\text{mol}} \sim 0,8$) verso i 9 ed i 14 kK.

Tutte e tre le bande a frequenze più elevate rivelano una struttura vibrazionale più o meno evidente e complessa. Nel caso delle bande che cadono a

~ 38 kK, si riproducono fedelmente i dettagli della struttura vibrazionale delle bande di assorbimento dei leganti organici liberi; si nota inoltre che, in media, ogni molecola organica legata comporta un contributo all'estinzione molare del complesso che risulta alquanto superiore all'estinzione molare dello stesso legante libero. Il valore di E_{mol} cambia poco da complesso a complesso.

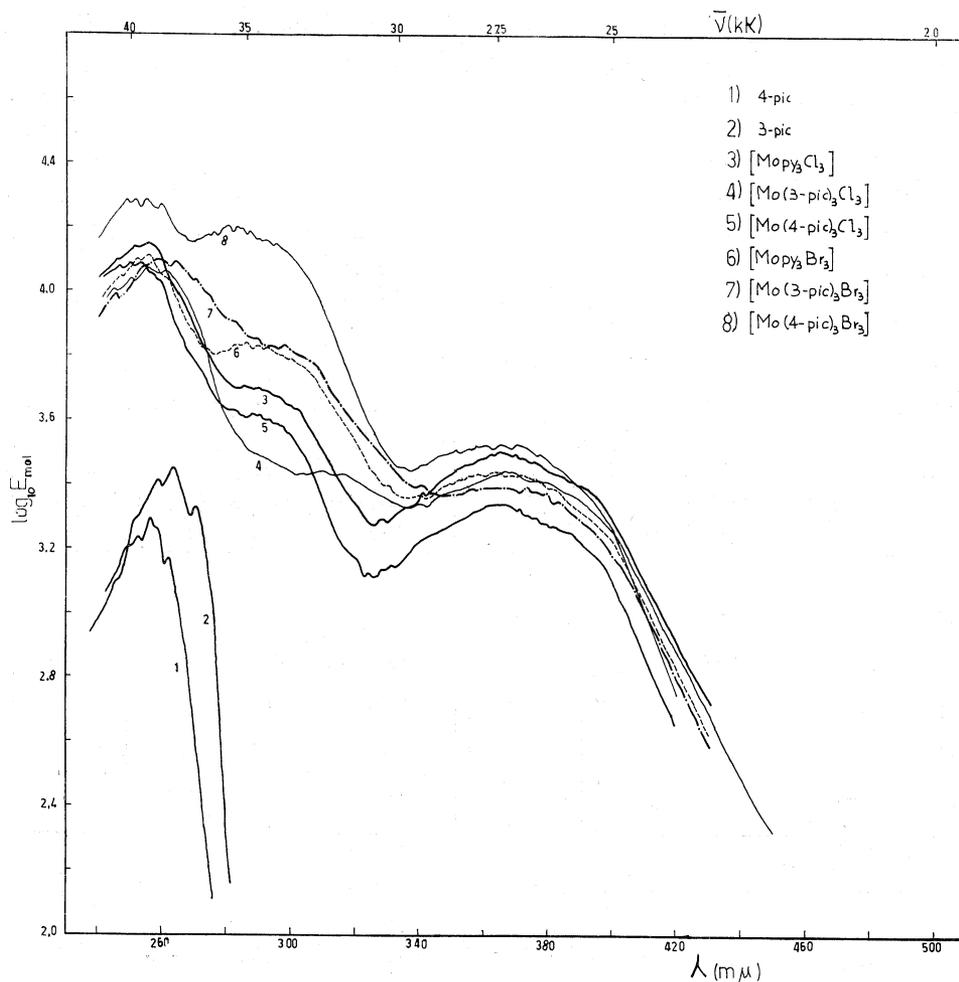


Fig. 1. - Spettro ultravioletto di complessi del tipo $[\text{MoL}_3\text{X}_3]$.

Le bande a ~ 34 kK sono meno intense e più larghe di quelle a ~ 38 kK e nel caso di $[\text{Mo}(3\text{-pic})_3\text{Br}_3]$ si ha solo una spalla. La loro struttura è più complicata e meno facilmente interpretabile. I massimi di assorbimento dei bromocomplessi corrispondono a valori di E_{mol} un pò più alti di quelli dei clorocomplessi, e cadono a frequenze leggermente maggiori che nei clorocomplessi con lo stesso legante organico. Si nota inoltre che per complessi con lo stesso alogeno, quelli aventi come legante organico la 4-picolina hanno

massimi di assorbimento a frequenze più alte, anche se di poco, di quelli con la 3-picolina; i complessi con piridina hanno una posizione intermedia. Tale andamento è visibile in Tabella II.

TABELLA II.

Massimi di assorbimento nella regione attorno a 34 kK per complessi [MoL₃X₃].

	[Mo (4-pic) ₃ Br ₃]	[Mo (3-pic) ₃ Br ₃]	[Mo (py) ₃ Br ₃]	[Mo (4-pic) ₃ Cl ₃]	[Mo (3-pic) ₃ Cl ₃]	[Mo (py) ₃ Cl ₃]
mμ	281	(297)	285	289	305	295
$\bar{\nu}$ (kK) . .	35,59	(33,67)	35,09	34,60	32,79	33,90
log E _{mol.}	4,20	—	3,84	3,62	3,44	3,67

Le bande a ~ 27 kK sono le più larghe e le meno intense tra le bande nell'UV e la loro struttura vibrazionale è leggermente meno pronunciata. I massimi di assorbimento si ripetono pressoché uguali per tutti i complessi sia per la loro posizione che per il valore della loro estinzione molare, come risulta in Tabella III.

TABELLA III.

Massimi di assorbimento nella regione attorno a 27 kK per complessi [MoL₃X₃].

	[Mo (4-pic) ₃ Br ₃]	[Mo (3-pic) ₃ Br ₃]	[Mo (py) ₃ Br ₃]	[Mo (4-pic) ₃ Cl ₃]	[Mo (3-pic) ₃ Cl ₃]	[Mo (py) ₃ Cl ₃]
mμ	364	363	363	364	366	366
$\bar{\nu}$ (kK) . . .	27,47	27,55	27,55	27,47	27,32	27,32
log E _{mol.}	3,62	3,39	3,44	3,34	3,44	3,50

DISCUSSIONE DEI RISULTATI.

Gli spettri di tutti i complessi esaminati mostrano un andamento comune molto marcato, ripetendosi puntualmente la sequenza delle bande a circa 9, 15, 27, 34 e 38 kK. Anche le differenze di estinzione molare tra massimi di assorbimento corrispondenti di complessi diversi sono piuttosto piccole. Non riteniamo esserci dubbi sull'attribuzione delle bande a ~ 9 kK e ~ 14 kK alle due transizioni spin-proibite (${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$, ${}^2T_{1g}$; ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{2g}$) per la loro intensità e posizione, e per analogia a quanto noto su numerosi altri complessi ottaedrici del Mo(III) [2]. Chiaramente tutte le bande che cadono nell'intervallo intorno a 38 kK sono relative a transizioni interne dei leganti organici e mostrano di essere influenzate molto poco dalla coordinazione.

Per quanto riguarda le bande a circa 27 kK, ci sembra molto importante il fatto che tutte cadono a frequenze praticamente uguali ed anzi leggermente più alte per i bromocomplessi. Questo porta ad escludere definitivamente che possa trattarsi di una transizione *ctf* $X \rightarrow Mo$, in quanto si dovrebbe avere in questo caso un sensibile spostamento batocromico (~ 6 kK) passando dal Cl al Br. Accettando la nostra ipotesi [2] che questa banda sia dovuta alla transizione spin-permessa di campo dei leganti ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$, anche se mescolata alla transizione di carica $Mo \rightarrow L$ (come indicano gli alti valori di E_{mol}), si avrebbe un valore di Δ maggiore, anche se di poco, per i bromocomplessi che per i corrispondenti clorocomplessi. Questo andamento si può imputare, infatti, in parte ad una diminuzione di energia degli orbitali t_{2g} , dovuta ad un meccanismo di « back donation » dal metallo all'ammina, del tipo già proposto per alcuni complessi ottaedrici del Ni(II) [6], ma soprattutto all'influenza del trasferimento di carica $Mo \rightarrow L$ che, come indicano anche gli spostamenti della banda a ~ 34 kK, comporta la previsione di valori leggermente più alti per i bromocomplessi. La posizione di questa banda non sembra dipendere dalla natura dell'ammina eterociclica presente nel complesso; che Δ dipenda o nulla o molto poco dalla presenza di gruppi alchilici sostituenti in L, in casi ove non si abbiano impedimenti sterici, è stato già rilevato da altri Autori, ad esempio per complessi tetraedrici del Co(II) e ottaedrici del Ni(II) [4, 7]. Anche quest'ultima considerazione conferma quindi che questa banda si possa attribuire prevalentemente alla transizione ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$.

Nel caso della banda che cade attorno a 34 kK e che si identifica con maggior sicurezza col puro e semplice trasferimento di carica $Mo \rightarrow L$, l'influenza del legante dovrebbe essere maggiore, e infatti si rilevano tendenze definite al variare di L, anche se, come vedremo, non sempre facilmente correlabili con qualche precisa proprietà di L.

Nella banda a ~ 34 kK si notano due tendenze al variare di X e di L e cioè: (i) i bromocomplessi hanno $\bar{\nu}$ più alte (~ 1 kK) dei clorocomplessi con lo stesso L; (ii) si ha uno spostamento ipsocromico del massimo nel senso $4\text{-pic} > py > 3\text{-pic}$ per complessi con lo stesso alogeno.

Il primo fatto si può spiegare notando che, mentre la posizione dei livelli energetici π^* dei leganti non dovrebbe variare apprezzabilmente tra i bromo- ed i clorocomplessi, gli orbitali t_{2g} del Mo(III) sono nei bromocomplessi più bassi, nella scala delle energie, che negli analoghi clorocomplessi, dato che soprattutto l'effetto di antilegame σ , ma anche l'effetto di antilegame π sugli orbitali d del Mo è minore per Br che per Cl; c'è quindi da attendersi per i bromocomplessi un leggero aumento di energia per la transizione di un elettrone dagli orbitali t_{2g} , localizzati principalmente sul metallo, agli orbitali π^* localizzati in gran parte sull'ammina.

Di più difficile interpretazione è lo spostamento batocromico connesso al variare di L; qui sicuramente si ha l'azione contemporanea di diversi effetti, dall'entità relativa dei quali dipendono gli spostamenti nella posizione della banda. Due fattori ci sembrano a questo riguardo preminenti: la disponibilità di elettroni σ di legame (correlata alla basicità di L) e la diversa capacità

di accettare elettroni negli orbitali π^* in dipendenza dalla presenza e dalla posizione dei gruppi metilici nell'anello eterociclico. La forza basica di L varia con la densità elettronica sull'atomo di azoto, che sarà più grande nella 4-picolina a causa del più favorevole meccanismo + R (mesomerico), che rende massima la densità elettronica nelle posizioni 1,3 e 5 dell'anello; nel caso del meta-CH₃ le posizioni di massima densità sono invece le 2, 4 e 6. Sia il para-CH₃ che il meta-CH₃ inoltre fungono da elettrondonatori nei confronti dell'azoto attraverso un meccanismo induttivo + I. Il confronto numerico con la forza basica, e quindi con la densità di carica sull'atomo di N, farebbe prevedere, nell'ipotesi che la transizione richieda un'energia tanto maggiore quanto più alta è la densità di carica sull'azoto, la sequenza:

$$[8] \quad \begin{array}{l} 4\text{-pic} > 3\text{-pic} > \text{py} \\ pK_a = \quad 6,02 \quad \quad 5,68 \quad 5,23 \end{array}$$

Mediante argomenti del tutto analoghi, considerando l'effetto dell'atomo centrale del complesso sulla distribuzione elettronica nelle molecole di legante, si può dire che una carica negativa trasmessa dal metallo all'ammina si localizzerà principalmente sulle posizioni 2, 4 e 6 dell'anello, con la conseguenza che la facilità con cui essa verrà accolta dipenderà dalla carica localizzata in queste posizioni dal gruppo metilico, e cioè sarà massima per quella molecola che ha la minore densità elettronica in 2, 4 e 6. Perciò la tendenza ad accogliere elettroni π nell'anello sarà:

$$\text{py} > 4\text{-pic} > 3\text{-pic.}$$

Ovviamente non è facile porre in termini quantitativi i due fenomeni e la loro importanza relativa. L'andamento sperimentalmente osservato si può ragionevolmente spiegare ammettendo una prevalenza dell'effetto degli elettroni σ per la 4-pic e di quello degli orbitali π per la 3-pic. È incerto se nel caso della 3-picolina possano avere importanza effetti sterici, per quanto la costanza della frequenza della transizione attorno a 27 kK sembri escluderlo. La letteratura fornisce a questo riguardo indizi discordanti, perché, mentre in alcuni casi sembra che un metile in meta non causi impedimento sterico [6, 4], in un altro caso esso potrebbe avere importanza nello spostare un equilibrio configurazionale tetraedro-ottaedro [3].

È interessante confrontare i dati spettroscopici con quelli polarografici ottenuti da uno di noi [9] per alcuni complessi [MoL₃X₃]. Uno degli effetti di struttura dedotti dai valori dei potenziali dei semionda dei complessi esaminati era la minore riducibilità dei complessi del tipo [MoL₃Cl₃] determinata dalla sostituzione della piridina con la 4-picolina. Ciò fa supporre una maggiore densità elettronica sul metallo centrale nel caso L = 4-pic nei confronti di L = py: questo è in accordo con i nostri dati sperimentali che indicano un preminente effetto donatore del gruppo metilico in posizione 4 e fa intravedere la possibilità di una correlazione sistematica, nei complessi contenenti questo tipo di leganti, fra riducibilità polarografica ed energia del trasferimento di carica metallo → legante.

PARTE SPERIMENTALE.

Preparazione dei composti.

Tutti i composti esaminati sono stati preparati a partire da K_3MoCl_6 o K_3MoBr_3 , a ricadere nel legante organico per tempi variabili a seconda della natura di quest'ultimo; al termine del riscaldamento si ottenevano delle soluzioni brune con in sospensione dei solidi giallastri. Le sospensioni organiche venivano quindi versate in un eccesso di H_2O e i composti insolubili separatisi filtrati e lavati abbondantemente con H_2O e successivamente con alcool. Tutti i composti sono stati purificati per cristallizzazione da alcool etilico assoluto curando di evitare surriscaldamenti o riscaldamenti troppo prolungati che provocano decomposizione. Infine i composti venivano lavati con etere e conservati sotto vuoto. I complessi ottenuti sono tutti di un colore giallo più o meno intenso e sono discretamente stabili all'aria; nel tempo si decompongono assumendo un colore verde.

Analisi.

Mo è stato determinato per via volumetrica secondo Vogel [10].

Cl e *Br* sono stati analizzati con $AgNO_3$ e NH_4CNS , col metodo Volhard, dopo aver decomposto i campioni mettendoli a ricadere in $NaOH$ diluita, eventualmente con una piccola aggiunta di H_2O_2 per facilitare la decomposizione del complesso.

H, N, C con i metodi convenzionali.

Composizione elementare di complessi $[MoL_3X_3]$ di nuova preparazione.

	C%		H%		N%		Cl o Br%		Mo%	
	calc.	trov.	calc.	trov.	calc.	trov.	calc.	trov.	calc.	trov.
$[Mo(4-pic)_3Cl_3]$	44,80	43,53	4,36	4,32	8,72	8,53	22,11	22,15	19,94	20,18
$[Mo(4-pic)_3Br_3]$	35,14	34,86	3,42	3,39	6,83	6,87	38,99	38,91	15,62	15,25
$[Mo(3-pic)_3Cl_3]$	44,80	45,37	4,36	4,22	8,72	8,79	22,11	21,67	19,94	20,77
$[Mo(3-pic)_3Br_3]$	35,14	34,93	3,42	3,74	6,83	6,26	38,99	38,46	15,62	15,95

Misure spettrofotometriche.

Tutti gli spettri sono stati misurati in $CHCl_3$ e confermati con due apparecchi diversi: Beckman D.U. e Beckman D.K. I. Le concentrazioni delle sostanze esaminate erano per lo più nell'intervallo $10^{-3} - 10^{-5} M$.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] E. KÖNIG e H. SCHLÄFER, «Z. Physik. Chem.», N. F. 26, 371 (1960).
- [2] C. FURLANI e O. PIOVESANA, «Mol. Phys.», 9, 341 (1965).
- [3] H. C. A. KING, E. KÖRÖS e S. M. NELSON, «J. Chem. Soc.», 5449 (1963).
- [4] A. B. P. LEVER e S. M. NELSON, «J. Chem. Soc.», A, 859 (1966).
- [5] S. BUFFAGNI, L. M. VALLARINO e J. V. QUAGLIANO, «Inorg. Chem.», 3, 480 (1964).
- [6] A. B. P. LEVER, S. M. NELSON e T. M. SHEPHERD, «Inorg. Chem.», 4, 810 (1965).
- [7] S. M. NELSON e T. M. SHEPHERD, «Inorg. Chem.», 4, 813 (1965).
- [8] E. A. BRANDE e F. C. NACHOD, *Determination of Organic Structures by Physical Methods*, Accademic Press, New York, 1955.
- [9] A. CIANA e O. PIOVESANA, «Atti Accad. Naz. Lincei», Classe Sci. fis. mat. nat., ser. VIII, vol. XXXIX, 488 (1965).
- [10] A. I. VOGEL, *Quantitative Inorganic Analysis*, Longmans, III Ed. (1961).
- [11] H. H. SCHMIDTKE, «Z. Physik. Chem.», N.F. 34, 295 (1962).
- [12] M. DELÉPINE, «Ann. Chem.» [9], 19, 145 (1923).