



Corso di

Chimica dei beni culturali

6 CFU

Prof. Enrico Prenesti

Università degli Studi di Torino

Dipartimento di Chimica

COMPOSTI DI COORDINAZIONE

COMPOSTI DI COORDINAZIONE O COMPLESSI

Teoria della coordinazione di Alfred Werner (1893).

I cationi metallici, specie quelli di transizione, presentano due tipi di valenza:

- la **VALENZA PRIMARIA**: è il numero di elettroni che l'atomo cede nella formazione dello ione metallico (corrisponde al numero di ossidazione, n.o.),
- la **VALENZA SECONDARIA**: è superiore al n.o., porta alla formazione dei legami dativi (o coordinativi) con atomi donatori appartenenti a sostanze organiche o inorganiche denominate *leganti* (corrisponde al numero di coordinazione, si veda dopo).

Ne risulta la formazione di particolari sostanze, abbastanza stabili, denominate *composti di coordinazione* o *complessi*. Tipici sono l'emoglobina (Fe^{2+}) e la clorofilla (Mg^{2+}) in campo biologico.

COMPOSTI DI COORDINAZIONE O COMPLESSI

Secondo la IUPAC:

I composti di coordinazione, o complessi, sono molecole o ioni in cui «ad un atomo (coordinatore) sono uniti atomi o aggruppamenti atomici o ioni (leganti) in numero superiore al numero di ossidazione del coordinatore».

I LEGANTI sono BASI DI LEWIS contenenti doppietti elettronici non condivisi.

I COORDINATORI sono ACIDI DI LEWIS (di solito, cationi metallici) caratterizzati da lacune elettroniche.

In altre parole:

- gli **ACIDI DI LEWIS** (atomi o cationi metallici) sono degli *elettrofili*, cioè cercatori (accettori) di elettroni per riempire orbitali vuoti (per i cationi metallici di transizione sono orbitali del livello *d*);
- le **BASI DI LEWIS** (i leganti) sono *nucleofile*, cercatori di atomi deficienti di elettroni ai quali cedere doppietti elettronici (sono dei donatori di elettroni).

L'EVIDENZA SPERIMENTALE ALLA BASE

Il catione rameico precipita per aggiunta di base forte (NaOH) formando l'idrossido rameico (Cu(OH)_2) insolubile:



Per aggiunta di soluzione acquosa di ammoniaca (NH_3) alla sospensione azzurra di idrossido rameico si osserva la dissoluzione del composto e la comparsa di un intenso colore blu: il modello che spiega tale fenomeno invoca la formazione dello ione complesso cationico tetraammino-rame(II), che è un composto di coordinazione formato dallo ione Cu(II) e dall'ammoniaca:



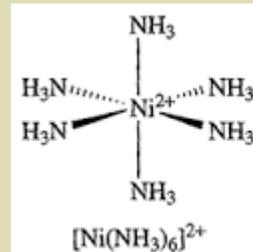
Lo ione Cu^{2+} e NH_3 esistono individualmente e sono in equilibrio con il complesso carico positivamente e idrosolubile.

I DONATORI: LEGANTI

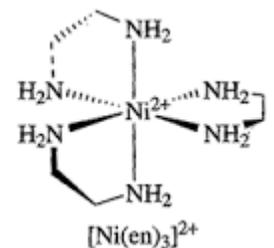
I **LEGANTI** sono sostanze organiche o inorganiche caratterizzate dalla presenza di **ATOMI DONATORI** di **ELETTRONI**, aventi, cioè, **DOPPIETTI ELETTRONICI** disponibili (come l'ossigeno alcolico, dell'acqua e dell'anione idrossido o l'azoto ammoniacale) o **CARICHE NEGATIVE** (come succede allo ione cloruro o al gruppo carbossilato). Questa disponibilità di doppietti elettronici, o di cariche negative, impartisce la capacità di legarsi a certi cationi metallici, principalmente bi- e tri-valenti, cambiandone, così, le proprietà (quali la carica elettrica e la solubilità).

I **LEGANTI** sono distinti in **MONODENTATI** – formano un solo legame dativo o coordinativo (es. **acqua, ammoniaca, cloruro**) – e **MULTIDENTATI** o **POLIDENTATI** (formano più di un legame dativo; es. **etilendiammina, acido ossalico, glicina**).

Complesso da
legante
monodentato



en = etilendiammina



Complesso da
legante
multidentato

LEGANTI COMPLESSANTI E CHELANTI

Il **LEGAME CHIMICO** che si instaura è, appunto, di tipo **COORDINATIVO** (o **DATIVO**) e si stabilisce sfruttando determinati **ORBITALI SEMIOCCUPATI** dei **CATIONI METALLICI** che portano a superare la capacità di legame stabilita dal numero di ossidazione. Si forma una sostanza particolare denominata **COMPLESSO** o **COMPOSTO DI COORDINAZIONE**. L'interazione tra leganti e cationi metallici è significativamente più debole di quella dovuta ai comuni legami covalenti. Tuttavia, queste interazioni danno al complesso una certa stabilità, che dipende anche dalla natura della molecola legante e dall'affinità tra singolo catione e tipo di atomo donatore del legante. Le molecole leganti che tipicamente si trovano nei sistemi biologici sono carbossilati, ammine, amminoacidi o vari tipi di composti eterociclici.

Per **LEGANTI POLIDENTATI CAPACI DI FORMARE ANELLI**, G. T. Morgan e H. D. Drew hanno ideato il termine **CHELANTE** (e, quindi, i relativi complessi si denominano *complessi chelati*), perché il coordinatore (tipicamente, il catione metallico) si trova come **ghermito dalle chele di un artropodo**. La chelazione conferisce stabilità al complesso.

GLI ACCETTORI: I CATIONI METALLICI

Quando si forma un complesso, il catione centrale (denominato coordinatore o accettore), assume una configurazione elettronica più stabile di quella che ha come atomo o come ione libero (acquo-ione in soluzione acquosa). Questa nuova configurazione elettronica deriva dal fatto che nella formazione del complesso il catione centrale acquista gli elettroni dei legami covalenti-polari e dativi che si vengono a formare. Consideriamo il COBALTO:

- atomo neutro (Co^0): $Z = 27$, cioè 27 elettroni ($[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$);
- catione libero (Co^{3+}): 24 elettroni (3 li ha persi diventando catione trivalente);
- catione nel complesso $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$: $24 + 12 = 36$ elettroni (12 provenienti dai 6 doppietti dell'ammoniaca).

La configurazione elettronica a 36 elettroni corrisponde a quella del gas nobile Kr ($[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^6$), ed è più stabile di quella del catione libero (il Co^{3+} nel complesso ammoniacale è *isoelettronico* con il Kr).

GLI ACCETTORI: I CATIONI METALLICI

Consideriamo, ora, lo ZINCO:

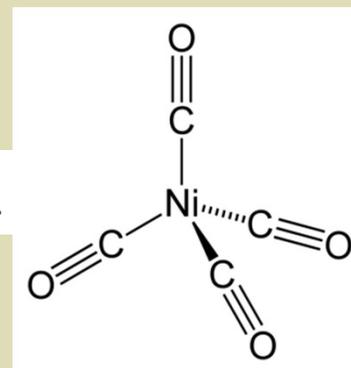
- atomo neutro (Zn°): $Z = 30$, cioè 30 elettroni ($[\text{Ar}] 3d^{10}4s^2$);
- catione libero (Zn^{2+}): 28 elettroni (2 li ha persi diventando catione bivalente);
- catione nel complesso $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$: $28 + 8 = 36$ elettroni (8 provenienti dai 4 doppietti dell'acqua).

Come prima, la configurazione elettronica a 36 elettroni corrisponde a quella del gas nobile Kr ($[\text{Ar}] 3d^{10}4s^24p^6$), ed è più stabile di quella del catione libero (lo Zn^{2+} nel complesso con l'acqua è *isoelettronico* con il Kr). **36 assume anche la denominazione di numero atomico effettivo.** Questo concetto è noto come **postulato di Sidgwick** (da Nevil Vincent Sidgwick, chimico inglese che studiò la struttura atomica e la sua importanza nel legame chimico; diede un'interpretazione del legame nei composti di coordinazione, dando risalto al significato di legame dativo; dimostrò anche l'esistenza e l'importanza del legame a idrogeno).

COMPLESSI O COMPOSTI DI COORDINAZIONE

Un complesso è una sostanza poliatomica (ionica o no) costituita da un elemento centrale (atomo o ione) a cui sono legati altri gruppi (molecole o ioni).

La **REAZIONE DI FORMAZIONE** di un complesso (ionico o no) è una reazione (di solito di equilibrio) tra un acido di Lewis (lo ione metallico centrale, M^{n+}) e una base di Lewis (il legante, L° o L^{n-}). L'atomo del legante che forma il legame con lo ione metallico si chiama atomo donatore, mentre il catione metallico è l'atomo accettore. Reazione di formazione (esempi):



I complessi possono essere carichi – **negativi** o **positivi** – o **neutri**:

es. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

COMPLESSI O COMPOSTI DI COORDINAZIONE

Lo ione rameico, Cu^{2+} , può coordinare quattro molecole di ammoniaca: il complesso risultante è un **CATIONE** che si denomina :

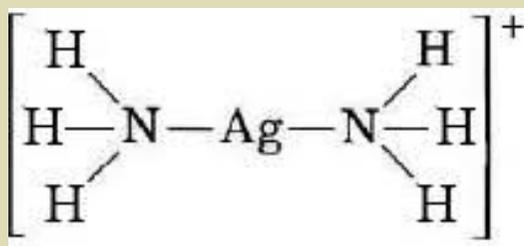
- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ione tetraammino-rame(II).

Per l'argento con l'ammoniaca si ha il **CATIONE** complesso:

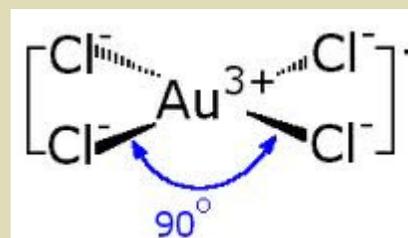
- $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ione diammino-argento(I)

Se il complesso è **ANIONICO** si usa la desinenza *ato*, esempio:

- ione tetracloro-aurato(III), $[\text{AuCl}_4]^-$ (formato da Au^{3+} e Cl^-);
- ione tetracloro-nichelato(II), $[\text{NiCl}_4]^{2-}$
- ione diciano-argentato(I), $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$



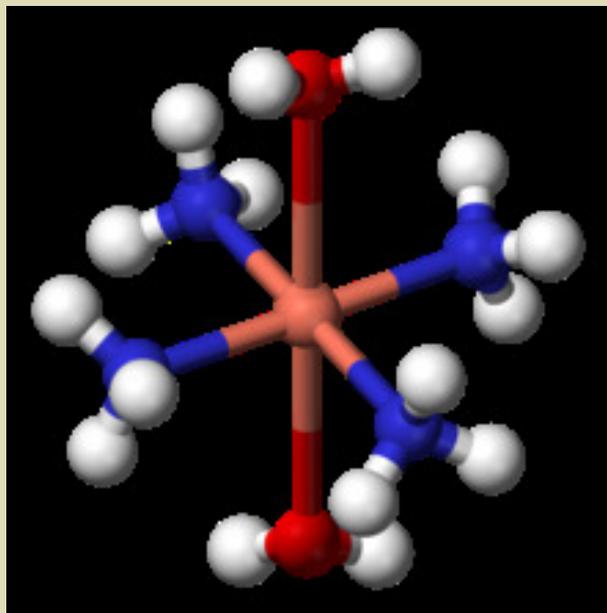
ione $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$



ione $[\text{AuCl}_4]^-$

COMPLESSI O COMPOSTI DI COORDINAZIONE

In realtà, il catione Cu(II) in soluzione acquosa ammoniacale è disciolto sotto forma di ione complesso cationico esacoordinato $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. Il Cu(II) predilige il N.C. pari a 6 (ma ciò dipende da una varietà di fattori sterici ed elettronici e non si può praticamente mai generalizzare per nessun catione il suo N.C., dipendendo anche dalla natura degli atomi donatori e dalla geometria del legante).



Struttura dello ione complesso ottaedrico tetraammino-diaquo-rame(II).

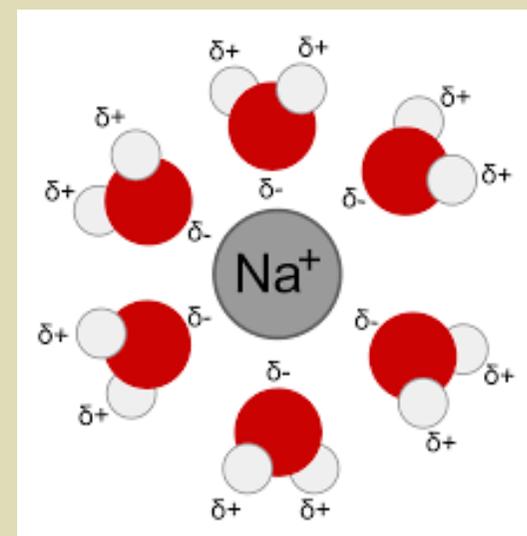
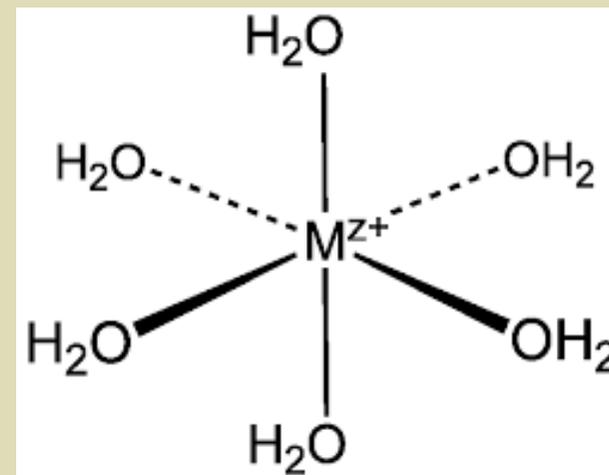
Nel piano equatoriale dell'ottaedro vi sono le 4 molecole di ammoniaca.

Nelle posizioni apicali dell'ottaedro vi sono le 2 molecole d'acqua.

CATIONI E ACQUO-COMPLESSI

In soluzione acquosa, i cationi metallici (M^{n+}) sono strettamente circondati (e stabilizzati) da un certo numero di molecole d'ACQUA (spesso sei) che fungono da leganti monodentati neutri e danno ioni complessi che risultano chimicamente stabili: $M(H_2O)^{n+}$ ($M^{n+} = Na^+$ in figura).

Lo ione nichel Ni^{2+} , per esempio, può coordinare sei molecole di acqua (nome nei complessi: *aquo*, dal latino): il complesso cationico risultante è $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ e si chiama ione tetraaquo-nichel(II).

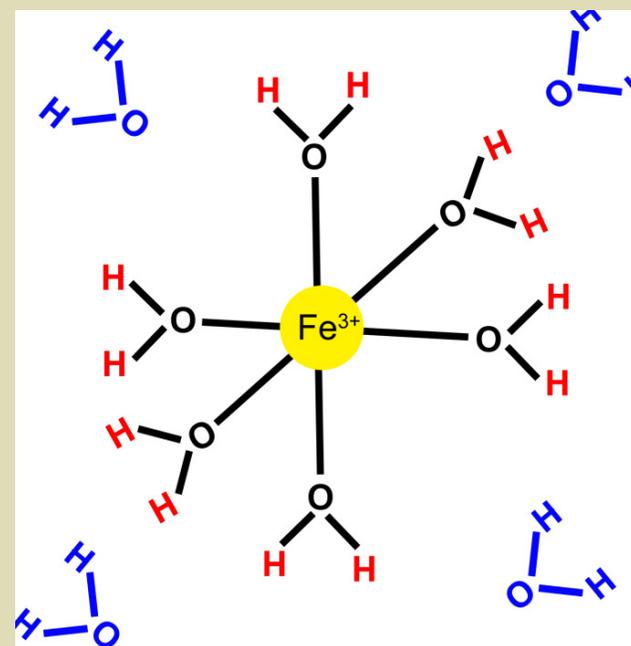


Acquoione del catione sodio
Legante monodentato: H_2O

CATIONI E ACQUO-COMPLESSI

Quindi, gli ioni posti in acqua formano degli ioni c.d. solvati o solvatati, acquati se il solvente in questione è l'acqua (che è il caso più comune). La coordinazione con le molecole d'acqua stabilizza il catione in soluzione acquosa. La coordinazione integra, quindi, il catione nel *cluster* (grappolo) di molecole d'acqua. Se le interazioni tra le molecole d'acqua e il catione sono forti si ha la formazione di un vero e proprio ione complesso.

Un altro esempio è quello dello ione Fe^{3+} , che in acqua coordina sei molecole d'acqua. Si può correttamente indicare lo ione $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ come il complesso esaacquo-ferro(III): $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

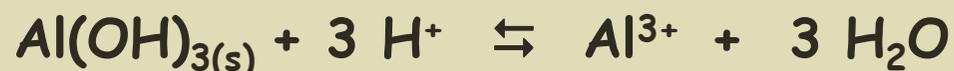


CATIONI E ACQUO-COMPLESSI

Le molecole di acqua del complesso (coordinate) hanno acidità diversa dalle molecole di acqua libere del solvente. Esse sono più acide a causa della forte interazione tra lo ione centrale e gli atomi di ossigeno (l'effetto attrattore di elettroni del catione polarizza il legame M-O verso il catione e il distacco di H^+ è più facile rispetto a quanto accade per H_2O libera). Ovvero, questa interazione porta all'indebolimento del legame O-H di queste molecole d'acqua legate a M^{n+} e alla conseguente maggiore acidità dei loro idrogeni. In ambiente basico, l'acqua coordinata può, pertanto, diventare ione OH^- e dar luogo a un idrossocomplesso. Il complesso metallico, quindi, si comporta come un acido di Brönsted.

CATIONI ANFOTERI E IDROSSOCOMPLESSI

L'idrossido $\text{Al(OH)}_{3(s)}$ insolubile in acqua (il catione Al^{3+} è ANFOTERO e forma l'acquione in soluzione acquosa, che è uno ione complesso) si discioglie in AMBIENTE ACIDO (H^+):



con Al^{3+} che si trova come acquocomplesso $\text{Al(H}_2\text{O)}_6^{3+}$.

Anche in AMBIENTE nettamente BASICO (OH^-) $\text{Al(OH)}_{3(s)}$ si discioglie per formazione dell'idrossocomplesso anionico idrosolubile denominato tetraidrossoalluminato(III) ($[\text{Al(OH)}_4]^-$):



idrossocomplesso alluminato

La specie ($[\text{Al(OH)}_4]^-$) risulta scritta assumendo la formazione del complesso con OH^- (ione idrossido), ma la si può anche scrivere come ione alluminato AlO_2^- , che è la forma chimica di Al^{3+} in ambiente basico come ossoanione (che è solo meno idrato del complesso).

CATIONI ANFOTERI E IDROSSOCOMPLESSI

Le specie chimiche in grado di agire sia da basi che da acidi si dicono anfotere. Per estensione si dice che il catione Al^{3+} – come altri, per esempio Zn^{2+} – ha caratteristiche anfotere.

La situazione dello ione Zn^{2+} è:

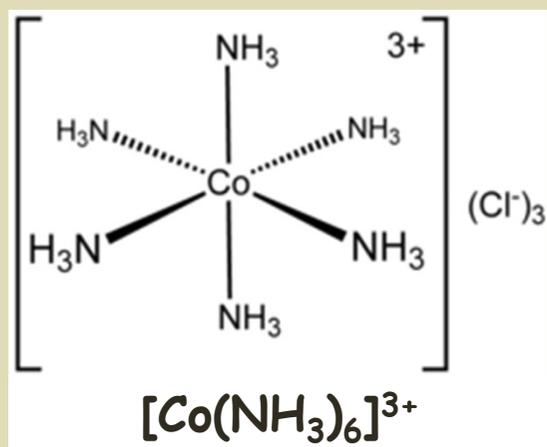


In ambiente basico si può arrivare alle specie esacoordinate per Al^{3+} così come per Zn^{2+} , ovvero:

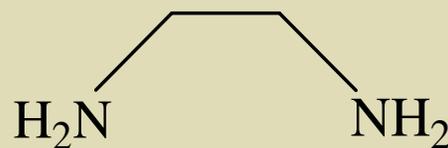
- $[\text{Al(OH)}_6]^{3-}$
- $[\text{Zn(OH)}_6]^{4-}$

COMPLESSI E NUMERO DI COORDINAZIONE

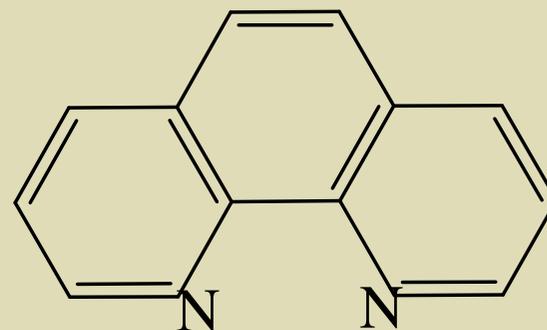
Il numero di coordinazione (N.C.) dello ione è il numero di atomi del/dei legante/i che si coordinano al centro metallico cationico; esso non sempre coincide col numero di molecole di legante in un complesso: es. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. A seconda delle cariche sul catione metallico e sui leganti, la carica totale del complesso può essere positiva o negativa. Il N.C. dipende dalle dimensioni dello ione metallico, dall'ingombro sterico dei leganti e dalle interazioni elettroniche tra i due. Esempio: in $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (ione esamminocobalto(III)) lo ione Co^{3+} è circondato da 6 molecole di NH_3 , N.C. = 6 (geometria ottaedrica). Idem in $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ (presenti leganti misti).



etilendiammina
1,2-diamminoetano



1,10-fenantrolina



leganti bidentati azotati

COMPLESSI E GEOMETRIA

A) Numero di coordinazione 2:

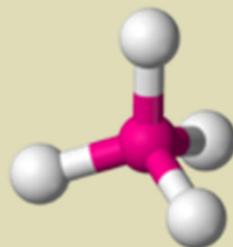


Es. $[\text{CuCl}_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

poco comune, geometria LINEARE.

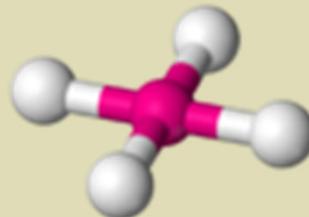
B) Numero di coordinazione 4:

- geometria TETRAEDRICA: comune, favorita se atomo centrale è piccolo o se i leganti sono grandi;



Es. $[\text{ReO}_4]^{2-}$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$

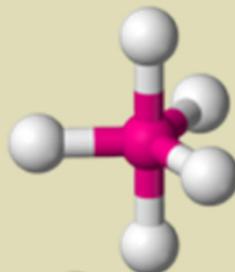
- geometria PLANARE-QUADRATA: si osserva per i metalli con configurazione elettronica d^8 .



Es. $[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$

C) Numero di coordinazione 5:

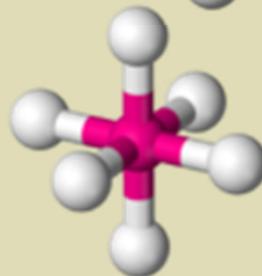
poco comune, PIRAMIDE A BASE QUADRATA o BIPIRAMIDE A BASE TRIANGOLARE.



Es. $[\text{CdCl}_5]^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$

D) Numero di coordinazione 6:

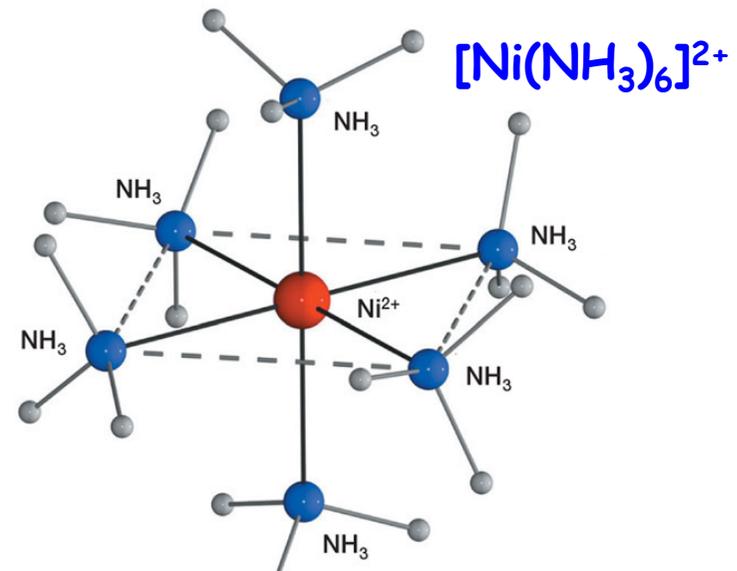
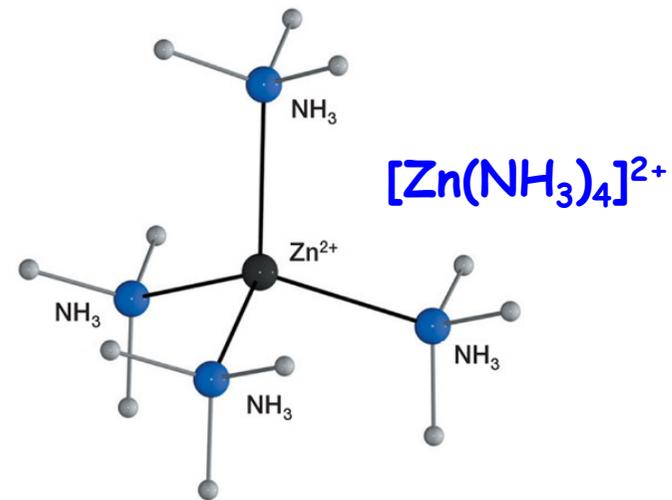
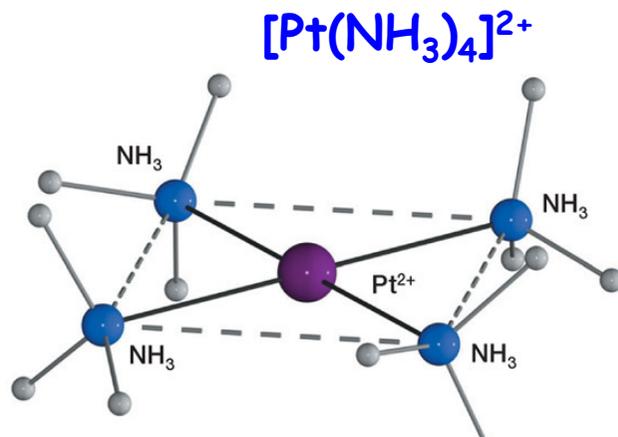
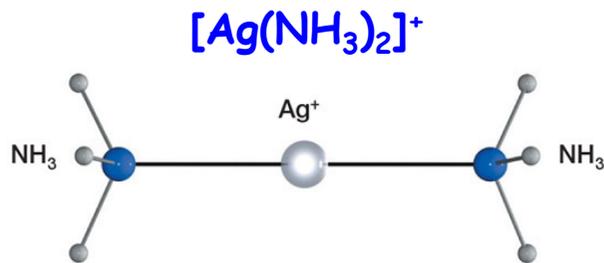
geometria OTTAEDRICA: è molto comune e diffusa.



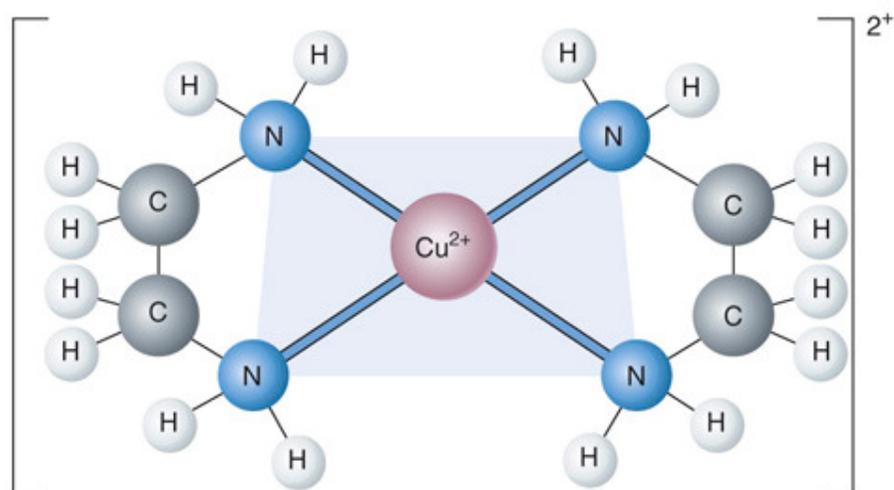
Es. $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

COMPLESSI AMMONIACALI E GEOMETRIA

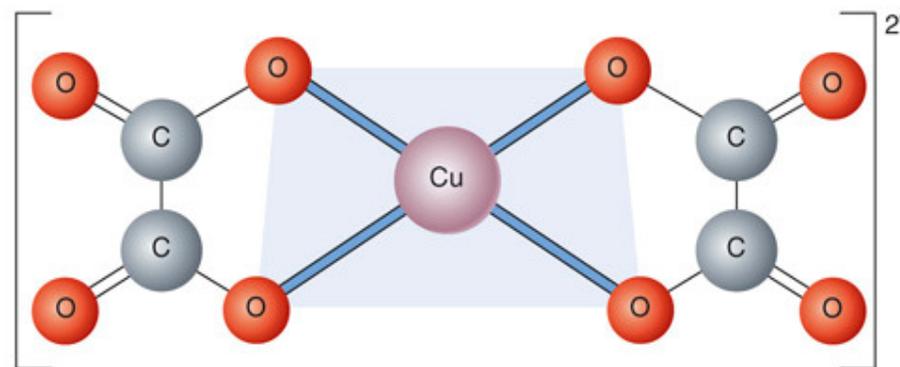
Complessi ammoniacali di vari cationi con diversa geometria



COMPLESSI RAMEICI CON LEGANTI BIDENTATI



Cu(en)_2^{2+}



$\text{Cu(C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$

Legante: etilendiammina

Legante: ione ossalato

LEGANTI MONODENTATI

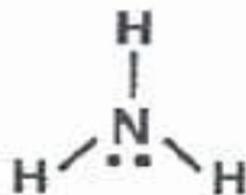
Leganti monodentati: esempi.

Formula	Nome come legante	Formula	Nome come legante
Molecole neutre		Anioni	
H_2O	aquo	F^-	fluoro
NH_3	ammino	Cl^-	cloro
CO	carbonile	Br^-	bromo
NO	nitrosile	I^-	iodo
C_5H_5N	piridina	O^{2-}	osso
		OH^-	idrossi
		CN^-	ciano

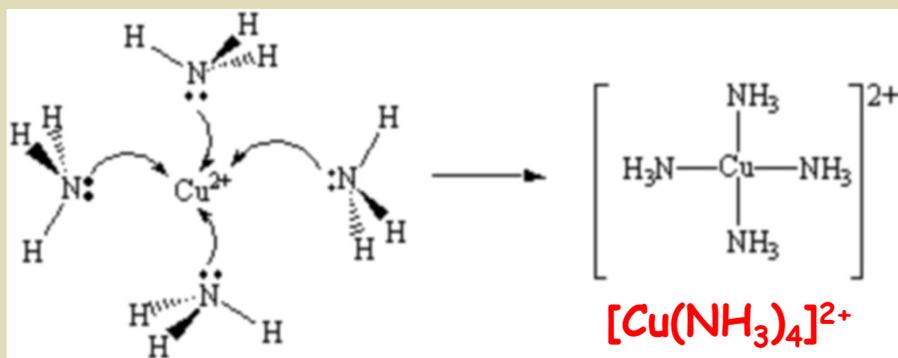
CHELANTI

Sono sostanze **MULTIDENTATE** dotate di elettroni disponibili o di cariche negative. Possono legare con legami di coordinazione (o dativi) ioni metallici di preferenza bi- o trivalenti (detti ione centrale o ione coordinante). Sequestrano cationi metallici modificandone le proprietà chimico-fisiche (es. carica, solubilità).

ammoniaca

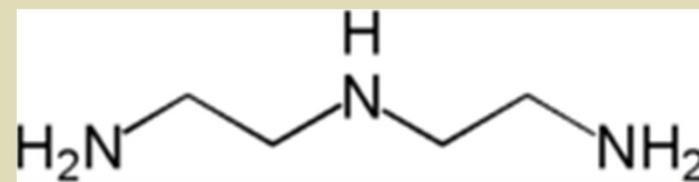


complessante



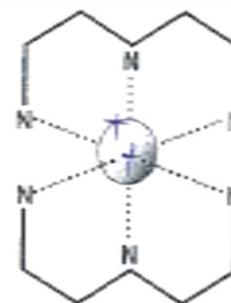
ione tetraamminorame(II)

dietilentriammina



chelante (multidentato)

ione bis dietilentriamminarame(II)

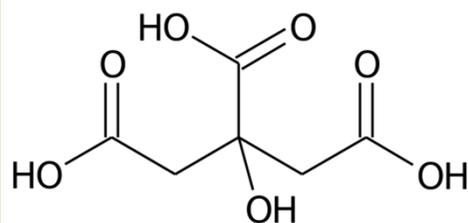


IONE METALLICO BIVALENTE
o TRIVALENTE

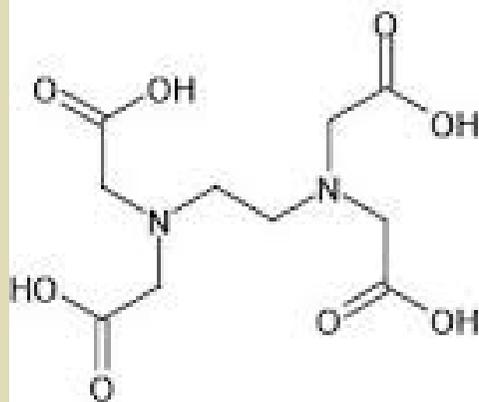
complesso chelato

CHELANTI

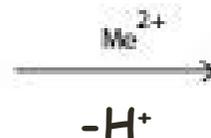
Le due sostanze chelanti più comuni e usate sono l'ACIDO CITRICO e l'ACIDO ETILENDIAMMINOTETRACETICO (EDTA). I sali di queste sostanze (ad esempio: EDTA monosodico, bisodico, trisodico e tetrasodico; sodio citrato e ammonio citrato) hanno una migliore solubilità e attività chelante e sono, di fatto, le forme chimiche di queste sostanze utilizzate nella pratica di restauro. Comunemente, i chelanti sono stati impiegati nel restauro di materiale lapideo, per la loro azione disincrostante.



acido citrico



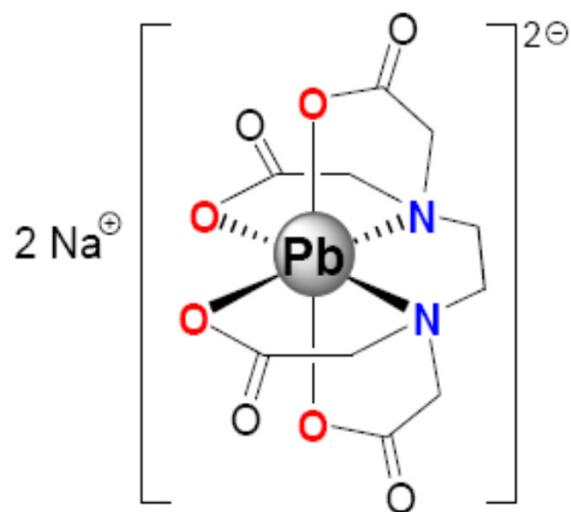
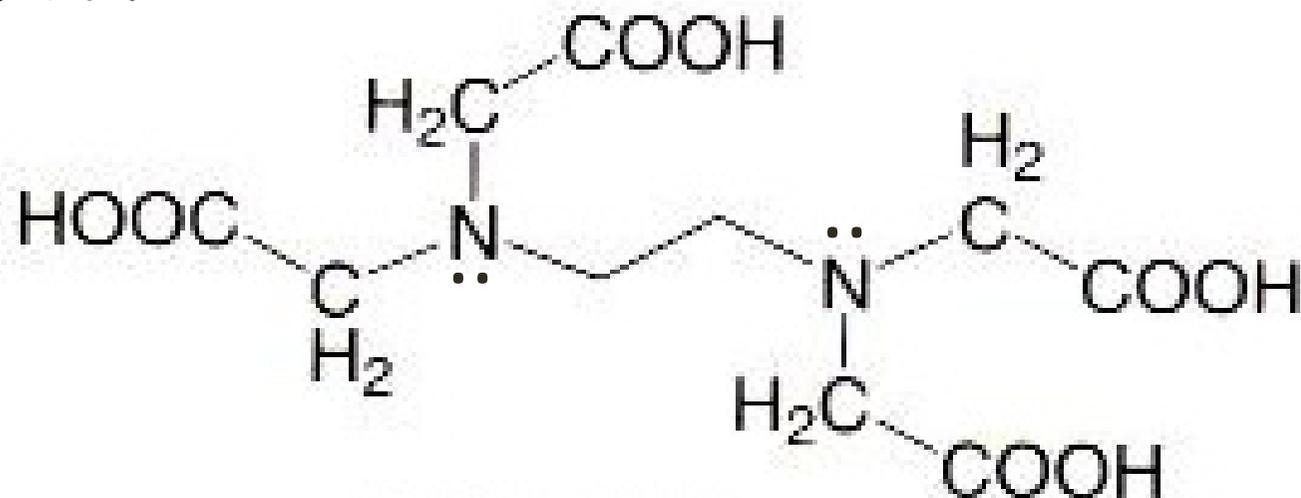
EDTA



complesso Me-EDTA

EDTA E SUOI COMPLESSI

EDTA



compleso ottaedrico $[\text{Pb}(\text{EDTA})]^{2-}$
sale sodico