

Nomenclatura dei composti di coordinazione

Regole stabilite dalla IUPAC

Alcuni leganti hanno nomi particolari

NH_3	ammina
H_2O	acqua
NO	nitrosile
CO	carbonile

I leganti anionici conservano i loro nomi, modificando la vocale finale in

o:

CH_3CO_2^-	acetato
CN^-	ciano
F^-	fluoro
OH^-	idrosso
H^-	idruro

Alcuni mantengono il finale *ato*:

SO_4^{2-}	solfato
--------------------	---------

Molti leganti organici prendono i nomi dei corrispondenti radicali

CH_3	metile
C_6H_5	fenile

Altri mantengono i loro nomi

$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	dimetilsofossido
$(\text{NH}_2)\text{CO}$	urea
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$	piridina
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	trifenilfosfina

N_2 e O_2 diazoto e diossigeno

Ordine di successione

I leganti sono nominati prima, il metallo dopo. I leganti usualmente sono riportati in ordine alfabetico, ignorando i prefissi che designano il numero di ciascun tipo di legante che ricorre più di una volta nella sfera di coordinazione. Sfere di coordinazione che hanno una carica totale positiva (cationi) sono nominate prima dei loro controanioni. I composti di coordinazione che hanno una carica negativa (anioni) sono nominati dopo i loro controanioni.

Ioni metallici e numeri di ossidazione

Per i complessi neutri e cationici, viene usato il nome classico del metallo, seguito da un numero romano in parentesi per indicare il suo numero di ossidazione formale. Quando il complesso è un anione, il metallo è designato con una parola terminante in *ato* e alcune volte usando la forma latina, (p.e., ferrato, cuprato) con il numero di ossidazione formale in parentesi.

Tipo	Legante	Formula	Nome
Anionici	Cloruro	Cl ⁻	cloro
	Cianuro	CN ⁻	ciano
	Nitrito	NO ₂ ⁻	nitro
	Cianato	OCN ⁻	cianato
Neutri	Acqua	H ₂ O	acqua
	Ammoniaca	NH ₃	ammino
	Monossido di carbonio	CO	carbonile
	Monossido d'azoto	NO	nitrosile
Chelanti	Carbonato	CO ₃ ⁻⁻	carbonato
	Ossalato	C ₂ O ₄ ⁻⁻	ossalato
	Etilendiammina (en)	NH ₂ (CH ₂) ₂ NH ₂	
	Etilendiamminatetraacetato (EDTA)	[(AcO ⁻) ₂ NCH ₂] ₂	

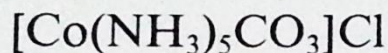
Prefissi numerici

La presenza di due o più leganti, o atomi metallici, è indicata con i seguenti prefissi.

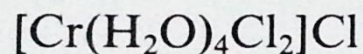
2	di (bis)	8	otta
3	tri (tris)	9	nona (ennea)
4	tetra (tetrakis)	10	deca
5	penta (pentakis)	11	undeca
6	esa (hexakis)	12	dodeca
7	epta		e così via

Il prefisso in parentesi si usa quando il nome del legante contiene già un dei prefissi elencati, per esempio, etilendiammina o trifenilfosfina.

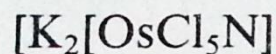
A questo punto, è opportuno riportare alcuni esempi. Notate che nelle formule l'atomo metallico è nominato per primo, seguito dai leganti.



Pentaamminacarbonato-
cobalto(III) cloruro



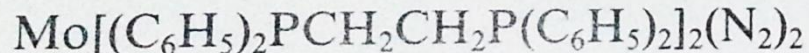
Tetraaquadiclورو-
cromo(III) cloruro



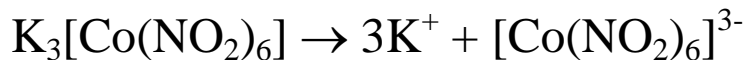
Potassio pentacloro-
nitridoosmato(VI)



Tetrafarmilarsonio-
dicloroidruometil-
platinato(II)



Bis(1, 2-difenilfosfinoetano)bis
(diazoto)molibdeno(0)



Il complesso è un anione e quindi prende il suffisso *-ato*, il gruppo nitro è carico quindi il cobalto ha n.o.+3. Il nome del complesso è esanitrocobaltato(III) di potassio.



E' un complesso privo di carica con due leganti, ammina (neutro) e cloro (-1), quindi il platino ha n.o. +2. Il nome del complesso è diamminodicloroplatino.



Il complesso è cationico, il legante è neutro quindi il cobalto ha n.o.+3. Il nome del complesso è tricloruro di esamminocobalto(III).



Il complesso è neutro e neutro è pure il legante carbonile, quindi il n.o. del ferro è 0. Il nome del complesso è pentacarbonil(e)ferro(0).



Il complesso è un catione, l'acqua è un legante neutro, quindi il n.o. del cromo è +3. Il nome del complesso è triioduro di esaacquocromo.

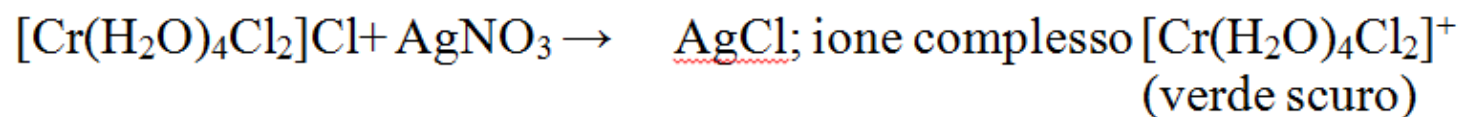
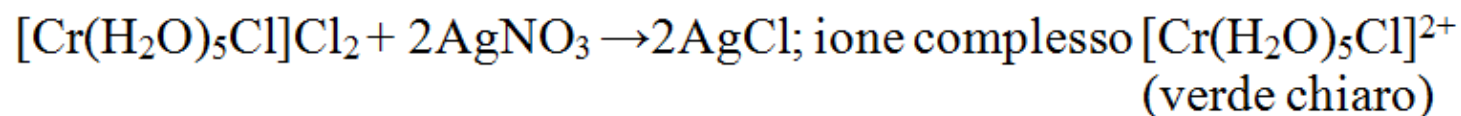
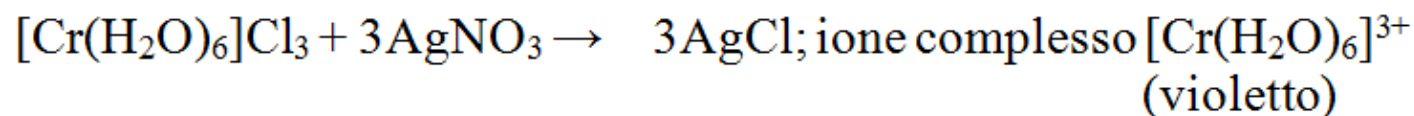


Il complesso è neutro come pure il legante nitrosile, quindi il metallo ha n.o. 0. Il nome del complesso è tetranitrosil(e)nicel(0).

Isomeria di struttura:

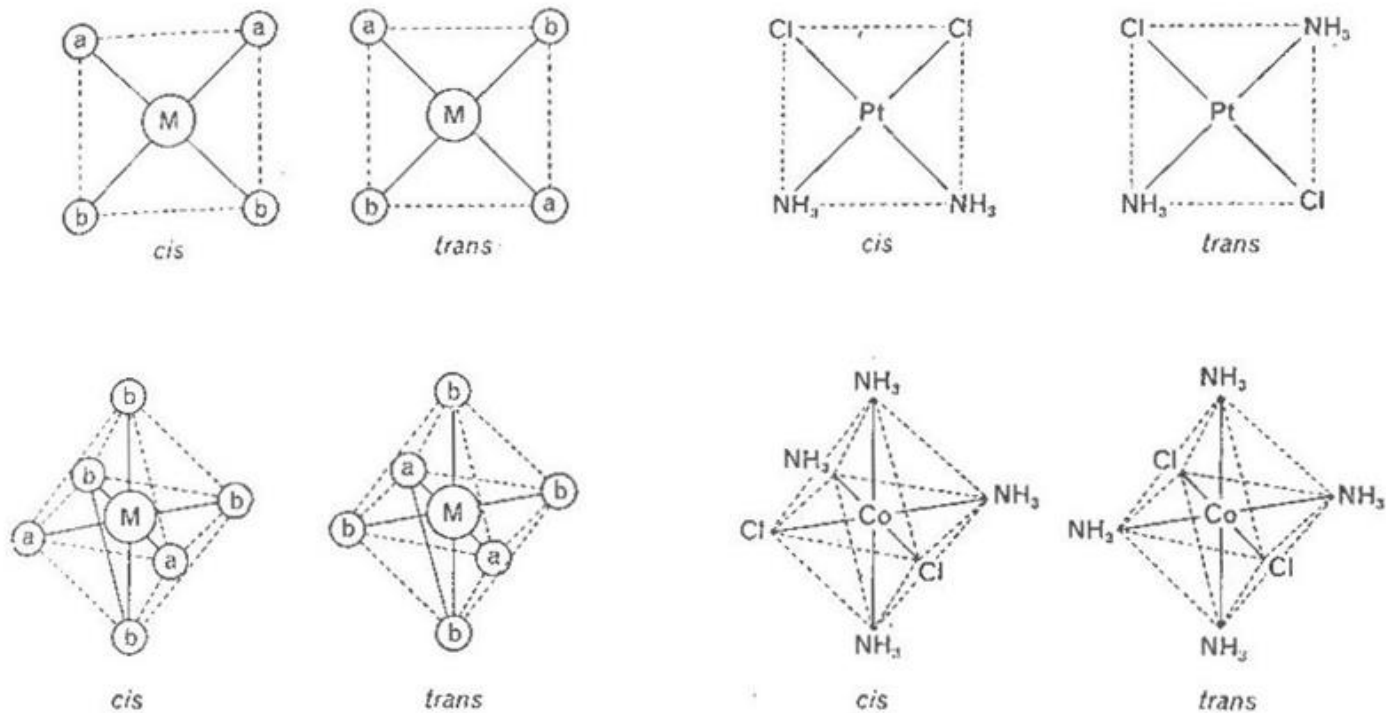
composti rappresentabili con la stessa formula bruta ma costituiti da ioni complessi che differiscono per i leganti coordinati all'atomo centrale.

Es.: $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



Isomeria geometrica:

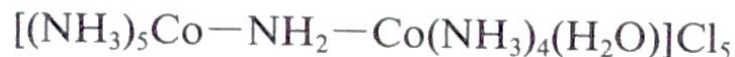
nella stessa struttura di coordinazione leganti diversi possono occupare posizioni spaziali diverse



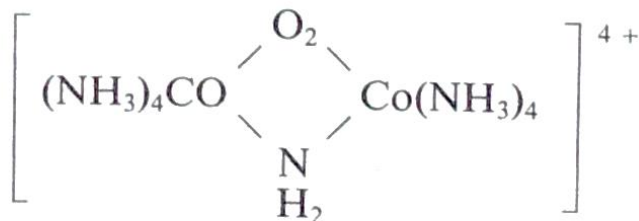
— Isomeria geometrica *cis-trans* in complessi quadrati e ottaedrici.

Leganti pontanti

Un legante pontante è designato con il prefisso μ -. Quando sono presenti due gruppi pontanti dello stesso tipo, viene usato di- μ -. Il legante(i) pontante viene riportato in ordine con gli altri leganti, separato fra parentesi, tranne quando la molecola è simmetrica, nel qual caso viene posto per primo così che il nome rimane più compatto. I seguenti esempi illustrano questo fatto.



Pentaamminacobalto(III)- μ -ammidotetramminaacquacobalto(III) cloruro

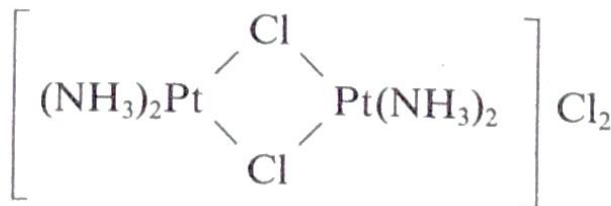


Tetraamminacobalto(III)- μ -ammido- μ -superossotetraamminacobalto(III)

Il gruppo pontante $-\text{O}_2-$ nell'esempio precedente è nominato come anione superossido, perché i dati fisici suggeriscono la carica -1 .



μ -Idrossobis[pentaamminacromo(III)] bromuro

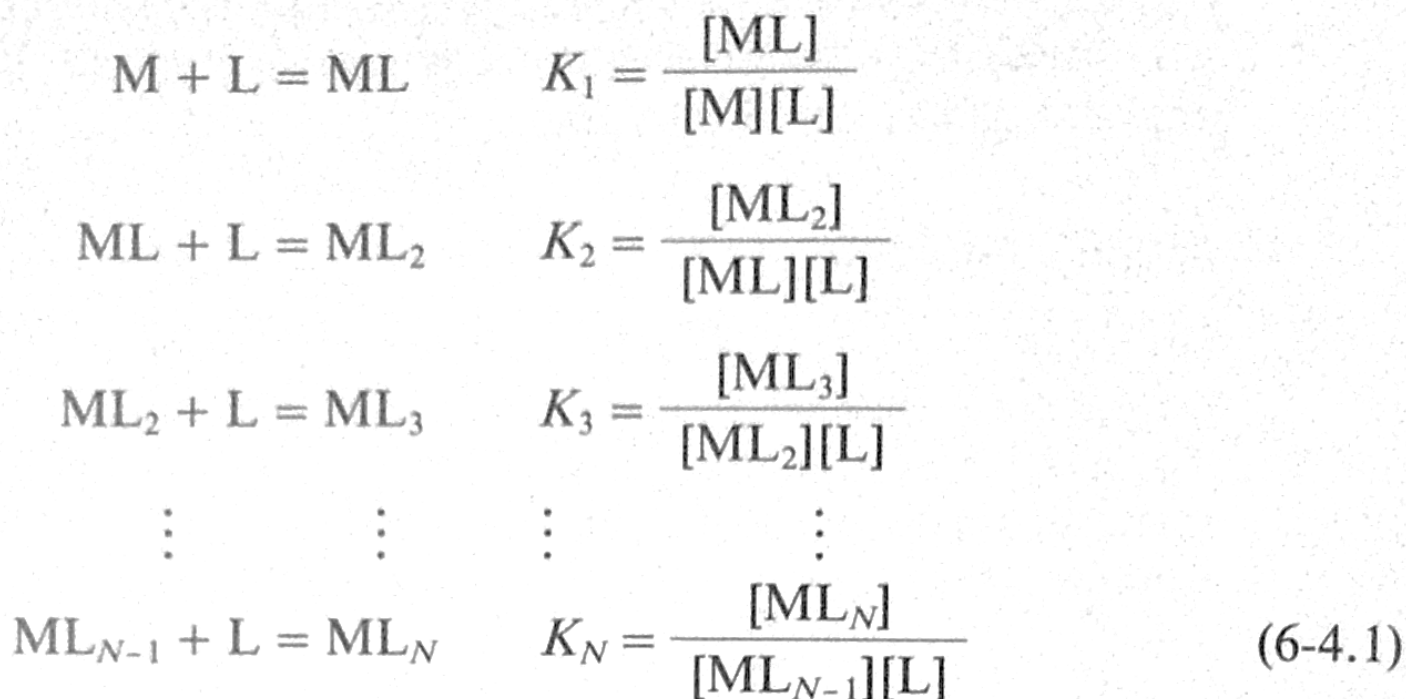


Di- μ -clorobis[diamminaplantino(II)] cloruro

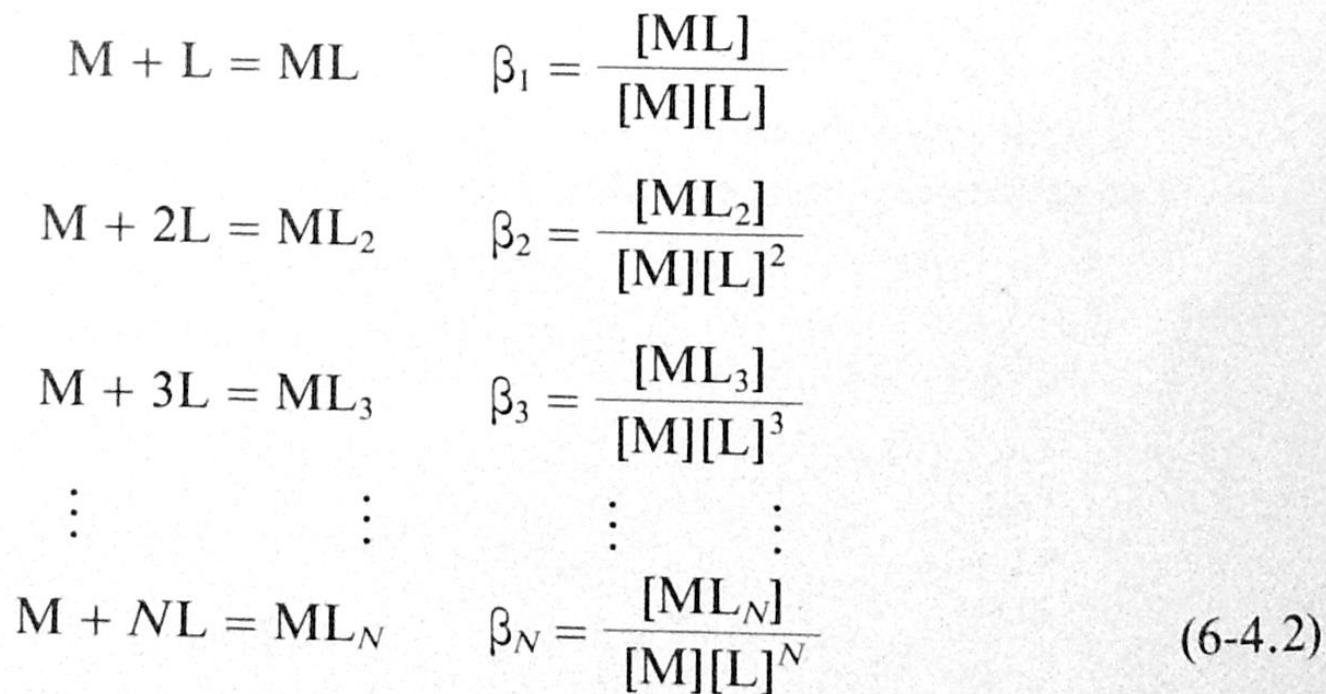
STABILITÀ DEI COMPOSTI DI COORDINAZIONE

Costanti di equilibrio per la formazione dei complessi in soluzione

Supponiamo di porre insieme in soluzione uno ione metallico, M, e un legante monodentato, L. Assumendo che non si formino prodotti insolubili, né altre specie contenenti più di uno ione metallico, il sistema è rappresentato dalla seguente espressione della costante di equilibrio:



Esisteranno N equilibri, dove N rappresenta il numero massimo di coordinazione dello ione metallico, M , rispetto al legante, L . N può variare in funzione del legante. Per esempio, Al^{3+} forma AlCl_4^- e AlF_6^{3-} , e Co^{2+} forma CoCl_4^{2-} e $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$, oltre a complessi con numeri di coordinazione più alti, con gli stessi leganti. Un altro modo per esprimere le relazioni di equilibrio è il seguente:



Dato che in un sistema come questo possono esistere N equilibri indipendenti, è chiaro che i K_i e i β_i devono essere correlati. La relazione è chiara, piuttosto ovvia. Consideriamo, per esempio, l'espressione per β_3 . Moltiplicando numeratore e denominatore per $[ML][ML_2]$ e riarrangiando:

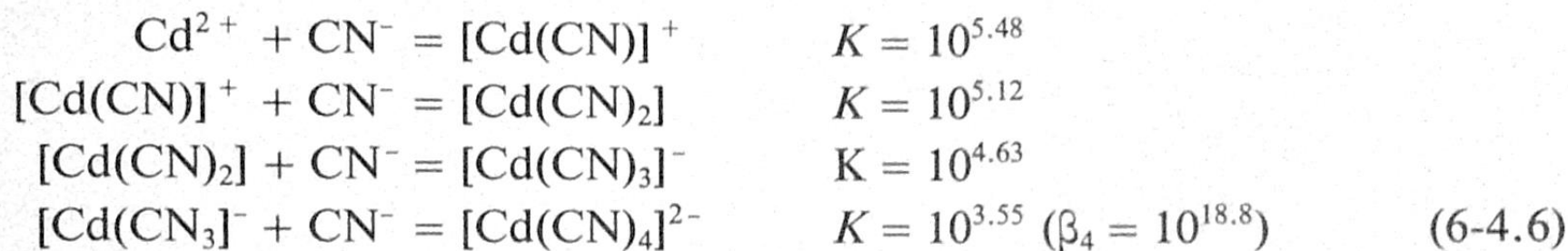
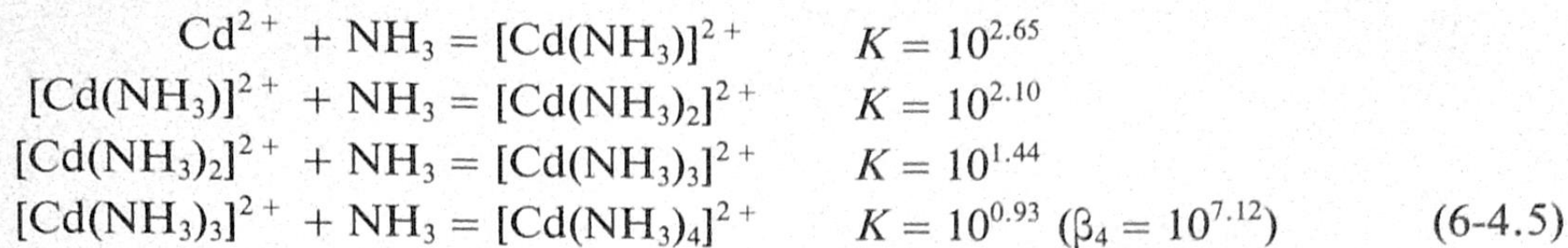
$$\begin{aligned}\beta_3 &= \frac{[ML_3]}{[M][L]^3} \cdot \frac{[ML][ML_2]}{[ML][ML_2]} \\ &= \frac{[ML]}{[M][L]} \cdot \frac{[ML_2]}{[ML][L]} \cdot \frac{[ML_3]}{[ML_2][L]} = K_1 K_2 K_3\end{aligned}\quad (6-4.3)$$

Non è difficile vedere che questo tipo di relazione è perfettamente generale, cioè:

$$\beta_k = K_1 K_2 K_3 \dots K_k = \prod_{i=1}^{i=k} K_i \quad (6-4.4)$$

I K_i sono chiamati *costanti di formazione dei singoli stadi* (o costanti di stabilità dei singoli stadi), e i β_i sono chiamati *costanti globali di formazione* (o costanti globali di stabilità); ognuna di queste espressioni ha la sua particolare utilità.

L'insieme delle costanti di formazione dei singoli stadi, dei K_i , fornisce particolari indicazioni delle specie presenti in funzione delle concentrazioni. Con solo poche eccezioni, per ogni sistema particolare esiste generalmente una progressione discendente nei valori dei K_i . Questo è illustrato dai dati ottenuti per il sistema $\text{Cd}^{2+} - \text{NH}_3$ dove i leganti sono senza carica, e dal sistema $\text{Cd}^{2+} - \text{CN}^-$ dove i leganti sono caricati.



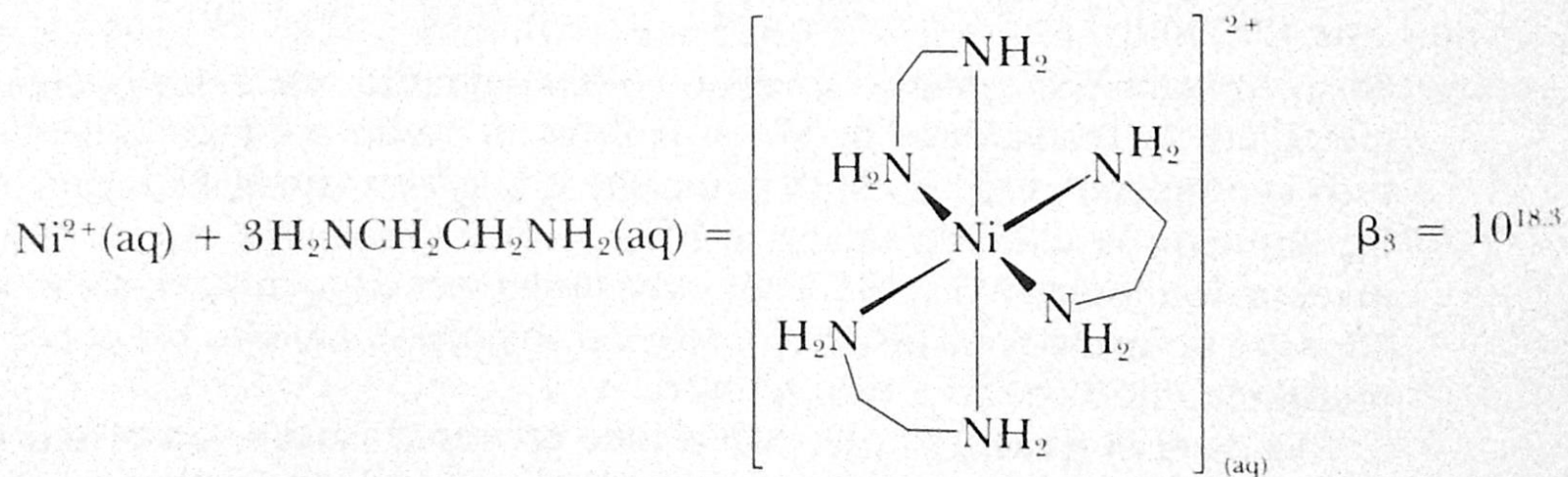
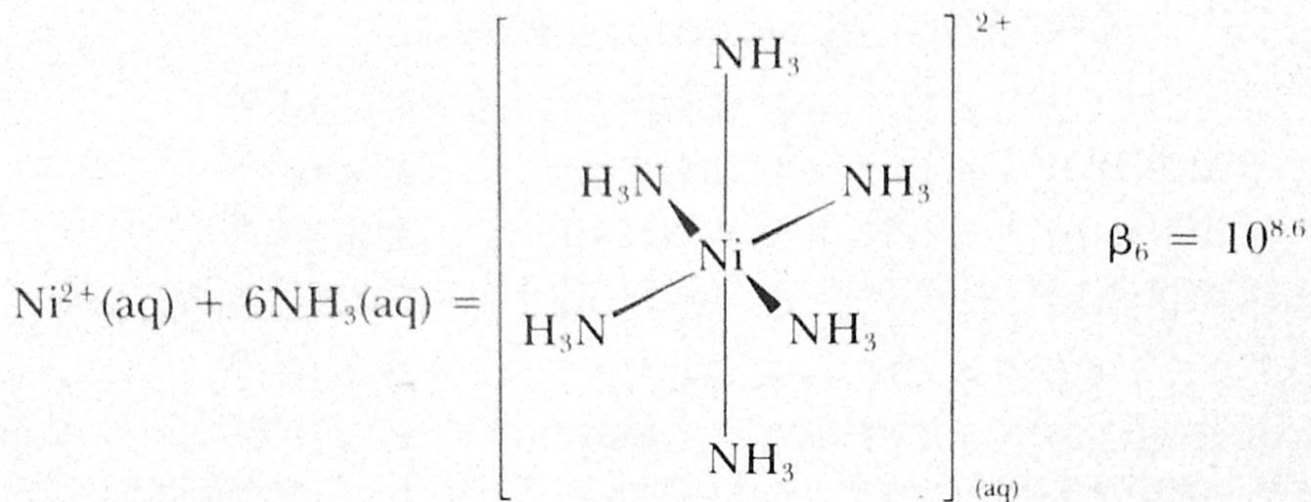
Così, tipicamente, quando il legante viene aggiunto alla soluzione dello ione metallico, la formazione di ML si realizza in modo predominante rispetto a tutti i complessi possibili. Man mano che la concentrazione del legante aumenta, aumenta la concentrazione di ML_2 mentre diminuisce quella di ML , poi diventa dominante ML_3 , ML e ML_2 diventano meno importanti, e così via, fino ad avere la formazione quasi esclusiva del complesso più alto ML_N , che diventa predominante rispetto a tutti gli altri.

Si osserva quasi sempre, con alcune eccezioni causate da effetti sterici e

Si osserva quasi sempre, con alcune eccezioni causate da effetti sterici o elettronici, una costante diminuzione di K , all'aumentare di i . La principale ragione di questa diminuzione è statistica. A un dato stadio, diciamo da ML_n a ML_{n+1} , esiste una certa probabilità per i complessi ML_n di acquistare un altro legante, e una diversa probabilità per ML_{n+1} di perdere un legante. Man mano che n aumenta, esistono più leganti persi e meno acquistati ($N - n$); per una serie di stadi da ML a ML_2, \dots , da ML_5 a ML_6 , il valore di K tende a diminuire di circa 0.5 per ogni stadio, solo per ragioni statistiche.

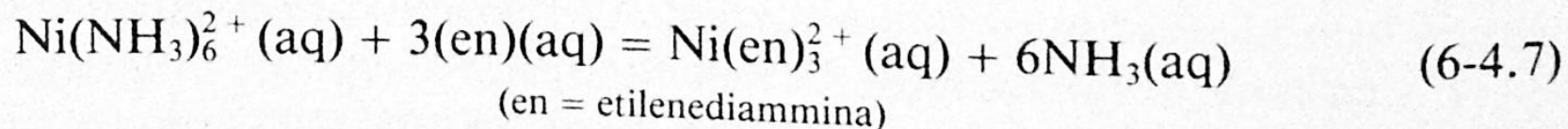
L'effetto chelato

In modo abbastanza generale, un complesso contenente uno (o più) anelli di un chelato a cinque o sei membri è più stabile (ha una costante di formazione più alta) di un complesso simile con qualche anello chelato in meno. Una tipica illustrazione è



Il complesso con tre anelli chelati è circa 10^{10} volte più stabile. Perché questo è vero? Come con tutti quei comportamenti che coinvolgono la stabilità termodinamica, anche qui abbiamo a che fare con le variazioni di energia libera, ΔG° , e per vedere quale è la causa principale del differente comportamento, dovremo andare a osservare i diversi contributi entalpici ed entropici.

Queste due reazioni possono essere confrontate direttamente combinandole nell'equazione:



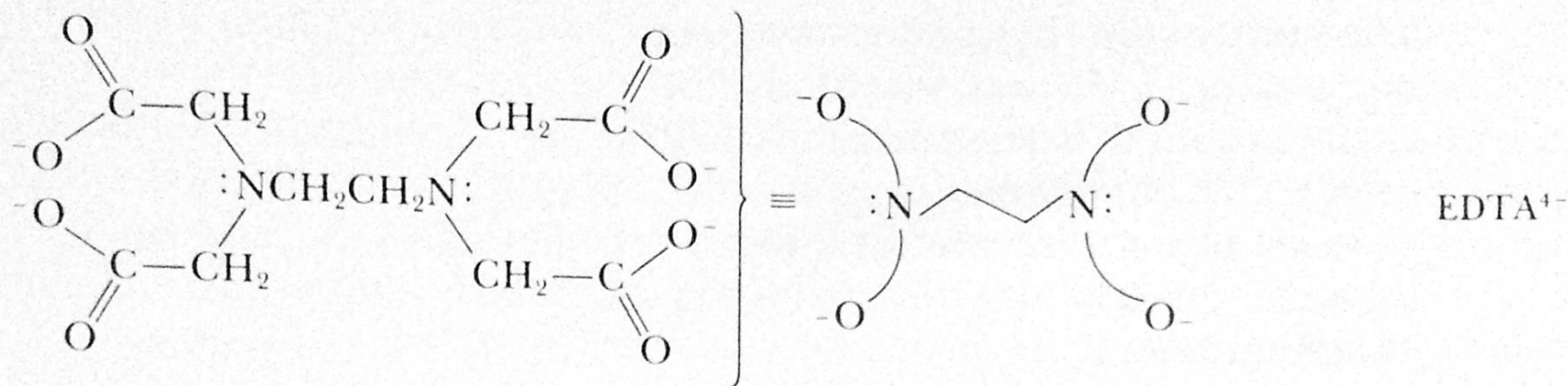
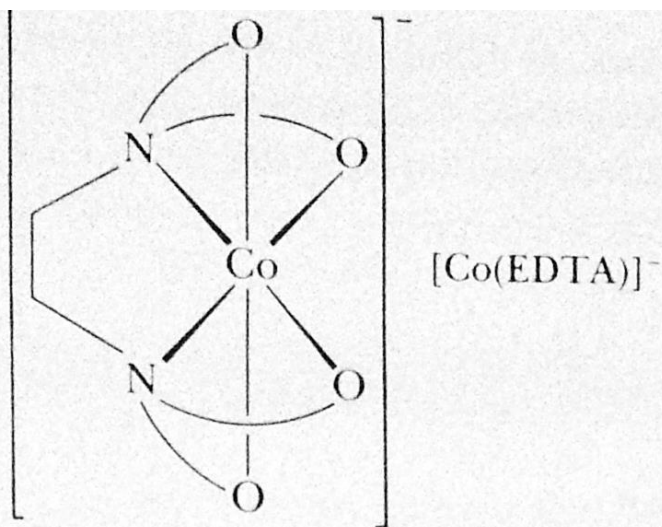
per cui

$$K = 10^{9.7}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -67 \text{ kJ mol}^{-1} = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

$$\Delta H^\circ = -12 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$-T \Delta S^\circ = -55 \text{ kJ mol}^{-1}$$



È evidente che sia l'entalpia sia l'entropia favoriscono il complesso chelato, ma il contributo entropico è il più importante. I dati ottenuti da un gran numero di queste reazioni, con numerosi ioni metallici e leganti differenti, mettono in evidenza che i contributi entalpici sono alcune volte favorevoli, altre sfavorevoli, ma sempre con effetti relativamente piccoli. La conclusione è che *l'effetto chelato è essenzialmente un effetto entropico*. La ragione è la seguente.