

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

Teoria degli orbitali molecolari

- Per i composti di coordinazione i diagrammi dei livelli energetici degli orbitali molecolari sono decisamente più complessi rispetto a quello della molecola di idrogeno.
- Nel caso dei diagrammi relativi ai complessi CoF_6^{3-} e $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, a sinistra sono indicati gli orbitali atomici $3d$, $4s$ e $4p$ dello ione Co^{3+} ; a destra sono riportati i 6 orbitali dei leganti; poiché i 6 leganti sono tutti uguali, i loro orbitali si trovano indicati tutti su un medesimo livello.

Composti di Coordinazione

Teoria degli orbitali molecolari

- Gli orbitali del legante sono in generale ad un livello energetico inferiore al livello degli orbitali del metallo, e, pertanto, i legami conservano un certo carattere ionico.
- In altri termini, gli orbitali molecolari di legame sono più simili agli orbitali dei leganti che a quelli del metallo.
- Pertanto, se gli elettroni del metallo vanno ad occupare questi orbitali molecolari, ne risulta un trasferimento di carica elettronica dal metallo ai leganti.

Composti di Coordinazione

Teoria degli orbitali molecolari

- Due degli orbitali d del metallo, e cioè gli orbitali e_g ($d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2}), ed inoltre l'orbitale $4s$ e i 3 orbitali $4p$ sono orientati secondo gli assi x , y e z , cioè nelle stesse direzioni in cui si trovano i leganti.
- Si ha, pertanto, una sovrapposizione di tali orbitali atomici del metallo con gli orbitali atomici dei 6 leganti, portando alla formazione di 6 orbitali di legame e 6 orbitali di anti-legame.
- I primi sono ad energia più bassa e si indicano con σ ; i secondi sono ad energia più alta e si indicano con σ^* .

Composti di Coordinazione

Teoria degli orbitali molecolari

- Gli orbitali t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}), che non sono diretti verso i leganti non partecipano alla formazione di legami; la loro energia rimane invariata e sono definiti come *orbitali non-leganti*.
- Gli elettroni di legame sono in totale 18, e cioè i 6 elettroni d del cobalto(III) e i 12 elettroni dei leganti.
- Quando i 18 elettroni vanno ad occupare gli orbitali molecolari del complesso, si riempiono innanzitutto i 6 orbitali di legame.
- Ciò corrisponde alla formazione di 6 legami metallo-legante, che impegnano 12 elettroni.

Composti di Coordinazione

Teoria degli orbitali molecolari

- I rimanenti 6 elettroni si distribuiscono tra gli orbitali non-leganti (t_{2g}) e gli orbitali di anti-legame immediatamente superiori, indicati con σ_d^* , in numero di 4 e 2, rispettivamente.
- E' da precisare che gli orbitali σ_d^* derivano dall'interazione degli orbitali $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} con gli orbitali del legante.
- Da quanto detto si deduce che la distribuzione degli ultimi 6 elettroni negli orbitali t_{2g} e negli orbitali molecolari σ_d^* è del tutto analoga alla distribuzione che si ha nel modello del campo cristallino, in cui i 6 elettroni sono distribuiti tra gli orbitali t_{2g} e e_g .

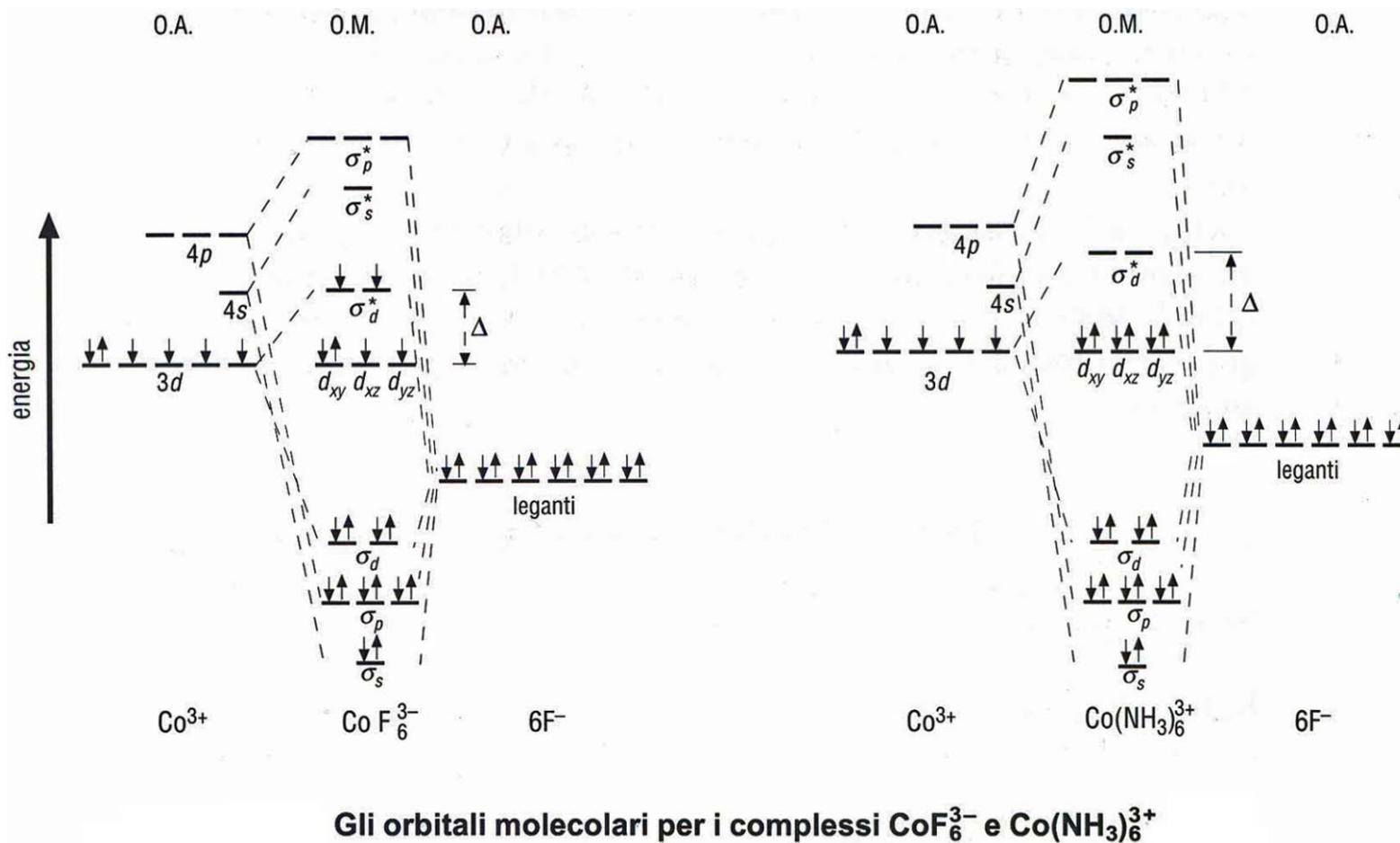
Composti di Coordinazione

Teoria degli orbitali molecolari

- Se la differenza di energia Δ tra gli orbitali non-leganti t_{2g} e gli orbitali anti-leganti σ_d^* è piccola, la regola di Hund viene rispettata, come ad esempio nel caso di CoF_6^{3-} .
- Se invece Δ è grande, come nel caso di $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, tutti gli elettroni vanno ad occupare gli orbitali t_{2g} .

Composti di Coordinazione

Teoria degli orbitali molecolari



Dott. Giuseppe La Regina, Corso di Analisi Chimico-Farmaceutica e Tossicologica I (M-Z)

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:

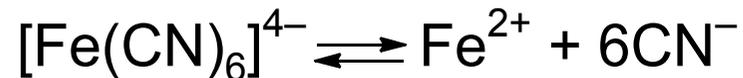


- Cioè, in soluzione si trovano gli ioni K^+ e lo ione complesso esacianoferrato (detto anche ferrocianuro), ma non si trovano gli ioni Fe^{2+} né tanto meno quelli CN^- .

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 .

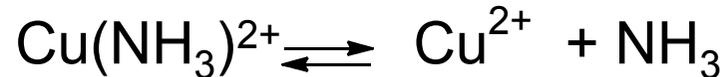
Composti di Coordinazione

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

Composti di Coordinazione

Tamponamento della concentrazione degli ioni

- Se una soluzione di ferro(III) viene trattata con ioni F^- , si forma il complesso FeF_6^{3-} , cioè effettivamente si formano i complessi FeF^{2+} , FeF_2^+ , FeF_3 , FeF_4^- , FeF_5^{2-} , FeF_6^{3-} , più o meno dissociati.
- E' facile prevedere che il primo di questi complessi sia il più stabile ($pK_1 = 5,2$), mentre gli altri sono gradatamente meno stabili ($pK_2 = 4$, $pK_3 = 3$, ecc.).
- Se si considera, ad esempio, l'equilibrio $Fe^{3+} + F^- \rightleftharpoons FeF^{2+}$, dalla costante di instabilità:

Composti di Coordinazione

Tamponamento della concentrazione degli ioni

$$k_1 = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{F}^-]}{[\text{FeF}^{2+}]}$$

si ricava $[\text{F}^-] = k_1 \frac{[\text{FeF}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$

- Passando ai logaritmi e ponendo $\text{pF} = -\log [\text{F}^-]$, si può scrivere:

$$\text{pF} = \text{pk}_1 + \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{FeF}^{2+}]}$$

- Da questa formula si deduce che una soluzione contenente allo stesso tempo ioni Fe^{3+} e FeF^{2+} si comporta come una soluzione tampone di ioni F^- .

Composti di Coordinazione

Tamponamento della concentrazione degli ioni

- La formula precedente può essere facilmente generalizzata estendendola agli altri equilibri; il concetto di tamponamento degli ioni vale in generale per tutti i complessi.
- Del resto esiste una evidente analogia formale tra la formula delle soluzioni tampone di ioni e la formula delle soluzioni tampone di acidità:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{A}} + \log \frac{C_{\text{S}}}{C_{\text{A}}}$$

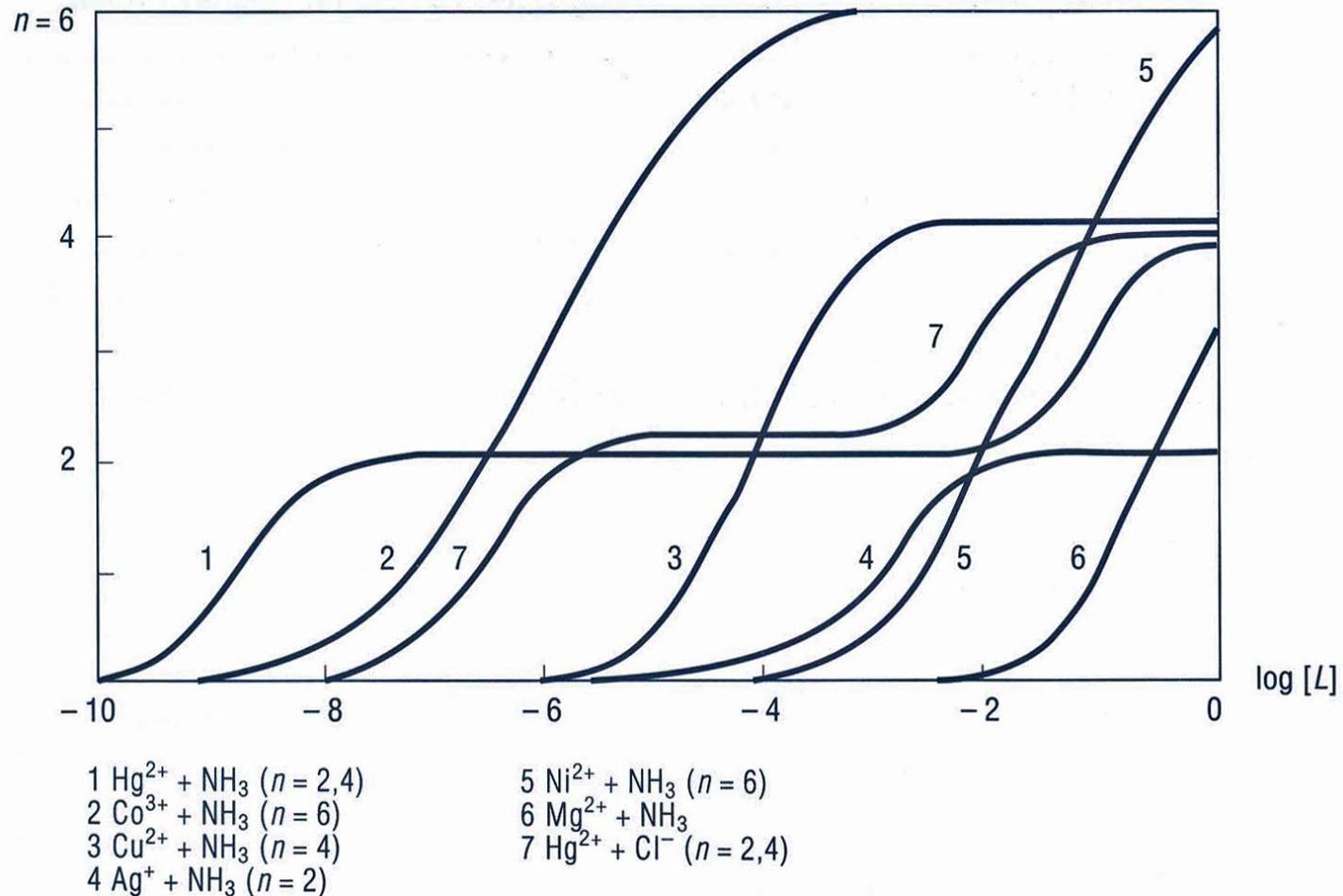
Composti di Coordinazione

Tamponamento della concentrazione degli ioni

- Se riportiamo in un grafico il numero n dei leganti L coordinati, in funzione della concentrazione del legante libero nella soluzione, si ottiene una curva da cui si può dedurre quale è la specie predominante per una determinata concentrazione del legante.
- Considerando la curva del cobalto(III), per una concentrazione $[\text{NH}_3] \approx 1 \cdot 10^{-9} \text{M}$, lo ione Co^{3+} comincia a fissare una prima molecola di NH_3 ; quando si ha $[\text{NH}_3] = 1 \cdot 10^{-6} \text{M}$, predomina il complesso $\text{Co}(\text{NH}_3)_3^{3+}$, quando la concentrazione di NH_3 libera diventa $> 1 \cdot 10^{-3} \text{M}$, tutto il cobalto è sotto forma di $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$.

Composti di Coordinazione

Tamponamento della concentrazione degli ioni



Il numero di coordinazione e la concentrazione dei leganti

Composti di Coordinazione

Tamponamento della concentrazione degli ioni

- Le concentrazioni delle varie specie presenti in soluzione sono legate tra loro dalle costanti di equilibrio:

$$K_{i,n} = \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_{n-1}^{3+}] [\text{NH}_3]}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_n^{3+}]}$$

- Ciò significa che, a meno che non sia presente un eccesso di ammoniaca, la concentrazione di NH_3 libera è determinata dalla concentrazione totale del cobalto(III) e dalla concentrazione totale di NH_3 .

Composti di Coordinazione

Tamponamento della concentrazione degli ioni

- In altri termini, la concentrazione di NH_3 si stabilizza ad un valore ben definito, con un meccanismo molto simile a quello che regola il pH in una soluzione tampone.
- In questo caso, infatti, la debole concentrazione degli H^+ è determinata dalla concentrazione dell'acido e della base che costituiscono il tampone stesso.
- Alcuni cationi formano con l'ammoniaca complessi più deboli, come ad esempio il magnesio, mentre per altri, es. mercurio(II), alcuni complessi intermedi sono decisamente più stabili.

Composti di Coordinazione

Effetto della concentrazione del legante

- *Quanto più grande è la concentrazione del legante, tanto più piccola risulta essere la concentrazione del catione libero.*
- Se una soluzione di ioni Fe^{3+} viene trattata con una soluzione di ioni F^- , si forma, come detto, il complesso FeF_6^{3-} .
- Dall'espressione della costante di instabilità

$$K_i = \frac{[\text{Fe}^{3+}] [\text{F}^-]^6}{[\text{FeF}_6^{3-}]}$$

si nota che quanto maggiore è la concentrazione degli ioni F^- , tanto minore diventa la concentrazione di Fe^{3+} .

Composti di Coordinazione

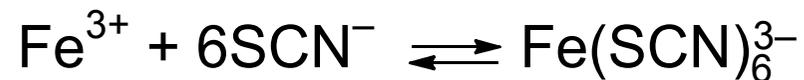
Effetto della concentrazione del legante

- In generale, quando uno ione è impegnato in un complesso, le sue reazioni analitiche risultano più o meno impedito, in quanto, come si suol dire, lo ione è mascherato.

Composti di Coordinazione

Effetto della concentrazione del legante: ricerca del ferro

- Se una soluzione di ferro(III) viene trattata con una piccola quantità di tiocianato alcalino, si forma il complesso tiocianoferrato $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$, secondo l'equilibrio globale:



- Il complesso non è molto stabile ($\text{p}K_i = 6$), ma è intensamente colorato in rosso, tanto che viene utilizzato per la ricerca del ferro(III).
- L'intensità del colore può dare un'indicazione della concentrazione del complesso.

Composti di Coordinazione

Effetto della concentrazione del legante: ricerca del ferro

- Se si aggiunge una maggiore quantità di tiocianato, la concentrazione del complesso aumenta ed il colore rosso risulta più intenso.
- Di qui la regola di eseguire la ricerca del ferro(III) usando come reattivo il tiocianato alcalino solido o in soluzione concentrata.
- E' interessante notare che, in generale, quanto minore è la costante dielettrica del solvente, tanto minore risulta il grado di dissociazione del complesso e quindi tanto maggiore risulta la sua stabilità.

Composti di Coordinazione

Effetto della concentrazione del legante: ricerca del ferro

- Pertanto, se si aggiunge alla soluzione di tiocianato ferrico una certa quantità di acetone, di alcol o di etere, che hanno una costante dielettrica minore dell'acqua, si aumenta la sensibilità della reazione.

Composti di Coordinazione

Effetti della diluizione

- *Quanto più diluita è la soluzione, tanto più dissociato risulta il complesso.*
- Si può dimostrare, infatti, che la dissociazione di un complesso è inversamente proporzionale alla concentrazione.
- In particolare, nel caso di un complesso di costante K_i , per piccoli valori del grado di dissociazione α , si può scrivere:

$$K_i = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{(1 - \alpha)C} \approx \alpha^2 C$$

Composti di Coordinazione

Effetti della diluizione

- Se si hanno in soluzione vari complessi, si può distruggerli l'uno dopo l'altro per diluizione: resteranno soltanto i più stabili.
- Nel caso del tiocianoferrato, diluendo la soluzione, il colore rosso schiarisce, cioè il complesso viene a dissociarsi.

Composti di Coordinazione

Influenza della forza ionica

- Se la forza ionica della soluzione è elevata, cioè se nella soluzione vi è un'elevata concentrazione di ioni (estranei o comuni), i coefficienti f di attività del complesso e degli ioni da esso derivanti assumono valori sensibilmente inferiori all'unità.
- In tal caso la costante di dissociazione effettiva — cioè la costante che si ottiene considerando le attività anziché le concentrazioni — non coincide più con la costante di dissociazione K_i .

Composti di Coordinazione

Effetto mascherante dei complessi

- *Quanto più stabile è un complesso, tanto più difficile è riconoscerne gli ioni mediante i reattivi analitici, cioè, come si suol dire, tanto più mascherati sono gli ioni.*
- Ad esempio, prepariamo una soluzione di $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (incolore), dividiamola in varie porzioni e aggiungiamo a ciascuna di queste un diverso complessante del ferro(III), per esempio ioni cloruri, fluoruri e ossalati.

Composti di Coordinazione

Effetto mascherante dei complessi

- Con Cl^- , si ha: $\text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{FeCl}^{2+}$ $pK_i = 1,5$
 - con ioni F^- , si ha: $\text{Fe}^{3+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{FeF}^{2+}$ $pK_i \approx 12$
 - con ioni $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, si ha: $\text{Fe}^{3+} + 3\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ $pK_i \approx 22$
 - $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ $pK_i \approx 40$
- Come risulta dai valori crescenti dei pK_i , questi complessi sono elencati in ordine di stabilità crescente, cioè in essi lo ione Fe^{3+} è gradatamente più mascherato.
 - Ciò si può mettere in evidenza aggiungendo tiocianato, che reagisce con gli ioni Fe^{3+} formando $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ di colore rosso.

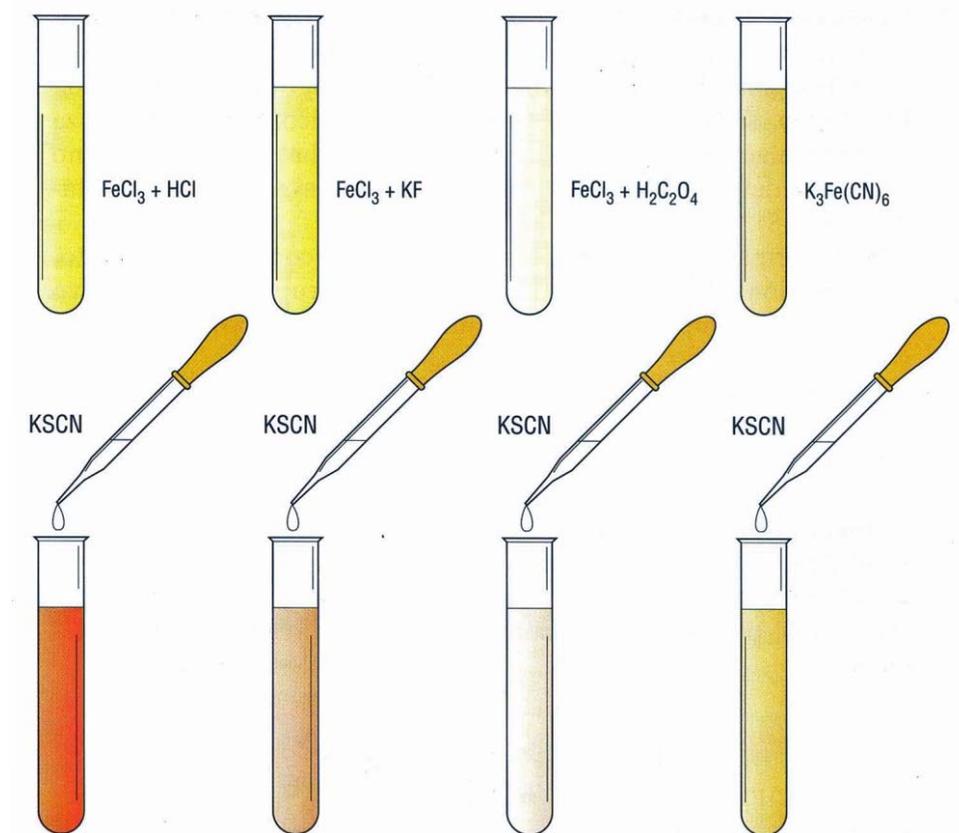
Composti di Coordinazione

Effetto mascherante dei complessi

- Per aggiunta di una determinata quantità di tiocianato, si ottiene una colorazione rossa tanto più intensa quanto maggiore è la concentrazione di Fe^{3+} , cioè quanto meno stabile è il complesso.
- Di conseguenza, la colorazione rossa sarà massima con la soluzione cloridrica e minima in una soluzione di $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, dove non è addirittura più possibile mettere in evidenza il ferro.

Composti di Coordinazione

Effetto mascherante dei complessi



L'effetto mascherante dei complessi. Soluzioni di ioni Fe^{3+} contenenti vari complessanti vengono trattate con KSCN ; il composto $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ di colore rosso vivo si forma più facilmente nella soluzione cloridrica.

Composti di Coordinazione

Effetto mascherante dei complessi: applicazioni

- L'acido etilendiamminotetraacetico (EDTA) forma complessi con quasi tutti i cationi.
- Tuttavia, i complessi con i cationi alcalino-terrosi sono relativamente poco stabili; sicché in determinate condizioni è possibile precipitare solo questi ultimi.
- Il calcio, ad esempio, si può riconoscere per precipitazione con ossalato alcalino, a $\text{pH} \geq 5$; gli ioni estranei che potrebbero precipitare come ossalati o come idrossidi vengono mascherati mediante EDTA.

Composti di Coordinazione

Effetto mascherante dei complessi: applicazioni

- Per impedire che venga complessato anche il calcio, si può aggiungere un eccesso di $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, dal momento che l'alluminio viene complessato più fortemente del calcio ma meno fortemente degli altri ioni estranei.
- Infine, dopo aver tamponato la soluzione con $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ si aggiunge l'ossalato alcalino che precipita il calcio come CaC_2O_4 .