

Sintesi - Capitolo 14

Ioni complessi

Struttura degli ioni complessi

Gli *ioni complessi* sono formati da un catione metallico legato a un numero di anioni, come OH^- , Cl^- , CN^- , SCN^- , o di molecole neutre, come H_2O e NH_3 , detti **ligandi**.

Il numero dei ligandi, che è legato al catione metallico, rappresenta il **numero di coordinazione** del complesso in esame. Per esempio, $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ e $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ hanno, come numeri di coordinazione, rispettivamente 2 e 4.

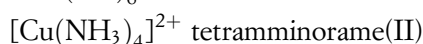
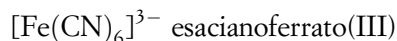
I complessi possono essere cationici, anionici o neutri, in base alla carica complessiva dello ione ottenuto.

I ligandi si comportano come basi di Lewis perché hanno disponibili doppietti elettronici; i coordinatori metallici, invece, si comportano come acidi di Lewis, a causa della loro carenza elettronica negli orbitali esterni.

Sono chiamati **chelati** i complessi con struttura ad anello di cinque o sei atomi.

Nomenclatura

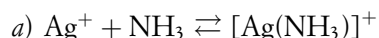
Per quanto riguarda la nomenclatura, si inizia dalla destra della formula, riportando il numero e il nome del ligando, dopodiché si riporta il nome del catione metallico, usando la desinenza «-ato» e citando anche il suo numero di ossidazione. Per esempio:



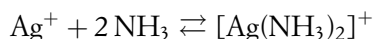
Formazione

I complessi si formano tramite una reazione che ha molte analogie con la reazione fra un acido e una base.

Esempio classico è la formazione del complesso $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ a partire dal catione metallico Ag^+ dopo la reazione con l'ammoniaca, al quale avviene in due stadi:



Viene detta **costante di formazione** (K_f), o anche **costante di stabilità** (K_{st}), la formazione globale del complesso. In questo caso, sommando le due reazioni sopra indicate, si ha la **reazione globale di formazione dello ione complesso**:



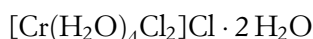
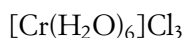
la cui costante si ottiene dal prodotto

$$K_f = K_1 \times K_2$$

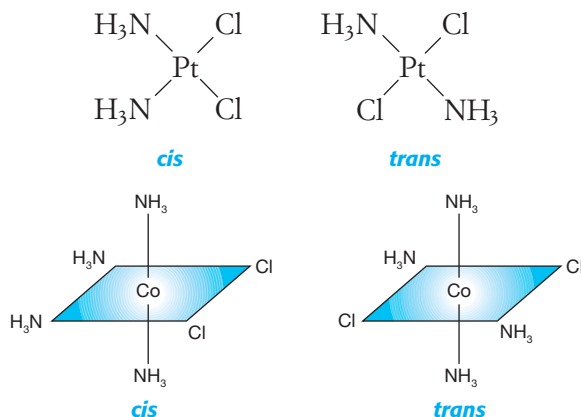
Isomeria

L'*isomeria* nei complessi può essere:

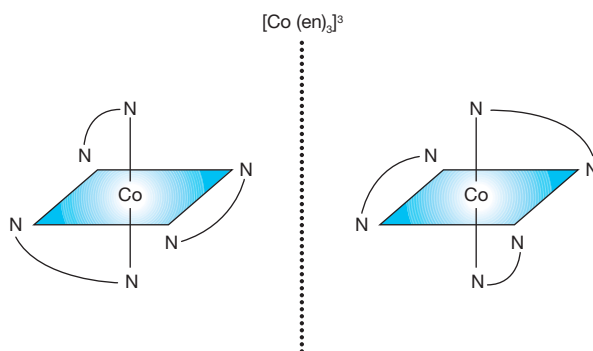
- **di struttura**, se alla stessa formula totale corrisponde più di un complesso (inserire primo gruppo di



- geometrica, o *cis-trans*:



- ottica, quando il complesso presenta due strutture di cui una è l'immagine speculare dell'altra ma non sovrapponibili fra loro:

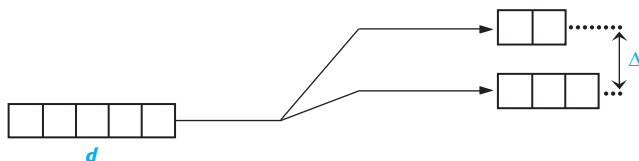


Teoria del campo cristallino

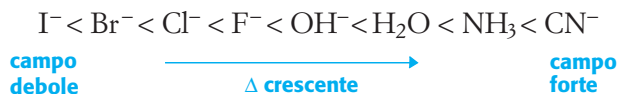
La teoria del campo cristallino studia sia le proprietà **magnetiche** dei complessi (**diamagnetiche** o **paramagnetiche**) sia la formazione di **ioni colorati**.

La principale condizione affinché un catione metallico possa formare complessi colorati è che esso abbia gli orbitali esterni d vuoti o parzialmente occupati, in modo tale da poter ospitare coppie elettroniche “donate” tramite un legame dativo dai ligandi.

Con l'avvicinamento dei ligandi al catione metallico si verificano forze di attrazione (fra le cariche negative dei ligandi e le cariche positive del catione metallico) e forze di repulsione (fra le cariche negative dei ligandi e degli elettroni del metallo). Queste forze portano a uno sdoppiamento di orbitali d , inizialmente degeneri, in due sottolivelli: un blocco da tre orbitali di minor energia, e un secondo da due di energia superiore (nota: si tratta di una disposizione valida per i complessi ottaedrici).



Δ è detto *divisione del campo cristallino* e dipende dalla natura dei ligandi; infatti, è nota una scala, detta **spettrochimica**:



Questa serie regola sia il colore del complesso sia il riempimento degli tali orbitali e, quindi, le proprietà magnetiche del complesso (a seconda che negli orbitali risultino elettroni appaiati o spaiati).