

Insegnamento

**Chimica dei Composti di Coordinazione –
Mod. A e B**

Docente

Prof. Angela Lombardi

Dipartimento di Scienze Chimiche, stanza 2Mc-35

alombard@unina.it

www.docenti.unina.it/angelina.lombardi

[http://scholar.google.it/citations?
user=u8Vc_PQAAAAJ&hl=it](http://scholar.google.it/citations?user=u8Vc_PQAAAAJ&hl=it)

Organizzazione del Corso

- ❖ Lezioni Frontali
- ❖ Svolgimento di esercizi
- ❖ Esercitazioni di Laboratorio

Organizzazione del Corso Mod. A

Il **modulo A** intende fornire strumenti e conoscenze avanzate, affinché lo studente possa essere in grado di:

- a) comprendere la struttura elettronica di atomi polielettronici e di composti di coordinazione;
- b) approfondire gli aspetti del legame di coordinazione, correlando tra loro i vari modelli proposti;
- c) discutere le principali proprietà chimico-fisiche e spettroscopiche dei complessi e la loro reattività.

Sulla base delle conoscenze fornite, lo studente, in autonomia, saprà:

- a) interpretare le proprietà magnetiche e gli spettri elettronici dei composti di coordinazione, sulla base delle loro strutture elettroniche;
- b) costruire orbitali di adatta simmetria (SALC) e orbitali molecolari (MO); c) interpretare spettri vibrazionali; d) risolvere problemi concernenti relazioni tra struttura, proprietà e reattività dei composti di coordinazione.

Organizzazione del Corso Mod. B

Il modulo B si propone di fornire esempi sperimentali, illustrativi dei principi di base trattati nel modulo A.

In particolare, obiettivo del modulo è offrire una rassegna

- ✓ dei principali metodi di sintesi dei composti di coordinazione;
- ✓ delle principali tecniche adatte alla loro caratterizzazione.

Attraverso lo svolgimento di esperienze di laboratorio, il modulo si prefigge di sviluppare competenze, capacità applicative ed abilità critiche nella trattazione dei risultati sperimentali.

Contenuti del Corso Mod. A

- ✓ Introduzione alla chimica dei composti di coordinazione.
- ✓ **Teoria dei Gruppi in Chimica:** concetti principali.
- ✓ **I composti di coordinazione:** definizione, cenni storici, nomenclatura. Numeri di coordinazione e geometrie. Isomeria nei composti di coordinazione. Stabilità: costanti di stabilità, correlazioni di stabilità, relazioni hard-soft, effetto del chelato, effetti sterici.
- ✓ **Il legame di coordinazione in complessi di metalli di transizione:** teoria del legame di valenza e ibridazione, teoria del campo cristallino, teoria del campo dei leganti, teoria dell'orbitale molecolare. Interazioni di tipo σ e π .
- ✓ **Proprietà ottiche e magnetiche composti di coordinazione:** spettroscopia elettronica e vibrazionale, principi di magnetismo.
- ✓ **Reattività dei composti di coordinazione:** reazioni di scambio di leganti e reazioni redox. Reazioni di leganti coordinati

Contenuti del Corso Mod. B

- ✓ Introduzione alla chimica dei composti di coordinazione.
- ✓ Principali applicazioni dei composti di coordinazione.
- ✓ Leganti e loro classificazione.
 - Leganti neutri ed anionici.
 - Leganti monodentati, bidentati, polidentati e polidentati ciclici.
 - Leganti amminoacidici.
 - Leganti σ -donatori, leganti π -accettori, leganti σ -donatori/ π -donatori.
 - Denticità ed apticità.
 - Effetto chelante ed effetto macrociclico.
- ✓ Stabilità e determinazione delle costanti di formazione.
- ✓ Metodi generali di sintesi e caratterizzazione di composti di coordinazione.

Contenuti del Corso Mod. B

Applicazione delle tecniche spettroscopiche nella chimica dei composti di coordinazione.

- ✓ Spettroscopia elettronica.
- ✓ Spettroscopia vibrazionale IR e Raman.
- ✓ Dispersione ottica rotatoria e dicroismo circolare.
- ✓ Risonanza magnetica nucleare.

Esercitazioni di Laboratorio

Metodi Comportamentali in Laboratorio:

- ✧ Norme di sicurezza: Informazioni di base per lavorare in sicurezza in un laboratorio di Chimica.
- ✧ Sintesi e risoluzione degli enantiomeri del complesso tris(1,10-fenantrolina)-nichel(II), Δ, Λ -[Ni(C₁₂H₈N₂)₃]²⁺.
 - ✓ Valutazione della purezza attraverso misure di attività ottica.
- ✧ Sintesi e caratterizzazione NMR di un Complesso Metallorganico: (1,1,1,5,5,5-esafuoro-2,4-pentanedionato)(ciclottene)argento(I), [Ag{CH(COCF₃)₂}(C₈H₁₄)].
 - ✓ Previsione del contributo relativo di σ -donazione e π -retrodonazione nel complesso sintetizzato dai dati NMR.

Esercitazioni di Laboratorio

- ❖ Sintesi e caratterizzazione del complesso Nitrato-bis(trifenilfosfina)rame(I), $[\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{PPh}_3)_2]$.
 - ✓ Previsione, attraverso analisi degli spettri IR e misure di conducibilità, del tipo di coordinazione che ha luogo in due diversi solventi.

- ❖ Sintesi e caratterizzazione mediante spettroscopia IR dei complessi carbonilici $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ e $[\text{Mo}(1,10\text{-fenantrolina})(\text{CO})_4]$.
 - ✓ Previsione dei modi normali di stretching del CO nei due complessi.
 - ✓ Confronto tra le bande attese e quelle osservate sperimentalmente.

Esercitazioni di Laboratorio

- ❖ Sintesi e caratterizzazione, mediante spettroscopia UV/Vis, di un complesso tetraedrico e di un complesso ottaedrico del nichel (II): $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{NiBr}_4$, e $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Br}_2$.
 - ✓ Analisi delle transizioni elettroniche dei due complessi mediante spettroscopia visibile.
 - ✓ Individuazione, attraverso i diagrammi di Tanabe e Sugano, delle transizioni possibili per il complesso ottaedrico e per quello tetraedrico, ed assegnazione delle bande osservate alle varie possibili transizioni.
 - ✓ Determinazione di Δ_0 e del parametro di Racah B. Determinazione dei coefficienti di estinzione molare.

Materiale didattico

Appunti del docente e articoli scientifici reperibili sul sito www.docenti.unina.it

Testi Consultabili:

- ✓ F.A. Cotton, G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry
- ✓ S. F. A. Kettle, Physical Inorganic Chemistry: A Coordination Chemistry Approach
- ✓ F. A. Cotton, Chemical Applications of Group Theory
- ✓ R.L. Carter, Molecular Symmetry and Group Theory

Finalità e modalità per la verifica di apprendimento:

a) Risultati di apprendimento che si intende verificare:

L'esame finale mira a verificare la capacità dello studente di orientarsi con scioltezza nell'ambito dell'intero programma dell'insegnamento, collegando i concetti appresi nel corso delle lezioni frontali con l'attitudine a predire transizioni elettroniche e vibrazionali, natura del legame, struttura e reattività, sintesi e caratterizzazione dei composti di coordinazione.

b) Modalità di esame:

L'insegnamento di Chimica dei Composti di Coordinazione è composto dal **Modulo A (lezioni frontali e esercizi)** e dal **Modulo B (lezioni frontali + laboratorio)**.

La prova di esame si svolge in maniera congiunta e prevede il superamento di un colloquio orale su argomenti del Modulo A e del Modulo B. Il voto finale è unico.

L'esame per il modulo A consiste nello a) svolgimento di un esercizio sulla costruzione di SALC e MO, oppure sulla predizione di transizioni elettroniche permesse e/o interpretazione di spettri elettronici e vibrazionali; b) discussione delle proprietà strutturali e reattività.

L'esame per il modulo B consiste nella discussione della relazione riguardante un'esperienza di laboratorio, collegandola con i concetti appresi nel corso delle lezioni frontali e del Modulo A.