

355CC – REATTIVITÀ DI SISTEMI INORGANICI

Scheda del corso

Docente titolare : Lorenzo Biancalana (lorenzo.biancalana@unipi.it)

Per studenti della Laurea Magistrale in Chimica, indirizzo Inorganico: modulo (3 CFU; 355CC) del corso *curricolare* “Catalisi e Reattività di Sistemi Inorganici” (6 CFU; 352CC).

Per studenti iscritti ad altri corsi di laurea magistrale: corso *opzionale* (3 CFU; 355CC)

Le lezioni si tengono durante il secondo semestre (24 h / lezioni frontali).

Modalità di verifica finale: esame orale.

Contenuti del corso

Concetti fondamentali per comprendere la struttura e la reattività dei composti di coordinazione di metalli di transizione d, presentati ad un livello avanzato. Gli argomenti sono trattati in modo sistematico, con riferimento a sistemi ben studiati della chimica di coordinazione (modelli “semplici”). Metalloproteine: esempi selezionati per discutere la funzione svolta del centro metallico in relazione ad aspetti di struttura e reattività precedentemente discussi.

Parte 1 – Struttura e legame

- I centri metallici ed il legame nei composti di coordinazione. Teoria del campo cristallino e dell'orbitale molecolare applicati alle geometrie più comuni (ottaedrici, quadrato planare e tetraedrica). Effetti elettronici e implicazioni termodinamiche.
- I leganti ed il legame con il centro metallico. Capacità elettroniche (donatrici/accettrici σ/π). Modalità di coordinazione. Proprietà steriche.
- La struttura dei composti di coordinazione. Simmetria e isomeria. Effetti elettronici reciproci (metallo/legante e legante/legante). Effetti sterici.
- Andamenti periodici generali nel blocco d. Energia degli orbitali, raggio ionico ed energia di legame. Stati di ossidazioni e preferenze di legame. Numeri di coordinazione e geometrie.

Parte 2 – Aspetti termodinamici della reattività

- Reazioni di scambio di legante: confronto di leganti/centri metallici e principio HSAB. Leganti polidentati (chelanti e macrociclici). Effetti sterici.
- Reazioni redox. Descrittiva della chimica redox in soluzione acquosa per i metalli del blocco d. Effetti della sfera di coordinazione sui potenziali di riduzione.

Parte 3 – Aspetti cinetici della reattività

- Cinetica e meccanismi di reazione: concetti introduttivi. Panoramica della cinetica di scambio di leganti per i vari centri metallici. Scambio di leganti in complessi ottaedrici di Co(III) e quadrato planari di Pt(II).
- Reazioni di trasferimento elettronico a sfera interna e a sfera esterna.

Parte 4 – (Connessioni alla) bioinorganica

- Metalloproteine: concetti generali. Discussione della struttura e reattività del centro metallico in proteine di Zn, Cu, Ni, Fe, V (esempi selezionati).