

Composti di coordinazione

detti anche ioni complessi o complessi di coordinazione sono costituiti da un **metallo** (generalmente uno ione di transizione coordinato (legato) da uno o più **"leganti"** (molecole polari o anioni)

I complessi dei metalli di transizione sono importanti :

- nel trattamento da avvelenamento (Pb, As, Hg...)
- chemioterapia
- nella catalisi
- nello studio di sistemi biologici
- mostrano proprietà chimiche particolari, in particolare proprietà ottiche (varietà di colori) e magnetiche.

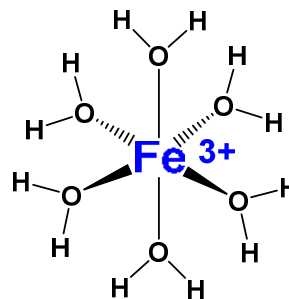
Nella dissoluzione di sali metallici in acqua, le molecole d'acqua si raggruppano attorno agli ioni solvatandoli (**interazioni ione - dipolo**)

NaCl da origine a ioni idratati $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$, $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$.

solfato di Fe^{III} $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$

Nel caso dello ione ferro questo viene circondato da sei molecole d'acqua $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, con una interazione è particolarmente "forte", la cui natura del legame non è stata trattata nella discussione del legame chimico.

Lo ione "esaquo" si comporta da acido:



Uno ione (o composto) complesso è costituito da **N** leganti (**basi di Lewis**) coordinati (legati) a uno ione metallico (**acido di Lewis**)

- I **leganti** sono anioni o molecole neutre polari che si legano ad uno ione metallico
- Essi possono essere legati al metallo attraverso un solo atomo (legante **monodentato**) o con due o più atomi (**legante di-, tri-dentato, ecc.**)
- Leganti polidentati sono chiamati **chelanti**

Un **legante** è uno ione o una molecola che possiede almeno una **coppia di elettroni di non-legame**

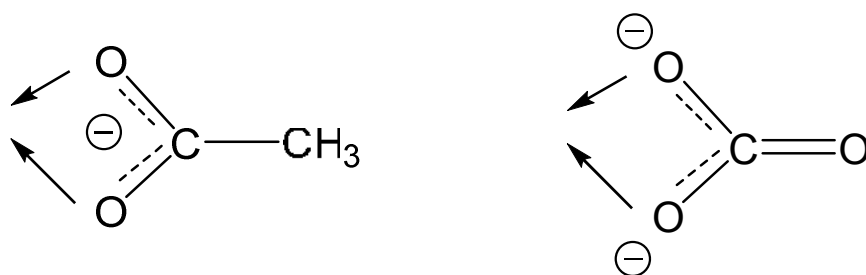
Molti leganti sono **monodentati** perchè legano il metallo con una sola coppia di e⁻.
 Tipici leganti monodentati sono:

• Acqua	H ₂ O	Idrossido	OH ⁻
• Ammoniaca	NH ₃	Ioduro	I ⁻
• Carbonile	CO	Bromuro	Br ⁻
• Nitrosile	NO	Cloruro	Cl ⁻
• Metilammina	CH ₃ NH ₂	Fluoruro	F ⁻
• Cianuro	CN ⁻		

Altri leganti possono attaccare il metallo con più coppie di elettroni; è il caso dell'etilenediammina (en) tipico legante **bidentato**



sono leganti chelanti anche **lo ione acetato** e **lo ione carbonato**:

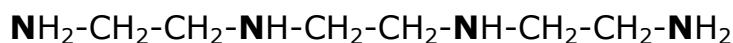


Leganti tridentati e tetradentati:

dietilenetriammina (dien), 3 atomi donatori

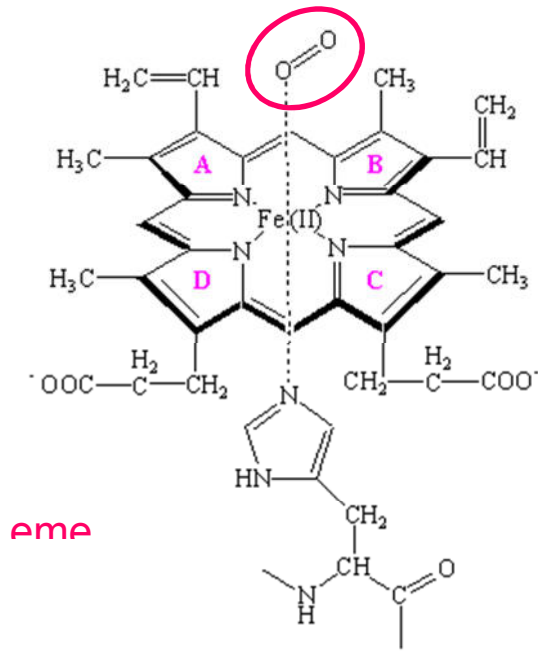
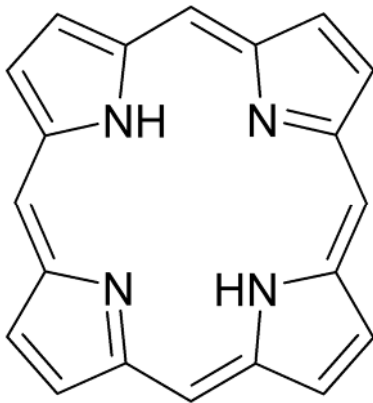


trietilenetetrammina (trien), 4 atomi donatori



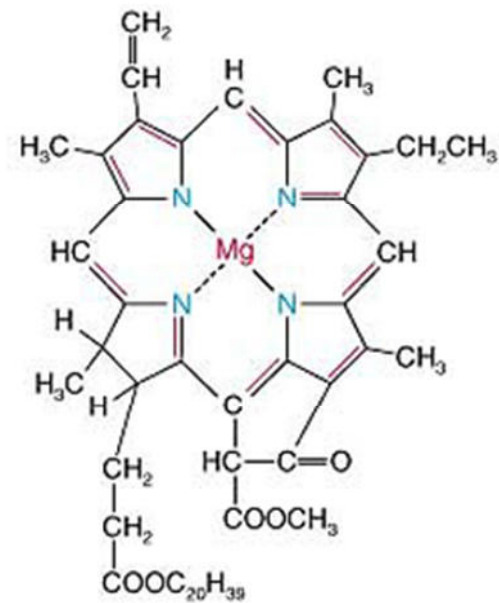
L'atomo o gli atomi che portano doppietti elettronici sono detti **donatori**

LEGANTI MACROCICLICI

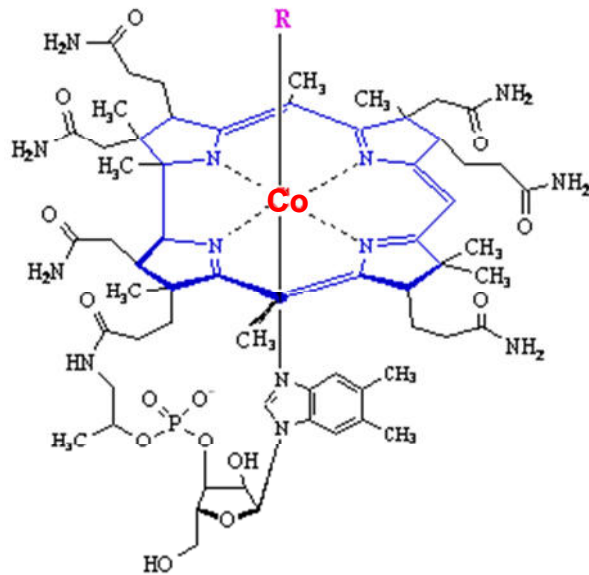


La **porfirina**, legante planare di 24 atomi, nella sua forma deprotonata possiede 4 atomi di azoto donatori che coordinano uno ione ferro nell'**emoglobina** e nella **mioglobina**. 4 unità ferro-eme sono presenti nell'**emoglobina**, una unità nella mioglobina

Ulteriori esempi in ambito biologico, sono:



Clorofilla (ione Mg)



ione cobalto nel coenzima della vitamina B₁₂

Notare che l'anello nella vitamina si differenzia lievemente da quello della porfirina.

Numero di coordinazione

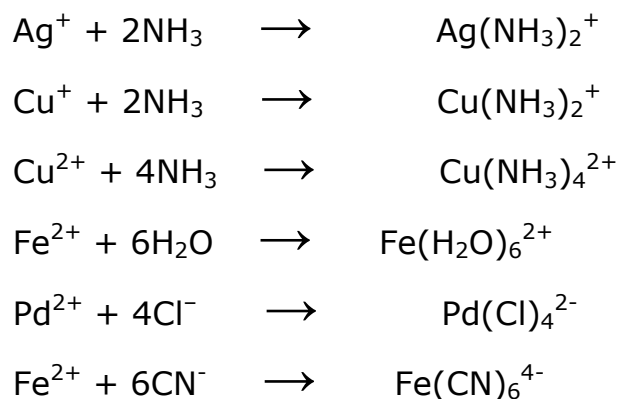
Definisce il numero di atomi donatori attorno allo ione metallico

- numeri di coordinazione più comuni = 4, 6 (ben noti anche 2, 5). Ioni particolarmente grandi possono avere numeri di coordinazione = 7, 8, 9, ad es gli ioni dei lantanidi

- il numero di coordinazione e la geometria sono determinate da:

- dimensione dello ione metallico
- dimensione dei leganti
- fattori elettronici (configurazione elettronica, tipo dei leganti...)

Esempi di complessi metallici con diversi numero di coordinazione

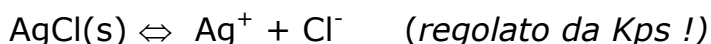


Dagli esempi riportati si evince che

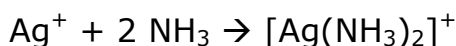
- **la carica del complesso** risulta dalla somma algebrica della carica del metallo e la carica dei leganti.
- Il **numero di coordinazione** del complesso spesso aumenta con la carica dello ione metallico

Utilità degli ioni complessi in laboratorio:

Si è visto che il cloruro di argento è un sale poco solubile



L'aggiunta di NH_3 alla soluzione scioglie il corpo di fondo AgCl formando il complesso solubile $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$



Complessi con numero di coordinazione 2

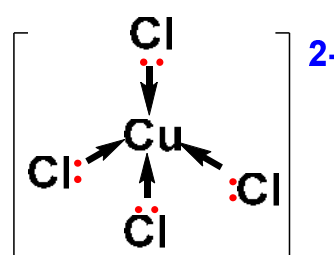
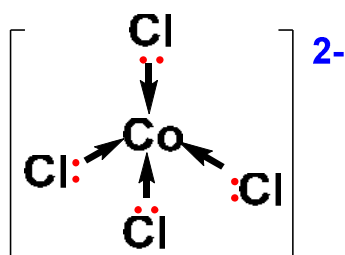
complessi lineari con due leganti sono esclusivi di ioni metallici d^{10}

Esempi: Cu^+ , Ag^+ , Hg^{2+}

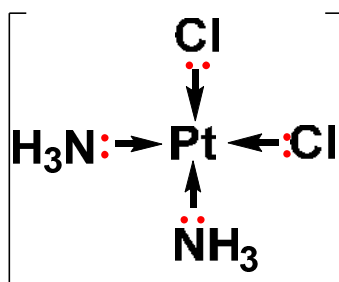


Complessi con numero di coordinazione 4

I complessi hanno geometria tetraedrica...



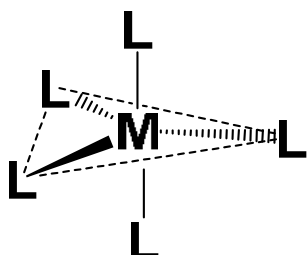
oppure planare quadrata



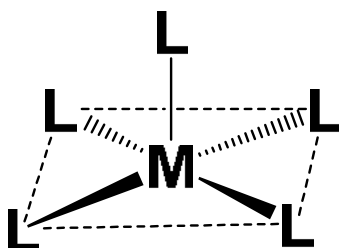
Complessi con numero di coordinazione 5

I complessi hanno geometria

bipiramidale trigonale

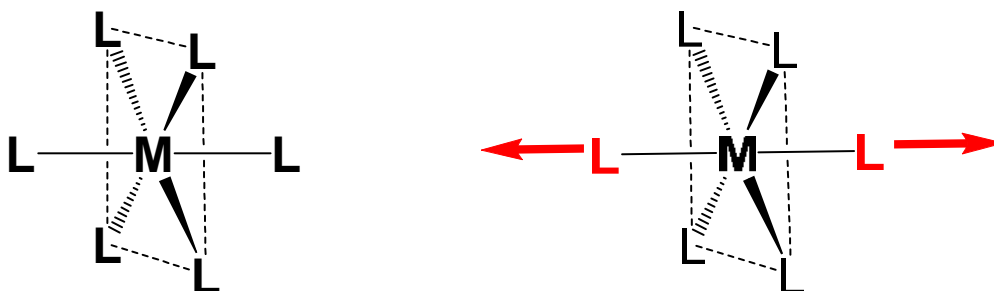


oppure piramidale a base quadrata



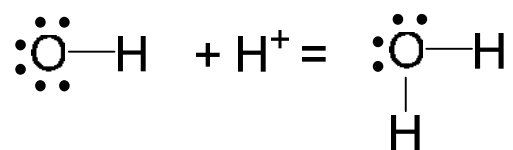
Complessi con numero di coordinazione 6 sono i più comuni

I complessi hanno geometria ottaedrica ma sono note varie distorsioni. Ad es., un allungamento di due leganti lungo un asse (L-M-L) dell'ottaedro

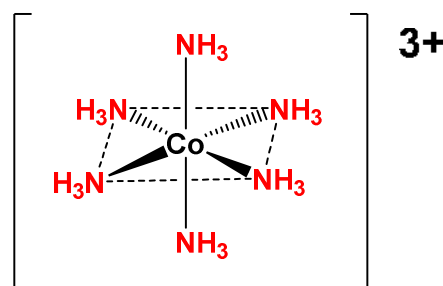


Approccio acido-base di Lewis nella formazione di complessi

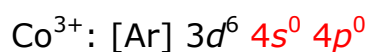
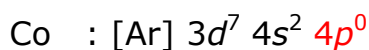
Il protone H^+ può essere descritto come un **accettore** di una coppia di **elettroni**, lo ione idrossido OH^- un **donatore** di una coppia di **elettroni**.



Analogamente lo **ione Co^{3+}** , reagendo con l'ammoniaca, accetta coppie di elettroni di non legame da 6 leganti **NH_3** a formare legami covalenti cobalto-azoto



Gli ioni dei metalli di transizione formano complessi di coordinazione perché essi possiedono **orbitali vuoti nella sfera di valenza**.



Molti complessi seguono la regola dei 18 elettroni

In tal modo lo ione assume una configurazione del corrispondente gas nobile del periodo.

Isomeria nei complessi metallici

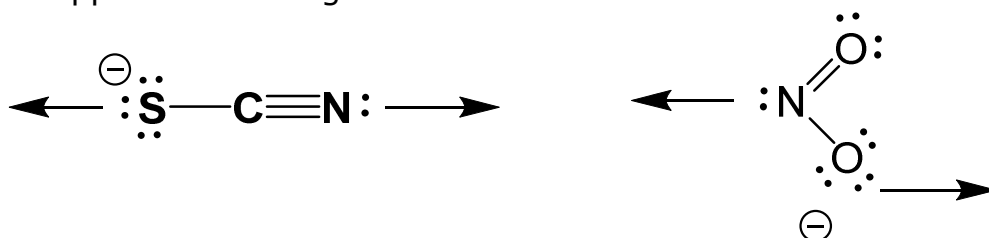
Isomeri sono composti con la stessa formula chimica ma differente struttura.

Isomeria strutturale differenti legami

Stereoisomeri legami identici

Isomeria strutturale:

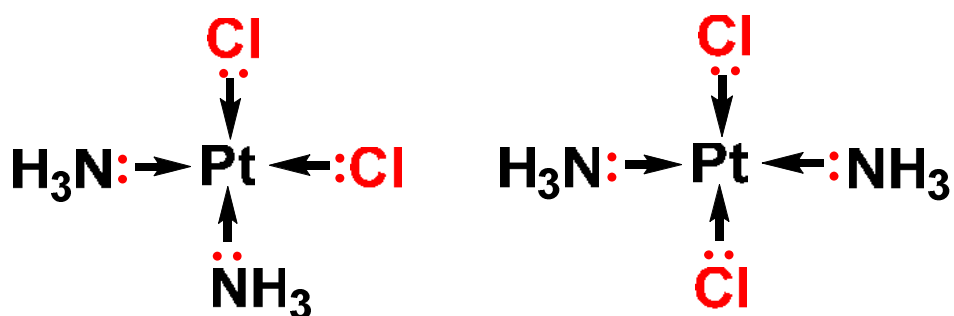
Differenti modi di coordinazione dei leganti: ad esempio lo ione tiocianuro SCN^- può coordinare attraverso lo zolfo o con l'atomo di azoto, lo ione nitrito con l'azoto oppure con l'ossigeno:



Isomeria geometrica

Si ha quando gli stessi leganti sono disposti in modo differente attorno al metallo. I composti **non** possono interconvertirsi.

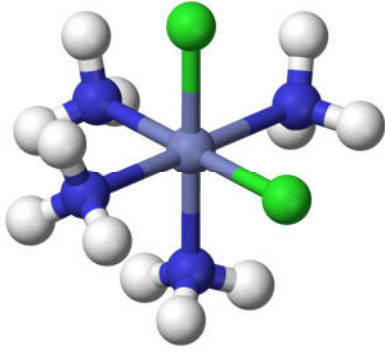
Sono tipici dei complessi *planari quadrati* ML_2X_2 . L' isomero *cis* del Pt(II) (**cisplatino**) può legarsi alle basi del DNA ed esplicare la sua azione farmacologica



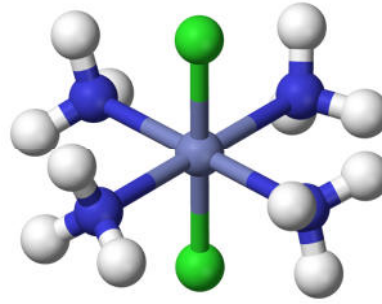
Isomer cis

isomer trans

Ma anche i complessi ottaedrici possono presentare isomeria cis-trans:

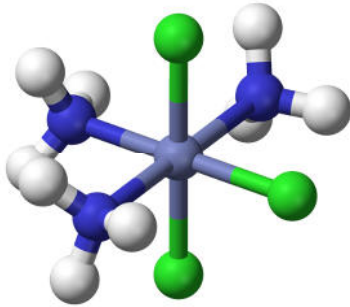


cis-[Co(NH₃)₄Cl₂]⁺

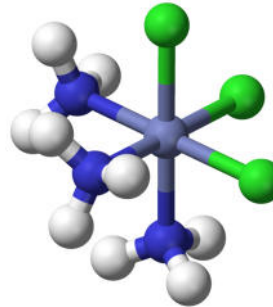


trans-[Co(NH₃)₄Cl₂]⁺

Nel caso di tre leganti diversi dagli altri 3 in un complesso ottaedrico



mer= meridionale



fac = facciale (faccia dell'ottaedro)

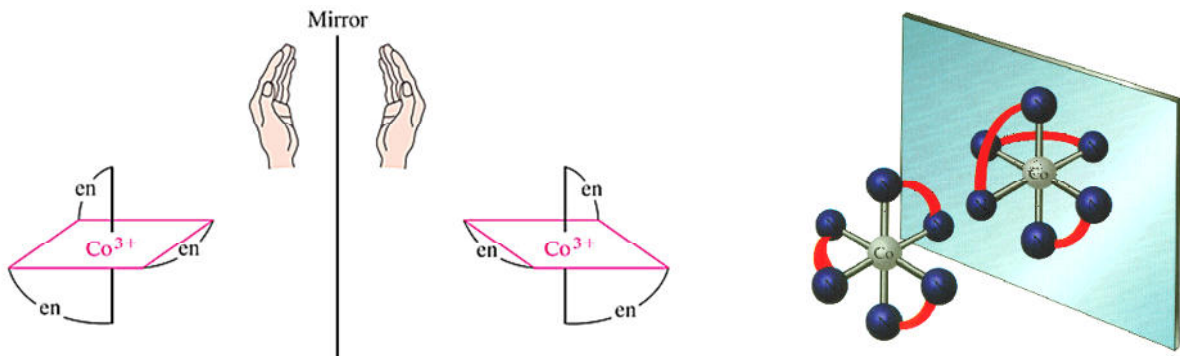
Questi vengono distinti come *mer*-[CoCl₃(NH₃)₃] e *fac*-[CoCl₃(NH₃)₃]

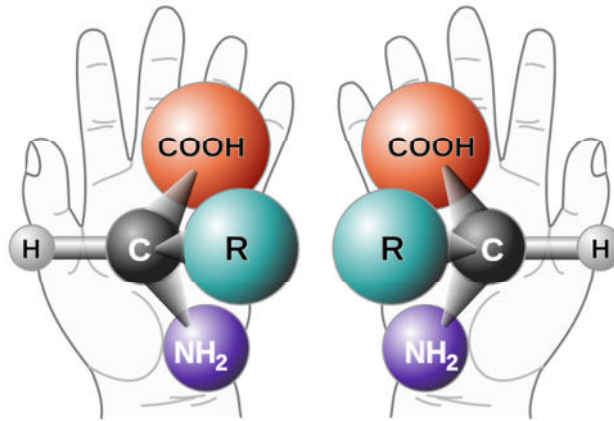
Isomeria ottica

I complessi sono l'uno l'immagine speculare dell'altro e **non** sovrapponibili (pensiamo alla mano destra e sinistra !).

Le due forme **non** sono sovrapponibili e rappresentano coppia di enantiomeri.

Δ e Λ indicano il differente arrangiamento spaziale





Il carbonio tetraedrico legato a 4 gruppi diversi è un centro chirale

Proprietà delle molecole chirali:

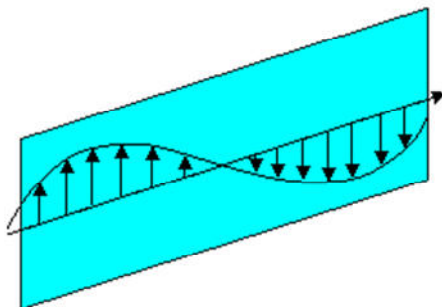
- Hanno lo stesso punto di fusione, punto di ebollizione, densità, colore...
- Essi ruotano il piano della luce polarizzata di angoli opposti
 - Hanno la stessa reattività, ma differente reattività con altre molecole chirali.

NOTA La maggior parte delle molecole biologiche sono chirali !

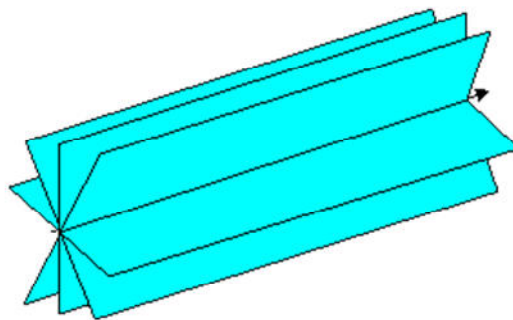
Un isomero ottico (enantiomero) di un **farmaco** può essere benefico, l'altro dannoso !

Le molecole chirali sono otticamente attive, hanno la capacità di deviare il **piano della luce polarizzata**. Ciascuna molecola chirale (enantiomero) devia il piano della luce polarizzata dello stesso angolo ma in direzioni opposte

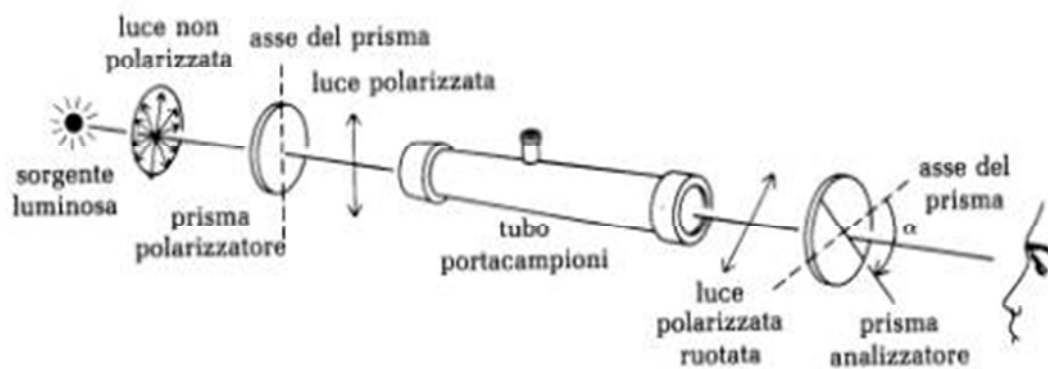
$$+\alpha, \quad -\alpha$$



Luce polarizzata linearmente: il piano di oscillazione del campo elettrico è costante.



Luce non polarizzata: il campo elettrico non ha un piano di oscillazione fissato. Notare che l'oscillazione è comunque sempre trasversale alla direzione di propagazione dell'onda.

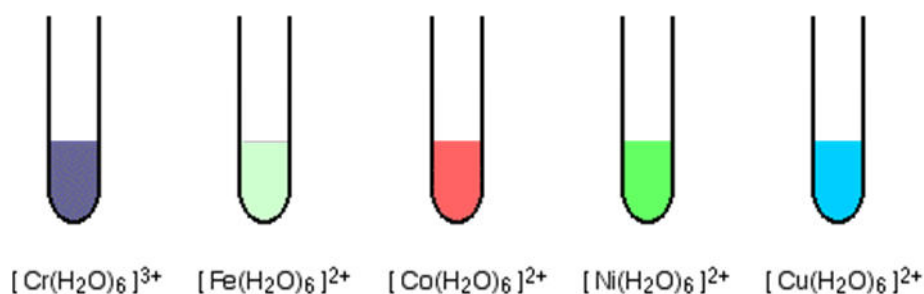


Schema di polarimetro: una *sostanza otticamente attiva* (nel portacampioni) farà ruotare il piano di polarizzazione di un angolo α

Colori dei complessi

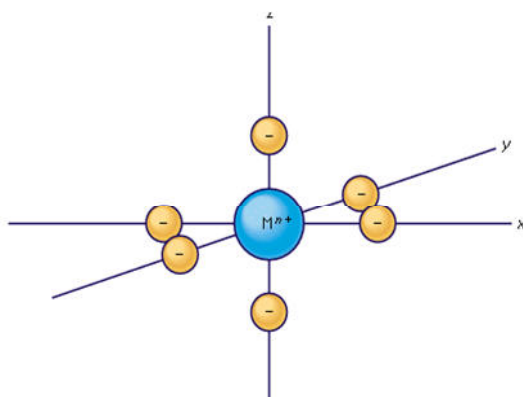
Gli ioni solvatati dei metalli non di transizione, es $\text{Mg}[(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ $\text{Al}[(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ $\text{Ca}[(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ sono INCOLORI !

Invece gli ioni solvatati dei metalli di transizione sono colorati !

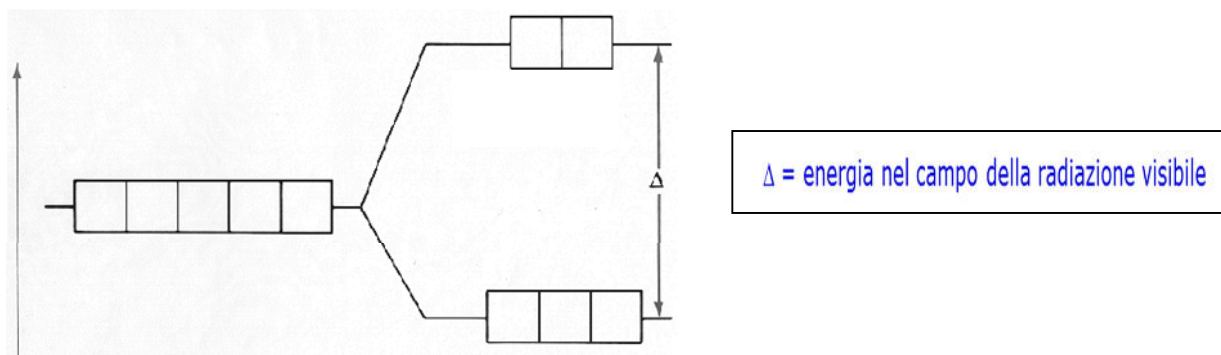


Origine dei colori - "Teoria del campo cristallino"

Questa semplice teoria considera i leganti come cariche negative puntiformi attorno allo ione metallico.



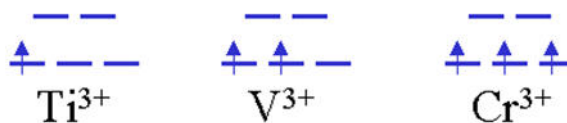
Come interagiscono con gli orbitali *d* del metallo in un complesso ottaedrico? L'energia degli orbitali *d* si divide: 2 orbitali acquistano energia, 3 orbitali diminuiscono di energia



Orbitali **d** nello ione
metallico isolato

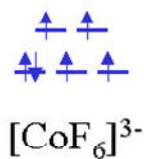
Orbitali **d** nel
complesso

Usando il diagramma indicato con la regola della massima molteplicità (regola di Hund) si inseriscono gli elettroni *d* a partire dagli orbitali a più bassa energia (ad esempio 1, 2 e 3 elettroni si sistemano:



Con 4,5,6,7 elettroni *d*, sono possibili due opzioni, di **alto** e **basso spin** a seconda se la differenza di energia sia piccola oppure elevata, ad esempio per 6 elettroni:

High Spin vs. Low Spin



Complesso ALTO SPIN

Complesso BASSO SPIN

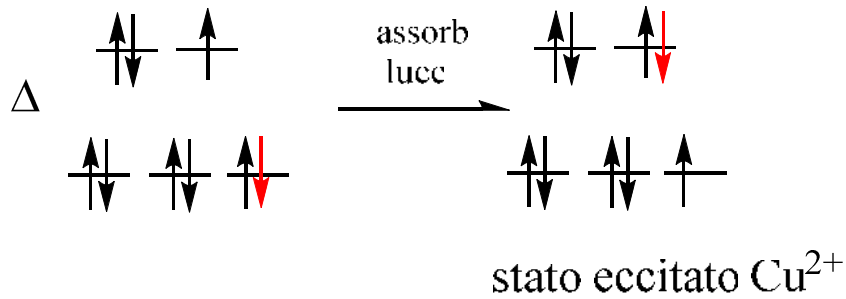
Piccolo splitting di energia degli orbitali

Grande splitting di energia degli orbitali

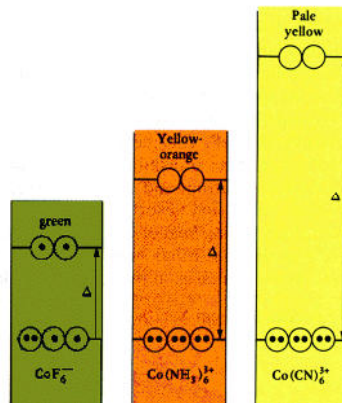
paramagnetico (4 e- spaiati)

diamagnetico (0 e- spaiati)

Se la luce ha energia corrispondente a Δ, un elettrone è promosso dagli orbitali a più bassa energia in quelli ad energia più alta.

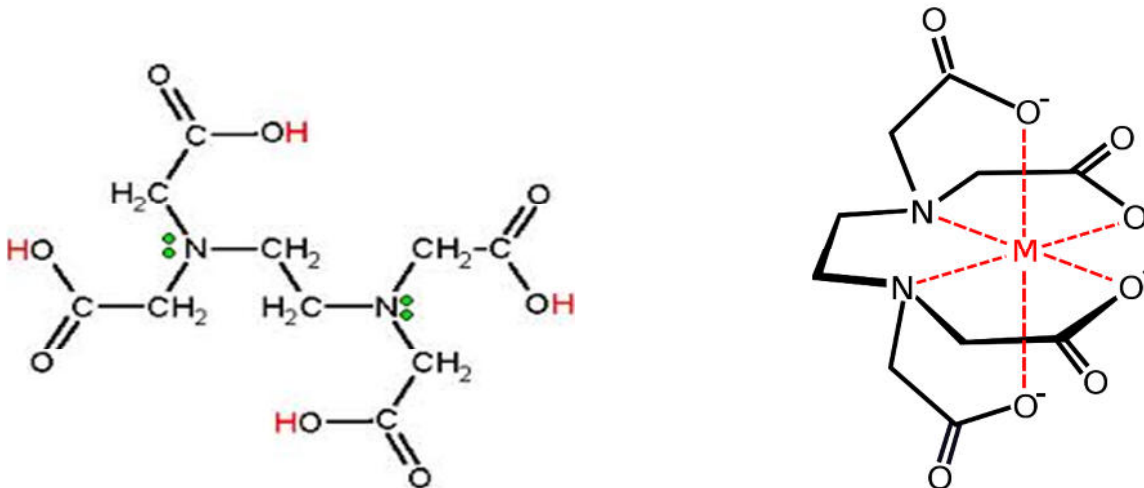


Il colore osservato del complesso e' il complemento della radiazione assorbita



EDTA – durezza dell'acqua

L'aggiunta di 4 gruppi acetato $-\text{CH}_2\text{CO}_2^-$ a una molecola di "en" da origine ad un legante esadentato (EDTA)



L' EDTA si lega a quasi tutti gli ioni metallici "avvolgendosi" attorno e legandosi con 6 atomi donatori in una *struttura ottaedrica distorta*

Rapporto EDTA : ione = 1 : 1

Etilenediaminotetra-acetato (EDTA) forma complessi molto stabili con molti ioni metallici. È usato come:

- agente chelante per eliminare ioni metallici tossici (Pb, Hg)
- per la cura dell'ipercalcemia

-come anticoagulante nei prelievi

L'EDTA è utilizzato per determinare la durezza dell'acqua titolando gli ioni Ca^{2+} (e Mg^{2+}) nell'acqua. Infatti si definisce durezza dell'acqua il contenuto di sali di calcio e di magnesio

L'EDTA è un acido tetraprotico, e a pH basico è presente in soluzione come ione Y^{4-}

