

Corso di Analisi Chimico-Farmaceutica e Tossicologica I (M-Z)

*Corso di Laurea in Chimica e Tecnologia Farmaceutiche
Facoltà di Farmacia e Medicina
Anno Accademico 2014/2015*

Dott. Giuseppe La Regina



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

*“Tu, disperato pilota, frangi ora fra gli scogli la mia
barca già stanca e squassata per tante tempeste!
A te accanto, mio amore! Oh schietto farmacista!
Efficace è la tua droga. Con questo bacio io muoio.”
W. Shakespeare. Giulietta e Romeo, Atto 5, Scena 3.*

Composti di Coordinazione

Generalità

- I *composti di coordinazione* (o *complessi*) sono aggregati in cui un atomo o ione metallico lega direttamente a sé un certo numero di molecole neutre o ioni, detti *leganti*.
- Ad esempio, quando una soluzione di solfato di rame, CuSO_4 , viene trattata con ammoniaca si nota un incupimento del colore azzurro e, in certe condizioni, si può ottenere un nuovo sale cristallino di formula $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$.
- Le 4 molecole di ammoniaca sono legate direttamente al rame, che è presente sotto forma di catione complesso $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Composti di Coordinazione

Generalità

- Ciascuno dei 4 legami è formato da una coppia di elettroni dell'azoto, che vengono donati dall'ammoniaca (:NH_3) al catione Cu^{2+} .
- Poiché i leganti agiscono come donatori di una coppia di elettroni, è evidente che un legante, per essere tale, deve avere almeno una coppia di elettroni disponibili.
- Tra i leganti neutri più comuni, oltre a NH_3 , vi sono CO , NO , H_2O .

Composti di Coordinazione

Generalità

- Oltre alle molecole neutre, si può dire che tutti gli anioni hanno elettroni disponibili e possono, in talune condizioni, agire da leganti.
- Tuttavia, la tendenza a donare gli elettroni liberi non è uguale per tutti i leganti, e può essere più o meno forte.
- Ad esempio, lo ione nitrato (NO_3^-) è un donatore molto debole e quindi raramente appare negli ioni complessi.
- Gli ioni cianuro (CN^-) hanno, invece, una forte tendenza a donare elettroni e quindi formano complessi con numerosi cationi.

Composti di Coordinazione

Generalità

- Analogamente, non tutti i cationi hanno uguale tendenza ad accettare coppie di elettroni dai leganti e quindi a formare complessi.
- I migliori accettori sono quei cationi che hanno un'elevata carica (+2, +3, +4), piccolo diametro e orbitali esterni non completamente pieni.
- L'alta carica ed il piccolo diametro agiscono nel senso che gli elettroni donati sono fortemente attratti dal nucleo positivo del catione.

Composti di Coordinazione

Generalità

- D'altra parte, uno stato di valenza incompleto indica la disponibilità di orbitali parzialmente liberi, in cui gli elettroni donati potranno disporsi.
- I migliori accettori sono quindi gli ioni dei metalli di transizione (ferro, cobalto, nichel, ecc.) ed in genere gli elementi dei sottogruppi B del sistema periodico.
- Al contrario, i cationi dei gruppi I-A e II-A (alcalini ed alcalino-terrosi) sono deboli accettori e formano pochi complessi.

Composti di Coordinazione

Generalità

- Ciò è dovuto al grande diametro, alla piccola carica e alla mancanza di orbitali *d* incompleti.
- Il rapporto carica/raggio ionico, noto come *densità di carica* o *potenziale ionico*, può essere considerato come una misura della forza del campo elettrico dello ione.
- Generalmente, i cationi che hanno poca attitudine a formare complessi hanno potenziali ionici minori di $\sim 1,5$.

Composti di Coordinazione

Generalità

Potenziali ionici

Catione	Raggio ionico	Potenziale ionico (carica/raggio)
Rb ⁺	1,48 Å	0,67
K ⁺	1,33	0,75
Na ⁺	0,95	1,05
Ba ²⁺	1,35	1,48
Hg ²⁺	1,10	1,8
Ca ²⁺	0,97	2,0
Cd ²⁺	0,97	2,0
Cu ⁺	0,96	2,0
Mn ²⁺	0,80	2,5
Fe ²⁺	0,75	2,6
Zn ²⁺	0,74	2,7
Co ²⁺	0,72	2,8
Ni ²⁺	0,70	2,9
Cu ²⁺	0,72	2,8
Cr ³⁺	0,64	4,7
Ce ³⁺	0,62	4,8
Fe ³⁺	0,53	5,6
Sn ⁴⁺	0,71	5,6
Al ³⁺	0,50	6,0
Pt ^{IV}	0,64	6,2
Be ²⁺	0,31	6,4

La carica è espressa come numero di cariche in unità elettroniche.

Composti di Coordinazione

Generalità

- I legami tra il catione centrale ed i leganti si chiamano *legami coordinativi*.
- Il numero di tali legami (cioè il numero di atomo legati direttamente al catione) è il *numero di coordinazione* del catione.
- In molti casi, i cationi monovalenti hanno numero di coordinazione 2; i cationi bivalenti hanno numero di coordinazione 4 o 6; i cationi trivalenti hanno numero di coordinazione 6.

Composti di Coordinazione

Generalità

- Ad esempio:
 - $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$: ione diamminoargento(I);
 - $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$: ione tetraidrossozincato;
 - $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$: ione tetraamminozinco;
 - $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$: ione esacianoferrato(II);
 - $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$: ione esacianoferrato(III);
 - $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$: ione esanitrocobaltato(III).

Composti di Coordinazione

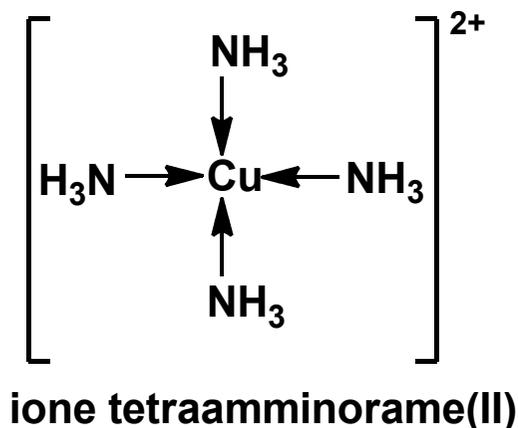
Generalità

- Ciò permette di dire che nei complessi il numero di coordinazione del metallo è in genere maggiore del suo numero di ossidazione.
- La carica di un complesso è uguale alla somma algebrica delle cariche del catione e dei leganti.
- Nello scrivere le formule di struttura dei complessi, si usa distinguere il legame coordinativo a seconda che esso provenga da una molecola neutra (legame dativo) o da un anione.

Composti di Coordinazione

Generalità

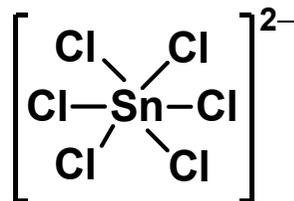
- Il legame dativo, che è formato da una coppia di elettroni del legante neutro, si indica con una freccia diretta dall'atomo donatore verso lo ione centrale:



Composti di Coordinazione

Generalità

- Il legame coordinativo con un anione si indica semplicemente con un trattino; ad esempio:



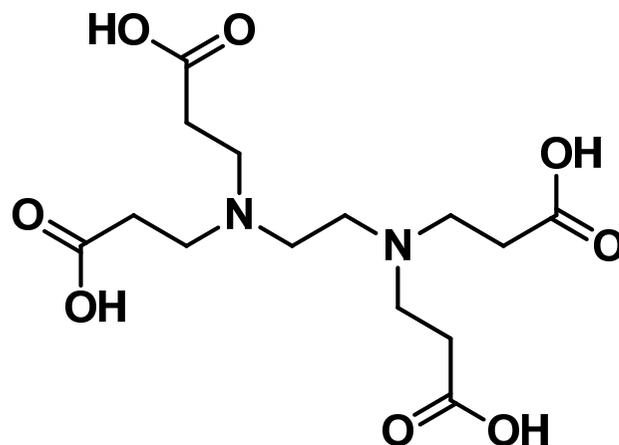
ione esaclorostannato(IV)

- Particolarmente interessanti sono quei leganti la cui molecola può legarsi all'atomo metallico mediante 2 o più atomi donatori, essendo *polidentati*.

Composti di Coordinazione

Generalità

- I leganti polidentati che per la loro struttura possono legarsi all'atomo metallico in modo da formare uno o più anelli, generalmente di 5-6 atomi, sono chiamati *chelanti*.



Acido etilendiamminotetraacetico (EDTA)

Composti di Coordinazione

Nomenclatura

- Nelle formule il simbolo dell'atomo centrale si scrive prima del simbolo dei leganti; nelle citazioni verbali, invece, si citano prima i leganti e poi l'atomo centrale.
- Nel caso che il complesso sia un anione, il nome dell'atomo centrale assume la desinenza *-ato*; nel caso che il complesso sia un catione oppure un composto neutro, il nome dell'atomo centrale resta immutato.
- Se i leganti sono anioni, il cui nome termina in *-ato*, *-ito*, *-uro*, il nome resta invariato.

Composti di Coordinazione

Nomenclatura

- In alcuni casi, il nome dell'anione viene abbreviato; ad esempio, *fluoro-* invece di fluoruro, *iodo-* invece di ioduro, *ciano-* invece di cianuro, *idrosso-* invece di idrossido, ecc.
- Il numero dei leganti viene indicato da un prefisso *di-*, *tri-*, *tetra-*, ecc.; ad esempio:
 - $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ esafluoroalluminato di sodio;
 - $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ esaidrossostannato(IV) di sodio.

Composti di Coordinazione

Nomenclatura

- Se i leganti sono neutri, il nome resta invariato; tra le eccezioni si può citare l'acqua, che viene indicata con *acquo-* e l'ammoniaca che viene indicato come *ammino-*; ad esempio:
 - $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ tricloruro di esaacquocromo(III);
 - $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ dicloruro di cloropentaamminocobalto(III).
- I leganti che derivano da composti organici per la perdita di un protone assumono la desinenza *-ato*; ad esempio:
 - $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2)_2$ bis(dimetilglossimato)nicel(II).

Composti di Coordinazione

Stabilità dei complessi

- Se si tratta una soluzione acquosa di FeCl_2 con un eccesso di KCN e si concentra, si separa un composto cristallino giallo, di formula $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$.
- Se si scioglie questo composto in acqua, esso risulta completamente dissociato secondo lo schema:



- Cioè, in soluzione si trovano gli ioni K^+ e lo ione complesso esacianoferrato (detto anche ferrocianuro), ma non si trovano gli ioni Fe^{2+} né tanto meno quelli CN^- .

Composti di Coordinazione

Stabilità dei complessi

- Ciò significa che gli ioni CN^- , legandosi allo ione Fe^{2+} , formano un complesso tanto stabile che l'equilibrio di dissociazione:



è completamente spostato verso sinistra.

- In altri casi, invece, i legami tra lo ione centrale ed i leganti non sono molto forti, sicché quando il complesso è in soluzione, si stabilisce un equilibrio tra lo ione complesso, il catione e i leganti.

Composti di Coordinazione

Stabilità dei complessi

- Ad esempio, se alla soluzione neutra di un sale di nichel(II) si aggiunge ammoniaca, in un primo tempo precipita l'idrossido $\text{Ni}(\text{OH})_2$, che però immediatamente scompare e si ha una soluzione limpida in cui è presente lo ione complesso tetraamminonichel(II), $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.
- Tale complesso è dissociato secondo l'equilibrio:



Composti di Coordinazione

Stabilità dei complessi

- La presenza di ioni Ni^{2+} nella soluzione contenente il complesso è dimostrata dal fatto che, per trattamento con H_2S , precipita il solfuro di nichel, NiS .
- Evidentemente la concentrazione degli ioni Ni^{2+} liberi è sufficiente a raggiungere il prodotto di solubilità del solfuro.
- L'equilibrio si sposta allora verso destra, fino alla completa precipitazione del nichel(II) come NiS .

Composti di Coordinazione

Stabilità dei complessi

- Si può dunque dire che la stabilità di un complesso indica se esso ha tendenza a dissociarsi poco o molto nei suoi costituenti.
- La stabilità dei complessi in soluzione si misura applicando la legge degli equilibri alla reazione di dissociazione del complesso.
- Nel caso del solfato di tetraamminorame, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, si può dire che in soluzione questo sale complesso è completamente dissociato nei suoi ioni SO_4^{2-} e $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$.
- A sua volta, il catione complesso $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ è più o meno dissociato secondo gli equilibri:

Composti di Coordinazione

Stabilità dei complessi



- A ciascuno di tali equilibri corrispondono le seguenti costanti:

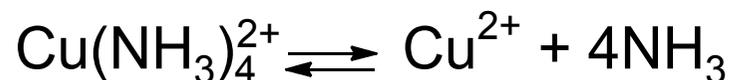
$$\frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] [\text{NH}_3]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]} = k_4 \qquad \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] [\text{NH}_3]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}]} = k_3$$

Composti di Coordinazione

Stabilità dei complessi

$$\frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}] [\text{NH}_3]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}]} = k_2 \qquad \frac{[\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}]} = k_1$$

- La reazione di dissociazione globale è:



cui corrisponde la costante globale:

$$\frac{[\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]} = K_{i,4}$$

Composti di Coordinazione

Stabilità dei complessi

- Tra la costante globale $K_{i,n}$ e le costanti parziali k_1, k_2, \dots, k_n esiste dunque la relazione:

$$K_{i,n} = k_1 \cdot k_2 \cdot \dots \cdot k_n$$

- La costante K_i è detta *costante di instabilità* del complesso, mentre il suo inverso $1/K_i$ *costante di stabilità o di formazione*.
- Spesso si usa il logaritmo dell'inverso della costante di instabilità, $pK_i = -\log K_i$; per cui si ha:

$$pK_{i,n} = pk_1 + pk_2 + \dots + pk_n$$

dove, nella maggior parte dei casi, $pk_1 > pk_2 > \dots > pk_n$.

Composti di Coordinazione

Stabilità dei complessi

- La costante di instabilità è una grandezza molto importante in quanto indica in quale misura un complesso si dissocia nei suoi costituenti.
- Quanto più piccolo è il suo valore (o, se si vuole, quanto più grande è il valore di pK_i), tanto meno dissociato, cioè tanto più stabile, è il complesso.
- Come regola approssimativa si può considerare stabile un complesso che abbia $pK_1 \approx 8$.

Composti di Coordinazione

Stabilità dei complessi

Costanti di instabilità dei complessi (cont.)

Complessi	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4	pK_5	pK_6
1) Acetati:						
Cu ²⁺	2,1	1,2				
Pb ²⁺	2,5	1,5	0,5	0,-		
2) Ammoniacali: (Ammino-cationi)						
Ag ⁺	3,2	3,8				
Cd ²⁺	2,5	2,1	1,5	1		
Co ²⁺	2,1	1,5	1	0,6		
Co ³⁺	7,3	6,7	6,1	5,6	5,1	4,4
Cu ²⁺	5	4	3	2		
Fe ²⁺	4	3,4	0,-	0,-		
Hg ²⁺	9	8,5	1	1		
Mn ²⁺	0,8	0,5				
Ni ²⁺	3	2	1,5	1	0,-	0,-
Zn ²⁺	2,3	2,4	2,5	2,2		
3) Bromuri:						
Ag ⁺	4	3	1	0,5		
Cd ²⁺	2	1	0,5	0,-		
Hg ²⁺	9	8	2	1		
4) Cianuri:						
Ag ⁺	— 20 —					
Au ³⁺	— 56 —					
Cd ²⁺	5,5	5	4,5	3		
Co ²⁺	— 20 —					
Cu ⁺	— 20 — 3 1					
Cu ²⁺	3	4	5	6		
Fe ²⁺	— 30 —					
Fe ³⁺	— 40 —					
Hg ²⁺	18	17	4	3		
Ni ²⁺	— 22 —					
Zn ²⁺	— 56 — 3					
5) Cloruri:						
Ag ⁺	3	2	0,-	0,-		
Bi ³⁺	2,5	2	1,5	0,5	0,-	0,-
Cd ²⁺	1,5	0,5	0,-	0,-		
Cu ⁺	3	2				
Hg ²⁺	— 13 — 1,5 1					

Complessi	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4	pK_5	pK_6
6) Fluoruri:						
Al ³⁺	6	5	4	3	1,8	1
Cr ³⁺	5,1	4	3	0,-	0,-	0,-
Fe ³⁺	5,2	4	3	0,-	0,-	0,-
Ti ^{IV}	6,5	4				
Zr ^{IV}	8,5	7,5	6	5		
7) Ioduri:						
Ag ⁺	— 12 — 2 1					
Bi ³⁺	— 20 —					
Cd ²⁺	2,5	1,5	0,5	0,5		
Cu ⁺	— 8,6 —					
Hg ²⁺	13	11	4	2		
Pb ²⁺	1,5	1,5	0,5	0,5		
8) Ossalati:						
Al ³⁺	7	5	3	1	0,-	0,-
Fe ³⁺	9,5	7	4	0,-	0,-	0,-
Mn ³⁺	10	6,5	3			
9) Tiocianati:						
Ag ⁺	— 8 — 0,- 0,-					
Cu ²⁺	— 5 — 1					
Fe ³⁺	3	2	1	0,-	0,-	0,-
Hg ²⁺	— 18 — 2					
10) EDTA:						
Na ⁺	pK _i = 2					
Ba ²⁺	7,9			Zn ²⁺	pK _i = 16,5	
Sr ²⁺	8,7			Ni ²⁺	18	
Mg ²⁺	8,7			Pb ²⁺	18,5	
Ca ²⁺	10,7			Cu ²⁺	18,8	
Mn ²⁺	13,8			Hg ²⁺	22	
Fe ²⁺	14,4			Fe ³⁺	24	
Co ²⁺	16,3			Th ⁴⁺	28	
Cd ²⁺	16,5			Co ³⁺	36	