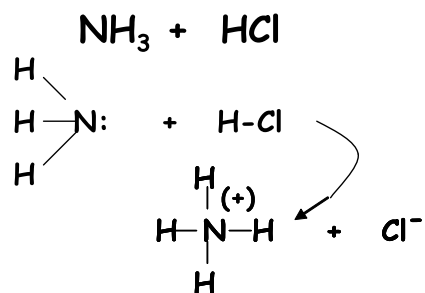


## IL LEGAME DATIVO O COORDINATIVO

I legami covalenti si possono formare anche quando uno solo dei due atomi che formano il legame dona tutti due gli elettroni e l'altro mette a disposizione l'orbitale vuoto. In questo caso l'atomo donatore viene chiamato base di Lewis e l'altro atomo accettore acido di Lewis.

Il legame viene detto allora  
**Legame dativo o coordinativo**



Tale legame è proprio dei

### **COMPLESSI DI COORDINAZIONE**

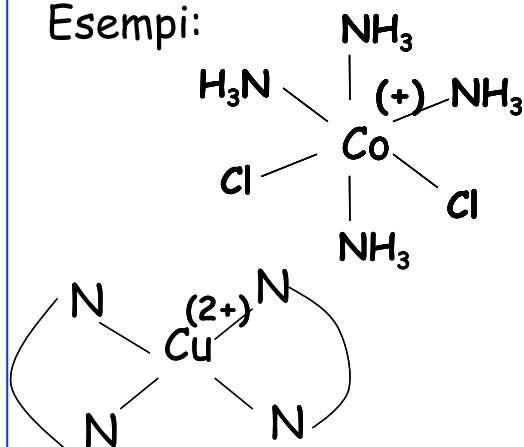
in cui è presente un metallo centrale (acido di Lewis) che forma legami con atomi (leganti) che si comportano da basi di Lewis

## Complessi di Coordinazione

Sono molecole in cui il METALLO (centrale) forma legami(dativi) con elementi isolati o appartenenti a molecole, che vengono chiamati LEGANTI, in numero vario che viene chiamato numero di coordinazione. L'insieme dei leganti costituisce la **SFERA di COORDINAZIONE**

I complessi possono essere neutri, anionici o cationici

Esempi:



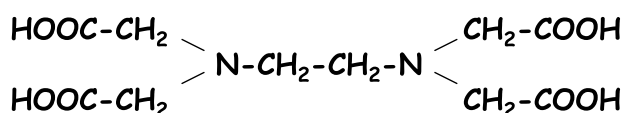
### **Leganti Monodentati:**

Alogeni ( $\text{X}^-$ ),  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CO}$  etc.

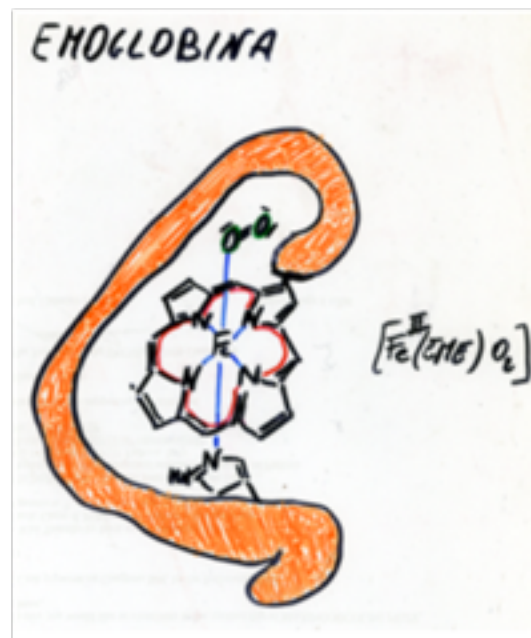
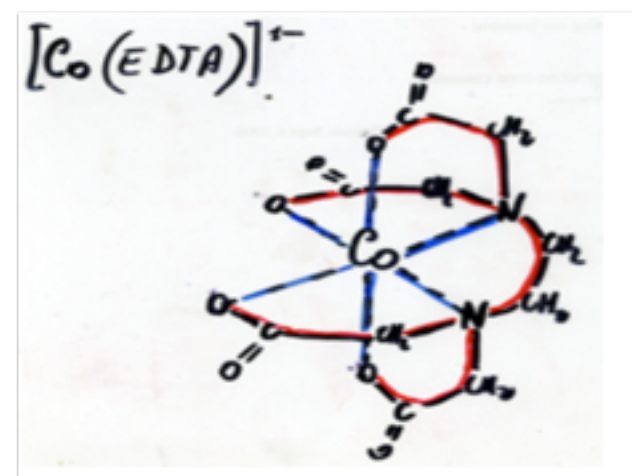
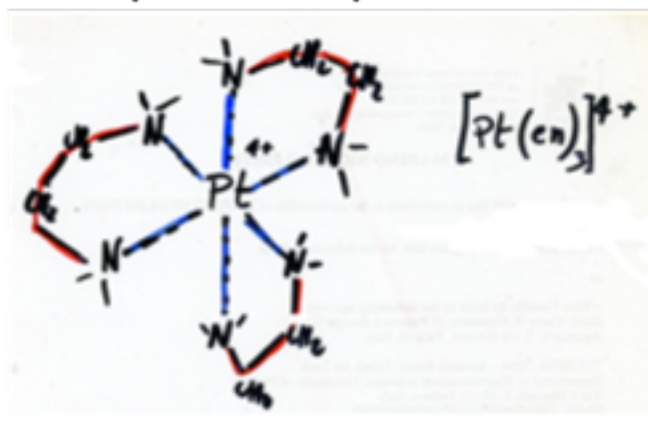
### **Leganti Polidentati:**

- Etilendiammina:  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$

- EDTA=Acidoetilendiamminotetraacetico



## Esempi di complessi di Coordinazione



## Regole di NOMENCLATURA

1. Se il complesso non è neutro, prima si scrive il nome dell'anione e poi del catione
2. Il nome del legante precede il nome del metallo (acqua, ammino, carbonile)
  - Se il legante è negativo la desinenza è "o" (es. cloro, ciano)
  - Se è positivo la desinenza è "io"
  - Mentre i leganti complicati mantengono il loro nome.
3. Il numero di leganti si indica con il prefisso greco (mono, di, tri, tetra, penta, esa, epta etc.)
  - Se il legante è complicato si mette tra parentesi
4. Il numero romano tra parentesi è lo stato di ossidazione.

Esempi:	$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$	Cloruro di esaammino platino(IV)
	$[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$	Cloruro di cloropentammino platino(IV)
	$[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$	Cloruro di triclorotriammino platino(IV)
	$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$	Tetraclorodiammino platino(IV)
	$K_2[PtCl_4]$	Tetracloroplatinato di Potassio
	$[Fe(CO)_5]$	Ferro(0) pentacarbonile
	$[Ni(H_2O)_6]ClO_4$	Esaaquo nichel(II) perclorato
	$[Pt(en)_2Cl_2]Br_2$	Bromuro di dicloro bisetilendiammina platino(IV)

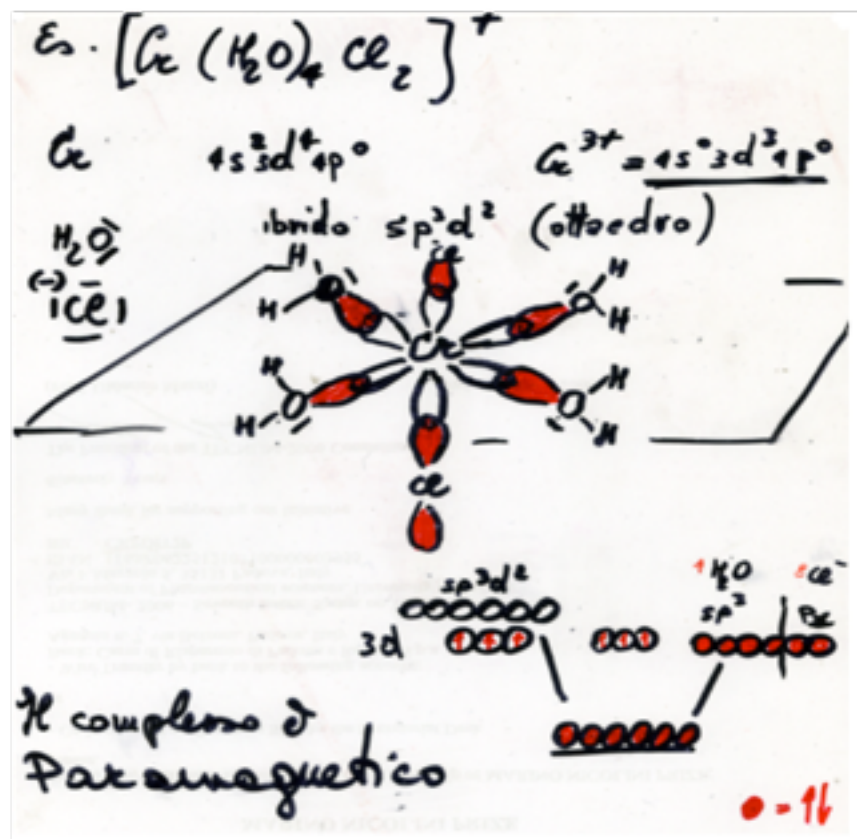
## STRUTTURA Spaziale dei COMPLESSI

N. di Coordinazione	Geometria	Orbitali Ibridi
due	Lineare	sp
tre	Trigonale planare	sp <sup>2</sup>
quattro	Tetraedrica	sp <sup>3</sup>
quattro	Planare quadrata	sp <sup>3</sup> distorta
cinque	Bipiramide trigonale	sp <sup>3</sup> d
sei	ottadrica	sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>

Il metallo centrale nella formazione dei legami di coordinazione utilizza gli orbitali ibridi vuoti disponibili nelle posizioni geometriche dettate dal numero di leganti che forniscono ognuno un doppietto di elettroni in un orbitale dell'atomo che forma il legame.

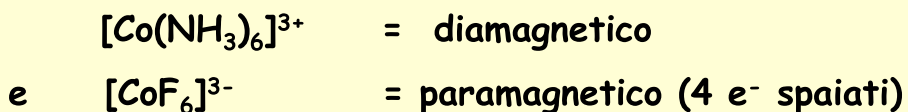
A seconda del tipo di complesso quindi gli elettroni propri del metallo (vedi la configurazione elettronica) andranno a disporsi negli altri orbitali disponibili a minor energia non utilizzati per la formazione dei legami con i leganti

Orbitali utilizzati dal metallo per formare i legami dativi.



## TEORIA DEL CAMPO CRISTALLINO

Da misure di magnetismo:



- Avendo  $\text{Co}^{3+}$  la conf. elettronica esterna:  $4s^23d^44p^0$  ed utilizzando nell'ibridizzazione gli orbitali  $sp^3d^2$ , esso avrà nel complesso i sei elettroni disposti accoppiati nei rimanenti 3 orbitali d.

**E' così spiegabile il diamagnetismo dell'esammino complesso ma non il paramagnetismo dell'esafuoro complesso.**

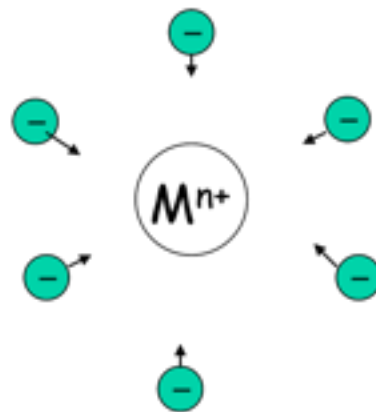
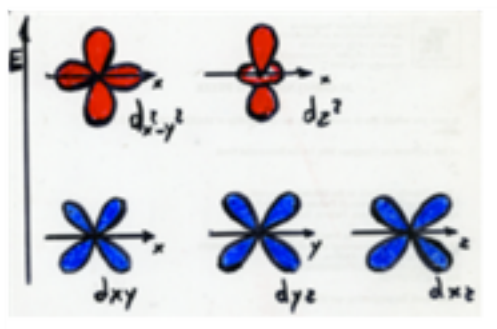
La teoria del Campo Cristallino spiega questo dato sperimentale ed altri ancora.

La teoria del **campo cristallino** asserisce che quando si formano i legami di coordinazione con il metallo gli elettroni dei leganti, a seconda della posizione geometrica in cui si trovano, modificano l'energia degli orbitali d del metallo e quindi influenzano la localizzazione degli elettroni in questi orbitali.

## Teoria del Campo Cristallino

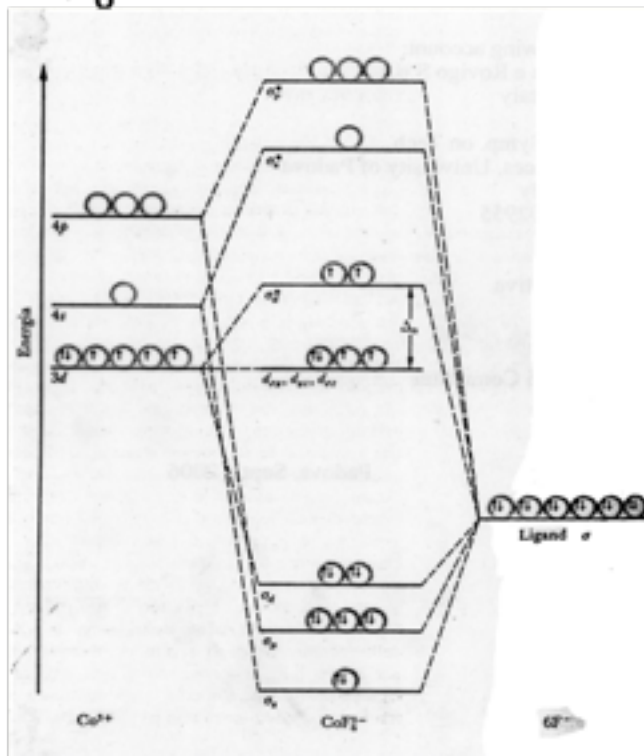
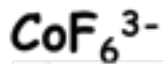
Campo ottaedrico:

Se i leganti arrivano dai vertici di un ottaedro vengono influenzati maggiormente gli orbitali che sono orientati secondo gli assi cartesiani ovvero il  $dx^2-y^2$  ed il  $dz^2$  e meno gli altri  $dxy$   $dyz$  e  $dxz$ .



Il valore di  $\Delta E$  dipende dalla forza del campo dei leganti

Esempio di allocazione degli elettroni negli orbitali molecolari secondo la teoria del Campo Cristallino in:



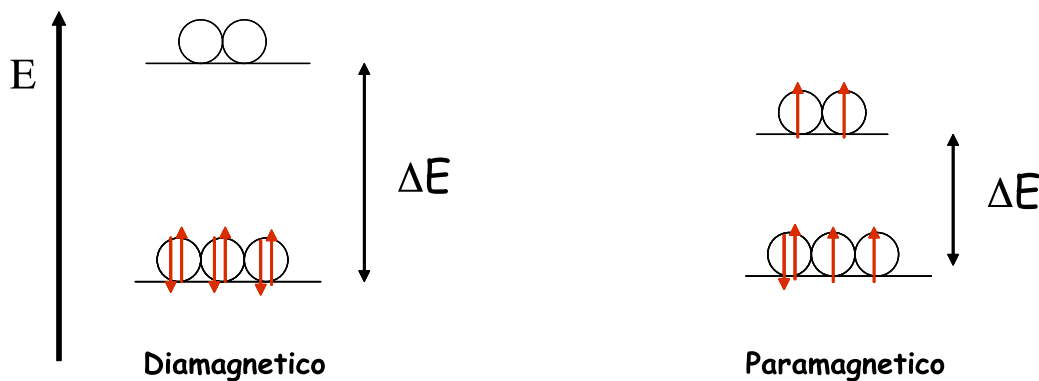
La  $\Delta E$  è piccola e quindi gli elettroni si dispongono il più possibile disaccoppiati

## CAMPO DEI LEGANTI

Campo Forte ← Campo debole  
 $\text{CO}, \text{CN} > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O} > \text{OH}^-, \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^-$

Si spiega allora la differenza di comportamento magnetico

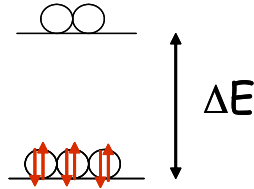
Tra:  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  e  $\text{CoF}_6^{3-}$



## Campo cristallino ed effetto sul colore

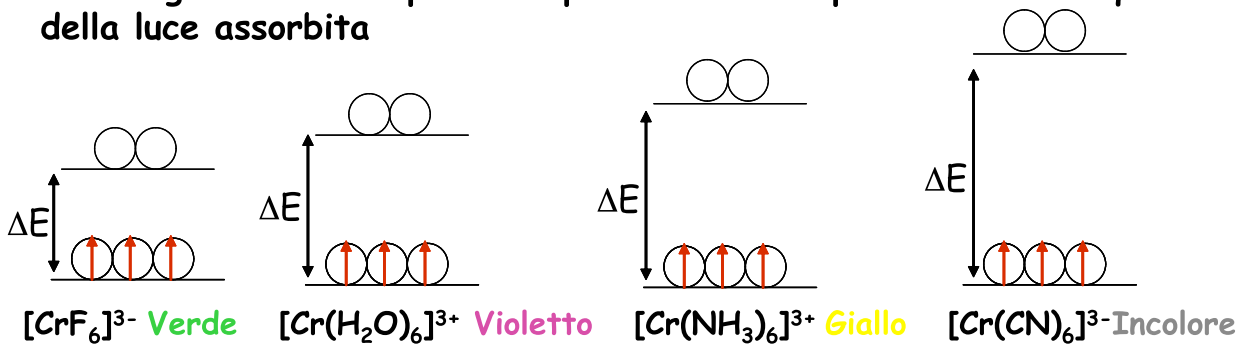
L'energia  $\Delta E$  di separazione degli orbitali d è relativa alle onde elettromagnetiche dello spettro "visibile"

Es.  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$

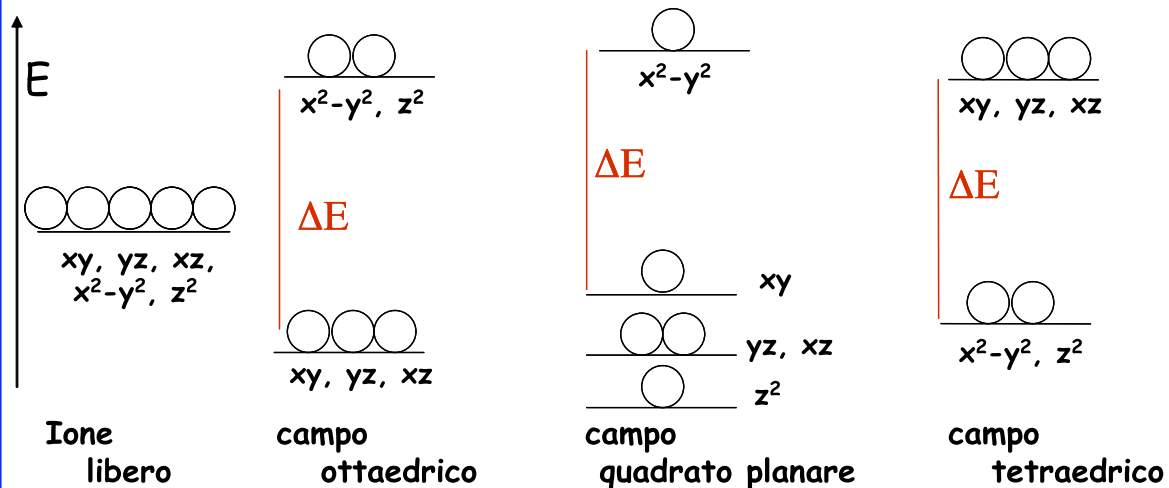


L'arrivo di un fotone  $h\nu$  con energia  $\Delta E$  ha energia sufficiente per far passare un elettrone al livello più alto, assorbendo questa energia.  $\Delta E$  per  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  = luce violetta per cui il complesso mostra il colore complementare al bianco ovvero è giallo.

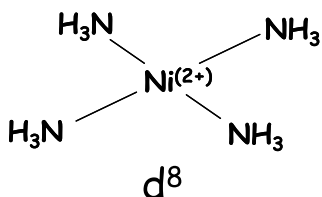
Più il legante è a campo forte più alta è  $\Delta E$  e più alta è la frequenza della luce assorbita



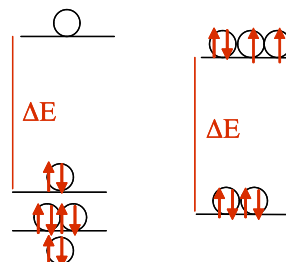
## Campi cristallini e geometria spaziale del complesso



Esempio



Struttura quadrato planare o tetraedrica?



Poiché il complesso è diamagnetico la struttura sarà planare quadrata!

## Misure sperimentali

per determinare la configurazione elettronica nelle molecole e quindi la relativa posizione degli atomi nello spazio.

Misure di:

ENERGIA DI LEGAME  
DISTANZA DI LEGAME  
MOMENTO MAGNETICO  
MOMENTO DIPOLARE  
MISURE SPETTROSCOPICHE  
    SPETTRI ELETTRONICI  
    SPETTRI VIBRAZIONALI  
    COLORE

## Energia di legame, Distanza di legame - Ordine di legame

Energia di legame (EL): Si misura con il calorimetro corrisponde all'energia liberata nella formazione del legame

Distanza di legame (DL): Si misura direttamente nei solidi con la diffrazione ai raggi X

Ordine di legame = numero di legami tra due atomi: è definito dai valori di EL e DL

### LEGAMI C-C

Molecola		EL in KJ/mole	DL in Å	Ordine di legame
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$\text{—C—C—}$	347	1.54	1
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$\text{>C=C<}$	523	1.35	2
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$\text{—C}\equiv\text{C—}$	963	1.21	3

## Momento dipolare

Si ha quando due cariche di segno opposto sono separate ad una certa distanza

Se  $q$  = quantità di carica

$r$  = distanza delle cariche

$$\mu = q \times r \quad \text{unità di misura =}$$

Momento dipolare

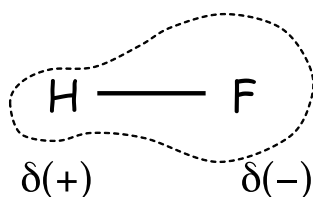
DEBYE =  $10^{-20}$  u.es.  $\times$  metro  
unità elettrostatiche

Poiché la carica di 1 elettrone è  $4.8 \times 10^{-10}$  u.es., due cariche di segno opposto con la separazione di  $1 \text{ \AA}$  ( $= 10^{-10}$  metri) avranno un momento dipolare ( $\mu$ ) di  $4.8 \times 10^{-10} \times 10^{-10}$  u.es.  $\times$  metro = 4.8 Debye (D)

Legame H - H

## Momento Dipolare

Dipendente dalla posizione degli atomi che formano le molecole nello spazio



L'asimmetria porta ad una separazione tra cariche positive e cariche negative

$\mu_{\text{HF}} = 1.82$  La distanza H-F è  $0.92 \text{ \AA}$   
Se le cariche fossero completamente separate  $\mu = 4.8\text{D}$

Il rapporto  $1.82/4.8 = 0.40$  viene indicato come la percentuale di carattere ionico del legame H-F

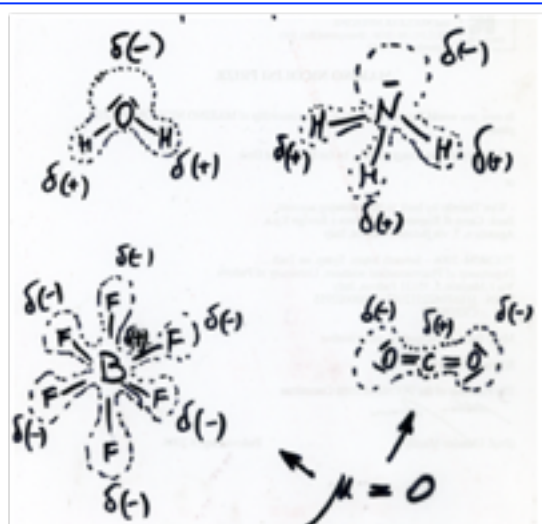
Molecola	Lunghezza legame	$\mu_{\text{calc.}}$	$\mu_{\text{sper}}$	% carattere ionico
F <sub>2</sub>	1.42	6.82	0	0
HCl	1.27	6.10	1.07	17
HBr	1.41	6.77	0.79	12
KF	2.17	10.4	8.6	83

NB- Neanche un sale come KF forma un legame 100% ionico!



## Esempi di molecole

Per avere momento dipolare non nullo la distribuzione delle cariche deve essere asimmetrica nel suo complesso



Molecola	Forma	$\mu$ sperimentale (D)	Polarità
CS <sub>2</sub>	Lineare	0	Non polare
HCN	Lineare	2.98	Polare
BF <sub>3</sub>	Trigonale planare	0	Non polare
CCl <sub>4</sub>	Tetraedrica	0	Non polare
H <sub>2</sub> S	Angolare	0.97	Polare
NO <sub>2</sub>	Angolare	0.316	Polare

## Spettroscopia

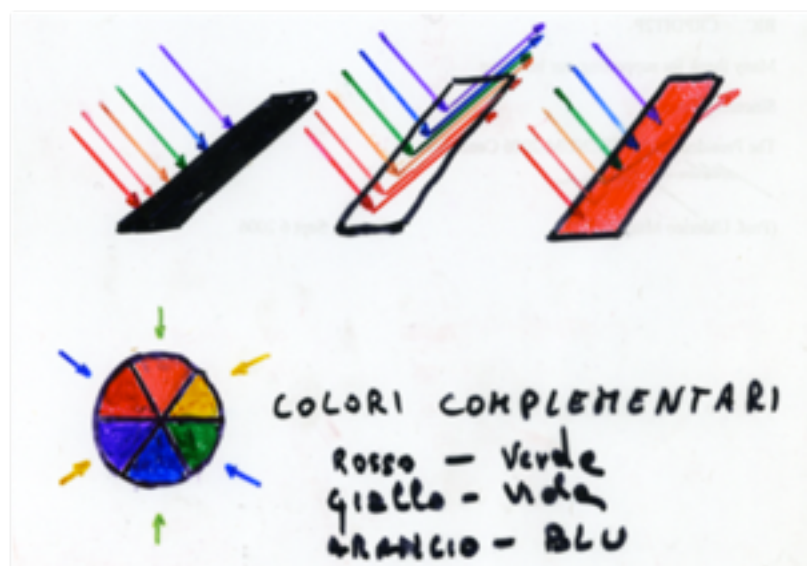
Le onde elettromagnetiche portano ENERGIA

$$E = h\nu \quad \nu = c/\lambda$$

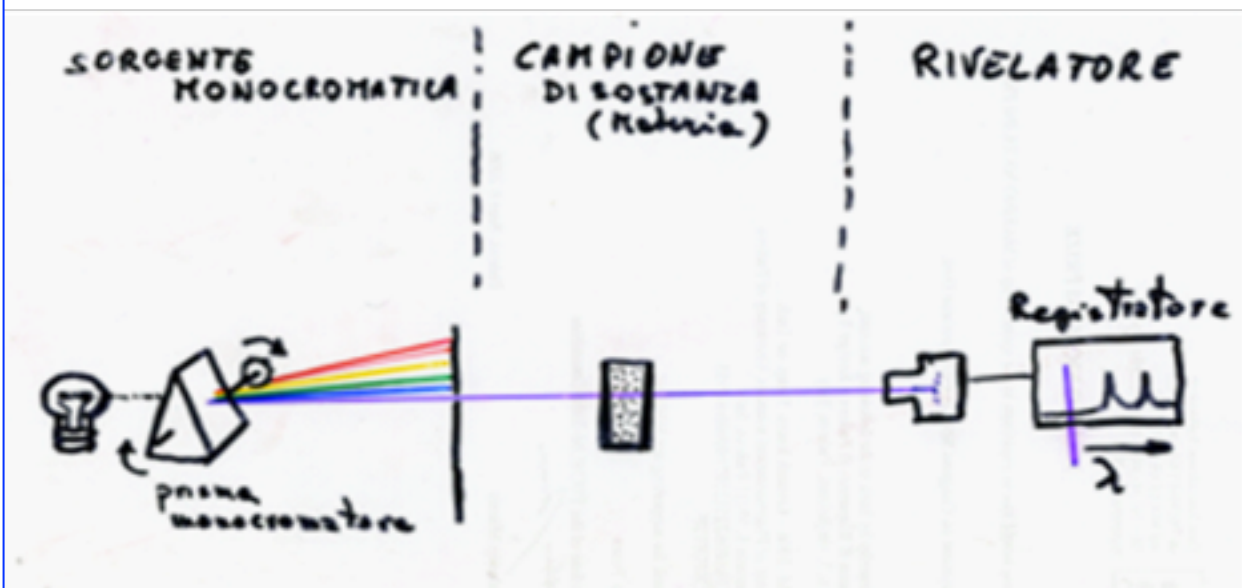
La materia assorbe l'energia delle onde elettromagnetiche.

Un corpo che assorbe tutte le frequenze della luce visibile è nero!

Un corpo è del colore complementare alla luce bianca rispetto a quello assorbito



## Strumento di misura: Spettrofotometro



Fornisce fasci di onde elettromagnetiche monocromatiche che vengono analizzate da un rivelatore e registrate in successione

La materia assorbe energia quantizzata  
suddivisibile in tre componenti:

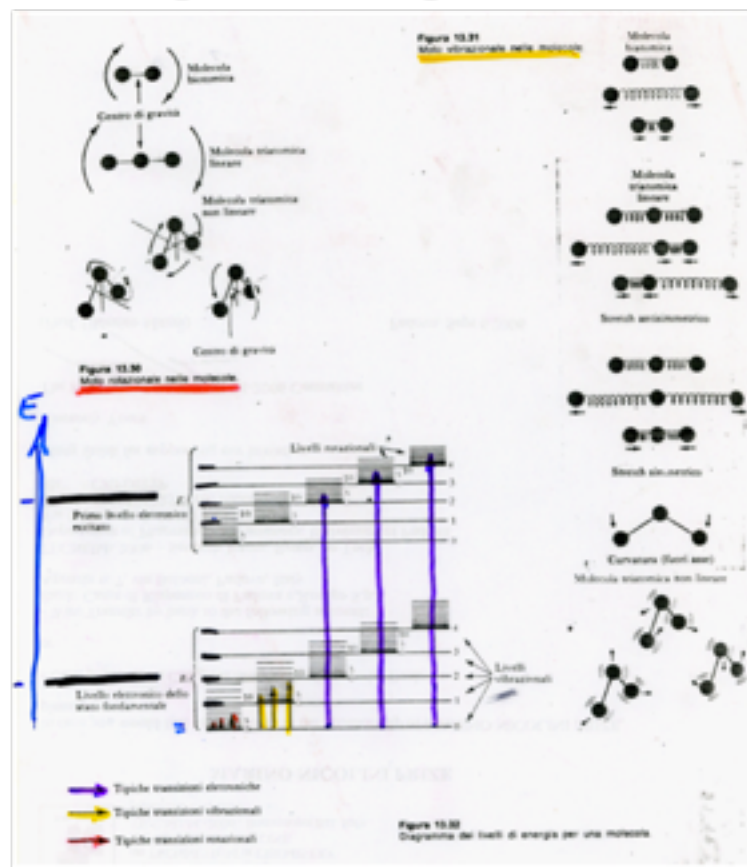
$$E = E_{\text{elettronica}} + E_{\text{vibrazionale}} + E_{\text{rotazionale}}$$

Energia necessaria per far passare un elettrone da un orbitale ad un altro

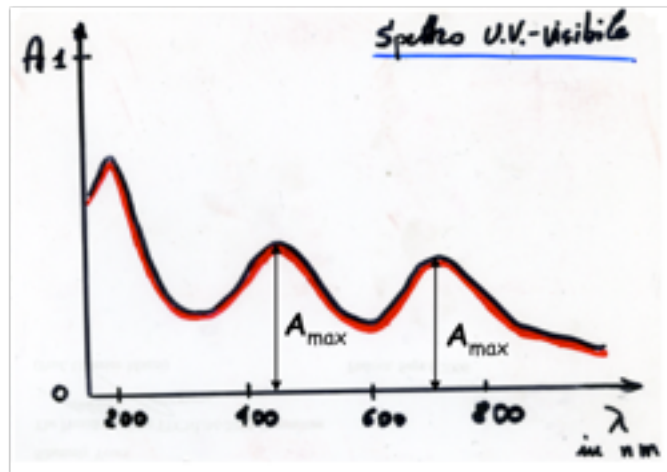
Energia necessaria per far oscillare i nuclei in stati vibrazionali che non fanno cambiare orbitale all'elettrone

Energia residua che serve a far agitare la molecola, ruotandola intorno al proprio asse

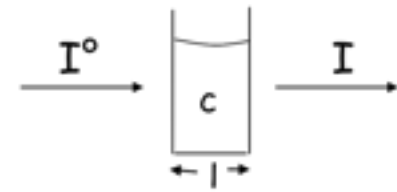
# Raffigurazione grafica degli assorbimenti energetici



## Spettri UV-Visibile raccolti con lo spettrofotometro



$A = \text{Assorbanza} = \log I^{\circ} / I$



L'assorbimento dei fotoni da parte di un campione dipende dall'intensità del fascio ( $I^{\circ}$ ) che arriva sul campione riferita all'intensità del fascio ( $I$ ) che riesce a passare attraverso il campione. Questo vale per fasci di ogni frequenza descritta nello spettro UV-visibile (elettronico.)

Il valore di  $A$  registrato dipende dalla sostanza investigata ( $\epsilon$ ), dallo spessore ( $l$ ) del campione (percorso nel campione) e dalla concentrazione ( $c$ ) se è in soluzione (in questo caso  $I^{\circ}$  è l'intensità che passa attraverso il solvente puro) secondo la:

**Legge di Lambert-Beer**  $A = \epsilon l c$

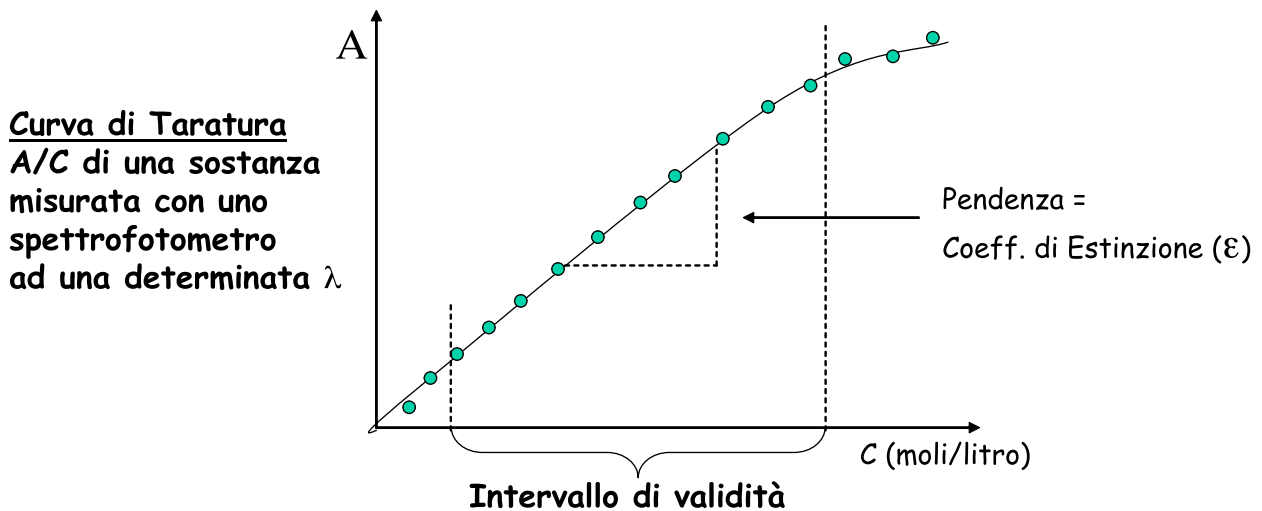
Coefficiente di estinzione

In coeff. di estinzione per  $A_{max}$  definisce la  $\lambda$  e quindi la  $\Delta E$  di una transizione elettronica

## Validità della legge di LAMBERT-BEER

Limite di concentrazione inferiore: Sensibilità della strumentazione

Limite di concentrazione superiore: Interazione tra le molecole della sostanza



Nell'intervallo di validità definito dalla curva di taratura di una sostanza è possibile con lo spettrofotometro determinare la sua concentrazione da una misura di Assorbanza. Tale procedura è alla base delle maggior parte delle analisi cliniche