

Problema 9 Isomerism of Coordination Compounds of Metal

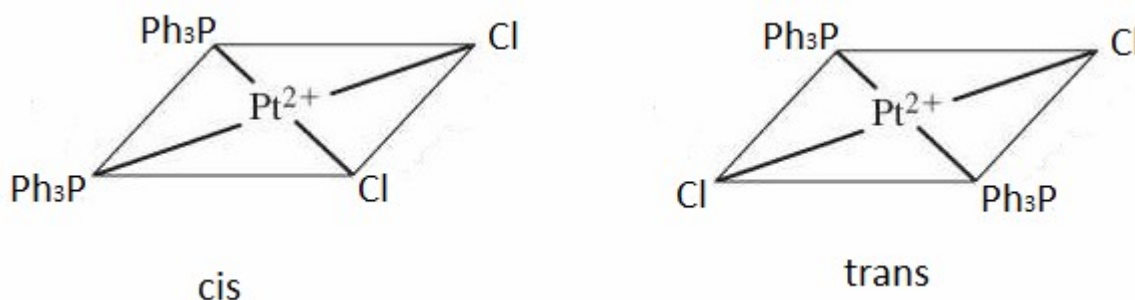
Prima di affrontare la risoluzione dei quesiti è importante sottolineare che la stereoisomeria nei composti di coordinazione è spesso complicata per cui è conveniente esprimere i diversi stereoisomeri mediante l'indice di configurazione, espresso dopo il simbolo IUPAC della struttura in esame. Il calcolo dell'indice di configurazione è specifico per ogni struttura.

A)

i) In un composto tetracoordinato avente struttura quadrato planare (SP-4) si possono avere isomeri geometrici (diastereoisomeri) cis/trans, come nel caso del composto dicloro-difenilfosfina-platino (II).

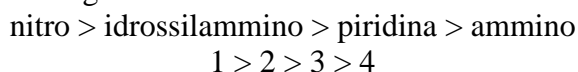
Isomeri ottici (enantiomeri) non sono possibili dato che esiste nella molecola un piano di simmetria coincidente col piano della struttura stessa (in realtà, in alcune occasioni sono possibili isomeri ottici dovuti a chiralità assiale).

ii) Nel caso di 4 leganti differenti si ricorre all'indice di configurazione, coincidente con la

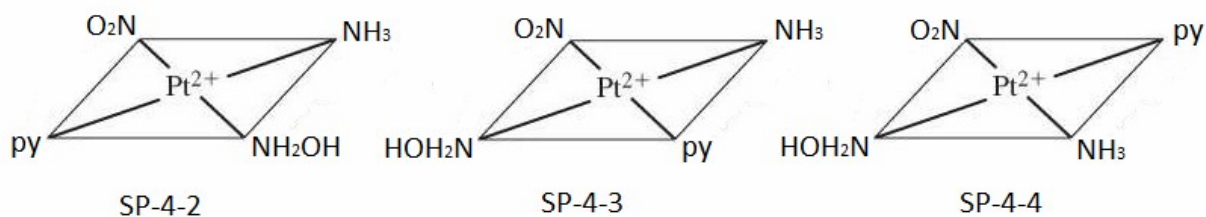


priorità assegnata al legante opposto a quello a più alta priorità (l'assegnazione della priorità segue la convenzione C.I.P.).

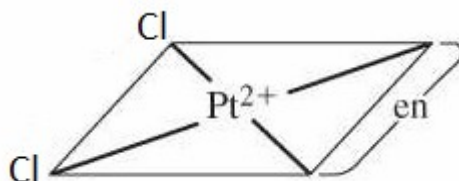
Nel caso del complesso ammino-idrossilammino-nitro-piridina-platino (II) la priorità in ordine decrescente ($1 > 2 > 3 > 4$) è la seguente:



Gli stereoisomeri possibili sono sotto riportati.



iii) Nel caso del dicloro-etilendiammino-platino (II) il chelante etilendiammina elimina casi di stereoisomeria dato che il chelante coinvolge due posizioni cis fra loro (un chelante occupante le posizioni trans sarebbe instabile per tensioni angolari elevate). Esiste un solo stereoisomero di tale molecola (in realtà sono possibili degli stereoisomeri conformazionali in relazione alle conformazioni assunte dall'anello a 5 termini ottenuto dalla coordinazione del chelante col metallo; tali isomeri conformazionali vengono distinti con le lettere δ e λ).

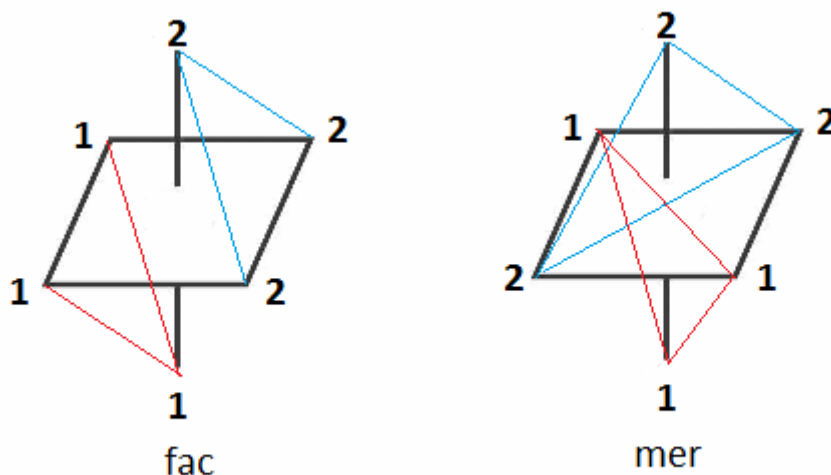


B)

i) In un composto esacoordinato ottaedrico (OC-6) vi sono diversi casi di stereoisomeria in relazione al numero di leganti uguali o diversi presenti.

Nei composti del tipo Ma_3b_3 sono possibili isomeri geometrici indicati con le sigle FAC e MER. I diastereoisomeri tipo fac sono caratterizzati da sostituenti di uno stesso tipo presenti su una faccia dell'ottaedro e i restanti tre, uguali tra di loro, su un'altra faccia dell'ottaedro, parallela alla precedente.

I diastereoisomeri tipo mer invece sono caratterizzati da sostituenti di uno stesso tipo presenti su un triangolo costituito da una diagonale interna dell'ottaedro e da due suoi spigoli, mentre i restanti tre sostituenti, uguali tra di loro, su un altro triangolo costruito analogamente al precedente e ortogonale a quest'ultimo. I diastereoisomeri fac e mer relativi al complesso sono di seguito riportati: la priorità 1 è assegnata al cloro, mentre la priorità 2 alla piridina.



ii) Nel caso del diacquo-diossalato-platinato (II) il legante bidentato elimina casi di stereoisomeri aventi il chelante coinvolto in due posizioni trans fra loro (analogamente all'esempio Aiii). I diastereoisomeri possibili vedono i leganti acqua in posizione cis e trans.

Inoltre, per lo stereoisomero cis sono possibili due forme enantiomeriche.

Per l'individuazione delle forme enantiomeriche è necessaria l'assegnazione dell'indice di configurazione agli isomeri cis e trans (in questo caso è il cis ad avere enantiomeri).

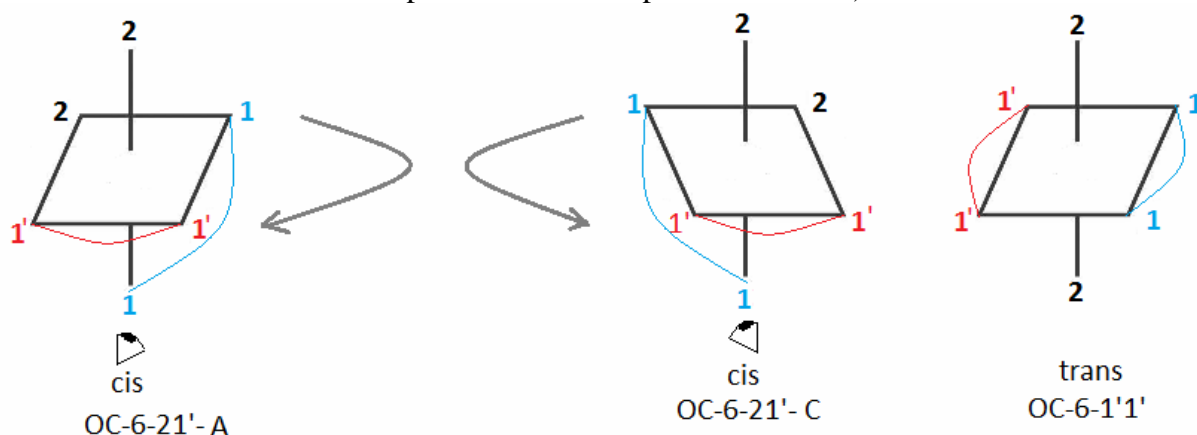
I leganti sono l'acqua e l'ossalato ai quali competono priorità rispettivamente 2 e 1. Nel caso, come il seguente, in cui sono presenti due chelanti aventi struttura simmetrica (gli ossalati), la convenzione prevede l'assegnazione arbitraria di un apice per uno dei due chelanti, in modo da avere il seguente ordine decrescente di priorità: $1 = 1' > 1'' = 1''' > 2 = 2'$.

A questo punto si sistema il legante a maggiore priorità su una delle due posizioni apicali e in opposizione ad esso il legante a più bassa priorità, secondo il principio della massima differenza di priorità in trans. Le posizioni assiali determinano idealmente l'asse principale dell'ottaedro.

A questo punto si sistemano in posizione equatoriale i restanti leganti tenendo sempre conto che un chelante occupa posizioni cis. L'indice di configurazione è un doppio numero dato dal legante avente minor priorità lungo l'asse principale e dalla priorità del legante in trans rispetto al legante a massima priorità posto in posizione equatoriale (è da notare che l'assegnazione arbitraria delle priorità 1 e 1' è influente ai fini della designazione del composto, dato che bisogna rispettare il principio della massima differenza di priorità in trans).

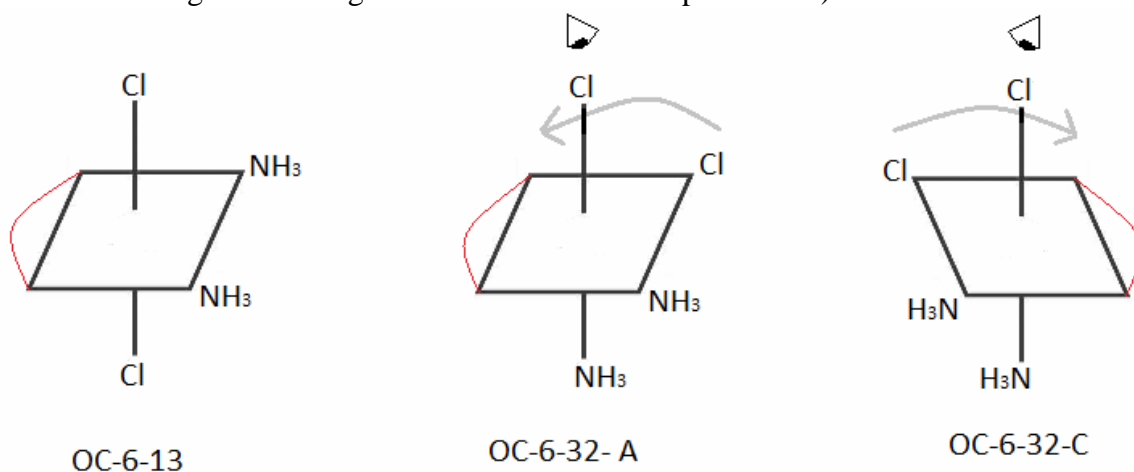
Per designare di quale enantiomero si tratta ci si pone idealmente sul legante dell'asse principale a massima priorità e si guardano i leganti equatoriali. Se per spostarci dal legante equatoriale a massima priorità a quello adiacente avente la minor differenza di priorità il senso compiuto, visto dalla nostra posizione, è orario l'enantiomero è detto C (clockwise); viceversa, se il verso è antiorario l'enantiomero è detto A (anti-clockwise).

L'altro diastereoisomero, il trans, è ottenuto costruendo l'asse principale con i leganti aventi entrambi massima priorità, tanto da avere indice di configurazione 11 (nella rappresentazione riportata apparentemente sembra che l'asse principale sia costituito dai leganti con priorità 2; in realtà basta ruotare la molecola per ritrovare la disposizione voluta).



iii) Nel complesso diammino-dicloro-etilendiammino-cobaltato (II) la presenza del chelante riduce la sistemazione dei restanti 4 leganti a due possibilità (isomeria geometrica con formazione di diastereoisomeri).

Inoltre uno dei due diastereoisomeri è presente sotto forma di coppia enantiomerica (l'assegnazione degli indici di configurazione segue lo stesso iter del caso precedente).

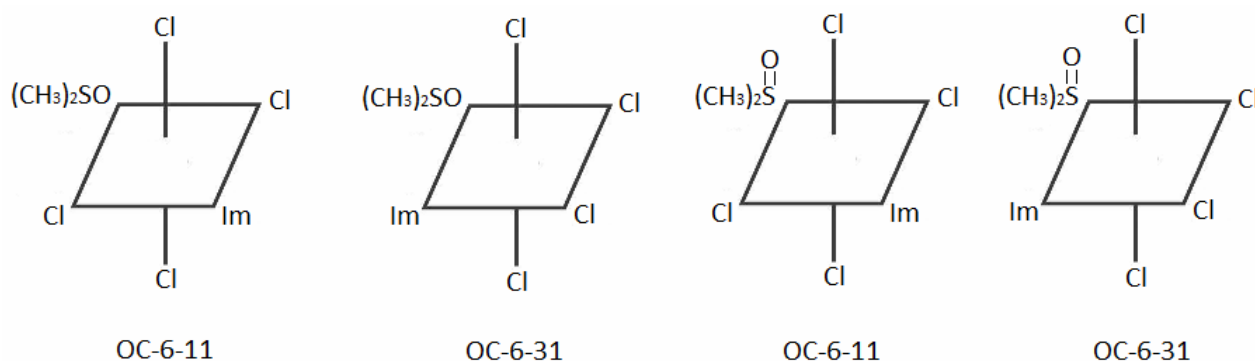


C)

Nel caso del tetracloro-dimetilsolfossido-imidazolo-ruteniato (III) si verifica un esempio di isomeria di legame, ovvero un legante ambidentato può coordinare il metallo in un caso con un atomo e in un altro con un atomo diverso.

Il legante ambidentato in questione è il DMSO i cui atomi donatori sono lo zolfo e l'ossigeno.

Inoltre in entrambi i casi si verifica stereoisomeria geometrica dovuta alle posizioni cis o trans tra i sostituenti diversi dal cloro, ovvero il DMSO e l'imidazolo (Im).



D)

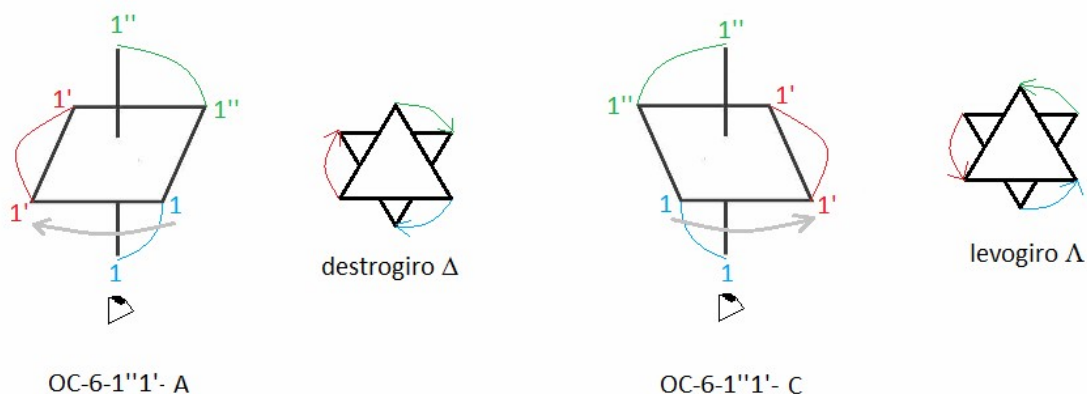
Nel caso del complesso tri(8-idrossichinolina)alluminio (III) abbiamo tre chelanti identici che originano una coppia di enantiomeri.

Anche in questo caso si ricorre all'uso dell'indice di configurazione e alla convenzione C/A per distinguere i due enantiomeri.

In alternativa, dato che la struttura ricorda un'elica che si può avvitare in un senso destrorso o sinistrorso, si può ricorrere agli stereodescrittori per l'elicità delle molecole (Δ se destrorso, Λ se levogiro).

Per individuare l'elicità si individuano le due facce dell'ottaedro che hanno per vertici atomi dei tre distinti chelanti (un atomo per ogni vertice). Tali facce risultano essere parallele tra loro e disposte come in figura. Si collegano quindi i vertici della faccia superiore con i corrispondenti vertici della faccia inferiore, così come imposto dai chelanti.

Se i collegamenti descrivono un senso orario allora il descrittore sarà Δ , viceversa sarà Λ .



Soluzione proposta da Valerio Fasano
ex allievo dell' ITIS "Luigi Dell' Erba" di Castellana Grotte
allievo dell'Università di Catania e della Scuola Superiore di Catania