

I METALLI ALCALINI

Periodic Table of the Elements

1 IA 11A	2 IIA 2A											13 IIIA 3A	14 IVA 4A	15 VA 5A	16 VIA 6A	17 VIIA 7A	18 VIIIA 8A	
1 H Hydrogen																	2 He Helium 4.003	
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012												5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.305	3 IIIB 3B	4 IVB 4B	5 VB 5B	6 VIB 6B	7 VIIB 7B	8 VIII 8	9 VIII 8	10 VIII 8	11 IB 1B	12 IIB 2B	13 Al Aluminum 26.982	14 Si Silicon 28.086	15 P Phosphorus 30.974	16 S Sulfur 32.066	17 Cl Chlorine 35.453	18 Ar Argon 39.948	
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.88	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.933	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.39	31 Ga Gallium 69.732	32 Ge Germanium 72.61	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.09	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 84.80	
37 Rb Rubidium 84.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium 98.907	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.71	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.6	53 I Iodine 126.904	54 Xe Xenon 131.29	
55 Cs Cesium 132.905	56 Ba Barium 137.327	57-71	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.85	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.22	78 Pt Platinum 195.08	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.383	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.980	84 Po Polonium [208.982]	85 At Astatine 209.987	86 Rn Radon 222.018	
87 Fr Francium 223.020	88 Ra Radium 226.025	89-103	104 Rf Rutherfordium [261]	105 Db Dubnium [262]	106 Sg Seaborgium [266]	107 Bh Bohrium [264]	108 Hs Hassium [269]	109 Mt Meitnerium [268]	110 Ds Darmstadtium [269]	111 Rg Roentgenium [272]	112 Cn Copernicium [277]	113 Uut Ununtrium unknown	114 Fl Flerovium [289]	115 Uup Ununpentium unknown	116 Lv Livermorium [298]	117 Uus Ununseptium unknown	118 Uuo Ununoctium unknown	

I METALLI ALCALINI: CENNI STORICI

L'aggettivo *alcalino* viene dall'arabo *al-qali* (*qalaa*, arrostito) e veniva impiegato per indicare KOH, sottoprodotto della combustione del legno. Poiché la potassa ha caratteristiche basiche, si diffuse la convenzione di chiamare alcali tutte le sostanze basiche. Ancora oggi, con alcalino si può intendere un metallo del primo gruppo della tavola periodica o un composto basico.

I metalli alcalini sono così reattivi che in natura NON si trovano in forma elementare. Sebbene alcuni loro minerali siano abbondanti, isolarli dai minerali è piuttosto difficile.

K: Scoperto da Davy, che lo preparò per elettrolisi di KOH fusa (1807).

Na: Preparato da Davy per elettrolisi di NaOH fusa (1807).

Li: Arfwedson realizzò che era presente in alcuni silicati (*e.g.* il minerale brasiliano petalite, $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$) e gli diede nome *lithium*, dal greco pietra (1817). Davy lo ottenne per elettrolisi di Li_2O (1818).

I METALLI ALCALINI: CENNI STORICI

Rb, Cs: Scoperti da Bunsen e Kirchhoff (1860-1861) durante uno studio sistematico alla ricerca di nuovi elementi. I loro studi spettroscopici li identificarono come costituenti minori della lepidolite (allumino-silicato misto di litio e potassio). Il loro nome deriva dal nome latino del colore di una linea del loro spettro atomico (*rubidus*, rosso scuro; *caesium*, blu cielo).

Fr: Identificato in tracce come elemento radioattivo nel decadimento dell'attinio da Perey (1939), una fisica francese, da cui il nome. La conoscenza che ne abbiamo è molto limitata. Al contrario degli altri metalli alcalini, tutti i suoi isotopi hanno tempi di vita media piuttosto brevi (41 isotopi, di cui il più stabile, con $t_{1/2}$ 22 min, è ^{223}Fr).



Litio



Sodio



Potassio



Rubidio

I METALLI ALCALINI: ABBONDANZE NATURALI

Li: Non molto abbondante; presente in silicati come lo spodumene ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$), la petalite, ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$) o minerali di ferro-magnesio in cui sostituisce il magnesio. In natura è piuttosto scarso (ca. 20 ppm).

Na: È il settimo elemento e il quinto metallo (dopo Al, Fe, Ca e Mg) per abbondanza sulla crosta terrestre.

Na e K sono relativamente abbondanti nella crosta terrestre (ca. 4,9%), sono indispensabili alla vita e sono presenti in molti depositi salini sotto forma di NaCl , $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 Il Grande Lago Salato dello Utah e il Mar Morto ne sono esempi.

Na è presente in molti sali: NaCl ; Na_2CO_3 , trona; NaNO_3 , salnitro del Cile; solfati, borati...

K: Presente in silvite, KCl ; carnallite, $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$; solfato anidro, $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$.



▲ Cumuli di sale marino (cloruro sodico) ottenuto per evaporazione di acqua di mare.

Rb, Cs: Sono presenti in quantità ridotte in alcuni silicati.

Vengono ottenuti principalmente come sotto-prodotti dell'industria del litio.

I METALLI ALCALINI: PROPRIETÀ

Allo stato elementare sono metalli, di colore argenteo (Li-Rb) o giallo oro (Cs).

In quanto metalli possiedono:

- ❑ Lucentezza;
- ❑ Elevate conducibilità termica ed elettrica;
- ❑ Duttilità (possono essere piegati o schiacciati a mano);
- ❑ Malleabilità (vengono tagliati con qualsiasi lama);
- ❑ Struttura cristallina molto compatta.



▲ **Taglio di sodio metallico**
Il sodio, un metallo reattivo, è coperto da uno strato di ossido che lo protegge.

La loro superficie si ossida all'aria e diviene opaca. Sono conservati immersi in petrolio.



Hanno un solo elettrone di valenza.

I METALLI ALCALINI: PROPRIETÀ

	Li	Na	K	Rb	Cs
$r(M)$, pm	167	190	243	265	298
$r(M^+)$, pm	76	102	138	152	167
AE, kJ/mol	-60	-53	-48	-47	-46
ρ, g/cm³	0,534	0,97	0,89	1,53	1,93
T_{fus}, °C	180,5	97,8	63,5	39,3	28,5
T_{eb}, °C	1342	883	759	688	671

- ❑ I raggi atomici e ionici crescono scendendo nel gruppo e, conseguentemente, le energie di prima ionizzazione decrescono.
- ❑ Tutti i metalli alcalini hanno elevata affinità elettronica perché l'aggiunta di un elettrone porta alla formazione del sottolivello chiuso ns^2 .
- ❑ Le densità aumentano da Li a Cs (poiché le masse atomiche crescono più rapidamente dei volumi atomici, gli elementi più densi si trovano generalmente in basso nella tavola periodica).
- ❑ Le T_{fus} e T_{eb} decrescono passando da Li a Cs. Cs è dunque uno dei tre metalli (accanto a Ga e Hg) liquidi alla temperatura corporea normale (37 °C).

I METALLI ALCALINI: PROPRIETÀ

	Li	Na	K	Rb	Cs
I E_{ion}, kJ/mol	520	496	419	403	376
II E_{ion}, kJ/mol	7298	4562	3052	2633	2233
E°, V	-3,04	-2,71	-2,94	-2,94	-3,03
$\Delta H^\circ_{\text{idr}}$, kJ/mol	-519	-404	-321	-296	-271

❑ Come risultato delle loro basse energie di prima ionizzazione, i metalli alcalini hanno tendenza a formare quasi esclusivamente composti ionici ove sono presenti come cationi monovalenti M^+ . Cs emette l'e⁻ di valenza per interazione con radiazione elettromagnetica appartenente alla regione del visibile.

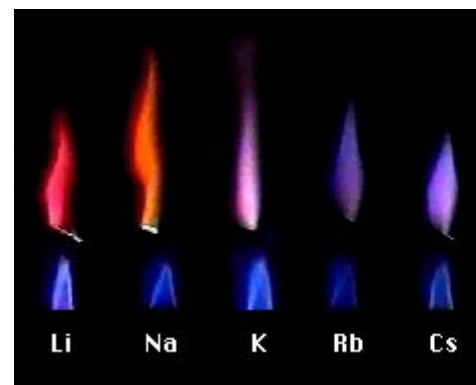
❑ Sono metalli fortemente riducenti ($E^\circ < 0$): i potenziali standard di riduzione non seguono l'andamento dettato dalle energie di ionizzazione. Inaspettatamente, Li è il riducente più forte, Na il più debole. Poiché Li^+ è il catione più piccolo, ha la più elevata energia di idratazione. Quest'ultima compensa l'elevata energia di prima ionizzazione di Li e Li risulta quindi il riducente più forte in soluzione acquosa.

❑ La reattività aumenta scendendo lungo il gruppo.

I METALLI ALCALINI: IL SAGGIO ALLA FIAMMA

Colorazione caratteristica alla fiamma, dovuta alla eccitazione dell'elettrone ns di valenza:

Elemento	Colore Fiamma	Massimo Emissione, nm
Li	Rosso	670,8
Na	Giallo	589,2
K	Violetto	766,5
Rb	Rosso-violetto	780,0
Cs	Blu	455,5



LE ANALOGIE DIAGONALI

Le proprietà di alcuni elementi dei *main groups* possono essere spiegate con la cosiddetta analogia diagonale, per cui un elemento presenta proprietà simili a quello in basso a destra nella Tavola Periodica.

Periodic Table of the Elements

The image shows a standard periodic table with diagonal boxes highlighting the relationship between Lithium (Li) and Magnesium (Mg), and Boron (B) and Silicon (Si). The boxes are drawn around the elements Li, Be, B, Mg, Al, and Si, showing the diagonal path from top-left to bottom-right.

Per alcune proprietà, lo ione Li^+ è più simile a Mg^{2+} che agli altri M^+ , poiché hanno simile raggio ionico: $r(\text{Li}^+) = 68 \text{ pm}$ vs $r(\text{Mg}^{2+}) = 66 \text{ pm}$. In particolare, si ha:

- ❑ Formazione diretta del nitruro (Li_3N , Mg_3N_2);
- ❑ Formazione dell'ossido (Li_2O , MgO) per combustione diretta con ossigeno (Na forma Na_2O_2);
- ❑ Simile stabilità degli ossosali (Li_2CO_3 e MgCO_3 decompongono a dare gli ossidi; Na_2CO_3 stabile al riscaldamento);
- ❑ Formazione di composti organometallici con legame M-C covalente.

LE ANALOGIE DIAGONALI

Definiti r^- ed r^+ i raggi dell'anione e del catione che formano un sale, si ha:

$r^-/r^+ = 1,37$	n° coordinazione 8	CsCl	} impaccamento compatto
$r^-/r^+ = 2,44$	n° coordinazione 6	NaCl	
$r^-/r^+ = 4,44$	n° coordinazione 4	ZnS	

Per $r^-/r^+ \gg 4,44$ non è possibile ottenere un impaccamento compatto

E.g.: Li^+ , Mg^{2+} , Be^{2+} , Al^{3+} con anioni grossi come ClO_4^- , CO_3^{2-} , NO_3^-

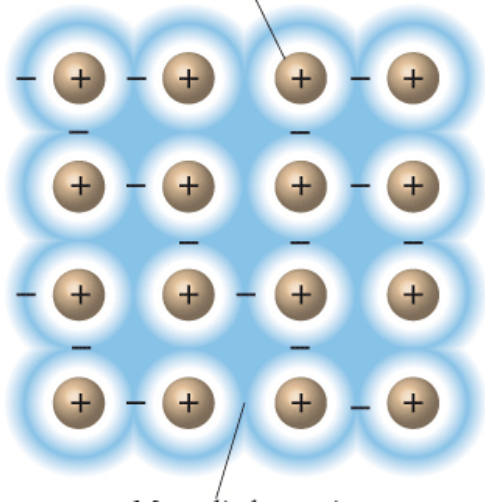
Conseguenze?

- $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ idrato per “aumentare” dimensioni del catione;
- $\text{Li}^+\text{ClO}_4^-$ è instabile, quindi LiClO_4 è più solubile di $\text{NaClO}_4 \gg \text{KClO}_4$, RbClO_4 , CsClO_4
- Instabilità termica di alcuni sali: $\text{Li}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{CO}_2$

I METALLI ALCALINI: IL LEGAME METALLICO

Ione metallico

(nucleo ed elettroni di *core*)



“Mare” di elettroni
mobili di valenza

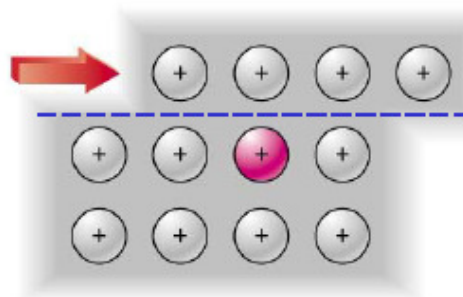
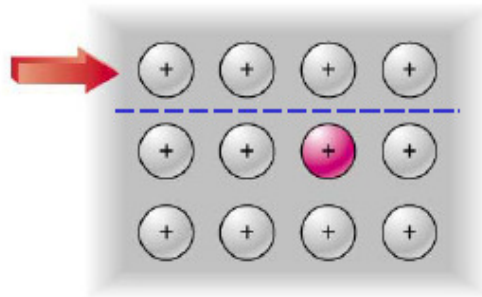
MODELLO A MARE DI ELETTRONI:

È il più semplice modello adottabile: un insieme di cationi metallici è immerso in un mare di elettroni di valenza, mobili, non confinati presso un particolare ione metallico, uniformemente distribuiti attraverso il solido.

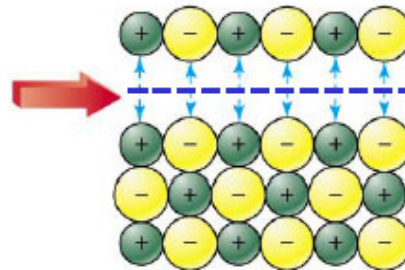
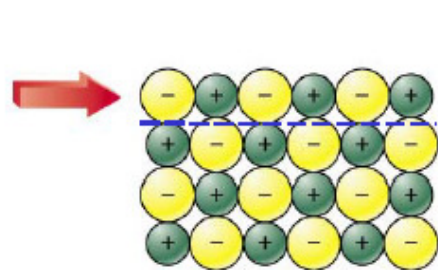
Tale modello consente di spiegare le elevate conducibilità elettrica e termica dei metalli in termini di mobilità degli elettroni di valenza.

I METALLI ALCALINI: IL LEGAME METALLICO

Questo modello permette di spiegare alcune proprietà tipiche dei metalli, quali duttilità e malleabilità:

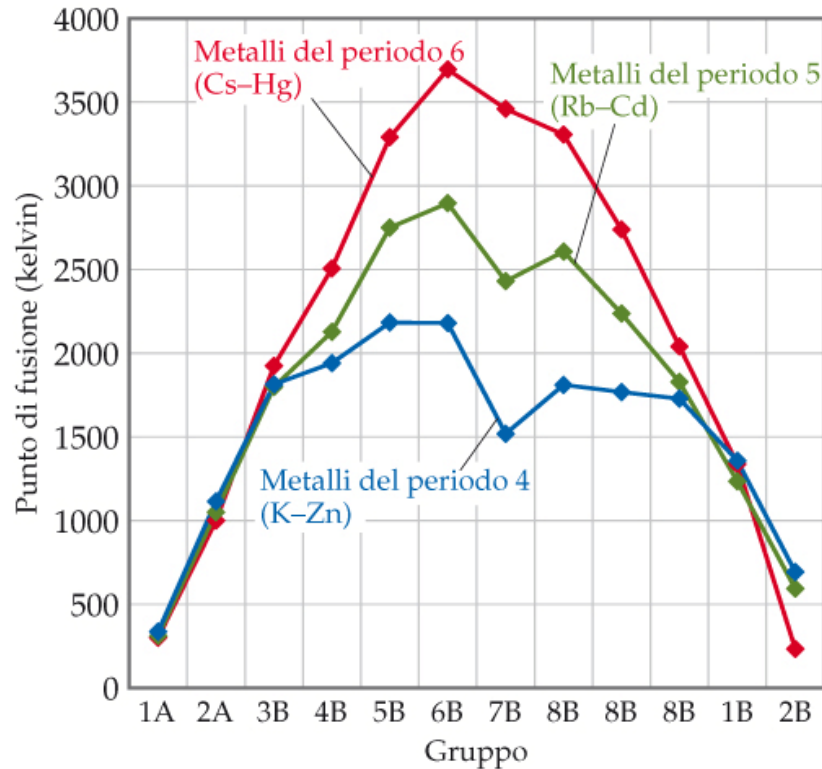


In un metallo, lo scorrimento di due piani reticolari uno sull'altro NON genera repulsione tra cariche.



In un composto ionico, lo scorrimento genera repulsione tra cariche.

MODELLO A MARE DI ELETTRONI: I LIMITI



Non tutte le proprietà dei metalli sono spiegabili dal modello a “mare di elettroni”. In base a tale modello, la forza del legame (che si riflette, *e.g.*, in punto di fusione, punto di ebollizione, durezza...) dovrebbe aumentare all’aumentare degli elettroni di valenza. Tuttavia, i punti di fusione (i punti di ebollizione, la durezza...) non aumentano indefinitamente all’aumentare del numero di elettroni di valenza.

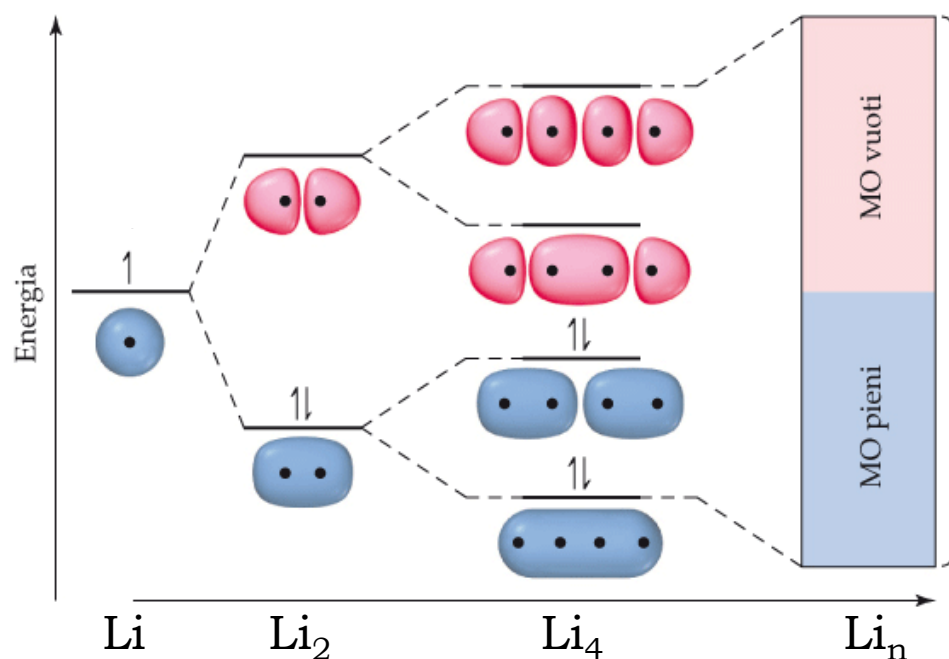
Ci vuole un modello più accurato.

I METALLI ALCALINI: IL MODELLO MO

Ricordiamo:

1. Il numero di MO formati eguaglia il numero di AO combinati.
2. Gli MO si estendono sull'intera molecola.
3. Ogni funzione d'onda MO può descrivere al massimo 2 elettroni.

Supponiamo di “costruire” catene sempre più lunghe di atomi di Li:

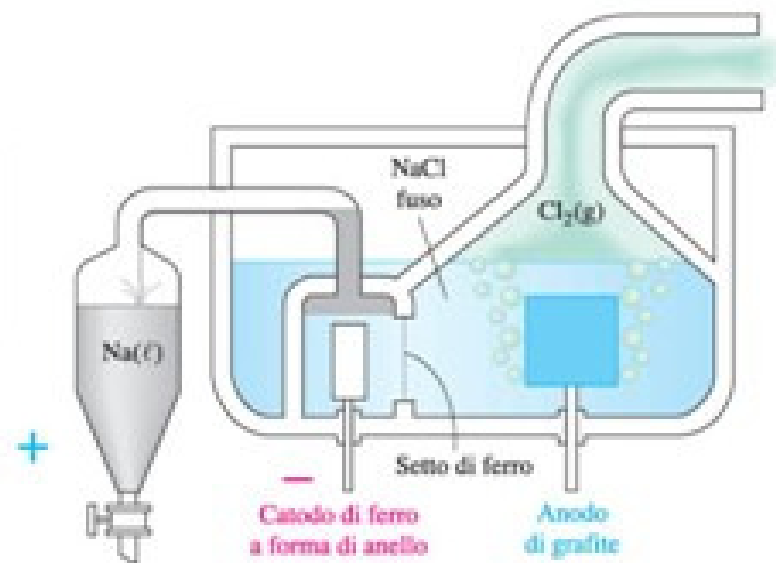


Il numero di MO è pari al numero di atomi di Li (Li possiede 1 solo AO di valenza) che compongono la catena: metà hanno carattere legante, metà anti-legante. All'aumentare della catena, gli MO sono così numerosi che la loro separazione in energia è molto piccola: gli stati energetici permessi diventano una BANDA.

I METALLI ALCALINI: PREPARAZIONE

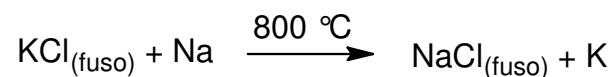
Poiché i metalli alcalini sono tra i riducenti più potenti, ottenerli in forma pura richiede un notevole dispendio di energia.

Li, Na: Elettrolisi dei cloruri fusi o di loro miscele (per poter operare a T inferiori), *e.g.*
LiCl-KCl 55%-45%;
NaCl-CaCl₂ 40%-60% (preparazione industriale)



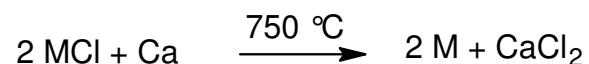
K: È solubile nel cloruro fuso, non è possibile l'elettrolisi.

Viene preparato da:



(K è più volatile di Na, distilla e viene recuperato puro al 99,5%)

Rb, Cs: Elettrolisi in presenza di metalli riducenti:



COMPOSTI BINARI DEI METALLI ALCALINI: OSSIDI

Per reazione diretta, i metalli alcalini reagiscono (difficilmente) con ossigeno dando composti stabili a differente stechiometria, a seconda delle dimensioni del metallo alcalino:

Elemento	Ossido	Anione	No. Ox. O
Li	Li ₂ O	Ossido, O ²⁻	-2
Na	Na ₂ O ₂	Perossido, O ₂ ²⁻	-1
K, Rb, Cs	MO ₂	Superossido, O ₂ ⁻	-0,5

Poiché O²⁻ è l'anione più piccolo, forma un composto stabile solo con Li⁺. I metalli alcalini più grandi – K, Rb, Cs – danno superossidi. Poiché Na⁺ ha dimensioni intermedie, forma un perossido.

In opportune condizioni, è possibile preparare ossidi, perossidi e superossidi di ciascuno dei cinque metalli alcalini (Li, Na, K, Rb, Cs).

Ossidi, perossidi e superossidi sono potenti ossidanti e hanno carattere basico:



Formalmente i perossidi M₂O₂ possono essere considerati come sali dell'acido H₂O₂. Pertanto la reazione con acidi forti o acqua libera acqua ossigenata:



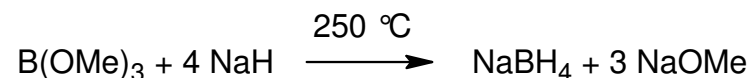
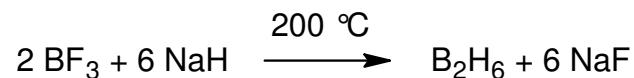
I perossidi trovano impiego industriale (e.g. Na₂O₂ come sbiancante per tessuti, carta, legno ...).

KO₂ viene impiegato nelle maschere respiratorie: $4 KO_2 + 4 CO_2 + 2 H_2O \rightarrow 4 KHCO_3 + 3 O_2$

COMPOSTI BINARI DEI METALLI ALCALINI: IDRURI

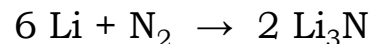
Tutti i metalli alcalini reagiscono direttamente con idrogeno gassoso a dare i cosiddetti idruri ionici, o salini, in cui è presente la specie H⁻.

Gli idruri ionici vengono impiegati come riducenti; il prodotto di reazione è un idruro, un complesso metallo-idruro o un metallo a seconda delle condizioni operative e della stabilità dell'eventuale idruro prodotto.



COMPOSTI BINARI DEI METALLI ALCALINI: NITRURI

A causa dei valori di energia reticolare, il litio è l'unico metallo alcalino che si combina direttamente con azoto gassoso a dare il nitruro di litio:

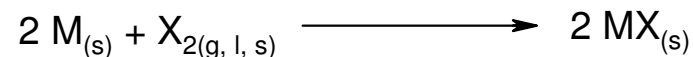


Il sale è stabile probabilmente a causa dell'elevata energia reticolare (Li⁺ piccolo, N³⁻ elevato rapporto carica/raggio).

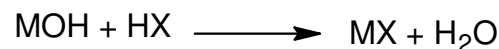
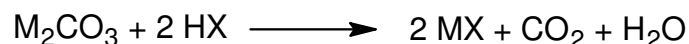
In seguito a idrolisi libera NH₃: $\text{Li}_3\text{N} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{LiOH} + \text{NH}_3$

COMPOSTI BINARI DEI METALLI ALCALINI: ALOGENURI

Tutti i metalli alcalini reagiscono vigorosamente con gli alogeni a dare i corrispondenti alogenuri - solidi bianchi, cristallini, stabili, alto-fondenti:



Si possono anche preparare per attacco di una soluzione acida sui carbonati o sugli idrossidi dei metalli alcalini:



COMPOSTI TERNARI DEI METALLI ALCALINI: IDROSSIDI

I metalli alcalini in acqua formano gli idrossidi, MOH:

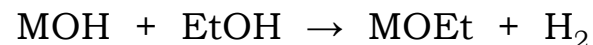
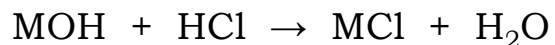


L'idrogeno sviluppato può incendiarsi all'aria in quanto la reazione è molto esotermica, al punto che, abbastanza lenta per il litio, risulta esplosiva per il rubidio e il cesio.

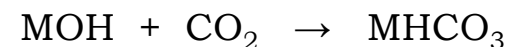
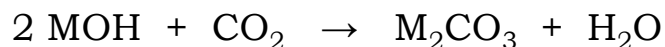
Gli idrossidi dei metalli alcalini sono solidi bianchi, deliquescenti, con punti di fusione relativamente bassi, che vanno dai 471 °C per LiOH, ai 272 °C per Cs. Si possono isolare anidri (o con differente grado di idratazione) per riscaldamento di soluzioni acquose.

COMPOSTI TERNARI DEI METALLI ALCALINI: IDROSSIDI

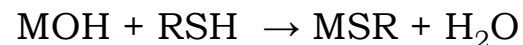
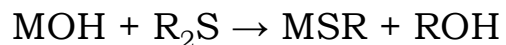
- Sono composti molto basici:



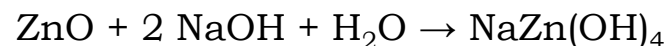
- Assorbono CO_2 :



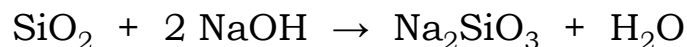
- Assorbono solfuri (o idrogenosolfuri): usati per rimuovere mercaptani dai prodotti petroliferi:



- Reagiscono con ossidi anfoteri (Al, Zn, Sn, Pb):



- Attaccano i silicati del vetro:



COMPOSTI TERNARI DEI METALLI ALCALINI: SALI DI OSSOACIDI

È nota una gran varietà di sali contenenti i metalli alcalini: sono tutti solidi ionici cristallini, bianchi, con alti punti di fusione, elevata conducibilità elettrica allo stato fuso, solitamente elevata solubilità in acqua.

All'aumentare delle dimensioni di M^+ , aumenta l'insolubilità in acqua del sale.

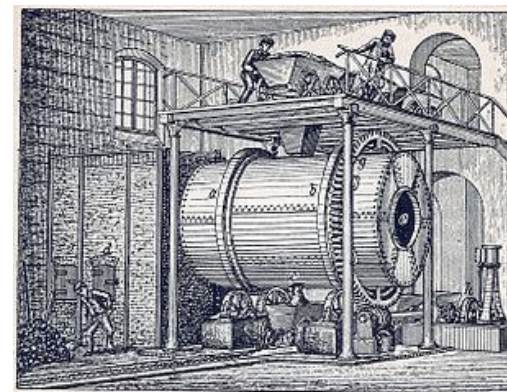
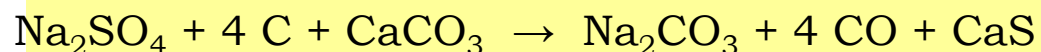
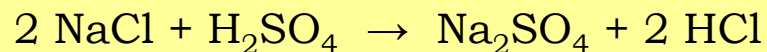
Diversamente dagli altri cationi dei metalli alcalini, spesso lo ione Li^+ è idratato (*e.g.* $LiClO_4 \cdot 3H_2O$), data la sua elevata energia di idratazione:

Catione	ΔH°_{idr}, kJ/mol
Li^+	-519
Na^+	-406
K^+	-322
Rb^+	-293
Cs^+	-264

SALI DI OSSOACIDI: Na_2CO_3

Il settore dell'industria chimica che per primo, nel XIX secolo, realizzò una produzione economicamente cospicua fu quello degli alcali, comprendente soda (Na_2CO_3), soda caustica (NaOH) e acido solforico, che trovavano impiego in molti settori: tessile, saponi, vetro, carta...

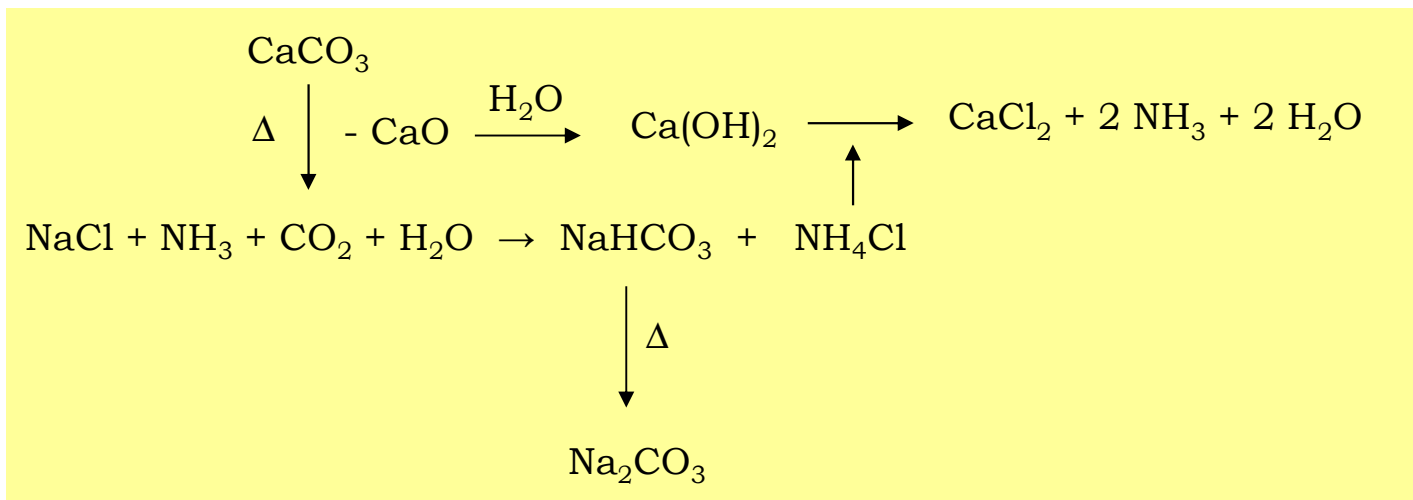
1775: Leblanc introdusse il primo processo industriale per la sintesi di Na_2CO_3 :



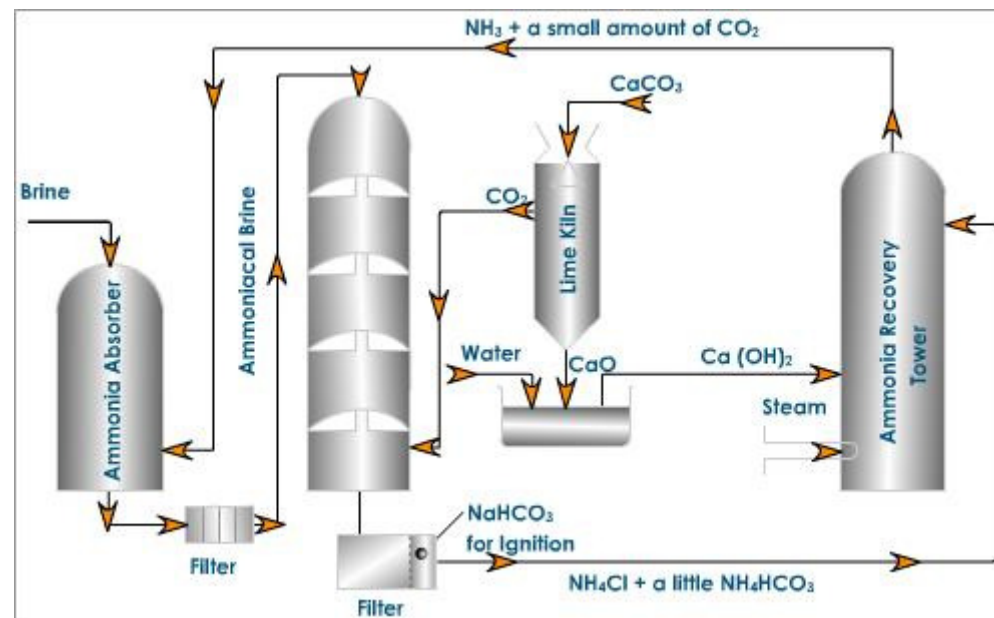
Inconvenienti: produzione di grosse quantità di HCl , CO , CaS : per ogni tonnellata di soda prodotta con il metodo Leblanc, $\frac{3}{4}$ di tonnellata di cloruro di idrogeno venivano scaricati nell'aria.

SALI DI OSSOACIDI: Na_2CO_3

1861: il belga Solvay brevettò una sintesi alternativa di Na_2CO_3 :

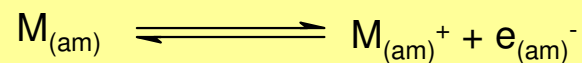


Nel 1863 fu fondata la *Société Solvay et Cie* e da quel momento sorse una forte concorrenza fra i due processi. Attualmente il carbonato di sodio viene prodotto esclusivamente mediante il metodo Solvay.

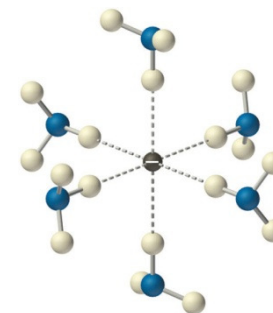


METALLI ALCALINI IN AMMONIACA LIQUIDA

I metalli alcalini sono solubili in ammoniaca liquida (-33 °C), con formazione di una soluzione blu, in seguito all'instaurarsi dell'equilibrio (notato per la prima volta da Davy nel 1808):



La colorazione blu è dovuta alla presenza di elettroni solvatati, stabili in soluzione ammoniacale e responsabili dell'elevata conducibilità elettrica di queste soluzioni. Soluzioni ammoniacali 3 M di metalli alcalini conducono 10 volte meglio di soluzioni acquose di NaCl.



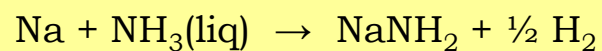
Come si spiega la formazione di elettroni solvatati?

Nelle soluzioni diluite, l'elettrone è delocalizzato in un grande volume, circondato da molecole di solvente polarizzate ed orientate. All'interno, l'elettrone viene respinto dagli e⁻ delle molecole di solvente e stabilizzato da interazioni a idrogeno, così da formare della cavità (3,0-3,4 Å). La densità delle soluzioni è inferiore a quella del solvente puro.

METALLI ALCALINI IN AMMONIACA LIQUIDA

Na in $\text{NH}_3(\text{liq})$ è uno dei riducenti più forti utilizzati in sintesi organica e inorganica.

In presenza di tracce di metalli di transizione (*e.g.* FeCl_3) o per via fotochimica, si ha la formazione di ammidi:



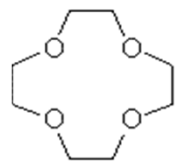
La reazione è irreversibile a causa della insolubilità della sodio ammido in ammoniaca:



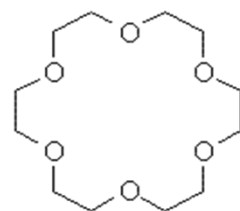
METALLI ALCALINI: ETERI CORONA E CRIPTANDI

A causa della loro bassa carica positiva e del raggio ionico piuttosto elevato, i cationi dei metalli alcalini hanno scarsa tendenza a reagire con semplici basi di Lewis a formare complessi. Tuttavia, si legano a particolari composti macrociclici.

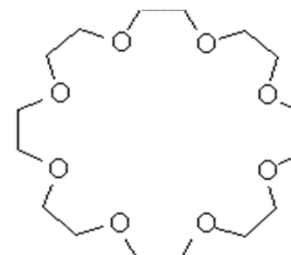
- 1. Eteri corona:** contengono atomi di ossigeno;
sono solubili in solventi organici;
hanno una cavità in grado di accomodare un catione metallico coordinato dagli atomi di ossigeno;
vengono indicati come $[N]$ -corona- O , N = atomi del ciclo, O = atomi di ossigeno.



[12]-corona-4

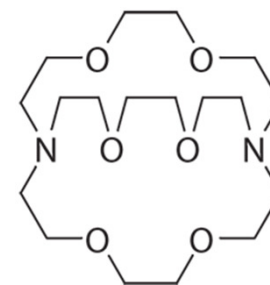


[18]-corona-6



[24]-corona-8

- 2. Criptandi:** contengono atomi di ossigeno e azoto;
sono più selettivi degli eteri corona;
possono circondare completamente un catione metallico grazie agli atomi O e N.



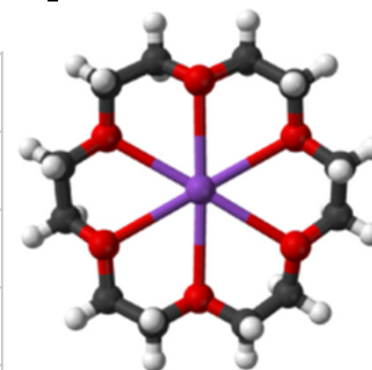
Criptando 222

METALLI ALCALINI: ETERI CORONA E CRIPTANDI

Il catione metallico si colloca all'interno della cavità del macrociclo.

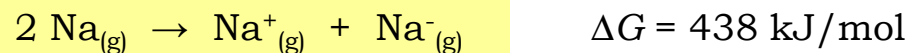
Il legame è di natura prevalentemente elettrostatica e la sua forza dipende dalle dimensioni del macrociclo e del catione. Macrocicli di dimensioni diverse preferiscono cationi specifici:

Catione	Raggio Ionico, pm	Etere Corona	Dimensioni cavità, pm
Li ⁺	68	14-corona-4	120-150
Na ⁺	102	15-corona-5	170-220
K ⁺	138	18-corona-6	260-320
Rb ⁺	152	21-corona-7	340-430

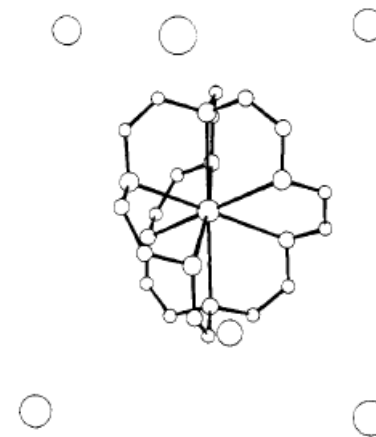


K⁺[18]-corona-6

I criptandi sono in grado di stabilizzare gli ioni alcaluri M⁻ (gialli, diamagnetici):



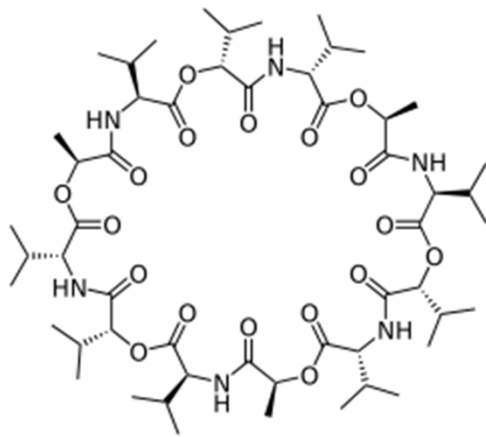
L'energia liberata in seguito a complessazione con il criptando rende la reazione di formazione dell'alcaluro termodinamicamente favorita.



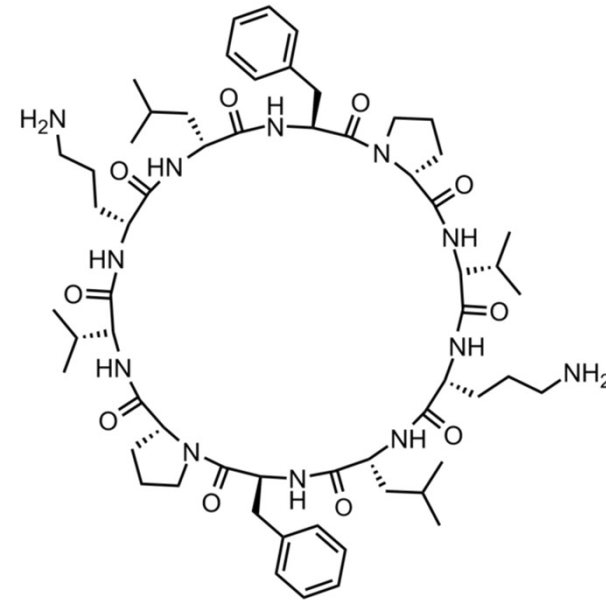
[Na(2,2,2-cript)]⁺ Na⁻

METALLI ALCALINI: COMPLESSAZIONE

La complessazione degli ioni alcalini assume rilevanza notevole in ambito biologico. Alcuni polipeptidi ciclici naturali hanno cavità di dimensione adeguata per poter ospitare uno ione metallico. Sono coinvolti nel meccanismo di trasporto degli ioni alcalini (Na^+ , K^+) e di ioni Ca^{2+} attraverso le membrane cellulari.

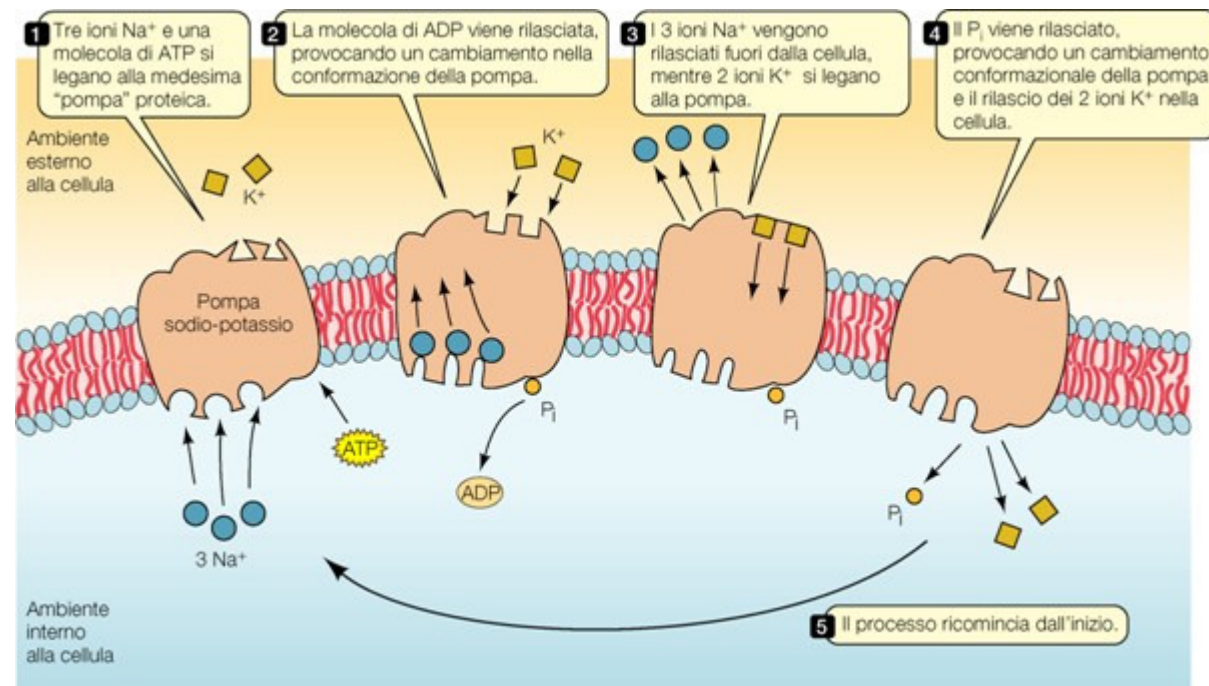


Valinomicina: farmaco antibiotico della famiglia dei macrolidi. Agisce come ionoforo, riducendo la concentrazione di potassio nel citoplasma.



Gramicidina: è un antibiotico ionoforo a canale. Il canale permette il passaggio di ioni, alterando l'equilibrio sodio/potassio della cellula aggredita e provocandone la morte.

METALLI ALCALINI: LA POMPA SODIO-POTASSIO



Enzima presente nella membrana cellulare responsabile del mantenimento e delle variazioni del potenziale attraverso il trasporto attivo di ioni. Tutte le cellule in condizioni di riposo presentano, a livello della membrana plasmatica, una separazione di cariche elettriche (eccedenza di cariche positive sulla superficie esterna e di cariche negative su quella interna). La separazione di cariche è responsabile di un potenziale di membrana a riposo, *ca.* -70 mV. La membrana è in grado di mantenere questa separazione di cariche perché si comporta come una barriera selettiva di permeabilità, permettendo il passaggio di alcuni ioni come il potassio, il sodio, il cloro e il calcio, e impedendo la diffusione di altri.

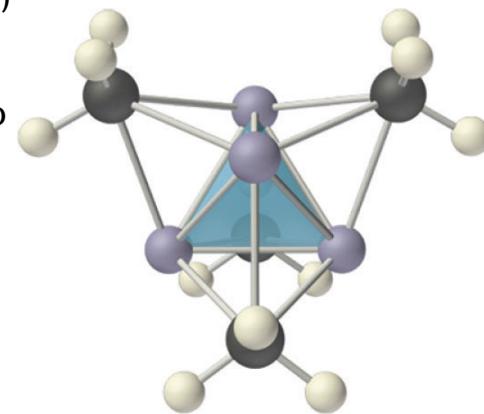
METALLI ALCALINI: COMPOSTI ORGANOMETALLICI

Si definisce composto organometallico un composto in cui è presente un legame metallo-carbonio. Date le sue piccole dimensioni, il litio forma una vasta classe di composti organometallici, i cosiddetti organo-litio (RLi, R = residuo organico alchilico o arilico), i composti organometallici più stabili e più noti dei metalli alcalini. Spontaneamente infiammabili all'aria, sono impiegati quali agenti alchilanti o arilanti.

Sintesi: $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + 2 \text{Li} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Li} + \text{LiCl}$ (solvente: benzene o etere)

Sono liquidi o solidi basso-fondenti e hanno carattere covalente, ovvero

- sono volatili; hanno basso punto di fusione;
- sono solubili in liquidi non polari;
- fusi, non sono conduttori di corrente elettrica;
- danno aggregazione molecolare del tipo $(\text{RLi})_n$, che si conserva parzialmente anche in soluzione, determinando la loro reattività: CH_3Li (tetramero) \ll PhCH_2Li (monomero).



Struttura tetramerica
del metil-litio – legame 2c-4e

Esistono anche gli organo-sodio, estremamente reattivi nei confronti di aria e acqua:

