

LIANA-SIMONA SBÎRNĂ

SEBASTIAN SBÎRNĂ

LIANA-SIMONA SBÎRNĂ

SEBASTIAN SBÎRNĂ

CHIMIE COORDINATIVĂ ȘI BIOCOORDINATIVĂ



EDITURA UNIVERSITARIA
Craiova, 2017

Referenți științifici:

Conf.univ.dr. Aurora REISS

Conf.univ.dr. Cristian TIGAE

Copyright © 2017 Editura Universitaria

Toate drepturile sunt rezervate Editurii Universitaria

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României**SBÎRNĂ, LIANA SIMONA**

Chimie coordinativă și biocoordinativă / Liana-Simona Sbîrnă,
Sebastian Sbîrnă. - Craiova : Universitaria, 2017

Conține bibliografie

ISBN 978-606-14-1333-1

I. Sbîrnă, Sebastian

*În memoria
distinsei noastre mame,*

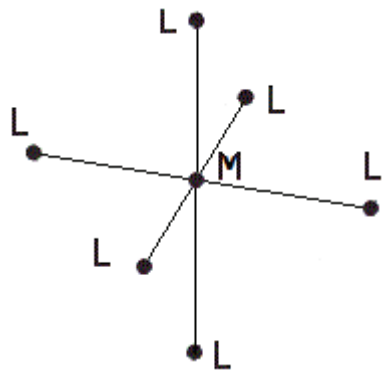


*prof. dr. Vasilica-Ecaterina Mureșan
(01.01.1942 – 07.03.2007)*

Această carte este adresată, în primul rând, studenților de la specializările CHIMIE și CHIMIE FARMACEUTICĂ din cadrul DOMENIULUI CHIMIE, dar poate constitui un îndrumar și pentru alți studenți sau elevi în înțelegerea unor noțiuni specifice de chimie coordinativă și biocoordinativă; de asemenea, ea ar putea fi utilă și tinerilor profesori de chimie, în vederea consolidării cunoștințelor necesare pentru promovarea cu succes a examenelor de titularizare/suplinire sau pentru obținerea diverselor grade didactice, dar și pentru o mai eficientă activitate la catedră.

Autorii vor fi recunoscători tuturor aceluia care, prin diverse observații și sugestii, vor contribui la îmbunătățirea conținutului acestei cărți pentru o eventuală reeditare.

1



1. INTRODUCERE ÎN CHIMIA COMBINAȚIILOR COMPLEXE

1.1. Chimia combinațiilor complexe - ramură a chimiei coordinative

1.1.1. Legătura covalent-coordinativă

Chimia coordinativă este acea ramură a chimiei care se ocupă cu studiul compușilor coordinativi.

Prin „compus coordinativ” se înțelege o combinație chimică în care există legături covalent-coordinative metal-nemetal, realizate între unul sau mai mulți ioni metalici – de regulă din categoria celor tranziționale – și un anumit număr de molecule, molecule-ion sau ioni nemetalici.

Să reamintim, înainte de toate, că legătura covalent-coordinativă este un caz particular de legătură covalentă.

După cum se știe, legătura covalentă propriu-zisă între doi atomi A și B se realizează prin punere în comun de electroni de către cei doi atomi implicați (pentru fiecare legătură sunt puși în comun doi electroni, unul dintre ei provenind de la A, iar celălalt de la B); legătura covalent-coordinativă se realizează de asemenea prin punere în comun de electroni între cei doi atomi implicați A și B (pentru fiecare legătură sunt puși în comun tot doi electroni, cu deosebirea că ambii provin de la același atom). Astfel, în timp ce legătura covalentă propriu-zisă se notează A–B, cea covalent-coordinativă se notează A→B dacă ambii electroni de legătură provin de la A și, desigur, B→A dacă ambii electroni de legătură provin de la B.

1.1.2. Clase de compuși coordinativi

Compușii coordinativi se pot împărți în două clase: „compuși organometalici” și „combinații complexe”.

Dacă printre legăturile covalent-coordinative metal-nemetal există cel puțin o legătură metal-carbon, carbonul neprovenind dintr-un compus considerat „anorganic” (cum ar fi cel din ionul cianat, CN^-), compusul coordinativ se consideră a fi un compus organometalic - exemplu: $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$.

În caz contrar, compusul coordinativ se consideră a fi o combinație complexă - exemplu: $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$.

Trebuie amintit că, totuși, granița dintre cele două clase de compuși coordinativi nu este trasată cu strictețe, existând câțiva pe care îi „revendică” atât chimia compușilor organometalici, cât și chimia combinațiilor complexe.

Dintre exemplele de compuși organometalici considerați deopotrivă combinații complexe amintim doar un singur exemplu, celebru: „compusul lui Vaska”, menționat în aproape toate lucrările care se ocupă cu studiul reacțiilor de adiție ale combinațiilor complexe, a cărui formulă structurală este trans-[Ir(CO)Cl(PPh₃)₂].

Se poate menționa că există combinații complexe formate nu de ioni, ci de atomi de metal. Astfel de combinații sunt însă foarte rare și ne semnificative în contextul prezentului studiu, nefăcând obiectul acestuia.

Mai mult, studiul se va limita la combinațiile complexe cu un singur ion central (mononucleare), pentru a fixa ideile și a înțelege clar legătura chimică în acest tip de compuși chimici.

1.2. Combinațiile complexe – sisteme integrative metal–liganzi

1.2.1. Noțiunea de sistem integrativ - ilustrată de combinațiile complexe

O particularitate foarte interesantă a combinațiilor complexe este aceea că acestea prezintă și alte proprietăți decât cele ale părților lor componente, luate separat.

Astăzi, când s-a dezvoltat teoria sistemelor, înțelegând prin „sistem integrativ” tocmai un astfel de ansamblu, având proprietăți ce diferează de cele ale componentelor sale structurale considerate individual, se poate spune despre combinațiile complexe că ele constituie veritabile exemple care ilustrează noțiunea de „sistem integrativ”.

1.2.2. Condițiile ce trebuie îndeplinite de metal și de liganzi

Notând, generic, cu L liganzii și cu M ionul metalic central, este important să notăm că legătura chimică σ în combinațiile complexe este de tip $L \rightarrow M$, în timp ce legătura π (dacă ea există) poate fi de tip $L \rightarrow M$, dar și de tip $M \rightarrow L$ (back-donation).

Aceasta înseamnă, evident, că electronii de legătură σ provin de la liganzi, în timp ce electronii de legătură π pot proveni fie de la liganzi, fie de la metal (acest din urmă caz este totuși mult mai rar întâlnit decât primul).

Din punctul de vedere al definiției date mai sus, pentru legătura covalent-coordinativă, notațiile $L \rightarrow M$ și $M \rightarrow L$ sunt formale, întrucât, așa cum se va vedea în continuare, nu întotdeauna ligandul L este reprezentat de un singur atom.

Condițiile ce trebuie îndeplinite pentru formarea unei combinații complexe se referă, desigur, atât la ionul metalic, cât și la liganzi.

În ceea ce privește ionul metalic, acesta trebuie să aibă cel puțin un orbital atomic liber.

Cum marea majoritate a metalelor ce pot genera combinații complexe stabile aparțin blocului d sau blocului f din sistemul periodic al elementelor, condiția de mai sus revine la aceea ca ionul metalului M să aibă cel puțin un orbital d (respectiv f) liber.

Ne vom axa în continuare doar pe studiul combinațiilor complexe ale metalelor din blocul d (pentru care electronul distinctiv se află într-un orbital de tip d). Studiul compușilor generați de lantanide și actinide este în esență asemănător, dar analiza mecanic-cuantică a orbitalilor f este mult mai dificilă decât cea a orbitalilor d .

Așadar, pentru toate discuțiile viitoare din cadrul acestei cărți, condiția ca un ion metalic să poată fi generator de combinații complexe este aceea ca el să aibă cel puțin un orbital atomic d liber, „dispus” să accepte perechea de electroni de legătură σ provenită de la ligandul L .

Este de la sine înțeles că, în ceea ce privește condiția ca o moleculă, o moleculă-ion sau un ion să poată funcționa ca ligand, aceasta este ca în aceasta/acesta să existe cel puțin un atom cu cel puțin o pereche de electroni neparticipanți, care să poată juca rolul de pereche de electroni de legătură σ (să poată fi „donată”).

Formarea legăturii π nu este o condiție necesară formării combinației complexe.

1.2.3. Ionul metalic central

Pentru toți ionii metalelor tranziționale din blocul d , configurația electronică este $(n-1)d^k$, unde n este numărul perioadei din care face parte atomul de la care a provenit ionul respectiv, iar k este un număr întreg cuprins între 0 și 10, inclusiv.

În locul notației $(n-1)d^k$ se folosește deseori notația prescurtată d^k .