CLAUDIO FURLANI (*)

# Sviluppo storico dei modelli interpretativi nella chimica di coordinazione (**)

**Riassunto** - Nell'arco di tempo relativamente breve che va dal 1893 al 1975 circa, la chimica di coordinazione compie il ciclo completo del suo sviluppo, dalla prima definizione del concetto di coordinazione proposto da Werner, fino al rifinimento pressochè completo del modello del campo dei leganti basato sulla piena applicazione del metodo MO ai composti di coordinazione, che ci permette oggi di considerare sostanzialmente risolti i problemi essenziali sulla struttura e sulle proprietà dei composti di coordinazione, e di far passare il ruolo della chimica di coordinazione da studio di particolari e limitate categorie di composti inorganici a modello per applicazioni in svariati altri campi della ricerca chimica, quali la catalisi, il ruolo dei centri metallici nelle molecole biologiche, i nuovi materiali. Vengono passati brevemente in rassegna e valutati criticamente, in rapporto al contemporaneo sviluppo delle metodologie sperimentali e di interpretazione teorica, i modelli principali susseguitisi nel periodo indicato, iniziando col primitivo modello di Werner, passando attraverso il modello elettrostatico di Magnus, il modello VB di Sidgwick e Pauling ed il modello del campo cristallino di Hartmann, fino ad arrivare alla moderna e definitiva concezione del modello del campo dei leganti.

**Summary** - The relatively short span of some eighty years, from 1893 to approximately 1975, marks the whole cycle of development of modern coordination chemistry, from the first introduction of the concept of coordination put forward by Werner until the present stage of practically complete definition and refinement of the ligand field model based on the full application of the MO method to coordination compounds, which allows a practically full understanding of the fundamentals of structure and properties of coordination compounds; the role of coordination chemistry is then nowadays shifted from the study of a well defined and somewhat limited category of inorganic compounds, to a model to be applied to the resolution of further, more ample problems of modern chemistry such as catalysis, metals in biomolecules, new materials. A brief survey is presented of the relevant models which have developed along the mentioned time span, with attention at a critical evaluation of their significance, also in comparison to the accompanying development of experimental and interpretive methodologies; the survey includes the original model by Werner as well as subsequent evolutions through the covalent VB model by Sidgwick and Pauling, the electrostatic model by Magnus, the crystal field model by Hartmann, untill the final concepts of the ligand field theory.

(*) Dipartimento di Chimica, Università degli Studi «La Sapienza», Piazzale Aldo Moro 5, 00185 Roma.

(**) Lavoro dedicato al Professor G.B. Marini-Bettòlo, Uno dei XL, in occasione del 75° compleanno.

La chimica di coordinazione può ritenersi un caso esemplare tra le dottrine chimiche sia per la definizione abbastanza precisa dell'oggetto di studio, che sono i cosidetti complessi metallici o composti di coordinazione, sia per il suo sviluppo temporale, che in un arco di tempo relativamente breve (1893-1975 circa) ha portato dalla prima formulazione dei problemi conoscitivi nel campo, al suo pratico completamento con il raggiungimento di soddisfacenti soluzioni a tutti i problemi fondamentali, lasciando solo aperto il campo a vari sviluppi moderni che, pur essendo attuali e promettenti ed ancora da investigare a fondo, rivestono però sostanzialmente carattere applicativo della dottrina fondamentale, già formulata in modo esaustivo.

Vari altri aspetti concorrono a fare dello studio storico della chimica di coordinazione un capitolo tipico e particolarmente istruttivo della storia della chimica: così il fatto che la struttura dei composti di coordinazione ha sempre rappresentato, durante tutto l'arco di tempo citato, il principale problema di frontiera della chimica inorganica, che ha attirato l'interesse e l'applicazione dei migliori ricercatori chimici, ed ha servito da banco di prova per i modelli teorici ai massimi livelli di approfondimento corrispondenti agli stati di avanzamento via via evolventisi nello stesso intervallo di tempo. Inoltre si ritrova, nelle fasi di avanzamento della conoscenza in questo settore, un puntuale riscontro di abbinamento ed interazione positiva tra avanzamento della tecnica (nuove metodologie sperimentali e teoriche) e sorgere di nuove idee e di nuovi modelli. Così il modello di Pauling (1931) corrisponde alla valorizzazione dei dati di magnetochimica dei composti di coordinazione, il modello di Hartmann (1951) all'interpretazione quantitativa degli spettri di assorbimento, il modello covalente di campo dei leganti (1954-1960 circa) alle scoperte della spettroscopia ESR; infine il modello più completo e oggi adottato trova le ragioni della sua validità nel complesso di dati sperimentali ottenuti dall'applicazione di metodologie d'indagine nuove quali la spettroscopia di fotoemissione XPS (X-ray photoemission spectroscopy) e UPS (ultraviolet photoelectron spectroscopy), la tecnica di indagine strutturale locale EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) ed alcuni metodi di calcolo strutturali quantomeccanici più potenti, nonchè nella piena e coordinata utilizzazione delle tecniche standard di risonanza magnetica nucleare ed elettronica e della diffrazione di raggi X. Si noti anche come tali sviluppi hanno seguito nel tempo un ritmo evolutivo sempre più veloce, talchè alle diverse decine di anni necessari al primo superamento delle idee di Werner si contrappongono pochi anni nel periodo post-bellico per la definitiva messa a punto dei modelli oggi generalmente accettati come soddisfacenti ed esaustivi. Come risultato finale, oggi disponiamo di schemi interpretativi sufficienti a descrivere ed a prevedere in modo soddisfacente le caratteristiche principali dei composti di coordinazione considerati come un caso scientifico a sè stante di molecole discrete, e che ci permettono oggi di passare ad una fase successiva della chimica di coordinazione, nella quale la raggiunta comprensione della struttura e delle proprietà delle specie di coordinazione (il centro metallico con la sua cerchia di primi vicini) fornisce un'affidabile base per lo studio di problemi applicativi, ovvero per lo studio di altre, importantissime problematiche chimiche nelle quali la presenza di centri di

coordinazione entra in quadri strutturali più ampi e complessi: intorni biochimici contenenti centri metallici (metalloproteine, enzimi); catalizzatori omogenei ed eterogenei; materiali avanzati compositi e speciali.

*Modello di Werner*

La storia dei modelli interpretativi dei composti di coordinazione trova il suo primo inizio con i lavori di Alfred Werner con una data precisa, l'anno 1893. Anzi, a localizzare temporalmente in modo ancor più preciso la nascita della moderna chimica di coordinazione, il Werner stesso ebbe a raccontare che dopo aver molto meditato sui dati sperimentali allora disponibili e sulla loro possibile interpretazione, improvvisamente in una notte dell'anno 1893 egli ebbe la prima intuizione del loro modello strutturale. Destatosi verso le 2 di notte, in poche ore successive egli aveva elaborato tutti gli aspetti fondamentali del suo modello.

A rigore, la conoscenza dei primi composti di coordinazione risale ad epoche ancor più lontane: ad esempio il blu di Prussia $Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot 16H_2O$ era noto fin dal XVIII secolo, e così pure alcuni altri composti che oggi classifichiamo come complessi, tuttavia la loro identificazione come un caso insolito e nuovo di legame chimico fu riconosciuta per la prima volta appunto da Werner, il quale ritenne che l'esistenza di composti quali $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ oppure $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ richiedesse l'apertura di un nuovo capitolo nella sistematica chimica, in quanto (i) attorno ad un atomo centrale apparivano stabilmente legati più atomi o gruppi atomici (nove nei due casi citati) di quanti ne richiedesse la saturazione delle valenze normali dell'elemento (le valenze conosciute nei composti binari dell'elemento stesso); (ii) il nuovo tipo di legami interessava anche molecole come $NH_3$ apparentemente sature nella loro capacità di dare legami corrispondenti alle valenze normali; (iii) anche i legami che potevano corrispondere alle valenze normali si comportavano talvolta in modo diverso dai composti semplici: così il legame tra cobalto e cloro (od almeno uno dei clori) in $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ non dà luogo alla dissociazione elettrolitica, a differenza di quanto avviene nella maggior parte dei cloruri metallici binari. Werner introdusse anzitutto il concetto di coordinazione: il legame chimico non viene più visto solo come una semplice saturazione di valenze stechiometriche, ma anche come una disposizione spazialmente ordinata di atomi (centrali e leganti) con ben definite proprietà di simmetria. Inoltre Werner inquadrò tali composti nel tipo dei «composti di ordine superiore» (Verbindungen höherer Ordnung), contrapposti ai «composti di primo ordine» le cui formule corrispondono alla saturazione delle valenze semplici. La distinzione fra composti di primo ordine e quelli di ordine superiore risale in realtà a Berzelius; fu tuttavia Werner che riconobbe i composti di coordinazione come gli esempi più tipici di composti di ordine superiore, e che introdusse il concetto di «valenze principali» e «valenze secondarie» (Nebenvalenzen): le prime responsabili soprattutto dei legami tra entità cariche (anioni e cationi), e le seconde responsabili di quelli che oggi chiamiamo i legami di coordinazione, ossia i legami tra l'atomo metallico centrale ed i suoi primi vicini ordinatamente disposti. Il recente sviluppo delle teorie sulla dissociazione elettrolitica probabilmen-

te influì su Werner portandolo a ritenere le valenze principali sostanzialmente dovute a forze elettrostatiche, e le valenze secondarie ad effetti non elettrostatici, od almeno non prevalentemente elettrostatici. Il modello di Werner, non sempre ben compreso ed apprezzato nei primi tempi, si guadagnò generale riconoscimento allorquando nel 1911 furono isolati i primi antipodi ottici dei complessi pseudottaedrici con leganti bidentati, per i quali Werner aveva previsto teoricamente la possibilità di attività ottica. Ciò rappresentò uno dei principali successi delle idee di Werner. Un più dettagliato ragguaglio sulle caratteristiche del modello di Werner e sulle sue applicazioni si può trovare in alcune pubblicazioni di G.B. Kauffman, citate nella bibliografia.

Il modello di Werner mirava piuttosto a classificare che a spiegare la natura del legame nei composti di coordinazione, e non poteva essere altrimenti, dato che all'epoca non erano stati ancora sviluppati neppure i concetti di base della moderna interpretazione del legame chimico: le teorie delle coppie elettroniche, dell'ottetto e della valenza covalente (Walther Kossel, Gilbert N. Lewis) vennero appena dal 1916 in poi, e la prima trattazione sistematica della molecola d'idrogeno appena nel 1927 (John C. Slater e Fritz London). Un successivo significativo modello venne appunto dall'applicazione ai composti di coordinazione dei principi delle teorie del legame covalente sviluppate grosso modo tra il 1916 e gli anni Trenta. L'elaborazione del modello covalente dei composti di coordinazione si deve a contributi vari portati da diversi Autori, tra i quali indubbiamente i più lucidi ed esaustivi furono Nevil V. Sidgwick e Linus Pauling, ed il nuovo modello è noto infatti come modello di Sidgwick e Pauling.

### *Il modello covalente VB di Sidgwick e Pauling*

È notevole il fatto che, nello sviluppo storico dei modelli della chimica di coordinazione, i nuovi modelli non sorgono come sviluppo o continuazione sugli stessi principi dei modelli precedenti ma piuttosto in contrapposizione ad essi, superandoli con la negazione piuttosto che con il miglioramento. Il modello covalente VB sorse principalmente dagli studi indipendenti di N.V. Sidgwick (dal 1923 in poi) e di L. Pauling (1927-1931 e successivi), che portarono ad una visione finale ben definita nella quale, com'è noto, si interpreta il legame di coordinazione come un legame covalente normale, di tipo σ-dativo, che impiega gli elettroni e gli orbitali dei due partners di legame, lo ione metallico centrale ed i gruppi coordinati o leganti, secondo gli stessi meccanismi ed obbedendo alle stesse regole che presiedono alla formazione di legami covalenti (od anche misti, cioè solo parzialmente covalenti) in qualunque altra molecola, a cominciare dalle più semplici. In particolare, non solo la spiegazione, ma in certa misura anche la previsione delle strutture di coordinazione può essere realizzata facendo ampio uso del concetto e dei metodi di calcolo della ibridizzazione, che interviene in modo del tutto generale e partendo dagli stessi principi (anche se in forme e con risultati diversi) sia per le molecole piccole tenute assieme secondo il linguaggio di Werner da valenze principali, sia per le molecole dei complessi.

È evidente nella concezione di Sidgwick e Pauling il contrasto con la distinzione werneriana tra valenze primarie e valenze secondarie, o tra valenze di primo e

di secondo ordine. Nella concezione di Sidgwick e Pauling tutto viene ridotto ad un meccanismo e ad un modello di descrizione profondamente unitari, nei quali ai composti di coordinazione viene riconosciuta tutt'al più una maggior complessità di struttura e varietà di proprietà sperimentali da giustificare, ma non una differente natura dei legami chimici di coordinazione. È però anche da notare che vi sono altri aspetti nei quali il modello di Sidgwick e Pauling non appare così drasticamente contrapposto al modello di Werner, ad esempio nel sottolineare il carattere covalente piuttosto che ionico dei legami di coordinazione (in accordo con il carattere non-ionico attribuito da Werner alle valenze secondarie), e nel riprendere, precisandola, la distinzione tra complessi normali e complessi di compenetrazione, che si era sviluppata in precedenza innestandosi sul modello primitivo di Werner, sulla base di numerose osservazioni sperimentali che evidenziavano chiaramente casi di complessi con leganti legati debolmente, facilmente scambiabili e che non alteravano troppo profondamente le proprietà chimiche dello ione centrale, a differenza di altri complessi in cui i leganti apparivano legati ben più fortemente e scambiati solo con grandi difficoltà, incidendo in misura maggiore sulle proprietà chimiche del metallo centrale. Va ricordato comunque che, tra i due tipi di complessi, il modello di Sidgwick e Pauling riesce a spiegare meglio le proprietà dei complessi di compenetrazione, mentre è dichiaratamente in difficoltà nello spiegare la natura e le proprietà dei complessi normali.

L'avvento del modello di Sidgwick e Pauling si innestò su un insieme di conoscenze teoriche e sperimentali che si erano venute accumulando negli anni precedenti, e che in definitiva ne fornivano le basi per lo sviluppo. Si trattava in particolare di:

— sul terreno teorico, la salda acquisizione delle basi quantomeccaniche della struttura dell'atomo e dei modelli di legame covalente e misto nelle molecole più semplici; lo stesso Pauling contribuì in misura fondamentale allo sviluppo del metodo «valence bond», e dei concetti di risonanza e di ibridizzazione ad esso collegati;

— sperimentalmente, la disponibilità di dati e risultati in quantità imponente e di buon livello di accuratezza sulla sintesi, composizione e caratterizzazione di numerosissimi composti di coordinazione, che rese più agevole l'identificazione dei problemi cruciali per l'interpretazione della loro struttura;

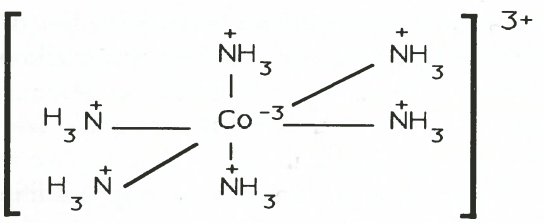
— sempre nel campo sperimentale, l'inizio di disponibilità di dati strutturali precisi su distanze ed angoli di legame, ed il conseguente rafforzato richiamo dell'attenzione sugli aspetti sterici, di geometria e di simmetria molecolare, oltre che sugli aspetti di pura disponibilità elettronica, agli effetti dell'efficace formazione di legami;

— infine, ancora nel campo sperimentale ed in modo ancora più specifico, la determinazione delle proprietà magnetiche dei complessi, ad opera di numerosi ricercatori tra cui soprattutto il Klemm. L'esistenza di complessi ad alto spin (es. $[FeF_6]^{3-}$, $[CoF_6]^{3-}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$) e di complessi a basso spin (es. $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Ni(CN)_4]^{2-}$) da un lato sostanziava in modo preciso la classificazione dei complessi in «normali» e «di compenetrazione», e dall'altro richiedeva una altrettanto precisa interpretazione nell'ambito di una teoria di legame. La spiegazione dell'esistenza di complessi a basso spin fu il punto specifico che costituì il banco di prova del modello di Sidgwick e Pauling, e che ne consacrò il successo, facendolo accettare per quasi due decenni come il modello-guida per tutta la chimica di coordinazione.

Come è noto, il modello di Sidgwick e Pauling postula che l'effetto dominante nella formazione di legami di coordinazione sia la tendenza a realizzare un meccanismo covalente dativo tra le coppie solitarie dei leganti e gli orbitali di valenza vuoti o vuotabili dello ione metallico centrale. Per obbedire a tale tendenza dominante, eventuali elettroni spaiati nella struttura elettronica dello ione metallico libero sono forzati ad appaiarsi ed accumularsi in orbitali interni, dando quindi origine a paramagnetismo ridotto (complessi a basso spin o complessi di compenetrazione). Parimenti dominante è la tendenza degli orbitali accettori nel metallo centrale a disporsi secondo forme di ibridizzazione che, seguendo i canoni del metodo VB (valence bond) del quale specialmente Pauling fece largo ed integrale uso nel modello del legame di coordinazione, sono quelle che permettono il massimo guadagno energetico nella formazione dei legami di coordinazione, e ne giustificano, anzi in molti casi ne possono persino predire correttamente la forma geometrica e la simmetria (ottaedrica, tetraedrica, quadrata planare, ecc.).

Il modello covalente di Sidgwick e Pauling ebbe successivamente anche alcune aggiunte e rifinimenti migliorativi. Così l'introduzione della descrizione del legame $\pi$ retrodativo dovuta a Y.K. Syrkin e M.E. Dyatkina rese di fatto più completa la descrizione della sfera di coordinazione, nella quale Pauling aveva introdotto solo i legami coordinativi ibridi dativi verso il metallo. Il formalismo proposto da Syrkin e Dyatkina appare sensibilmente diverso, e potrebbe anzi sembrare lontano dal formalismo di Sidgwick e Pauling, ma ad una valutazione attenta esso equivale semplicemente alla formulazione di ulteriori forme di risonanza, in aggiunta a quelle proposte da Pauling, e con l'introduzione del massimo numero possibile di componenti di legame $\pi$ tra metallo centrale e legante. Il concetto di componenti retrodative nel legame di coordinazione aprì anche la strada ad una spiegazione semplice e convincente della stabilizzazione dei bassi numeri di ossidazione che si osserva spesso nei complessi più tipicamente covalenti (carbonili, cianocomplessi ridotti, complessi fosfinici, olefinici ed aromatici), e che viene qui ricondotta al duplice effetto della ridistribuzione più favorevole di cariche elettriche e del rafforzamento dell'ordine di legame coordinativo conseguente alla retrodonazione, che è più facilmente alimentata da ioni centrali ad alta densità elettronica. Quest'ultimo successo del modello covalente VB contribuì non poco a mantenerlo in auge per un periodo di tempo abbastanza lungo, ed è anzi tuttora accettato come spiegazione qualitativamente valida del fenomeno di stabilizzazione delle basse valenze degli atomi metallici centrali in complessi con leganti di bassa elettronegatività.

D'altro canto il modello VB di Sidgwick e Pauling anche con le successive modificazioni, contiene alcuni difetti intrinseci, che dovevano fatalmente portare al suo superamento. Si tratta di difetti in parte generali del metodo VB, in parte specifici per quanto riguarda la chimica di coordinazione. Tra i primi, la tendenza a fissare forme canoniche di risonanza con distribuzioni di numeri interi di elettroni, appena mitigata dalla disponibilità a mescolare le varie forme canoniche in un ibrido di risonanza attraverso l'applicazione del principio delle variazioni; rimane comunque caratterizzante la tendenza del modello di Sigdwick e Pauling a postulare, come strutture più probabili, forme $\sigma$-legate dativamente con cariche elettriche negative eccessivamente alte localizzate sullo ione metallico, es.



Ciò costrinse lo stesso Pauling a tentare di modificare la situazione proponendo un principio empirico di elettroneutralità. È appena il caso di notare che tali difficoltà e tali complicazioni sono invece assenti nei modelli MO che si svilupparono successivamente al metodo VB di Pauling.

Altra debolezza generale del metodo VB è la sua difficoltà a produrre agevolmente previsioni quantitative affidabili, per cui anche il modello VB dei composti di coordinazione si rivelò sostanzialmente incapace di predire entalpie ed energie libere di complessazione, distanze energetiche di termini spettrali ed altre grandezze quantitative caratteristiche della struttura elettronica (all'infuori dei soli momenti magnetici di spin), mostrando così una delle sue più serie limitazioni. Specificamente poi per quanto riguarda i composti di coordinazione, vanno notate la debolezza e la forzatura nelle quali incorre il modello di Sigdwick e Pauling allorchè deve spiegare l'esistenza e le proprietà dei complessi magneticamente normali, introducendo il concetto, meno convincente, di «ibridizzazione ad orbitali esterni» e generando una confusione interpretativa che si risolse completamente solo con l'avvento successivo dei modelli MO, nei quali il riconoscimento del ruolo degli orbitali (nd) antileganti evita di dover far ricorso al coinvolgimento piuttosto forzato ed innaturale di orbitali (n+1)d. Infine il modello di Sigdwick e Pauling, così efficace nell'interpretare il comportamento magnetico dei complessi, non è minimamente in grado di dare giustificazioni, e tanto meno di fare previsioni, sul problema del colore dei complessi, caratteristica sperimentale di palmare evidenza e sonda assai significativa della loro struttura elettronica. I successivi modelli del campo cristallino e del campo dei leganti fanno invece, come vedremo, il loro punto di forza principale proprio dell'interpretazione degli spettri ottici dei composti di coordinazione.

*Il modello elettostatico di Magnus*

Nel 1922 Alfred Magnus, professore di chimica fisica all'Università di Francoforte, enunciò una sua ipotesi sulla struttura dei complessi, basata sull'idea che tra ione centrale e gruppi leganti si esercitano sempre delle attrazioni elettrostatiche, e che queste in genere sono sufficientemente intense da assicurare l'esistenza stabile dei complessi stessi, ed in particolare da superare le repulsioni, sempre di natura elettrostatica, che si esercitano tra legante e legante. Il modello di Magnus è quindi anche anteriore nel tempo a quello di Sidgwick e Pauling, ed in una trattazione strettamente cronologica sarebbe dovuto venire menzionato prima di quest'ultimo. In

realtà i due metodi non ebbero mai occasione di venire confrontati direttamente, e l'elemento tempo risulta quindi meno rilevante; l'ordine di esposizione seguito in questa trattazione fa seguire il modello di Pauling a quello di Werner per alcune somiglianze concettuali, e fa precedere il modello di Magnus a quello del campo cristallino, che ne rappresenta un ideale sviluppo e continuazione, anche se separati nel tempo.

Il modello di Magnus rappresenta quindi lo sviluppo dell'ipotesi di legame ionico nei composti di coordinazione, ipotesi alquanto rivoluzionaria nei riguardi dell'idea werneriana delle valenze secondarie non-ioniche, e del tutto opposta alla concezione covalente del modello di Sigdwick e Pauling. Un modello dunque coraggioso e controcorrente che, se pur ebbe solo scarsissimo seguito e risonanza, specie in confronto al ben più conosciuto modello covalente di Sigdwick e Pauling ad esso all'incirca contemporaneo o di poco posteriore, può ben rivendicare un contributo alla conoscenza della chimica di coordinazione che si pone sullo stesso livello dell'altro più fortunato modello. Si deve infatti considerare che il modello di Magnus attaccava il problema dell'esistenza e della struttura dei composti di coordinazione dal limite estremo dell'ipotesi di legame ionico, così come il modello di Sigdwick e Pauling enfatizzava l'altro limite dell'ipotesi di legame covalente, e che la semplice esistenza di questi due modelli contrapposti mostrava la necessità, ed anzi gettava le basi per la futura sintesi, che sarebbe venuta dopo gli anni Cinquanta, di un modello più generale che rendesse conto anche quantitativamente della natura intermedia tra ionica e covalente del legame coordinativo.

Il modo assunto nel modello di Magnus per descrivere la situazione di legame in un complesso era assai semplice, anzi probabilmente troppo semplificato per trovare riscontri dettagliati nella realtà sperimentale, ma nel complesso sufficientemente coerente ed in accordo con alcuni fatti sperimentali generali. Nel modello di Magnus si assume che lo ione centrale ed i gruppi leganti possano essere schematizzati come cariche elettriche puntiformi aventi il valore della carica stechiometrica (eventualmente i leganti neutri vengono schematizzati come dipoli puntiformi), posti alle note distanze di legame internucleari R. L'energia totale di formazione del complesso viene quindi approssimata dalla somma delle attrazioni elettrostatiche coulombiane tra ione centrale e legante, diminuita delle repulsioni legante-legante, ed espressa da una relazione del tipo

$$E_{el} = -\frac{e^2}{R}(n_c Z - \sigma)$$

dove Z è la carica stechiometrica dello ione centrale. $n_c$ il numero di coordinazione, e $\sigma$ una costante di schermo che tiene conto in modo efficace della repulsione tra i leganti. Per quanto eccessivamente crudo nella sua schematizzazione, il modello elettrostatico di Magnus aveva in realtà alcuni punti validi: anzitutto era un vero modello di legame, che prometteva la possibilità di previsioni quantitative di energia di formazione (anche se mancavano all'epoca corrispettivi dati sperimentali precisi; tuttavia gli ordini di grandezza risultavano corretti), e che poneva su basi quantitative la spiegazione di alcune tendenze riscontrate sperimentalmente nei complessi,

quali l'aumento di stabilità al crescere di Z ed al diminuire di R, e l'esistenza di un minimo dell'energia elettrostatica totale al variare di $n_c$ per ogni valore di Z, ovvero l'esistenza di numeri di coordinazione (e di forme geometriche di coordinazione) preferenziali.

Come si è già detto, il modello di Magnus ebbe ciononostante scarsissimo seguito, probabilmente perchè partiva dall'idea di un legame coordinativo prevalentemente od esclusivamente ionico, idea assai poco popolare e ritenuta contraria al buon senso chimico. Inoltre la rozzezza del modello puntiforme faceva sì che alla struttura elettronica dello ione metallico centrale (es. alla presenza o meno di elettroni d in configurazioni chiuse od aperte) non venisse data alcuna importanza sebbene la sua influenza fosse evidente, e che la stabilità dei complessi con leganti neutri (dipolari) venisse prevista, contrariamente all'esperienza, sistematicamente inferiore a quella dei complessi con leganti anionici (carichi). Si spiegava il comportamento magnetico ad alto spin, ma non quello a basso spin, contrariamente al modello di Pauling. Infine per i complessi a numero di coordinazione 4 la struttura tetraedrica risultava sempre favorita rispetto a quella quadrata planare, di nuovo in disaccordo con l'esperienza. In confronto alla larghissima diffusione delle idee di Sidgwick e Pauling, la proposta di Magnus fu sostanzialmente ignorata per molti anni, finchè non fu trasformata e vivificata nel modello di Hartmann del 1951; tra i pochi riferimenti storici merita citazione ad es. il cenno che ne viene fatto nell'opera di Soloviev e Staroselsky (v. bibliografia). Le inadeguatezze del modello di Magnus provenivano però soprattutto da eccessive schematizzazioni nelle applicazioni, piuttosto che da errori nei principi ispiratori del modello; infatti un'elaborazione più accurata degli stessi principi portò successivamente al ben più proficuo modello del campo cristallino, nel quale Hartmann riconobbe sempre la validità del richiamo ai concetti più antichi del modello di Magnus.

*Modello del campo cristallino*

Anche la nascita di questo modello ha una data ed un luogo precisi: la pubblicazione nel 1951 di un articolo dedicato a «Teoria elettrostatica dei complessi: spettri di assorbimento di complessi del titanio trivalente» da parte di Hermann Hartmann e Friedrich E. Ilse sulla Zeitschrift für Physikalische Chemie. L'idea era che i leganti generassero, con le loro cariche elettriche, un campo ed un potenziale elettrostatico capaci di esercitare una forte perturbazione sugli elettroni d dello ione metallico centrale, e che tale perturbazione condizionasse i termini ed i livelli di energia elettronica, determinando una scissione dei livelli energetici degli orbitali d capace di spiegare sia le transizioni elettroniche (colore) che l'occupazione dei livelli (molteplicità di spin e quindi momento magnetico) dei complessi. L'effetto del campo prodotto dai gruppi leganti poteva venire calcolato quantitativamente, seppure in un modello approssimativo, con i metodi della meccanica quantistica e con largo impiego della teoria dei gruppi di simmetria; le transizioni tra i sottolivelli d vennero subito riconosciute proibite per parità, e la loro intensità spiegata qualitativamente con meccanismi vibronici, per i quali si potevano indicare precise rego-

le di selezione. Il complesso che per primo fu trattato secondo questo nuovo metodo, e che per primo ricevette una interpretazione quantitativa del suo spettro elettronico di assorbimento, fu il composto $d^1$ del titanio trivalente $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ esistente ad esempio allo stato solido in allumi sostituiti, oppure in soluzione acquosa.

Questo modello, che fu in seguito denominato del "campo cristallino" per motivi che ricorderemo fra breve, apparve al suo sorgere come un modello assolutamente rivoluzionario, che si sviluppava al di fuori, o addirittura contro, i principi informatori del metodo VB di Pauling fin allora generalmente accettato; esso rivendicava rigore di forma e di sostanza derivantegli dall'uso pieno dei principi e dei metodi della meccanica quantistica, e offriva per primo una via per l'interpretazione quantitativa della struttura elettronica dei complessi. In realtà vi erano stati vari precedenti, anche risalenti a parecchi anni prima, che avevano messo a punto in precedenza singoli aspetti metodologici che Hartmann e Ilse avrebbero messo poi insieme per applicarli al caso specifico dei composti di coordinazione, e vi erano stati anche degli spunti (peraltro non perfezionati) di interpretazione della struttura dei complessi nel senso poi pienamente sviluppato da Hartmann e Ilse. Lo strumento quantomeccanico di base fu fornito a Hartmann ed Ilse soprattutto dallo svilupparsi ed affermarsi generale della meccanica quantistica applicata ai problemi chimici, ed in particolare da:

— la teoria della struttura elettronica e degli spettri degli atomi, dovuta in gran parte a Slater ed elaborata in forma canonica nel classico trattato di Condon e Shortley;

— il lavoro di Hans Bethe del 1929 sulla scissione dei termini di energia elettronica nei cristalli, che trattava in modo rigoroso ed esauriente l'effetto del campo elettrico dei vicini nei cristalli ionici sul sistema di livelli energetici di uno ione cristallino, in particolare contenente elettroni d, considerando tale effetto come una perturbazione quantomeccanica esercitata sugli ioni gassosi, e introducendo in modo sistematico tutti i principi e gli ausili della teoria dei gruppi di simmetria che servivano per descrivere appropriatamente le regolarità geometriche nella struttura spaziale dei sistemi investigati. Il lavoro di Bethe del 1929 trattava veramente degli effetti dei campi elettrici nei cristalli, ma la situazione in un complesso supposto elettrostatico è talmente simile che il termine «campo cristallino» fu subito usato, anche se alquanto impropriamente, anche per designare il metodo sviluppato da Hartmann per i complessi.

Inoltre va considerato facente parte dei fondamenti ideali del modello del campo cristallino anche il modello elettrostatico di Magnus, discusso nella sezione precedente, nel quale va ravvisato un precedente specifico e necessario per lo sviluppo del modello del campo cristallino.

In particolare il lavoro di Bethe del 1929 presenta un insieme di concetti teorici e modellistici e di sviluppo di calcolo quantomeccanico, che furono integralmente trasportati nel modello dei complessi di Hartmann, talvolta fin nei minimi dettagli. In effetti Hartmann non ebbe bisogno di inventare da sé i metodi e gli algoritmi necessari allo sviluppo del suo modello per i composti di coordinazione, ma li trovò praticamente già pronti nella teoria degli spettri atomici e nell'elaborazione della teoria dei gruppi di simmetria fatta da Bethe nel 1929. L'indubbio merito di Hartmann fu quello di accostare tali metodologie al problema chimico della struttura

dei complessi, e più generalmente di introdurre metodi quantomeccanici rigorosi e capaci di previsioni quantitative in una problematica chimica apparsa finallora caratterizzata da evidenze empiriche complicate, e pertanto apparentemente lontana da possibili interpretazioni quantitative.

Va anche ricordato che prima di Hartmann vi erano stati alcuni lavori di ricerca che avevano anticipato il concetto di Hartmann di interpretare gli stati elettronici dei complessi, in particolare entro il guscio d, come risultanti dalla perturbazione esercitata dal potenziale elettrostatico interatomico e soggetta alle regolarità della simmetria del complesso. I principali contributi di questo tipo furono quelli portati da J.H. Van Vleck negli anni 1934-1940 sul magnetismo dei complessi e su alcuni casi specifici di spettri elettronici di assorbimento dei complessi. Van Vleck non ebbe tuttavia l'intuizione di generalizzare i suoi trattamenti facendone la base di una teoria generale del legame dei complessi, ed i suoi contributi, pur validi e corretti, restarono in un certo senso isolati; è particolarmente significativo a questo riguardo il fatto che Van Vleck diede un'interpretazione corretta e dettagliata delle bande strette (quasi righe) corrispondenti alle transizioni spin-proibite $^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$, $^2T_{1g}$ nella configurazione $d^3$ dei complessi ottaedrici del cromo trivalente (le cosiddette «righe del rubino»), mentre trascurò di interpretare le adiacenti bande larghe, ben più intense ed evidenti, che sono anche più significative in quanto costituiscono la parte spin-permessa dello spettro dei complessi ottaedrici del cromo, in particolare la $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$.

Il metodo di Hartmann ebbe immediato riconoscimento e larga applicazione; in pochi anni, nel decennio 1950-1960, esso fu applicato a tappeto e portò ad una larga razionalizzazione degli spettri elettronici dei composti di coordinazione, con interpretazioni semiquantitative o quantitative approssimate che non si erano mai potute realizzare prima, e con un largo fiorire di tentativi di estendere il principio del metodo di Hartmann all'interpretazione di altre proprietà chimiche-fisiche dei complessi, come le entalpie di formazione e gli spettri infrarossi e di risonanza magnetica, in particolare in dipendenza dal tipo di configurazione $d^n$ e dalla geometria e simmetria di coordinazione. Ma proprio la vastità e varietà di casi di complessi trattati col metodo del campo cristallino finì per mettere in evidenza le sue limitazioni, ed a preparare le basi per l'avvento del successivo e definitivo modello, quello del campo dei leganti.

La più completa trattazione del metodo del campo cristallino fu elaborata alla fine di questo periodo da John S. Griffiths nel libro «The theory of transition metal ions»; pur introducendo marginalmente qualche sviluppo del nascente modello del campo dei leganti, l'opera del Griffiths riporta in modo estensivo e rigoroso i canoni e gli sviluppi del modello del campo cristallino inteso come modello di legame ionico, usando un'impostazione quantomeccanica ed un linguaggio che si rifanno in modo molto omogeneo al classico «The theory of atomic spectra» di Condon e Shortley, già menzionato tra i presupposti scientifici del modello di Hartmann, e chiudendo quindi un ciclo ideale di sviluppo dei metodi quantomeccanici della struttura atomica applicati a problemi chimici adottando l'ipotesi di meccanismi di legame elettrostatico.

*Il modello del campo dei leganti*

Il modello del campo cristallino di Hartmann, pur imponendosi per il rigore della concezione, per il suo carattere di metodo quantitativo (almeno approssimativamente) e per la gran massa di dati sperimentali interpretati con successo, non fu unanimemente accettato come definitivo dai ricercatori inorganici del settore della chimica di coordinazione, e fu spesso considerato con un residuo di sospetto derivante dalla sua troppo decisa accettazione dell'idea di legami coordinativi di natura elettrostatica, cioè ionici. Tale ipotesi appariva a molti non realistica, in quanto la differenza di elettronegatività tra metallo centrale e leganti è in genere abbastanza netta, ma non troppo elevata e richiede quindi un carattere di legame misto con forti componenti covalenti; inoltre l'ipotesi appariva anche limitativa, perchè chiaramente adatta a certi tipi di complessi, e meno adatta ad altri, ad es. ai complessi con leganti al carbonio o in genere con leganti di bassa elettronegatività. Era quindi inevitabile la ricerca del superamento del modello elettrostatico di Hartmann con l'inclusione dell'ipotesi di possibile carattere parzialmente covalente del legame coordinativo. Questa tendenza al superamento veniva alimentata, oltre che dal già citato richiamo a principi di senso chimico comune, da alcuni fattori specifici emersi sia dall'analisi più approfondita del modello di Hartmann, e da alcune scoperte sperimentali nuove:

1) la diminuzione delle distanze tra i termini spettroscopici, ovvero dei parametri di repulsione interelettronica negli ioni metallici complessati rispetto agli ioni liberi («effetto nefelauxetico»). Questo effetto fu inizialmente del tutto trascurato nel modello originale di Hartmann; si riconobbe che esso può essere dovuto solo in minima parte alla perturbazione esercitata dal campo elettrostatico dei leganti; si deve essenzialmente a Jørgensen la sua corretta interpretazione quale espansione della distribuzione di carica degli orbitali con carattere «d» al di fuori dell'atomo metallico, cioè delocalizzazione sui leganti e quindi legame, almeno in parte, covalente;

2) la struttura iperfine degli spettri di risonanza paramagnetica elettronica, che mostrava accoppiamento nucleare degli elettroni «d» paramagnetici a breve distanza sia dal nucleo dello ione centrale che da quelli dei leganti; l'esempio primo e più tipico fu quello dello ione $[IrCl_6]^{2-}$ misurato ed interpretato correttamente da Owen e Stevens nel 1953. Interpretando l'intensità dell'accoppiamento iperfine con un nucleo come una misura della percentuale di tempo che l'elettrone spende nelle vicinanze del dato nucleo, le misure di e.s.r. mostrarono che la frazione di tempo speso dagli elettroni di valenza nelle vicinanze degli atomi leganti era senz'altro confrontabile con quella spesa vicino allo ione centrale (es. circa 30% sul cloro contro circa 70% sull'iridio nell'esempio citato);

3) l'impossibilità di produrre previsioni *precise* di valori energetici con gli algoritmi, sia pure rigorosi, del modello del campo cristallino; ad esempio il valore del parametro di scissione dei livelli «d» in un complesso ottaedro (ovvero l'integrale G(4) nel formalismo di Hartmann) viene in genere calcolato a meno della metà del valore sperimentale;

4) la difficoltà progressivamente crescente del metodo del campo cristallino ad interpretare la struttura elettronica dei complessi più tipicamente di compenetra-

zione, ed inoltre la difficoltà a dare una interpretazione semplice e diretta dell'effetto spettrochimico, cioè dell'ordinamento dei leganti in serie di valori crescenti di Δ. In realtà qualche tentativo fu fatto per migliorare le prestazioni del metodo del campo cristallino in tali direzioni, come la distinzione fra strutture elettroniche a campo debole ed a campo forte a seconda che alla perturbazione dovuta al campo dei leganti fosse attribuito un effetto minore o maggiore della perturbazione pseudoatomica dovuta alla repulsione interelettronica. Chiaramente il caso del campo forte si presentava più vicino e più adatto alla descrizione dei complessi di compenetrazione, ma in esso mancava ancora il riconoscimento esplicito del ruolo svolto dall'auméntato grado di covalenza del legame di coordinazione nei complessi di compenetrazione. Quanto alla serie spettrochimica, evidenziata sperimentalmente da Tsushida anche prima della formulazione del modello del campo cristallino, essa risultava sostanzialmente impossibile da giustificare entro un'ipotesi elettrostatica del legame di coordinazione, se non per una generica correlazione tra i valori crescenti di Δ e quelli decrescenti del raggio atomico R dei leganti, il quale può contribuire all'aumento del parametro Δ (o G(4), o 10Dq) che è funzione decrescente di ZR. Certamente il modello di Hartmann non coglieva invece la vera causa dell'effetto spettrochimico, che sta principalmente nella diversa estensione degli effetti di legame covalente. Molti Autori nel periodo 1952-1965 circa, e fra essi prevalentemente C.K. Jørgensen, misero successivamente in evidenza che la serie spettrochimica dei leganti è sostanzialmente la serie degli effetti crescenti di legame σ tra metallo e leganti, e contemporaneamente degli effetti crescenti di legame π retrodativo e decrescenti di legame π dativo; questa interpretazione tra l'altro valorizza molto bene la correlazione tra dati spettroscopici e dati strutturali di legame che rende così utile la serie spettrochimica negli studi di struttura.

Per tutti questi motivi era inevitabile che si sviluppasse la tendenza a sostituire alla concezione rigidamente elettrostatica di Hartmann un'ipotesi di legame più flessibile e più orientata verso una descrizione covalente del legame di coordinazione. Essendosi inoltre praticamente esaurite con i modelli di Sidgwick e Pauling e di Syrkin e Dyatkina le potenzialità interpretative del metodo VB, era logico che si tendesse a sviluppare l'ipotesi di legame covalente o misto anche nell'ambito dei principi del metodo MO. Venne quindi prendendo forma quello che oggi è noto come il modello «del campo dei leganti», nome alquanto improprio che designa semplicemente l'applicazione del metodo degli orbitali molecolari MO ai composti di coordinazione. Tuttavia, nonostante l'ipotesi di base quasi antitetica sulla natura del legame di coordinazione, il modello del campo dei leganti non è un'alternativa nuova che si sviluppa dalla negazione del modello precedente del campo cristallino; per la prima ed unica volta nella successione storica dei modelli citati in questa rassegna, il passaggio al modello nuovo e più efficace (cioè del campo dei leganti) avvenne mantenendo ed usando la parte essenziale dell'impianto metodologico del modello vecchio (cioè del campo cristallino) e riformando soltanto la scelta delle basi di funzioni orbitali monoelettroniche impiegate per descrivere la struttura dei composti di coordinazione, identificate ora generalmente come orbitali molecolari formati dalla sovrapposizione e dal mescolamento di orbitali di valenza degli ioni metallici centrali con quelli dei gruppi leganti, anzichè come puri orbitali dei metalli

centrali o puri orbitali dei gruppi leganti come nel modello di Hartmann, ma dotate delle stesse caratteristiche di simmetria e soggette alle stesse regolarità gruppoteoretiche che erano state il punto di forza del modello di Hartmann.

La sostituzione dell'idea di un legame misto, con presenza di importanti contributi covalenti di entità variabile da caso a caso e classificabili secondo i tipi classici dei legami covalenti $\sigma$, $\pi$ e $\delta$ al posto dell'idea precedente di legami ionici di natura elettrostatica, appariva come una sovversione delle ipotesi di base del modello strutturale, ma in realtà ci si rese ben presto conto che tale sovversione non intaccava i principi più importanti del modello. Per importante che fosse l'identificazione del meccanismo, ionico o covalente, di formazione del legame di coordinazione, le regolarità di simmetria e la classificazione gruppoteoretica degli orbitali svolgono il vero ruolo determinante, ed anche più fondamentale, nella formazione del modello teorico. A questo punto la strada era aperta verso un'interpretazione totale e soddisfacente di ogni aspetto della chimica di coordinazione: il metodo non limitava più le sue potenzialità interpretative al solo guscio aperto «d» come nel campo cristallino, ma le estendeva a tutto il sistema di orbitali molecolari, sia leganti e pieni, sia virtuali e liberi, sia parzialmente occupati in gusci aperti. In una descrizione unitaria trovava ora posto qualunque tipo di legame, sia ionico che covalente o comunque intermedio, e sia $\sigma$ che $\pi$ dativo in qualunque senso; si attuava la possibilità di calcoli di previsione teorica sempre più precisi, e comunque realistici e tali da tenere testa anche al continuo affinamento delle misure sperimentali; si aprivano, in sequenze applicative logiche e rigorose, criteri e metodi di interpretazione quantitativa estesi ad ulteriori aspetti chimici e chimico-fisici della chimica di coordinazione, dalla termodinamica di formazione alla cinetica di sostituzione, dai meccanismi di reazione alle strategie di sintesi «su misura», dall'affinamento dell'interpretazione degli spettri vibrazionali ed elettronici all'interpretazione dei dati delle spettroscopie più moderne, di risonanza magnetica elettronica, nucleare e quadrupolare e di fotoionizzazione UPS ed XPS, ed infine al continuo controllo, interpretazione e programmazione di sviluppi sul terreno delle nuove sintesi (clusters, complessi polinucleari, carbonili, metallorganici, transienti ecc.).

*Conclusioni finali*

Siamo ormai giunti, con questa rassegna, a tempi vicini ai nostri attuali; la prospettiva è ancora troppo vicina per distinguere con chiarezza punti di svolta e di riferimento finale, ed inoltre gli ultimi sviluppi non sono attribuibili al merito scientifico di uno solo o di pochi ricercatori, ma piuttosto agli sforzi paralleli di numerosi ricercatori sia teorici che sperimentali. Sarebbe troppo lungo citare anche solo i più significativi tra tali nomi con l'indicazione dei contributi da essi apportati; in modo molto schematico e non esautivo, ricorderemo soprattutto la scuola danese con Christian K. Jørgensen, lucido chiarificatore del ruolo del legame covalente nella chimica di coordinazione, Carl J. Ballhausen autore di un chiaro trattato sul metodo del campo dei leganti, e Claus E. Schäffer inventore della variante chiamata metodo dell'angular overlap; e poi Leslie E. Orgel, Frank A. Cotton, Andrew D.

Liehr, Harry B. Gray; tra gli sperimentalisti anche Ronald S. Nyholm per la magnetochimica dei complessi, Ernst O. Fisher e Geoffrey Wilkinson per le sintesi (soprattutto dei complessi metallocenici ed arenici), Fred Basolo per la cinetica, Lars G. Sillen, Gerold Schwarzenbach e Konstantin B. Yatsimirskii per le ricerche in soluzione e la termodinamica, e molti altri ancora.

È anche difficile indicare il confine di tempo entro il quale si può considerare conclusa la fase di elaborazione di base del modello e dei metodi del campo dei leganti, ed iniziata la successiva fase applicativa di superamento della chimica di coordinazione come problematica a sè stante, e del suo passaggio all'applicazione a problematiche chimiche diverse e più ampie. In realtà anche oggi (1991) continuano alcune ricerche di approfondimento e di affinamento metodologico, mentre l'applicazione dei canoni della chimica di coordinazione in altri campi della ricerca chimica è già stata attuata, almeno in forma iniziale, da alcuni decenni. Io stimo che la raggiunta maturità e completezza della comprensione dei problemi fondamentali della chimica di coordinazione possa ritenersi realizzata, con qualche approssimazione, attorno all'anno 1975; l'intero arco di sviluppo della chimica di coordinazione, dal primo riconoscimento della sua identità nel 1893 alla sua raggiunta maturità verso il 1975, comprende quindi circa un'ottantina di anni.

Ottant'anni possono ritenersi, a seconda dei punti di vista, un periodo breve od un periodo lungo nella storia delle scienze. Quello che è certo è che nel corso degli ottanta anni della storia della chimica di coordinazione, si è trattato di un periodo assai intenso, travagliato e fecondo, che ha instancabilmente messo in opera le capacità intellettuali migliori e gli sforzi sperimentali più intensi ed accorti dei ricercatori chimici. Oggi possiamo da un lato guardare al passato e ricostruire nel suo cammino storico l'intera chimica di coordinazione, con ammirazione e riconoscenza per i suoi pionieri, e dall'altro guardare al futuro dove ci aspettano nuovi compiti, che avvicinano sempre di più la chimica ai problemi della vita e della società, e nei quali possiamo impiegare e far fruttare adeguatamente anche i principi della chimica di coordinazione messi a nostra disposizione come risultato finale del travaglio di ricerca iniziato da Werner nel 1893.

## BIBLIOGRAFIA


WERNER A., *Lehrbuch der Stereochemie*, Braunschweig 1904.
WERNER A., *Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der Anorganischen Chemie*, Braunschweig 1905.
WERNER A., *Über die Konstitution und Konfiguration von Verbindungen höherer Ordnung* (1914) .
KAUFFMAN G.B., *Alfred Werner Founder of Coordination Chemistry*, Berlino 1966.
KAUFFMAN G.B., *Inorganic Coordination Compounds*, Londra 1981.
MAGNUS A., «Z. Anorg. Chem.», *124*, 288 (1922).
HEITLER W. e LONDON F., «Z. Physik», *44*, 455 (1927).
BETHE H., «Ann. Physik», *3*, 133 (1929).
PAULING L., «J. Am. Chem. Soc.», *53*, 1367 e 3225.
PAULING L., *The nature of the chemical bond*, New York 1939.
VAN VLECK J.H., «J. Chem. Phys.», *3*, 803 (1935).
CONDON E.U. e SHORTLEY G.H., *The theory of atomic spectra*, Cambridge 1935.
TSUSHIDA R., «J. Chem. Soc. Jpn», *13*, 388 e 471 (1938).
SOLOVIEV Y.I. e STAROSELSKY P.I., Academkniga Nauka (Biography Series) Mosca, 1985-196.
ILSE F.E. e HARTMANN H., «Z. Phys. Chem.», *197*, 239 (1951).
HARTMANN H., *Theorie der Chemischen Bindung auf Quantentheoretischer Grundlage*, Berlino 1954.
GRIFFITHS J.S., *The Theory of transition metal ions*, Cambridge 1953.
J. OWEN e STEVENS K.W., «Nature», *171*, 836 (1953).
JØRGENSEN C.K., *Orbitals in Atoms and Molecules*, London 1962.
BALLHAUSEN C.J., *Introduction to ligand field theory*, London 1964.
FURLANI C., «Rend. Accad. Lincei», *35*, 226 (1963).
GRAY H.B., *Molecular orbital theory for transition metal complexes*, «J. Chem. Ed.», *41*, 2 (1964).
LIEHR A.D., *Molecular orbital, valence bond and ligand field*, «J. Chem. Ed.», *39*, 135 (1962).
ORGEL L.E., *An introduction to transition metal chemistry: ligand field theory*, New York 1966.
BASOLO F. e PEARSON R.G., *Mechanisms of inorganic reactions*, New York 1958.
JØRGENSEN C.K., *Absorption spectra and chemical bonding in complexes*, London 1962.