

CUPRINS

1.	INTRODUCERE ÎN CHIMIA COMBINAȚIILOR COMPLEXE.....	8
1.1.	Chimia combinațiilor complexe - ramură a chimiei coordinative	8
1.1.1.	Legătura covalent-coordinativă	8
1.1.2.	Clase de compuși coordinativi.....	8
1.2.	Combinațiile complexe – sisteme integrative metal–liganzi	9
1.2.1.	Noțiunea de sistem integrativ - ilustrată de combinațiile complexe.....	9
1.2.2.	Condițiile ce trebuie îndeplinite de metal și de liganzi.....	9
1.2.3.	Ionul metalic central	10
1.2.4.	Liganzii.....	12
1.3.	Conceptul de stereochimie a combinațiilor complexe	18
1.3.1.	Conceptul de izomerie a combinațiilor complexe	18
1.3.2.	Conceptul de stereoizomerie a combinațiilor complexe	18
1.4.	Teoria coordinației.....	19
1.4.1.	Alfred Werner – părintele „teoriei coordinației”	19
1.4.2.	Extinderea conceptului clasic de valență	20
1.4.3.	„Sfera de coordinare” și „sfera de ionizare”	22
1.4.4.	Geometrii de coordinare	22
1.4.5.	Stereoizomeria combinațiilor complexe	25
1.4.6.	Simetria combinațiilor complexe.....	29
2.	TRATAREA COMBINAȚIILOR COMPLEXE ÎN TEORIA CÂMPULUI CRISTALIN.....	34
2.1.	Câmpuri cristaline cu simetrie de octaedru și tetraedru regulat	34
2.1.1.	Descrierea orbitalilor atomici ai ionului metalic central.....	34
2.1.2.	Scindarea orbitalilor atomici de tip d ai ionului metalic central în câmpuri cristaline cu simetrie cubică – O_h și T_d	36
2.1.3.	Tăria unui câmp cristalin și factorul CFSE.....	41
2.2.	Combinații complexe cu câmp puternic de simetrie octaedrică.....	43
2.2.1.	Multiplicitatea orbitală în câmp octaedric puternic	43
2.2.2.	Multiplicitatea de spin în câmp octaedric puternic	45
2.2.3.	Calculul factorului CFSE în câmp octaedric puternic	47
2.3.	Combinații complexe cu câmp slab de simetrie octaedrică	49
2.3.1.	Multiplicitatea orbitală în câmp octaedric slab.....	49
2.3.2.	Multiplicitatea de spin în câmp octaedric slab.....	51
2.3.3.	Calculul factorului CFSE în câmp octaedric slab.....	53
2.4.	Combinații complexe cu câmp de simetrie tetraedrică	55
2.4.1.	Multiplicitatea orbitală în câmp tetraedric.....	55
2.4.2.	Multiplicitatea de spin în câmp tetraedric	57
2.4.3.	Calculul factorului CFSE în câmp tetraedric.....	59
2.5.	Stările fundamentale corespunzătoare configurațiilor $d^0 - d^{10}$	61
2.5.1.	Termenii spectrali ai stărilor fundamentale $d^0 - d^{10}$	61
2.5.2.	Proprietăți magnetice ale combinațiilor complexe. Efectul de stingere a componentei orbitale a momentului magnetic	62
2.5.3.	Proprietăți spectrale ale combinațiilor complexe. Culoarea compușilor coordinativi	64
2.6.	Câmpuri cristaline cu simetrie mai joasă decât cea cubică	68
2.6.1.	Scindarea orbitalilor atomici de tip d ai ionului metalic central în câmpuri cristaline cu simetrie mai joasă decât cea cubică	68
2.6.2.	Efectul Jahn-Teller	71

3.	TRATAREA COMBINAȚIILOR COMPLEXE ÎN MODELUL DE ACOPERIRE ANGULARĂ.....	74
3.1.	Principiile modelului de acoperire angulară	74
3.1.1.	Premisa principală și scopul modelului de acoperire angulară	74
3.1.2.	Integrale de acoperire metal-ligand	74
3.1.3.	Coordonate sferice	78
3.1.4.	Factori Schäffer	79
3.2.	Identificarea coordonatelor sferice, calculul factorilor Schäffer și al energiilor orbitalilor d ai ionului metalic central	80
3.2.1.	Coordonatele sferice, factorii Schäffer și energiile orbitalilor d pentru o combinație complexă octaedrică	80
3.2.2.	Coordonatele sferice, factorii Schäffer și energiile orbitalilor d pentru o combinație complexă plan-pătrată	83
3.2.3.	Coordonatele sferice, factorii Schäffer și energiile orbitalilor d pentru o combinație complexă tetraedrică	86
3.3.	Energiile totale corespunzătoare configurațiilor electronice d^0 - d^{10}	88
3.3.1.	Energia totală pentru configurația electronică d^N - aproximată ca sumă a energiilor celor N electroni	88
3.3.2.	Energiile totale pentru configurațiile electronice d^0 - d^{10} în câmp octaedric puternic	88
3.3.3.	Energiile totale pentru configurațiile electronice d^0 - d^{10} în câmp octaedric slab	92
3.3.4.	Energiile totale pentru configurațiile electronice d^0 - d^{10} în câmp tetraedric	96
3.4.	Calculul energiilor orbitalilor d ai ionului metalic central în cazuri în care unii dintre liganzii monodentați sunt identici	100
3.4.1.	Calculul energiilor orbitalilor d pentru combinații complexe octaedrice – exemplu: <i>cis/trans</i> -[$ML_4L'_2$] ^q	100
3.4.2.	Calculul energiilor orbitalilor d pentru combinații complexe plan-pătrate – exemplu: <i>cis/trans</i> -[$ML_2L'_2$] ^q	101
3.4.3.	Calculul energiilor orbitalilor d pentru combinații complexe tetraedrice – exemplu: [$ML_2L'_2$] ^q	102
3.5.	Calculul energiilor orbitalilor d ai ionului metalic central în cazuri în care toți liganzii monodentați sunt identici	103
3.5.1.	Calculul energiilor orbitalilor d pentru combinații complexe octaedrice [ML_6] ^q	103
3.5.2.	Calculul energiilor orbitalilor d pentru combinații complexe plan-pătrate [ML_4] ^q	104
3.5.3.	Calculul energiilor orbitalilor d pentru combinații complexe tetraedrice [ML_4] ^q	104
3.6.	Energiile totale corespunzătoare configurațiilor electronice d^0 - d^{10} în cazuri în care toți liganzii monodentați sunt identici	105
3.6.1.	Energiile totale ale macrostărilor în cazurile în care toți liganzii monodentați sunt identici – independente de microstarea aleasă	105
3.6.2.	Energiile totale corespunzătoare configurațiilor electronice d^0 - d^{10} pentru câmp octaedric puternic [ML_6] ^q	105
3.6.3.	Energiile totale corespunzătoare configurațiilor electronice d^0 - d^{10} pentru câmp octaedric slab [ML_6] ^q	106
3.6.4.	Energiile totale corespunzătoare configurațiilor electronice d^0 - d^{10} pentru câmp tetraedric [ML_4] ^q	106

3.7.	Conexiuni între modelul de acoperire angulară și teoria câmpului cristalin.....	107
3.7.1.	Stabilirea relațiilor ce se stabilesc între parametrii e_{σ} și e_{π} , precum și între aceștia și parametrul de scindare în câmp cristalin	107
3.7.2.	Legătura dintre parametrul de scindare în câmp octaedric și parametrul de scindare în câmp octaedric.....	110
4.	TRATAREA COMBINAȚIILOR COMPLEXE	112
4.1.	Interacțiunea orbitalilor atomici	112
4.1.1.	Condiții necesare pentru realizarea.....	112
4.1.2.	Interferență constructivă, distructivă sau nulă	113
4.1.3.	Orbitali moleculari lianți, antilianți sau nelianți	115
4.2.	METODA LCAO-MO	116
4.2.1.	Principiul metodei LCAO-MO	116
4.2.2.	Diagrame energetice de orbitali moleculari în metoda LCAO-MO.....	117
4.2.3.	Premise ale aplicării metodei LCAO-MO în studiul combinațiilor complexe și alegerea unor exemple concrete.....	118
4.3.	Orbitalii atomici de valență ai ionului metalic central.....	119
4.3.1.	Aspectul orbitalilor atomici de valență ai ionului metalic central.....	119
4.3.2.	Convenții de notație bazate pe considerente de simetrie	122
4.3.3.	Orbitalii atomici de valență ai ionului metalic central capabili de realizarea interacțiunilor de tip σ	122
4.4.	Orbitalii de grup ai liganzilor – LGO	123
4.4.1.	Formarea orbitalilor de grup ai liganzilor.....	123
4.4.2.	Expresiile și reprezentările orbitalilor de grup ai liganzilor.....	123
4.5.	Orbitalii moleculari ai combinației complexe rezultați prin metoda LCAO-MO	126
4.5.1.	Orbitalii moleculari ai combinației complexe – combinații liniare ale orbitalilor atomici ai ionului metalic central cu LGO.....	126
4.5.2.	Corespondența de simetrie dintre orbitalii atomici ai ionului metalic central și LGO la formarea orbitalilor moleculari	127
4.5.3.	Expresiile orbitalilor moleculari ai combinației complexe	129
4.5.4.	Aspectul orbitalilor moleculari ai combinației complexe și diagrama energetică de orbitali moleculari.....	132
5.	REAȚII DE SUBSTITUȚIE ÎN CHIMIA COORDINATIVĂ	136
5.1.	Reacțiile de substituție – procese chimice reprezentative în chimia coordinativă	136
5.1.1.	Tipuri de reacții chimice la care pot participa compușii coordinativi.....	136
5.1.2.	Importanța majoră a reacțiilor de substituție în chimia coordinativă.....	136
5.2.	Mecanisme ale unor reacții de substituție la compușii coordinativi	136
5.2.1.	Substituție nucleofilă monomoleculară și bimoleculară	136
5.2.2.	Pseudorotația Berry a unui intermediar pentacoordinat.....	139
5.2.3.	Substituția nucleofilă la combinațiile complexe octaedrice.....	140
5.2.4.	Substituția nucleofilă la combinațiile complexe plan-pătrate.	146
5.2.5.	Efectul <i>trans</i>	152
5.3.	Aspecte cinetice ale mecanismelor de substituție a liganzilor	156
5.3.1.	Mecanismul Eigen-Wilkins	156
5.3.2.	Confirmare experimentală	157
5.4.	Izomerizări ale combinațiilor complexe care pot fi privite ca și cazuri particulare de substituție nucleofilă	158
5.4.1.	Izomerizări ale combinațiilor complexe octaedrice care pot fi privite ca și cazuri particulare de substituție nucleofilă.....	158
5.4.2.	Izomerizări ale combinațiilor complexe plan-pătrate care pot fi privite ca și cazuri particulare de substituție nucleofilă.....	162

6.	COMPUȘI BIOCOORDINATIVI	166
6.1.	Cromoproteidele – exemple reprezentative de compuși biocoordinativi.....	166
6.1.1.	Ce sunt cromoproteidele?	166
6.1.2.	Rolul cromoproteidelor în regnul vegetal și în regnul animal	166
6.2.	Compuși pirolici importanți în chimia biocoordinativă	168
6.2.1.	Heterociclul pirolic	168
6.2.2.	Porfirinele – compuși pirolici macrociclici capabili să acționeze ca liganzi tetradentați	169
6.2.3.	Porfinogenul și porfina	169
6.2.4.	Protoporfina IX – derivat important al porfinei.....	170
6.2.5.	Biosinteza protoporfinei IX	171
6.2.6.	Proprietăți spectrale ale derivaților porfirinici	179
6.3.	Compuși imidazolici importanți în chimia biocoordinativă.....	181
6.3.1.	Heterociclul imidazolic	181
6.3.2.	Histidina - aminoacid esențial	181
6.4.	Clorofila.....	183
6.4.1.	Structura clorofilei.....	183
6.4.2.	Proprietățile clorofilei.....	187
6.5.	Hemocianina.....	189
6.5.1.	Structura hemocianinei	189
6.5.2.	Proprietățile hemocianinei	190
6.6.	Hemoglobina și mioglobina.....	190
6.6.1.	Structura hemoglobinei și mioglobinei.....	190
6.6.2.	Proprietățile hemoglobinei și mioglobinei.....	192
6.7.	Biosinteza hemului	195
6.7.1.	Reacții implicate în biosinteza hemului.....	195
6.7.2.	Patologia biosintezei hemului.....	196
6.8.	Degradarea hemului.....	198
6.8.1.	Reacții implicate în degradarea hemului	198
6.8.2.	Patologia degradării hemului.....	209
	BIBLIOGRAFIE	213