



Molecole e Ioni: Risonanza e Orbitali *d* in Composti di Coordinazione (cap. 9)

Prof. Attilio Citterio

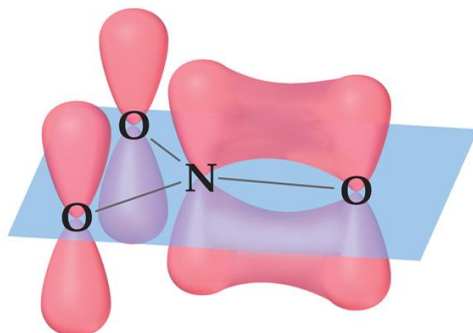
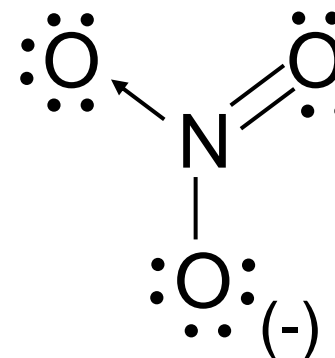
Dipartimento CMIC "Giulio Natta"

<http://iscamap.chem.polimi.it/citterio/it/education/general-chemistry-lessons/>



Ione NO_3^-

La carica negativa non è centrata su uno o due atomi di ossigeno, ma distribuita su tutti e quattro gli atomi, con preferenza per i tre ossigeni.

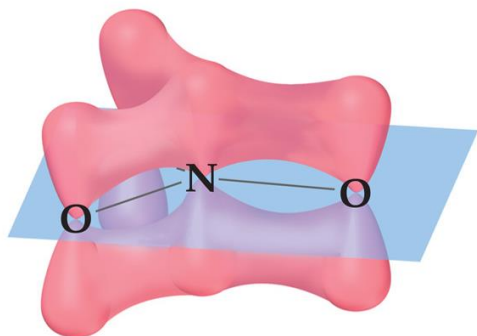


- Ciò perché ciascuno dei quattro atomi nello ione nitrato possiede un orbitale p_z .
- Gli orbitali p_z di tutti e tre gli ossigeni si sovrappongono con l'orbitale p_z sull'azoto centrale.

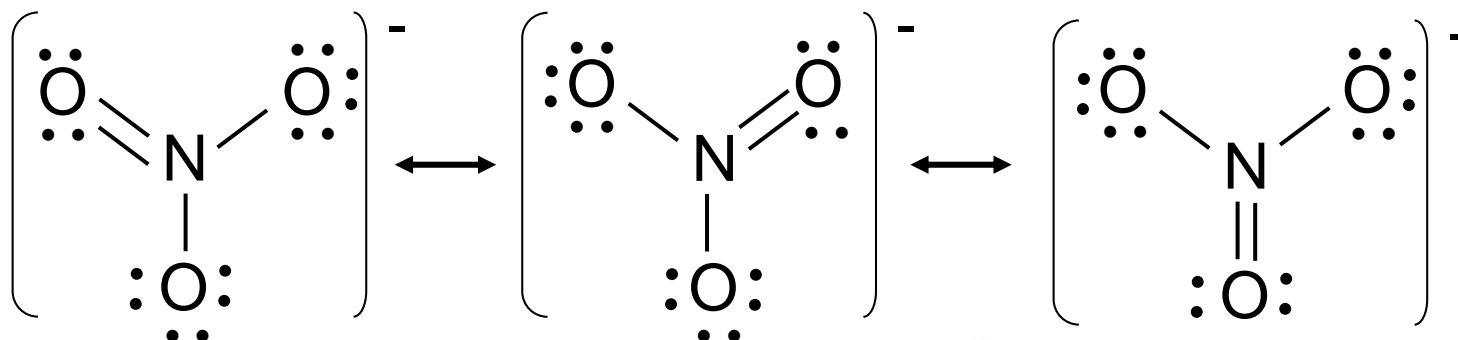


Elettroni Delocalizzati: Risonanza nello Ione Nitrato

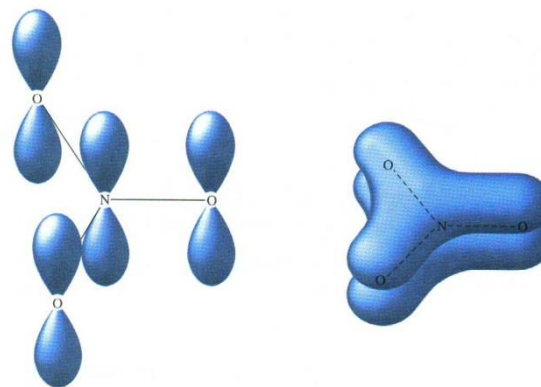
3



Ciò significa che gli elettroni π non sono localizzati tra l'azoto ed uno degli atomi di ossigeno, ma piuttosto che sono delocalizzati sull'intero ione.

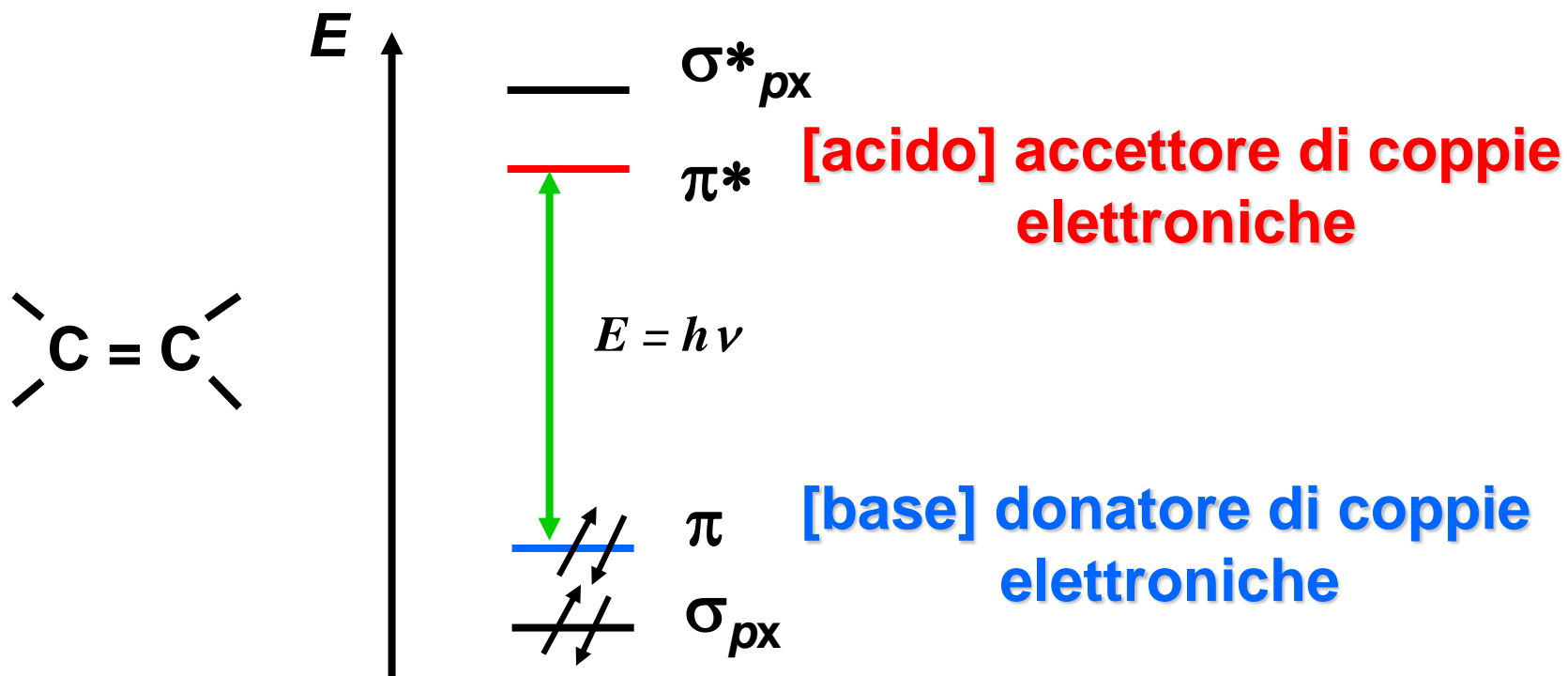


Ibridizzare tutti gli atomi ad sp^2 e combinare gli orbitali p_z non usati per ottenere gli orbitali molecolari.





Acidità e Basicità π di Alcheni

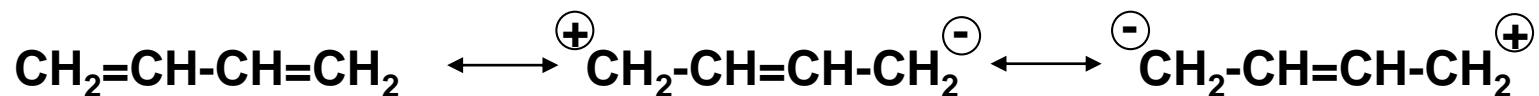




Poliolefine Coniugate

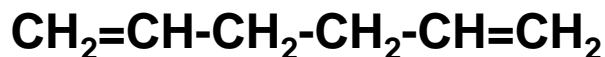
In un composto organico i doppi legami coniugati (cioè non intervallati da carboni sp^3) provocano profonde modifiche nelle energie degli orbitali π a seguito del fenomeno della delocalizzazione degli elettroni π degli atomi di carbonio sp^2 .

Butadiene (forme di risonanza) :

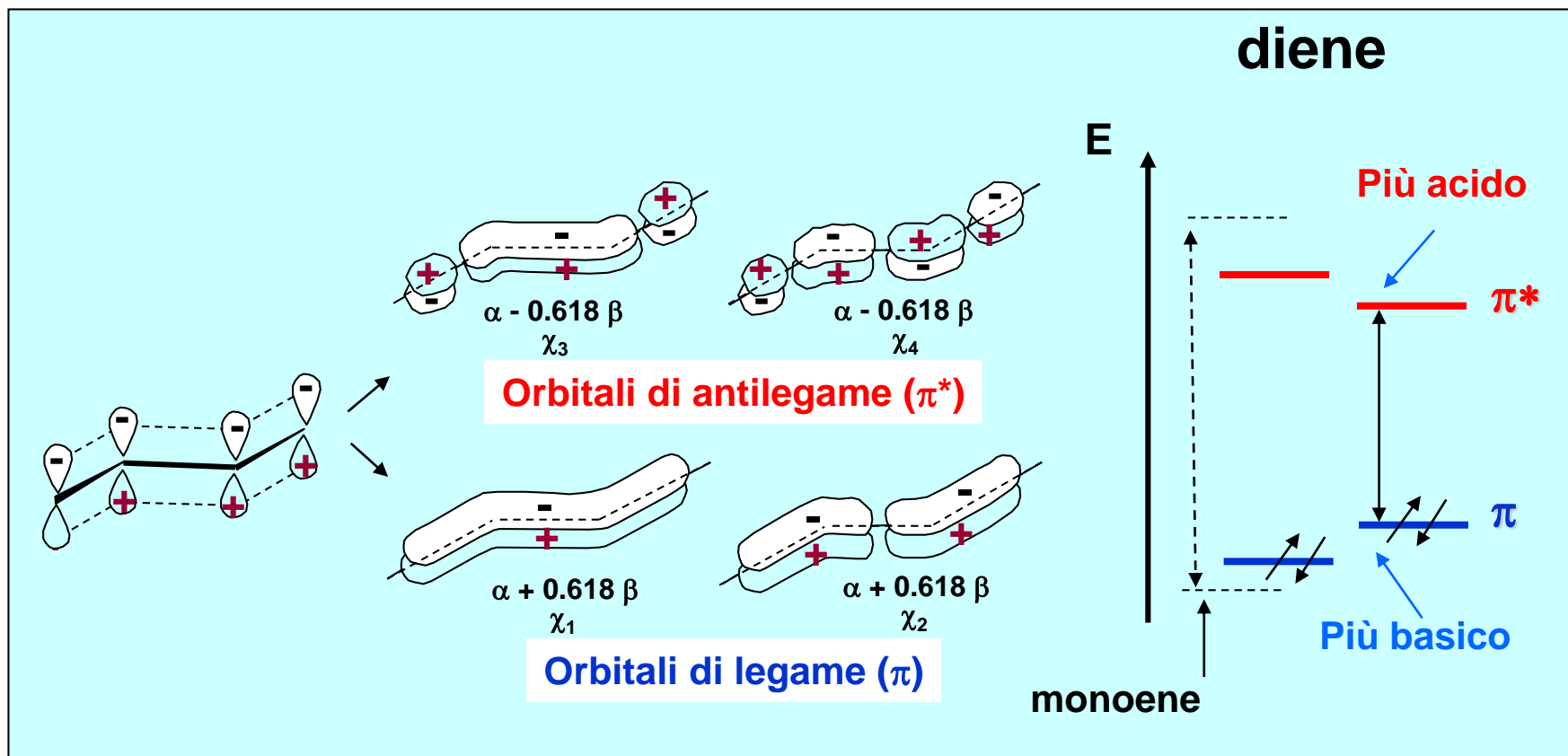


Invece i composti con doppi legami non coniugati si comportano come le semplici olefine (elettroni π localizzati tra due atomi)

1,5-Esadiene (assenza di forme di risonanza) :

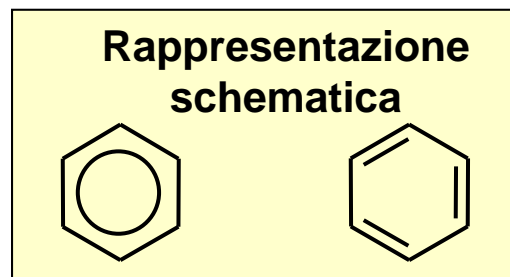
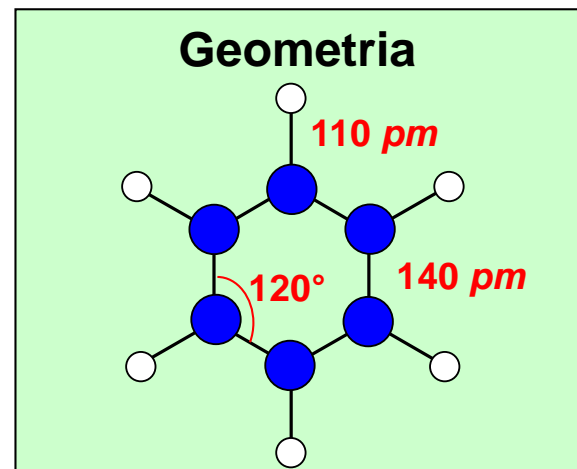
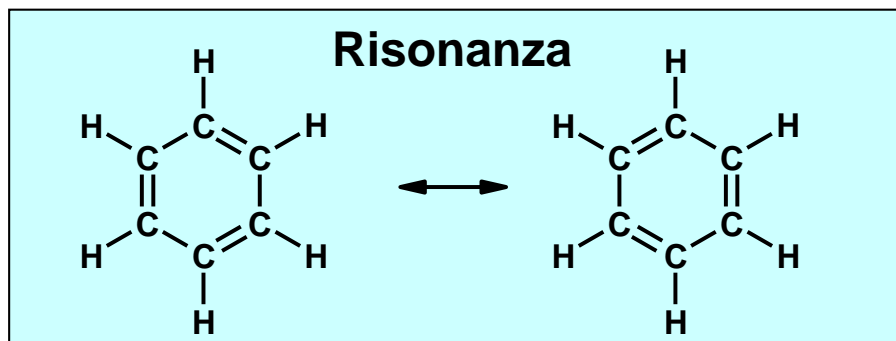


Orbitali nel Butadiene (C_4H_6)



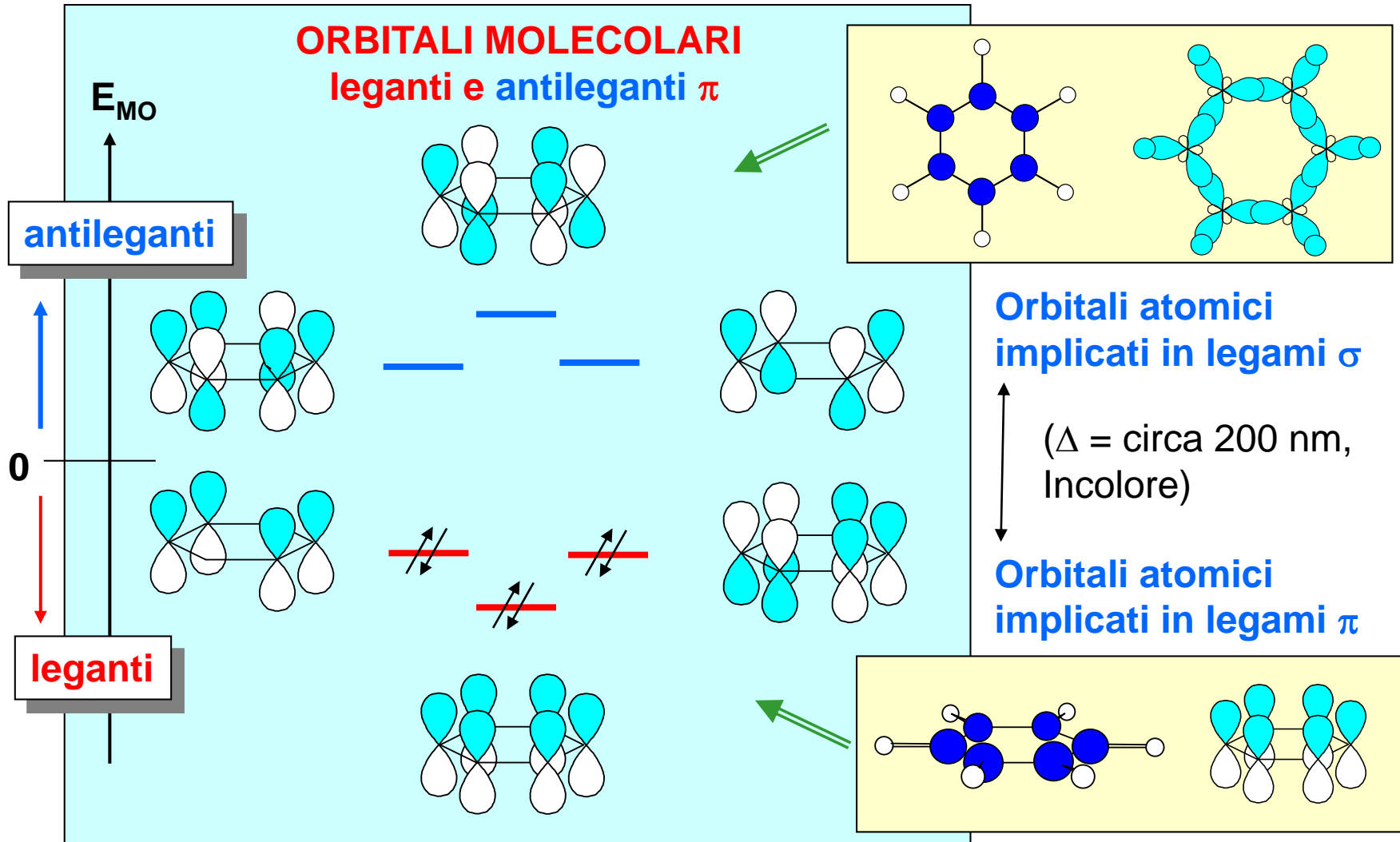
Benzene (Struttura)

Il benzene è il capostipite della classe dei composti organici aromatici. Si tratta di un **esatriene ciclico (C₆H₆)** le cui proprietà sono dominate dalla estesa **risonanza degli elettroni π** . La molecola è planare con tutti gli atomi C ibridizzati sp^2 e tutti i legami C-C e C-H uguali tra loro.



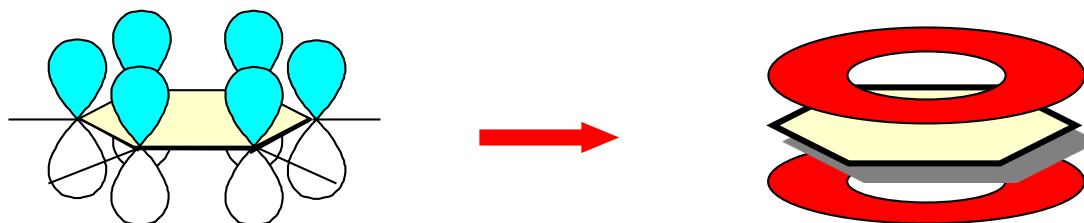


Benzene (Struttura Elettronica)



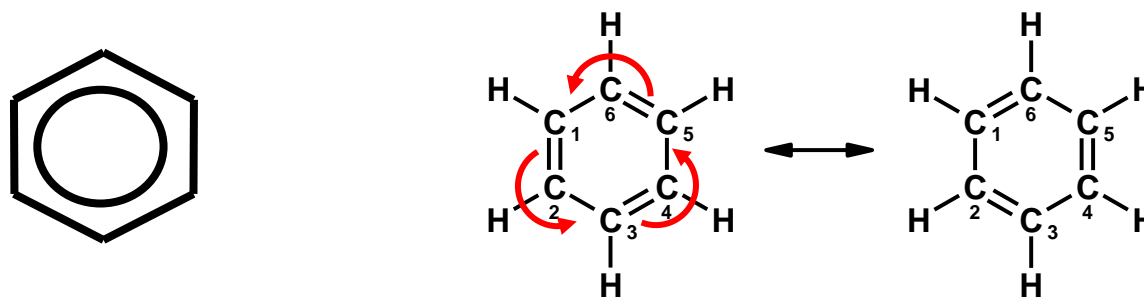


Delocalizzazione Elettronica



L'orbitale π ad energia più bassa prevede l'interazione positiva di tutti i sei orbitali atomici p_z dei sei atomi di carbonio con formazione di una nube π sopra e sotto il piano dell'anello.

Da ciò la notazione semplificata caratterizzante il sistema coniugato e il concetto di risonanza nei sistemi organici aromatici:

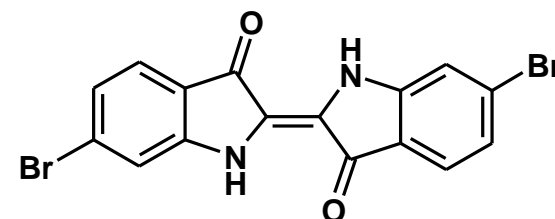




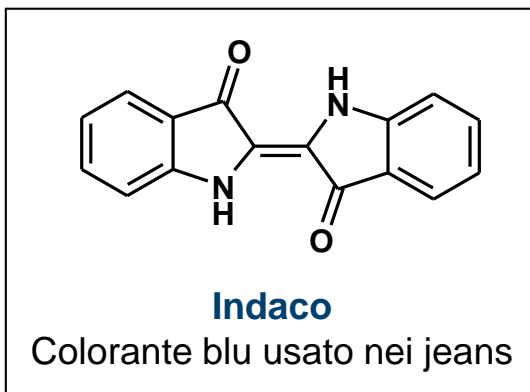
La porpora di Tiro



estratta dal ' Murex '
10.000 murex \approx 1 g di colorante
Pigmento organico
(derivato dibromurato dell'indaco)



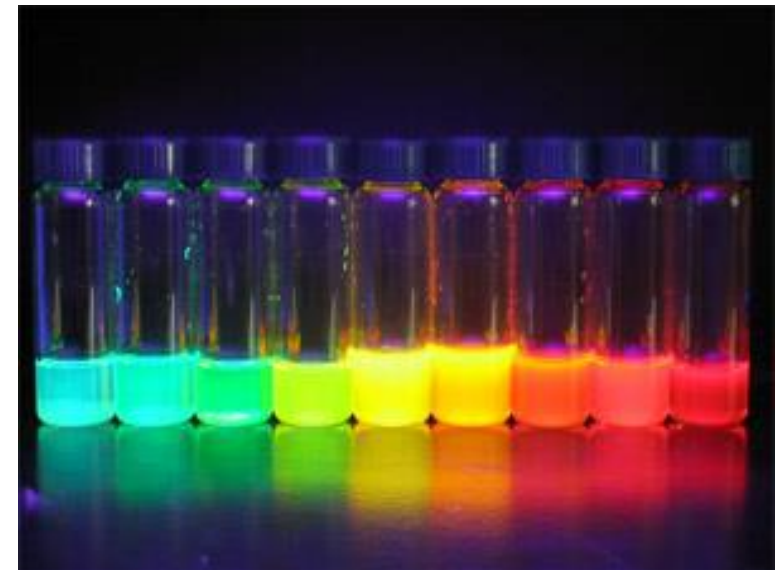
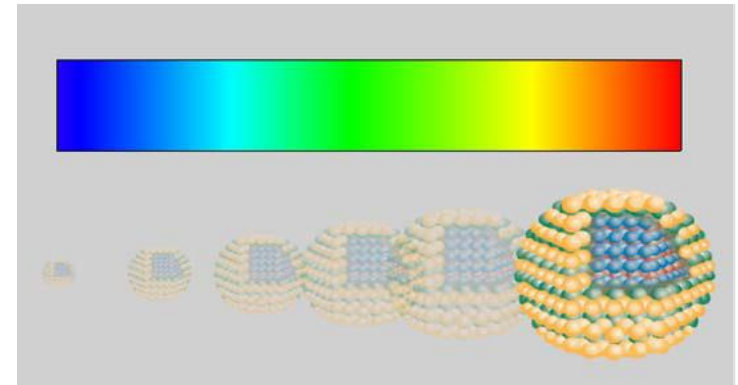
Porpora di Tiro
(6,6'-dibromoindaco)



la 'domus aurea' di Nerone



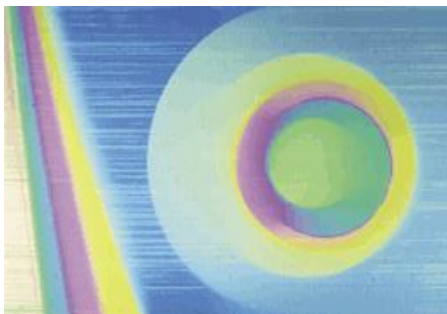
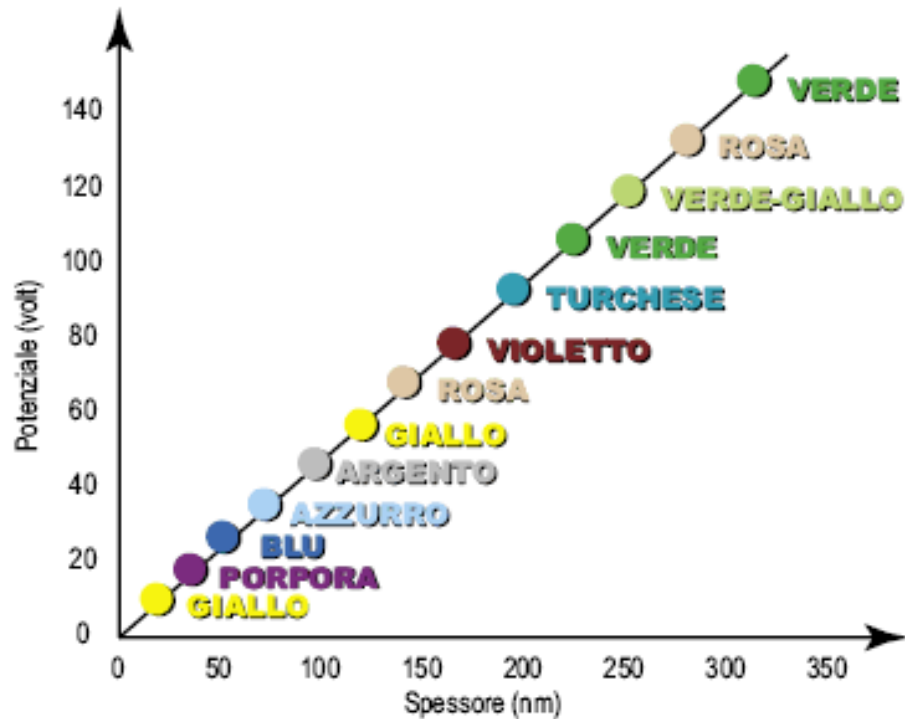
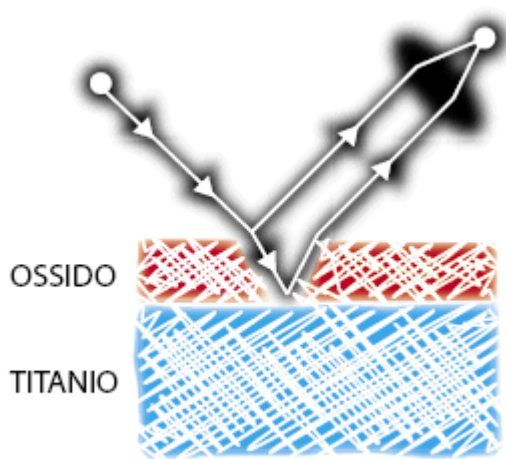
- Un quantum dot (QD) è un nanocristallo fatto di un materiale semiconduttore
 - Composto da elementi dei gruppi II-VI, III-V, o IV-VI
 - Si, Ge, CdSe, CdS, ZnS, ecc.
- Dimensioni controllate
 - 2–10 nm di diametro
 - 100–100,000 atomi coagulati
- Il Colore emesso è direttamente correlato alle dimensioni del dot
- Al crescere del dot il salto tra i livelli cresce andando dal blu al rosso





Colori da Strati Nanometrici di Ossido (Corrosione su Ti Metallico)

Potenziale elettrico e spessori della pellicola d'ossido e colori della prima scala su titanio (interferenza alla superficie del titanio ossidato)



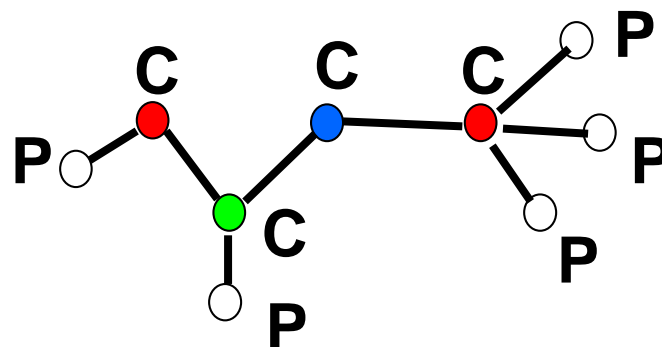
Prof. Pietro Pedferri

Composti di Coordinazione

Tutte le molecole e gli ioni con un minimo di complessità strutturale hanno atomi legati periferici (P) e centrali (C).

Atomi C “semplici” (H, C, N, O):

- atomi del primo periodo
- numero limitato di legami
- la geometria segue il modello VSEPR (ibridizzazione s/p)
- rispettano la regola degli 8 elettroni



Atomi C più “complessi”:

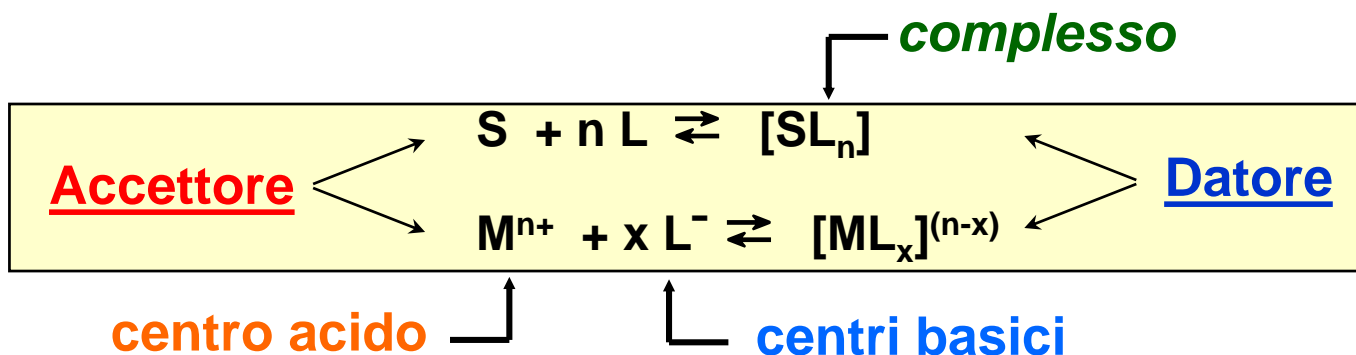
- atomi dei periodi successivi (di transizione in particolare)
- numero anche molto alto di legami (da 2 a 12)
- geometrie “complesse” con fenomeni di isomeria (ancora utile il modello VSEPR - ibridizzazione s/p e $s/p/d$)
- rispettano talvolta la regola dei 18 elettroni

Legami nei Composti di Coordinazione

La natura dei legami chimici è sempre la stessa (interazione tra atomi a seguito della condivisione di elettroni tra più nuclei).

Nel caso dei composti di coordinazione il legame è visto come derivato da una interazione acido-base di Lewis tra un **centro acido** di un **substrato (S)** e **centri basici** di anioni o molecole neutre (**leganti (L)**). Il legame è cioè di tipo dativo (coppia di elettroni forniti dalla base all'acido) e lo stesso centro acido è interessato da più legami (2-12). La formazione del complesso è una sequenza di tipici equilibri acido-base (**reazioni di scambio di legante**).

Nel caso in cui il centro acido è un metallo si parla di composto di coordinazione o **complesso** metallico (o **ione complesso** se ha cariche).

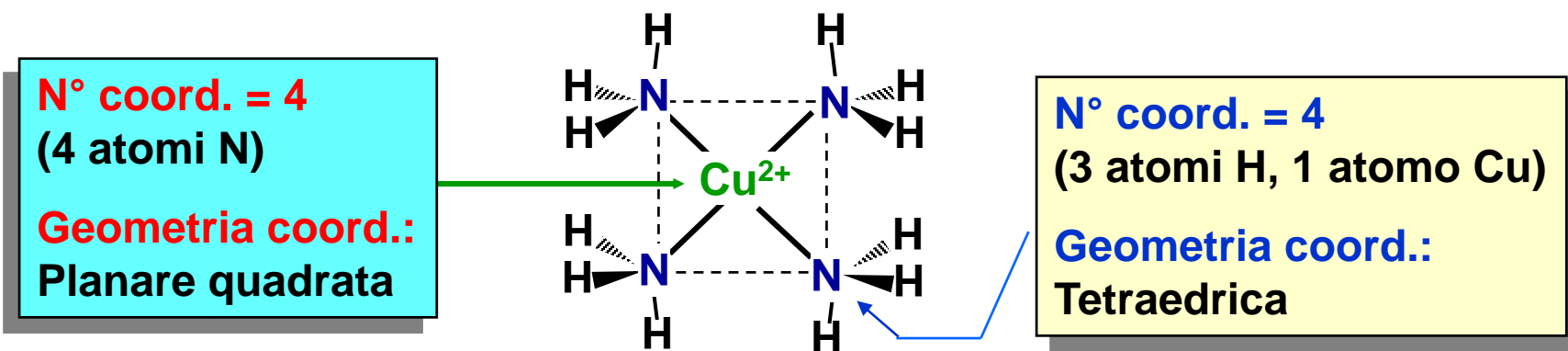


Numero e Geometria di Coordinazione

Per descrivere i composti di coordinazione si analizza ogni atomo centrale “complesso” o “semplice” separatamente, valutandone il numero di atomi a distanza di legame (isolati o, a loro volta, legati con altri atomi) e la loro disposizione spaziale.

Parametri descrittivi importanti sono:

- ⇒ **Numero di coordinazione** (numero degli atomi direttamente legati all'atomo centrale)
- ⇒ **Geometria di coordinazione** (disposizione spaziale degli atomi direttamente legati all'atomo centrale e simmetria dell'intorno)

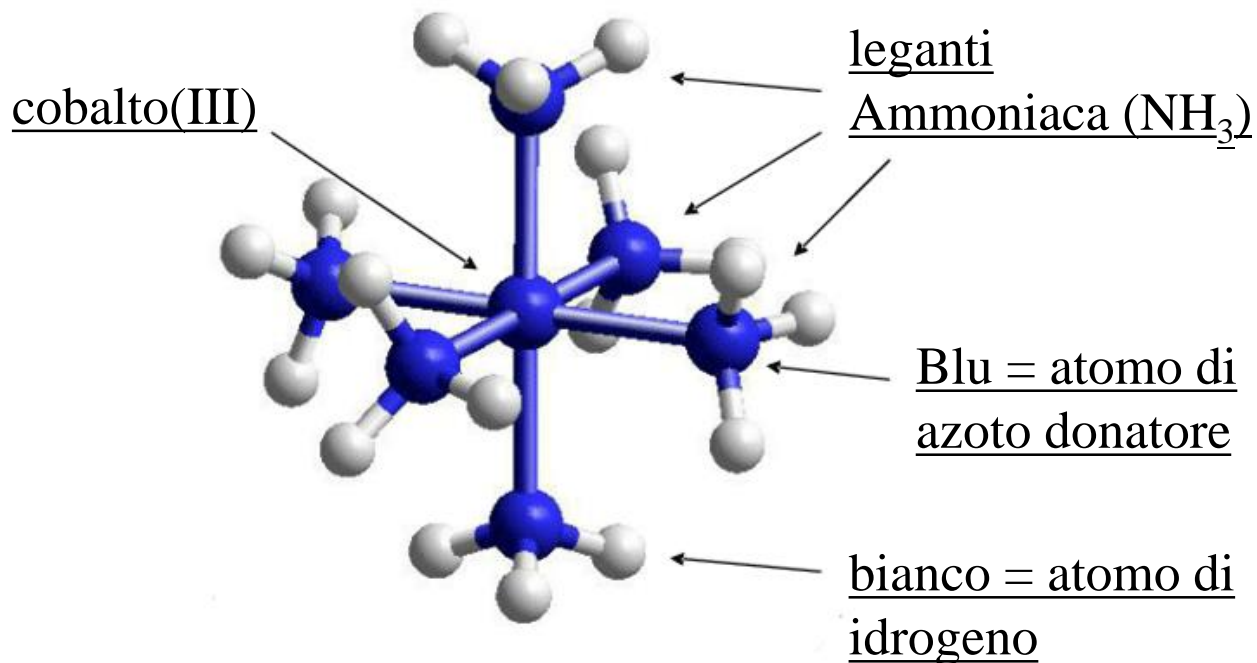


Complesso cationico $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$



Esempio di Composto di Coordinazione: Ione Esamminocobalto(III)

17



Complesso cationico del Cobalto(III) a geometria ottaedrica

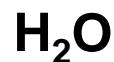


Leganti Monodentati Comuni

Molecola o ione	Legante	Nome nel complesso	Atomo datore	Struttura
-----------------	---------	--------------------	--------------	-----------

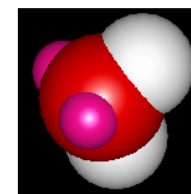
Monodentati

Acqua



Acquo

O

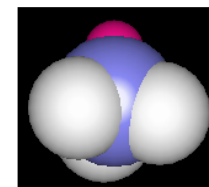


Ammoniaca



Ammino

N



Ione Bromuro



Bromo

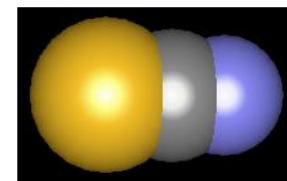
Br

Ione Cianuro



Tiociano

S

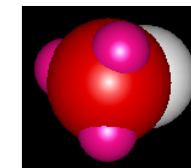


Ione Idrossido



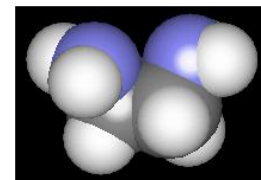
Idrosso

O



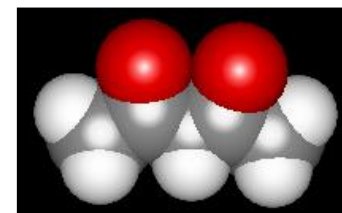
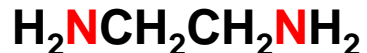
Dentatura di un Legante

- Corrisponde al numero di centri basici (atomi con coppie elettroniche non condivise in grado di dare legami sigma) che un legante è in grado di condividere con uno o più centri acidi

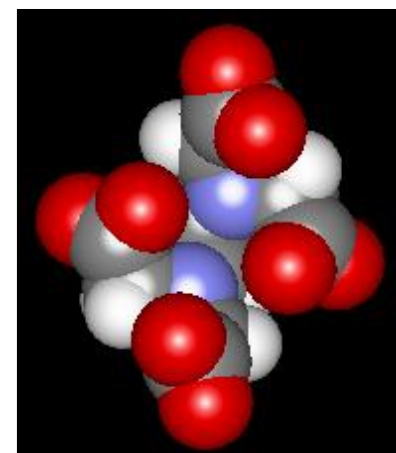


- Leganti Bidentati

Etilendiammina [Etilendiammino(en)] (2 N)



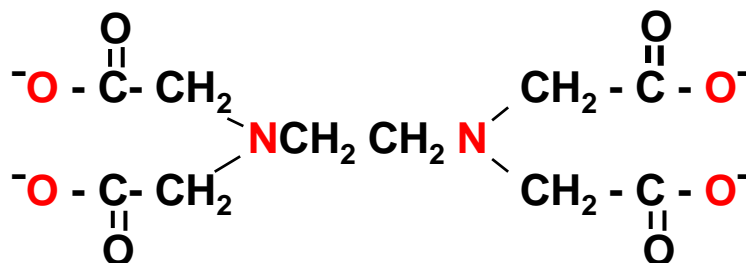
Acetilacetato [Acetilacetato (acac)] (2 O)

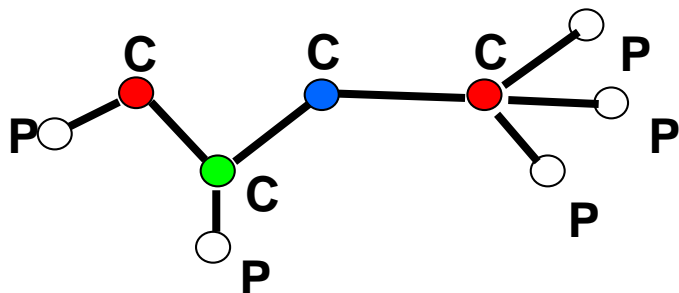


- Esadentati

EDTA

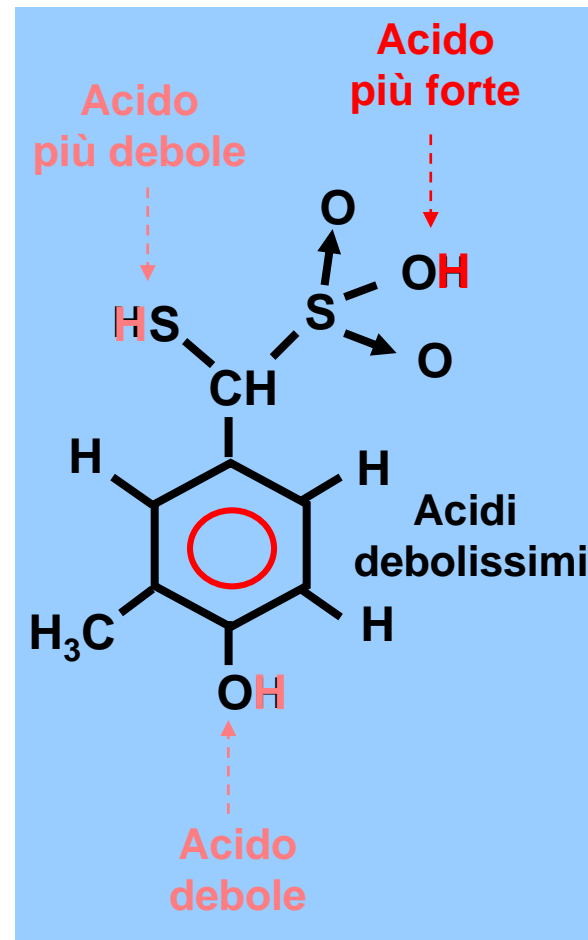
(2 N e 4 O)





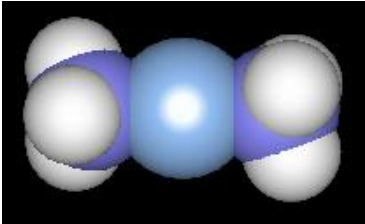
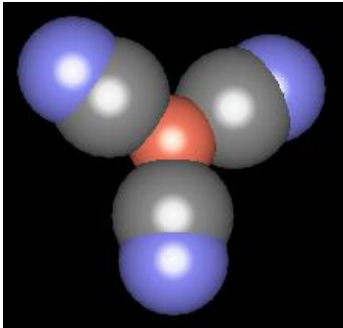
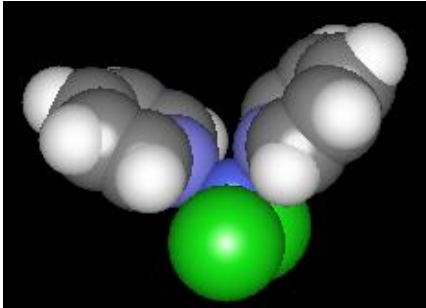
Una volta nota la formula di struttura del composto, per quanto complesso, basta:

- 1) analizzare gli atomi periferici e scegliere gli H
- 2) analizzare gli atomi centrali direttamente legati a H
- 3) ordinare questi ultimi in base all'elettronegatività dell'atomo centrale X (gli idrogeni legati agli atomi più elettronegativi sono più acidi)
- 4) se esistono più gruppi X-H con lo stesso X i più acidi sono quelli in cui X è legato al massimo gruppo di atomi elettronegativi.



3 diversi centri acidi più rilevanti

Geometrie in Ioni Complessi Metallici

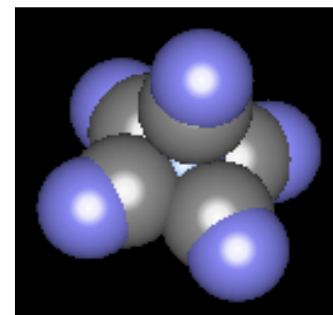
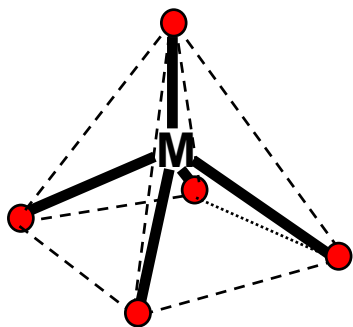
Formula	geometria	schema legami	Struttura (CPK)
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	lineare (sp)	$\text{H}_3\text{N}-\text{Ag}^+-\text{NH}_3$	
$[\text{Cu}(\text{CN})_3]^-$	trigonale planare (sp^2)	$\begin{array}{ccc} \text{NC} & & \text{CN} \\ & \diagdown & / \\ & \text{Cu}^- & \\ & / & \diagdown \\ \text{CN} & & \end{array}$	
$[\text{Co}(\text{py})_2\text{Cl}_2]$	Tetraedrica (sp^3)	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Py}-\text{Co}-\text{Cl} \\ / \quad \backslash \\ \text{Py} \end{array}$	



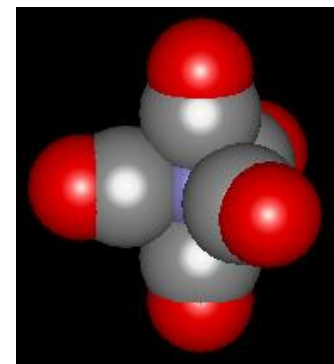
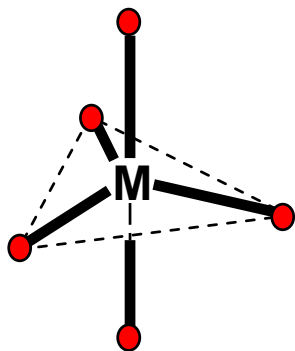
Numeri di Coordinazione 5

Due alternative:

a) piramidale quadrata (C_{4v}):

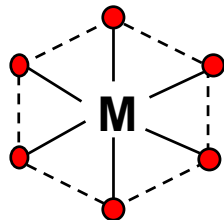


b) bipiramide trigonale (D_{3h} ; sp^3d)



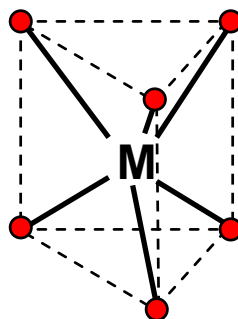


Numero di Coordinazione 6



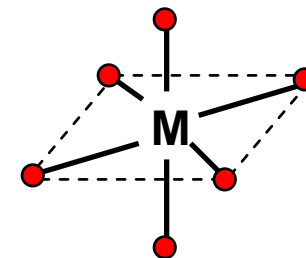
a) Planare

3 isomeri
(orto, meta, para)
 Ma_4b_2 e Ma_3b_3



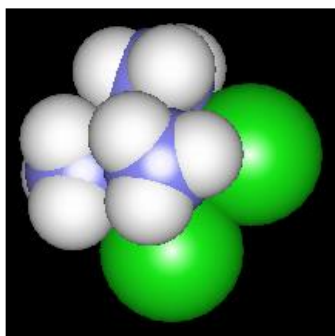
trigonale prismatica

3 isomeri
(orto, meta, para)
 Ma_4b_2 e Ma_3b_3

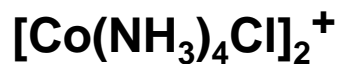


Ottaedrica
 sp^3d^2

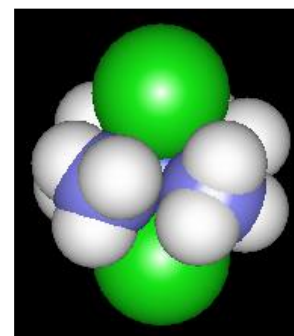
2 isomeri
cis e *trans*
 Ma_4b_2 e Ma_3b_3



cis
viola



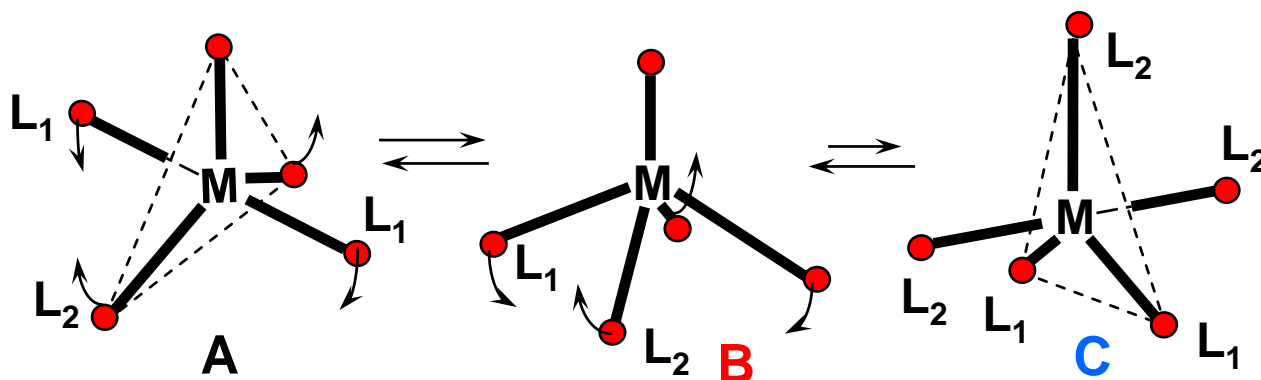
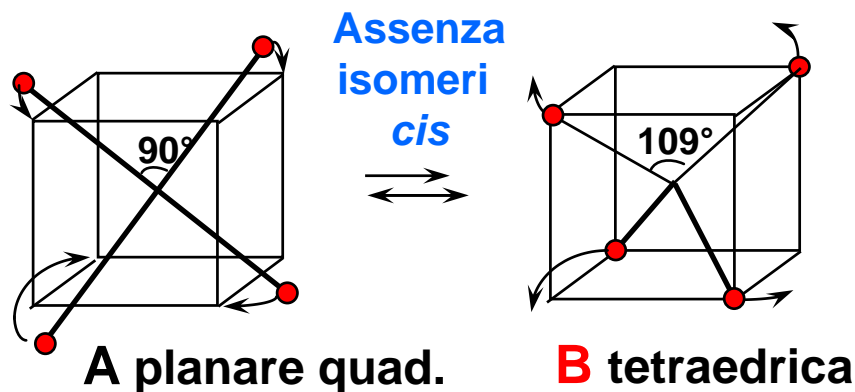
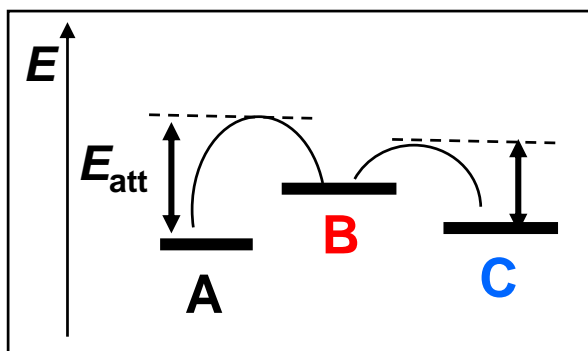
trans
verde





Flussionalità ed Interconversione

In complessi dello stesso N.C. si può osservare il fenomeno della non rigidità stereochimica (**flussionalità**) consistente nell'inter-conversione veloce (E_{att} bassa) tra geometrie diverse.

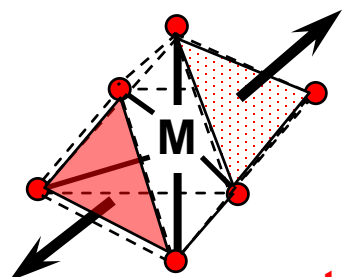


Interscambio leganti assiali-equatoriali in complessi 5-coordinati

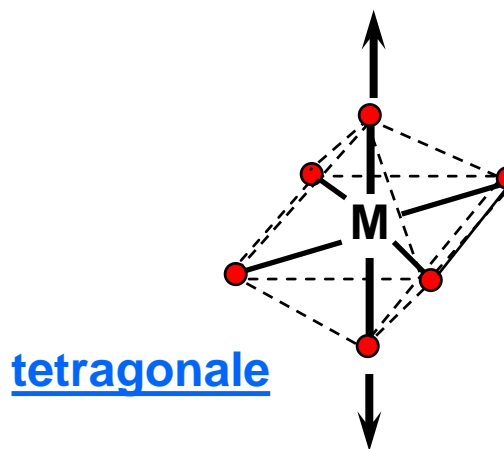
Distorsioni in Composti di Coordinazione

Molti complessi presentano una geometria più o meno distorta rispetto ad una esatta (cioè corrispondente ad un poliedro regolare). Il fenomeno è associato alle dimensioni dei leganti o a repulsioni elettroniche.

Nei complessi ottaedrici si hanno distorsioni **trigonale** (lungo l'asse centrato sulle facce opposte) o **tetragonale** (lungo l'asse z). In quest'ultimo caso i leganti assiali si possono allontanare tanto da far assumere al complesso una geometria planare quadrata.



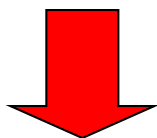
trigonale



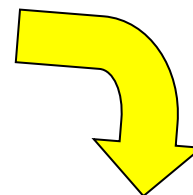
tetragonale

Classificazione dei Leganti

- Leganti donatori classici o semplici: agiscono come donatori di doppietti elettronici (σ) a molecole o ioni accettori e formano complessi con tutti i tipi di acidi di Lewis, ioni metallici o molecole.
- Leganti non classici, leganti π -accettori o leganti π -acidi (formano principalmente composti con atomi di metalli di transizione).



I metalli hanno orbitali d



Il legante non solo può agire da donatore, ma possiede anche orbitali accettori

:NR₃ può agire da base ma gli orbitali d vuoti sono ad alta energia

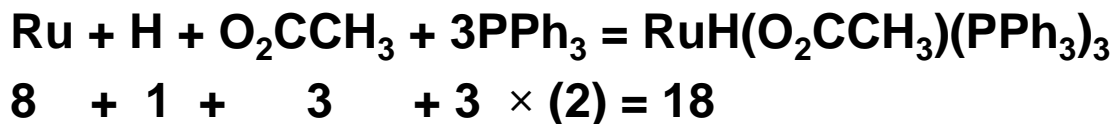
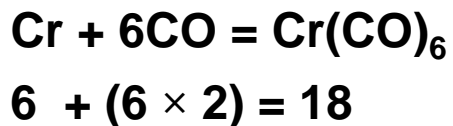
:PR₃ può agire da base, ma ha orbitali $3d$ vuoti a bassa energia

Classificazione in Termini Elettronici

- Donatori mono-elettronici (radicali): ($\cdot\text{F}$, $\cdot\text{SH}$, $\cdot\text{CH}_3$)
- Donatori bi-elettronici ($:\text{NH}_3$, $\text{H}_2\text{O}:$)
- Donatori tri-elettronici: (ione acetato)
- Donatore tetra-elettronici: ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$)

Regola dei 18 elettroni o formalismo del gas nobile

Approccio fenomenologico di esprimere la tendenza manifestata da un atomo di un metallo di transizione ad usare nei legami metallo-leganti tutti i propri orbitali di valenza, ossia i cinque nd , l'orbitale $(n+1)s$ e tre orbitali $(n+1)p$. La somma del numero di elettroni di valenza dell'atomo inteso come unità libera e del numero di elettroni provenienti dai leganti neutri può così raggiungere il valore massimo di 18.

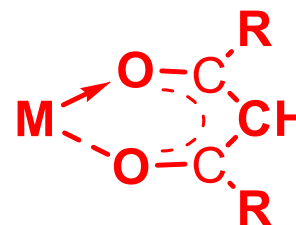
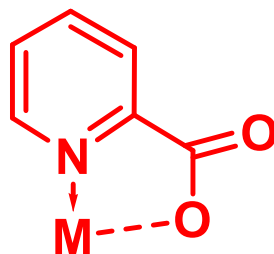
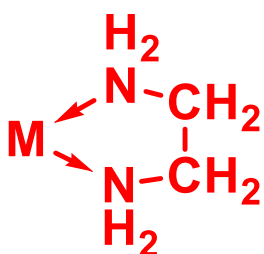


Classificazione Strutturale

Fa riferimento al numero di siti di coordinazione del metallo centrale che il legante(i) sono in grado di saturare:

- Mono-dentato
- Bi-dentato
- Tri-dentato
- Tetra-dentato

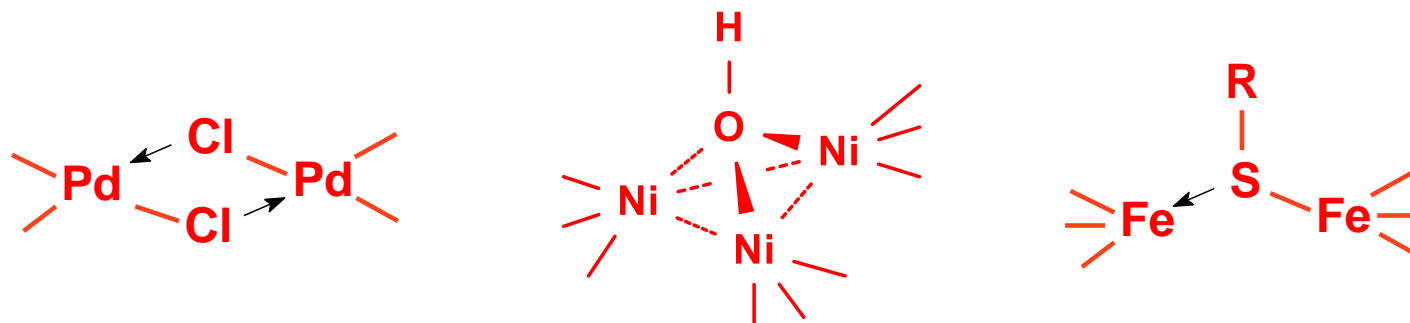
Quando i leganti bi-dentati sono legati esclusivamente ad uno stesso atomo centrale vengono denominati **chelati**:



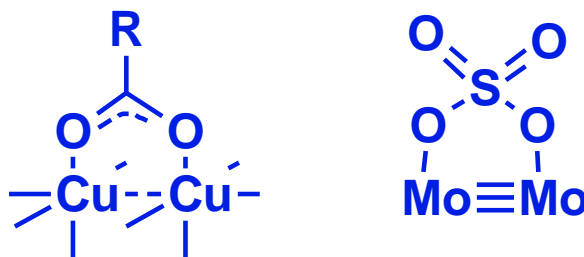


Legami a Ponte

Leganti mono-dentati a ponte: un solo atomo legante che forma due o tre legami con differenti atomi metallici (nomenclatura: μ^n)



Leganti bidentati a ponte: leganti con più atomi potenzialmente elettrondonatori

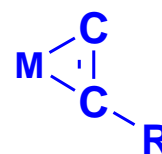
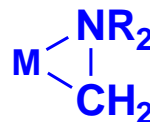
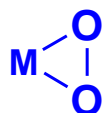




Leganti Bidentati

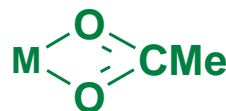
(classificati secondo la dimensione dell'anello formato con il Metallo)

Anello a tre termini:



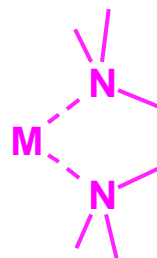
perosso,
metilenammino,
etileno

Anello a quattro termini:



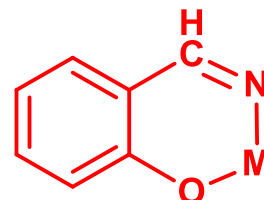
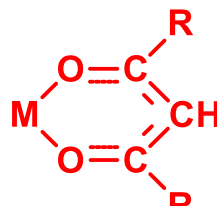
acetato, xantato

Anello a cinque termini:



etilendiammino,
diene

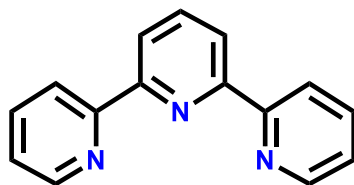
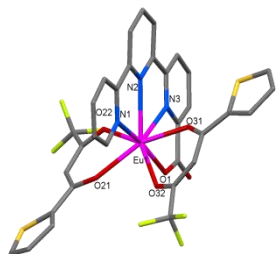
Anello a sei termini:



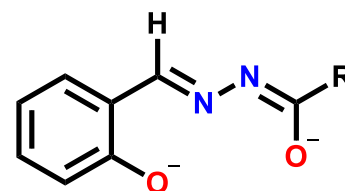
acetilacetonato,
base di Schiff

Leganti Tridentati Rigidi e Flessibili

Leganti rigidi sono quelle molecole dotate di tre centri basici in posizioni opportune su sistemi aromatici coniugati e planari (geometrie A e B):

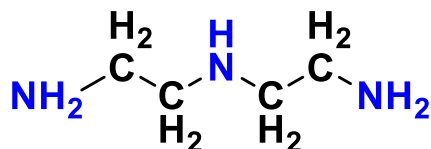


Terpiridina (terpi)

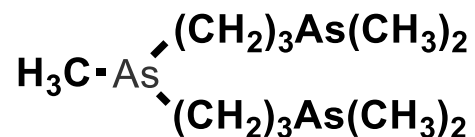


Acilidrazoni della salicilaldeide

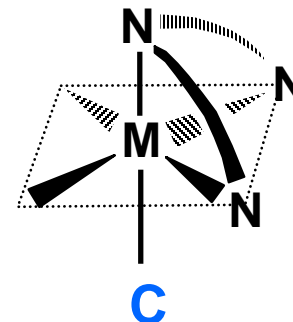
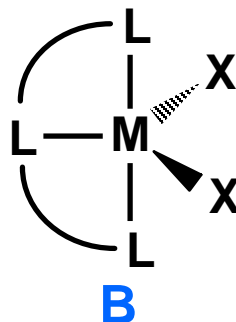
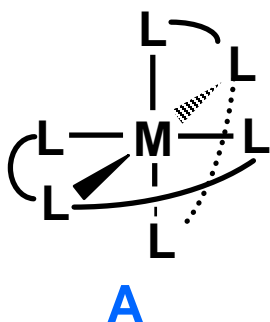
Altri **leganti** sono **flessibili** tridentati con tre centri basici in posizioni adatte su sistemi alifatici ad ampia mobilità (geometrie A-C)



Diethylentriammina (dien)



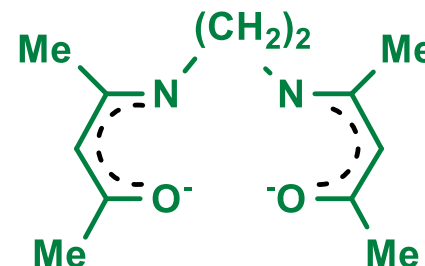
Bis(3-dimetilarsinilpropil)metilarsina (trias)



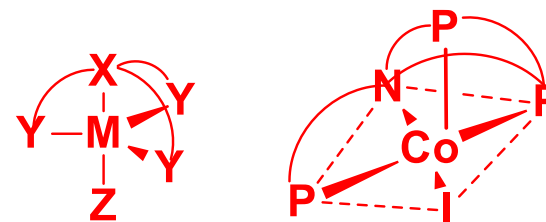
Leganti Quadri-dentati

1) A catena aperta non ramificati : $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$

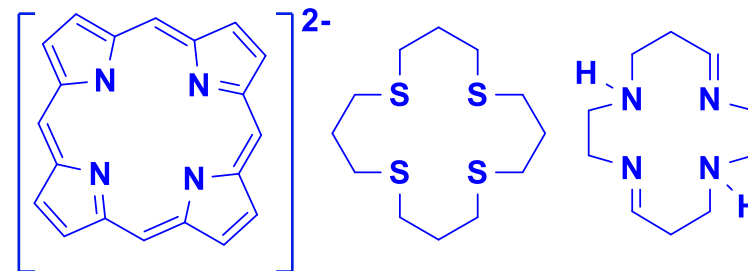
2) Basi di Schiff derivati dall'acetilacetone :



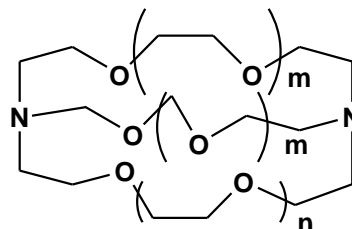
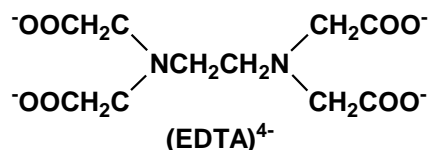
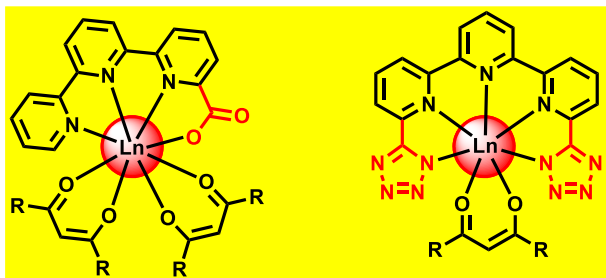
3) Leganti a tripode del tipo $\text{X}(\text{-Y})_3$ [dove $\text{X} = \text{N}, \text{P}, \text{As}$ e $\text{Y} = \text{NR}_2, \text{PR}_2, \text{AsR}_2, \text{RS}$ e RSe]. Le connessioni sono catene CH_2CH_2 , $(\text{CH}_2)_3$ o $(\text{o-Ph-CH}_2)\text{CH}_2$. Favoriscono spesso la formazione di complessi a bipyramide trigonale.



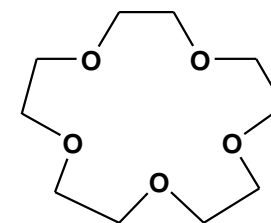
4) Macro cicli : molecole cicliche con 4 centri basici planari (aromatici) o flessibili: nucleo della corriina e tetraeteri, tetrasolfuri e tetrammine.



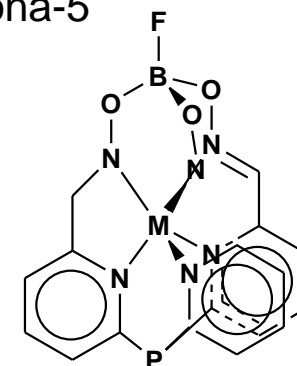
- **EDTA**
- **ETERI A CORONA** (ciclici o policiclici, formano importanti complessi con ioni dei metalli alcalini e alcalini terrosi)
- **CRIPTANDI** (leganti biciclici, danno complessi con costanti di stabilità molto alte, alta selettività dipendente dalle dimensioni dell'anello)
- **LEGANTI INCAPSULANTI** (si formano direttamente intorno allo ione metallico e non possono abbandonarlo)



criptando

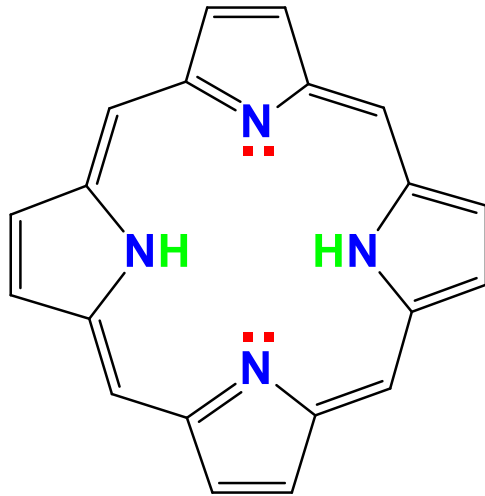


15-corona-5

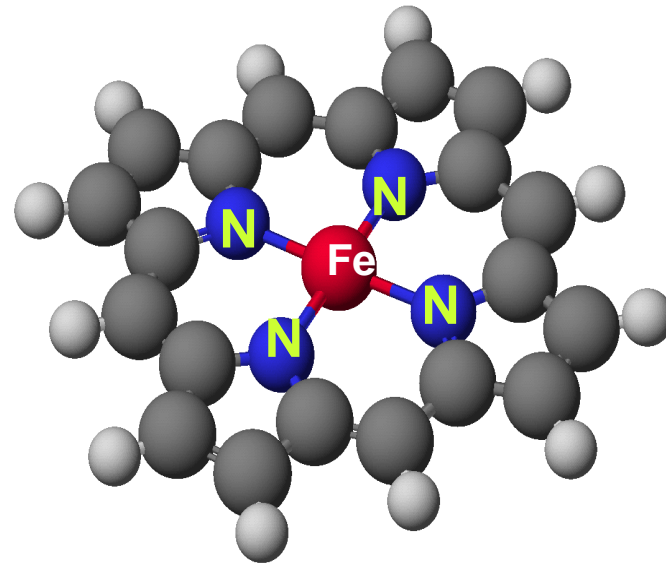




Leganti Biologici: Porfirine



Porfirina

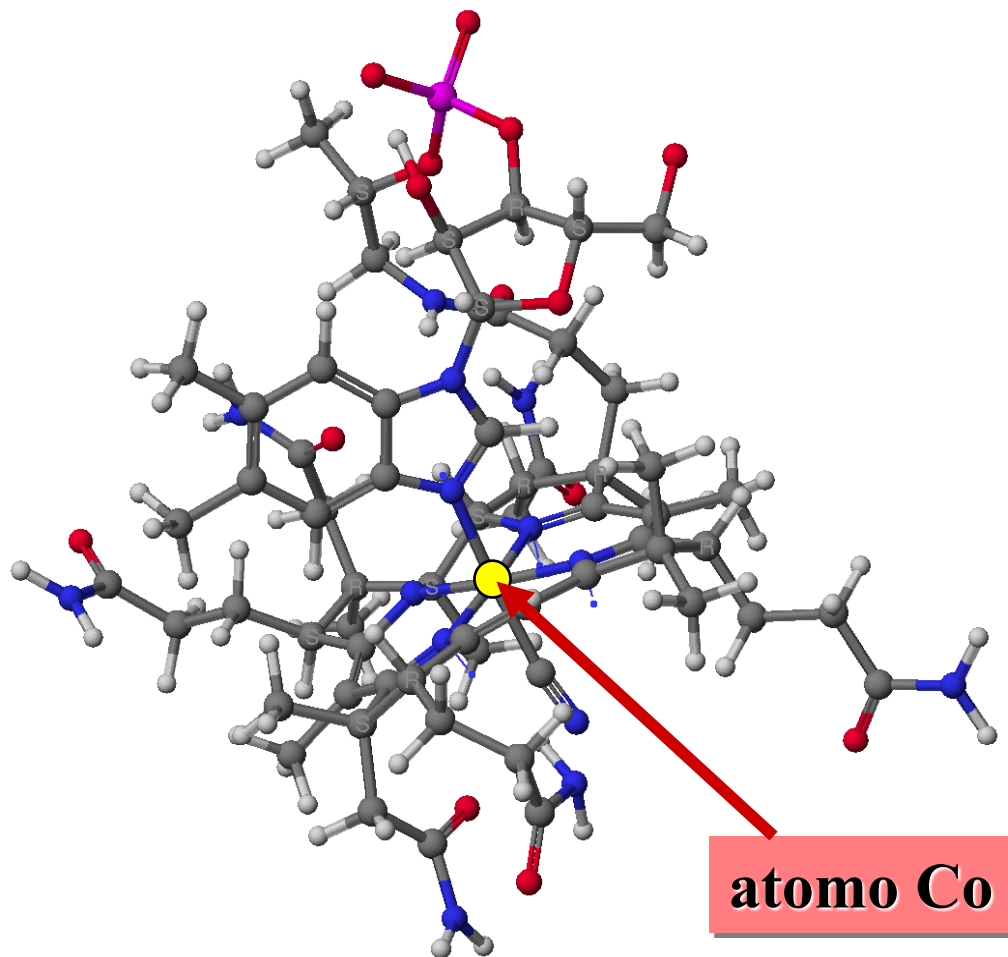


Heme: complesso Fe porfirina

(presente nell'emoglobina, mioglobina, citocromi, ecc.)



Vitamina B12 – Organometallo M-C

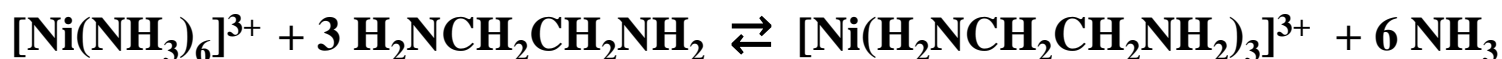


Effetto Chelante e Macrocielo

In presenza di più leganti la conoscenza del tipo e distribuzione dei complessi tra cui si ripartisce un sistema contenente ioni metallici è difficile e dipende dai valori di tutte le costanti di equilibrio β di ogni complesso e dagli eventuali equilibri acido-base, di precipitazione e redox coinvolti.

Si può semplificare l'analisi considerando che :

- 1) I leganti chelanti formano complessi più stabili degli analoghi leganti mono-dentati (**effetto chelante**);



$$\Delta G^\circ = -67 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (\Delta H^\circ = -13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}, \quad \underline{\underline{-T\Delta S^\circ = -54 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}})$$

- 2) I leganti macrociclici formano complessi più stabili dei leganti chelanti (**effetto macrocielo**)

$$K = 10^4$$



Leganti π -Acidi o π -Accettori: Complessi π

- I leganti per i quali assume rilevanza il legame π sono l'ossido di carbonio, gli isonitrili, le fosfine, le arsine, le stibine sostituite, i solfuri, l'ossido di azoto, e le molecole con orbitali π delocalizzati (piridina, fenantrolina, ditiochetoni, ...)
- Numerose tipologie di complessi (binari, misti)
- Gli atomi metallici sono presenti in bassi stati di ossidazione formali positivi o negativi, oppure allo stato zero (stabilizzati dagli stessi leganti)
- I leganti infatti possiedono, oltre alla coppia di elettroni solitaria, anche orbitali p vuoti, che accettano densità elettronica dagli orbitali pieni del metallo per formare **un legame di tipo π** che integra il legame σ .
- La capacità dei leganti di accettare densità elettronica in orbitali π vuoti viene chiamata **acidità π** .

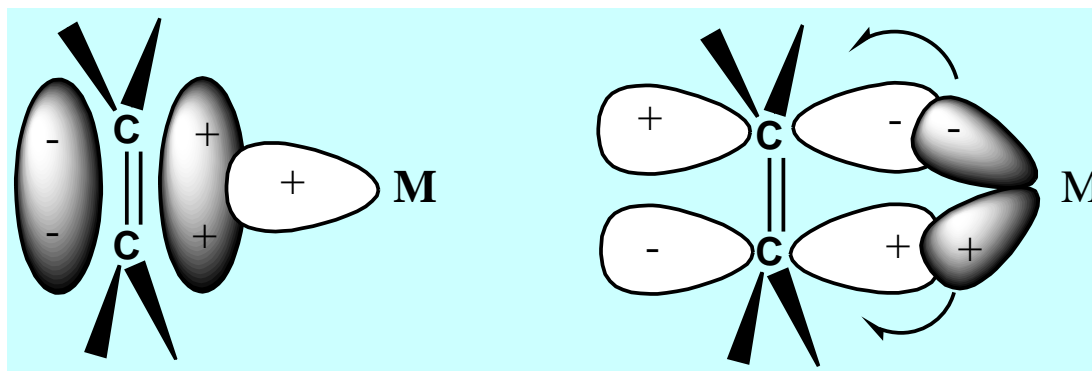
Leganti π -Acidi o π -Accettori: Complessi π (2)

Altri leganti:

- I leganti π -acidi impegnano orbitali σ e orbitali π , il cui piano nodale include l'asse del legame σ .
- Molecole organiche insature che formano legami con il metallo in bassi stati di ossidazione (complessi π) nei quali sia la donazione che la retro-donazione si realizza usando orbitali π del legante stesso. Nei complessi π l'atomo metallico è situato al di fuori del piano molecolare dei leganti, mentre nel caso dei complessi con i leganti π -acidi esso si trova lungo gli assi dei leganti lineari o nel piano di quelli planari.
- Legami multipli metallo-ossigeno o metallo-azoto (il flusso di elettroni è diretto in senso opposto a quello che si verifica nel legame con leganti π -acidi, dagli orbitali p di O e di N agli orbitali d del metallo).

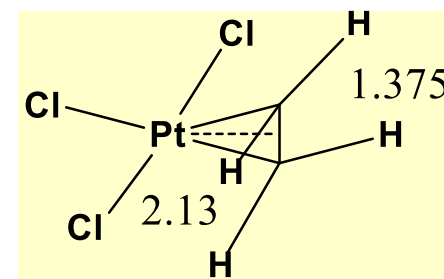
Complessi π di Molecole Organiche Insature

- Primo complesso metallorganico (Zeise, 1845) $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$, contenente l'alchene coordinato con l'asse $C=C$ perpendicolare ad una delle direzioni di legame previste per l'atomo metallico centrale (coordinazione "sideway").
- Un orbitale di legame del metallo punta esattamente verso la posizione mediana del legame $C=C$




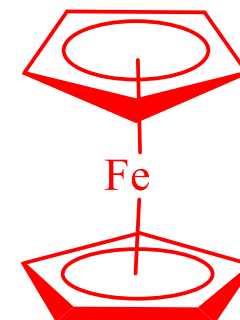
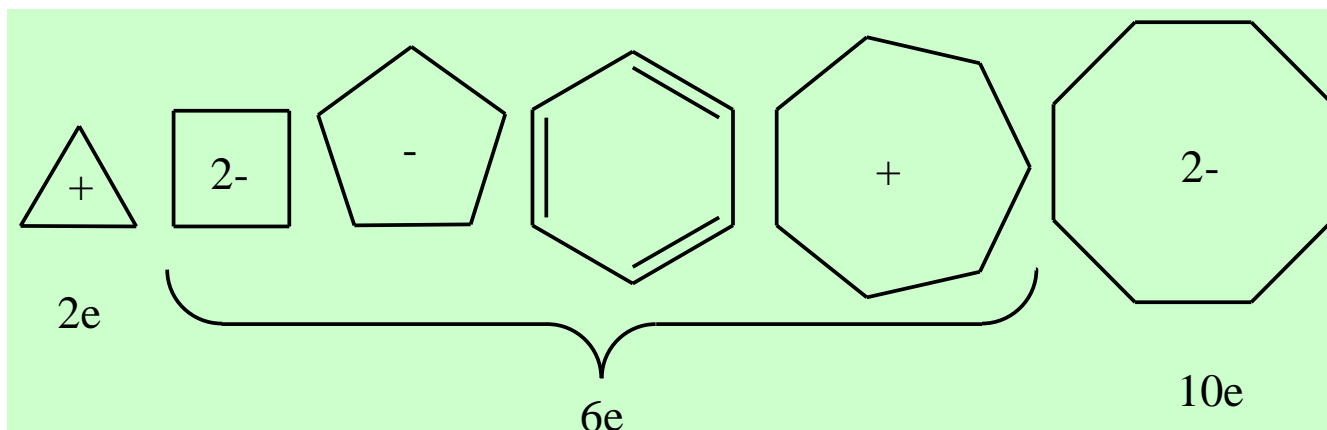
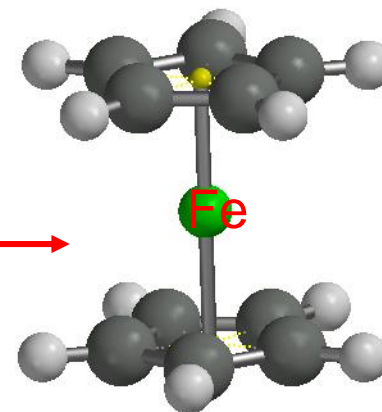
Donazione da orbitali π pieni all'orbitale vuoto del metallo

Retro-donazione da un orbitale pieno del metallo a orbitali π accettori



Sistemi con Anelli Aromatici

- Alcuni sistemi ciclici di elettroni delocalizzati π in molecole aromatiche possono sovrapporsi con gli orbitali d_{xz} e d_{yz} di un metallo.
- Il primo sistema scoperto fu il ferrocene 
- Altri sistemi aromatici con i numeri magici richiesti per una configurazione aromatica:



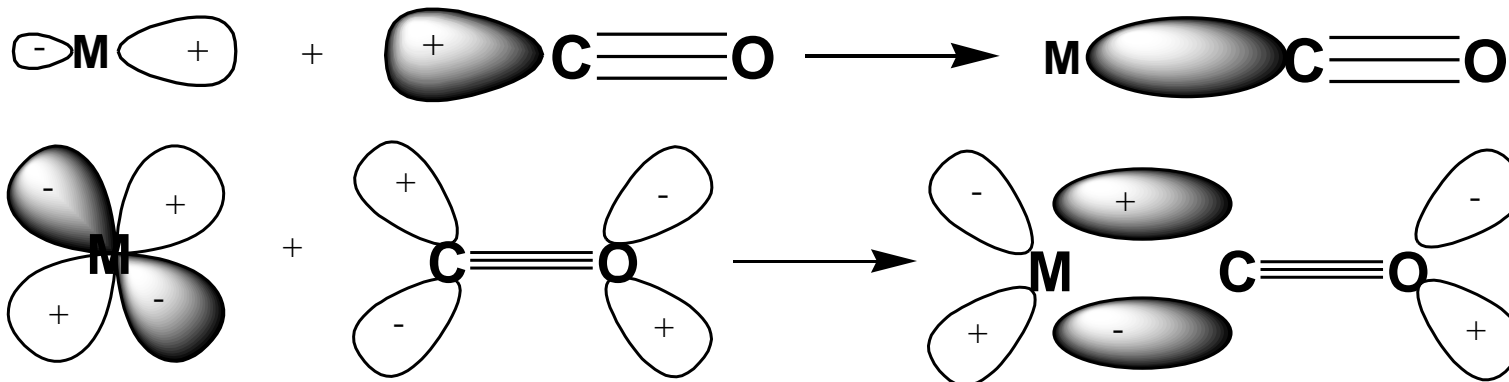


Leganti π -Accettori (p. es. CO)

Il CO è il legante accettore più importante (Mond, 1890).

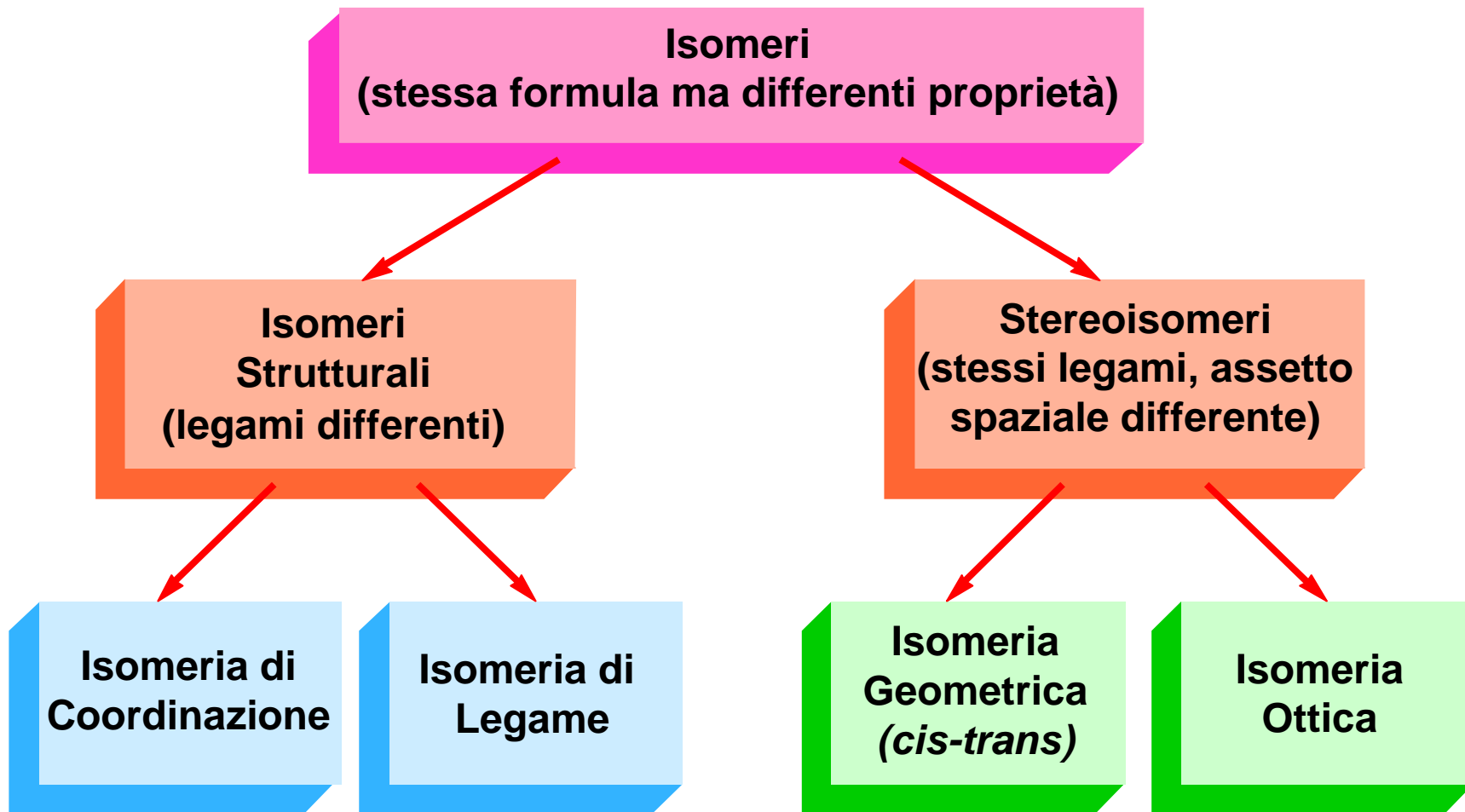
La sua coordinazione agli ioni metallici è dovuta a:

1. Sovrapposizione di un orbitale σ pieno del carbonio con un orbitale di tipo σ del metallo. Lo spostamento della nuvola del carbonio nella direzione $C \rightarrow M$ in questa sovrapposizione di tipo dativo, porterebbe ad una inaccettabile concentrazione di densità elettronica sul metallo. Il metallo per ridurre tale densità elettronica restituisce elettroni al legante.
2. Sovrapposizione di tipo dativo di un orbitale $d\pi$ o di un orbitale ibrido $dp\pi$ occupato del metallo con l'orbitale vuoto $p\pi$ dell'ossido di carbonio che può agire da accettore di elettroni.



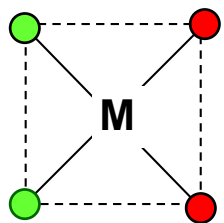
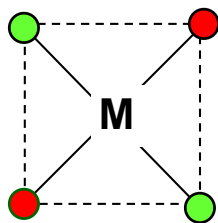
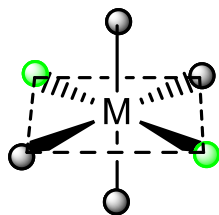
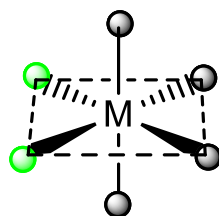
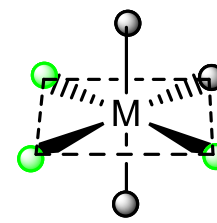
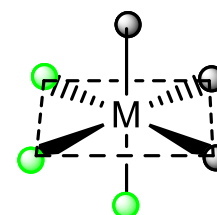


Isomeria nei Complessi



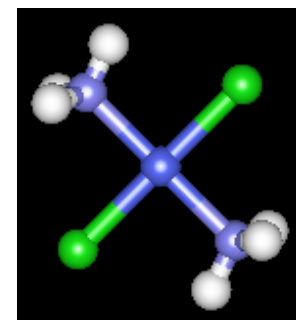
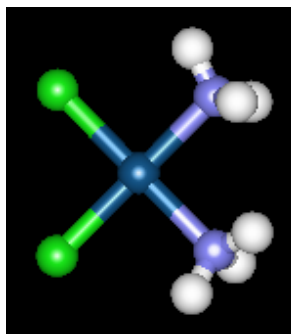
Isomeria Geometrica

L'isomeria geometrica è dovuta alla diversa disposizione di leganti in posizioni non equivalenti del complesso. Esempi : isomeria **cis-trans** in complessi planari quadrati (A) ed ottaedrici (B), ma anche **facciale** e **meridionale** in complessi ottaedrici (C).

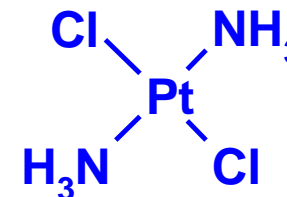
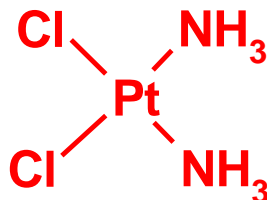
**cis****trans****(A)****(B)****facciale****meridionale****(C)**

Cis-platino

Modello



**Formula di
struttura**



Colore

giallo-arancio

giallo chiaro

Solubilità

0.252g/100 ml H₂O

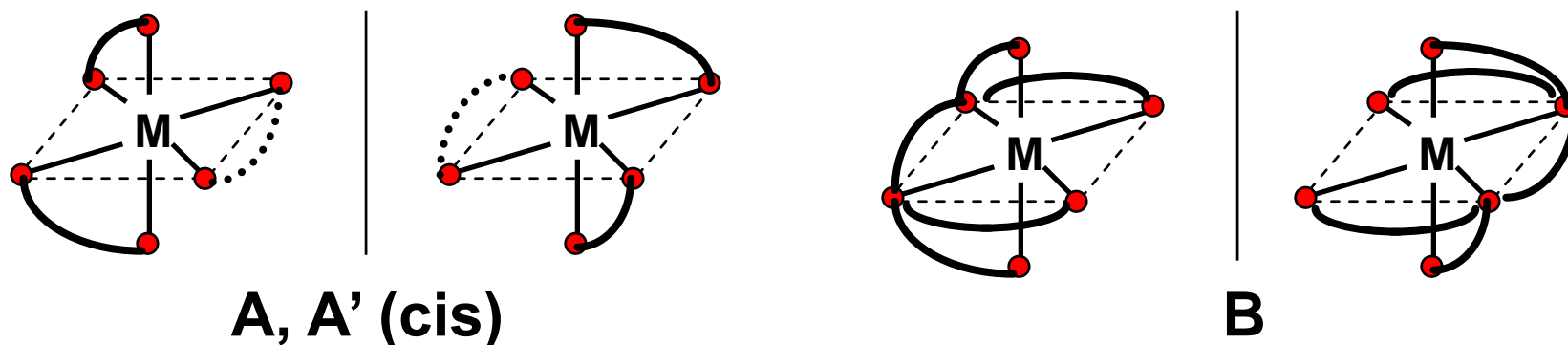
0.037g/100 ml H₂O

*La geometria tetraedrica non darebbe isomeri.

Isomeria Ottica

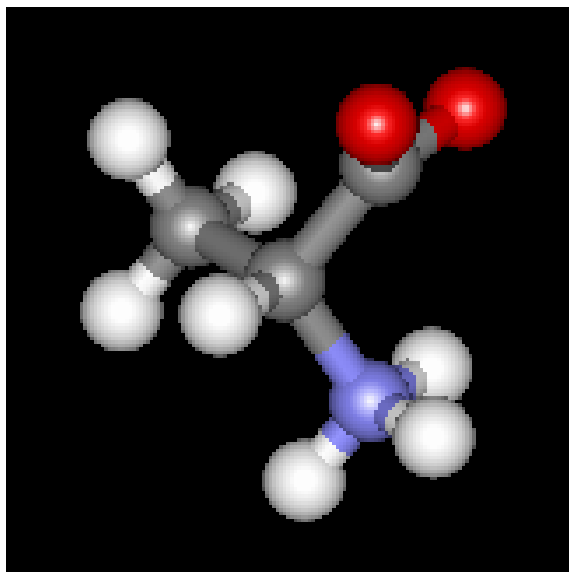
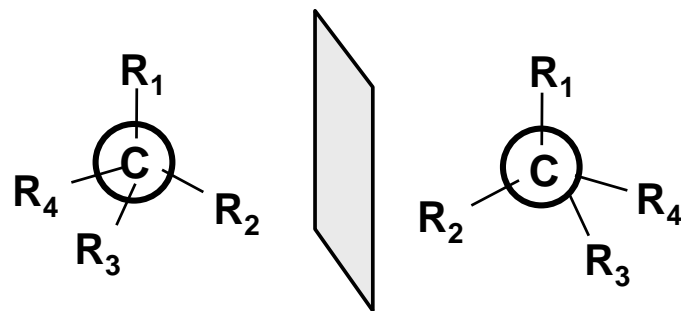
L'isomeria ottica si trova in composti che non risultano sovrapponibili alle loro immagini speculari. Gli isomeri ottici (*enantiomeri*) sono per il resto (leganti, distanze, angoli) identici. Presentano reattività diversa solo verso reagenti otticamente attivi (*chirali*). Il termine *ottico* deriva dalla capacità di tali composti di deviare il piano della luce polarizzata. Esistono solidi covalenti e ionici in cui l'intero reticolo cristallino è asimmetrico, acentrico (SiO_2 , HgS).

Tipici isomeri ottici sono i complessi ottaedrici con 3 leganti bidentati (A), o con 1 legante esadentato (B), quali $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ e $[\text{Co}(\text{EDTA})]^-$ o 2 leganti bidentati e 2 leganti monodentati *cis* (A') [*cis*-diacquodiossalatocromo], nonché i complessi tetraedrici con 4 leganti diversi (vedi chimica organica)

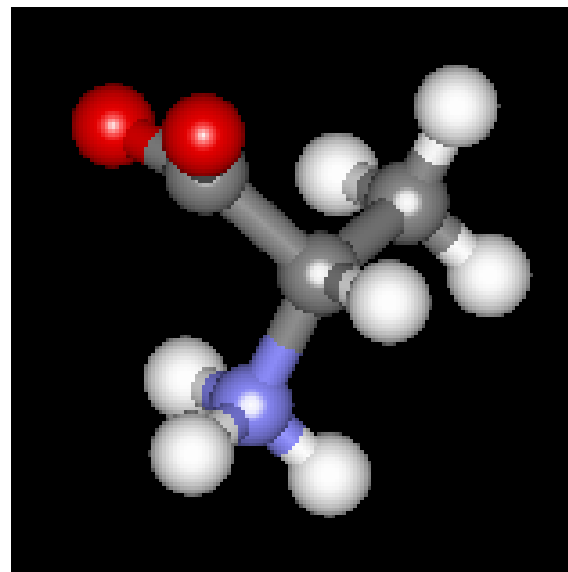




Isomeria Ottica (Geometria Tetraedrica)



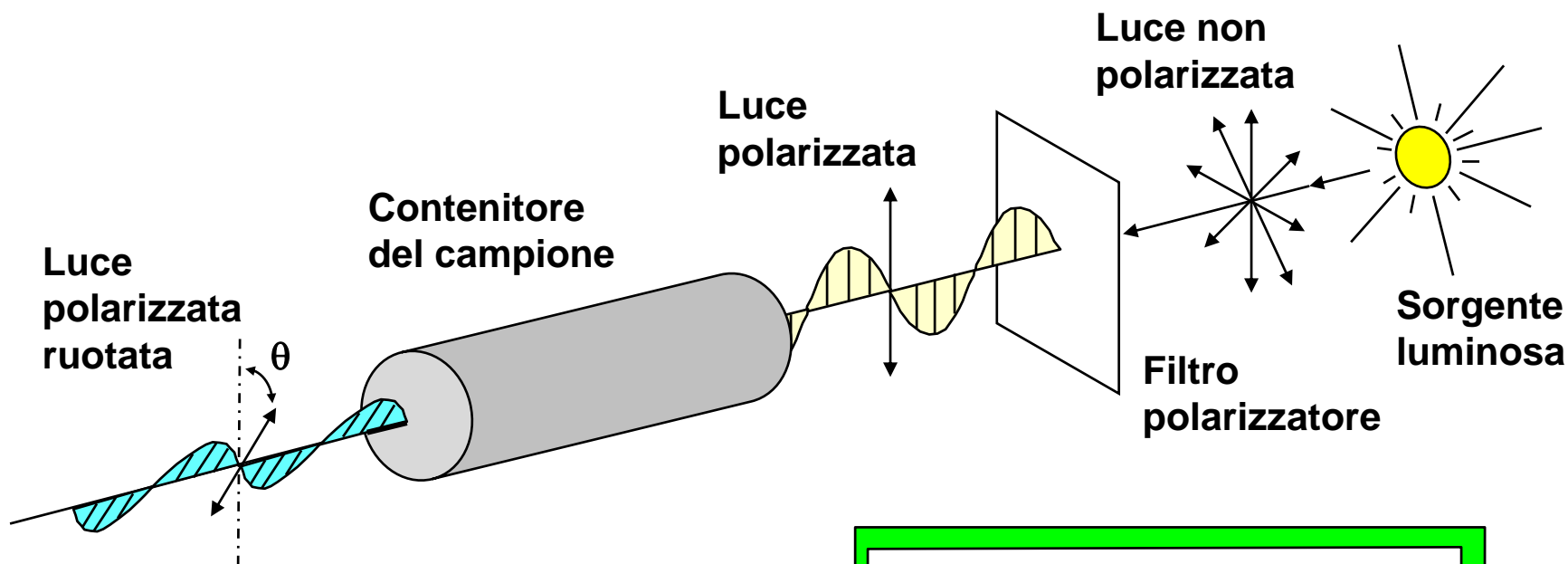
(R)-alanina (o D)



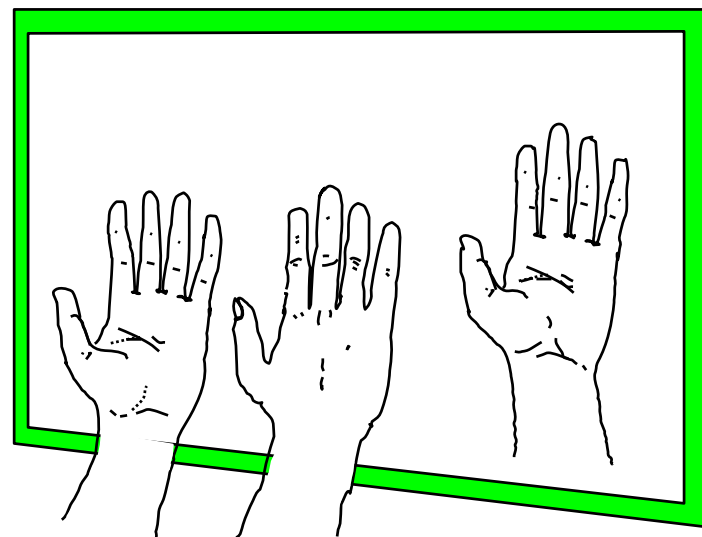
(S)-alanina (o L)



Luce Polarizzata e Dissimmetria Ottica



*Antipodi ottici
dissimmetrici
come le mani
di una persona*



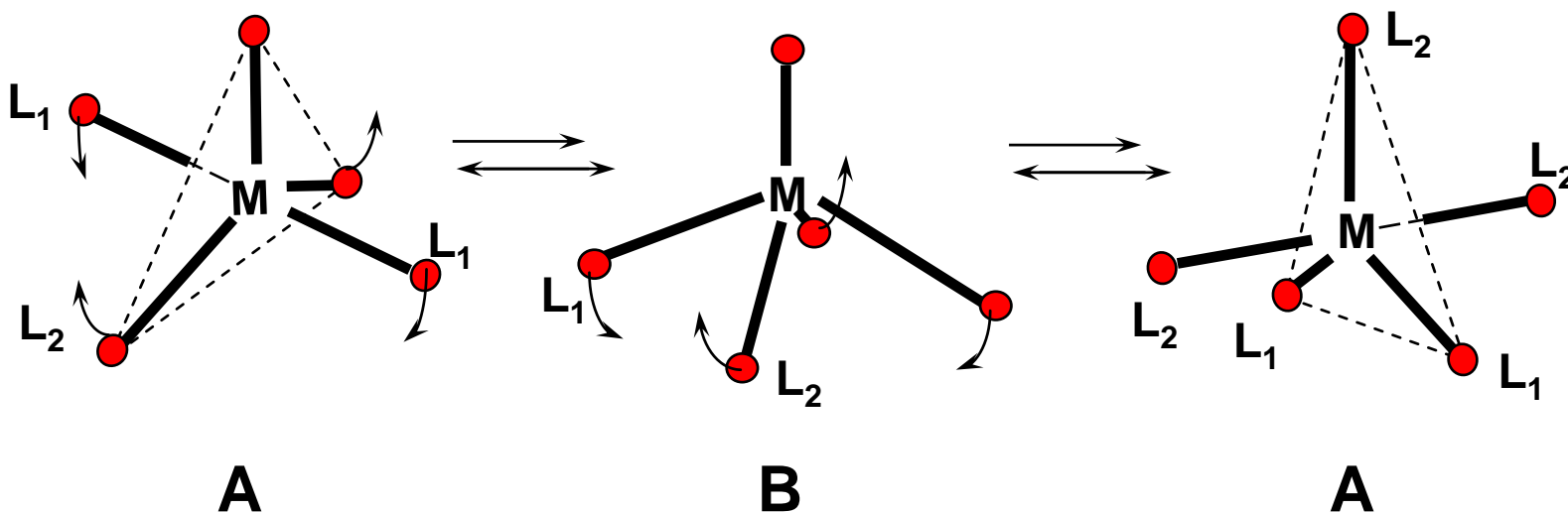


Isomeria Conformazionale

L'isomeria conformazionale è tipica di complessi con stereochimiche diverse, non rigide. Spesso l'interconversione tra gli isomeri è veloce a causa della bassa barriera energetica (vedi **flussionalità dei leganti e non rigidità stereochimica**).

Esempi tipici di isomeria conformazionale si realizzano tra :

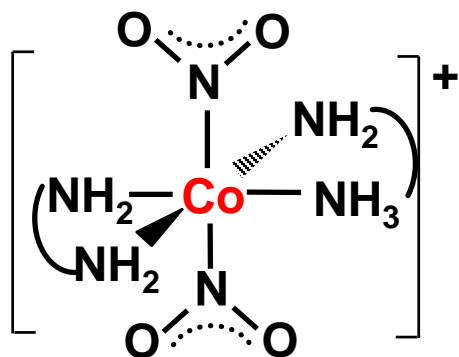
- strutture tetraedrica e planare quadrata.
- strutture bipiramide trigonale (A) e piramidale quadrata (B) [PCl_5]
- strutture ottaedrica e prismatica trigonale.



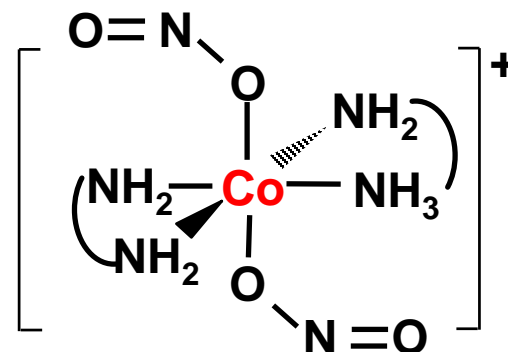


Isomeria di Legame

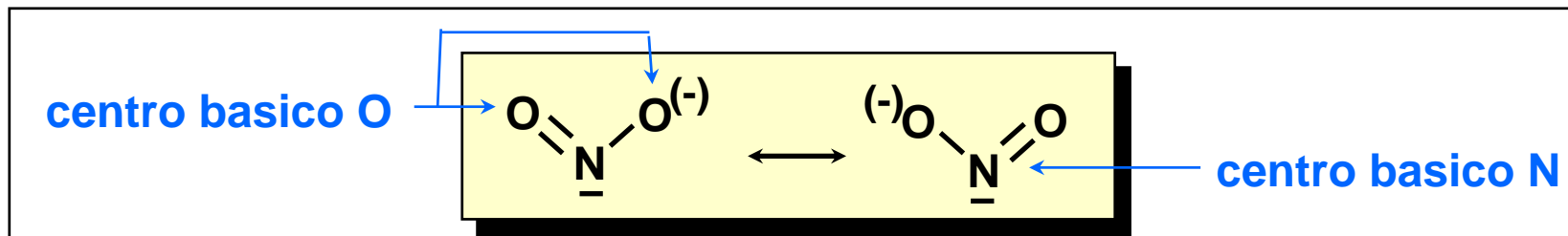
L'isomeria di legante si riscontra in complessi in cui i leganti presentano due o più centri basici non equivalenti (come in anioni risonanti nitro NO_2^- e nitrito O-NO , S-tiocianato $^- \text{SCN}$ e N-tiocianato $^- \text{NCS}$, ecc.); il metallo nei complessi isomeri risulta così direttamente legato a due atomi diversi.



$\text{trans-[Co(en)}_2(\text{NO}_2)_2]^+$ (N legato)



$\text{trans-[Co(en)}_2(\text{ONO})_2]^+$ (O legato)

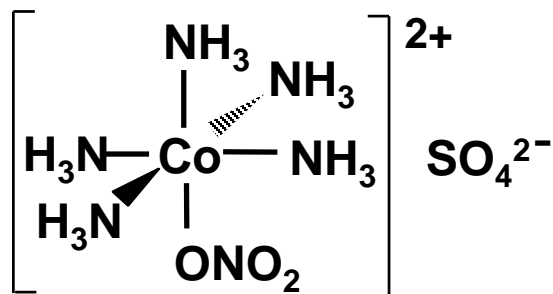


Isomeria di Ionizzazione

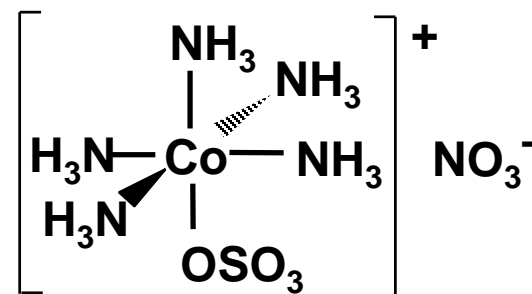
L'isomeria di ionizzazione è dovuta alla possibile sostituzione di un legante con un contro ione del complesso.

Per esempio esistono due complessi del cobalto pentammino con un legante nitrato e contro ione solfato e viceversa : $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3]^+ \text{SO}_4^{2-}$ (A) e $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]^+ \text{NO}_3^-$ (B).

Anche l'acqua può mostrare un comportamento simile differenziandosi tra acqua legata ed acqua di cristallizzazione : $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ha tre isomeri $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (verde), $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ (viola), e $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (verde scuro).



(A)



(B)



L'isomeria di coordinazione

si riscontra in composti contenenti anioni complessi e cationi complessi in cui i due atomi metallici risultano scambiati tra l'anione ed il catione (eventualmente modificando il N_{ox}), mentre il numero complessivo dei leganti rimane immutato.

Esempi: $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ e $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Co}(\text{CN})_6]$

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ e $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$

$[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]$ e $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_4]$

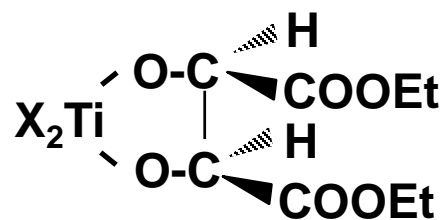
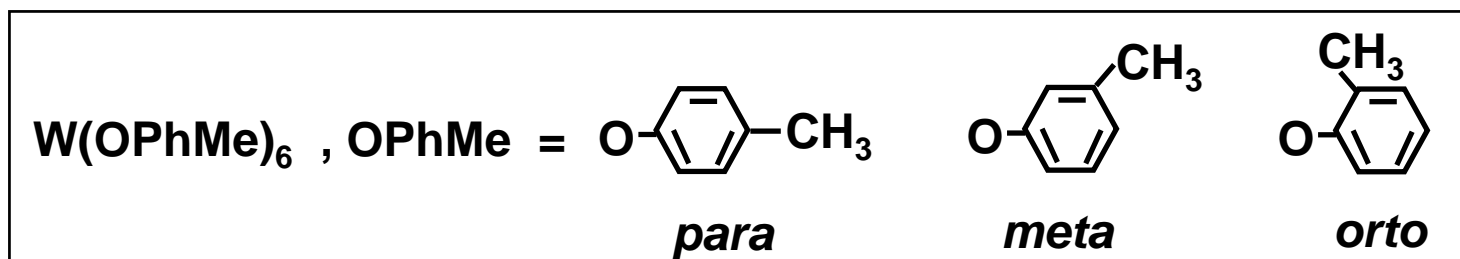
L'isomeria di polimerizzazione

si riscontra in composti di stechiometria molecolare multipla di una stechiometria semplice (telomeri o polimeri). In tali complessi spesso i leganti sono a ponte tra vari metalli.

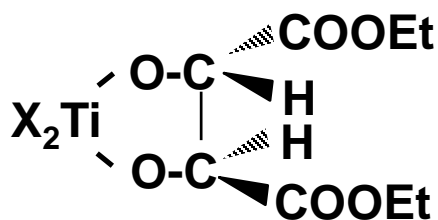
Per esempio si conoscono 7 composti con formula minima $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_3)_3$.

Isomeria di Legante

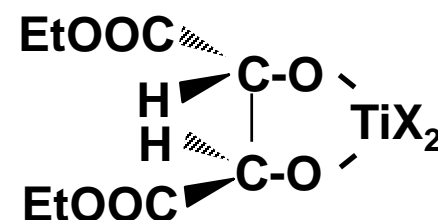
I **leganti** possono a loro volta esistere in **forme isomere distinte** di vario tipo (posizionale, geometrica (*cis-trans* e equatoriale-assiale), ottica, ecc.) pur presentando formula molecolare identica.



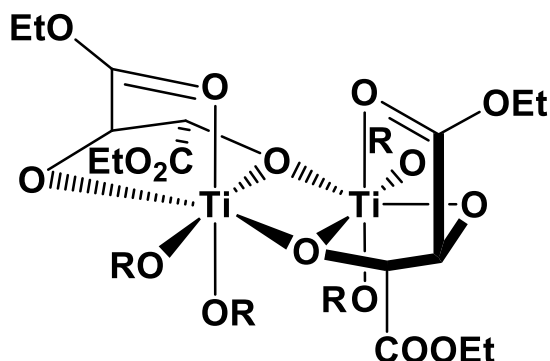
meso-tartrato



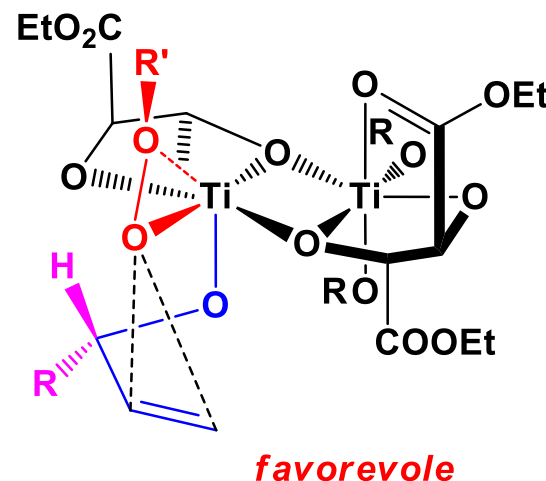
D-tartrato



L-tartrato



$$v = k_{\text{obs}} \frac{[\text{Ti}][\text{R}'\text{OOH}][\text{allyl-OH}]}{[\text{iPrOH}]^2}$$



La cinetica della reazione è in accordo con lo spostamento di 2 anioni i-PrO con l'anione t-butilperossido e un anione allilossi, ma l'intermedio non è stato osservato.

- L'ossigeno distale perossidico coordinato è trasferito all'olefina.
- L'ossigeno perossidico prossimale interagisce molto con il Ti nel TS.
- L'orbitale pi* dell'olefina è in posizione per sovrapporsi con uno dei doppietti dell'O perossidico. L'attacco è centrato lungo l'asse del legame sigma O-O.

I sistemi Ti alcossido hanno molte proprietà uniche:

- Lo scambio dei leganti alcossidi monodentati è rapido in soluzione.
- Il Ti(IV) ha una sfera di coordinazione assai flessibile.
- I Ti(IV) alcossidi sono deboli acidi di Lewis: attivano in parte i perosso leganti verso l'attacco nucleofilo al doppio legame dell'alcool allylico.