

## 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.

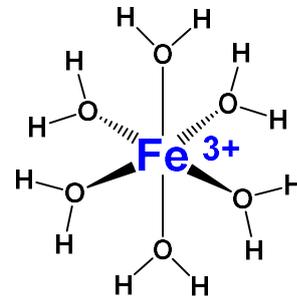
Nella dissoluzione di sali metallici in acqua, le molecole d'acqua si raggruppano attorno agli ioni solvatandoli (**interazioni ione - dipolo**)

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

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

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**

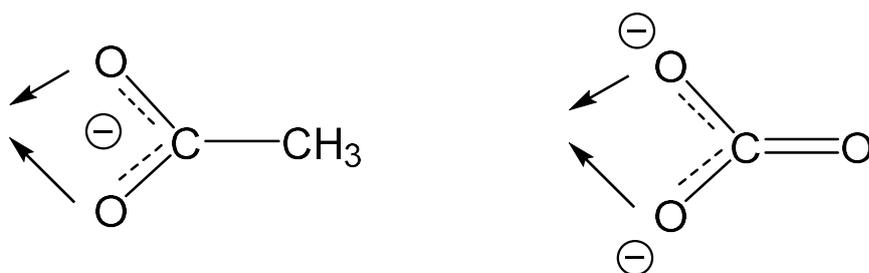
Molti leganti sono **monodentati** perchè legano il metallo con una sola coppia di e<sup>-</sup>.  
 Tipici leganti monodentati sono:

• Acqua	H <sub>2</sub> O	Idrossido	OH <sup>-</sup>
• Ammoniaca	NH <sub>3</sub>	Ioduro	I <sup>-</sup>
• Carbonile	CO	Bromuro	Br <sup>-</sup>
• Nitrosile	NO	Cloruro	Cl <sup>-</sup>
• Metilammina	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	Fluoruro	F <sup>-</sup>
• Cianuro	CN <sup>-</sup>		

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**:

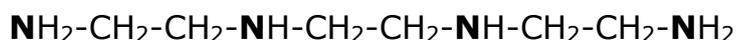


*Leganti tridentati e tetradentati:*

dietilenetriammina (dien), 3 atomi donatori

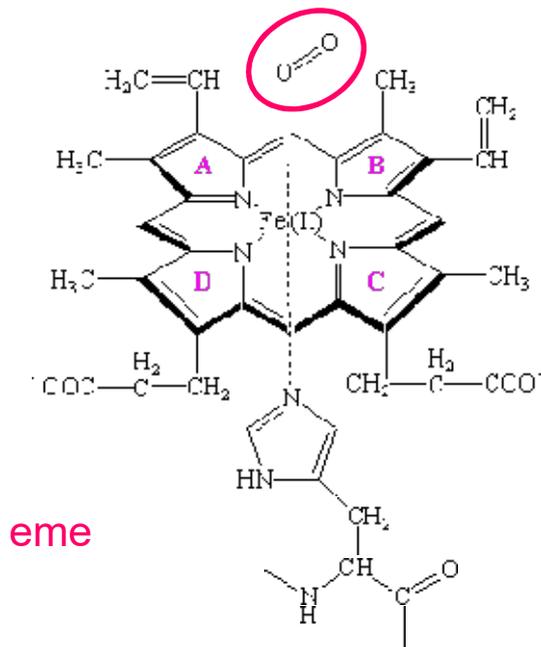
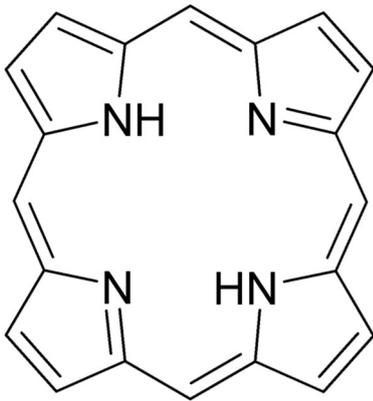


trietilene tetrammina (trien), 4 atomi donatori



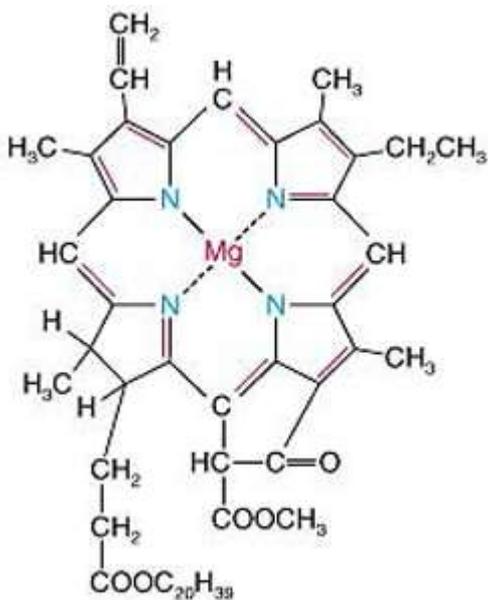
L'atomo o gli atomi che portano doppietti elettronici sono detti **donatori**

## LEGANTI MACROCICLICI

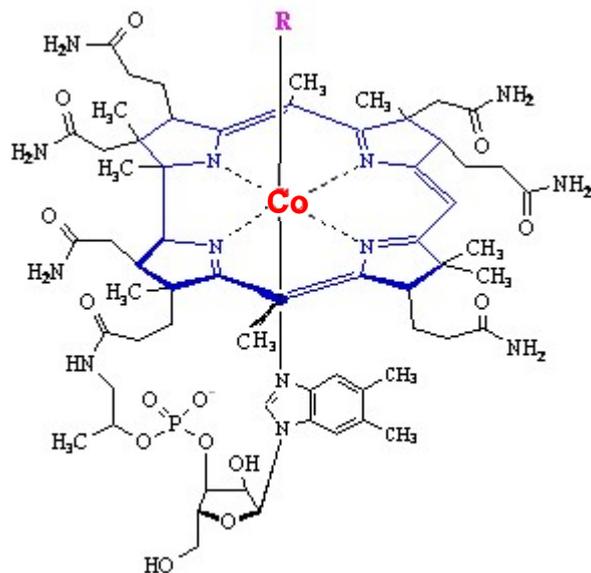


La **porfirina**, legante planare di 24 atomi, nella sua forma deprotonata possiede 4 atomi di azoto donatori che coordinano uno ione ferro nell'**emoglobina** e nella **mioglobina**. 4 unità ferro-eme sono presenti nell'**emoglobina**, una unità nella mioglobina

Ulteriori esempi in ambito biologico, sono:



Clorofilla (ione Mg)



ione cobalto nel coenzima della vitamina B<sub>12</sub>

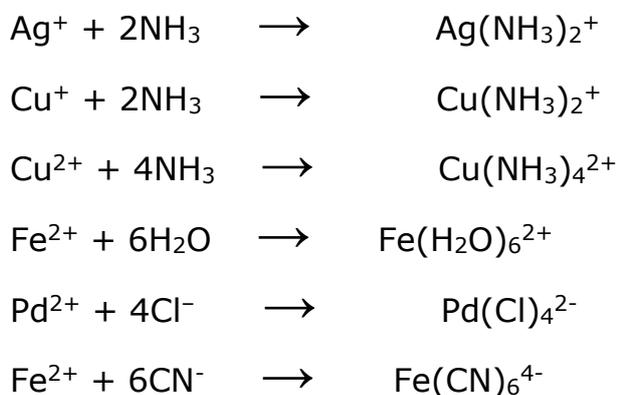
Notare che l'anello nella vitamina si differenzia lievemente da quello della porfirina.

## 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

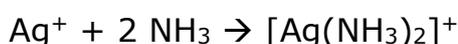
- **la carica del complesso** risulta dalla somma algebrica della carica del metallo e la carica dei leganti.
- Il **numero di coordinazione** del complesso spesso aumenta con la carica dello ione metallico

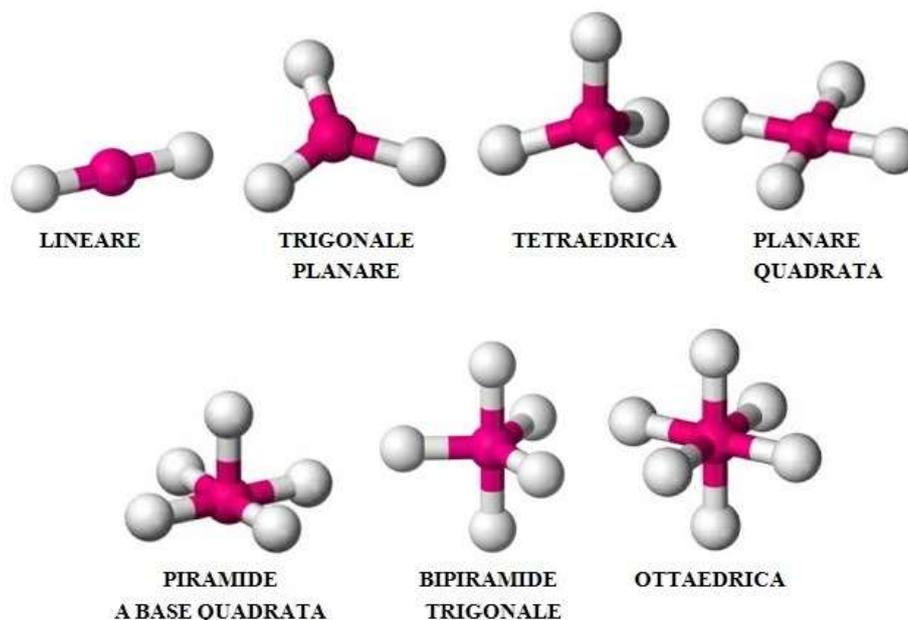
### Utilità degli ioni complessi in laboratorio:

Si è visto che il cloruro di argento è un sale poco solubile e l'equilibrio in soluzione è *regolato dal Kps*



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





### Geometrie più comuni dei complessi di coordinazione

#### ESEMPI

#### Complessi con numero di coordinazione 2

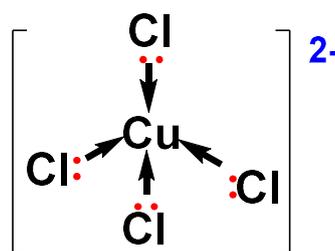
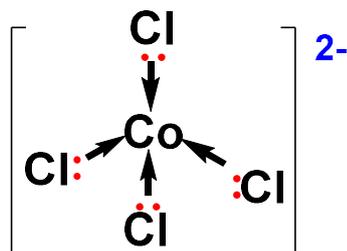
complessi lineari con due leganti sono esclusivi di ioni metallici  $d^{10}$  quali ad esempio

$\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$   $d^{10}$  = ioni con 10 elettroni  $d$

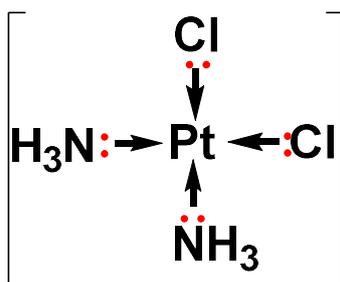


#### Complessi con numero di coordinazione 4

I complessi hanno geometria tetraedrica...



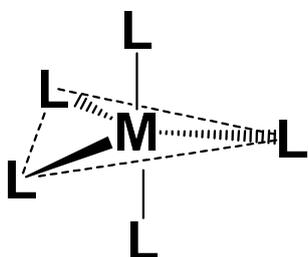
oppure planare quadrata



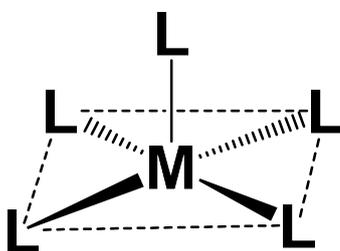
### Complessi con numero di coordinazione 5

I complessi hanno geometria

bipiramidale trigonale

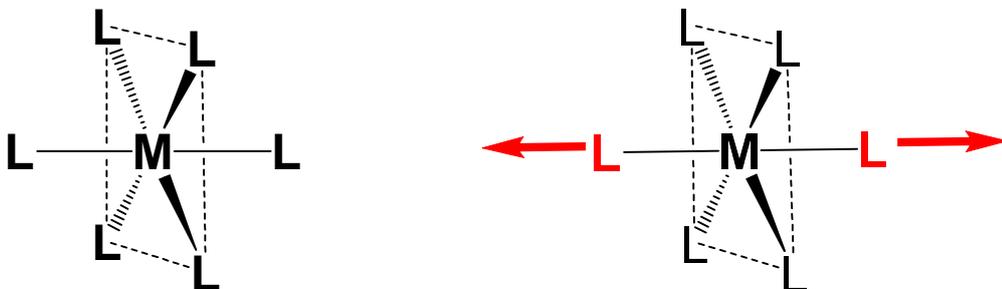


oppure piramidale a base quadrata



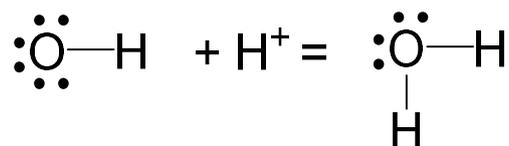
### Complessi con numero di coordinazione 6 sono i più comuni

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

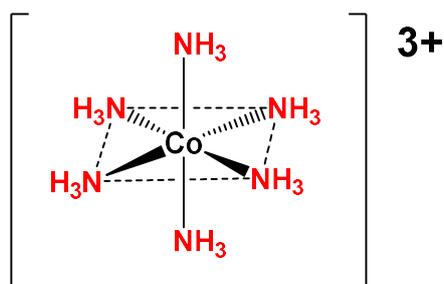


### Approccio acido-base di Lewis nella formazione di complessi

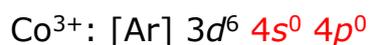
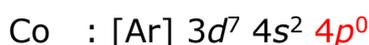
Il protone H<sup>+</sup> può essere descritto come un **accettore** di una coppia di **elettroni**, lo ione idrossido OH<sup>-</sup> un **donatore** di una coppia di **elettroni**.



Analogamente lo **ione Co<sup>3+</sup>**, reagendo con l' ammoniaca, accetta coppie di elettroni di non legame da 6 leganti **NH<sub>3</sub>** 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

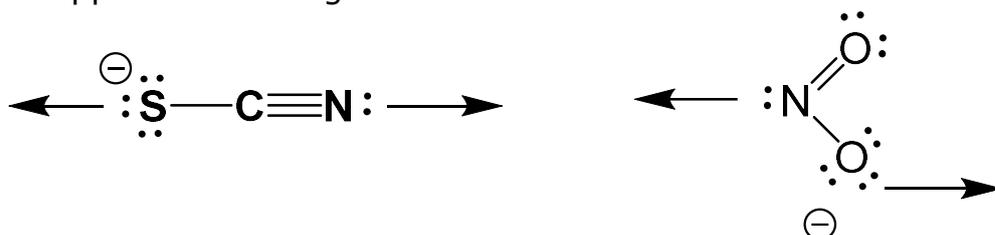
Isomeri sono composti con la stessa formula chimica ma differente struttura.

**Isomeria strutturale**                      differenti legami

**Stereoisomeri**                              legami identici

### Isomeria strutturale:

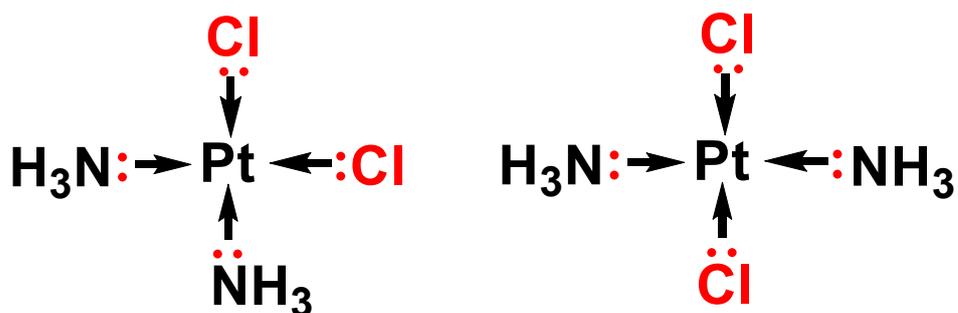
Differenti modi di coordinazione dei leganti: ad esempio lo ione tiocianuro SCN<sup>-</sup> può coordinare attraverso lo zolfo o con l'atomo di azoto, lo ione nitrito con l'azoto oppure con l'ossigeno:



## 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

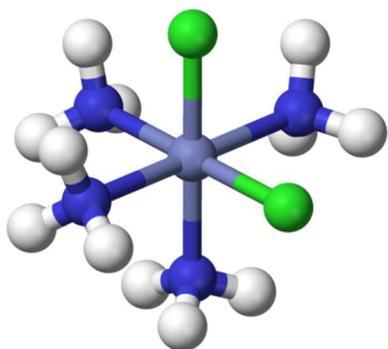


Isomer cis

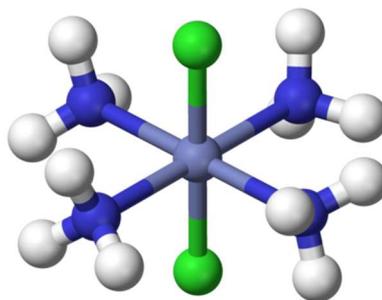
isomer trans

### Isomeri perché planari quadrati !

Ma anche i complessi ottaedrici possono presentare isomeria cis-trans:  $[ML_4X_2]$

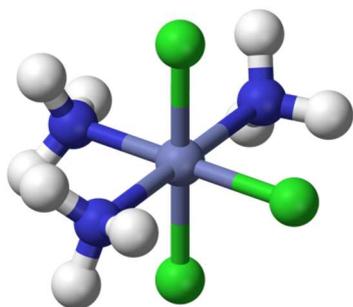


cis-[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>

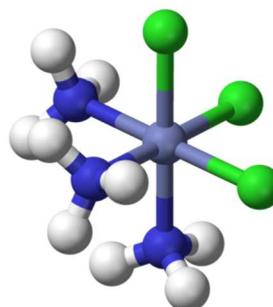


trans-[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>

Nel caso di tre leganti diversi dagli altri 3 in un complesso ottaedrico  $[ML_3X_3]$



**mer**= meridionale



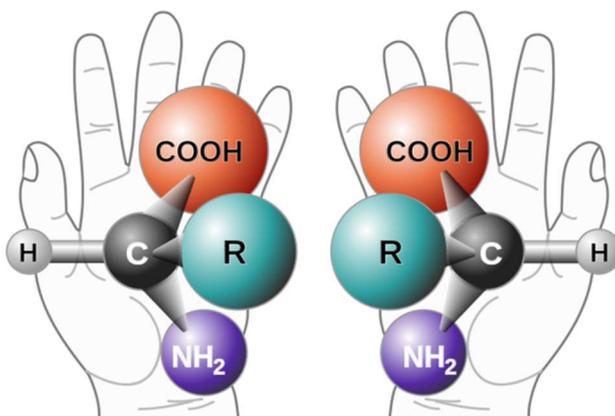
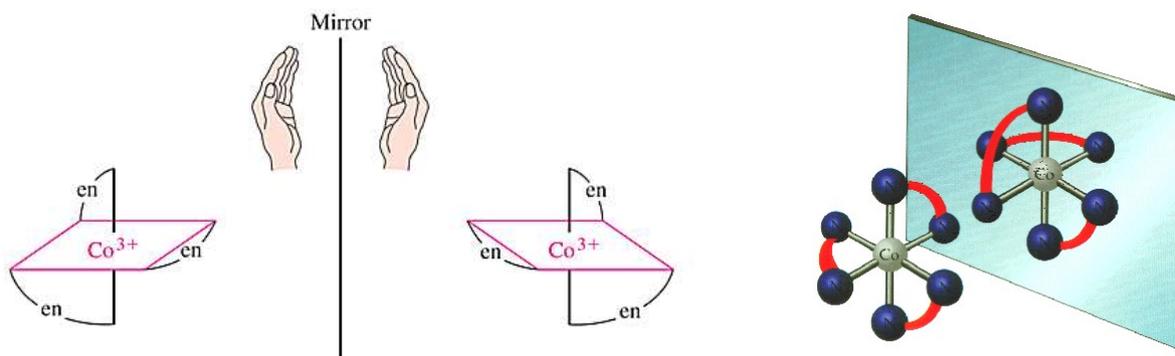
**fac** = facciale (faccia dell'ottaedro)

Questi vengono distinti come *mer*- $[CoCl_3(NH_3)_3]$  e *fac*- $[CoCl_3(NH_3)_3]$

### Isomeria ottica

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

$Co^{3+}$  con 3 leganti chelanti da origine a due enantiomeri che **non** sono sovrapponibili  $\Delta$  e  $\Lambda$  indicano il differente arrangiamento spaziale



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

### **Proprietà delle molecole chirali:**

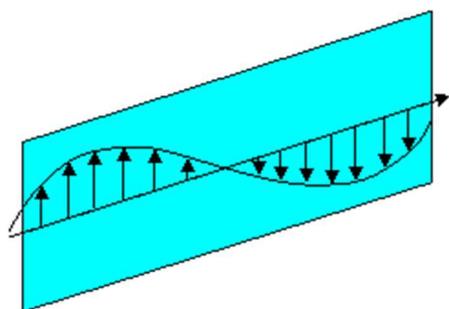
- Hanno lo stesso punto di fusione, punto di ebollizione, densità, colore...
- Essi ruotano il piano della luce polarizzata di angoli opposti
  - Hanno la stessa reattività, ma differente reattività con altre molecole chirali.

NOTA La maggior parte delle molecole biologiche sono chirali !

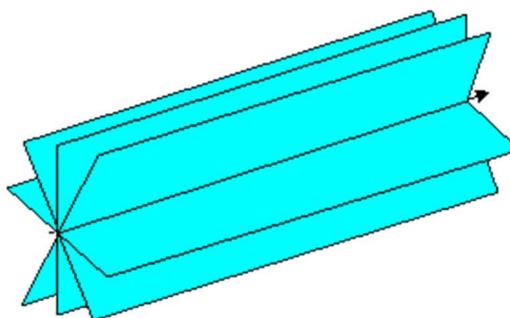
Un isomero ottico (enantiomero) di un **farmaco** può essere benefico, l'altro dannoso !

**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

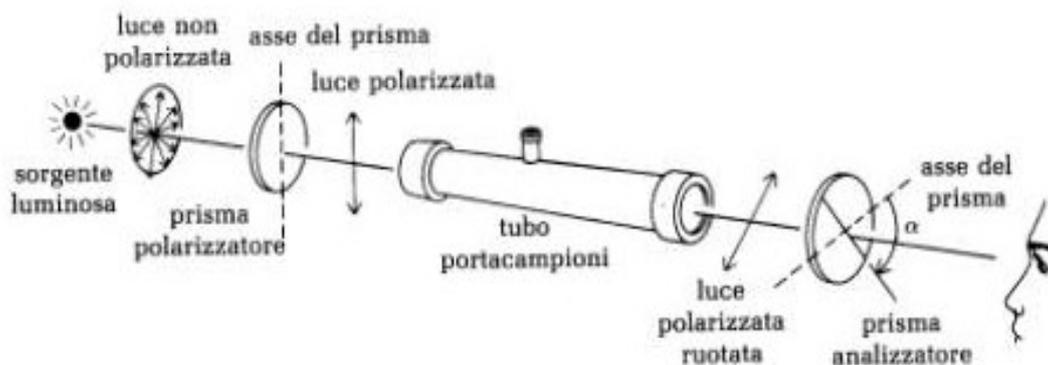
$$+\alpha, \quad -\alpha$$



*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.*



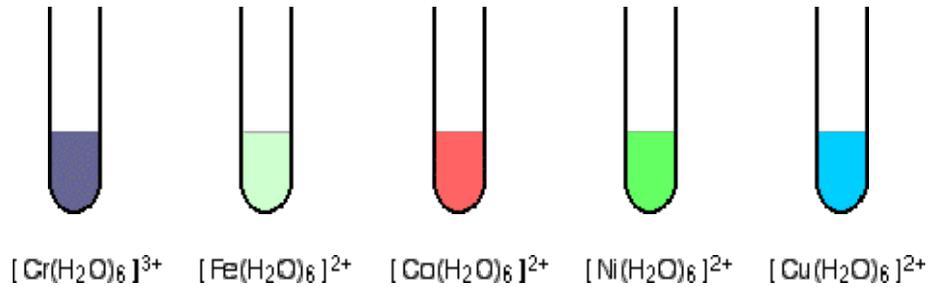
Schema di polarimetro: una *sostanza otticamente attiva* (nel portacampioni) farà ruotare il piano di polarizzazione di un angolo  $\alpha$

Ovviamente una miscela di enantiomeri al 50% ciascuna (racemo) non dà alcuna deviazione del piano della luce polarizzata.

## Colori dei complessi

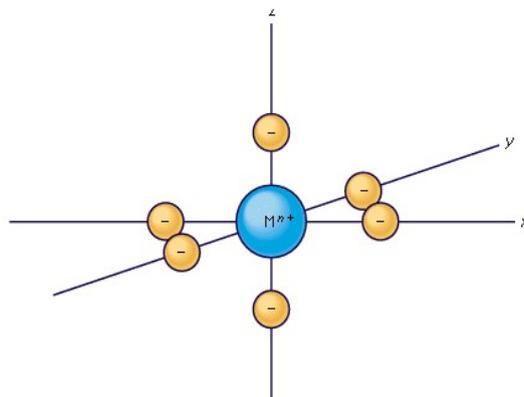
Gli ioni solvatati dei metalli non di transizione, es  
 $\text{Mg}[(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$   $\text{Al}[(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$   $\text{Ca}[(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  sono INCOLORI !

Invece gli ioni solvatati dei metalli di transizione sono colorati !

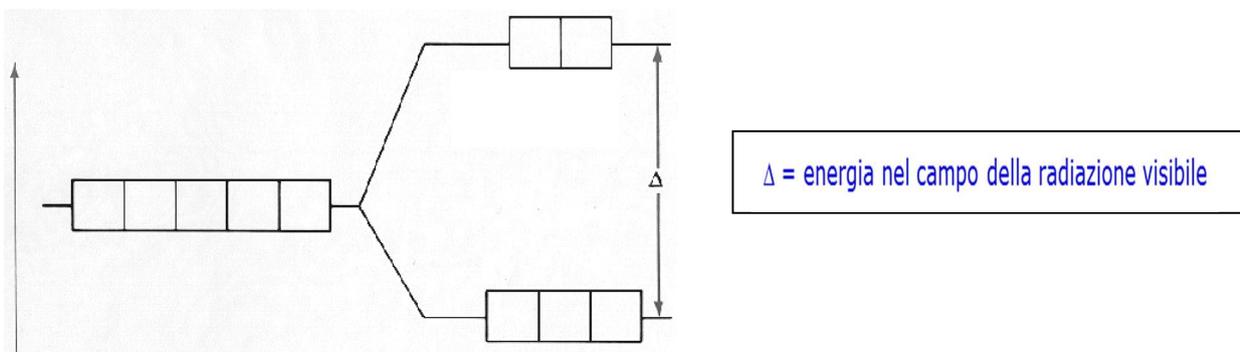


## Origine dei colori - "Teoria del campo cristallino"

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



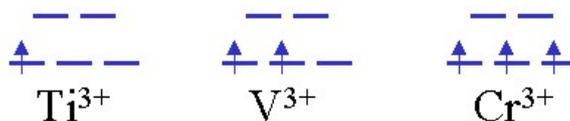
Come interagiscono con gli orbitali *d* del metallo in un complesso ottaedrico? L'energia degli orbitali *d* si divide: 2 orbitali acquistano energia, 3 orbitali diminuiscono di energia



Orbitali **d** nello ione  
metallico isolato

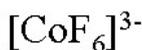
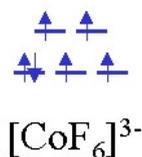
Orbitali **d** nel  
complesso

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

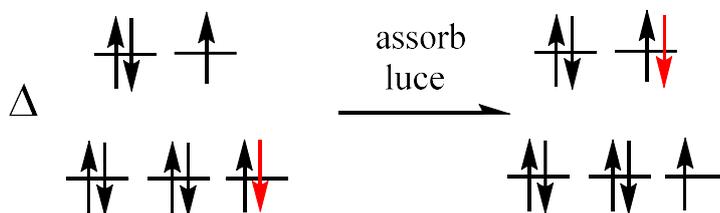
Piccolo splitting di energia degli orbitali

Grande splitting di energia degli orbitali

**paramagnetico (4 e- spaiati)**

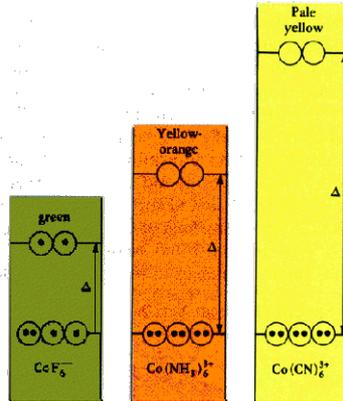
**diamagnetico (zero e- spaiati)**

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



stato eccitato  $Cu^{2+}$

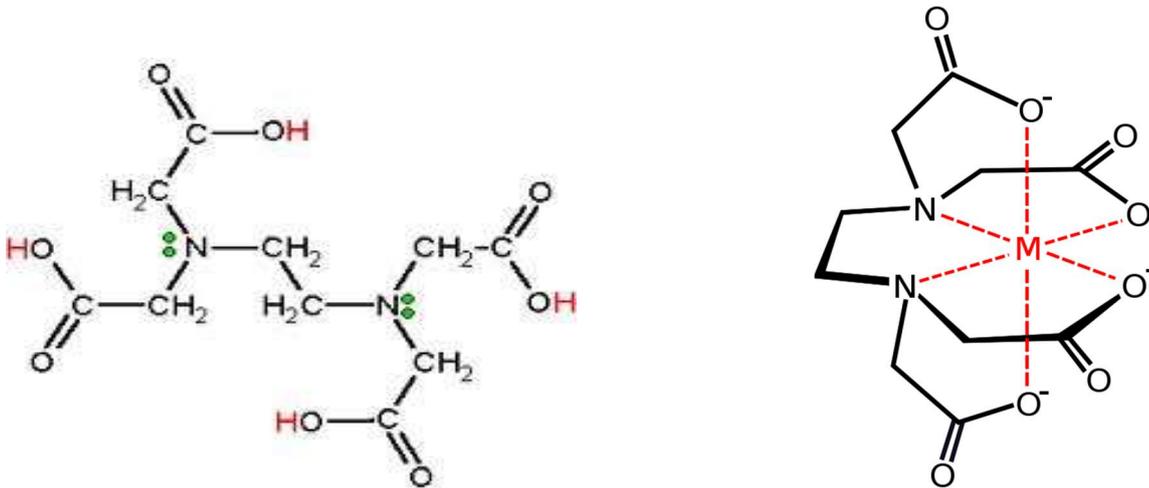
Il colore osservato del complesso e' il complemento della radiazione assorbita



Il colore dipende dalla differenza di energia tra lo splitting degli orbitali.

### EDTA – durezza dell'acqua

L'aggiunta di 4 gruppi acetato  $-\text{CH}_2\text{CO}_2^-$  a una molecola di "en" (etilendiammina) dà 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  $\text{Ca}^{2+}$  (e  $\text{Mg}^{2+}$ ) 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  $Y^{4-}$

