

# **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: emeritina

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 carbossipeptidasi

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

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

### FATTORI DI CONVERSIONE TRA DIFFERENTI UNITÀ DI MISURA

Energia	J	erg	cal*	eV
J	1	10 <sup>7</sup>	0,239006	6,24151·10 <sup>-19</sup>
erg	10 <sup>-7</sup>	1	2,390006·10 <sup>-8</sup>	6,24151·10 <sup>-10</sup>
cal*	4,184	4,184·10 <sup>7</sup>	1	2,61145·10 <sup>-19</sup>
eV	1,60218·10 <sup>-19</sup>	1,60218·10 <sup>-17</sup>	3,82630·10 <sup>-21</sup>	1

Energia per quantità di materia	kJ mol <sup>-1</sup>	kcal mol <sup>-1</sup>	eV (per particella)
kJ mol <sup>-1</sup>	1	0,239006	1,03643·10 <sup>4</sup>
kcal mol <sup>-1</sup>	4,184	1	4,33641·10 <sup>3</sup>
eV (per particella)	96,4853	23,0605	1

Pressione	Pa (N m <sup>-2</sup> )	atm	torr (mmHg)
Pa (N m <sup>-2</sup> )	1	9,86923·10 <sup>-3</sup>	7,50062·10 <sup>-3</sup>
atm	1,01325·10 <sup>5</sup>	1	760
torr (mmHg)	1,33322·10 <sup>5</sup>	1,31579·10 <sup>3</sup>	1

\* Caloria termochimica (1 cal. = 4,18400 J esatti)

\* Caloria termochimica (1 cal = 4,18400 J esatti)

$$T(K) = T(^{\circ}C) + 273,15 = \frac{5}{9} T(^{\circ}F) + 255,37; \quad T(^{\circ}C) = T(K) - 273,15 = \frac{5}{9} [T(^{\circ}F) - 32]; \quad T(^{\circ}F) = 1,8 T(^{\circ}C) + 32 = 1,8 [T(K) - 255,37]$$

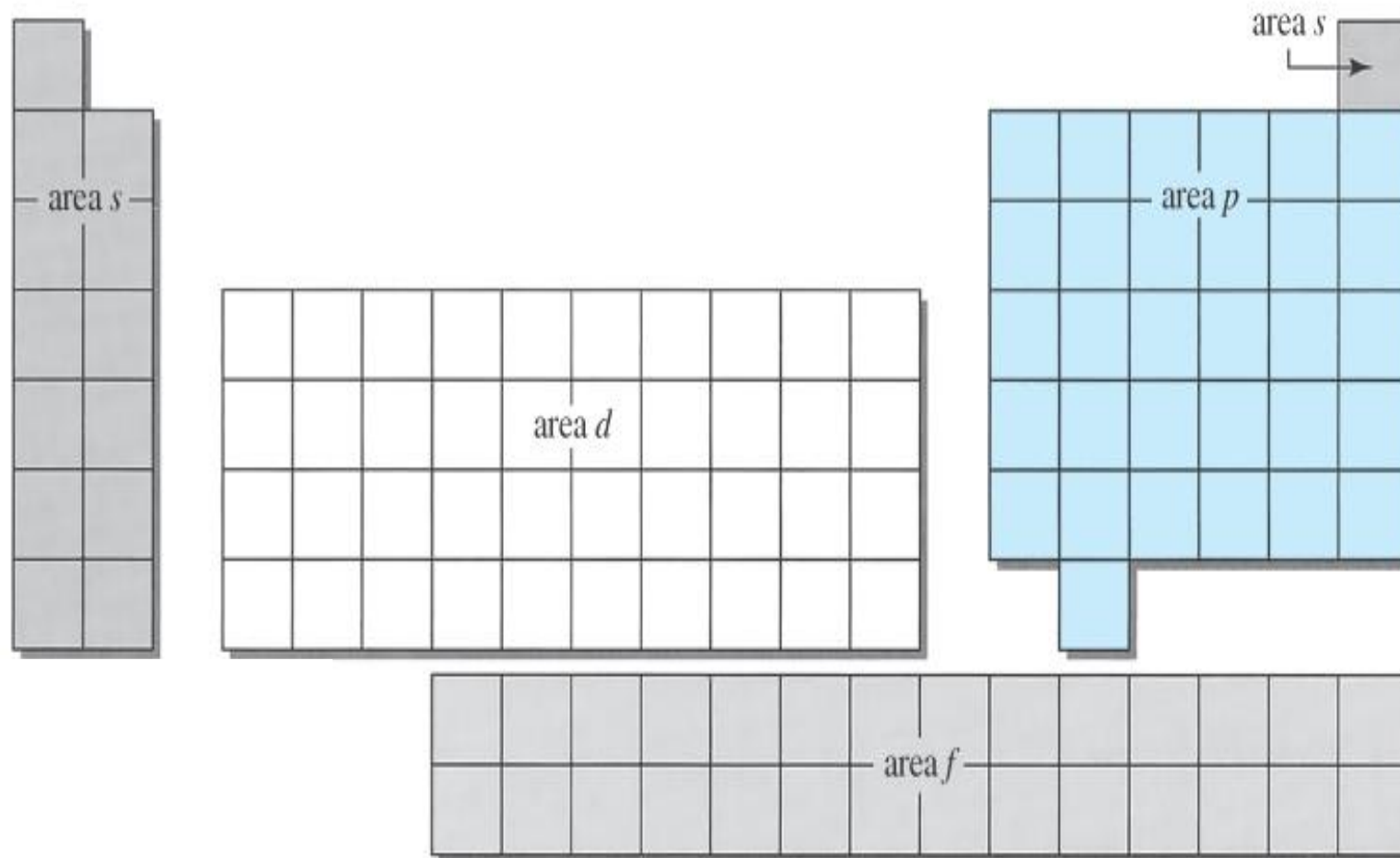
	* 58	140,115 4,3	59	140,90765 4,3	60	144,24 3	61	(145) 3	62	150,36 3,2	63	151,965 3,2	64	157,25 3	65	158,92534 3	66	162,50 3	67	164,93032 3	68	167,26 3	69	168,93421 3,2	70	173,04 3,2	71	174,967 3	SERIE DEI LANTANIDI	
6	1,1 181	Ce	1,1 182	Pr	1,1 182	Nd	Pm	1,1 181	Sm	1,1 179	Eu	1,1 179	Gd	1,2 180	Tb	1,2 180	Dy	1,2 178	Ho	1,2 178	Er	1,2 177	Tm	1,1 154	Yb	1,2 175	Lu			
	[Xe]4f <sup>5</sup> d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	Cerio	[Xe]4f <sup>5</sup> d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	Praseodimio	[Xe]4f <sup>5</sup> d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	Neodimio	[Xe]4f <sup>5</sup> d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	Promezio	[Xe]4f <sup>5</sup> d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	Samario	[Xe]4f <sup>5</sup> d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	Euradio	[Xe]4f <sup>5</sup> d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	Gadolino	[Xe]4f <sup>5</sup> d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	Terbio	[Xe]4f <sup>5</sup> d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	Osmidio	[Xe]4f <sup>5</sup> d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	Ritronio	[Xe]4f <sup>5</sup> d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	Erbio	[Xe]4f <sup>5</sup> d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	Tullio	[Xe]4f <sup>5</sup> d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	Iterbio	[Xe]4f <sup>5</sup> d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	Lutetio		
**	90	232,0381 4	91	231,03688 5,4,3	92	238,0289 6,5,4,3	93	(237) 6,4,4,3	94	(244) 6,4,4,3	95	(243) 6,4,4,3	96	(247) 6,4,4,3	97	(247) 6,4,4,3	98	(251) 6,4,4,3	99	(252) 6,4,4,3	100	(257) 6,4,4,3	101	(258) 6,4,4,3	102	(258) 6,4,4,3	103	(262) 6,4,4,3		
7	1,2 180	Th	1,1 161	Pa	1,7 138	U	1,3 137	Np	1,3 151	Pu	1,3 151	Am	1,3 151	Cm	1,3 151	Bk	1,3 151	Cf	1,3 151	Es	1,3 151	Fm	1,3 151	Md	1,3 151	No	1,3 151	Lr		SERIE DEGLI ATTINIDI
	[Rn]5f <sup>6</sup> d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>	Torio	[Rn]5f <sup>6</sup> d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>	Protattinio	[Rn]5f <sup>6</sup> d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>	Uranio	[Rn]5f <sup>6</sup> d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>	Nettunio	[Rn]5f <sup>6</sup> d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>	Piombo	[Rn]5f <sup>6</sup> d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>	Americio	[Rn]5f <sup>6</sup> d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>	Curcio	[Rn]5f <sup>6</sup> d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>	Berkelio	[Rn]5f <sup>6</sup> d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>	Californio	[Rn]5f <sup>6</sup> d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>	Einsteinio	[Rn]5f <sup>6</sup> d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>	Fermio	[Rn]5f <sup>6</sup> d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>	Mendelevio	[Rn]5f <sup>6</sup> d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>	Nobelio	[Rn]5f <sup>6</sup> d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>	Lorentzio		

**NOTE:**  
Colore del fondo: **Giallo** = blocco s, **Arancione** = blocco d, **Celeste** = blocco p, **Verde** = blocco f.  
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	
Numero del periodo	1	1 H	2 IIA											13 IIIB	14 IVB	15 VB	16 VIB	17 VIIB	2 He
	2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
	3	11 Na	12 Mg	3 IIIA	4 IVA	5 VA	6 VIA	7 VIIA	8 VIII	9 VIII	10 VIII	11 IB	12 IIB	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
	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																			
			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			
<div><div></div> Metallici</div> <div><div></div> Non metallici</div> <div><div></div> Anfoteri</div> <div><div></div> Gas nobili</div>			<div>*Lantanidi</div> <div>**Attinidi</div>																

## I quattro blocchi della tabella periodica



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

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

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

$$m_s = -1/2, +1/2$$

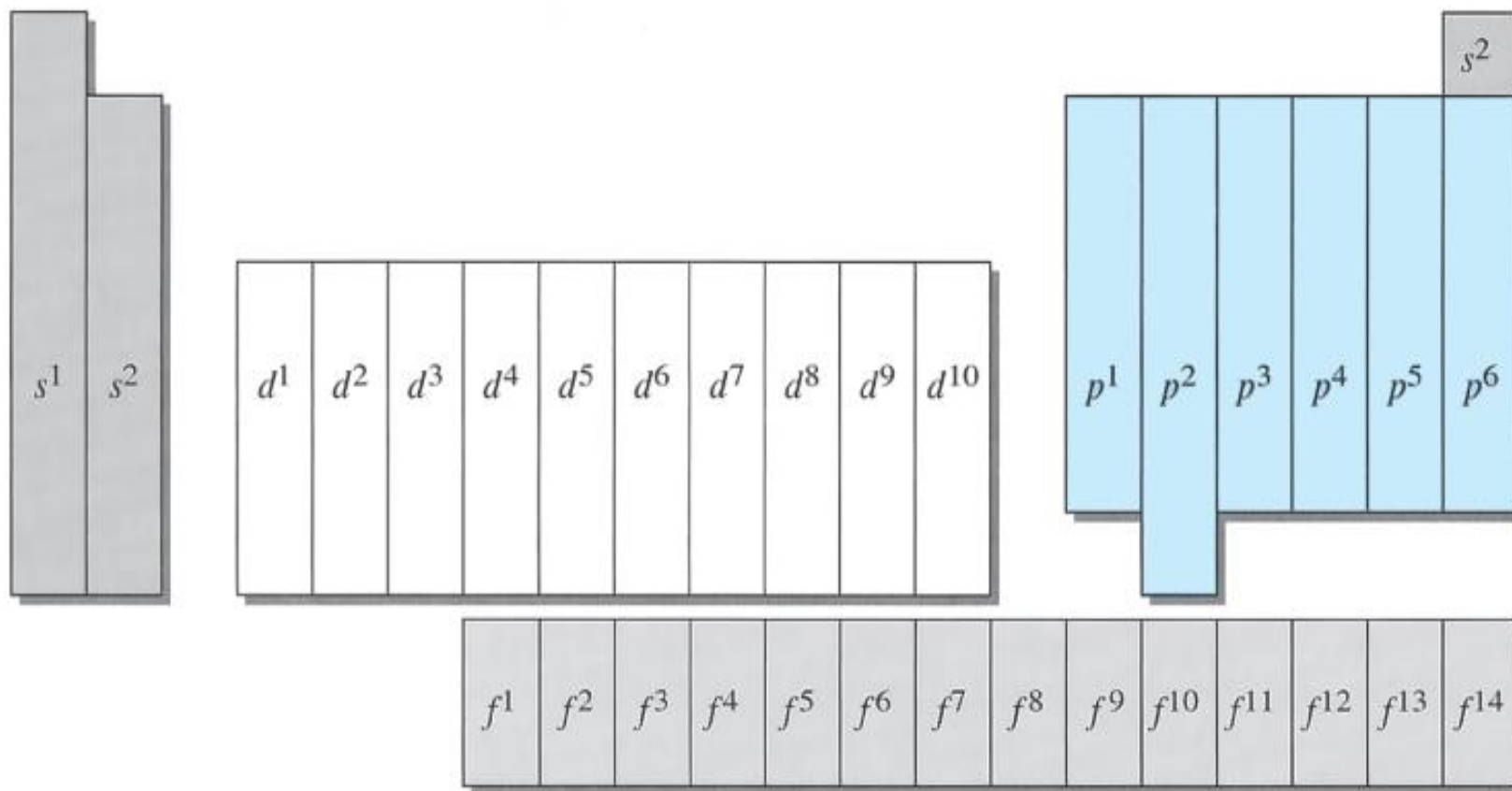
I				II		III
$n$	$l$	$m$	$m_s$			
1	0	0	$\pm 1/2$	$e_{100^{1/2}}$	$e_{100^{-1/2}}$	2
2	0	0	$\pm 1/2$	$e_{200^{1/2}}$	$e_{200^{-1/2}}$	8
		$-1$	$\pm 1/2$	$e_{21-1^{1/2}}$	$e_{21-1^{-1/2}}$	
	1	0	$\pm 1/2$	$e_{210^{1/2}}$	$e_{210^{-1/2}}$	
		$+1$	$\pm 1/2$	$e_{211^{1/2}}$	$e_{211^{-1/2}}$	
3	0	0	$\pm 1/2$	$e_{300^{1/2}}$	$e_{300^{-1/2}}$	18
		$-1$	$\pm 1/2$	$e_{31-1^{1/2}}$	$e_{31-1^{-1/2}}$	
		0	$\pm 1/2$	$e_{310^{1/2}}$	$e_{310^{-1/2}}$	
		$+1$	$\pm 1/2$	$e_{311^{1/2}}$	$e_{311^{-1/2}}$	
	1	$-2$	$\pm 1/2$	$e_{32-2^{1/2}}$	$e_{32-2^{-1/2}}$	
		$-1$	$\pm 1/2$	$e_{32-1^{1/2}}$	$e_{32-1^{-1/2}}$	
		0	$\pm 1/2$	$e_{320^{1/2}}$	$e_{320^{-1/2}}$	
		$+1$	$\pm 1/2$	$e_{321^{1/2}}$	$e_{321^{-1/2}}$	
	2	$+2$	$\pm 1/2$	$e_{322^{1/2}}$	$e_{322^{-1/2}}$	

- 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  $n = 1$ ,  $n = 2$ ,  $n = 3$ .

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



# Configurazioni elettroniche



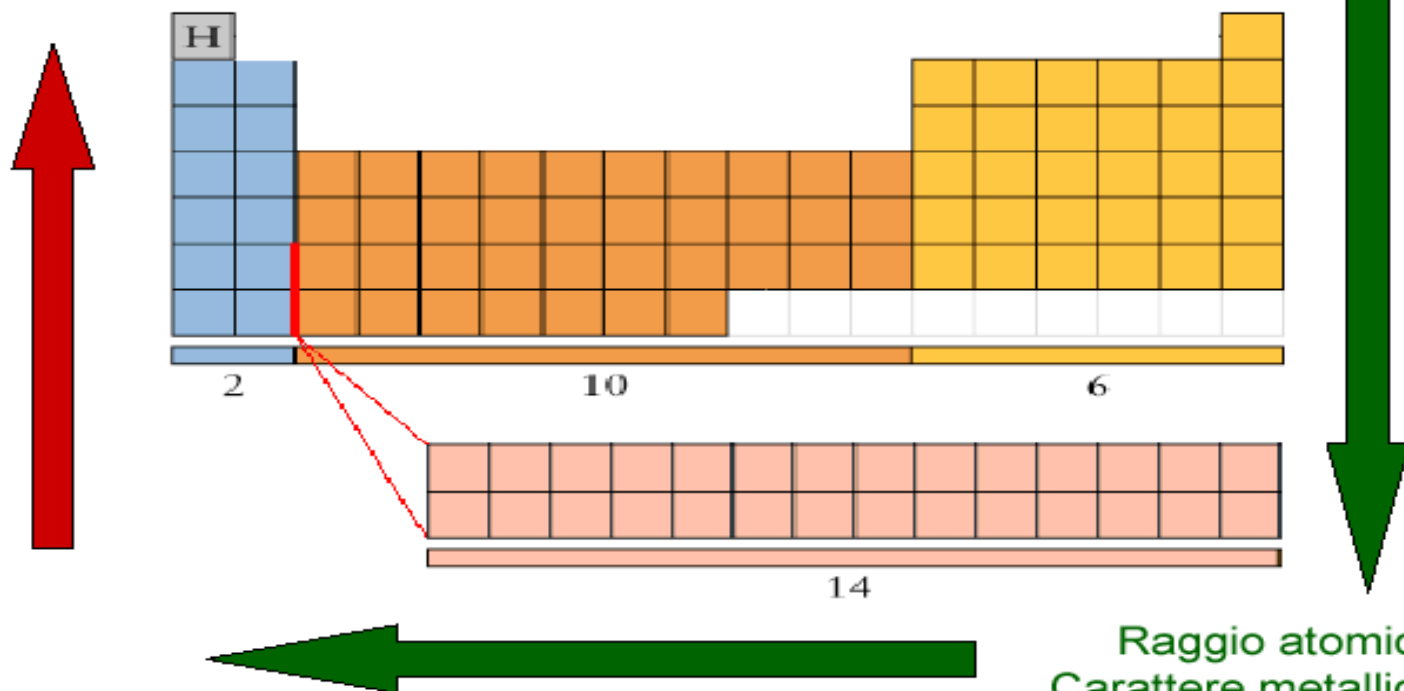
# **Periodicità delle proprietà**

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

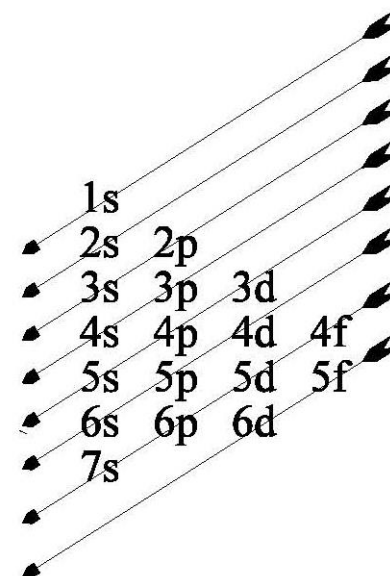
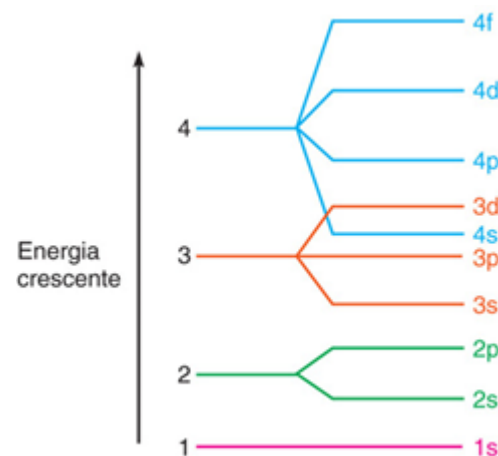
[illegible]

## ***Gli elementi del blocco d***

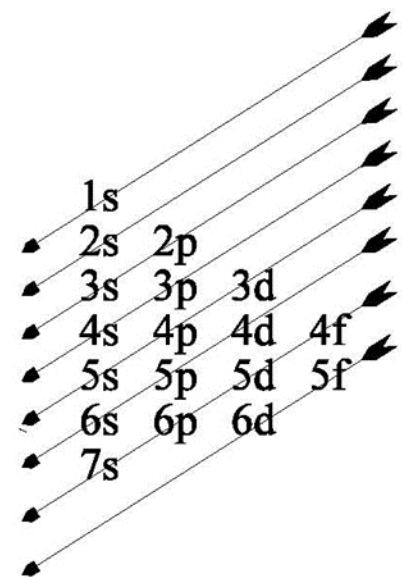
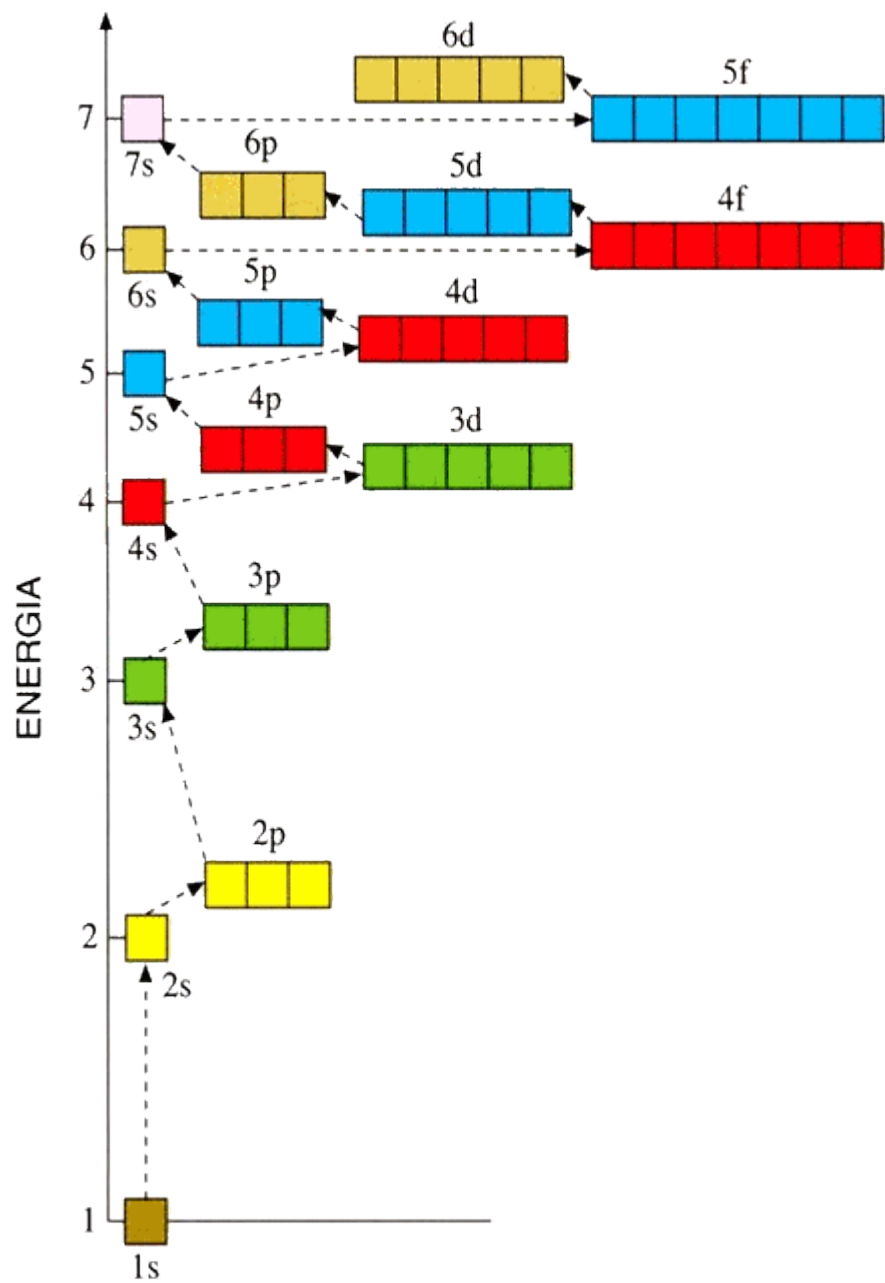
- sono metalli di transizione. Quelli a destra, rame e l'oro, sono meno reattivi. Le proprietà sono intermedie, o di transizione, tra quelle degli elementi del blocco s e quelle degli elementi del blocco p; da qui l'origine del loro nome comune, **«metalli di transizione»**.
- molti di essi possono formare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

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

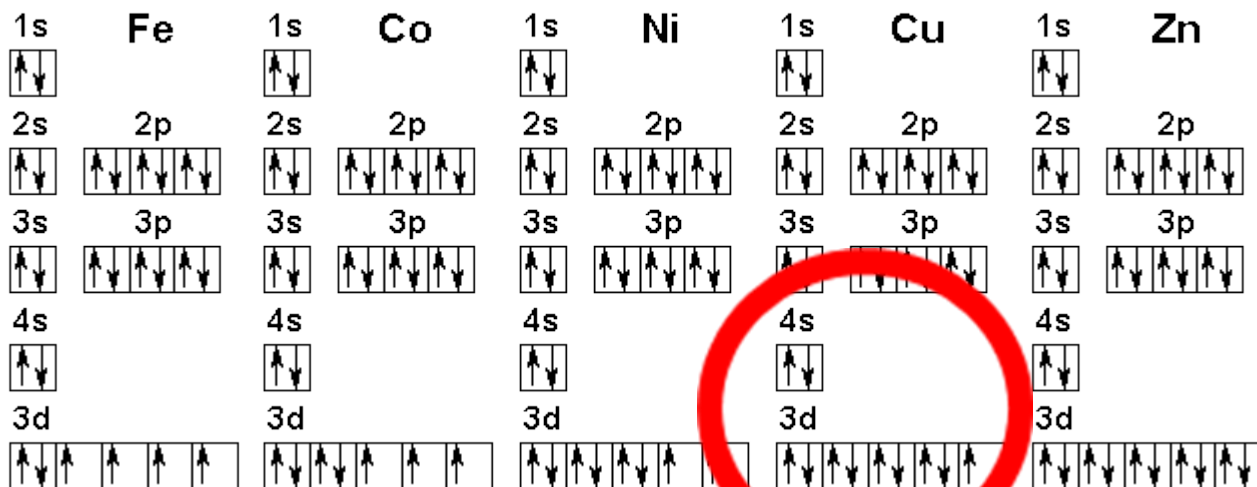
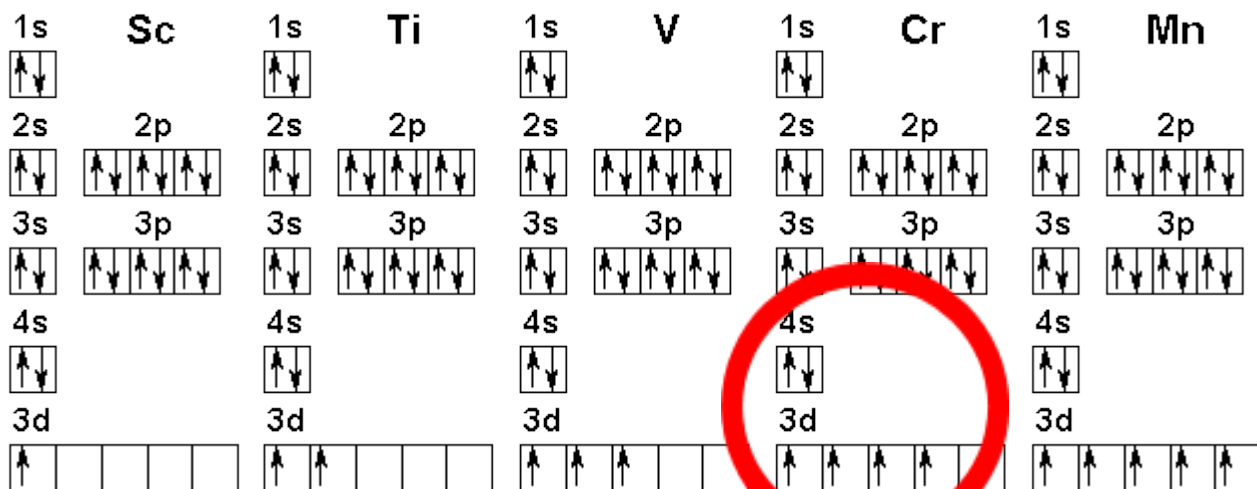
H	$1s_1$
He	$1s_2$
Li	$1s_2 2s_1$
Be	$1s_2 2s_2$
B	$1s_2 2s_2 2p_1$
C	$1s_2 2s_2 2p_2$
N	$1s_2 2s_2 2p_3$
O	$1s_2 2s_2 2p_4$
F	$1s_2 2s_2 2p_5$
Ne	$1s_2 2s_2 2p_6 \leftarrow$ ottetto
Na	$1s_2 2s_2 2p_6 3s_1$
Mg	$1s_2 2s_2 2p_6 3s_2$
Al	$1s_2 2s_2 2p_6 3s_2 3p_1$
Si	$1s_2 2s_2 2p_6 3s_2 3p_2$
P	$1s_2 2s_2 2p_6 3s_2 3p_3$
S	$1s_2 2s_2 2p_6 3s_2 3p_4$
Cl	$1s_2 2s_2 2p_6 3s_2 3p_5$
Ar	$1s_2 2s_2 2p_6 3s_2 3p_6 \leftarrow$ ottetto



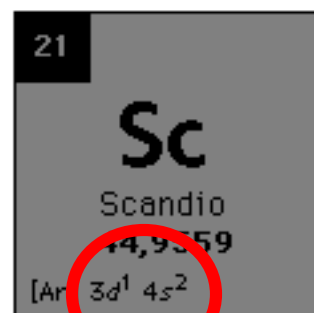
- Regola dell' "ottetto"  $\rightarrow$  gas "nobili"
- Ar  $[\text{Ne}] 3s^2 3p^6 \rightarrow$  periodicità
- Kr  $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^6 \rightarrow$  periodicità



distribuzione energetica vs.  
distribuzione spaziale



Numero atomico



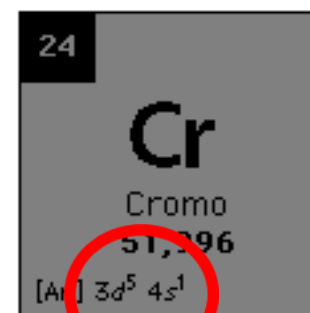
Simbolo atomico

Nome dell'elemento

Peso atomico

Configurazione  
elettronica

Numero atomico



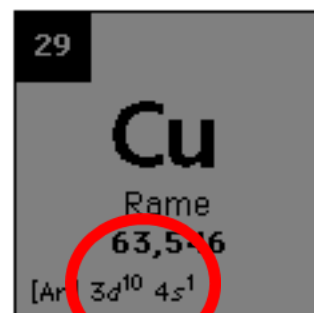
Simbolo atomico

Nome dell'elemento

Peso atomico

Configurazione  
elettronica

Numero atomico



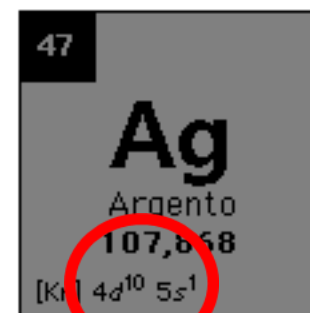
Simbolo atomico

Nome dell'elemento

Peso atomico

Configurazione  
elettronica

Numero atomico



Simbolo atomico

Nome dell'elemento

Peso atomico

Configurazione  
elettronica

# 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
$s^2d^1$	$s^2d^2$	$s^2d^3$	<del><math>s^2d^4</math></del> $s^1d^5$	$s^2d^5$	$s^2d^6$	$s^2d^7$	$s^2d^8$	<del><math>s^2d^9</math></del> $s^1d^{10}$	$s^2d^{10}$

*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	
	0	0	0*	0*	0*	0*	0*	
		+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1*
	+2	+2	+2*	+2*	+2*	+2*	+2*	+2*
+3*	+3*	+3*	+3*	+3	+3*	+3*	+3	+3
	+4*	+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 <sup>2</sup> 3d <sup>1</sup>	Sc: [Ar] $\frac{1\downarrow}{4s}$ $\underbrace{1 \quad \_ \quad \_ \quad \_ \quad \_}_{3d}$
Titanium (Ti)	22	+4	Ti: [Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>2</sup>	Ti: [Ar] $\frac{1\downarrow}{4s}$ $\underbrace{1 \quad 1 \quad \_ \quad \_ \quad \_}_{3d}$
Vanadium (V)	23	+2, +3, +4, +5	V: [Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>3</sup>	V: [Ar] $\frac{1\downarrow}{4s}$ $\underbrace{1 \quad 1 \quad 1 \quad \_ \quad \_}_{3d}$
Chromium (Cr)	24	+2, +3, +6	Cr: [Ar] 4s <sup>1</sup> 3d <sup>5</sup>	Cr: [Ar] $\frac{1}{4s}$ $\underbrace{1 \quad 1 \quad 1 \quad 1 \quad 1}_{3d}$
Manganese (Mn)	25	+2, +3, +4, +6, +7	Mn: [Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>5</sup>	Mn: [Ar] $\frac{1\downarrow}{4s}$ $\underbrace{1 \quad 1 \quad 1 \quad 1 \quad 1}_{3d}$
Iron (Fe)	26	+2, +3	Fe: [Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>6</sup>	Fe: [Ar] $\frac{1\downarrow}{4s}$ $\underbrace{1\downarrow \quad 1 \quad 1 \quad 1 \quad 1}_{3d}$
Cobalt (Co)	27	+2, +3	Co: [Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>7</sup>	Co: [Ar] $\frac{1\downarrow}{4s}$ $\underbrace{1\downarrow \quad 1\downarrow \quad 1 \quad 1 \quad 1}_{3d}$
Nickel (Ni)	28	+2	Ni: [Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>8</sup>	Ni: [Ar] $\frac{1\downarrow}{4s}$ $\underbrace{1\downarrow \quad 1\downarrow \quad 1\downarrow \quad 1 \quad 1}_{3d}$
Copper (Cu)	29	+1, +2	Cu: [Ar] 4s <sup>1</sup> 3d <sup>10</sup>	Cu: [Ar] $\frac{1}{4s}$ $\underbrace{1\downarrow \quad 1\downarrow \quad 1\downarrow \quad 1\downarrow \quad 1\downarrow}_{3d}$
Zinc (Zn)	30	+2	Zn: [Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup>	Zn: [Ar] $\frac{1\downarrow}{4s}$ $\underbrace{1\downarrow \quad 1\downarrow \quad 1\downarrow \quad 1\downarrow \quad 1\downarrow}_{3d}$

# 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
$s^2d^1$	$s^2d^2$	$s^2d^3$	<del><math>s^2d^4</math></del> $s^1d^5$	$s^2d^5$	$s^2d^6$	$s^2d^7$	$s^2d^8$	$s^2d^9$	$s^2d^{10}$

### *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	
	0	0	0*	0*	0*	0*	0*	
		+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1*
	+2	+2	+2*	+2*	+2*	+2*	+2*	+2*
+3*	+3*	+3*	+3*	+3	+3*	+3*	+3	+3
	+4*	+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.