

Programma del Corso di Chimica Generale II (6CFU)

Corso di Laurea Specialistica in Farmacia

Prof. F. Punzo

Obiettivo del corso:

Trattare gli aspetti fondamentali della Chimica Generale ed Inorganica con particolare attenzione alle proprietà chimiche dei principali elementi di transizione del blocco d, sulla struttura e reattività dei loro complessi di coordinazione e del loro ruolo in sistemi biologici, allo scopo di facilitare la comprensione di tematiche connesse e sviluppate in altri corsi del Corso di Laurea.

Modalità esami: prova scritta.

Generalità sugli elementi di transizione

La chimica di coordinazione

Struttura dei composti di coordinazione. Nomenclatura. Legame di coordinazione. Numero di coordinazione e geometrie di coordinazione. Principali classi di composti di coordinazione. Teorie del campo cristallino e del campo dei leganti. La serie spettrochimica.

Cinetica Chimica

Velocità e ordine di reazione. Energia di attivazione e complesso attivato. Parametri che influenzano la velocità di reazione. Equazione di Arrhenius. Catalizzatori.

Reattività dei composti di coordinazione:

Reazioni di sostituzione e di trasferimento elettronico.

Uso terapeutico dei composti di coordinazione

Terapia della chelazione. Composti di coordinazione come agenti chemoterapici e fotochemoterapici

Metalli nei sistemi biologici

Composizione media degli elementi nel corpo umano. Elementi essenziali. Funzioni biologiche degli elementi inorganici e classificazione delle metallo-biomolecole

Bioleganti: peptidi (proteine), leganti tetrapirrolici, nucleobasi, nucleotidi ed acidi nucleici (DNA, RNA)

Proprietà molecolari e chimiche dell'ossigeno

L'ossigeno come legante, come accettore di energia e come accettore di elettroni

Ferro

Fe-proteine con Fe di tipo Eme: Emoglobina, Mioglobina, Citocromo C, Citocromo P450, Perossidasi, Catalasi

Fe-proteine con Fe non Eme. Trasferimento di ossigeno: emeritrina

Proteine Fe-S e sistemi modello

Proteine di immagazzinamento e di trasporto: transferina, ferritina ed emosiderina

Siderofori

Rame

Cu-proteine. Funzioni e tipi. Centri rame I, II e III

Emocianina, Tirosinasi, Superossido dismutasi

Cobalto

Tipi di cobalammine: vitamina B12, coenzima B12. Reazioni delle cobalammine: alchilazione, ox-red.

Attività mutasi del coenzima B12

Zinco

Zn-proteine

Enzimi di idrolisi: carboanidrasi e carbossipeptidasi

Nichel

Ni-enzimi: ureasi e coenzima F430

Cobalto

Tipi di cobalammine: vitamina B12, coenzima B12

Reazioni delle cobalammine: alchilazione, ox-red.

Attività mutasi del coenzima B12

Zinco

Zn-proteine

Enzimi di idrolisi: carboanidrasi e carbosipeptidasi

Enzimi di condensazione: acido 5-amminoleulinico deidratasi

Disproporzionamento dello ione superossido: superossido dismutasi

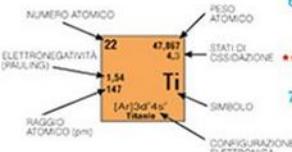
Fattore di trascrizione: dito di zinco

Nichelio

Ni-enzimi: ureasi e idrogenasi

TAVOLA PERIODICA E ALCUNE PROPRIETÀ DEGLI ELEMENTI

Secondo la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)

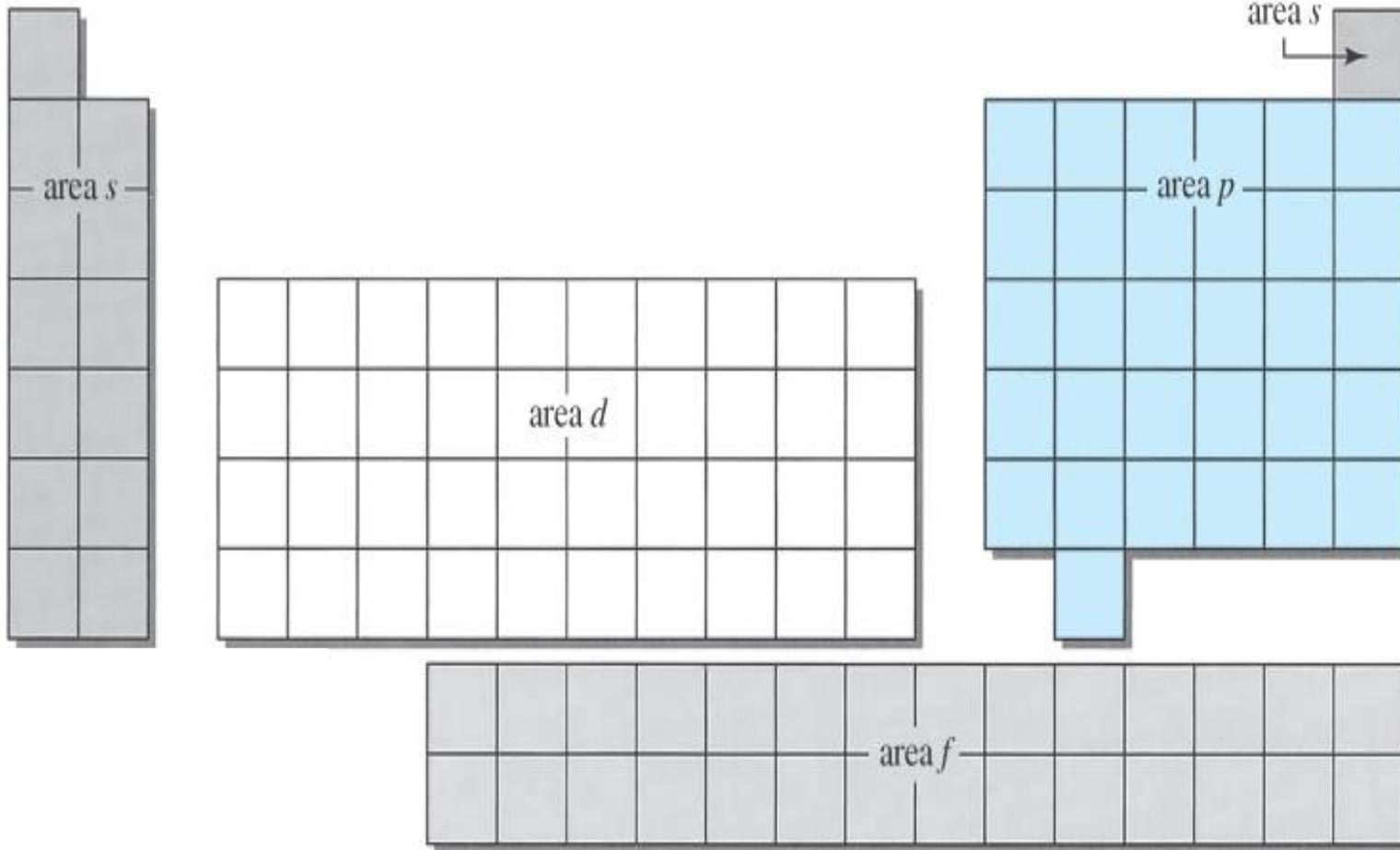


NOTE:
Colore del fondo: **Giallo** = blocco s., **Arancione** = blocco d., **Celeste** = blocco p., **Verde** = blocco v.
La linea in neretto indica la separazione tra metalli (a sinistra) e non metalli (a destra);
alcuni elementi toccati dalla linea hanno proprietà intermedie.

La Tabella Periodica degli Elementi

Elementi rappresentativi		Elementi di transizione														Elementi rappresentativi		Gas nobili						
	1 IA															18 0	2 He							
1	1 H 2 IIA																							
2	3 Li 4 Be															5 B 6 C 7 N 8 O 9 F 10 Ne	18 Ar							
3	11 Na 12 Mg	3 IIIA	4 IVA	5 VA	6 VIA	7 VIIA	8	9 VIII	10	11 IB	12 IIB	13 IIIB	14 IVB	15 VB	16 VIB	17 VIIIB	2 He							
4	19 K 20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr							
5	37 Rb 38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe							
6	55 Cs 56 Ba	57 La*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn							
7	87 Fr 88 Ra	89 Ac**	104 Unq	105 Unp	106 Unh	107 Uns	108	109 Une	110	111	Elementi di transizione interna													
Numero del periodo																								
*Lantanidi		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu									
**Attinidi		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr									
Metallici																								
Non metallici																								
Anfoteri																								
Gas nobili																								

I quattro blocchi della tabella periodica



$$n = 1, 2, 3, \dots, \infty$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$$

$$m = -l, -(l-1), -(l-2), \dots, 0, \dots, +(l-2), +(l-1), +l$$

$$m_s = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$$

<i>n</i>	<i>l</i>	I <i>m</i>	<i>m_s</i>	II	III
1	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	$e_{100^{1/2}}$	$e_{100^{-1/2}}$
2	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	$e_{200^{1/2}}$	$e_{200^{-1/2}}$
	1	-1	$\pm \frac{1}{2}$	$e_{21-1^{1/2}}$	$e_{21-1-1/2}$
		0	$\pm \frac{1}{2}$	$e_{210^{1/2}}$	$e_{210-1^{1/2}}$
		+1	$\pm \frac{1}{2}$	$e_{211^{1/2}}$	$e_{211-1^{1/2}}$
3	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	$e_{300^{1/2}}$	$e_{300-1^{1/2}}$
	1	-1	$\pm \frac{1}{2}$	$e_{31-1^{1/2}}$	$e_{31-1-1/2}$
		0	$\pm \frac{1}{2}$	$e_{310^{1/2}}$	$e_{310-1^{1/2}}$
		+1	$\pm \frac{1}{2}$	$e_{311^{1/2}}$	$e_{311-1^{1/2}}$
	2	-2	$\pm \frac{1}{2}$	$e_{32-2^{1/2}}$	$e_{32-2-1/2}$
		-1	$\pm \frac{1}{2}$	$e_{32-1^{1/2}}$	$e_{32-1-1/2}$
		0	$\pm \frac{1}{2}$	$e_{320^{1/2}}$	$e_{320-1^{1/2}}$
		+1	$\pm \frac{1}{2}$	$e_{321^{1/2}}$	$e_{321-1^{1/2}}$
		+2	$\pm \frac{1}{2}$	$e_{322^{1/2}}$	$e_{322-1^{1/2}}$

I) Valori dei numeri quantici: principale (*n*), angolare (*l*), magnetico (*m*), di spin (*m_s*).

II) Stati possibili per l'elettrone (ad es. $e_{320^{1/2}}$ rappresenta l'elettrone caratterizzato dai numeri quantici $n=3$; $l=2$; $m=0$; $m_s=1/2$: si legge «e, tre, due, zero, un mezzo»).

III) Numero massimo ($2n^2$) degli elettroni che possono esistere nei livelli $n=1$, $n=2$, $n=3$.

- 1 = 0 orbitali s
- 1 = 1 orbitali p
- 1 = 2 orbitali d
- 1 = 3 orbitali f

Elementi rappresentativi

1 H	
3 Li	4 Be
11 Na	12 Mg
19 K	20 Ca
37 Rb	38 Sr
55 Cs	56 Ba
87 Fr	88 Ra

5 B	6 C	7 N	8 O	9 F
13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl
31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br
49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I
81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At
114 -				

Gas nobili
2 He
10 Ne
18 Ar
36 Kr
54 Xe
86 Rn

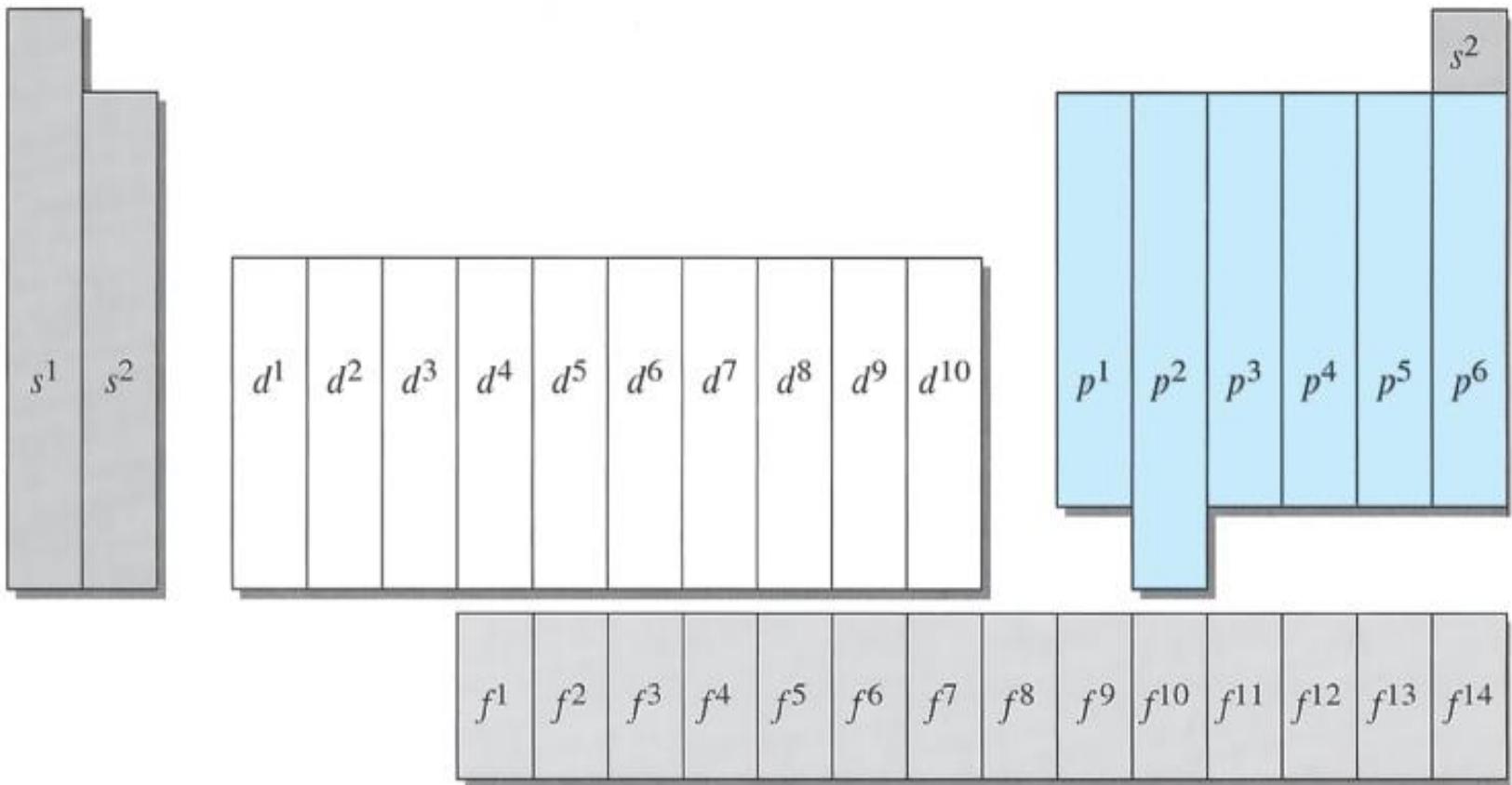
Elementi di transizione

21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn
39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd
57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg
89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 -	112 -

Elementi di transizione interna

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Configurazioni elettroniche



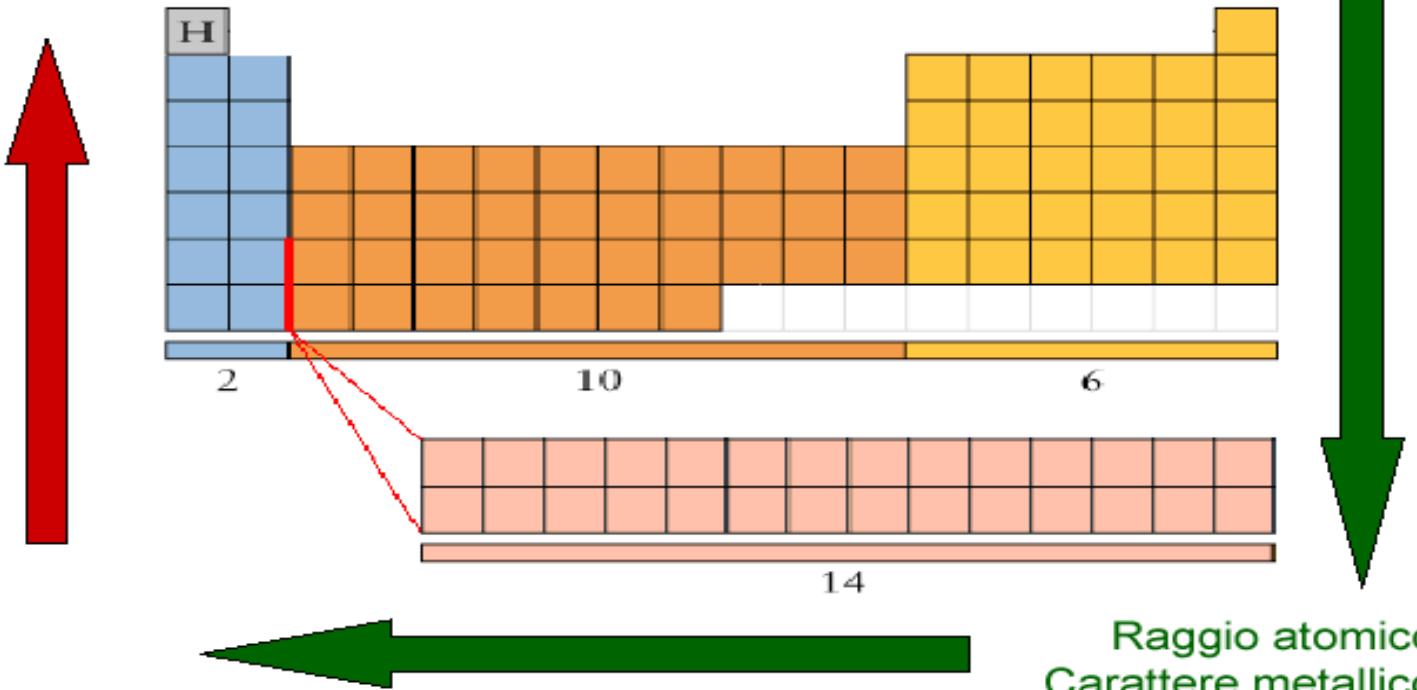
Periodicità delle proprietà

Le proprietà degli elementi mostrano una sorprendente periodicità.

- Dimensioni degli atomi
- energia di ionizzazione
- affinità elettronica
- elettronegatività.

Energia di ionizzazione
Affinità elettronica
Elettronegatività

Proprietà periodiche



Gli elementi **detti di transizione** sono sistemati tra il gruppo II e il gruppo III e sono caratterizzati dalla **configurazione elettronica esterna $s^2 d^x$ (con x compreso tra 1 e 10)**.

Essi presentano nella loro configurazione anche gli orbitali d, che vengono completati man mano che negli elementi cresce il numero atomico.

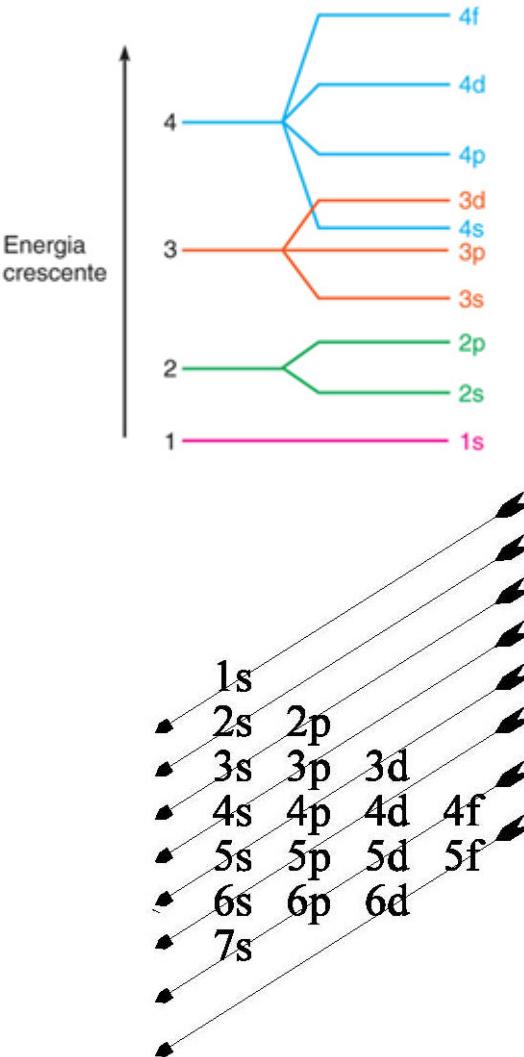
Sono elementi metallici e, ad eccezione del mercurio che è liquido, sono tutti solidi a temperatura ambiente

Gli elementi del blocco d

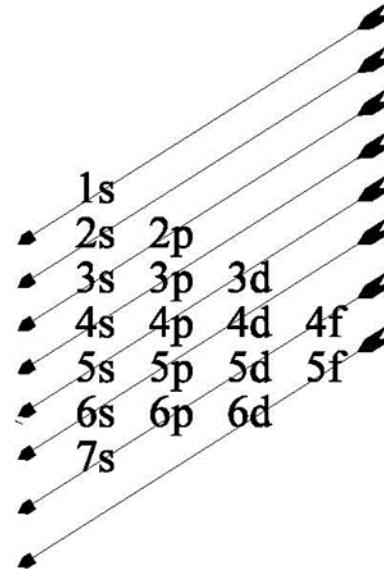
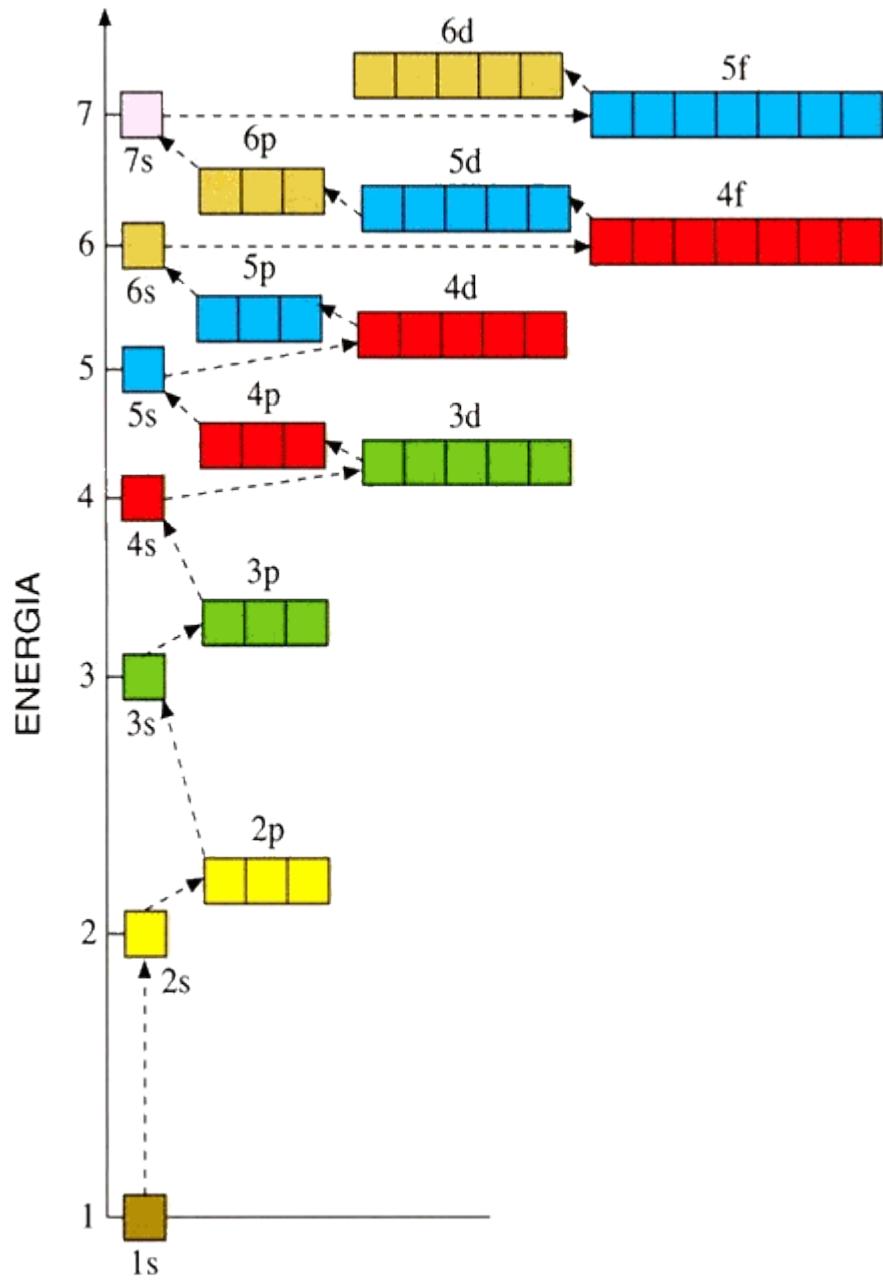
- sono metalli di transizione. Quelli a destra, rame e l'oro, sono meno reattivi. Le proprietà sono intermedie, o di transizione, tra quelle degli elementi del blocco s e quelle degli elementi del blocco p; da qui l'origine del loro nome comune, **«metalli di transizione»**.
- molti di essi possono formare più cationi di carica differente.

Il ferro, forma ioni ferro(II) e ferro (III),
rame forma ioni rame(I) e rame(II),

H	1s ₁
He	1s ₂
Li	1s ₂ 2s ₁
Be	1s ₂ 2s ₂
B	1s ₂ 2s ₂ 2p ₁
C	1s ₂ 2s ₂ 2p ₂
N	1s ₂ 2s ₂ 2p ₃
O	1s ₂ 2s ₂ 2p ₄
F	1s ₂ 2s ₂ 2p ₅
Ne	1s ₂ 2s ₂ 2p ₆ ← ottetto
Na	1s ₂ 2s ₂ 2p ₆ 3s ₁
Mg	1s ₂ 2s ₂ 2p ₆ 3s ₂
Al	1s ₂ 2s ₂ 2p ₆ 3s ₂ 3p ₁
Si	1s ₂ 2s ₂ 2p ₆ 3s ₂ 3p ₂
P	1s ₂ 2s ₂ 2p ₆ 3s ₂ 3p ₃
S	1s ₂ 2s ₂ 2p ₆ 3s ₂ 3p ₄
Cl	1s ₂ 2s ₂ 2p ₆ 3s ₂ 3p ₅
Ar	1s ₂ 2s ₂ 2p ₆ 3s ₂ 3p ₆ ← ottetto

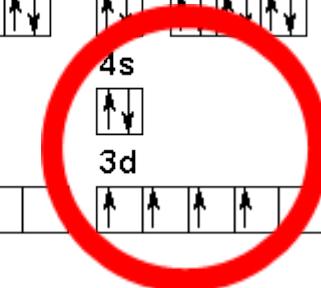


- Regola dell' "ottetto" → gas "nobili"
- Ar [Ne] 3s²3p⁶ → periodicità
- Kr [Ar] 3d¹⁰4s²4p⁶ → periodicità

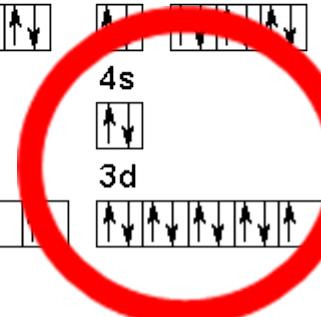


distribuzione energetica vs.
distribuzione spaziale

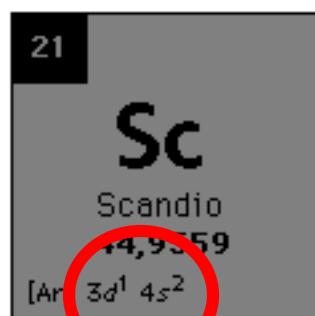
1s	Sc	1s	Ti	1s	V	1s	Cr	1s	Mn
2s	2p	2s	2p	2s	2p	2s	2p	2s	2p
3s	3p	3s	3p	3s	3p	3s	3p	3s	3p
4s		4s		4s		4s		4s	
3d	3d	3d		3d		3d		3d	



1s	Fe	1s	Co	1s	Ni	1s	Cu	1s	Zn
2s	2p								
3s	3p								
4s		4s		4s		4s		4s	
3d	3d	3d		3d		3d		3d	



Numero atomico

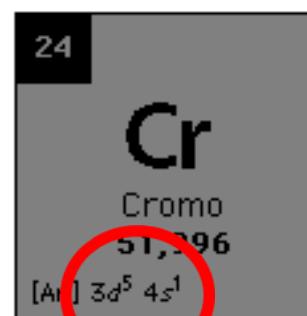


Simbolo atomico

Nome dell'elemento

Peso atomico

Numero atomico

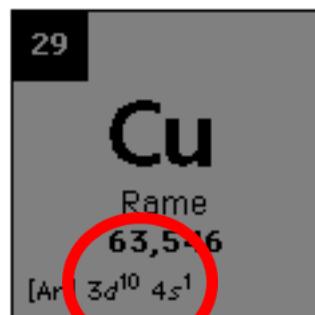


Simbolo atomico

Nome dell'elemento

Peso atomico

Numero atomico

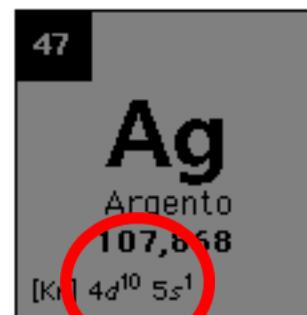


Simbolo atomico

Nome dell'elemento

Peso atomico

Numero atomico



Simbolo atomico

Nome dell'elemento

Peso atomico

Co-ordination Compounds of the First Row Transition Metals

(Silberberg, Sec 23.4 (22.4) pp 988 (1016) et seq)

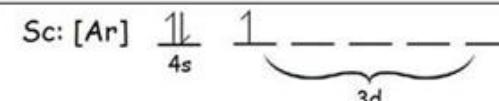
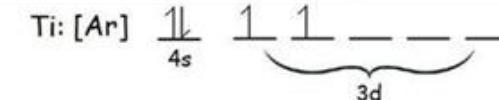
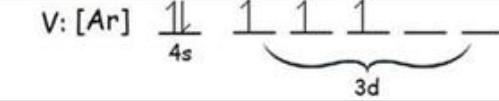
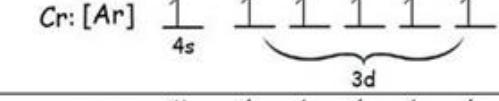
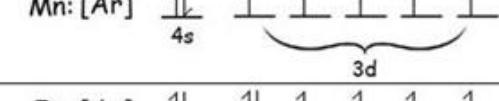
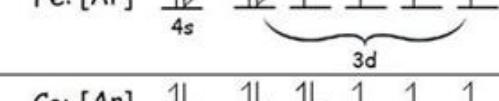
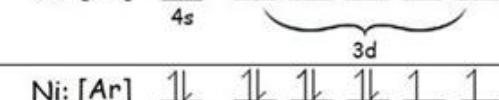
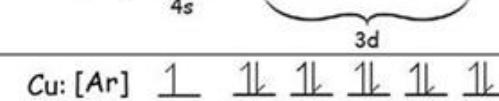
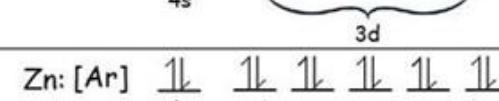
Electronic Configurations of Transition Metal Atoms

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
s ² d ¹	s ² d ²	s ² d ³	s 2 d ⁴	s ² d ⁵	s ² d ⁶	s ² d ⁷	s ² d ⁸	s 2 d ⁹	s ² d ¹⁰

Gli stati di ossidazione degli elementi del primo periodo di transizione

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
				-3				
			-2	-2	-2			
-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
0	0	0*	0*	0*	0*	0*	0*	
		+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1*
		+2	+2	+2*	+2*	+2*	+2*	+2*
+3*	+3*	+3*	+3*	+3	+3*	+3*	+3	+3
		+4*	+4	+4*	+4	+4	+4	
		+5*	+5	+5	+5			
			+6*	+6*	+6			
				+7*				

N. B. Sono messi in evidenza gli stati di ossidazione più importanti.

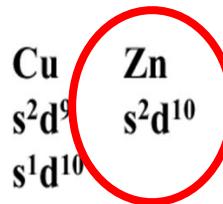
Element Name and Symbol	Atomic Number	Common Oxidation States	Electron Configuration	
Scandium (Sc)	21	+3	Sc: [Ar] 4s ² 3d ¹	Sc: [Ar] 
Titanium (Ti)	22	+4	Ti: [Ar] 4s ² 3d ²	Ti: [Ar] 
Vanadium (V)	23	+2, +3, +4, +5	V: [Ar] 4s ² 3d ³	V: [Ar] 
Chromium (Cr)	24	+2, +3, +6	Cr: [Ar] 4s ¹ 3d ⁵	Cr: [Ar] 
Manganese (Mn)	25	+2, +3, +4, +6, +7	Mn: [Ar] 4s ² 3d ⁵	Mn: [Ar] 
Iron (Fe)	26	+2, +3	Fe: [Ar] 4s ² 3d ⁶	Fe: [Ar] 
Cobalt (Co)	27	+2, +3	Co: [Ar] 4s ² 3d ⁷	Co: [Ar] 
Nickel (Ni)	28	+2	Ni: [Ar] 4s ² 3d ⁸	Ni: [Ar] 
Copper (Cu)	29	+1, +2	Cu: [Ar] 4s ¹ 3d ¹⁰	Cu: [Ar] 
Zinc (Zn)	30	+2	Zn: [Ar] 4s ² 3d ¹⁰	Zn: [Ar] 

Co-ordination Compounds of the First Row Transition Metals

(Silberberg, Sec 23.4 (22.4) pp 988 (1016) et seq)

Electronic Configurations of Transition Metal Atoms

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
s ² d ¹	s ² d ²	s ² d ³	s²d⁴	s ² d ⁵	s ² d ⁶	s ² d ⁷	s ² d ⁸	s ² d ⁹	s ² d ¹⁰



Gli stati di ossidazione degli elementi del primo periodo di transizione

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
				-3				
			-2	-2	-2			
-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
0	0	0*	0*	0*	0*	0*	0*	
		+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1*
		+2	+2*	+2*	+2*	+2*	+2*	+2*
+3*	+3*	+3*	+3*	+3	+3*	+3*	+3	+3
		+4*	+4*	+4	+4*	+4	+4	
		+5*	+5	+5	+5			
		+6*	+6*	+6				
		+7*						

N. B. Sono messi in evidenza gli stati di ossidazione più importanti.