

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 2013/2014*

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

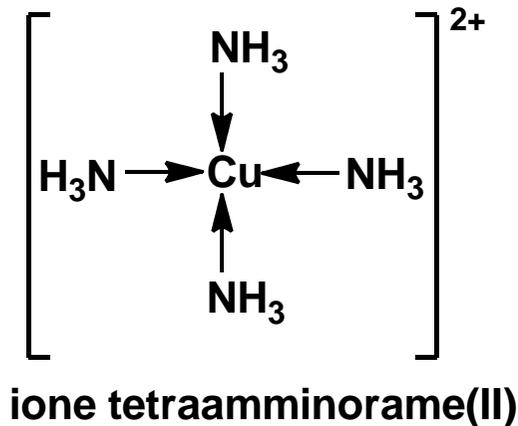
Generalità

- 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

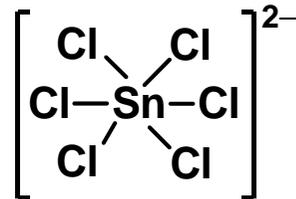
- Il legame dativo, che è formato da una coppia di elettroni del legante neutro, si indica con una freccia diretta dall'atomo donatore verso lo ione centrale:



Composti di Coordinazione

Generalità

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



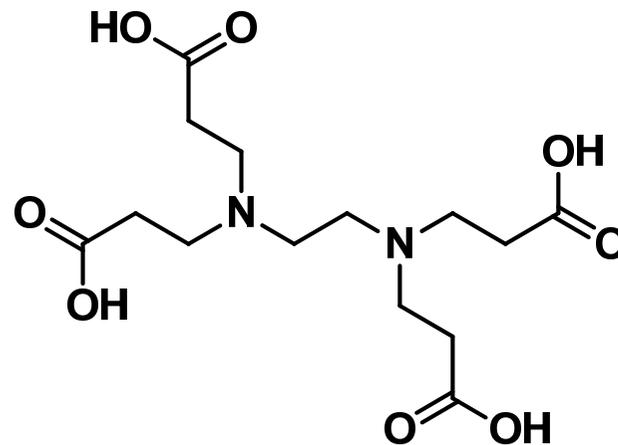
ione esaclorostannato(IV)

- 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(dimetilgliossimato)nicel(II).

Composti di Coordinazione

Legami nei composti di coordinazione

- I complessi sono caratterizzati dagli stessi tipi di legame che sono presenti nei composti semplici.
- Fra l'atomo centrale e i leganti vi possono essere legami ionici o legami covalenti, o più spesso legami covalenti con un certo grado di ionicità.
- Per studiare la natura dei composti di coordinazione, in relazione alle proprietà e alla struttura dei complessi, vi sono varie teorie, quali la *teoria del legame di valenza*, la *teoria del campo elettrostatico* e la *teoria degli orbitali molecolari*.

Composti di Coordinazione

Legami nei composti di coordinazione

- Tali teorie, in verità, sono solo approssimative e non sempre hanno validità generale.
- Tuttavia, ciascuna di esse riesce a dare una spiegazione abbastanza soddisfacente di almeno qualcuna delle proprietà dei complessi.
- La *teoria del legame di valenza*, fornita da Pauling intorno al 1940, è basata sull'approssimazione che il legame coordinativo sia esclusivamente covalente; essa è particolarmente adatta nello spiegare le proprietà magnetiche dei complessi.

Composti di Coordinazione

Legami nei composti di coordinazione

- La *teoria del campo elettrostatico* (o del campo cristallino) è basata sull'approssimazione che il legame coordinativo sia esclusivamente ionico; essa è particolarmente utile nell'interpretazione delle proprietà spettroscopiche e della stabilità dei complessi.
- Una modificazione della teoria del campo cristallino, che prende in considerazione anche i legami covalenti, viene definita *teoria del campo dei leganti*.

Composti di Coordinazione

Legami nei composti di coordinazione

- La teoria degli orbitali molecolari prende in considerazione sia i legami covalenti sia quelli ionici.
- Essa viene, per molti aspetti, a coincidere con la teoria del campo dei leganti, ed è la più completa, anche se risulta spesso di difficile interpretazione ed applicazione.

Composti di Coordinazione

Teoria del legame di valenza

- Molti complessi dei metalli di transizione contengono elettroni spaiati, altri invece elettroni completamente accoppiati.
- Le sostanze che contengono elettroni spaiati sono attratte da un magnete e vengono definite *paramagnetiche*.
- Le sostanze in cui tutti gli elettroni sono accoppiati non sono attratte da un magnete e vengono definite *diamagnetiche*.
- Nel caso delle sostanze paramagnetiche, l'entità dell'attrazione dipende dal numero di elettroni spaiati.

Composti di Coordinazione

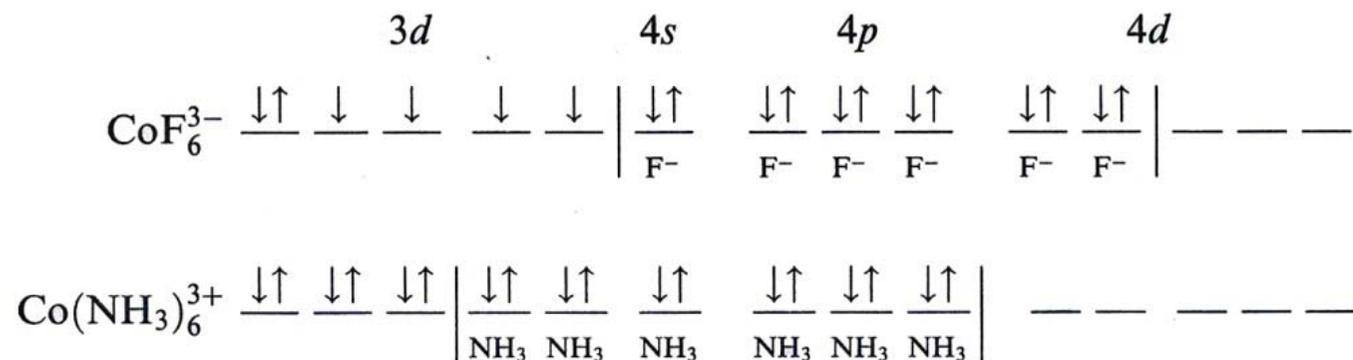
Teoria del legame di valenza

- Il paramagnetismo si può facilmente misurare pesando una piccola quantità della sostanza in presenza ed in assenza del campo magnetico.
- Una sostanza paramagnetica, in presenza del campo magnetico che la attrae, aumenta di peso, dalla cui variazione è possibile calcolare il numero di elettroni spaiati presenti nel composto.
- Ad esempio, nel caso dei complessi CoF_6^{3-} e $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, il primo è paramagnetico con 4 elettroni spaiati a spin parallelo, mentre il secondo è diamagnetico con tutti gli elettroni accoppiati.

Composti di Coordinazione

Teoria del legame di valenza

- Secondo questa teoria, ciascun legante fornisce una coppia di elettroni per formare un legame covalente, dimodoché la struttura elettronica di questi 2 complessi può essere la seguente:



Composti di Coordinazione

Teoria del legame di valenza

- Nella spiegazione delle proprietà di tali complessi si ammette che gli orbitali atomici del metallo possano combinarsi tra loro, dando luogo ad *orbitali ibridi* equivalenti tra loro e più stabili di quelli originari.
- Nel caso di CoF_6^{3-} si ha un'ibridazione del tipo $s p^3 d^2$ con coinvolgimento di orbitali d esterni, $4d$ (complesso esterno).
- Nel caso di $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ si ha un'ibridazione del tipo $d^2 s p^3$ con coinvolgimento di orbitali d interni, $3d$ (complesso interno).

Composti di Coordinazione

Teoria del legame di valenza

- Il principio dell'ibridazione introdotto da questa teoria, ha permesso di spiegare la struttura e la reattività di molti complessi.

Composti di Coordinazione

Teoria del campo cristallino

- Secondo tale teoria, le proprietà dei complessi dei metalli di transizione dipendono essenzialmente dalle modificazioni che i leganti provocano negli orbitali d del catione.
- Nei cationi isolati gli orbitali d hanno tutti uguale energia, cioè sono degeneri, e gli elettroni entrano in essi rispettando il principio di Hund, cioè formando configurazioni “ad alto spin”.

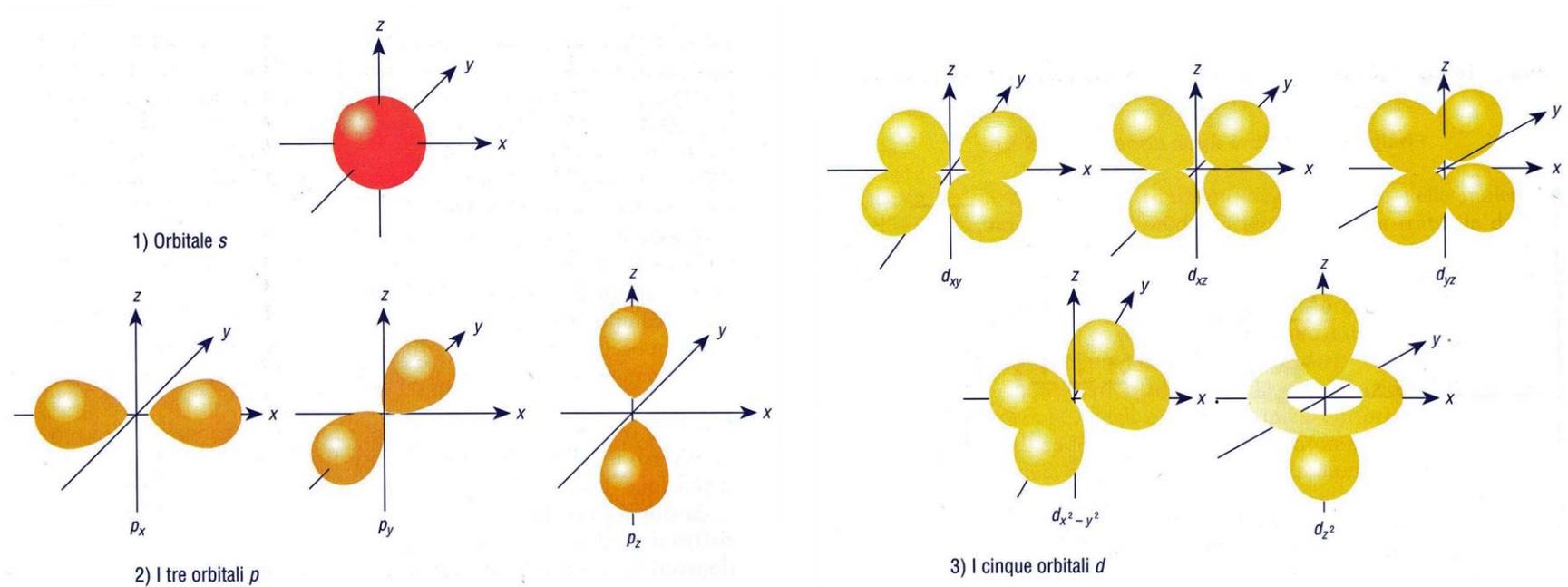
Composti di Coordinazione

Teoria del campo cristallino

- Quando il catione, invece, è al centro di un complesso, il campo elettrico circostante non ha simmetria sferica e gli orbitali d ne risultano influenzati.
- Accade, infatti, che essi perdono la loro degenerazione, dimodoché si possono presentare condizioni in cui la struttura "a basso spin" diventa più stabile di quella ad "alto spin".

Composti di Coordinazione

Teoria del campo cristallino



Composti di Coordinazione

Teoria del campo cristallino

- Ad esempio, si immagina il catione al centro di un ottaedro formato da 6 leganti ed orientato in modo che i lobi degli orbitali d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ siano diretti verso i leganti, mentre i lobi degli altri 3 orbitali, d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} sono diretti tra legante e legante.
- E' evidente che gli elettroni in questi ultimi 3 orbitali vengono influenzati dalle cariche negative dei leganti molto meno degli elettroni che si trovano negli altri 2 orbitali.

Composti di Coordinazione

Teoria del campo cristallino

- Di conseguenza, per effetto della perturbazione causata dai leganti, il livello energetico dei 5 orbitali d degeneri si scinde in 2 sottolivelli, uno costituito da 3 orbitali (detti d_ϵ o anche t_{2g}), e l'altro da 2 (detti d_γ o anche e_g).
- La separazione fra i 2 sottolivelli, cioè la loro differenza di energia, si indica con il simbolo Δ .
- In genere, se il campo cristallino è debole, il valore di Δ è basso ed in tal caso la configurazione elettronica dello ione composto e quella dello ione libero si equivalgono.

Composti di Coordinazione

Teoria del campo cristallino

- Se il campo cristallino è forte, il valore di Δ è alto ed in tal caso gli elettroni occupano prima gli orbitali t_{2g} a minore energia e poi entrano negli orbitali e_g a maggiore energia.
- Tale teoria permette così di spiegare la distribuzione elettronica dei 2 complessi.
- E' da tener presente che la distribuzione elettronica negli orbitali è determinata principalmente da 2 fattori.
- In primo luogo, secondo il principio di Hund, gli elettroni tendono a rimanere spaiati.

Composti di Coordinazione

Teoria del campo cristallino

- In altri termini, affinché gli elettroni riescano ad accoppiarsi è richiesta un'energia sufficiente a vincere la repulsione tra 2 elettroni che occupano il medesimo orbitale.
- In secondo luogo, in presenza di un campo cristallino, gli elettroni tenderanno ad occupare gli orbitali a più bassa energia, evitando così il più possibile l'azione repulsiva dei leganti.

Composti di Coordinazione

Teoria del campo cristallino

- Se la stabilità così guadagnata (Δ) è abbastanza grande da superare la perdita di stabilità dovuta all'accoppiamento degli elettroni, questi si accoppiano e ne risulta un complesso a “basso spin”.
- Se, invece, la separazione dovuta al campo cristallino (Δ) non è sufficiente, gli elettroni rimangono spaiati ed il complesso risulta ad “alto spin”.

Composti di Coordinazione

Teoria del campo cristallino

- In altre parole, secondo che il valore della separazione dovuta al campo cristallino è più o meno grande, gli elettroni d di un catione risultano accoppiati oppure continuano ad obbedire al principio di Hund.
- Il valore di Δ influisce su molte proprietà dei complessi, la cui separazione dipende prima di tutto dalla natura dei leganti.
- I leganti che hanno una forte carica negativa oppure quelli che hanno piccole dimensioni e che perciò possono avvicinarsi molto al catione, possono dare le maggiori separazioni.

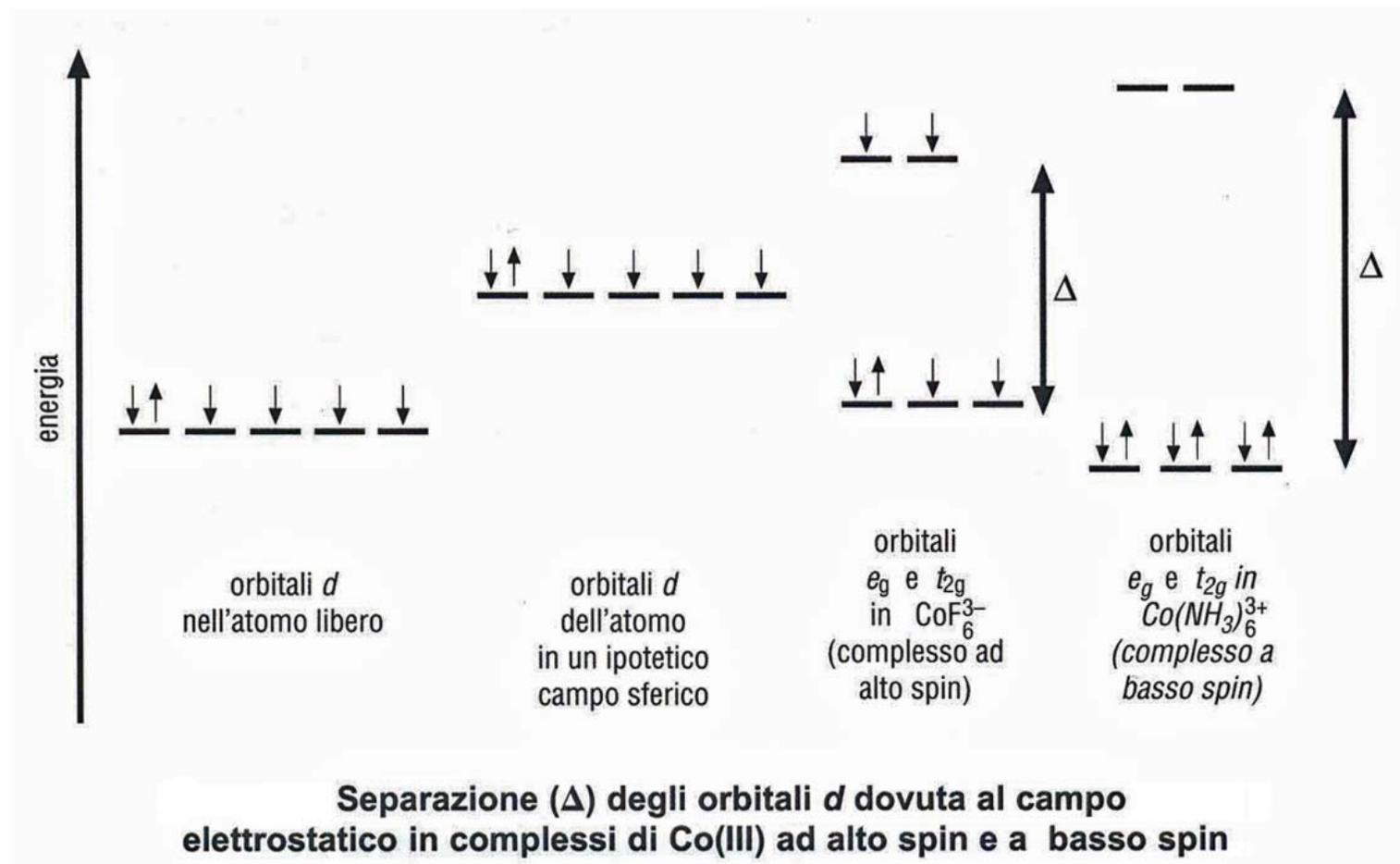
Composti di Coordinazione

Teoria del campo cristallino

- Tali leganti, infatti, rendono gli orbitali d poco adatti ad accogliere elettroni.
- Ciò è in accordo, ad esempio, col fatto che lo ione F^- , avendo piccole dimensioni, determina una separazione maggiore di quella derivante dagli ioni Cl^- , Br^- , I^- , che hanno dimensioni maggiori.

Composti di Coordinazione

Teoria del campo cristallino



Composti di Coordinazione

Teoria degli orbitali molecolari

- Questa teoria tratta la distribuzione degli elettroni nelle molecole nello stesso modo in cui la moderna teoria atomica tratta la distribuzione degli elettroni negli atomi.
- In altri termini, in un primo tempo si determinano le posizioni dei nuclei atomici e successivamente si definiscono gli orbitali intorno ai nuclei.
- Questi orbitali, anziché essere localizzati attorno ai singoli atomi, possono estendersi su tutta la molecola; perciò si chiamano *orbitali molecolari*.

Composti di Coordinazione

Teoria degli orbitali molecolari

- Gli orbitali molecolari risultano dalla combinazione lineare (addizione e sottrazione) degli orbitali atomici.
- Gli orbitali molecolari che risultano dall'addizione di 2 orbitali atomici si chiamano *orbitali di legame*; quelli che derivano dalla sottrazione si chiamano *orbitali di anti-legame*.
- Un orbitale di legame ha un'energia inferiore a quella di ciascuno dei 2 orbitali atomici da cui deriva, cioè è più stabile di questi.
- Un orbitale di anti-legame, invece, ha un'energia maggiore di quella degli orbitali atomici.

Composti di Coordinazione

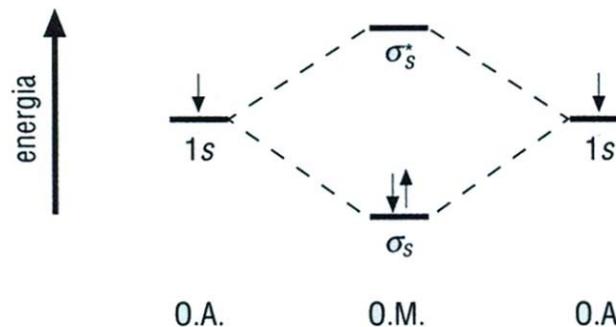
Teoria degli orbitali molecolari

- Ciò dipende dal fatto che negli orbitali di legame gli elettroni sono attratti da entrambi i nuclei; negli orbitali di anti-legame, invece, gli orbitali sono sotto l'influenza di un nucleo soltanto.
- Nel caso dell'idrogeno, negli atomi di idrogeno separati, si ha un solo elettrone nell'orbitale atomico di ciascun atomo H.
- Per combinazione lineare di questi 2 orbitali atomici, si formano 2 orbitali molecolari: un orbitale di legame (σ_s) e un orbitale di anti-legame (σ_s^*).

Composti di Coordinazione

Teoria degli orbitali molecolari

- Nella molecola H_2 , entrambi gli elettroni occupano l'orbitale di legame, perché questo ha più bassa energia.
- L'orbitale di anti-legame, in questo caso, resta vuoto in quanto non vi sono altri elettroni da sistemare.



Orbitali molecolari (O.M.) per la molecola di idrogeno