UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI DI MILANO-BICOCCA

SYLLABUS DEL CORSO

Chimica di Coordinazione e Metallorganica

2526-1-F5402Q002

Obiettivi

Obiettivo del corso è fornire un'adeguata conoscenza della proprietà, struttura, configurazione elettronica, reattività, ed applicazioni dei composti di coordinazione dei metalli di transizione e dei composti organometallici. Al termine del corso, studentesse e studenti avranno acquisito le conoscenze base della chimica di coordinazione e della chimica organometallica e manualità in merito alle principali tecniche di sintesi, isolamento e purificazione dei composti di coordinazione e organometallici.

Conoscenza e capacità di comprensione. Studentesse e studenti completeranno e approfondiranno la conoscenza degli argomenti generali della chimica di coordinazione quali la teoria del campo cristallino; la teoria del campo dei leganti; la serie spettrochimica; i concetti di donazione ? e ?, e retrodonazione ?* e ?*; il conteggio elettronico e la configurazione d? dello ione metallico; gli spettri UV-Vis e il magnetismo nei composti di coordinazione; la regola dei 18 elettroni, il modello ionico e modello ad atomi neutri; la classificazione dei composti di coordinazione secondo il numeri di coordinazione e la loro geometria; la classificazione dei leganti secondo l'atomo donatore, la descrittiva dei composti di coordinazione secondo la configurazione d? dello ione metallico; l'isomeria nei composti di coordinazione; la reattività dei composti di coordinazione. Studentesse e studenti completeranno e approfondiranno la conoscenza degli argomenti generali della chimica organometallica quali la descrittiva delle diverse classi di composti organometallici e dei loro meccanismi di sintesi; la reattività dei composti organometallici; l'applicazione dei composti organometallici in catalisi omogenea. Nelle esperienze di laboratorio saranno apprese metodologie sperimentali per la sintesi e caratterizzazione di composti di coordinazione e organometallici.

Capacità di applicare conoscenza e comprensione. Studentesse e studenti saranno in grado di utilizzare la nomenclatura IUPAC per individuare i composti di coordinazione e organometallici; interpretare correttamente le formule dei composti di coordinazione e organometallici in termini di geometria, tipologia di legante, tipologia di legame, nonché di prevedere la reattività dei composti di coordinazione e organometallici; sintetizzare composti di coordinazione e organometallici, maneggiando in sicurezza i reagenti chimici, e prevedendone il corretto smaltimento per prevenire rischi nei laboratori.

Autonomia di giudizio. Studentesse e studenti sapranno prevedere la reattività dei composti di coordinazione e organometallici; redigere una relazione sulle attività sperimentali di laboratorio, descrivendo in sintesi l'esperienza

e riportando informazioni ottenute dall'acquisizione e elaborazione di dati sperimentali, valutando criticamente i risultati ottenuti.

Capacità di apprendimento. Studentesse e studenti saranno in grado comprendere i principi base della chimica di coordinazione e organometallica, applicandoli correttamente al problema da risolvere anche in contesti differenti rispetto a quelli presentati nel corso, approfondendo gli argomenti trattati anche con strumenti diversi rispetto a quelli forniti.

Abilità comunicative. Studentesse e studenti sapranno descrivere in forma orale in modo chiaro e sintetico e con proprietà di linguaggio le conoscenze base della chimica di coordinazione e della chimica organometallica, nonché gli obiettivi e i procedimenti delle diverse esperienze di laboratorio, nonché svolgere il lavoro sperimentale di laboratorio in gruppi ristretti condividendo l'organizzazione del lavoro e la comunicazione di informazioni e risultati, comunicando i risultati scientifici redigendo report di laboratorio in forma scritta.

Contenuti sintetici

Il corso di Chimica di Coordinazione e Metallorganica è articolato in due parti: (I) la chimica di coordinazione (introduzione, descrittiva delle diverse classi di composti di coordinazione e dei loro meccanismi di sintesi classificando i composti di coordinazione in base alla loro geometria, per atomo donatore dei leganti e per configurazione elettronica del centro metallico, isomeria nei composti di coordinazione, reattività); (II) la chimica organometallica (descrittiva delle diverse classi di composti organometallici e dei loro meccanismi di sintesi, specificando la natura dell'interazione metallo-carbonio e la sua particolare reattività, applicazione in catalisi omogenea).

Il Laboratorio di Chimica di Coordinazione e Metallorganica prevede una parte pratica di esperienze di sintesi e reattività di composti di coordinazione e organometallici, svolte individualmente o a coppie, volte a verificare sperimentalmente i concetti illustrati a lezione.

Programma esteso

Parte I. Chimica di Coordinazione.
Introduzione: Richiamo della teoria del campo cristallino in composti di coordinazione a geometria ottaedrica, tetraedrica e quadrato planare. 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 composti di coordinazione. La regola dei 18 elettroni, modello ionico e modello ad atomi neutri.
Descrittiva: Classificazione dei composti di coordinazione in base ai numeri di coordinazione e alla geometria. Classificazione dei leganti secondo l'atomo donatore. Descrittiva dei composti di coordinazione secondo la configurazione d? dello ione metallico.
Isomeria nei composti di coordinazione: Isomeria conformazionale, geometrica, ottica, di legame, di spin.
Reattività dei composti di coordinazione:
(a) Sostituzione in composti di coordinazione inerti e labili: (i) Meccanismo associativo, dissociativo, di interscambio. (ii) Sostituzione associativa nei composti di coordinazione a geometria quadrato-planare: effetto del solvente, del legante entrante (nucleofilicità), uscente, in trans. (iii) Sostituzione dissociativa e di interscambio nei composti di coordinazione a geometria ottaedrica. (iv) Correlazioni lineari di energia libera. (v) Sostituzione catalizzata ed indotta.
(b) Redox: (i) Meccanismo a sfera esterna, e legge di Marcus. (ii) Meccanismo a sfera interna, effetto del legante a ponte. (iii) Attacco adiacente e attacco remoto. (iv) Composti di coordinazione di intervalenza.
(c) Isomerizzazione: (i) Isomerizzazione tetraedro-quadrato planare. (ii) Isomerizzazione geometrica, racemizzazione. (iii) Isomerizzazione di legame.

Parte II. Chimica Organometallica.
Descrittiva dei composti organometallici: Cenni storici.
Classificazione dei composti organometallici secondo il legante:
(a) Composti carbonilici: (i) Il legame metallo-CO. (ii) Carbonili a ponte e terminali. (iii) Sintesi dei composti carbonilici. (iv) Reazioni dei CO: sostituzione, attacco nucleofilo, attacco elettrofilo, migrazione.
(b) Composti alchilici: (i) Sintesi dei composti alchilici. (ii) Reazioni degli alchili: beta-eliminazione.
(c) Composti idrurici: (i) Sintesi dei composti idrurici. (ii) Metodi di caratterizzazione spettroscopica. (iii) Reazioni degli idruri. (iv) Idruri non-classici, e legame agostico.
(d) Reazione con leganti analoghi del CO: isonitrile, diazoto, nitrosile, fosfine sostituite.
(e) Composti degli alcheni, degli alchini e dei polieni.
(f) Composti allilici e dei leganti carbociclici.
(g) Composti carbenici e carbinici.
Reazioni dei composti organometallici: sostituzione dei CO, eliminazione, migrazione, somma ossidativa, eliminazione riduttiva, isomerizzazioni, flussionalità.
Cicli in catalisi omogenea: idrogenazione, idroformilazione, carbonilazione degli alcool, metatesi, processo Wacker.

Laboratorio Didattico.
Il Laboratorio didattico comprende una parte teorica di richiamo e approfondimento delle conoscenze di chimica di coordinazione e organometallica alla base delle esperienze condotte in laboratorio ed una parte pratica di esperienze di sintesi e reattività di composti di coordinazione e organometallici, dedicate anche all'apprendimento delle principali tecniche del laboratorio sperimentale.
Le esperienze riguardano sintesi e caratterizzazione chimico-fisica dei composti di coordinazione e organometallici dei metalli di transizione. In particolare:
(a) Sintesi e determinazione della suscettività magnetica dell'acetilacetonato di Mn(III).
(b) Sintesi di un composto di coordinazione tetramerico di Cu(I) termoluminescente.
(c) Sintesi e caratterizzazione di un composto di coordinazione penta-amminico di Co contenente il legante di-oxo.
(d) Sintesi templata di un macrociclo: Ni(cyclam)
(e) Funzionalizzazione e reattività redox del Ferrocene.
(f) Sintesi e proprietà magnetiche di un polimero di coordinazione di Fe(II).

Prerequisiti

Conoscenze fondamentali derivanti dai corsi precedenti di Chimica Generale e Inorganica, Chimica Organica, e Chimica Fisica. Competenze pratiche di laboratorio chimico derivanti dai corsi precedenti di Chimica Generale e Inorganica, Chimica Organica, e Chimica Fisica.
Per partecipare al laboratorio didattico è necessario che tutte/i le/gli studentesse/studenti abbiano completato e superato il corso di sicurezza obbligatorio (in corso di validità) fornito dall’Ateneo.

Modalità didattica

Il corso di Chimica di Coordinazione e Metallorganica da 8 CFU comprende 6 CFU di lezioni frontali corrispondenti a 48 ore e 2 CFU di attività di laboratorio corrispondenti a 24 ore:
• 24 lezioni da 2 ore in presenza, Didattica Erogativa.
• 6 attività di laboratorio da 4 ore in presenza, Didattica Interattiva.
Le lezioni frontali sono tenute in lingua italiana dal docente che presenta mediante l'ausilio di presentazioni o alla lavagna i contenuti del programma. Le lezioni frontali sono registrate e messe a disposizione delle studentesse e degli studenti sulla pagina e-learning del corso. Le slide di tutte le lezioni frontali sono messe a disposizione sulla piattaforma e-learning del corso. Sebbene non sia obbligatoria, si consiglia alle studentesse e agli studenti una regolare frequenza alle lezioni frontali per un più facile apprendimento dei contenuti del corso.

Lezioni introduttive alle attività di laboratorio, precedentemente registrate e integrate con video esplicativi delle operazioni sperimentali svolte nelle singole esperienze, sono messe a disposizione degli studenti sulla pagina e-learning del corso prima dello svolgimento dell'esperienza.
Le attività di laboratorio di sintesi prevedono esperienze di laboratorio (in modalità individuale o a coppie) precedute da lezioni introduttive registrate e condivise sulla piattaforma e-learning del corso, e da brevi lezioni frontali in presenza, anche con l'ausilio di slide, prima dell'inizio di ogni esperienza. La frequenza del Laboratorio è obbligatoria (75% del corso, ovvero 5 esperienze su 6).

Materiale didattico

Slide e registrazioni delle lezioni frontali del corso di Chimica di Coordinazione e Metallorganica (piattaforma e-learning del corso).
Dispense, slide e registrazioni delle lezioni introduttive alle attività di laboratorio del corso di Chimica di Coordinazione e Metallorganica (piattaforma e-learning del corso).

Testi consigliati:
Mark Weller, Tina Overton, Jonathan Rourke, Fraser Armstrong, *La chimica inorganica di Atkins*, Zanichelli.

Testi di consultazione:
Geoffrey A. Lawrance, *Introduction to Coordination Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd.
Christoph Elschenbroich, *Organometallics*, Wiley-VCH.

Periodo di erogazione dell'insegnamento

Primo semestre del primo anno del Corso di Laurea Magistrale in Scienze e Tecnologie Chimiche.

Modalità di verifica del profitto e valutazione

Lo studente consegue i CFU del corso attraverso il superamento di una prova scritta e di una prova orale. Non sono previste prove in itinere.
La prova scritta consiste in sei relazioni di laboratorio sottoforma di elaborati che riportano per ogni esperienza una breve descrizione delle modalità di svolgimento delle prove sperimentali, i risultati ottenuti e osservazioni riguardanti l'attività sperimentale svolta e la rielaborazione dei dati di caratterizzazione. La valutazione delle relazioni di laboratorio riguarda le conoscenze della chimica di coordinazione e organometallica alla base delle esperienze, e la precisione e la correttezza nel riportare i risultati numerici, i grafici e le osservazioni sperimentali. La votazione varia da 0 a 5 per ogni esperienza per un totale di 30/30 del modulo di laboratorio. La valutazione positiva delle relazioni di laboratorio (minimo 18/30 corrispondente ad un punteggio medio di 3 per esperienza) e la frequenza del laboratorio (almeno 5 presenze su 6, 75% del corso di laboratorio didattico) consentono l'accesso alla prova orale.
La prova orale con votazione in trentesimi consiste in un colloquio in cui lo studente dovrà rispondere in modo chiaro e con proprietà di linguaggio a domande aperte relative agli aspetti generali della chimica di coordinazione e organometallica, nonché sulle esperienze svolte in laboratorio. Il voto finale corrisponde ad una somma ponderata della valutazione delle due parti con la seguente graduazione:
18-21: preparazione su una parte limitata degli argomenti del programma del corso, con scarsa capacità di trattazione e analisi autonoma che, nella prova orale, emergono solo a seguito dell’aiuto e delle domande del docente; capacità espositiva a tratti incerta, lessico non sempre chiaro e accurato, talvolta non corretto, con una

capacità di elaborazione critica molto limitata;
22-24 preparazione su un buon numero degli argomenti del programma del corso anche se non omogenea, con una sufficiente capacità di trattazione e analisi autonoma, talvolta sollecitate dalle domande del docente; capacità espositiva sufficientemente chiara, lessico generalmente corretto, anche se talvolta non accurato o chiaro, capacità di elaborazione critica limitata;
25-27: preparazione su un numero ampio di argomenti trattati nel programma del corso, capacità di svolgere con buona autonomia l'argomentazione e l'analisi critica e capacità di applicazione delle conoscenze a casi concreti, uso di un lessico corretto e competenza nell'uso del linguaggio disciplinare;
28-30/30L: preparazione completa ed esaustiva sugli argomenti del programma d'esame, capacità di trattazione autonoma e di analisi critica degli argomenti, capacità di collegamento dei temi a casi concreti e a diversi contesti e discipline, ottima capacità di pensiero critico e autonomo, piena padronanza del lessico disciplinare, capacità espositiva rigorosa e articolata, capacità di argomentazione.

Orario di ricevimento

Dal lunedì al venerdì, previo appuntamento.

Sustainable Development Goals

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