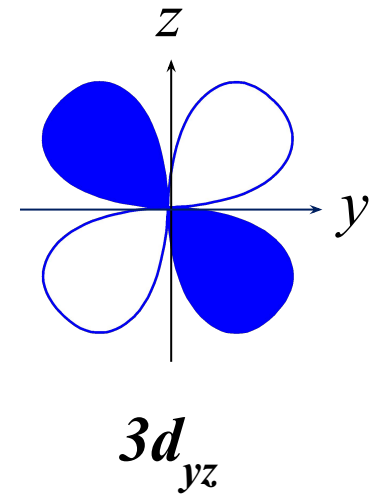
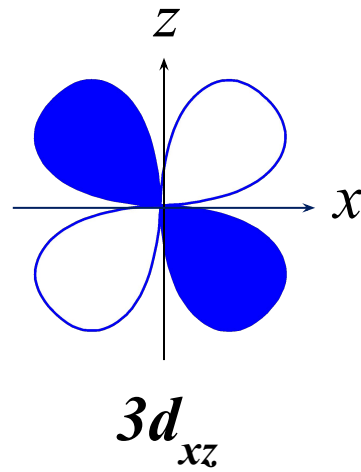
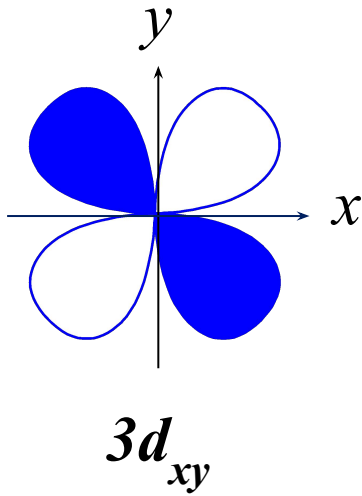
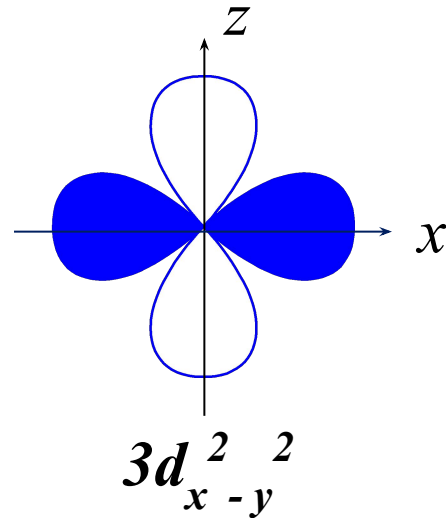
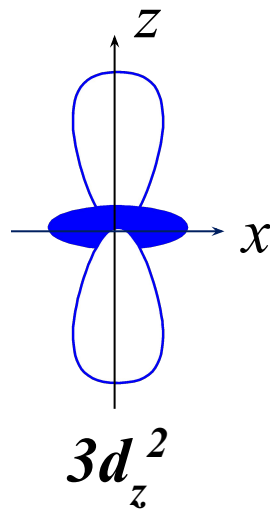
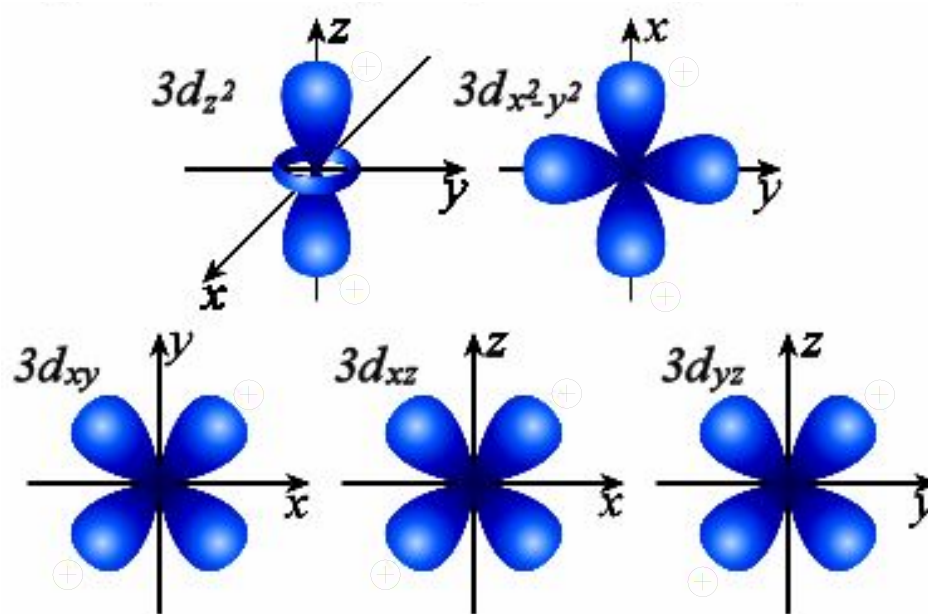


# Графическое представление d-АО

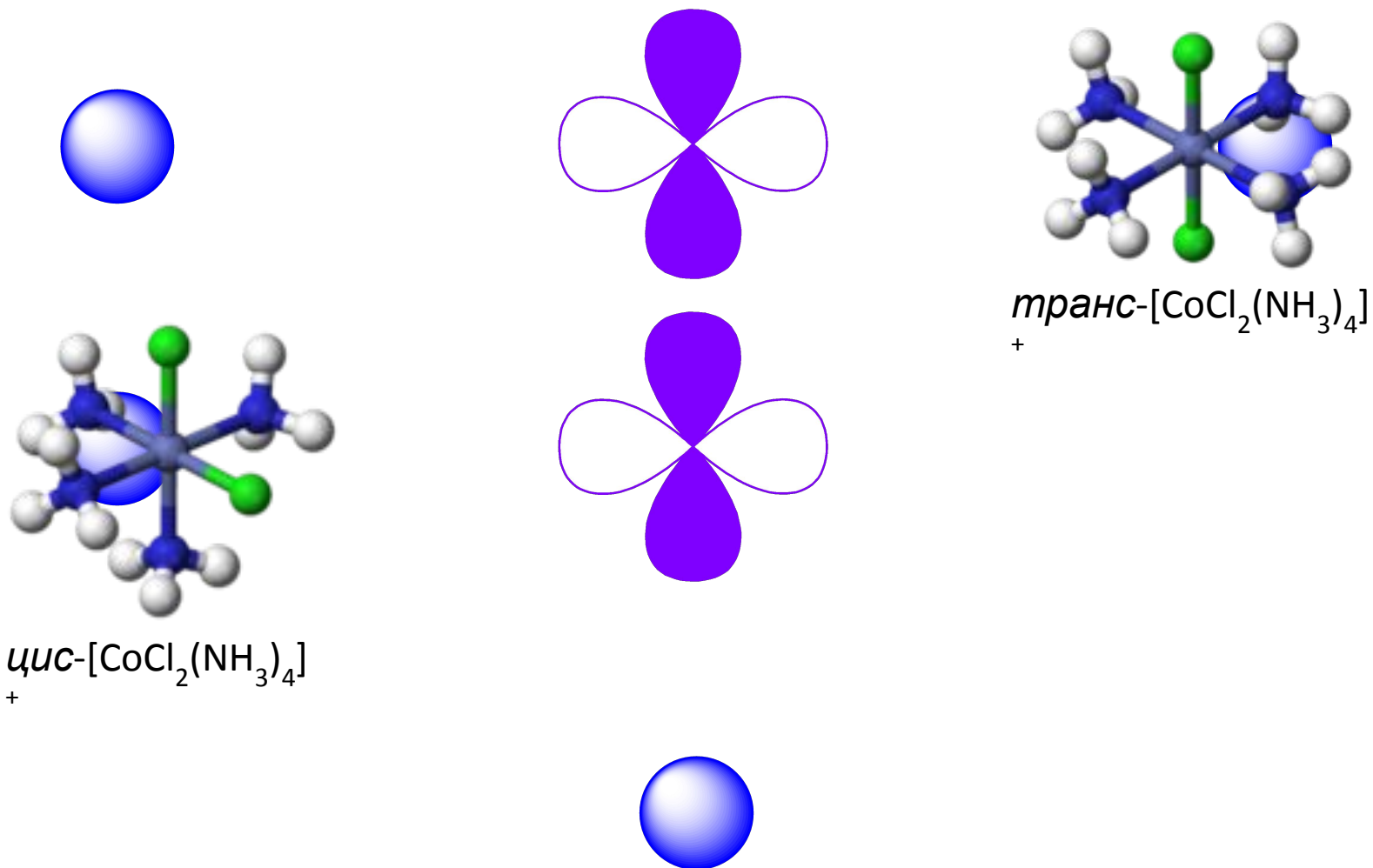


# Особенности влияния лигандов в *транс*- и *цис*-положениях



*транс*-Влияние лигандов в комплексах связано с электронными эффектами, а именно: с участием одной из орбиталей металла в образовании связи с двумя лигандами, расположенными в *транс*-положении друг к другу. *транс*-Эффект традиционно учитывается при рассмотрении квадратно-плоскостных  $d^8$ -комплексов, т. е. для соединений с КЧ = 4.

В то же время *транс*-эффект - это влияние лиганда на скорость лигандного замещения группы, находящейся в *транс*-положении к нему. Он включает факторы, оказывающие влияние как на переходное, так и на основное состояние. Поэтому *транс*-влияние необходимо рассматривать как кинетический, так и термодинамический эффекты.

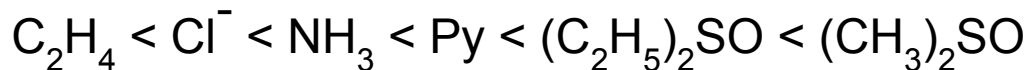


По способности облегчать замещение в *транс*-положении лиганды располагаются в следующий ряд для Pt(II):



Лигандное замещение в 16-электронных координационно-ненасыщенных комплексах происходит обычно со значительно большими скоростями, чем в 18-электронных комплексах.

В реакциях лигандного замещения проявляется также *цис*-эффект. Ряд *цис*-влияния лигандов для комплексов Pt(II) имеет вид:



Обычно *цис*-влияние лигандов осложнено различными факторами в гораздо большей степени, чем *транс*-влияние, в частности, - стерическими препятствиями.

## **2. ДИССОЦИАТИВНАЯ КООРДИНАЦИЯ МОЛЕКУЛ X-Y С РАЗРЫВОМ $\sigma$ -СВЯЗИ**

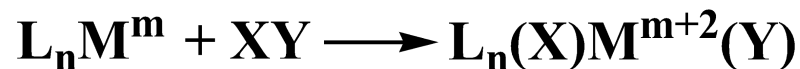
Активирование реагента X—Y может происходить при координации к металлу с диссоциацией связи и последующими превращениями двух или одного из фрагментов (X, Y) в координационной сфере.

Различают три типа диссоциативного присоединения X—Y к металлу:

- окислительное,
- гомолитическое,
- гетеролитическое.

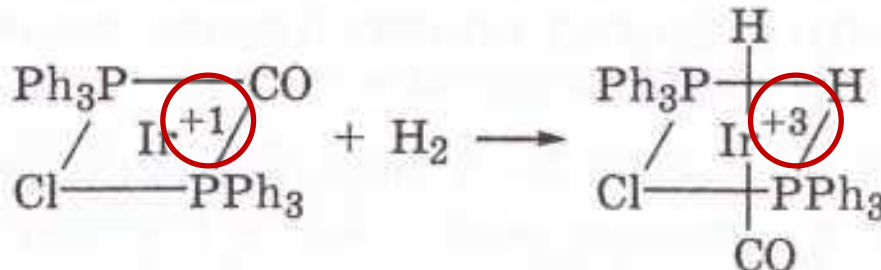
### **2.1. ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ**

Это реакция, в которой при взаимодействии комплекса переходного металла с реагентом происходит увеличение степени окисления и КЧ центрального атома на две единицы:

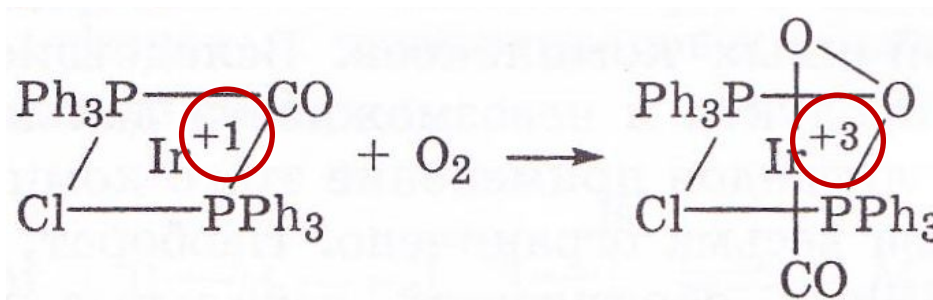


Если X-Y - электрофильная молекула, то электроны (как правило, два) с комплексообразователя переходят на лиганды X и Y. В результате происходит разрыв связи X-Y и образование двух лигандов X<sup>-</sup> и Y<sup>-</sup>.

Реакция окислительного присоединения наиболее характерна для координационно-ненасыщенных комплексов с d<sup>8</sup>- и d<sup>10</sup>-оболочками металлов. Например, комплекс Васка [IrCO(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl] легко вступает в реакцию присоединения с различными реагентами (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NH, X<sub>2</sub>, алкилгалогенидами и др.) с образованием стабильных октаэдрических d<sup>6</sup>- комплексов:



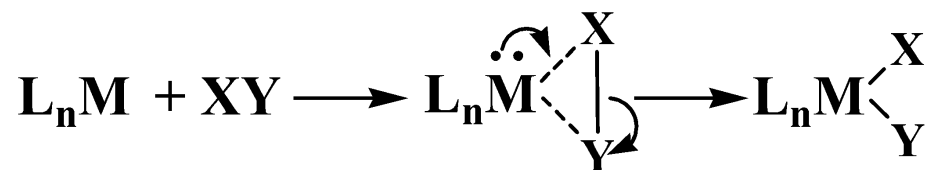
Реакция присоединения ненасыщенных соединений (O<sub>2</sub>, R-N=O, R-N=S, O=C=O, R-N=N-R и др.) протекает без полного расщепления связей. Лиганды остаются связанными как η-лиганды, например:



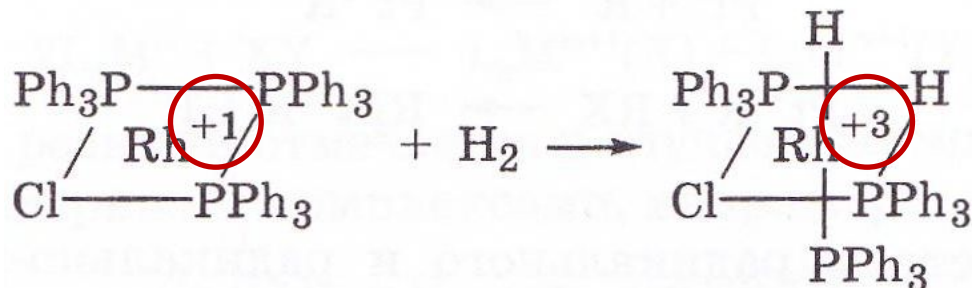
Таким образом, в двухэлектронные реакции окислительного присоединения к координационно-ненасыщенным комплексам переходных металлов склонны вступать неполярные, полярные электрофильные молекулы и молекулы с кратной связью.

Различают три механизма реакций окислительного присоединения: синхронное бимолекулярное присоединение, радикальное (радикально-цепное) и гетеролитическое присоединения.

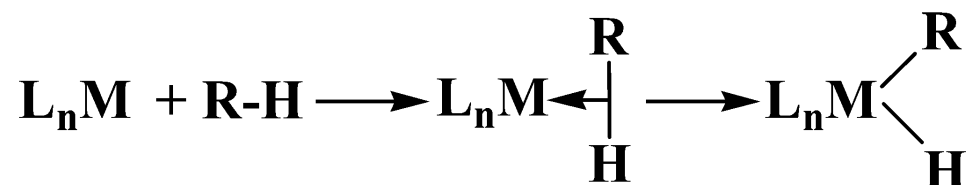
**Синхронное бимолекулярное присоединение** является согласованным процессом, протекающим через слабо полярное трехцентровое состояние с образованием *цис*-продукта:



Этот механизм установлен для реакций присоединения  $H_2$  и углеводородов (RH). Например, присоединение водорода к плоско-квадратному комплексу Уилкинсона:



Окислительное присоединение С-Н-связи насыщенных, ароматических и олефиновых углеводородов к переходному металлу протекает по схеме:



Связь М-Аг прочнее связи М-Алк, поэтому равновесие для ароматических углеводородов (Аг—Н) сдвинуто вправо в большей мере, чем для алканов (R—H).

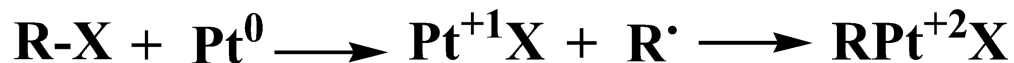
В настоящее время межмолекулярное окислительное присоединение связи С—Н в органическом синтезе находит ограниченное применение, что обусловлено легкостью обратной реакции.



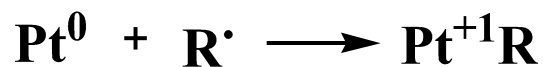
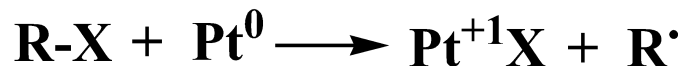
**Механизм радикального и радикально-цепного окислительного присоединения** отмечен для комплексов металлов, находящихся в низкой степени окисления (Pt(0), Pd(0), Rh(I) и др.).

Различают:

радикальное присоединение:

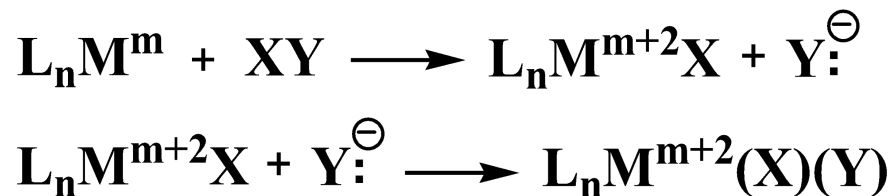


радикально-цепное присоединение:



Доказательством радикального и радикально-цепного механизма окислительного присоединения является обнаружение свободных радикалов  $R^{\cdot}$ , возможность инициирования и ингибирования реакции.

**Асинхронное гетеролитическое окислительное присоединение** молекулы XY идет двухстадийно и включает реакцию медленного гетеролитического расщепления связи X—Y с последующим быстрым присоединением нуклеофила:



Первая реакция, по-видимому, протекает по механизму нуклеофильного замещения ( $S_N2$ ), где нуклеофил - комплекс металла.

В случае соединений, содержащих кислый атом водорода, присоединению предшествует протолитическая диссоциация в полярной среде:



В неполярной среде реакция окислительного присоединения HY протекает в одну стадию, как *цис*-присоединение.

Относительная реакционная способность комплексов переходных металлов в реакциях окислительного присоединения зависит от многих факторов. Для металлов VII группы, в случае одинаковых лигандов, реакционная способность комплексов изменяется следующим образом:



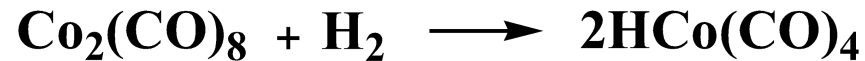
При окислительном присоединении происходит увеличение формальной степени окисления металла на две единицы, поэтому ЭД лиганды, которые увеличивают электронную плотность на металлическом центре, обычно увеличивают и скорость окисления.

## 2.2. ГОМОЛИТИЧЕСКОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ

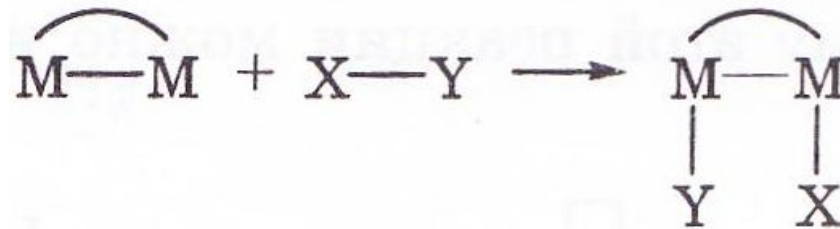
Гомолитическое присоединение молекулы XY протекает с изменением степени окисления металла на единицу по схеме:



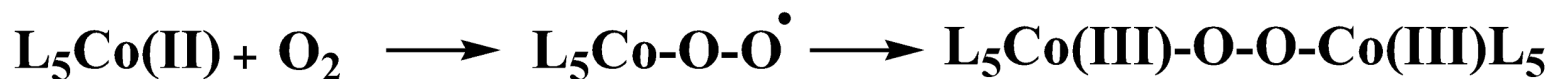
Такой тип реакций отмечается в случае взаимодействия молекулы XY с биядерными комплексами, например:



Процессы окислительного присоединения к биядерным комплексам могут протекать с сохранением связи M—M:



Компоненты ненасыщенной связи  $X=X$  могут присоединяться к различным металлическим центрам с увеличением степени окисления металла на единицу, например:



### 2.3. ГЕТЕРОЛИТИЧЕСКОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ

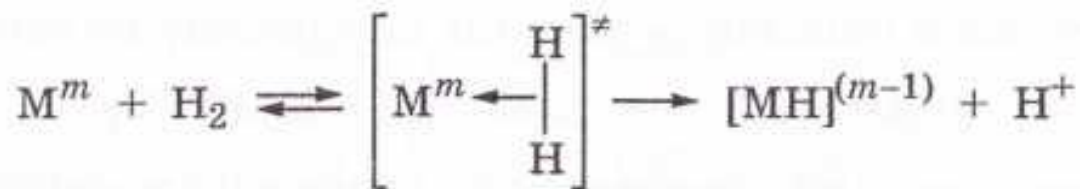
Реакция протекает без изменения степени окисления и координационного числа и представляет собой реакцию замещения лиганда с гетеролитическим разрывом связи в реагенте  $XY$ :



Например,

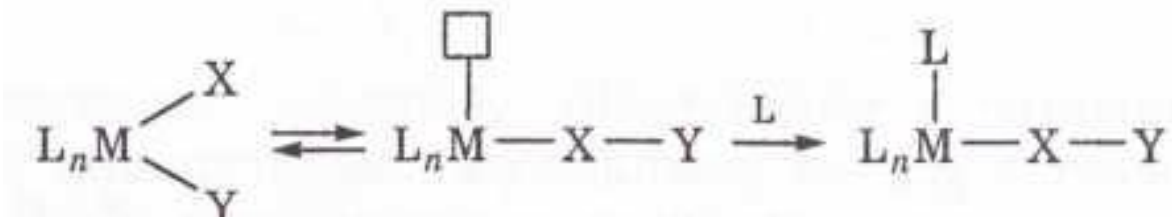


Переходные металлы в высших степенях окисления, которые образуют с молекулярным водородом первичные ( $\eta^2\text{-H}_2$ )-комплексы с преобладающим вкладом донорно-акцепторного взаимодействия, расщепляются по гетеролитическому механизму:



### 3. РЕАКЦИИ ВНЕДРЕНИЯ, $\alpha$ - и $\beta$ -ЭЛИМИНИРОВАНИЕ

Многие металлоорганические реакции приводят к внедрению ненасыщенного лиганда X в соседнюю связь металл - лиганд M—Y, при этом другой лиганд L обычно занимает координационную вакансию. Например:



где  $\square$  - вакантное место; X - ненасыщенная молекула (со связями C=O, C=C, C=N, N=N, :C=O, C $\equiv$ N—R, :CR<sub>2</sub> и подобные молекулы); Y - нуклеофильный реагент (со связями M—H, M—алкил, M—аллил, M—N, M—OH, M—Cl и др.).

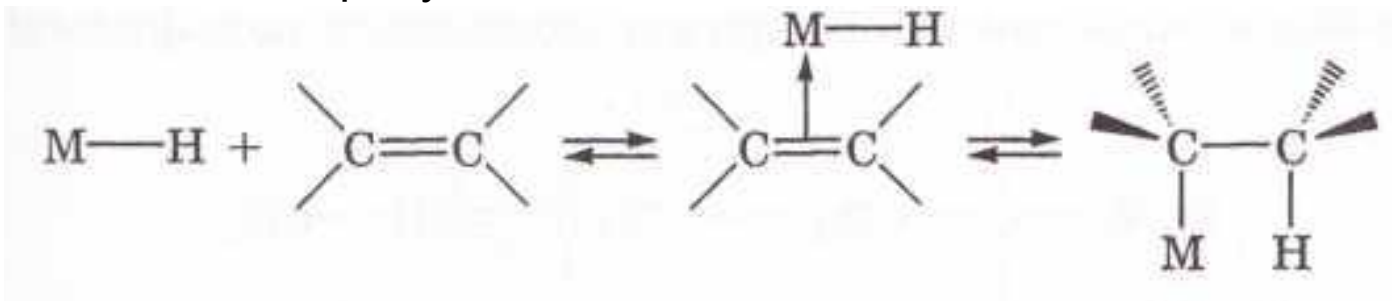
Вакантное место обычно занимает внешний лиганд L, являющийся основанием Льюиса, напр., растворитель.

Механизм таких реакций внедрения рассматривается как внутрисферная нуклеофильная атака лигандом Y на активированную координацией молекулу X.

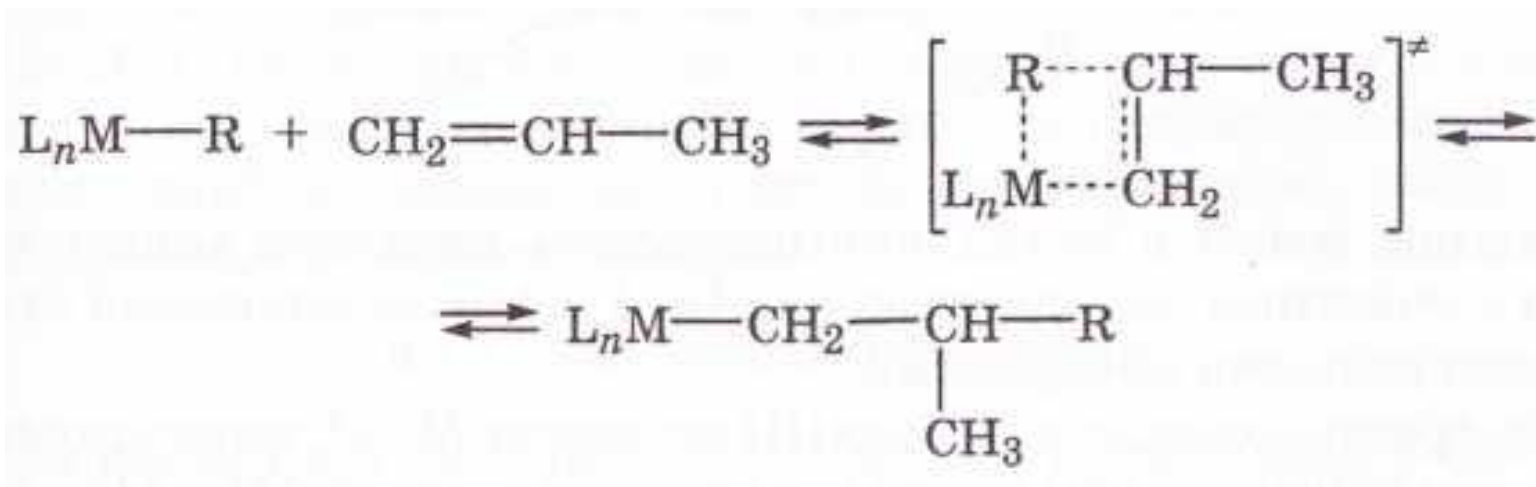
Различают следующие типы реакций внедрения с участием комплексов переходных металлов:

$\sigma$ -Связь (M—Y)	Внедряющиеся группировки (X)
M—H	C=C, C=C—C=C, C≡C
M—углерод	C=C, $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$ , $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{N} \\ \diagdown \end{array}$ , —N=N—, C≡N
M—галоген	CO, CO <sub>2</sub> , CS <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub>
M—M	RN=C, RN=C=O
M—азот	Карбен, дигидробензол
M—кислород	CO, C≡N

Внедрение олефинов по гидридным и алкильным связям (M—H и M—Alk), которые преимущественно ковалентны и малополярны, в некоторых комплексах переходных металлов протекает легко с образованием *цис*-продуктов:

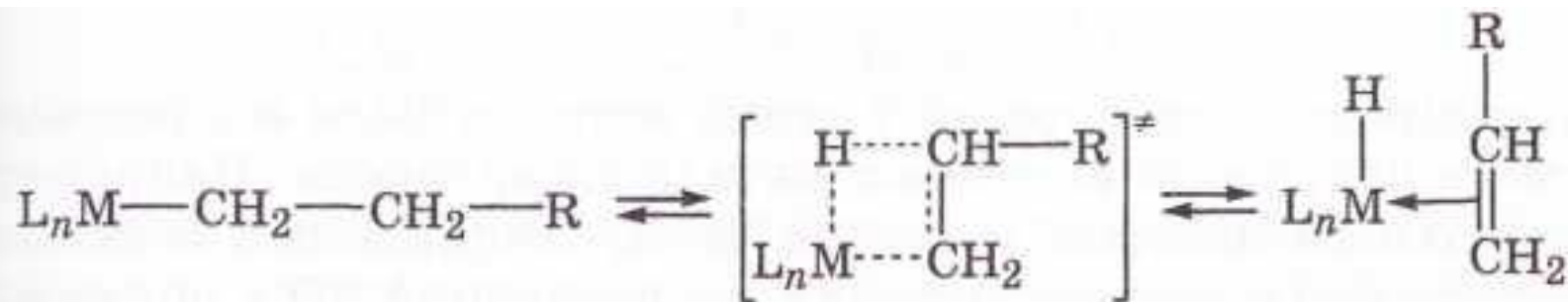


Внедрение олефинов по связям M—H и M—C протекает по согласованному механизму без промежуточного выделения мигрирующей группы в виде свободного радикала или иона:

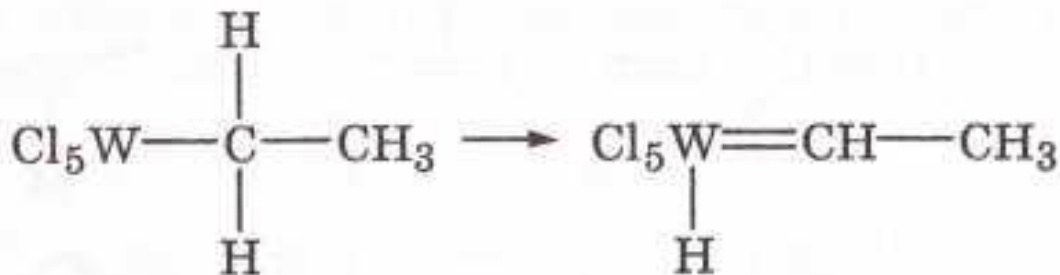




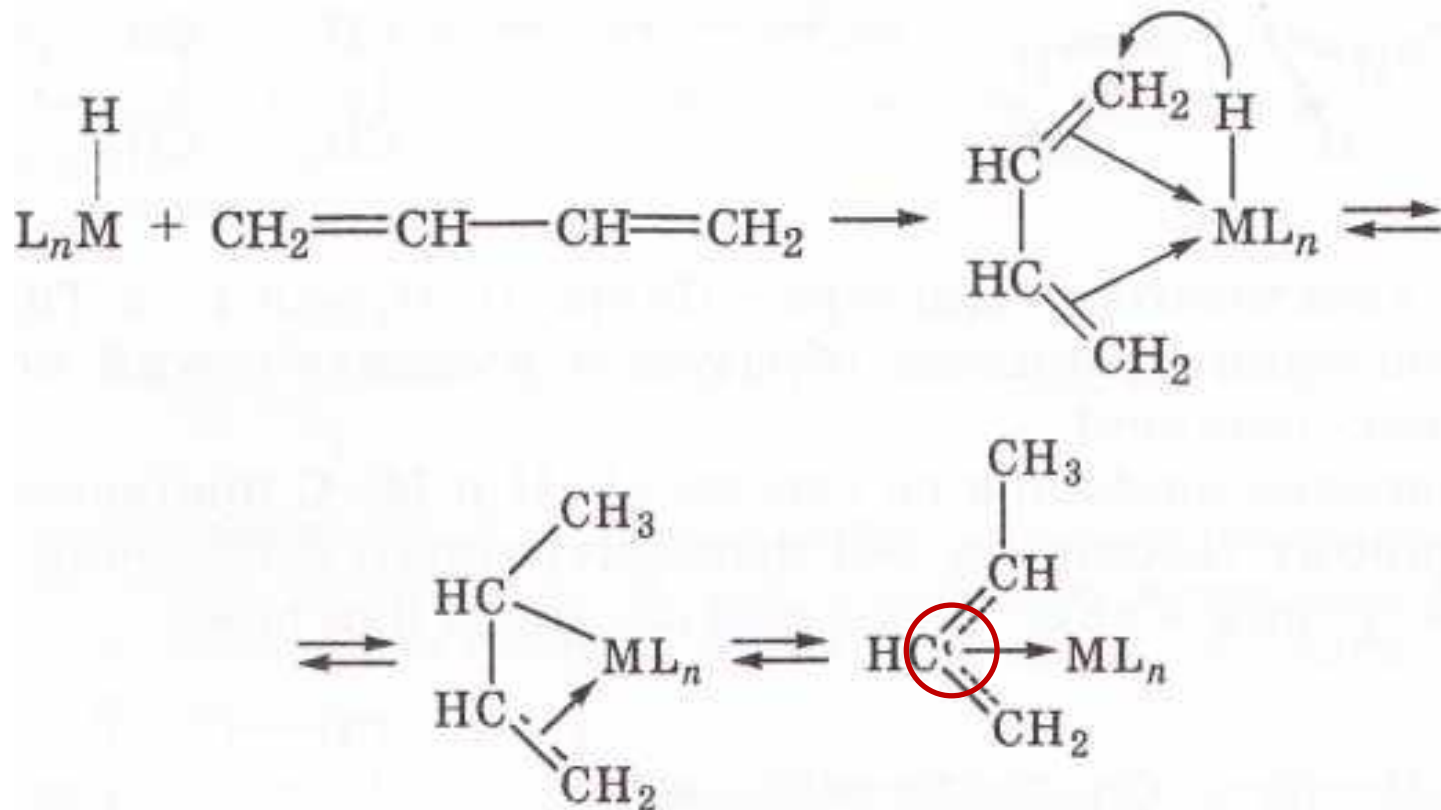
Реакция внедрения становится обратимой при повышении температуры, т. е. образующийся алкильный комплекс металла разлагается, давая олефины и гидридные комплексы этого металла (реакция  $\beta$ -элиминирования). В соответствии с принципом микроскопической обратимости реакция отщепления водорода происходит через те же стадии, что и реакция присоединения:



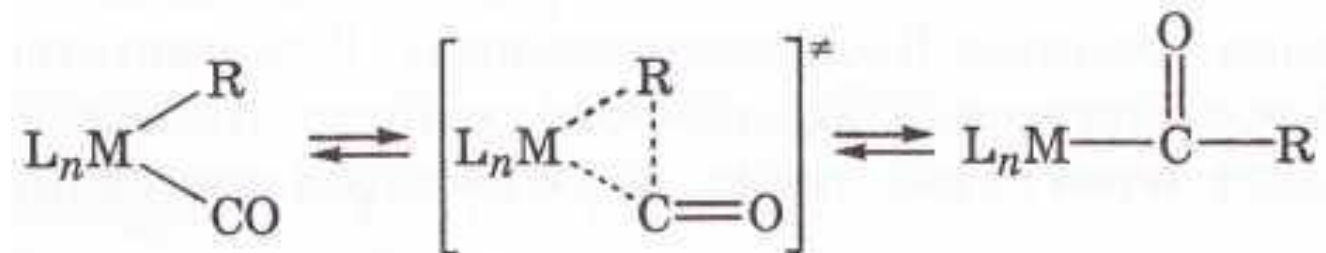
Известны реакции, протекающие с отрывом атома водорода от  $\alpha$ -углеродного атома с образованием карбеновых комплексов (реакция  $\alpha$ -элиминирования), например, комплекса вольфрама(VI):



Сопряженные диены легко вступают в реакцию с гидридными комплексами металлов с образованием π-аллильных комплексов, например:



Внедрение оксида углерода(II) по связи М—Н термодинамически менее выгодно, чем такая же реакция по связи М—Alk. При этом внедрение CO протекает через трехцентровое переходное состояние:

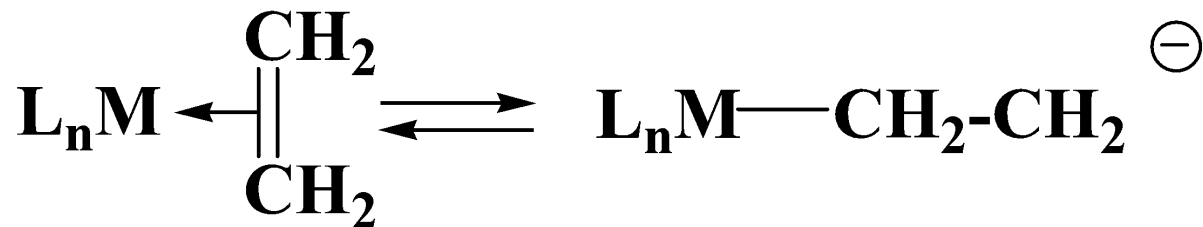


Скорость реакции внедрения оксида углерода зависит от растворителя и обычно увеличивается в полярных растворителях (например, диметилформамиде). Добавки фосфиноксидов, аминов, кислот Льюиса ускоряют реакции алкилкарбонильного внутрисферного внедрения.

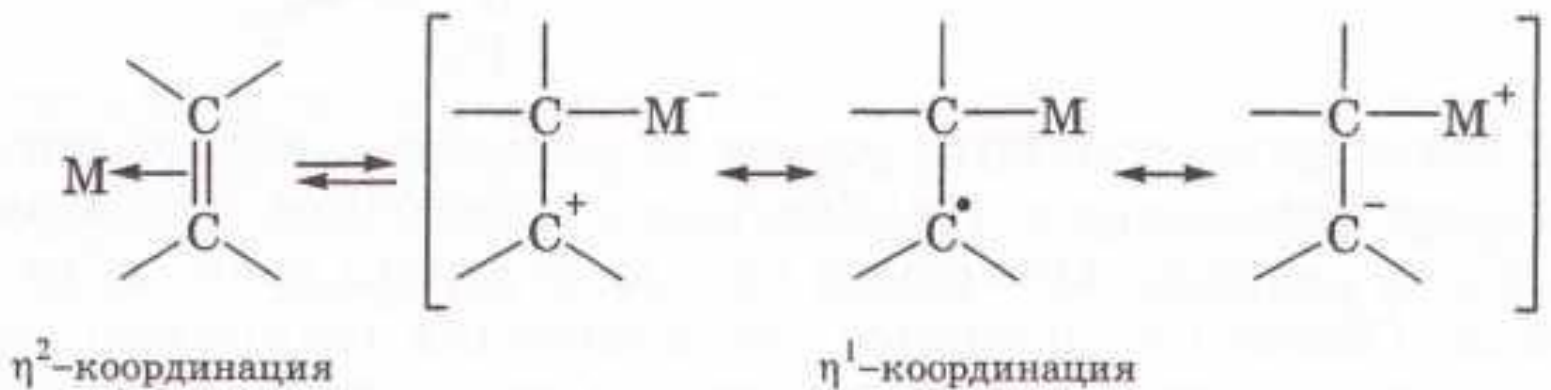
Реакции внедрения олефинов и оксида углерода по связям М—Н и М—С являются ключевыми стадиями, лежащими в основе промышленно важных реакций, таких как гидрирование, изомеризация, карбонилирование, гидроформилирование, окисление, олигомеризация, полимеризация.

## 4. $\sigma$ - $\pi$ -ПЕРЕГРУППИРОВКА

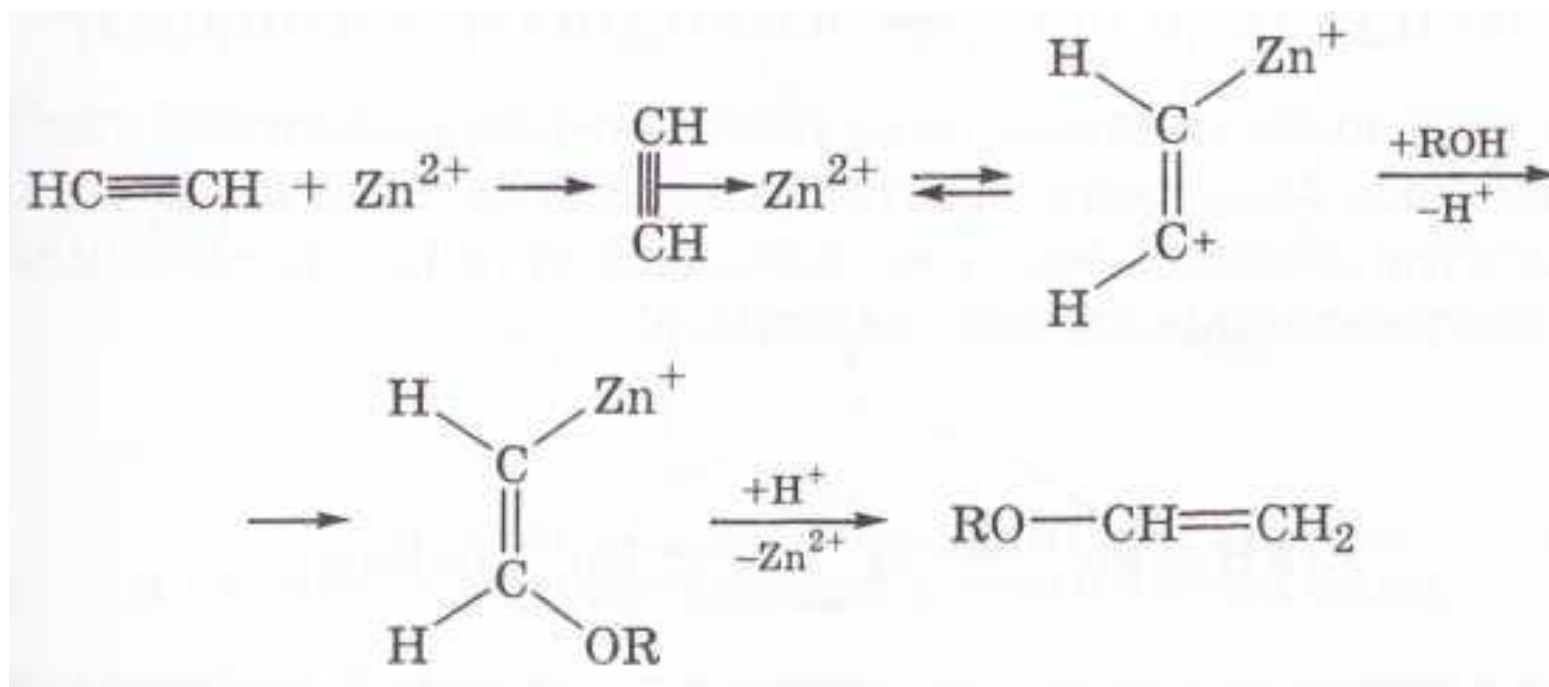
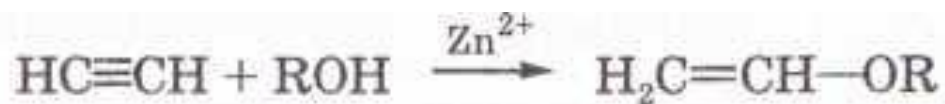
При термическом или другом виде возбуждения  $\pi$ -лиганды ( $\eta^2$ -координированные углеродные молекулы) переходят в  $\sigma$ -лиганды ( $\eta^1$ -молекулы), т.е. соединения, содержащие  $\pi$ -связь металл-олефин (аллил или другой  $\pi$ -лиганд), перегруппировываются в производные с  $\sigma$ -связью металл - углерод:



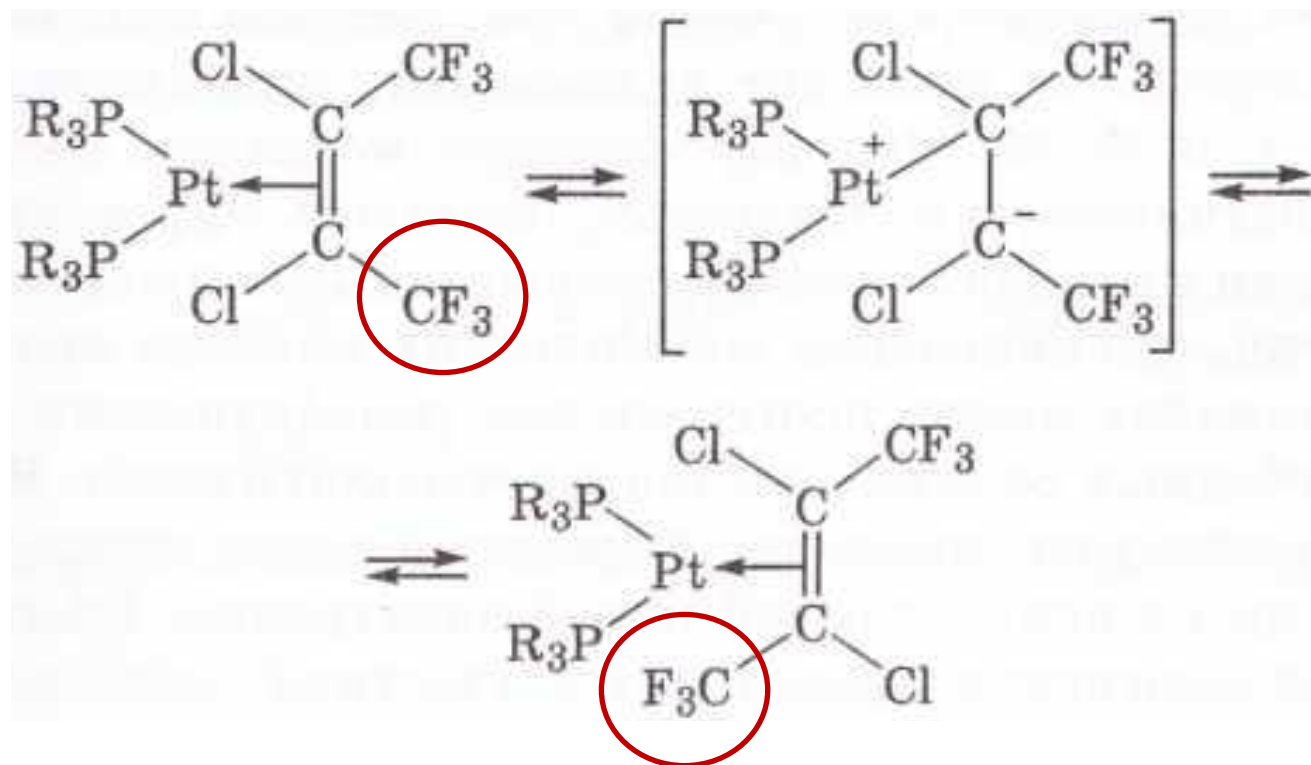
При этом  $\eta^1$ -координированные молекулы, находясь в возбужденном состоянии, имеют частично ионный или радикальный характер:



Рассмотрим механизм перегруппировки на примере реакции образования виниловых эфиров из ацетилена и спирта ROH:



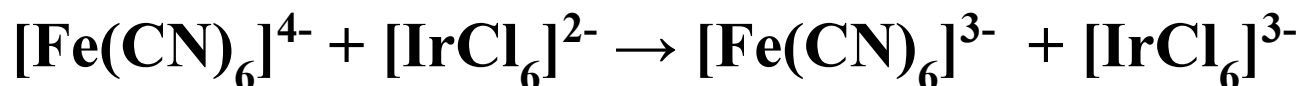
Для некоторых олефиновых комплексов, содержащих в лиганде ЭА заместители, наблюдается *цис-транс*-изомеризация:



## 5. РЕАКЦИИ ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА В МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСАХ

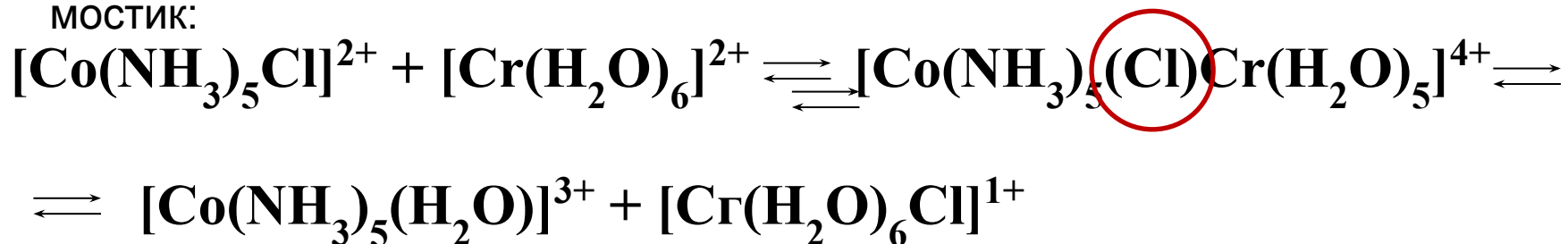
Перенос электрона может происходить между двумя различными или одинаковыми атомами металла, а также между комплексом металла и органической молекулой.

В ионных реакциях перенос электронов между комплексами, в которых лиганды прочно связаны с центральным атомом, происходит по внешнесферному механизму, например:

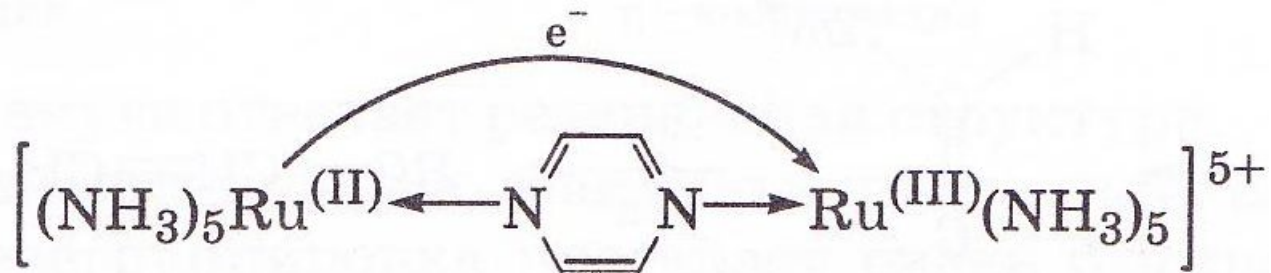


При этом реагирующие комплексы сохраняют свою координационную оболочку, а электрон передается через координационные сферы.

В ионных реакциях перенос электрона может происходить по внутрисферному механизму через лиганд-мостик, например  $\text{Cl}^-$ -лиганд-мостик:



Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции переноса электрона заметно ускоряются, если два металлических центра связаны через мостиковый лиганд, обладающий системой сопряженных связей, например:



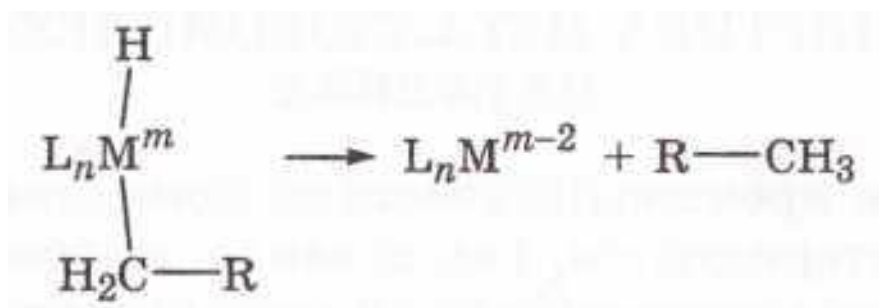
Реакция переноса электрона протекает с высокой скоростью ( $k = 5 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$ ).

В металлических кластерах  $[\text{M}_m\text{L}_n]^{q+}$  также отмечается быстрый процесс электронного переноса. Это связано с тем, что несколько атомов металла закреплено в одном комплексном ионе и одноэлектронный перенос не приводит к заметному изменению в длинах связей  $\text{M}-\text{L}$  и  $\text{M}-\text{M}$ . Поэтому кластеры металлов, например осмиевые, платиновые и палладиевые, являются эффективными катализаторами в окислительно-восстановительных процессах.

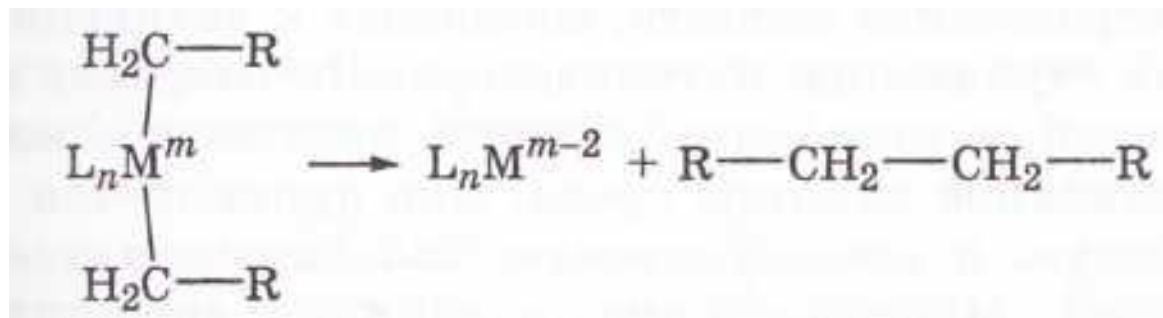


## 6. ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ЭЛИМИНИРОВАНИЕ

Восстановительное элиминирование, которое можно рассматривать как реакцию, обратную окислительному присоединению, реализуется на заключительной стадии многих процессов, например при гидрировании непредельных соединений:

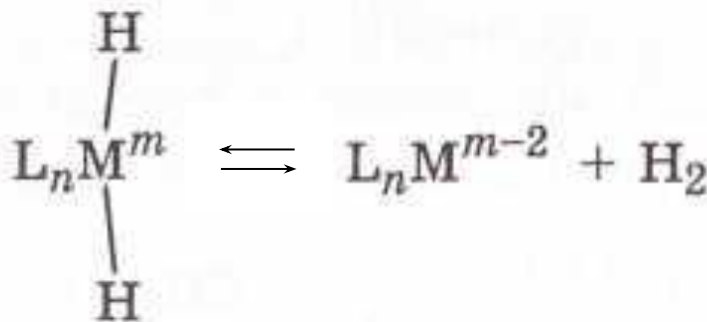


а также в реакциях рекомбинации алкильных лигандов (радикалов)



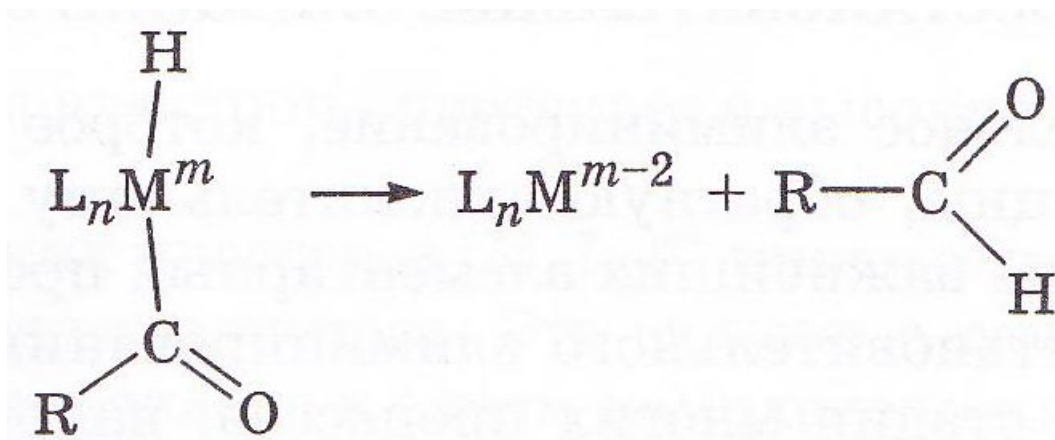
В октаэдрических комплексах восстановительное элиминирование протекает только с лигандами, находящимися в *цис*-положении. Для плоско-квадратных комплексов это требование имеет менее строгий характер, так как при координации растворителя может идти реакция элиминирования в силу нежесткости пентакоординированных комплексов.

Выделение водорода из гидридных комплексов переходных металлов является одним из распространенных типов реакций восстановительного элиминирования:



Ключевым фактором в стабилизации связи М-Н является большая электронная плотность на центральном атоме. Следовательно, равновесие в таком случае будет смещаться вправо при наличии лигандов, являющихся слабыми  $\sigma$ -донорами и сильными  $\pi$ -акцепторами.

Элиминирование альдегида из металл-ацильных гидридных комплексов является ключевой стадией в оксосинтезе:



## КИНЕТИКА МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНОГО КАТАЛИЗА

С. 450 – 567. Потехин В.М., Потехин В.В. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки. – СПб.:

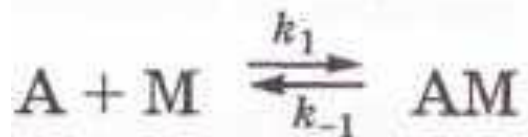
Химиздат, 2007. – 944 с.

Химические процессы с участием комплексов переходных металлов характеризуются, как правило, большим количеством маршрутов и многообразием элементарных химических реакций с участием различных форм реагентов и катализаторов. На скорость и направление реакций металлокомплексного катализа оказывают влияние внешние и внутренние факторы (температура, среда, природа реагентов, катализаторов и др.). Все это существенно затрудняет построение кинетических моделей металлокомплексного катализа.

Простейшей кинетической моделью такого катализа является одномаршрутный процесс превращения реагентов в продукты реакции, описываемый кинетическим **уравнением Михаэлиса-Ментена**.

Этот подход применим для таких процессов, в которых промежуточный продукт обратимо связан с исходными реагентами и катализатором и кинетически стабилен по отношению к необратимому превращению в продукты реакции. Поэтому некоторая часть катализатора находится в виде интермедиата (комплекса катализатора с исходным субстратом), который превращается в продукты реакции.

С учетом вышесказанного одномаршрутный процесс превращения реагента (А) в продукт (В) с участием катализатора (М) можно представить следующей схемой:



При квазистационарном режиме по интермедиату [AM], т. е. при  $d[AM]/d\tau = 0$ ,

$$\frac{d[AM]}{d\tau} = k_1 [A][M] - k_{-1} [AM] - k_2 [AM] = 0$$

Аналитическая концентрация катализатора равна:

$$C_M = [M] + [AM]$$

Допуская, что  $C_A \approx [A]$  ( $[A] \gg [AM]$ ), получим

$$[AM] = \frac{k_1 C_A C_M}{k_{-1} + k_2 + k_1 C_A}$$

Тогда скорость реакции равна:

$$r = k_2 [AM] = \frac{k_1 k_2 C_A C_M}{k_{-1} + k_2 + k_1 C_A} = \frac{k_2 C_A C_M}{(k_{-1} + k_2)/k_1 + C_A} = \frac{r_{max} C_A}{K_M + C_A}$$

где  $K_M = (k_{-1} + k_2)/k_1$  - константа Михаэлиса;  $r_{max} = k_2 C_M$  - максимальное значение скорости реакции.

Константа  $K_M$  численно равна концентрации реагента А, при которой скорость реакции равна  $0,5 r_{max}$ .

Величина  $k_2$  связана с числом каталитических циклов в единицу времени и отражает активность катализатора.  $K_M$  и  $r_{max}$  можно найти аналитически (рис.1) или графически (рис. 2).

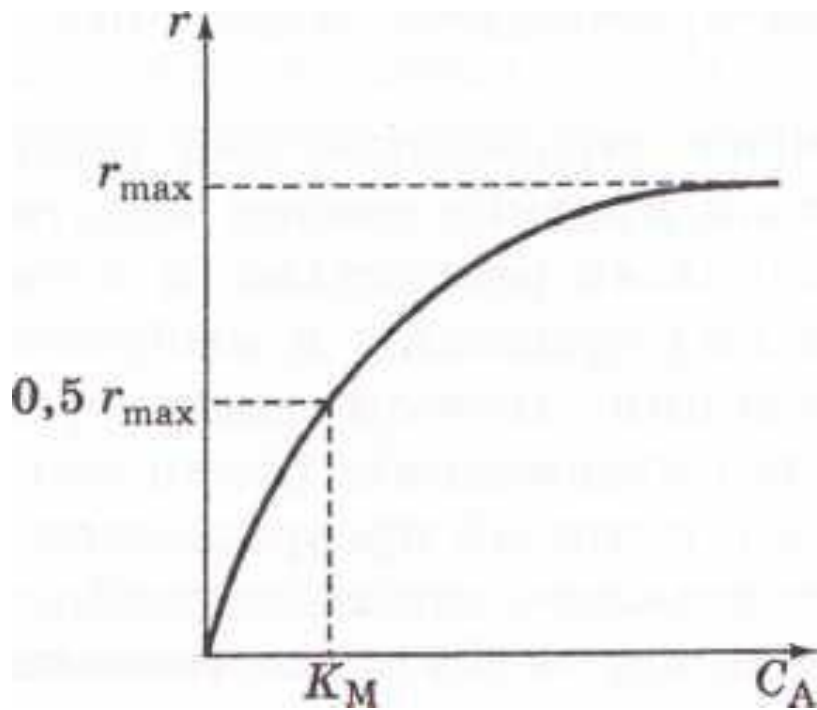


Рис. 1. Зависимость скорости реакции от концентрации реагента  $C_A$

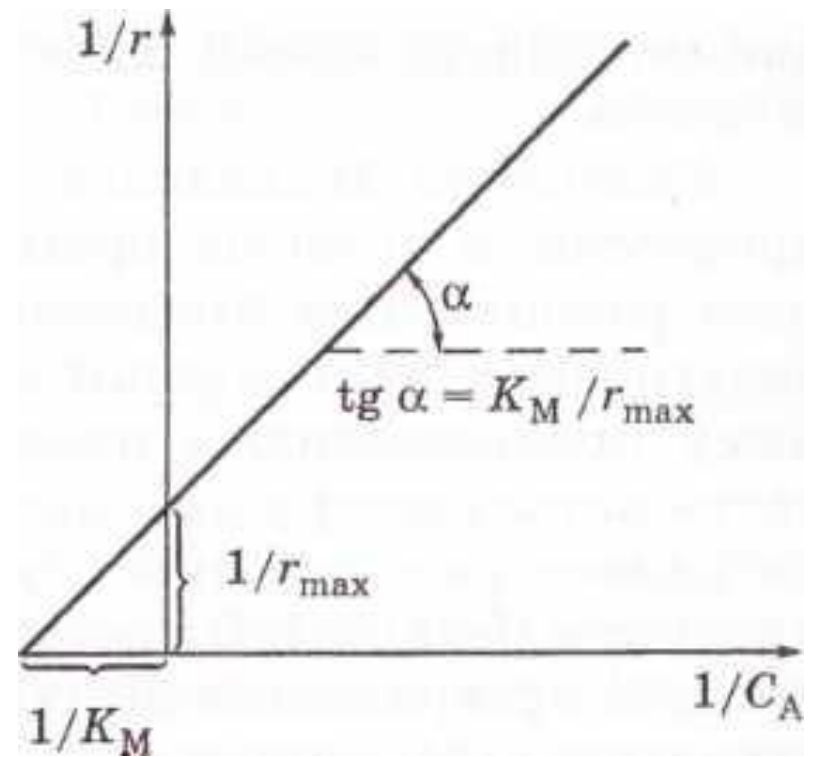


Рис. 2. Графическая зависимость обратной скорости реакции от обратной концентрации реагента  $C_A$

Из графика (рис. 2) зависимости обратных значений скорости реакции и концентрации реагента определяют кинетические параметры каталитической реакции.

При условии квазиравновесной концентрации интермедиатов (промежуточных форм катализатора), т. е.  $K_1 = [AM]/([A][M])$ , где  $[AM]$ ,  $[M]$ ,  $[A]$  - равновесные концентрации катализатора в комплексе с реагентом, свободной формы катализатора  $M$  и реагента  $A$  соответственно, уравнение материального баланса примет вид

$$C_M = [M] + K_1[M][A]$$

Тогда

$$[M] = \frac{C_M}{1 + K_1[A]} = \frac{C_M}{1 + K_1C_A}$$

$$r = k_2[AM] = k_2K_1[M][A] = \frac{k_2K_1C_A C_M}{1 + K_1C_A}$$



Скорость реакции при условии квазиравновесной концентрации промежуточных форм катализатора можно записать через **функцию закомплексованности катализатора** ( $\Phi_M$ ) - отношение общей концентрации Кат к концентрации свободной формы Кат:

$$\Phi_M = \frac{C_M}{[M]} = \frac{[M] + \sum [M_i]}{[M]}$$

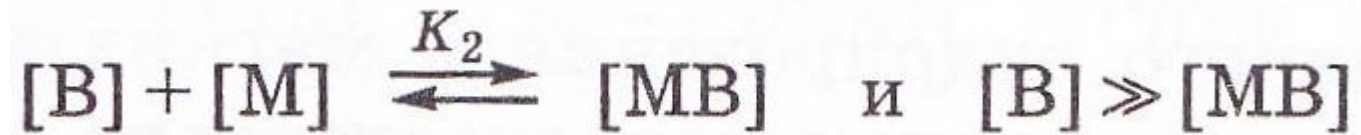
где  $[M]$  - концентрация  $i$ -формы металлокомплекса, отличной от свободной.

$$\Phi_M = \frac{C_M}{[M]} = \frac{[M] + [MA]}{[M]} = 1 + K_1 C_A$$

Скорость реакции

$$r = k_2 K_1 [M] C_A = \frac{k_2 K_1 C_M C_A}{\Phi_M} = \frac{k_2 K_1 C_M C_A}{1 + K_1 C_A}$$

если продукт реакции (B) образует со свободной формой Кат комплекс



выражение функции закомплексованности примет вид

$$\Phi_M = 1 + K_1 C_A + K_2 C_B$$

а уравнение скорости реакции

$$r = \frac{k_2 K_1 C_M C_A}{1 + K_1 C_A + K_2 C_B}$$

Таким образом, если продукт реакции образует с Кат неактивный комплекс, то скорость реакции уменьшается с ростом концентрации продукта реакции. В этом случае происходит «отравление» катализатора или ингибирование продукта реакции

Наличие различных форм комплексов металла в растворе приводит к сложным кинетическим уравнениям, отражающим влияние концентрации лигандов, исходных реагентов, промежуточных и конечных продуктов реакции.

При составлении кинетических уравнений многомаршрутных каталитических процессов используют методы маршрутов и графов.

# Теория кристаллического поля

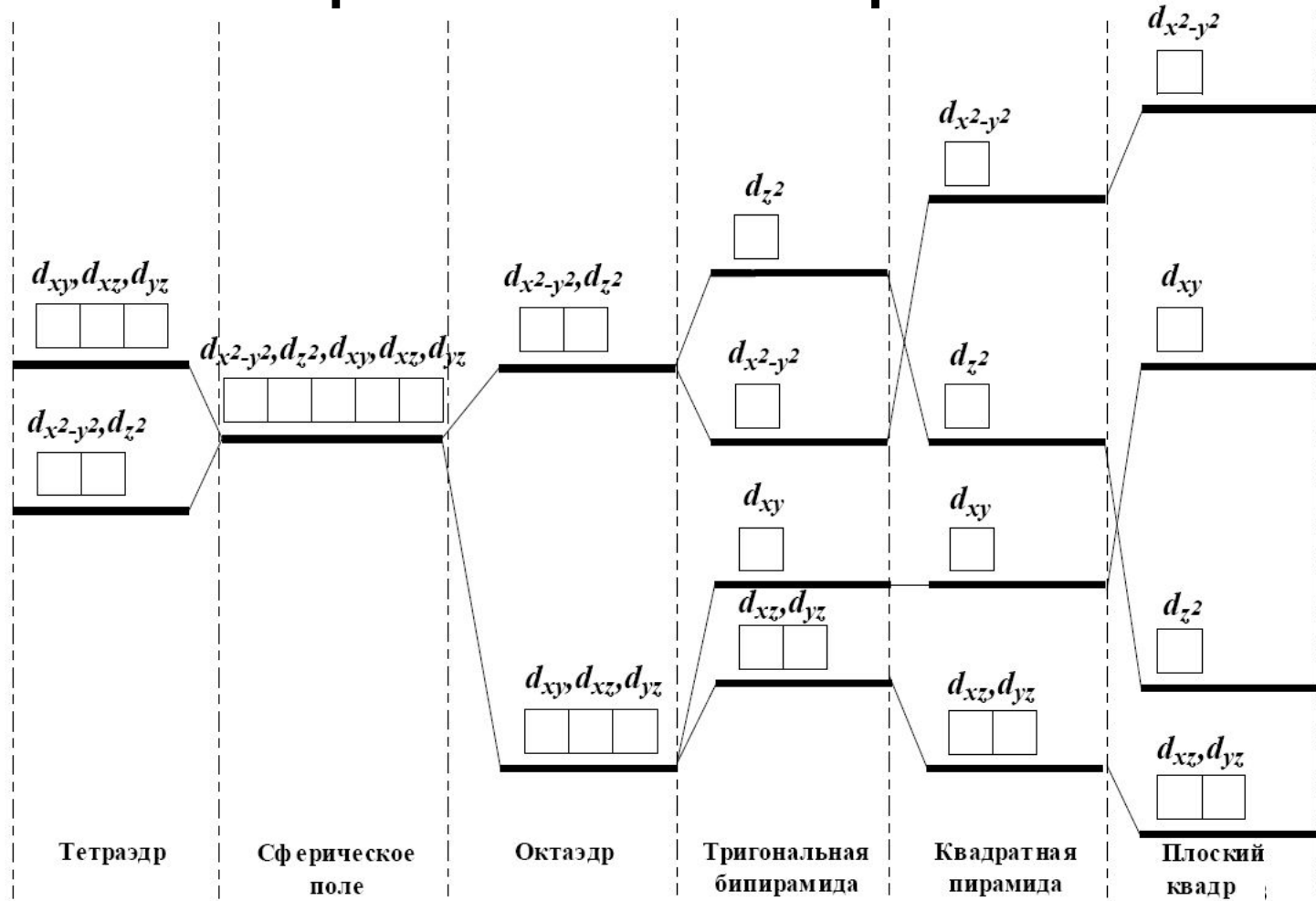
С.521-540. Потехин В.М., Потехин (ТКП) Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки. – СПб.: Химиздат, 2007. – 944 с.

## Основные положения

- ТКП:
- 1) между центральным атомом и лигандами действуют силы электростатического притяжения двух типов: ион-ионное (например, в  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ ) и ион-дипольное (например, в  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ). Равновесная конфигурация комплекса определяется результирующим действием сил притяжения и отталкивания ионов (или иона и диполей);
  - 2) окружающие центральный атом лиганды рассматриваются как бесструктурные частицы определенного заряда и радиуса ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) или как частицы с определенными дипольными моментами ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ), создающими вокруг центрального иона электростатическое поле;
  - 3) центральный атом рассматривается детально с учетом его электронной структуры и применением квантово-химического подхода для описания поведения электронов, находящихся на *d*- и *f*-оболочках.



# Расщепление $d$ -уровня центрального атома металла в электростатическом поле лигандов различной симметрии



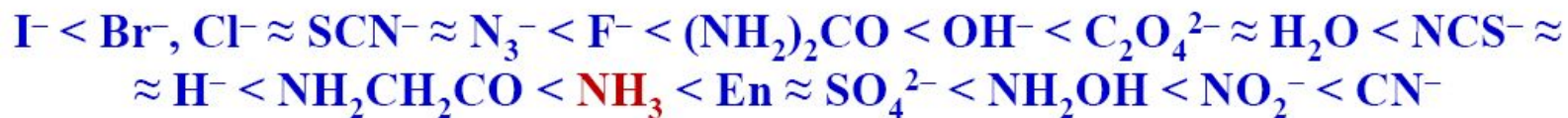
# КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТКП

- энергия (параметр) расщепления  $\Delta$
- энергия стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП)

Энергия расщепления:

- зависит от размеров центрального иона, его заряда, электронной конфигурации и от природы лиганда;
- экспериментально определяется по спектрам поглощения координационных соединений в видимой и УФ-областях. Перенос электрона с нижнего уровня на верхний сопровождается поглощением энергии и появлением в спектре полосы, максимум которой соответствует энергии расщепления  $\Delta$ ;
- значение  $\Delta$  обычно выражают в волновых числах  $\nu = 1/\lambda \text{ см}^{-1}$ ;
- большинство значений  $\Delta$  лежит в пределах от 10.000 до 30.000  $\text{см}^{-1}$  ;
- параметр расщепления в октаэдрическом поле больше, чем в тетраэдрическом, содержащем те же лиганды, и равен  $\Delta_{\text{окт}} = 9/4\Delta_{\text{тетр}}$ ;
- в ряду 3d-, 4d-, 5d-элементов при прочих равных условиях  $\Delta$  увеличивается от периода к периоду на 30–35%. Например, для комплекса  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$   $\Delta$  составляет величину 23.000, для  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  – 34.000 и для  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  – 41.000  $\text{см}^{-1}$ ;
- величина  $\Delta$  возрастает при переходе от комплексов двухзарядных ионов 3d-элементов к трехзарядным. Так, для  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  и  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  значения  $\Delta$  равны 10.400  $\text{см}^{-1}$  и 13.700  $\text{см}^{-1}$ , соответственно.

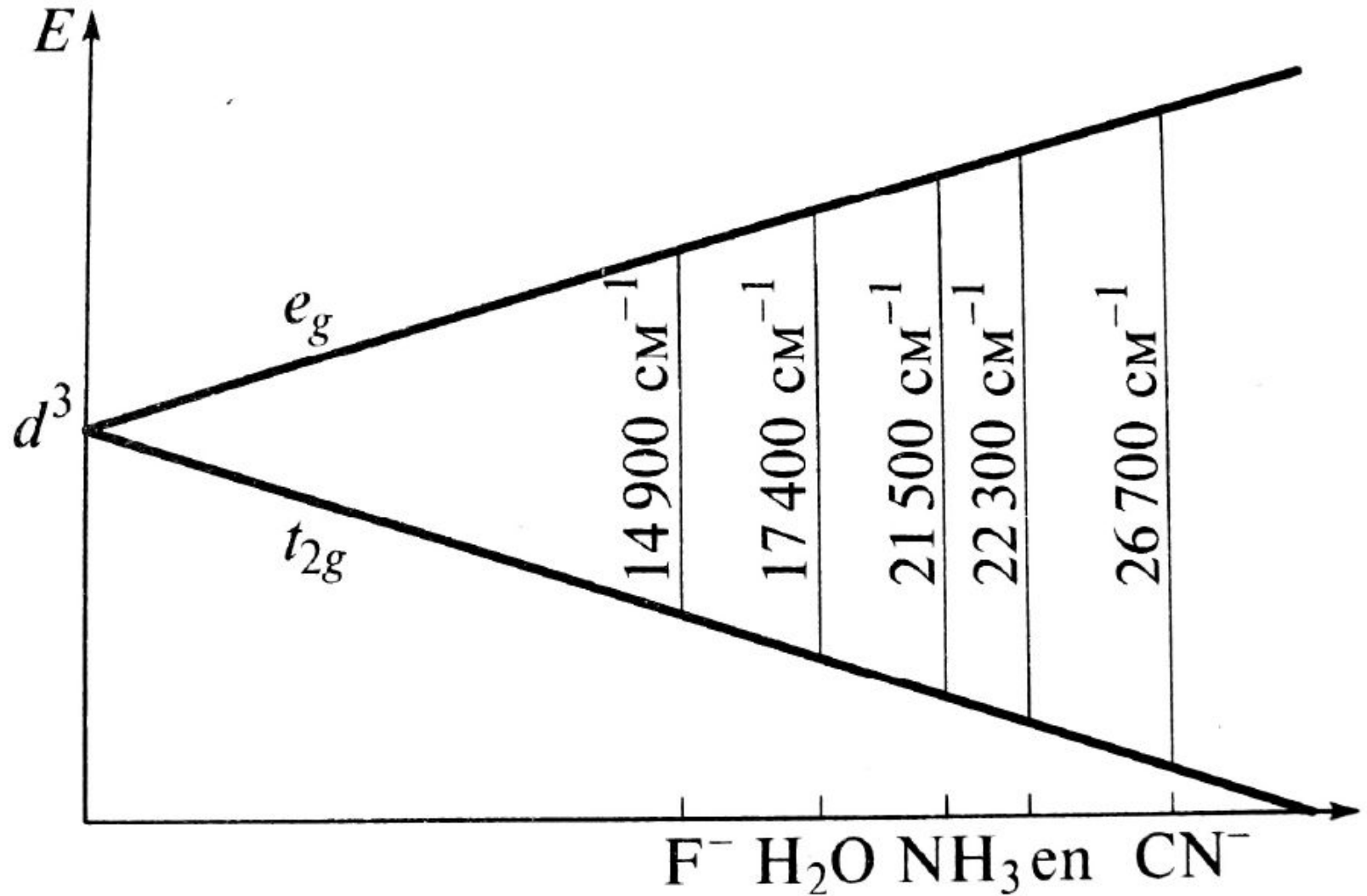
# Спектрохимический ряд



Конфигурация	Примеры	Распределение <i>d</i> -электронов по $t_{2g}$ и $e_g$ -орбиталям			
		Слабое поле		Сильное поле	
		$t_{2g}$	$e_g$	$t_{2g}$	$e_g$
$d^0$	Sc <sup>3+</sup> , Ca <sup>2+</sup>				
$d^1$	Ti <sup>3+</sup> , V <sup>4+</sup>	↓		↓	
$d^2$	Ti <sup>2+</sup> , V <sup>3+</sup>	↓ ↓		↓ ↓	
$d^3$	V <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup>	↓ ↓ ↓		↓ ↓ ↓	
$d^4$	Cr <sup>2+</sup> , Mn <sup>3+</sup>	↓ ↓ ↓	↓	↓↑ ↓ ↓	
$d^5$	Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Os <sup>3+</sup>	↓ ↓ ↓	↓ ↓	↓↑ ↓↑ ↓	
$d^6$	Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>3+</sup> , Ir <sup>3+</sup>	↓↑ ↓ ↓	↓ ↓	↓↑ ↓↑ ↓↑	
$d^7$	Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>3+</sup> , Rh <sup>2+</sup>	↓↑ ↓↑ ↓	↓ ↓	↓↑ ↓↑ ↓↑	↓
$d^8$	Ni <sup>2+</sup> , Pd <sup>2+</sup> , Pt <sup>2+</sup> , Au <sup>3+</sup>	↓↑ ↓↑ ↓↑	↓ ↓	↓↑ ↓↑ ↓↑	↓ ↓
$d^9$	Cu <sup>2+</sup> , Ag <sup>2+</sup>	↓↑ ↓↑ ↓↑	↓↑ ↓	↓↑ ↓↑ ↓↑	↓↑ ↓
$d^{10}$	Cu <sup>+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Ga <sup>3+</sup>	↓↑ ↓↑ ↓↑	↓↑ ↓↑	↓↑ ↓↑ ↓↑	↓↑ ↓↑



# Влияние силы лиганда на параметр расщепления

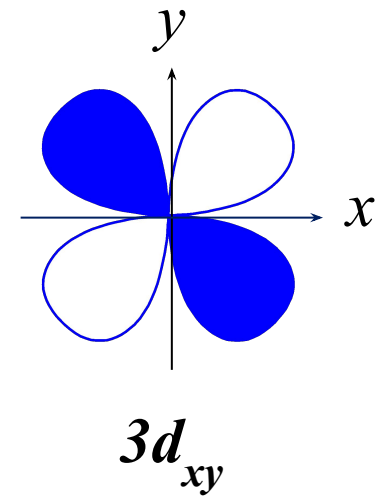
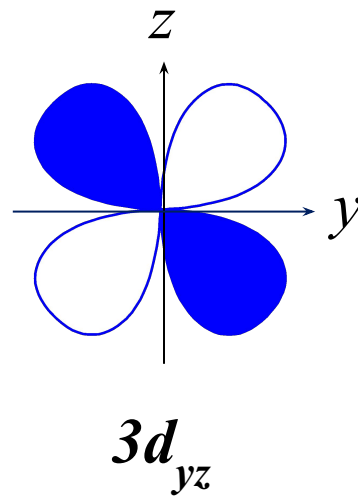
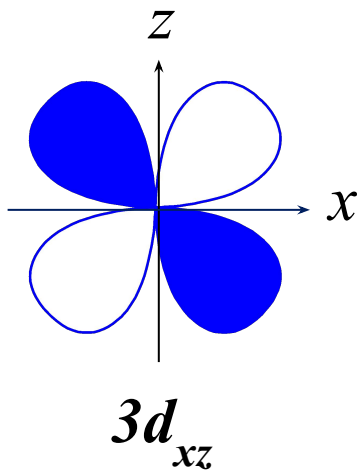
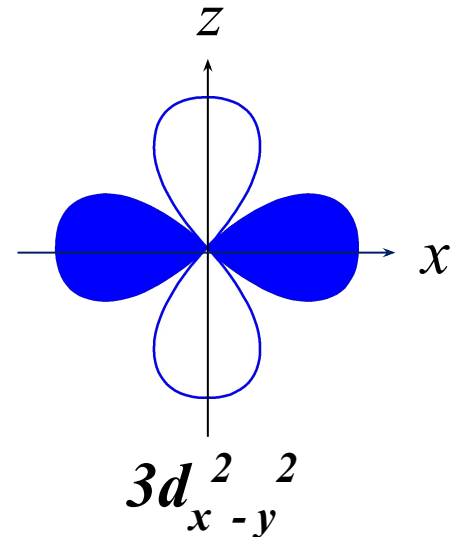
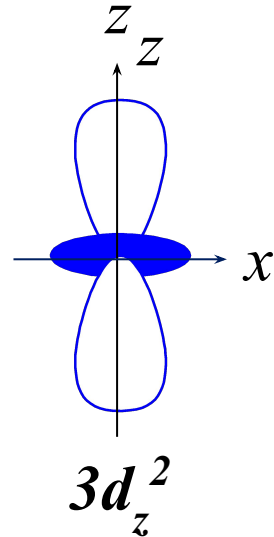


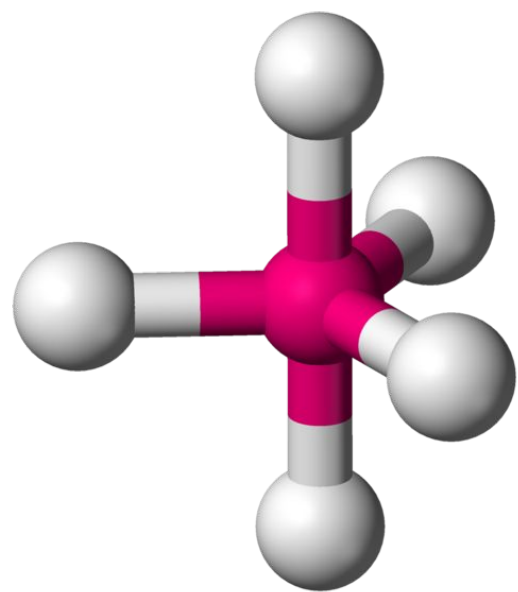
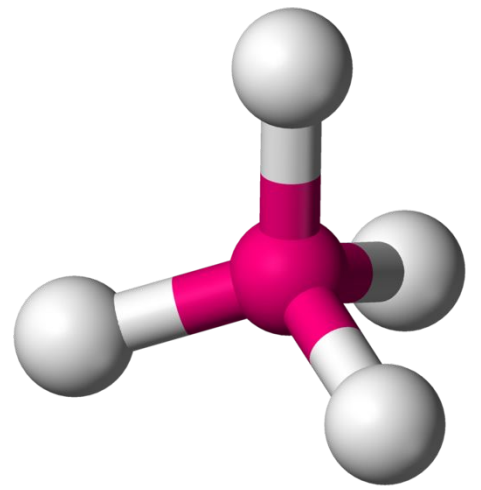
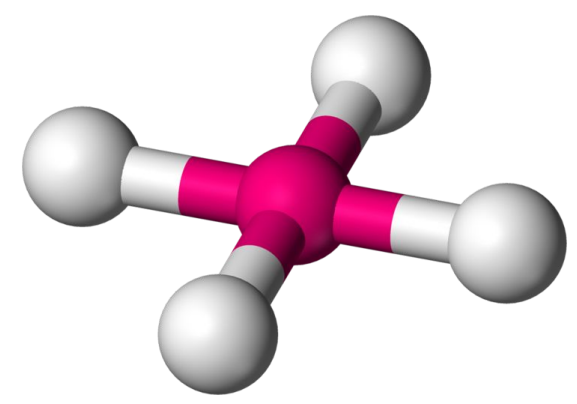
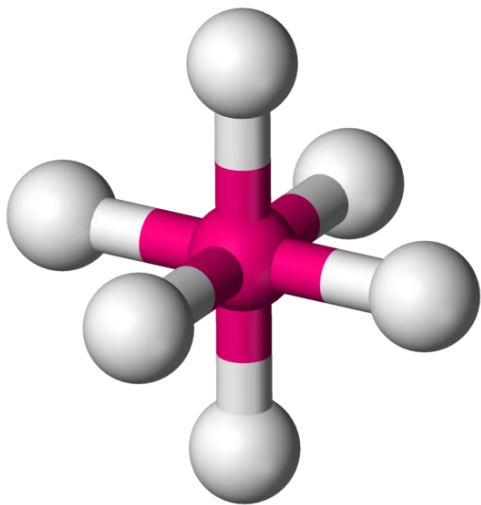
Сила лиганда





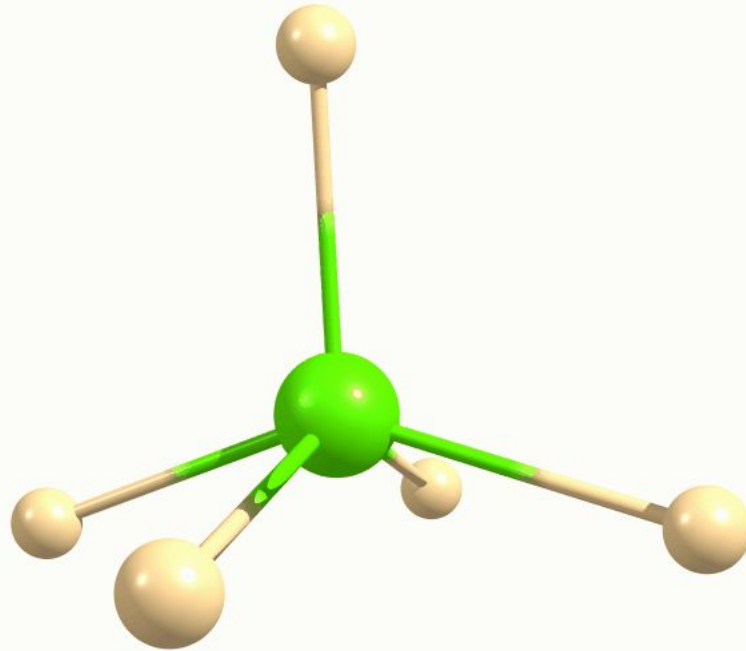
# Графическое представление d-АО

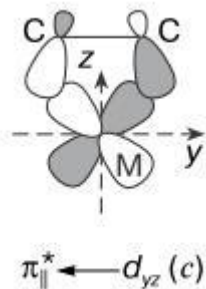




**тригонально-  
бипирамидальная**

**пентагональная пирамида,  
КЧ=5**





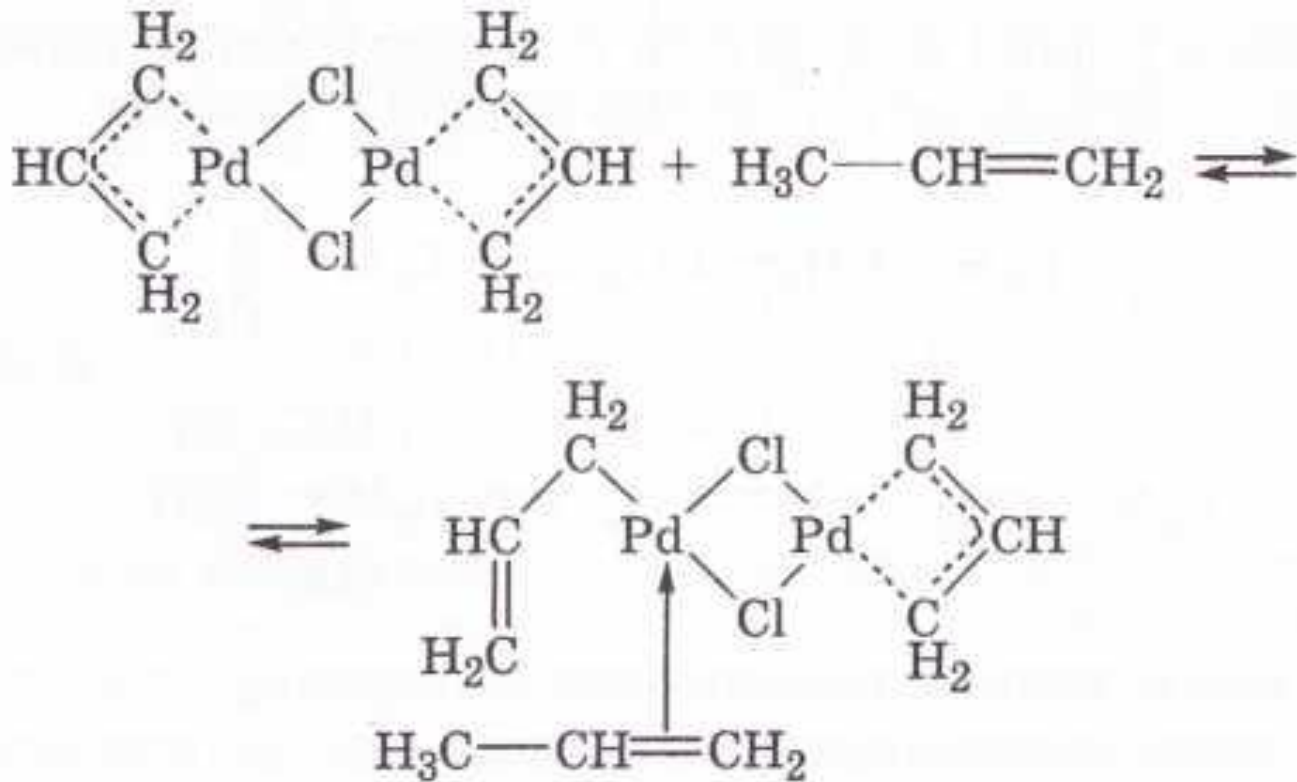
*транс*-[CoCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]  
+



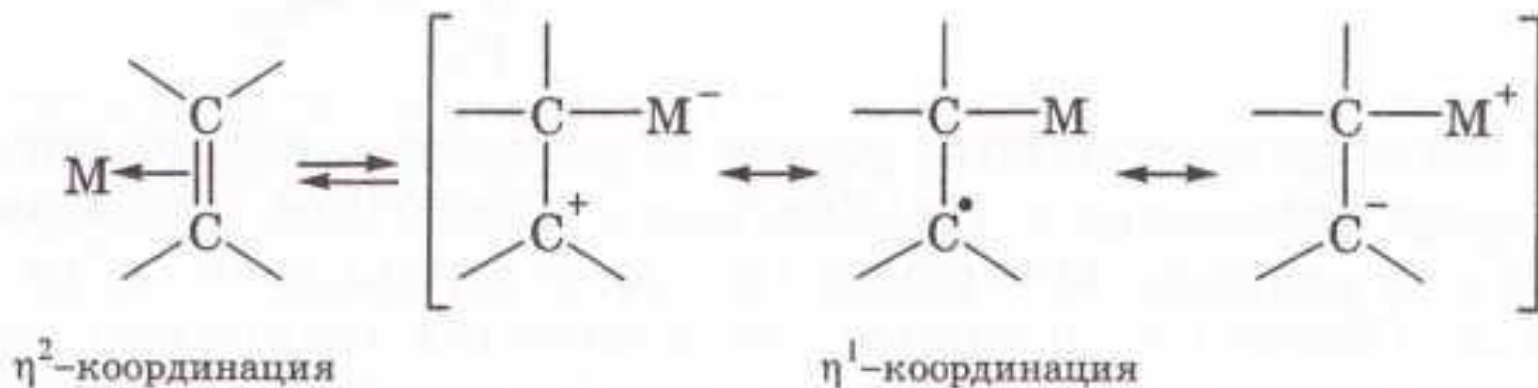
*цис*-[CoCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]  
+

**Переходные металлы** (*переходные элементы*) — элементы побочных подгрупп Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева, в атомах которых появляются электроны на d- и f-орбиталях. В общем виде электронное строение переходных элементов можно представить следующим образом: . На ns-орбитали содержится один или два электрона, остальные валентные электроны находятся на d-орбиталях.

С высокой скоростью протекает  $\sigma$ - $\pi$ -аллильная перегруппировка при присоединении пропилена к  $\pi$ -аллильному комплексу палладия:



При термическом или другом виде возбуждения  $\pi$ -лиганды ( $\eta^2$ -координированные углеродные молекулы) переходят в  $\sigma$ -лиганды ( $\eta^1$ -молекулы). При этом  $\eta^1$ -координированные молекулы находятся в возбужденном состоянии и имеют частично ионный или радикальный характер:



Так, при изомеризации  $\pi$ -аллильного комплекса родия  $\sigma$ - $\pi$ -аллильная перегруппировка протекает очень быстро с энергией активации не выше 40 кДж/моль:

