
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

PIERCARLO FANTUCCI, VENANZIO VALENTI, FRANCO
CARIATI, FRANCA MORAZZONI

**Applicazione di un metodo SCF-MO-INDO non
ristretto allo studio della densità di spin in complessi
di cobalto(11) con diacetilacetoneetilendiammina**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 55 (1973), n.5, p. 491–502.*
Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1973_8_55_5_491_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. — *Applicazione di un metodo SCF-MO-INDO non ristretto allo studio della densità di spin in complessi di cobalto(II) con diacetilacetoneetilendiammina* (*). Nota di PIERCARLO FANTUCCI, VENANZIO VALENTI, FRANCO CARIATI e FRANCA MORAZZONI, presentata (**) dal Socio G. SEMERANO.

SUMMARY. — A SCF-MO-INDO simplified method, useful in inorganic theoretical chemistry, has been developed and applied to some Co^{II} complexes with a tetradentate ligand (acacen) which react reversibly with oxygen. Even the monomeric oxygen adducts have been considered.

The relative energies of the ground state configuration of the cobalt complexes have been related in a preliminary discussion with the tendency of complexes to interact with molecular oxygen.

INTRODUZIONE

È noto che molti composti di coordinazione dei metalli di transizione operano come catalizzatori omogenei di reazioni organiche [1] o possono essere considerati modelli relativamente semplici dei centri attivi delle proteine respiratorie naturali [2]. Le loro caratteristiche di reattività sono collegate con la struttura elettronica; fattore da analizzare in dettaglio per una migliore comprensione del meccanismo d'azione.

Lo studio della struttura elettronica di queste molecole, caratterizzate in generale da un elevato numero di atomi, non può ancora essere condotto con metodi di calcolo rigorosi « ab initio » ma solo con metodi approssimati che riducono notevolmente il numero degli integrali da calcolare.

L'estensione al campo inorganico dei metodi derivati dall'approssimazione ZDO [3] ha in parte permesso di risolvere questo problema: numerosi esempi dimostrano che i modelli semiempirici CNDO [4, 5], INDO [6] e MCZDO [7] possono fornire, pur con alcune limitazioni inevitabili, utili informazioni sulle caratteristiche elettroniche dei complessi.

Scopo di questa Nota è di presentare i risultati preliminari ottenuti con una versione particolarmente semplice del metodo INDO che si è rivelato applicabile a molecole inorganiche di grandi dimensioni fornendo risultati corretti relativamente alla distribuzione di spin.

Il numero dei metalli di transizione che originano complessi capaci di reagire reversibilmente con l'ossigeno molecolare è abbastanza limitato [8]: i complessi qui studiati sono quelli di Cobalto(II) con basi di Schiff tetradentate.

(*) Lavoro eseguito con il contributo dell'Accademia Nazionale dei Lincei (Centro Linceo Interdisciplinare di Scienze Matematiche e loro applicazioni), nell'Istituto di Chimica Generale dell'Università di Milano.

(**) Nella seduta del 26 novembre 1973.

METODO DI CALCOLO

Per lo studio della struttura elettronica di complessi paramagnetici, sono stati finora usati due diversi schemi di calcolo approssimato. Il primo [3] è un metodo « ristretto » in approssimazione ZDO con limitata interazione di configurazione che si è rivelato utile al calcolo delle proprietà molecolari connesse con le energie delle transizioni elettroniche. Il secondo [5] è un metodo « non ristretto » in approssimazione CNDO utilizzato in modo particolare per il calcolo delle distribuzioni di spin dello stato fondamentale.

Lo schema di calcolo da noi adottato, simile a quest'ultimo, presenta l'importante differenza di non ritenere nulli gli integrali di scambio monocentrici, essenziali per la corretta descrizione del processo di polarizzazione di spin.

Nell'approssimazione INDO [9] gli elementi di matrice dell'operatore del campo autoconsistente, per sistemi a shell aperto descritti da un singolo determinante non ristretto hanno le seguenti espressioni:

$$\begin{aligned} (F_{aa}^{AA})^\alpha &= H_{aa}^{AA} + \sum_b^A P_{bb} J_{ab} - P_{bb}^\alpha K_{ab} + \sum_{B \neq A} \sum_b^B P_{bb} J_{ab} \\ (F_{ab}^{AA})^\alpha &= (2 P_{ab} - P_{ab}^\alpha) K_{ab} - P_{ab}^\alpha J_{ab} \\ (F_{ab}^{AB})^\alpha &= H_{ab}^{AB} - P_{ab}^\alpha J_{ab} \end{aligned}$$

ove H_{ab} è integrale di cuore, J_{ab} e K_{ab} sono integrali coulombiano e di scambio rispettivamente, e P_{ab} è elemento della matrice densità definito da $P_{ab} = P_{ab}^\alpha + P_{ab}^\beta$.

Gli indici α e β sono relativi all'insieme degli orbitali molecolari che descrivono elettroni con differente spin. Analoghe espressioni valgono per gli elementi di matrice F^β . Gli integrali diagonali di cuore sono calcolati secondo l'espressione:

$$H_{aa}^{AA} = U_{aa} + \sum_{B \neq A} Z_B \gamma_{AB}$$

ove γ_{AB} è un opportuno valor medio degli integrali coulombiani bicentrici relativi ai due atomi e U_{aa} è un parametro semiempirico [10]. Tale approssimazione che considera implicitamente nulli gli integrali di penetrazione è estesamente usata. Per gli integrali di cuore non diagonali è stata assunta una semplice dipendenza dagli integrali di sovrapposizione: $H_{ab} = \beta S_{ab}$ in cui i parametri β sono media aritmetica dei corrispondenti parametri atomici proposti da J. A. Pople [9] per gli atomi del primo periodo e da D. W. Clarck [5] per gli atomi metallici.

Gli integrali coulombiani e di scambio monocentrici sono desunti dai valori $g_{ab} = J_{ab} - 1/2 K_{ab}$ forniti da L. Oleari *et al.* [10] tramite i parametri di Slater-Condon riportati in letteratura [11, 12]. Gli integrali coulombiani bicentrici sono calcolati con la formula approssimata di Mataga-Nishimoto [13].

$$J_{ab}^{AB} = 1/(R + a) \quad \text{con} \quad a = 2/(J_{aa}^{AA} + J_{bb}^{BB})$$

che rispetta sia le condizioni al limite per distanze nulle ed elevate, sia le condizioni di invarianza rotazionale.

Dalla soluzione delle equazioni secolari $\mathbf{F}^\alpha \mathbf{C}^\alpha = \varepsilon^\alpha \mathbf{C}^\alpha$ e $\mathbf{F}^\beta \mathbf{C}^\beta = \varepsilon^\beta \mathbf{C}^\beta$ si ottengono le matrici \mathbf{P}^α e \mathbf{P}^β e la matrice densità di spin $\mathbf{D} = \mathbf{P}^\alpha - \mathbf{P}^\beta$. Per ovviare a possibili andamenti oscillanti o divergenti del calcolo iterativo, le matrici \mathbf{P}_i dell' i -esimo ciclo sono correlate con quelle \mathbf{P}_{i-1} del ciclo precedente dalla relazione:

$$\mathbf{P}_i = \mathbf{P}_{i-1} + \lambda(\mathbf{P}_i - \mathbf{P}_{i-1})$$

con λ che assume un valore iniziale di 0,25 e che viene gradualmente incrementato fino all'unità. Tale metodo iterativo ha lo svantaggio di diminuire la velocità di convergenza rispetto a quello in cui λ è tenuto costante ed uguale a 1, ma ha sempre condotto nei casi esaminati all'autoconsistenza. Essa è ritenuta soddisfatta quando:

$$\left[\sum_{ab} \{(P_{ab})_i - (P_{ab})_{i-1}\}^2 \right]^{1/2} \leq \varepsilon, \quad \varepsilon = 5 \cdot 10^{-4}.$$

Tale metodo di calcolo, programmato in FORTRAN IV per un elaboratore UNIVAC 1106, è stato ripetutamente provato su molecole e radicali organici semplici fornendo in ogni caso risultati confrontabili con quelli ottenuti da programmi già ampiamente collaudati [16, 17].

Il nostro programma può eseguire il calcolo SCF della struttura elettronica di molecole con un massimo di 120 orbitali di valenza su 40 atomi diversi e richiede come unici dati le coordinate atomiche ed i codici di identificazione degli atomi.

Le limitazioni interne allo schema di calcolo nella sua versione attuale sono principalmente due: la prima è legata al fatto che si trascurano gli integrali di penetrazione il cui valore può essere molto significativo quando siano implicati atomi con elevata carica nucleare; la seconda dipende dal fatto che il metodo « non ristretto » per sistemi a shell aperto conduce al calcolo di funzioni determinantaliche che non sono autofunzioni dell'operatore di spin S^2 poiché contaminate da componenti di molteplicità superiore.

A tali limitazioni si sta cercando di ovviare curando l'estensione del programma al calcolo teorico degli integrali di attrazione nucleare e coulombiani bicentrici ed al calcolo della proiezione di autofunzioni di assegnata molteplicità di spin [14, 15].

STRUTTURA ELETTRONICA DEI COMPLESSI DI COBALTO(II) CON DIACETILACETONEETILENDIIMMINA

Il metodo di calcolo ora descritto è stato applicato allo studio della struttura elettronica di alcuni complessi del cobalto bivalente con l'anione diacetilacetoneiminato (acacen): $\text{Co}(\text{acacen})$, $\text{Co}(\text{acacen})\text{NH}_3$, $\text{Co}(\text{acacen})\text{NH}_3\text{O}_2$ e $\text{Co}(\text{acacen})\text{O}_2$.

L'interesse di questa serie di composti è stata più volte sottolineata dal momento che essi sommano reversibilmente ossigeno molecolare e presentano alcune analogie di reattività con il coenzima vitamina B₁₂ ridotta.

Dei composti elencati, solo il primo è stato isolato e di esso è nota la struttura molecolare [18]. Del secondo e del terzo è facile supporre l'esistenza, almeno in soluzione, poiché è caratteristica peculiare di Co(acacen) di coordinare molecole basiche in posizione assiale e di reagire in queste condizioni rapidamente con ossigeno molecolare. D'altra parte sono stati isolati e caratterizzati gli analoghi complessi con piridina: Co(acacen)py e Co(acacen)pyO₂ [19, 20].

Il calcolo è stato condotto su una base estesa a tutti gli orbitali di valenza di tutti gli atomi: essa è formata da 91 funzioni (97 elettroni) per Co(acacen), 98 funzioni (105 elettroni) per Co(acacen)NH₃, 106 funzioni (117 elettroni) per Co(acacen)NH₃O₂ e da 99 funzioni (109 elettroni) per Co(acacen)O₂.

Ogni funzione è un orbitale di Slater il cui esponente per gli atomi del primo periodo, ha il valore suggerito da E. Clementi [21] e per l'atomo di cobalto quello usato da Zerner e Gouterman [22] per analoghi complessi. L'esponente dell'orbitale 1s dell'idrogeno è stato posto uguale a 1,2.

I dati strutturali dei complessi di cui non è nota la geometria molecolare sono stati desunti dalle strutture di complessi analoghi [23]: in ogni caso i valori sperimentali sono corretti al fine di conservare in tutte le molecole una simmetria non inferiore a quella del gruppo puntuale C_s. Per Co(acacen)NH₃ sono state indagate due strutture che differiscono solo per distanza Co—N assiale cioè 2,1 Å in Co(acacen)NH₃(A) e 2,8 Å in Co(acacen)NH₃(B). In Tabella I sono riportati i risultati del calcolo relativi alla distribuzione elettronica ed alla densità di spin sugli atomi la cui numerazione è riportata in fig. 1.

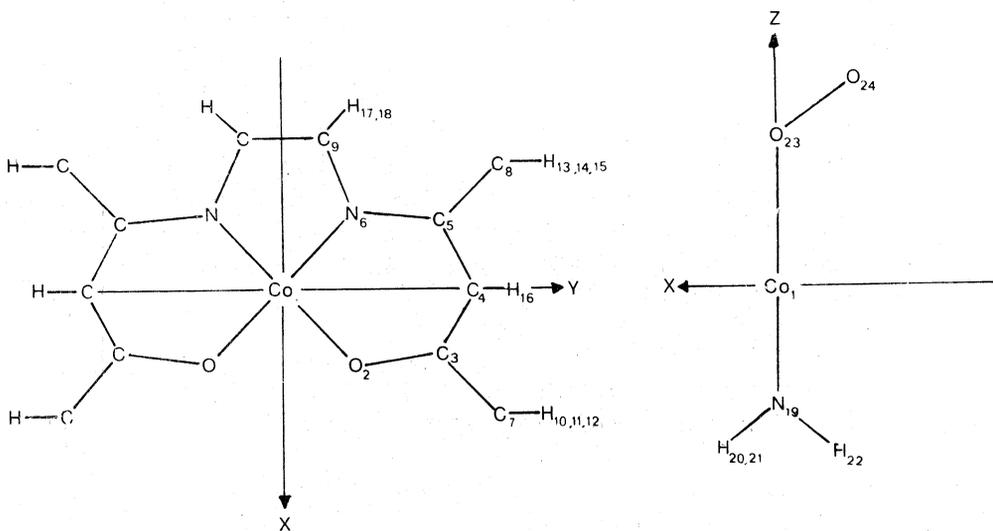


Fig. 1. - Struttura molecolare e numerazione degli atomi dei complessi Co(acacen), Co(acacen)NH₃, Co(acacen)O₂ e Co(acacen)NH₃-O₂.

TABELLA I.

Distribuzione elettronica e densità di spin nei complessi di Co(II) (1).

ATOMO	s	x	y	z	z ²	xz	yz	x ² -y ²	xy
Co(acacen).									
1 Co	294 3	266 1	259 4	221 7	983 1	980 6	999 970	996 1	276 (9518) 37
2 O	760 -1	900 -7	677 -1	769 7	(6217)				
3 C	507 0	495 0	423 0	426 -3	(3705)				
4 C	505 1	487 0	474 0	608 6	(4141)				
5 C	494 0	505 0	454 0	449 0	(3804)				
6 N	595 -3	627 -5	604 -3	689 -1	(5042)				
7 C	524 0	517 0	499 0	496 0	(4072)				
8 C	528 0	511 0	502 0	494 0	(4070)				
9 C	500 0	495 -1	500 0	485 0	(3961)				
10, 11, 12 H	486 0	(972)							
13, 14, 15 H	479 0	(958)							
16 H	500 0	(1000)							
17, 18 H	484 0	(968)							
Co(acacen)NH ₃ (A).									
1 Co	292 14	271 2	261 2	268 14	984 912	976 5	997 0	995 1	265 (9633) 35
2 O	766 -1	902 -1	672 -1	802 9	(6281)				
3 C	507 0	494 0	427 0	436 -2	(3730)				
4 C	505 0	487 0	472 0	618 4	(4160)				

(1) Per ogni atomo sono riportate; nella prima riga la popolazione spin alfa di ogni orbitale, nella seconda riga la densità di spin di ogni orbitale ed in parentesi la popolazione elettronica totale. Tutti i valori sono in unità 10⁻³ elettroni.

Segue: TABELLA I.

ATOMO	s	x	y	z	z ²	xz	yz	x ² -y ²	xy
5 C	494 0	499 0	456 0	459 1	(3815)				
6 N	600 -2	624 -4	601 -3	709 -2	(5079)				
7 C	539 0	515 0	497 0	525 0	(4152)				
8 C	528 0	513 0	502 0	492 0	(4070)				
9 C	500 0	501 0	500 0	483 0	(3968)				
10, 11, 12 H	473 0	(946)							
13, 14, 15 H	464 0	(928)							
16 H	504 0	(1008)							
17, 18 H	482 0	(964)							
19 N	590 8	547 1	545 1	854 12	(5050)				
20, 21, 22 H	449 0	(897)							

Co(acacen)NH₃(B)

1 Co	296 3	267 1	260 6	243 6	986 1	981 6	998 970	996 1	267(9551) 37
2 O	763 -1	901 -6	674 -1	780 7	(6237)				
3 C	507 0	494 0	425 0	426 -3	(3707)				
4 C	505 1	487 0	473 0	612 5	(4148)				
5 C	494 0	501 0	455 0	452 0	(3804)				
6 N	597 -3	625 -5	602 -3	697 -1	(5054)				
7 C	521 0	518 0	499 0	495 0	(4072)				
8 C	528 0	512 0	502 0	493 0	(4070)				

Segue: TABELLA I.

ATOMO	s	x	y	z	z^2	xz	yz	x^2-y^2	xy
9 C	500 o	497 -1	500 o	484 o	(3963)				
10, 11, 12 H	489 o	(978)							
13, 14, 15 H	483 o	(972)							
16 H	502 o	(1004)							
17, 18 H	480 o	(960)							
19 N	646 -1	540 o	438 o	868 -1	(5186)				
20, 21, 22 H	441 o	(882)							

Co(acacen)NH₃O₂.

1 Co	294 -3	277 -1	268 -1	280 -4	257 -71	983 o	998 5	996 o	326 (9441) -6
2 O	769 o	886 2	670 o	810 o	(6268)				
3 C	507 o	495 o	426 o	433 o	(3722)				
4 C	504 o	486 o	472 o	605 o	(4134)				
5 C	493 o	501 o	454 o	455 -1	(3807)				
6 N	602 1	613 2	595 1	719 1	(5053)				
7 C	569 o	523 o	496 o	525 o	(4226)				
8 C	528 o	511 o	501 o	493 o	(4066)				
9 C	499 o	496 o	500 o	485 o	(3960)				
10, 11, 12 H	468 o	(936)							
13, 14, 15 H	472 o	(944)							
16 H	503 o	(1006)							

Segue: TABELLA I.

ATOMO	s	x	y	z	x^2	xz	yz	z^2-y^2	xy
17, 18 H	480 0	(960)							
19 N	601 0	548 0	546 0	837 1	(5063)				
20, 21, 22 H	426 0	(852)							
23 O	823 11	699 4	986 384	740 37	(6060)				
24 O	938 8	704 -2	1000 606	813 16	(6282)				

Co(acacen)O₂.

1 Co	287 -3	276 -1	267 -1	254 -4	241 -43	986 0	999 5	996 0	341 (9345) -4
2 O	764 0	883 2	674 0	796 2	(6230)				
3 C	507 0	496 0	422 0	431 1	(3711)				
4 C	504 0	486 0	474 0	607 1	(4141)				
5 C	493 0	502 0	453 0	449 -1	(3795)				
6 N	597 1	614 2	596 1	709 3	(5025)				
7 C	528 0	521 0	496 0	504 0	(4098)				
8 C	527 0	510 0	501 0	494 0	(4064)				
9 C	500 0	492 0	500 0	486 0	(3956)				
10, 11, 12 H	478 0	(956)							
13, 14, 15 H	476 0	(952)							
16 H	500 0	(1000)							
17, 18 H	479 0	(958)							
23 O	834 12	607 -14	986 373	805 32	(6061)				
24 O	934 10	787 4	1000 617	732 -2	(6227)				

Nel complesso planare Co(acacen) la densità di spin è concentrata sull'atomo di cobalto (1,029 e) ed in particolare sull'orbitale yz (0,970 e) mentre risulta irrilevante su tutti gli atomi del legante: sull'orbitale $2s$ degli atomi di azoto, ad esempio, essa non è maggiore di $| - 0,003 |$ il che rende ragione del fatto che negli spettri ESR di questo composto non è stato osservato alcun accoppiamento superiperfine con i nuclei ^{14}N [26]. Tale accoppiamento infatti non dovrebbe essere superiore ad 1 gauss.

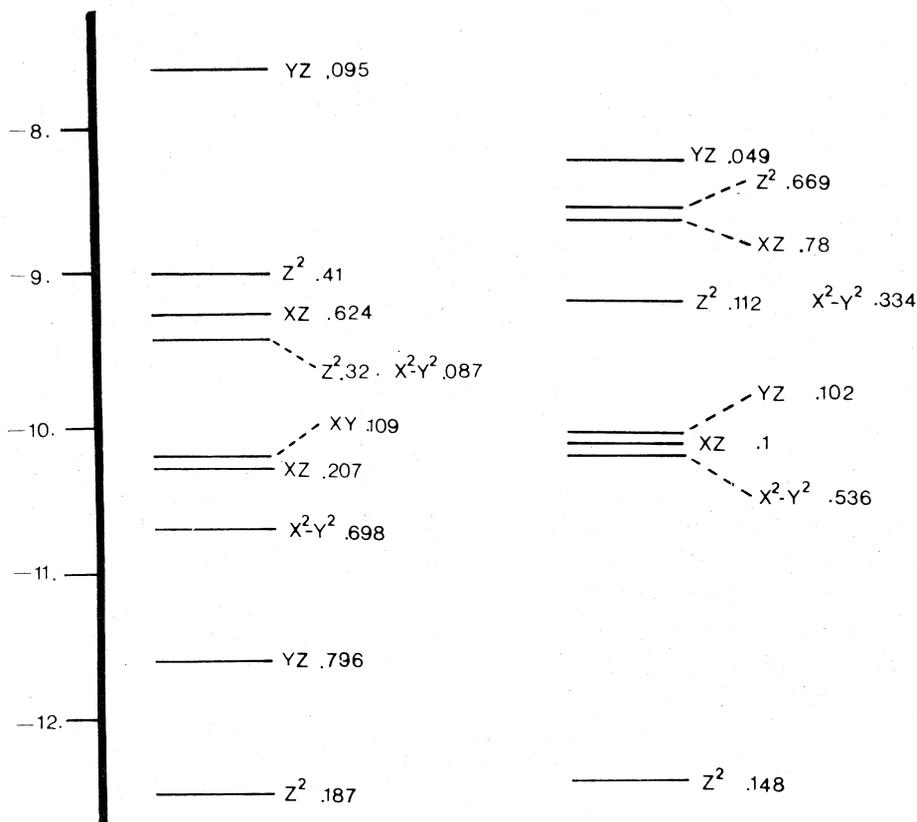


Fig. 2. - Co(acacen): energie monoelettroniche (ev) e peso degli orbitali d del cobalto negli orbitali molecolari « spin alfa » e « spin beta ».

In fig. 2 sono riportate schematicamente le energie degli orbitali molecolari « spin alfa » e « spin beta » in cui il contributo degli orbitali atomici d del cobalto non è inferiore al 10 per cento.

Questi nostri risultati non sono in accordo con quelli ottenuti da G. De Alti *ed altri* [24], secondo il metodo di Wolfsberg-Helmholtz [25], che propongono il seguente andamento delle energie monoelettroniche degli orbitali d

$$E_{x^2-y^2} < E_{xz} < E_{yz} < E_{z^2}.$$

È importante però osservare che nello schema proposto [24] la differenza energetica $E_{z^2} - E_{yz}$ è molto piccola (0,2-0,3 ev) e quindi poco signifi-

ficativa. Una possibile inversione dei due livelli porterebbe a concludere ancora che l'elettrone spaiato è localizzato nell'orbitale yz .

Uno studio recentemente apparso degli spettri ESR del complesso Co(acacen) [26] sia allo stato solido che in soluzione porta alla conclusione che la configurazione elettronica a più bassa energia per il cobalto sia quella $(xz)^2(x^2 - y^2)^2(yz)^2(z^2)$, diversa da quella prevista con il calcolo attuale.

Crediamo che il disaccordo sia dovuto al fatto che il modello di calcolo ora adottato è valido ovviamente per molecole essenzialmente planari, isolate in fase gassosa, mentre gli spettri ESR sono stati registrati in fase condensata dove il complesso può facilmente o coordinare una molecola di solvente in posizione assiale o essere perturbato da effetti cristallini lungo la stessa direzione. Tutto ciò provocherebbe un aumento dell'energia monoelettronica dello orbitale z^2 cui potrebbe corrispondere una variazione della configurazione dello stato fondamentale.

La nostra ipotesi è confermata dal calcolo della distribuzione di spin nel caso del complesso pentacoordinato Co(acacen)NH₃(A): la presenza di una molecola basica in posizione assiale porta il cobalto nella configurazione $(x^2 - y^2)^2(yz)^2(xz)^2(z^2)$ in accordo con i dati forniti dalla spettroscopia ESR dei complessi pentacoordinati [20]. È facile prevedere che una maggiore forza di legame in posizione assiale favorirà questa configurazione.

Infatti, se la molecola di ammoniaca viene allontanata dall'atomo di cobalto (il che può significare anche una diminuita basicità del legante) come nel caso di Co(acacen)NH₃(B), la distribuzione di spin risulta essere praticamente identica a quella del complesso planare.

Nel caso di Co(acacen)NH₃(A) la densità totale di spin sull'atomo di cobalto risulta essere leggermente inferiore a quella calcolata per Co(acacen) (0,985 e): la diminuzione di densità di spin negli orbitali d (0,912 e in z^2) non è compensata dall'aumento significativo della densità di spin negli orbitali $4s$ (0,014 e) e $4p$ (0,018 e). Questa diminuzione può essere collegata al trasferimento di spin dal cobalto allo atomo di azoto dell'ammoniaca il cui orbitale $2s$ è sede di 0,008 elettroni spaiati. Utilizzando la nota espressione [9]:

$$A_N = \left[\frac{4\pi}{3} g\beta\gamma_N \langle \mathbf{S}_Z \rangle^{-1} | \varphi_{SN}(\mathbf{R}_N) |^2 \right] D_{S_N S_N}$$

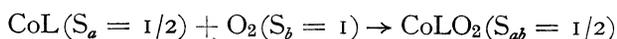
si può stimare per la costante di accoppiamento superiperfine con il nucleo ¹⁴N dell'ammoniaca un valore di 3,1 gauss, in discreto accordo con il dato sperimentale ottenuto per l'analogo complesso della piridina [(19)].

Questo accoppiamento infatti è osservabile solo all'interno del segnale di risonanza a campo parallelo; assumendo che lungo le altre direzioni del campo tale accoppiamento sia praticamente nullo, il valore di A_{iso} (¹⁴N) dovrebbe essere di circa 5 gauss.

È interessante notare che mentre vi è trasferimento di spin dal cobalto alla molecola di ammoniaca, vi è invece trasferimento di carica in senso opposto: la molecola NH₃ risulta essere sede di carica positiva e la carica sul cobalto diminuisce di 0,1 unità passando da Co(acacen) a Co(acacen)NH₃(A). In

base a ciò il nostro calcolo sarebbe contrario alle previsioni qualitative che vogliono la densità di spin sul cobalto aumentata a causa del potere donatore della base, il cui unico effetto sembra invece essere quello di localizzare la densità di spin lungo la direzione assiale, cioè lungo la direzione di attacco dell'ossigeno molecolare.

La reazione dei composti di Co(II) con basi di Schiff con ossigeno molecolare può essere spiegata in base ad uno schema di accoppiamento antiparallelo degli spin dei due sistemi



(L = acacen, acacen-NH₃). È stato dimostrato [27] che questo tipo di accoppiamento produce un effetto legante poiché è accompagnato da una migrazione di carica nella zona di sovrapposizione. La forza del legame è dunque proporzionale all'ampiezza della sovrapposizione dei due sistemi ed in particolare degli orbitali molecolari che contengono elettroni spaiati.

Poiché la sovrapposizione con gli orbitali π della molecola di O₂ è sensibile per gli orbitali del cobalto z^2 sede di spin in Co(acacen)NH₃(A) e yz (sede di spin in Co(acacen)), non si può escludere che vi sia interazione di legame anche per il complesso planare. Il nostro calcolo conferma questa ipotesi. Nei complessi ossigenati con una base o meno in posizione assiale la densità di spin è localizzata sugli atomi di ossigeno ed in particolare su orbitali di tipo π , in accordo con i risultati della spettroscopia ESR [20]. Le distribuzioni di carica e gli ordini di legame nei due complessi non sono sostanzialmente differenti e quindi ci è impossibile fornire indicazioni sicure circa la stabilità relativa dei due tipi di complessi. D'altra parte è noto sperimentalmente [28] che le entalpie di ossigenazione sono in generale piccole e pertanto difficilmente riproducibili da un calcolo approssimato quale il nostro. Inoltre la stabilità degli addotti ossigenati è fortemente influenzata da fattori entropici estranei a tutti i metodi di calcolo delle energie molecolari. La nostra ricerca suggerisce dunque che l'ossigenazione dei composti del tipo Co(acacen) non è impossibile, almeno in fase gassosa ed a temperature estremamente basse, anche in assenza di un legante basico coordinato assialmente. Tale ipotesi, data l'approssimazione del nostro metodo di calcolo, può ritenersi però solo probabile; d'altra parte i dati sperimentali che potrebbero suffragarla [20] presentano qualche incertezza e richiedono ulteriori verifiche.

Gli Autori ringraziano l'Accademia Nazionale dei Lincei per il contributo finanziario ed il prof. R. Ugo per utili discussioni.

BIBLIOGRAFIA

- [1] C. W. BIRD, *Transition Metal Intermediates in Organic Synthesis*, Logos Press, London, 1967.
- [2] R. G. WILKINS, *Bioinorganic Chemistry*, Advances in Chemistry Series, R. F. Gould Editor (1971).
- [3] B. ROOS, «Acta Chem. Scand.», 20, 1673 (1966); L. OLEARI, L. DI SIPIO e G. DE MICHELIS, «Coord. Chem. Rev.», 1, 24 (1966).

- [4] J. P. DAHL e C. J. BALLHAUSEN, «*Advanc. Quantum. Chem.*», 4, 170 (1968).
- [5] D. W. CLACK, N. S. HUSH e J. R. YANDLE, «*J. Chem. Phys.*», 57, 3503 (1972).
- [6] G. CIULLO, E. SEMPRINI e A. SGAMELLOTTI, «*Gazz. Chim. Ital.*», 102, 1000 (1972).
- [7] R. D. BROWN e K. R. ROBY, «*Theoret. Chim. Acta (Berl.)*», 16, 175 (1970).
- [8] A. E. MARTELL e M. CALVIN, *Chemistry of the Metal Chelate Compounds*, Prentice-Hall New York, 1952; F. BASOLO e R. G. PEARSON, *Mechanism of Inorganic Reactions*, Wiley, New York, 1967; L. H. VOGT, H. M. FAIGENBAUM e S. E. WIBERLY, «*Chem. Rev.*», 63, 269 (1963); E. BAYER e P. SCHRETZMANN, «*Struct. Bonding.*», 2, 181 (1967); J. A. CONNOR e E. A. V. EBSWORTH, «*Advan. Inorg. Chem. Radio Chem.*», 6, 279 (1964); S. FALLAB, «*Angew. Chem.*», 79, 500 (1964).
- [9] J. A. POPL e D. L. BEVERIDGE, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill, New York, 1970.
- [10] L. OLEARI, L. DI SIPIO e G. DE MICHELIS, «*Mol. Phys.*», 10, 97 (1966); L. DI SIPIO, E. TONDELLO, G. DE MICHELIS e L. OLEARI, «*Chem. Phys. Lett.*», 11, 287 (1971).
- [11] L. DI SIPIO, E. TONDELLO, G. DE MICHELIS e L. OLEARI, «*Inorg. Chem.*», 9, 927 (1970). E. TONDELLO, G. DE MICHELIS, L. OLEARI e L. DI SIPIO, «*Coord. Chem. Rev.*», 2, 65 (1967).
- [12] J. HINZE e H. H. JAFFÉ, «*J. Chem. Phys.*», 38, 1835 (1963).
- [13] K. NISHIMOTO e N. MATAGA, «*Z. Physik. Chem.*», 12, 335 (1957).
- [14] D. A. COPELAND e C. J. BALLHAUSEN, «*Theoret. Chim. Acta (Berl.)*», 20, 317 (1971).
- [15] J. A. POPL e D. L. BEVERIDGE e P. A. DOBOSH, «*J. Chem. Phys.*», 47, 2026 (1967).
- [16] G. A. SEGAL, CNDO/2 QCPE Program N. 91.
- [17] P. A. DOBOSH, CNINDO QCPE Program N. 11.
- [18] S. BRÜKNER, M. CALLIGARIS, G. NARDIN e L. RANDACCIO, «*Inorg. Chim. Acta*», 2, 386 (1968).
- [19] A. L. CRUMBLISS e F. BASOLO, «*J. Am. Chem. Soc.*», 92, 55 (1970).
- [20] B. M. HOFFMAN, D. L. DIEMENTE e F. BASOLO, «*J. Am. Chem. Soc.*», 92, 61 (1970).
- [21] E. CLEMENTI e D. L. RAIMONDI, «*J. Chem. Phys.*», 38, 2686 (1963).
- [22] M. GOUTERMAN e M. ZERNER, «*Theoret. Chim. Acta (Berl.)*», 4, 44 (1966).
- [23] M. CALLIGARIS, G. NARDIN e L. RANDACCIO, «*Chem. Comm.*», 1079 (1970); G. A. RODLEY, W. T. ROBINSON, «*Nature*», 228, 549 (1970); M. CALLIGARIS, G. NARDIN, L. RANDACCIO e G. TAUZHER, «*Inorg. Nucl. Chem. Letters*», 9, 419 (1973).
- [24] G. DE ALTI, V. GALASSO e A. BIGOTTO, «*Inorg. Chim. Acta*», 6, 129 (1972).
- [25] J. WOLFSBERG e L. HELMHOLTZ, «*J. Chem. Phys.*», 20, 837 (1952).
- [26] C. Busetto, F. CARIATI, P. FANTUCCI, D. GALIZZIOLI, F. MORAZZONI e V. VALENTI, «*Gazz. Chim. Ital.*», 102, 1040 (1972).
- [27] R. McWEENY, *Spins in Chemistry*, Academic Press, New York 1970.
- [28] G. AMICONI, M. BRUNONI, E. ANTONINI, G. TAUZHER e G. COSTA, «*Nature*», 228, 549 (1970).