UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI DI MILANO-BICOCCA

COURSE SYLLABUS

Coordination and Metallorganic Chemistry

2223-1-F5401Q017

Obiettivi

Conoscere proprietà, strutture, configurazione elettronica, reattività, spetroscopia ed applicazioni dei complessi di coordinazione dei metalli di transizione

Interpretare correttamente le formule dei complessi di coordinazione, in termini di geometria, tipologia di legante, tipologia di legame.

Prevedere la reattività dei composti di coordinazione. Conoscere le applicazioni principali (sintetiche, cataliche, biomediche) dei composti di coordinazione

Acquisire manualità sulle principali tecniche di sintesi, isolamento e purificazione dei composti inorganici.

Saper preparare i campioni per le diverse tecniche spettroscopiche, e ricavarne le informazioni strutturali pertinenti

Contenuti sintetici

Il corso elenca le caratteristiche dei complessi inorganici e metallorganici dei metalli di transizione, classificati per geometria, per atomo donatore dei leganti (H, N, P, O, S, Alogeno) e per configurazione elettronica del centro metallico. Descrive le caratteristiche chimiche e strutturali dei complessi metallorganici, specificando la natura dell'interazione metallo-carbonio e la sua particolare reattività. Descrive le principali applicazioni in catalisi e nella sintesi organica.

Il corso prevede anche alcune esperienze in laboratorio, volte a verificare sperimentalmente i concetti illustrati a lezione

Programma esteso

Introduzione – Richiamo della teoria del campo cristallino in complessi ottaedrici, tetraedrici e quadrato planari - Teoria del Campo dei leganti – La serie spettrochimica – Donazione ? e ?, retrodonazione ?* e ?*

Conteggio elettronico e configurazione *d?* dello ione metallico - Spettri UV-vis e magnetismo nei complessi. La regola dei 18 elettroni. Modello ionico e modello ad atomi neutri.

Descrittiva- Classificazione dei complessi secondo numeri di coordinazione e geometria. Classificazione dei leganti secondo l'atomo donatore. Descrittiva dei complessi secondo la configurazione *d?* dello ione metallico.

L'isomeria nei complessi – Isomeria conformazionale, geometrica, ottica, di legame, di spin.

Reazioni nei complessi – Parametri di attivazione

a) sostituzioni complessi inerti e labili. Meccanismo associativo, dissociativo, di interscambio. Sostituzioni associative nei complessi quadrato-planari: effetto del solvente, del legante entrante (nucleofilicità), uscente, in trans. Sostituzioni dissociative e di interscambio nei complessi ottaedrici. Correlazioni lineari di energia libera. Sostituzioni catalizzate ed indotte.

b) reazioni redox Meccanismo a sfera esterna, la legge di Marcus. Meccanismo a sfera interna, effetto del legante a ponte. Attacco adiacente e attacco remoto. Complessi di intervalenza.

c) reazioni di isomerizzazione isomerizzazioni tetraedro-quadrato planare; isomerizzazioni geometriche, racemizzazioni. Isomerizzazioni di legame.

Complessi organometallici. Cenni storici.

a) Complessi carbonilici **–** Il legame metallo-CO. Carbonili a ponte e terminali Sintesi dei complessi carbonilici. Reazioni dei CO: sostituzioni, attacco nucleofilo, elettrofilo, migrazioni.

b) Complessi alchilici **–** Sintesi dei complessi alchilici. Reazioni degli alchili: b eliminazione.

c) Complessi idrurici **–** Sintesi dei complessi idrurici. Metodi di caratterizzazione spettroscopica. Reazioni degli idruri. Idruri non-classici, legami agostici

d) Analoghi del CO: isonitrili, diazoto, nitrosile, fosfine sostituite

e) Complessi degli alcheni, degli alchini e dei polieni

f) Complessi allilici e dei leganti carbociclici

g) Carbeni e carbini

Reazioni dei complessi organometallici: sostituzioni dei CO, eliminazione, migrazione, somma ossidativa, eliminazione riduttiva, isomerizzazioni, flussionalità.

Cicli in catalitisi omogenea: idrogenazione, idroformilazione, carbonilazione degli alcool, metatesi, processo Wacker.

Le esperienze riguardano sintesi e caratterizzazione chimico fisica di complessi inorganici dei metalli di transizione. In particolare:

- Sintesi e determinazione della suscettività magnetica di dell'acetilacetonato di manganese (III)

- Sintesi e caratterizzazione di un complesso pentaamminico di cobalto contenente il legante dioxo
- Sintesi di un complesso polimetallico di Cu(I) fotoluminescente
- Sintesi e proprietà magnetiche di un polimero di coordinazione di Fe(II)
- Funzionalizzazione e reattività redox del ferrocene

Prerequisiti

Teorie del legame chimico, teoria degli orbitali molecolari, Conoscenze di Chimica degli elementi del gruppo p, nozioni di spettroscopia molecolare (UV, IR, NMR)

Modalità didattica

5 CFU di lezioni in aula (40 h) e 3 CFU (24 h) di esperienze a gruppi nel laboratorio di sintesi

Materiale didattico

Testi consigliati:

Atkins Overton - Chimica Inorganica - Zanichelli

Huheey - Chimica Inorganica - Piccin

Girolami, Rauchfuss Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry University science Book

Testi di consultazione:

Ribas - coordination chemistry - Wiley

Elschenbroich Organometallics - Wiley

Rankin - Structural Methods in Molecular Inorganic Chemistry - Wiley

Power point delle immagini mostrate a lezione, divise per argomenti, depositate sul sito elearning.

Monografie e articoli scientifici per la consultazione (principalmente applicazioni spettroscopiche alle molecole inorganiche)

Le ricette di laboratorio sono corredate da riferimenti bibliografici

Periodo di erogazione dell'insegnamento

Primo semestre

Modalità di verifica del profitto e valutazione

Esame orale + report finale sulle esperienze in laboratorio

I colloqui servono a verificare l'acquisione delle informazioni fondamentali fornite nelle lezioni, la proprietà di linguaggio, la capacità di integrare informazioni teoriche con dati sperimentali, la capacità di collegamento con altri corsi frequentati.

Il giudizio finale è espresso in 30simi, ove 30 significa piena padronanza dell'argomento e 18 significa mera sufficienza

Orario di ricevimento

Qualunque orario, previa verifica della presenza tramite telefono o Email

Sustainable Development Goals

ENERGIA PULITA E ACCESSIBILE | CONSUMO E PRODUZIONE RESPONSABILI | LOTTA CONTRO IL CAMBIAMENTO CLIMATICO