I COMPOSTI di COORDINAZIONE sono composti molto importanti per la costituzione delle biosfere e di complessi cataletici; in particolare essi sono:

- composti che offrono una vasta **GAMMA CROMATICA**: generalmente il colore di un composto di coordinazione dipende da: • ione centrale
  • natura del legante, specie sali tamente incolore

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

- sono studiati dalla **CHIMICA di COORDINAZIONE**, detta anche "chimica dei composti complessi" a causa delle problematiche che furono riscontrate ai primordi di questa branca della chimica: infatti in un primo momento più scienziati ebbero serie difficoltà a comprendere quale fosse la **STRUTTURA** di questi composti, che sembravano sfidare le usuali **REGOLE** della **VALENZA**

- Il primo composto di coordinazione che fu individuato nella storia della chimica è il **SALE di ZEISE**, sale che prende il nome del farmacista che lo sintetizzò. In particolare esso fu ottenuto trattando, in acqua, sale di platino con ALCOL ETILICO; così facendo il prodotto di reazione formatosi possedeva una formula bruta corrispondente a: $KPt(C_2H_4)Cl_3 \cdot H_2O$, e dunque possiamo affermare che il sale di zeise è costituito da
  - K
  - Pt
  - Cl
  - ACETILENE

  → sarebbe

Tipico esempio di composto di coordinazione e della sua complessità è dato dal prodotto ottenuto trattando $CoCl_3$ con NH_3: infatti procedendo sperimentalmente in questo modo si possono ottenere **4 COMPLESSI AMMONIACALI**, che differiscono dal reagente sia per il colore che per il comportamento chimico

- $CoCl_3(NH_3)_6$ → GIALLO
- $CoCl_3(NH_3)_5$ → PORPORA
- $CoCl_3(NH_3)_4$ → VERDE
- $CoCl_3(NH_3)_4$ → VIOLETTO

} : come vedremo in seguito queste due differenze cromatiche sono dovute all'isomeria CIS/TRANS

In particolare, per giustificare la tendenza del cloruro di cobalto a formare vari composti, **WERNER**, scienziato a cui sono attribuite molte scoperte nell'ambito della coordinazione, affermò che un **METALLO** fosse contemporaneamente caratterizzato da 2 **NUMERI** caratteristici:

- Il numero di VALENZA PRIMARIA, ovvero l'odierno **NUMERO di OSSIDAZIONE**
- Il numero di VALENZA SECONDARIA, ovvero l'odierno **NUMERO di COORDINAZIONE**: In particolare viene così definito il numero di molecole, dette leganti, che possono legarsi al metallo, detto ione centrale

Dunque in questa serie di composti del COBALTO possiamo affermare che esso possiede:

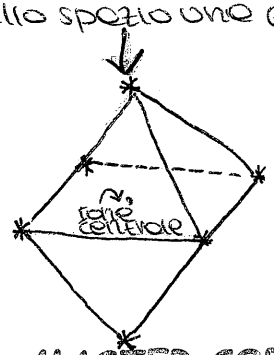
- n° di ossidazione: +3
- n° di coordinazione: 6 → In particolare siamo a conoscenza che le molecole di ammoniaca vengono eliminate, il loro ruolo di legante è rimpiazzato dagli **IONI CLORO**, che vanno a comportarsi come se essi fossero legati covalentemente allo ione centrale e non come ioni liberi come nel caso del complesso esaamminato.

Questo tentativo fu notato sperimentalmente da Werner facendo reagire i diversi complessi ammoniacali con nitrato d'argento: per ogni complesso precipitavano quantità stechiometriche differenti di $AgCl$. Dunque i leganti nei complessi ammoniacali del cobalto sono:

- ESA AMMONIACATO → $6\ NH_3$
- PENTA AMMONIACATO → $5\ NH_3$, $1\ Cl^-$
- TETRA AMMONIACATO → $4\ NH_3$, $2\ Cl^-$

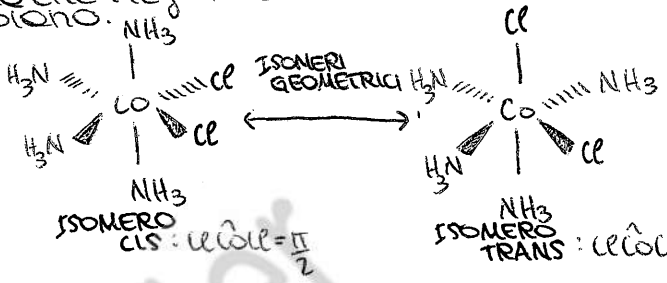
Altro contributo estremamente importante che Werner delle alla chimica di coordinazione fu l'ipotesi secondo cui all'interno di un COMPLESSO METALLICO i LEGANTI si disponessero secondo la GEOMETRIA MOLECOLARE dello ione centrale.

↳ seguendo questo ragionamento i complessi ammoniacali del cobalto, che abbiamo visto possedere numero di coordinazione 6, assumono nello spazio una GEOMETRIA OTTAEDRICA.



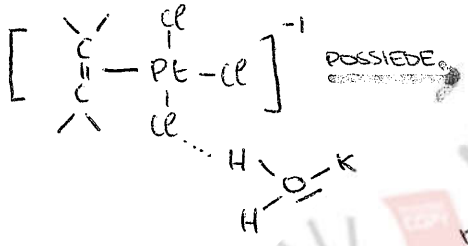
* = siti di attacco per i leganti

Inoltre, come abbiamo visto, il complesso tetrammoniacato del cobalto si presenta in due forme differenti: infatti in questo complesso si verifica l'ISOMERIA CIS/TRANS, a seconda che i leganti cloruro siano o meno sullo stesso piano. Infatti:



MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

Applichiamo adesso il modello di Werner al SALE di ZEISE:



POSSIEDE

- LEGANTI: 3 cloruri e acetilene
- IONE CENTRALE → Pt → valenza primaria: +2; valenza secondaria: (4)

per il modello VSEPR il sale di Zeise può assumere nello spazio o geometria tetraedrica o quadrato planare: sperimentalmente si determina che esso assume geometria quadrata.

TH. del LEGAME di VALENZA

Secondo il modello del legame di valenza il *legame* tra ione centrale e legante non è altro se non un LEGAME INTERAMICO tra un catione, ovvero lo ione centrale, e anioni o molecole neutre, ovvero i leganti; dunque possiamo affermare che dal punto di vista della VALENCE BOND la formazione di un COMPLESSO METALLICO necessita dell'interazione tra:

- ACIDO di LEWIS → ovvero il metallo o lo ione metallico → deve possedere gli orbitali di valenza vuoti → con conseguente formazione di LEGAMI COVALENTI COORDINATIVI tra di loro.
- BASE di LEWIS → ovvero i leganti → devono essere disponibile una donazione elettronica

Poiché in un composto di coordinazione lo ione centrale è sempre un METALLO di TRANSIZIONE, gli orbitali di valenza chiamati in causa dalla VB saranno i seguenti: **(n+1)s (n+1)p nd**, con n=3,4,5, e dunque per spiegare la formazione del legame nei complessi metallici dobbiamo adoperare uno SCHEMA ORBITALISTICO del tipo:

nd	(n+1)s	(n+1)p
↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑	↑↓	↑ ↑ ↑

((n+1)d: ↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑) → eventualmente adoperati per far combaciare i dati sperimentali con il modello teorico

Consideriamo come esempio il **CROMO**: allo stato fondamentale esso possiede una configurazione elettronica pari a $4s^1 3d^5$, motivo per cui considerando il suo bicatione otteremo che Cr^{2+} è un d^4, per cui è prevedibile uno **SCHEMA ORBITALISTICO** del tipo:

A) nd (n+1)S (n+1)P

↑ ↑ ↑ ↑ (O | O | O O O)

5 ORBITALI VUOTI ⇒ 5 orbitali disponibili alla formazione di legami

→ Dunque per il Cr^{2+} è prevedibile un numero di coordinazione 5; tuttavia sperimentalmente si dimostra che esso possiede **NC = 6**. Possiamo pertanto appaiare 2 elettroni in modo tale da liberare un orbitale d.

B) nd (n+1)S (n+1)P

↑↓ ↑ ↑ (O O | O | O O O)

6 ORBITALI VUOTI ⇒ N.C = 6

→ Secondo questo schema il Cr^{2+} esacoordinato possiede **2 e^- SPAIATI**; tuttavia sperimentalmente si dimostra che esso ne possiede 4, motivo per cui bisogna adoperare gli orbitali (n+1)d.

C) nd (n+1)S (n+1)P (n+1)d

↑ ↑ ↑ ↑ (O | O | O O O | O O O O O)

6 ORBITALI VUOTI, 4 e^- spaiati ⇒ N.C = 6 → schema orbitalistico della VB che si accorda perfettamente ai dati sperimentali

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

Inoltre, noti
- **NUMERO di COORDINAZIONE**
- **PROPRIETÀ MAGNETICHE**

→ dello ione centrale, con lo schema orbitalistico della VB possiamo prevedere anche la **GEOMETRIA MOLECOLARE** del complesso metallico.

Infatti stabilendo quali sono gli orbitali di valenza del metallo impegnati nella coordinazione dei leganti ne deriva l'**IBRIDAZIONE**, da cui è deducibile la geometria molecolare.

ESEMPI:

nd (n+1)S (n+1)P

1) $FeCl_4^-$: NC = 4, $Fe(III) \Rightarrow d^5$ → ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ | ⊗ | ⊗ ⊗ ⊗ → Ibridazione SP^3: **TETRAEDRICA**

2) $CrCl_3I_3$: NC = 6, $Cr(III) \Rightarrow d^3$ → ↑ ↑ ↑ ⊗ ⊗ | ⊗ | ⊗ ⊗ ⊗ → SP^3d^2: **OTTAEDRICA**

3) $AuCl_2^-$: NC = 2, $Au(I) \Rightarrow d^{10}$ → ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ | ⊗ | ⊗ ○ ○ → SP: **LINEARE**

4) $Fe(CN)_6^{4-}$: NC = 6, $Fe(II) \Rightarrow d^6$ sperimentalmente lo ione non mostra comportamento paramagnetico → ↑↓ ↑↓ ↑↓ ⊗ ⊗ | ⊗ | ⊗ ⊗ ⊗ → SP^3d^2: **OTTAEDRICA**

5) $NiCl_2I_2$: NC = 4, $Ni(II) \Rightarrow d^8$ otteniamo due differenti casi a seconda della **NATURA del LEGANTE**

A) LEGANTE PARAMAGNETICO ⇒ sono presenti elettroni spaiati

↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑ | ⊗ | ⊗ ⊗ ⊗ → SP^3: **TETRAEDRICA**

B) LEGANTE DIAMAGNETICO ⇒ non sono presenti elettroni spaiati

↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ⊗ | ⊗ | ⊗ ⊗ ○ → SP^2d: **QUADRATA PLANARE**

NUMERI di COORDINAZIONE

Abbiamo già definito come numero di coordinazione di un metallo il numero di molecole leganti che possono legarsi al centro metallico.
In particolare il numero di coordinazione può essere **previsto TEORICAMENTE** adoperando la **TEORIA VSEPR**: infatti andando a stabilire per lo

IONE CENTRALE

1) il numero degli **ELETTRONI di VALENZA**, ovvero degli elettroni ESTERNI dell'atomo centrale → si stabilisce così...
2) il numero degli **ORBITALI VUOTI**, ovvero degli orbitali adoperati dallo ione centrale per coordinare a sé i leganti

↓

Dunque così facendo si stabilisce il RANGE di variazione del NUMERO di COORDINAZIONE per qualsiasi centro metallico, mentre per determinare quello più stabile è necessario avvalersi di dati sperimentali o di altri modelli teorici che analizzeremo in seguito.

→ESEMPIO

1) d^0 → 9 orbitali disponibili → NC max = 9

2) d^{10} → 4 orbitali disponibili → NC max = 4

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

In particolare i numeri di coordinazione degli ioni metallici possono variare da **1** a **12**, benché entrambi questi numeri, seppur teoricamente possibili, siano **rarissimi** nello stereo coordinativo della maggior parte dei metalli; pertanto siamo soliti affermare che i **NUMERI di COORDINAZIONE TIPICI** variano tra **2** e **9**, e i più comuni sono il **4** e il **6**.

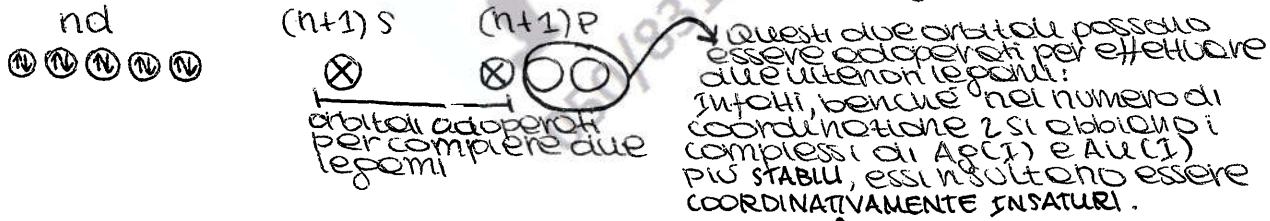
→ **(2)** → Numero di coordinazione a cui è associata una **GEOMETRIA LINEARE**

Sono conosciuti pochi complessi che possiedono numero di coordinazione pari a 2, ed in particolare esso è prediletto dagli **ELEMENTI PESANTI** dell'**11° GRUPPO** (ovvero **Au** e **Ag**) in STATO d'OSSIDAZIONE **+1**.
Ad esempio troviamo:

$$[[Ag(NH_3)_2]^+ \; , \; AuCl_2^- \; , \; AuCl(CO)]$$

NB → Il monossido di carbonio è un legante che si coordina al centro metallico grazie ai suoi doppietti liberi → $|C\equiv O|$

Au(I) e Ag(I) possiedono configurazione elettronica pari a d^{10} → Il loro **SCHEMA ORBITALISTICO** sarà il seguente:



Infatti, benché nel numero di coordinazione 2 si abbiano i complessi di Ag(I) e Au(I) più **STABILI**, essi risultano essere **COORDINATIVAMENTE INSATURI**.

↓

Prendiamo ad esempio il complesso bisammoniacale dell'argento:

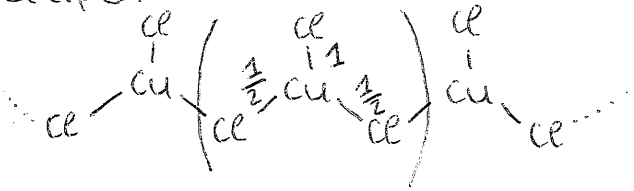
$$[Ag(NH_3)_2]^+ + NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_3]^+$$

$$[Ag(NH_3)_3]^+ + NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_4]^+$$

$[Ag(NH_3)_3]^+$: SPECIE COORDINATIVAMENTE INSATURA

$[Ag(NH_3)_4]^+$: SPECIE COORDINATIVAMENTE SATURA

Il RAME, benché appartenga all'undicesimo gruppo, predilige come numero di coordinazione il 3 e il 4; tuttavia, seppur rari, sono noti anche per questo elemento complessi con NC = 2, come $CuCl_2^-$, unità base di alcuni polinucleari del tipo:



- Gli atomi di cloro NON CONDIVISI contribuiscono al numero di coordinazione con 1
- Gli atomi di cloro CONDIVISI, invece, vi partecipano con un contributo pari a: $\frac{1}{2}$

Dunque considerando un'unica unità ramelce otteremo che: $NC = 1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 2$ ✓

→ **3** → Numero di coordinazione a cui viene associata una **GEOMETRIA TRIGONALE PLANARE**

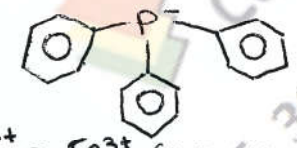
Il numero di coordinazione 3 è un numero di coordinazione raro, tipico degli elementi di fine transizione con configurazione elettronica d^{10}; in particolare presentano questo numero di coordinazione gli elementi appartenenti a:

- **GRUPPO 11** (in stato d'ossidazione 1) → Cu^I, Ag^I, Au^I
- **GRUPPO 10** (in stato d'ossidazione 0) → Pd^0, Pt^0, Ni^0 → lo 0 non è un numero d'ossidazione frequente per il NICHEL

Dunque con NC = 3 troviamo complessi metallici del tipo:

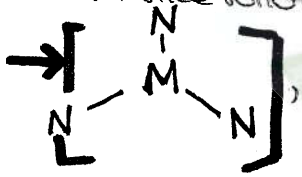
→ $[M(PPh_3)_3]$, in cui:

- $M = Pd^0$ o Pt^0 → in particolare lo stato d'ossidazione 0 si trova generalmente nelle chimiche di combinazione tra metallo nobile e legante che ne sito carattere acido cui basico secondo Lewis.
- PPh_3 è un legante che possiede un forte ingombro sterico, dal nome TRIFENILFOSFINA e che possiede formula molecolare pari a:



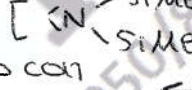
Infatti il comportamento anfotero del legante favorisce la STABILITÀ dello stato d'ossidazione 0.

Leganti che possiedono questa caratteristica sono: PPh_3, PH_3, CO



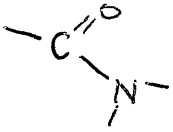
, in cui:

- $M = Cr^{3+}$ o Fe^{3+} (rispettivamente un d^3 ed un d^5), ovvero ioni metallici che veramente presentano un numero di coordinazione basso.
- N simboleggia il legante monoanionico:



, legante che possiede un elevato ingombro sterico, elemento che giustifica l'assunzione di un numero di coordinazione molto inferiore rispetto ai tradizionali da parte del cromo e del ferro.

Otteniamo lo stesso effetto con il legante aminidico:



MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745