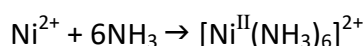


I composti di coordinazione

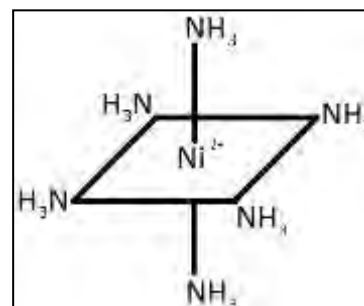
Composti di coordinazione e complessi metallici

Secondo la teoria acido-base di Lewis: $A + \text{:}B \rightarrow A^- + B^+$

A corrisponde all'acido che mette a disposizione un suo orbitale (vuoto o distorto dal legame π) per la creazione di un legame covalente. Tale acido potrebbe anche essere un metallo, in particolare un metallo di transizione (Fe^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} ...), che reagisce con una base che prende il nome di **legante (L)**. Il legante per eccellenza è l'ammoniaca (NH_3). Tali reazioni non solo come le acido-base in cui la stechiometria era 1:1 ma attorno all'atomo A possono posizionarsi un numero diverso di leganti in base all'atomo che viene considerato. Nel caso del nichel avremo:



Attorno all'atomo di nichel si posizionano 6 molecole di ammoniaca e in particolare si dispongono ai vertici di un ottaedro. Si dice che il nichel ha un **numero di coordinazione pari a 6**. Ciò che si ottiene viene chiamato **complesso metallici** e viene indicato tra parentesi quadre, nel caso in questione, si avrà: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Dalla formula del complesso viene individuato immediatamente: il metallo ($[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$), il legante o atomo donatore ($[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$), numero di coordinazione ($[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$) e in base a quest'ultimo anche la geometria del complesso.

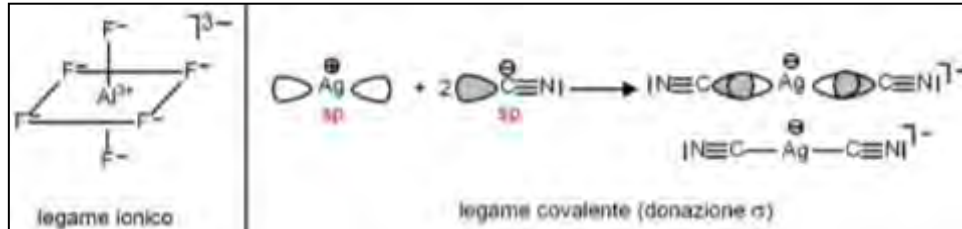


Atomo donatore	Legante (L)
N	NH_3 , piridina ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, py), enammina
O	H_2O , OH^-
C	CN^- , CO
Alogeni	F^- , Cl^- , Br^- , I^-

In base al numero di coordinazione si possono distinguere diverse geometrie. Il nome dei complessi viene dato mettendo in evidenza il numero e il tipo di legante, il metallo donatore e la sua carica formale. Se il complesso ha carica negativa il nome del metallo deve finire con *-ato*, in alternativa viene indicato semplicemente il nome; in ogni caso deve seguire, tra parentesi, il numero di carica del metallo.

N° di coordinazione	Geometria	Esempio	Nomenclatura
2	Lineare	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	Di-ammonio-argento(I)
		$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$	Di-ciano-cuprato(I)
4	Quadrata	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	Tetra-aquo-rame(II)
		$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	Tetra-ammino-rame(II)
		$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	Tetra-ciano-nichelato(II)
	Tetraedrica	$[\text{FeCl}_4]^-$	Tetra-cloro-ferrato(I)
$[\text{ZnBr}_4]^{2-}$		Tetra-cloro-zincato(II)	
6	Ottaedrica	$[\text{Ni}(\text{py})_6]^{2+}$	Esa-piridino-nichel(II)
		$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	Esa-ciano-ferrato(II)
		$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	Esa-ciano-ferrato(III)

Il legame coordinativo può assumere qualsiasi forma tra le due situazioni limiti di *interazione elettrostatica* (per esempio $[AlF_6]^{3+}$) e di *interazione covalente* (per esempio $[Ag(CN)_2]^-$). Nell'ultimo caso, Ag, che ha configurazione elettronica d^{10} , mette a disposizione due orbitali σ (vuoti) ibridati sp per accettare il doppietto pieno del carbonio (di CN^-).

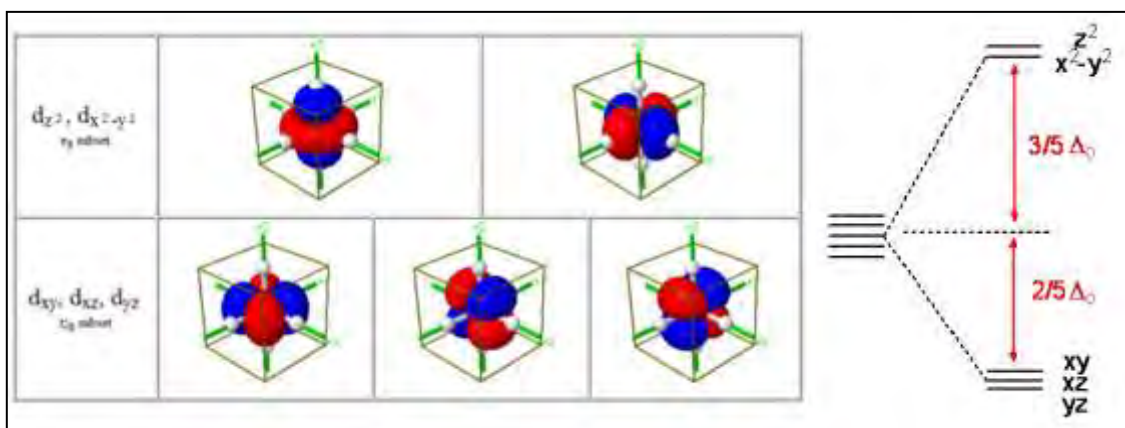


Potremmo dare una definizione più generale di complesso, cioè come composto ottenuto dall'associazione di due o più specie chimiche per mezzo di interazioni non-covalenti come interazioni coordinative (metallo-legante, complessi metallici), ma anche legami a ponte di idrogeno, interazioni donor-acceptor (sia σ sia π). Le proprietà basi del complesso sono stechiometria ben definita e geometria rigida.

La teoria del campo cristallino

Tale teoria è nata per spiegare lo stato dei cristalli e l'interazione metallo-legante puramente elettrostatica. Il legante viene visto come una carica negativa puntiforme che si avvicina all'atomo centrale dai vertici di un ottaedro. Così facendo gli orbitali dell'atomo centrale risentono della vicinanza delle cariche negative e la loro stabilità cambia. In particolare la stabilità degli orbitali s e p diminuisce (in quanto aumenta la loro energia), mentre gli orbitali d hanno due diversi comportamenti, in particolare, dopo che si destabilizzano vi sono alcuni che trovano stabilità mentre altri no.

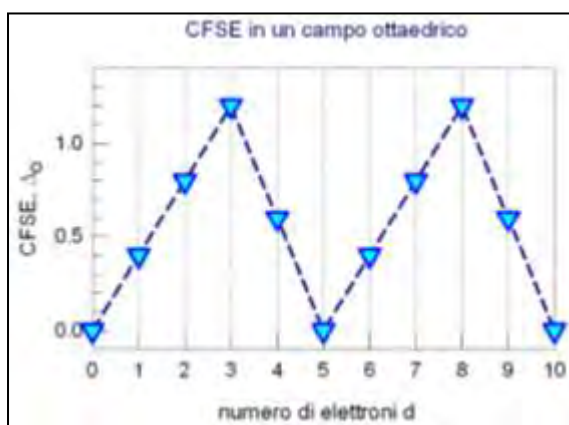
Nel caso di complessi ottaedrici: la stabilità degli orbitali d_{z^2} **diminuisce**, perché sono disposti sull'asse z (dz^2) e sugli assi x e y (dx^2-y^2), mentre la stabilità degli orbitali d_{xy} **aumenta**, perché non sono disposti ai vertici dell'ottaedro.



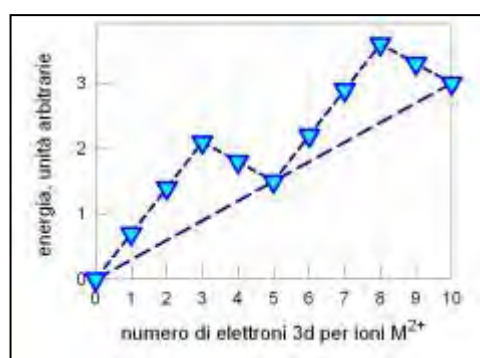
Gli atomi del blocco d hanno un **guadagno energetico** in base alla loro configurazione e viene indicato con **CFSE** che dall'inglese *Crystal Field Stabilization Energy*. Posizionando gli elettroni sui diversi orbitali, occupando prima quelli con energia più bassa, viene guadagnato $2/5\Delta_0$ per ogni

orbitale π occupato e viene perso $3/5 \Delta_0$ per ogni orbitale σ occupato. Per cui composti con una configurazione elettronica d^3 e d^8 avranno il massimo della stabilità.

Conf. Elettr.	CFSE (Δ_0)
d^1, d^6	$2/5$
d^2, d^7	$4/5$
d^3, d^8	$6/5$
d^4, d^9	$4/5$
d^5, d^{10}	0

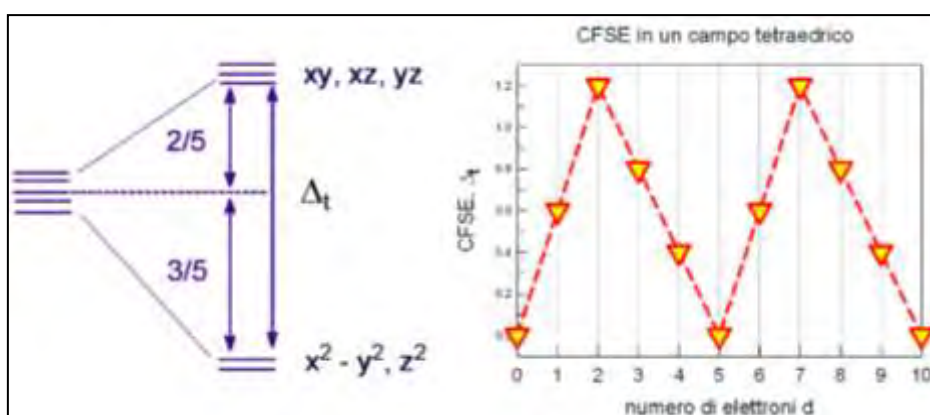


La formazione del complesso risente di due energie diverse; una data dall'aumento lineare dell'energia che riflette l'aumento della carica effettiva dello ione (gli elettroni non schermano completamente la carica dei protoni) e l'altra data dal contributo CFSE. Considerando ioni metalli con carica 2+ del quarto periodo (3d) avremo un grafico energetico del tipo riportato affianco:



Le cose vengono invertite nel caso di complessi tetraedrici: la stabilità degli orbitali **do aumenta** mentre la stabilità degli orbitali **dx diminuisce**. Si ha ciò perché nei complessi tetraedrici i leganti non puntano più verso i vertici di un ottaedro ma di tetraedro e quindi saranno destabilizzati gli orbitali che non sono posizionati sugli assi x, y e z ($d\pi$). Posizionando gli elettroni sui diversi orbitali, occupando prima quelli con energia più bassa, viene guadagnato $3/5\Delta_t$ per ogni orbitale σ occupato e viene perso $2/5 \Delta_t$ per ogni orbitale π occupato. Per cui composti con una configurazione elettronica d^2 e d^7 avranno il massimo della stabilità.

Conf. Elettr.	CFSE (Δ_t)
d^1, d^6	$3/5$
d^2, d^7	$6/5$
d^3, d^8	$4/5$
d^4, d^9	$2/5$
d^5, d^{10}	0

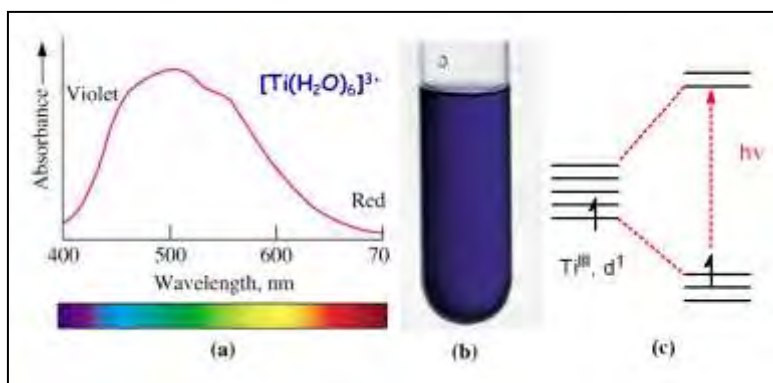


Per i complessi ottaedrici e tetraedrici, gli orbitali che vengono stabilizzati sono inversi e in particolare il $\Delta_0 > \Delta_t$ ($\Delta_t \approx 4/9 \Delta_0$). I composti ottaedrici risultano quindi più stabili di quelli tetraedrici. A parità di atomo centrale **i leganti** hanno capacità differenti di separare gli orbitali d a seconda della loro natura; il Δ_0 che viene generato è quindi diverso da legante a legante, in ordine

crescente avremo la seguente **serie spettrochimica**: Γ^- , Br^- , NCS^- (tiocianato), Cl^- , F^- , OH^- , H_2O , NCS^- , py , NH_3 , CN^- , CO (in rosso gli atomi donatori). In gruppo CN^- genera un Δ_0 elevato perché il carbonio rilascia spontaneamente la coppia di elettroni in quanto è un atomo poco elettronegativo con una carica formale negativa. Γ^- presenta invece un Δ_0 piccolo effetto perturbante perché la carica elettrica negativa è distribuita su una grande superficie. A parità di leganti, anche **gli atomi centrali** hanno una diversa capacità di separare gli orbitali d; il Δ_0 che viene quindi generato è diverso da atomo ad atomo, in ordine crescente avremo la seguente **serie spettrochimica**: Mn^{II} , Ni^{II} , Co^{II} , Fe^{III} , Cr^{III} , Co^{III} . Gli atomi con carica più elevata generano una separazione maggiore.

Il colore dei complessi metallici

Dalla teoria del campo cristallino è possibile spiegare le caratteristiche dei metalli di transizione che sono presenti nei diversi composti. Mentre i sali alcalini sono bianchi e le loro soluzioni sono incolori i sali e i metalli di transizione sono colorati così come le loro soluzioni. Consideriamo per esempio $[\text{Ti}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, Ti è un d^1 perché ha una configurazione elettronica esterna $3d^24s^2$, togliendo 3 elettroni (perché $3+$), si ottiene la configurazione elettronica d^1 . Quando viene



conferita energia al composto gli elettroni “saltano” da un orbitale d ad un altro avete maggiore energia; la differenza di energia ($\Delta E = h\nu$) corrisponde a valori di frequenza dell’intervallo delle radiazioni visibili. L’elettrone deve però stabilizzarsi, rilascerà quindi energia (fotonica) con meccanismo vibrazionale. Atomi

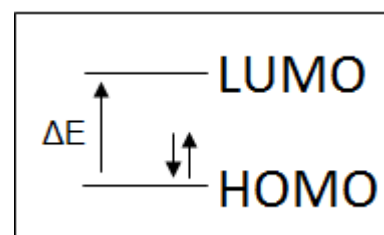
con sottolivelli d vuoti (d^0 : Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+}) o pieni (d^{10} : Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^+ , Ag^+ , Ga^{3+} , Pb^{2+} , Tl^+ , Bi^{3+}) non consentono tale meccanismo e danno luogo a composti bianchi (o soluzioni incolori) a parte l’eventuale contributo dell’anione del sale.

NB: a λ piccole corrispondono E grandi e a λ grandi corrispondono E piccole. Equazione di Planck:

$$E = h\nu \text{ dove } h \text{ è la costante di Planck } (6.627 \cdot 10^{-27} \text{ erg}\cdot\text{s}) \text{ e } \nu \text{ è la frequenza. Siccome } \nu = \frac{c}{\lambda},$$

$$\text{dove } c \text{ è la velocità della luce e } \lambda \text{ è la lunghezza d’onda, } E = \frac{hc}{\lambda}.$$

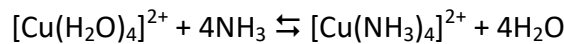
Consideriamo ora il benzene che, come i composti organici, è incolori, il ΔE della transizione corrisponde alla differenza di energia tra HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) e LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) e corrisponde anche all’energia del legame covalente (es: C-C). Per energie elevate anche la frequenza della radiazione (ν) è elevata (E e ν sono direttamente proporzionali) e di conseguenza la lunghezza d’onda (λ) è piccola, l’assorbimento avviene quindi nell’ultravioletto e l’occhio umano non è in grado di percepire tale colorazione.



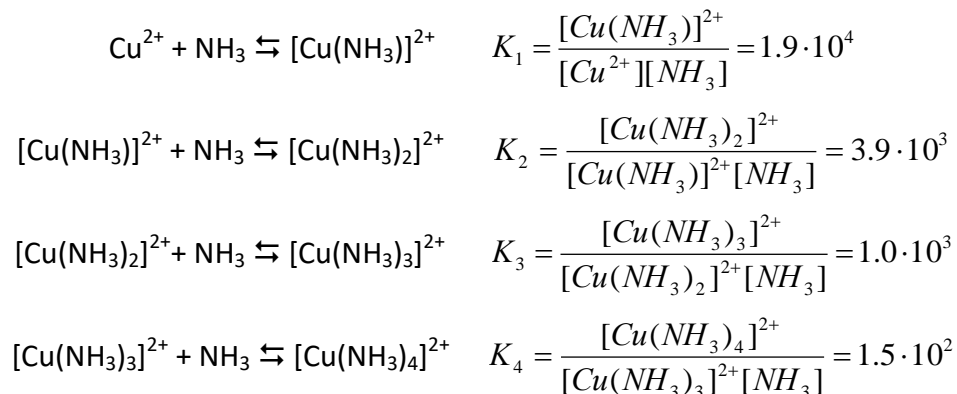
Siccome agli orbitali d sono associati diversi orbitali, quando avviene la disattivazione radioattiva l'elettrone passa per tutti gli orbitali rilasciando energia di tipo termico e non luminoso. Questo non avviene per molecole organiche aventi una struttura rigida (come: naftalene, antracene e pirene) in cui l'elettrone torna subito sull'orbitale HOMO senza passare dai diversi orbitali atomici; questo causa un rilascio di energia di tipo luminoso e si hanno così molecole fluorescenti.

Complessi metallici in soluzione

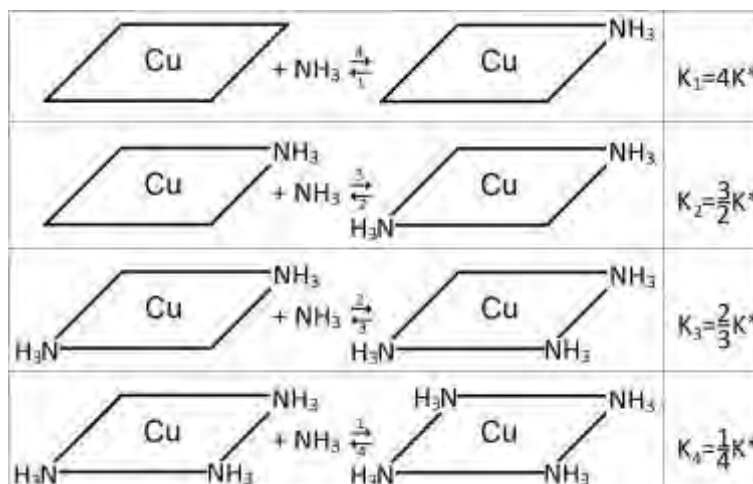
Consideriamo la reazione:



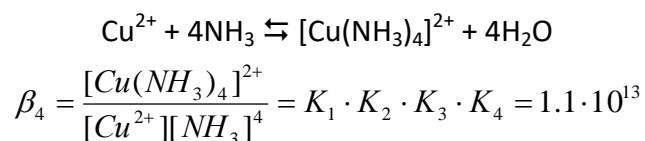
NH_3 rimpiazza H_2O perché da luogo ad un composto il cui Δ_0 è maggiore e di conseguenza è più stabile. Possiamo scrivere i diversi stadi d'equilibrio:



$K_1 > K_2 > \dots > K_n$; ciò accade per un **effetto elettrostatico**, decresce la carica effettiva di Cu^{2+} (smorzata da NH_3), e un **effetto statistico**: il rame coordina attorno a se 4 molecole di acqua; nel primo equilibrio la molecola di NH_3 può legarsi in 4 diversi posti e una volta legata può staccarsi da un solo posto, vi è quindi una probabilità dell'equilibrio pari a 4. Considerando K^* , la costante senza effetto statistico: $K_1 = 4K^*$. Nel secondo equilibrio la molecola di NH_3 può legarsi in 3 posizioni diverse e una volta legata possono staccarsi dal complesso 2 molecole; avremo quindi una probabilità di $3/2$ ($K_2 = 3/2 K^*$). Continuando così avremo che nel terzo equilibrio ci sarà una probabilità di $2/3$ ($K_3 = 2/3 K^*$). Nel quarto equilibrio ci sarà una probabilità di $1/4$ ($K_4 = 1/4 K^*$).

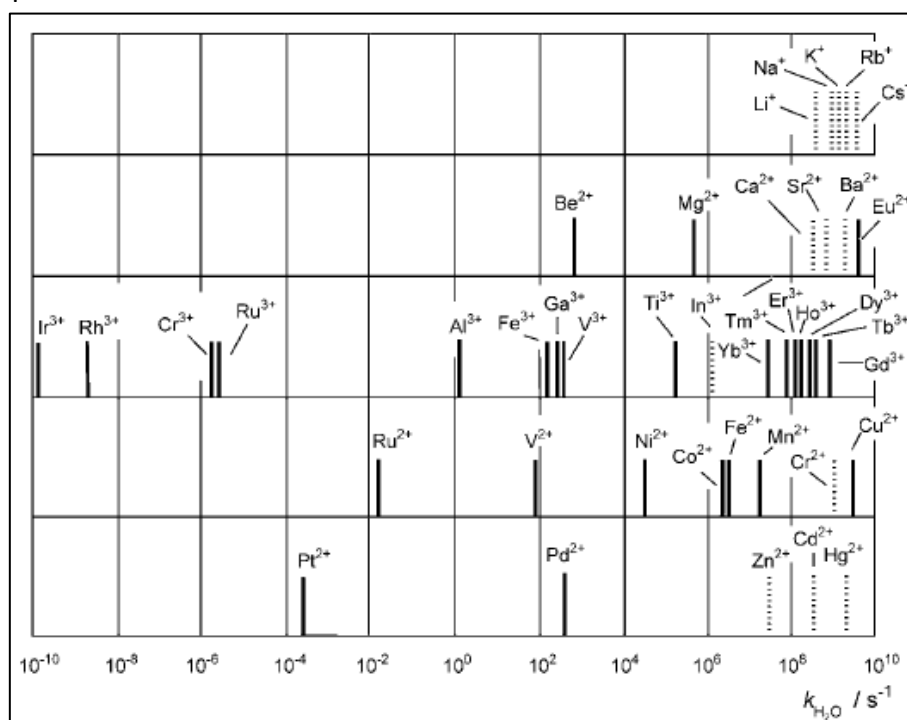


Dall'equilibrio di ogni singola reazione viene determinata la costante globale d'equilibrio (β_n):



Avendo il rame numero di coordinazione pari a 4, la sua costante globale può essere confrontata solo con composti con ugual numero di coordinazione; per esempio lo zinco: $\beta_4 \text{Zn} = 4.1 \cdot 10^8$. Confrontando le due costanti si nota che il complesso $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ è più stabile del complesso ottenuto con lo zinco; ciò può essere più evidente considerando le rispettive configurazioni elettroniche d , Cu^{2+} è un d^9 con CFSE pari a $2/5\Delta_t$, mentre Zn^{2+} è un d^{10} con CFSE pari a $0\Delta_t$.

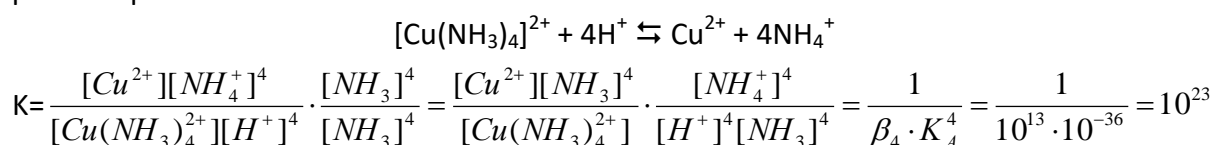
Si definiscono **complessi labili** tutti quei complessi che scambiano velocemente il legante coordinato con un altro presente in soluzione. Si definiscono, invece, **complessi inerti** tutti quei complessi che scambiano lentamente il legante coordinato con un altro presente in soluzione. In tabella sono riportati i vari ioni metallici in ordine di labilità riferiti agli aqua-ioni. Il tempo di resistenza della molecola d'acqua coordinata al metallo è definito da $\tau_{\text{H}_2\text{O}} = 1/k$. Avremo quindi l'equilibrio: $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{H}_2\text{O})]^{n+} + \text{H}_2\text{O}$. La velocità di tale equilibrio è del *primo ordine*: $v = k[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$. Per esempio l'aqua-ione più labile è Cs^{2+} con $\tau_{\text{H}_2\text{O}} = 200\text{ps} = 2 \cdot 10^{-10}\text{s}$, mentre quello più inerte è Ir^{3+} con $\tau_{\text{H}_2\text{O}} = 8.5 \cdot 10^9\text{s} = 270\text{anni}$.





Il complesso $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ è molto labile, quindi le molecole d'acqua coordinate al metallo si scambiano in continuazione con quelle presenti in soluzione. Nel momento in cui viene aggiunta ammoniaca alla soluzione, essa va a sostituire immediatamente le molecole d'acqua coordinate. Tale fenomeno è reso noto dal cambiamento di colore da azzurro a blu intenso. Ciò accade perché il complesso $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ è

più stabile dell'aqua-ione. Anche le molecole d'ammoniaca coordinate al metallo si scambiano in continuazione con quelle presenti in soluzione. Nel momento in cui viene aggiunto un acido, che cede quindi ioni H^+ , le molecole di ammoniaca vengono protonate a ione NH_4^+ che non è più in grado di legarsi allo ione metallo lasciando così il posto all'acqua. Anche l'aggiunta di ammoniaca al complesso $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ porta alla formazione del complesso più stabile $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ma non immediatamente; infatti il tempo di resistenza delle molecole d'acqua nell'aqua-ione di cromo è $\tau_{\text{H}_2\text{O}} = 4.8$ giorni. Anche la decomposizione dell'esaamminocromo(III) è molto lenta pur essendo l'equilibrio spostato verso destra.



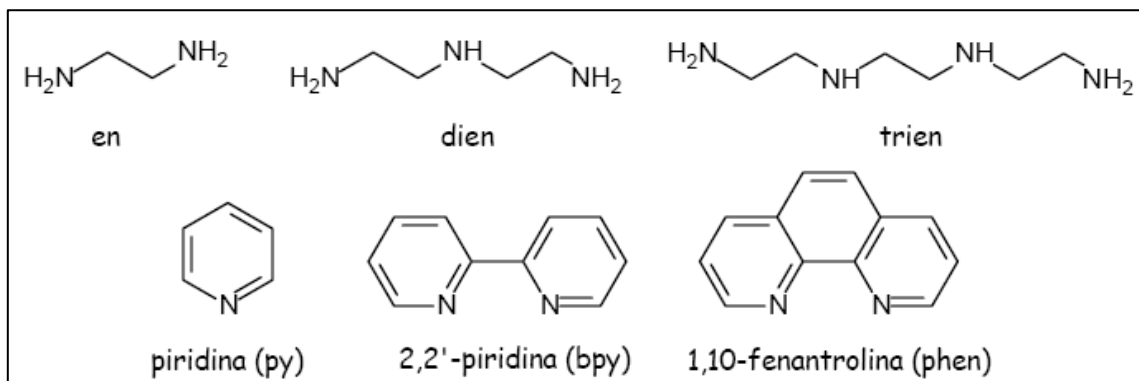
Teoria degli acidi e delle basi duri e soffici (Hard and Soft Acids and Bases): tale teoria classifica gli acidi (ioni metallici) e le basi (leganti) come duri e soffici. Gli **ioni metallici duri** hanno una elevata carica elettrica e/o una configurazione elettronica tipo gas nobile come Al^{3+} e Ga^{3+} (configurazione elettronica d^0 , elementi del blocco s e p). Gli **ioni metallici soffici** hanno una bassa carica elettrica e/o una configurazione elettronica tipo d^{10} come Au^+ , Ag^+ , Hg^{2+} . **Leganti duri** sono atomi donatori molto elettronegativi e poco polarizzabili come H_2O , OH^- , F^- . **Leganti soffici** sono atomi donatori poco elettronegativi e facilmente polarizzabili come CN^- , PR_3 , SR_2 . Esiste anche una classe intermedia (borderline) dove gli **ioni metallici** sono del tipo d^1 - d^9 come Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e i **leganti** sono azotati come ad esempio NH_3 , py .

Regola: complessi costituiti da ioni metallici e leganti duri (duro-duro), così come complessi formati da ioni metalli e leganti soffici (soffice-soffice) o complessi ioni metalli e leganti intermedi, formano complessi molto stabili. Le combinazioni incrociate sono invece sfavorite.

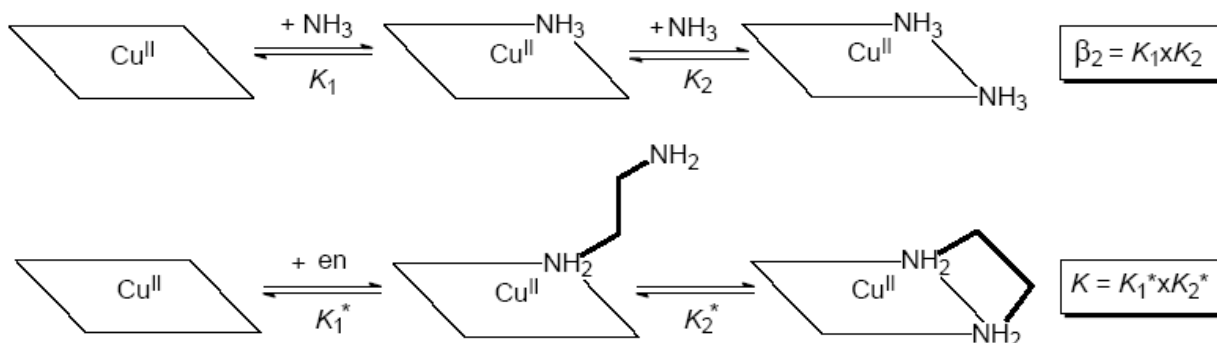
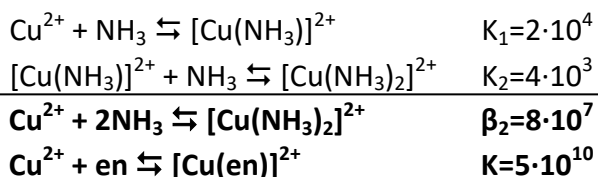
In base a questa teoria può essere spiegata come il complesso $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ è più stabile del complesso $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, Cu^{2+} è uno ione metallico intermedio e NH_3 è un legante intermedio.

Legami multidentati

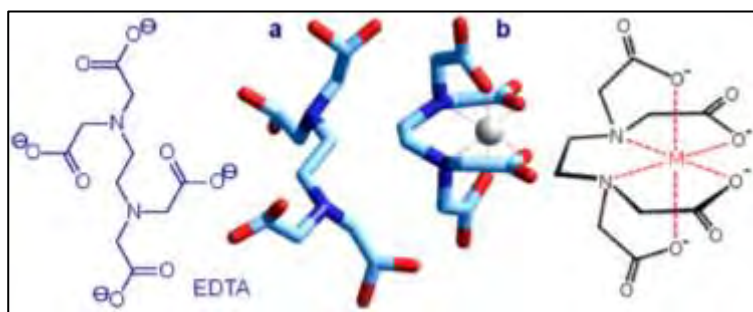
Vengono chiamati *agenti chelanti* quei composti che contengono più di un atomo donatore, per esempio: etilendiammina (en), dietilentriammina (dien), trielentetraammina (trien).



Tali composti danno luogo all'**effetto chelato**; a parità di atomi donatori (numero e tipo) i complessi chelati sono più stabili dei rispettivi complessi non chelati. Per esempio:



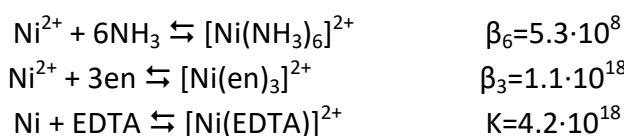
L'attacco del secondo dente di *en* è molto più probabile di un secondo attacco della molecola di ammoniaca proveniente dalla soluzione in quanto si muove in un volume molto più piccolo (il secondo dente si trova più vicino). **L'effetto chelato aumenta con la diluizione e con l'aumento dei denti.**



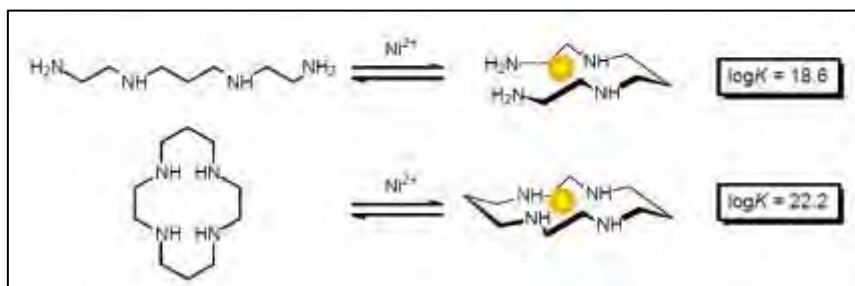
L'etilendiamminotetraacetato è un legante esadentato, due denti dati dall'azoto e quattro dati dall'ossigeno.

Considerando il nichel, avente numero di coordinazione pari a 6, si può notare come varia la costante globale

d'equilibrio in base al legante a cui è legato:



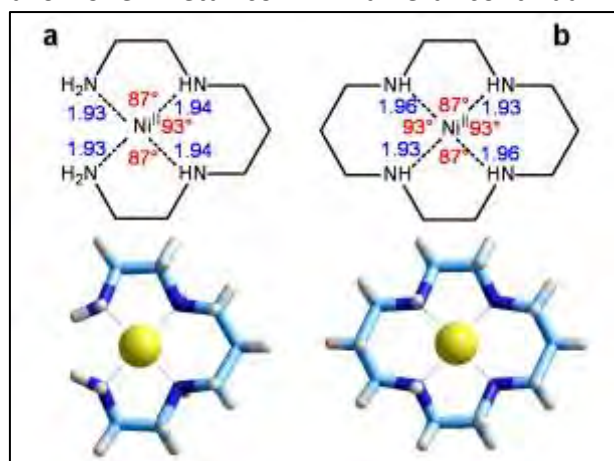
Esistono anche **leganti multidentati ciclici** per esempio la cilammina (cyclam). Consideriamo tale composto e il rispettivo a catena aperta (2·3·2-tet) legati ad un atomo di nichel; si avranno rispettivamente i composti: $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ e $[\text{Ni}(2\cdot3\cdot2\text{-tet})]^{2+}$.



Dall'immagine si nota la maggior stabilità del secondo composto (K maggiore). Infatti il legante aperto per minimizzare le repulsioni steriche può assumere diverse configurazioni; deve però spendere energia per chiudersi e legarsi attorno allo ione metallico (costrizione sterica del legante coordinato, *entropia*); la cyclam è già pronta per legarsi e non deve spendere ulteriore energia.

Entra in gioco un fattore di spesa energetica nel riarrangiamento del legante.

Come i leganti singoli, anche i leganti polidentati (esclusi quelli ciclici) si staccano e si riattaccano allo ione metallico in maniera continua. Quindi in ambiente acido, come succedeva per l'ammoniaca, il legante si protona e non si riattacca più. Ciò accade per $[\text{Ni}(2\cdot3\cdot2\text{-tet})]^{2+}$ che dà luogo all'equilibrio: $[\text{Ni}(\text{L})]^{2+} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + \text{LH}_4^{4+}$. Per il complesso $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ ciò non accade a causa dell'effetto macrociclico cinetico che consiste nella difficoltà meccanica del legante chiuso a staccare gli atomi donatori coordinati.

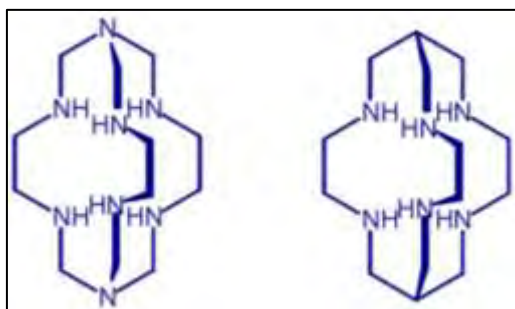
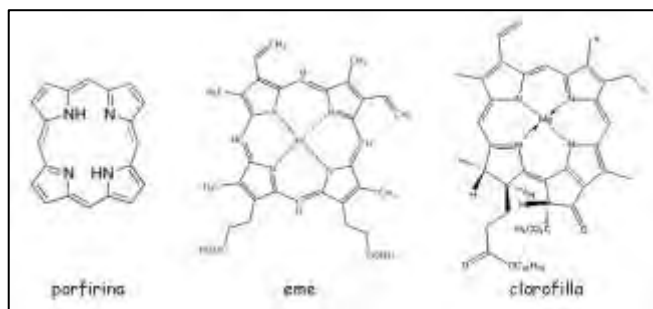


Tuttavia la *demetallazione e protonazione dei gruppi amminici* avviene in tempi lunghissimi (in soluzione 1M di HClO_4 $\tau = 33$ anni). La coordinazione del macrociclo (cyclam) impartisce inerzia al complesso; perché tale composto si

decomponga è necessario che due N opposti tirino verso l'esterno e ciò è un evento molto improbabile.

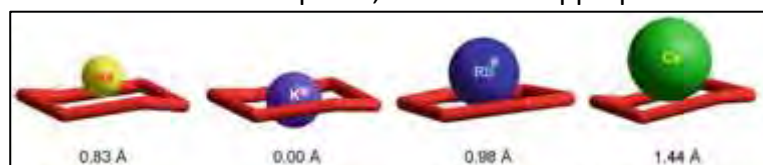
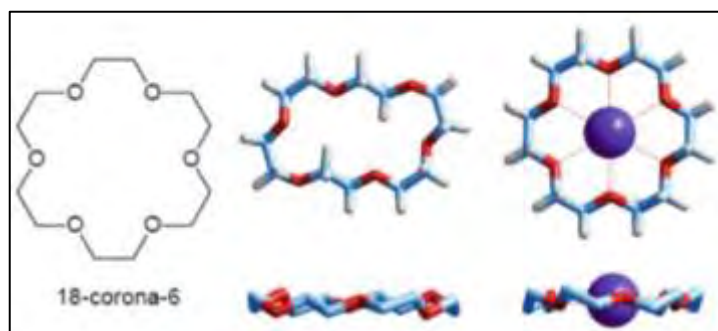
La distanza e l'angolo Ni-N influisce sul ΔH^0 mentre la preorganizzazione del legame ciclico influisce sul ΔS^0 .

Esistono dei **macrocicli** tetra-azotati **naturali** come l'anello della porfirina (H_2L) e i relativi complessi doppiamente deprotonati L^{2-} : $[Fe^{II}(L)]$ chiamato eme, che serve per la respirazione, e $[Mg^{II}(L)]$ chiamata clorofilla. La doppia deprotonazione induce ad una completa delocalizzazione di tutti gli elettroni π nel piano dell'anello.



Vi sono poi macrocicli poli-azotati tridimensionali che possono assomigliare a delle gabbie. Abbiamo la **sarcophagine** della famiglia **sepulchrand** che è un complesso esacoordinante con una geometria compresa tra prisma triangolare e ottaedro. Tale composto è completamente inerte alla demetallazione.

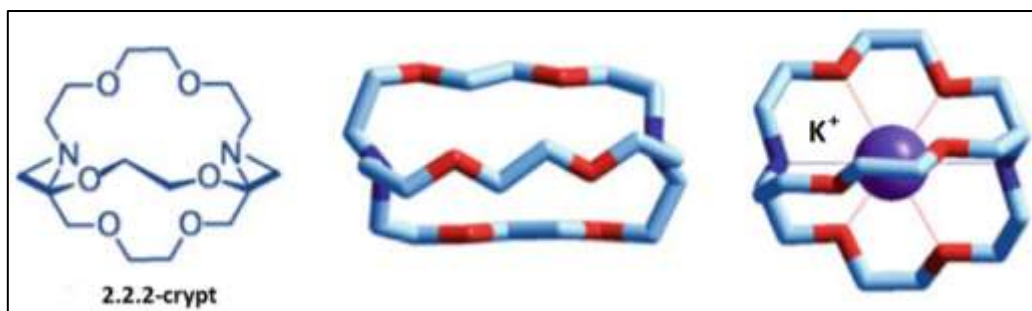
Pedersen sintetizzò dei complessi macrociclici in grado di coordinarsi agli ioni metallici del blocco s (per esempio K^+). Tali composti presero il nome di **eteri corona** (tale nome è dato dalla loro forma, simile ad una corona per via dell'ibridazione sp^3 del carbonio). In figura è riportato il **18-corona-6**, il nome viene assegnato ponendo prima del termine corona il numero di carboni sommato a quello degli ossigeni e dopo il numero di ossigeni. Il potassio ha una giusta dimensione per entrare all'interno di tale composto, il sodio è troppo piccolo mentre rubidio e cesio sono troppo grandi.



Sotto ad ogni complesso è riportata la distanza tra lo ione metallico e il piano dei 6 atomi di ossigeno. Il potassio è l'unico in grado di approfittare delle interazioni coordinative. Per gli altri

ioni sono stati quindi sintetizzati altri macrocicli: per il sodio il 15-corona-5, per il rubidio 21-corona-7 e per il cesio 24-corona-8.

Il chimico Lehn sintetizzò un composto che chiamò **2.2.2-crypt** della famiglia **cryptand** (ora conosciuto come KRYPTOHX®) Anche tale composto ha un'ottima stabilità col potassio ma rispetto 18-corona-6 dà luogo ad un complesso più stabile (diecimila volte maggiore). Il complesso 2.2.1-crypt ha un'ottima affinità con il sodio.



Pederson sintetizzò anche il **DBC**, dibenzo 18-corona-6. Tale composto ha la caratteristica di non sciogliersi in acqua ma in composti apolari proprio grazie alla presenza dei due anelli aromatici. Con questo composto è possibile utilizzare il permanganato di potassio anche in soluzione organica; infatti questo fortissimo ossidante, utilizzato solo in inorganica, in presenza di DBC passa in soluzione organica perché il potassio viene catturato dal legante col quale forma un complesso carico positivamente, per neutralizzare tale carica MnO_4^- si lega al complesso formando quindi: $[\text{K}(\text{DBC})]^+\text{MnO}_4^-$.

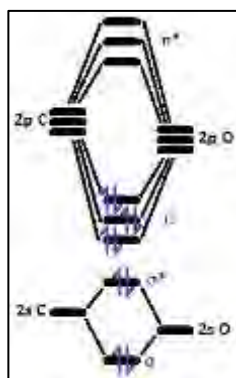
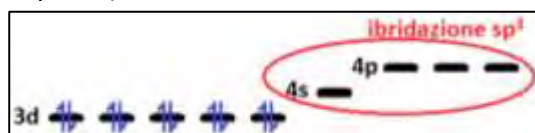
Il legame π nei composti di coordinazione

Il legame tra ioni metalli e leganti di tipo duro-duro può essere considerato come un legame elettrostatico mentre il legame soffice-soffice come un legame covalente.

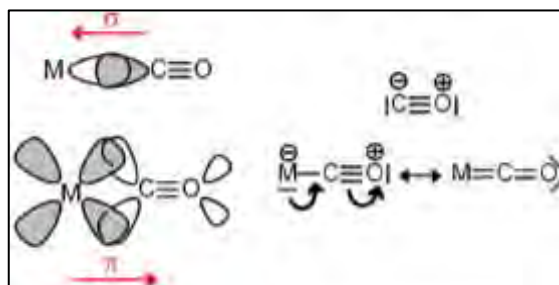
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	è un liquido incolore	tetraCARBONILnicel(0)
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	è un liquido incolore	pentacarbonilferro(0)
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	è un solido volatile	esacarbonilcromo(0)

Questi composti sono caratterizzati da veri e propri legami covalenti. Consideriamo il primo complesso per la spiegazione (che è analoga per gli alti complessi):

Il nichel ha una configurazione elettronica $4s^2 3d^8$ (orbitali p vuoti). Ha quindi sull'ultimo livello 10 elettroni che posizioniamo sugli orbitali a minor energia, cioè sugli orbitali d. Vengono così lasciati vuoti 4 orbitali atomici che vengono ibridati sp^3 .



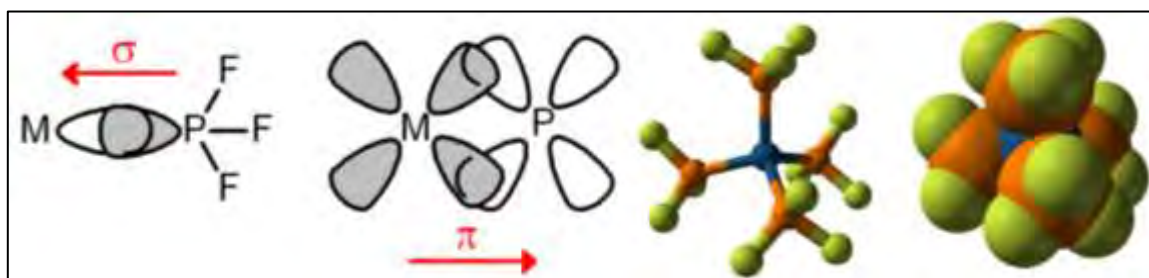
Così facendo il nichel può accettare fino a 8 elettroni datigli da 4 molecole di CO. Il metallo raggiunge così la configurazione elettronica esterna pari al gas nobile che lo segue. Con tali elettroni vengono formati 4 legami sigma. Tali legami avvicinano tra loro i nuclei degli atomi permettendo una donazione, da parte dello ione metallico, delle coppie elettroniche dagli orbitali $d\pi$, agli orbitali molecolari π^* (di antilegame) di CO. Si parla quindi di **retrodonazione π** . Tale fenomeno rende stabile lo stato di ossidazione più basso del metallo. È da notare che l'atomo accettore in CO è il carbonio che ha due orbitali molecolari $d\pi^*$ molto più



elettroniche dagli orbitali $d\pi$, agli orbitali molecolari π^* (di antilegame) di CO. Si parla quindi di **retrodonazione π** . Tale fenomeno rende stabile lo stato di ossidazione più basso del metallo. È da notare che l'atomo accettore in CO è il carbonio che ha due orbitali molecolari $d\pi^*$ molto più

espansi rispetto all'ossigeno; questo fenomeno è da attribuirsi al fatto che l'ossigeno è molto elettronegativo e su di sé ha una carica positiva.

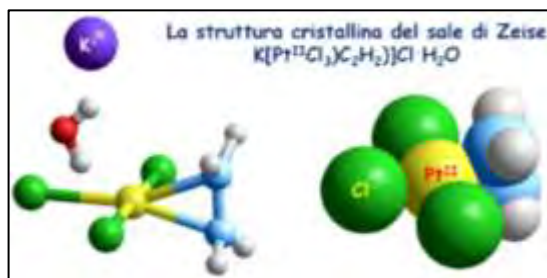
Nel caso del complesso $\text{Fe}(\text{CO})_5$, il ferro, con configurazione elettronica $4s^2 3d^6$, ha liberi 5 orbitali atomici che sono ibridati sp^3d e che permettendo a 5 molecole di CO di circondarlo. Per quanto riguarda invece il complesso $\text{Cr}(\text{CO})_6$, il cromo, con configurazione elettronica $4s^1 3d^5$, ha liberi 6 orbitali atomici che sono ibridati sp^3d^2 e che permettendo a 6 molecole di CO di circondarlo. Vi è poi il caso di $[\text{Ni}(\text{PF}_3)]$, il nichel possiede 4 orbitali ibridi (sp^3) con i quali forma dei legami σ col fosforo che accetta la retrodonazione π da parte del nichel.



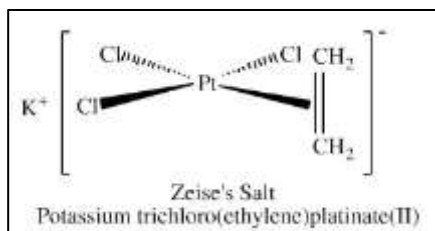
NB: in tutti i composti elencati, e in quelli simili ad essi, vige la regola dei 18 elettroni; la stechiometria dei complessi è tale che la somma degli elettroni del centro metallico e di quelli donati dai leganti sia 18.

NB: Un alto composto simile a CO è CN^- che contribuisce alla formazione di legami σ per mezzo degli orbitali sp , del carbonio, e riceve elettroni π da parte di ioni metallici (retrodonazione π) che vanno a riempire gli orbitali π^* .

Sale di Zeise: questo sale giallo e stabile all'aria, dalla formula $\text{KCl} \cdot \text{PtCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4$, che apparentemente sembra un sale doppio ma che dall'analisi ai R-x si è riscontrato il contrario, è particolare per la sua donazione degli elettroni π . Il sale andrebbe scritto come $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$

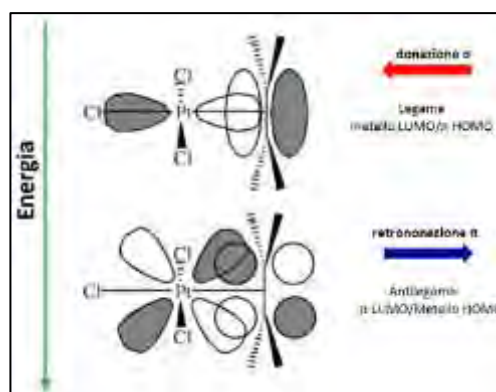


in modo da evidenziare il complesso. Come si nota dalle immagini, il complesso $\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)$ ha una geometria quadrata, data da un'ibridazione sp^3d , e l'etene (C_2H_4) occupa un vertice del quadrato. Da parte di quest'ultimo vi è una donazione degli orbitali π di legame all'orbitale $d_{x^2-y^2}$ vuoto di Pt^{II} . Vi è poi una moderata retrodonazione di elettroni da un $d\pi$ pieno del metallo al π^* dell'etene. Anche qui vige la regola dei 18



elettroni. In questo caso il platino (ma sarebbe stato lo stesso se ci fosse stato Pd^{II}) indebolisce il doppio legame $\text{C}=\text{C}$ in

quanto posiziona elettroni nell'orbitale di antilegame π^* , riducendo così l'ordine di legame. Questo composto rientra a far parte della chimica **metallorganica** cioè quella parte della chimica che studia i composti di coordinazione con legami metallo-carbonio.



Il contributo π alle interazioni soffice-soffice: La vera natura dell'affinità tra centri metallici *soffici* (d10) e atomi donatori *soffici* (poco elettronegativi e fortemente polarizzabili) è che i metalli (come: Cu^I , Ag^I , Ni^0 , tutti d^{10}) sono ricchi di elettroni $d\pi$ e li cedono volentieri, mediante retrodonazione π , ad atomi donatori che posseggano orbitali vuoti di natura π . Tale retrodonazione può coinvolgere orbitali π^* , come nel caso di CO e CN^- , o orbitali $d\pi$, come nel caso di PR_3 e SR_2 . Quindi un atomo donatore per essere considerato soffice deve possedere orbitali π vuoti capaci di accogliere elettroni in retrodonazione dal centro metallico. I leganti soffici stabilizzano gli stati di ossidazione più bassi dei metalli (che posseggono elettroni $d\pi$ da dare in retrodonazione).

Legame ionico e legame covalente nei composti dei metalli di transizione: I metalli di transizione (blocco d) danno composti ionici negli stati di ossidazione intermedi (+2, +3, come per esempio: Cr^{II} e Cr^{III}). Negli *stati di ossidazione più bassi* possono dare composti a legame covalente con carattere π : **donazione π** da orbitali pieni $d\pi$ del metallo a orbitali π vuoti del legante (come per esempio nei metallocarbonili, $\text{Cr}^0(\text{CO})_6$). Negli *stati di ossidazione più alti* danno oxoanioni a legame covalente: il metallo **accetta elettroni negli orbitali $d\pi$ vuoti** da parte della donazione π da orbitali $p\pi$ pieni dell'ossigeno (come per esempio: CrO_4^{2-} e MnO_4^-). Il caso esemplare del cromo:

