

Изомерия комплексных соединений

Изомерия комплексных соединений

- **Изомерия** – явление существования соединений (**изомеров**), одинаковых по составу и мол. массе, но различающихся по строению и свойствам.

В случае комплексных соединений изомерия обусловлена:

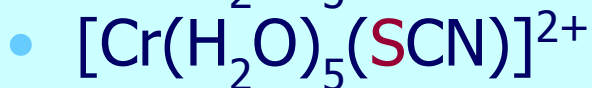
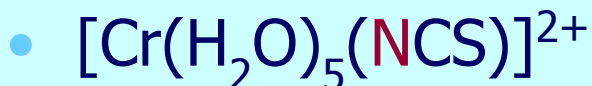
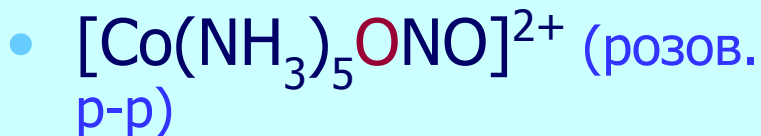
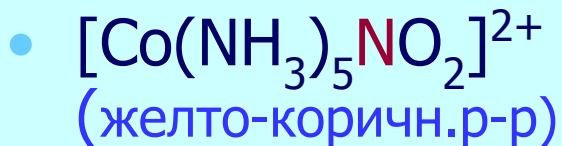
- различием в строении и координации лигандов
- различием в строении внутренней координационной сферы
- различным распределением частиц между внутренней и внешней сферой.

Изомерия К.С.



Изомерия лигандов

- **Связевая**

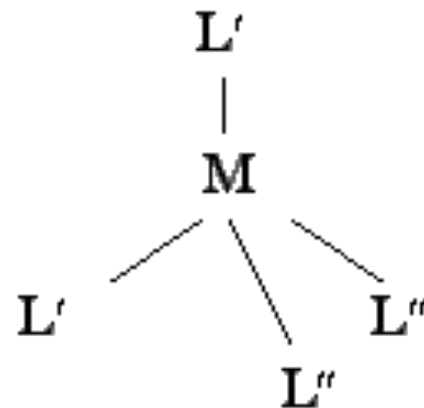
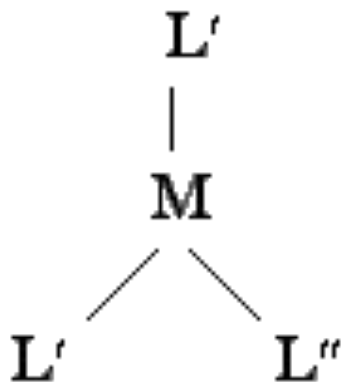


- **Изомерия лигандов**

Лиганды сложного строения (напр., аминокислоты) образуют **изомеры**, координация которых ведет к получению комплексов с разными свойствами.

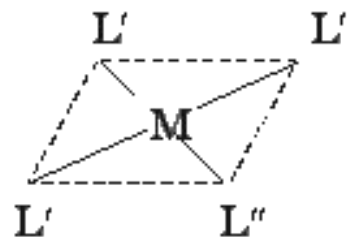
Изомерия внутренней сферы: геометрическая

- **Геометрическая изомерия** вызвана неодинаковым размещением лигандов во внутренней сфере.
- **Необх. усл. геометр. изомерии** – наличие во внутр. сфере не менее двух различных лигандов.
- **Компл. соед. с тетраэдрическим, треугольным и линейным строением геометр. изомеров не имеют.**

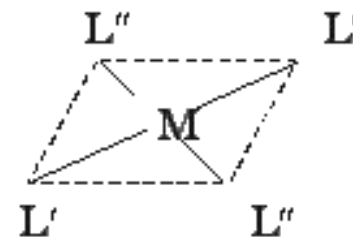


Геометрическая изомерия

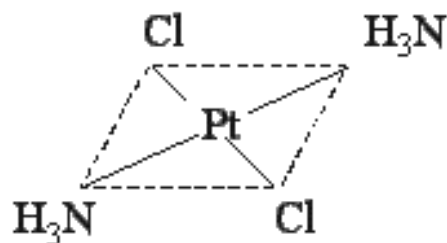
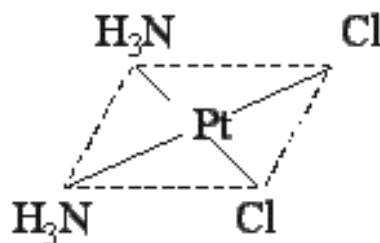
- Плоскоквадратные комплексы при наличии двух разных лигандов L' и L'' дают 2 изомера (*цис-* и *транс-*).



цис-изомер

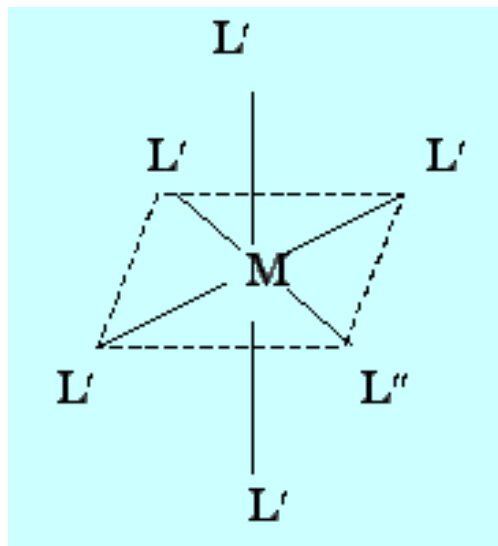


транс-изомер

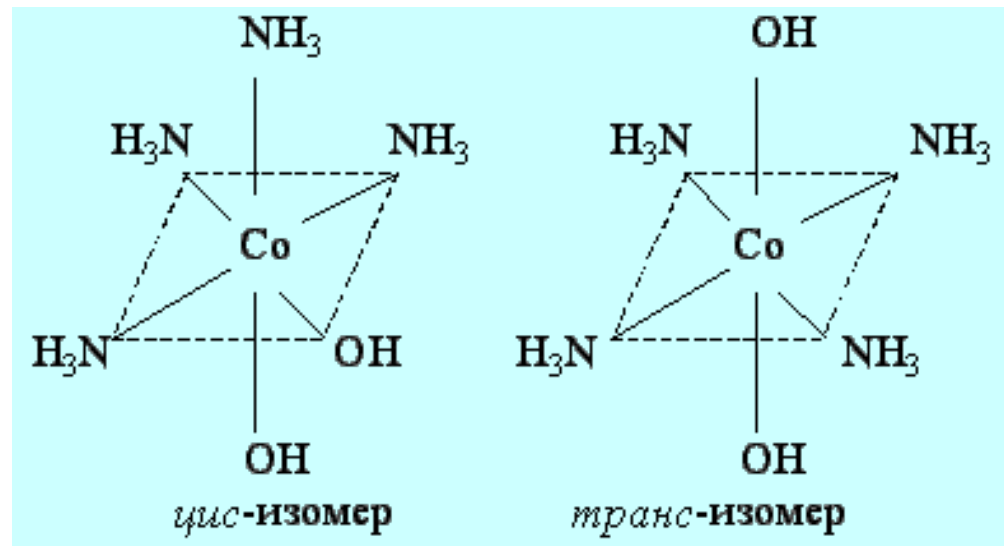


цис- и *транс-*изомеры
дихлородиаминоплатины(II)

Геометрическая изомерия



$[ML'_5L'']$:
изомеров нет

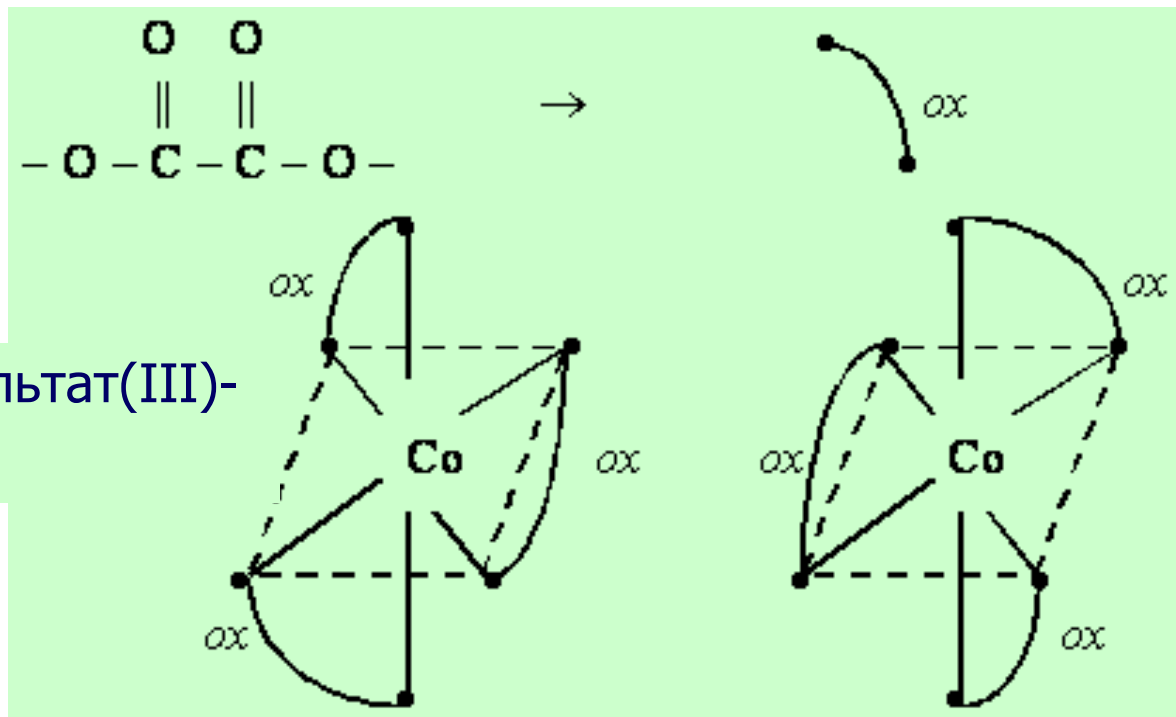


цис- и *транс-*изомеры
дигидроксотетраамминкобальта(II)

Изомерия внутр. сферы: оптическая

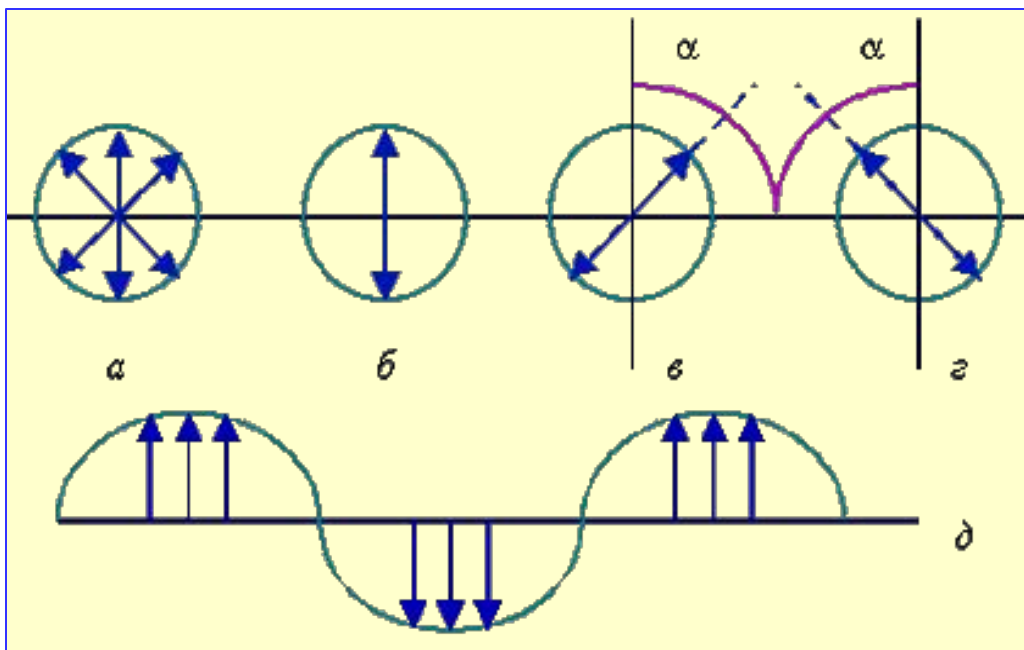
- **Оптическая** (зеркальная) **изомерия**: способность комплексов сущ. в виде двух форм, являющихся зеркальн. отображением друг друга.

Триоксалатокобальтат(III)-
-ион $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$



Оптическая изомерия

- Оптические изомеры способны **вращать плоскость поляризации** светового луча (**влево**, *L*-изомер, или **вправо**, *D*-изомер).



- Световой луч (*a*) пропускают через *поляризатор*, и он становится **плоско-поляризованным** (*б*).
- После пропускания через *p-ры* оптич. изомеров (*в*, *г*).
- Угол вращения плоскости поляризации α (определяется *анализатором*).

Ионизационная изомерия КС

Лиганды во внутренней и внешней сфере
меняются местами.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{CN}$ – *цианид*
хлоропентаамминкобальта (II)

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CN}]\text{Cl}$ – *хлорид*
цианопентаамминкобальта (II)

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}_2$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$

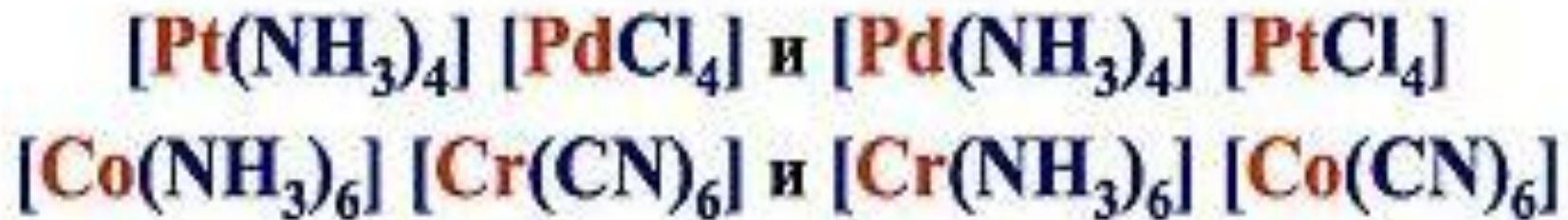
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4](\text{OH})_2$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]\text{SO}_4$
 $\text{pH} \gg 7$ $\text{pH} \approx 7$

**Частный случай ионизационной
изомерии – гидратная изомерия
 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – три изомера**

Соединение	Цвет
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	фиолетовый
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Светло-зеленый
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Темно-зеленый

Координационная изомерия

- обмен лигандами между комплексными анионами и катионом

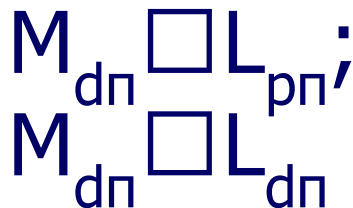
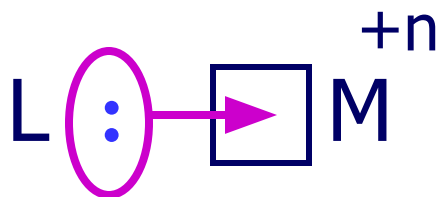
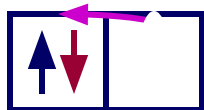
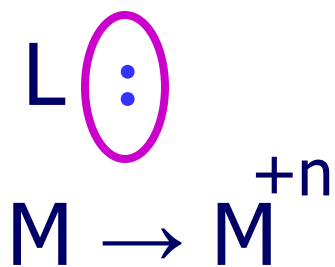


**Квантовомеханические
теории строения
комплексных соединений**

Квантовомеханические теории строения комплексных соединений

- Для объяснения строения комплексных соединений наиболее широко применяются **теория валентных связей** (метод валентных связей) и **теория кристаллического поля**.
- Так же – **ММО**.
- В рамках **метода валентных связей** считается, что между комплексообразователем и лигандами существует чисто ковалентная связь, которая реализуется по **донорно-акцепторному механизму**.

Метод валентных связей: связь – ковалентная,
лиганд – донор, комплексообразователь - акцептор



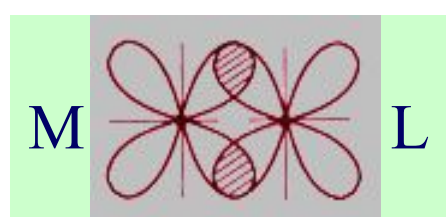
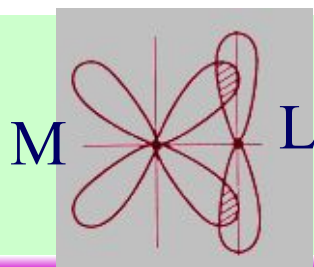
1) L предоставляет пару электронов

2) M - ион-комплексообразователь, происходит гибридизация АО

3) Объед. неспар. эл-нов комплексообр. (обр. вакантных АО)

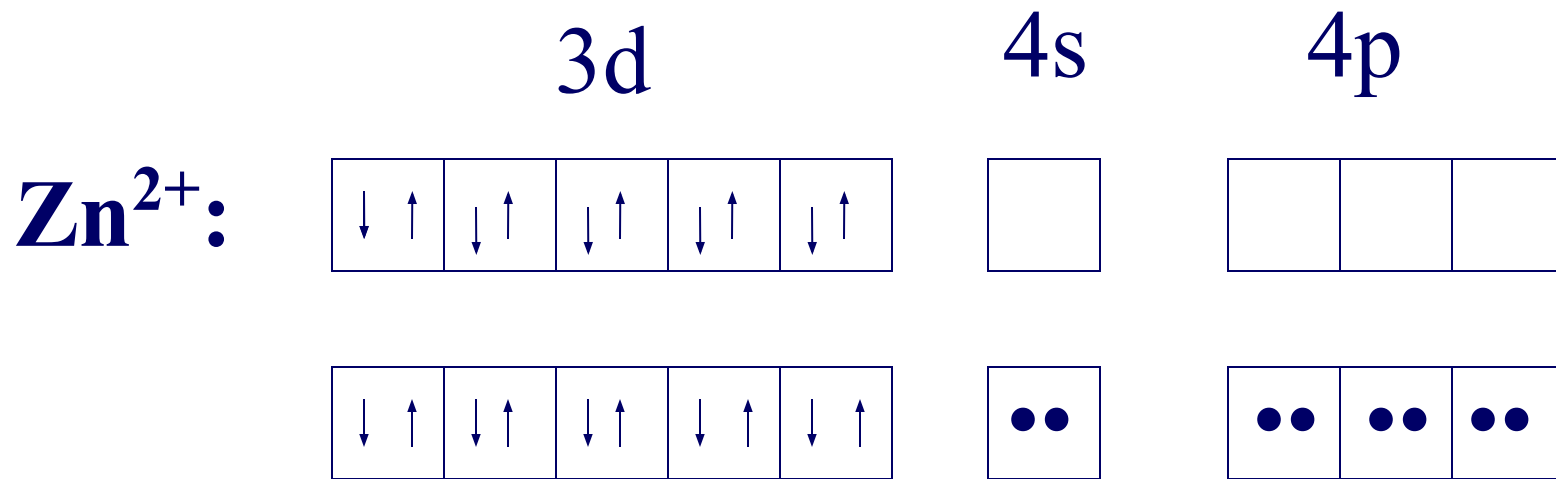
4) Перекрывание АО пары эл-нов L и вакантной АО M*

5) Доп. дативное π-связывание M и L



Геометрическая конфигурация комплексов

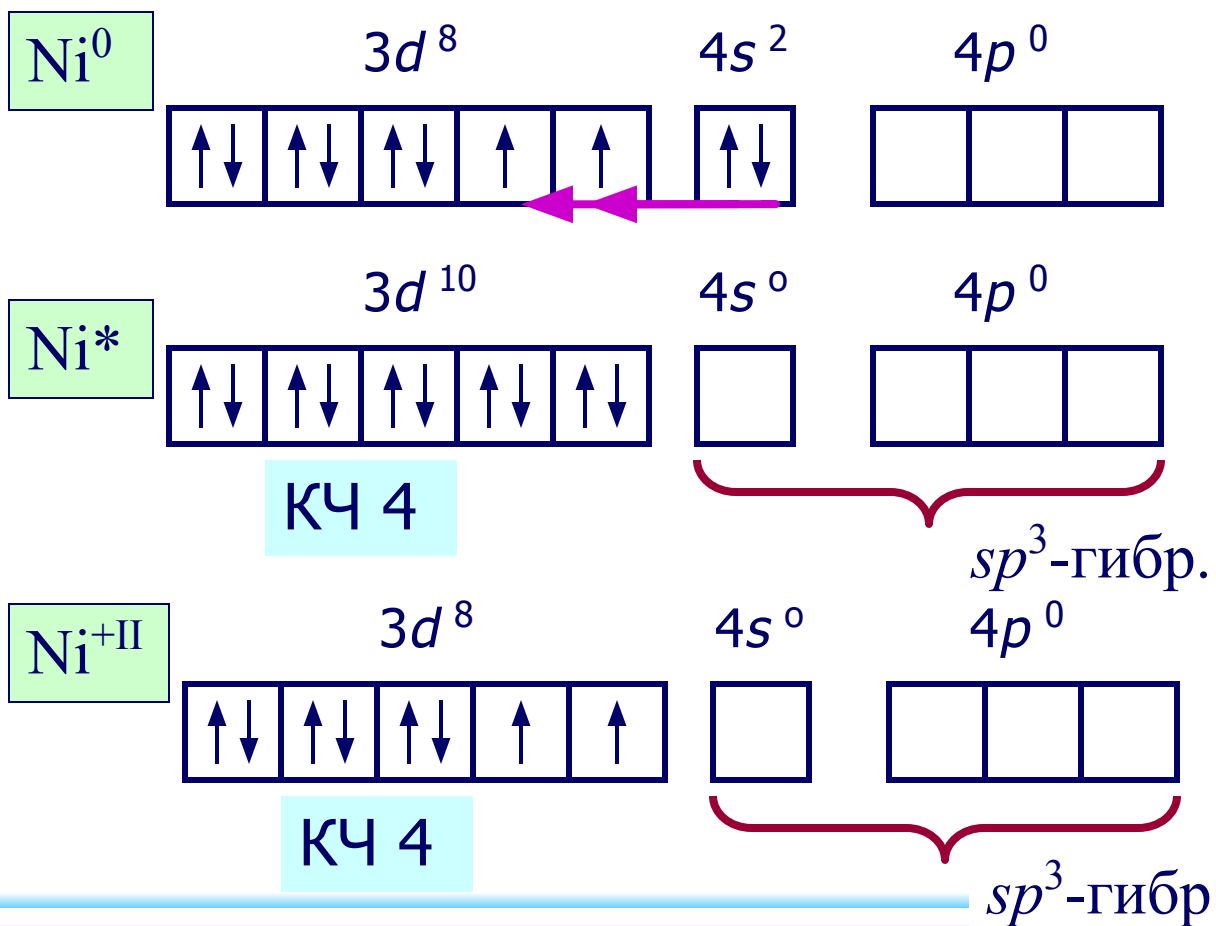
Тип гибр.	КЧ	Геом. форма	Примеры
sp	2	линейн.	$[Ag(CN)_2]^-$, $[Cu(NH_3)_2]^+$
sp^2	3	треуг.	$[HgI_3]^-$
sp^3, sd^3	4	тетраэдр	$[Be(OH)_4]^{2-}$, $[MnCl_4]^{2-}$
sp^2d	4	квадрат	$[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[PtCl_4]^{2-}$
$sp^3d(z^2), dsp^3$	5	триг.бипир.	$[Fe(CO)_5]$
$sp^3d(x^2-y^2), d(x^2-y^2)sp^3$	5	квадратная пирамида	$[MnCl_5]^{3-}$, $[Ni(CN)_5]^{3-}$
sp^3d^2, d^2sp^3	6	октаэдр	$[Al(H_2O)_6]^{3+}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$
sp^3d^3	7	пентагон. бипирамида	$[V(CN)_7]^{4-}$, $[ZrF_7]^{3-}$



Для атомов комплексообразователей:

$$E_{(n-1)d} \approx E_{ns} \approx E_{np} \approx E_{nd}$$

- Пример: комплексы никеля. $\text{Ni}^0 [\text{Ar}] 3d^8 4s^2 4p^0$

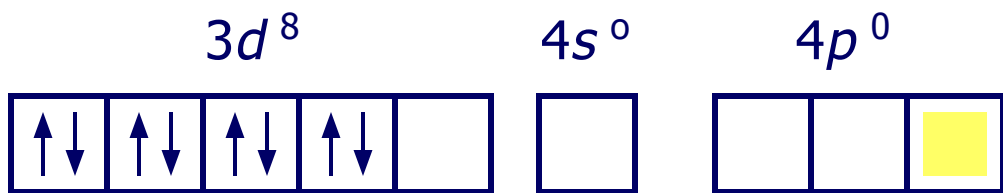


Атом Ni^0
парамагнитен

$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ уст.,
диамагнитный,
тетраэдрич.

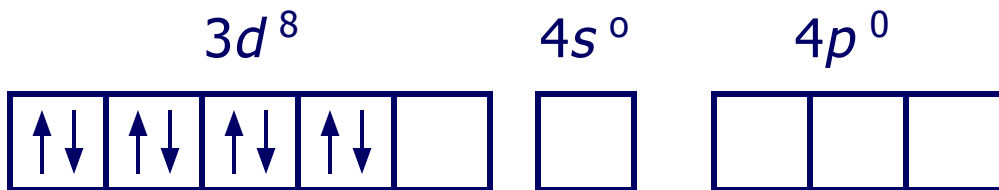
$[\text{NiBr}_4]^{2-}$ неуст.,
парамагн.,
тетраэдрич.

Ni^{+II}



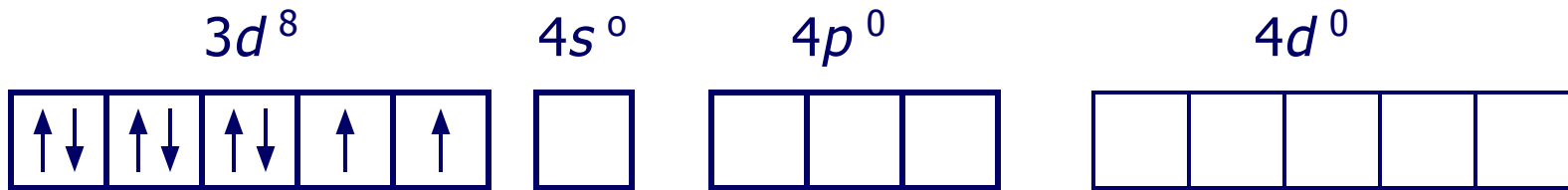
КЧ 4

dsp^2 -гибр.плоск.квадрат



КЧ 5

dsp^3 -гибр. квадратная пирамида



КЧ 6

sp^3d^2 -гибр. октаэдр

[Ni(CN)₄]²⁻ уст.
(низкоспин.),

диамагн.,

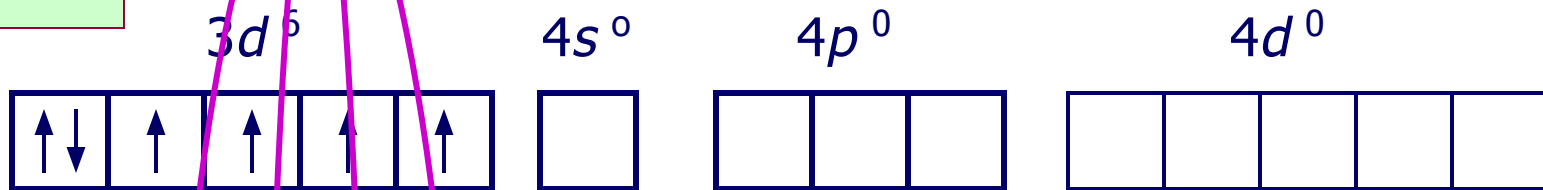
внутриорбиталь
ный

[Ni(CN)₅]³⁻ уст.
(низкоспин.), ,

диамагн.,

[Ni(H₂O)₆]²⁺, [Ni(NO₂)₆]⁴⁻ : уст., парамагн.,
внешнеорбитальный

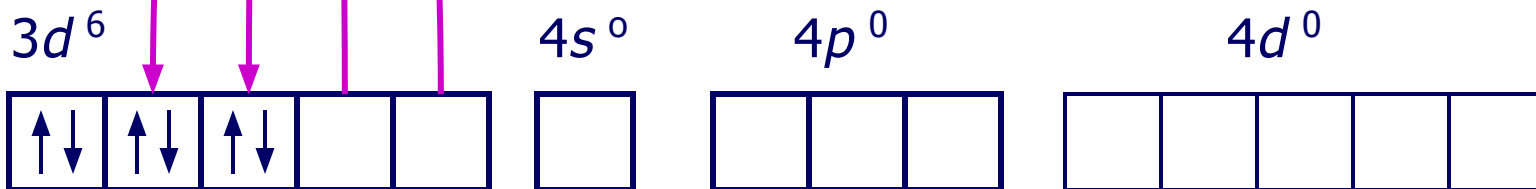
Fe^{+II}



КЧ 6

sp^3d^2 -гибр.- октаэдр

$[\text{FeF}_6]^{4-}$ парамагн., высокоспиновый
внешнеорбитальный,

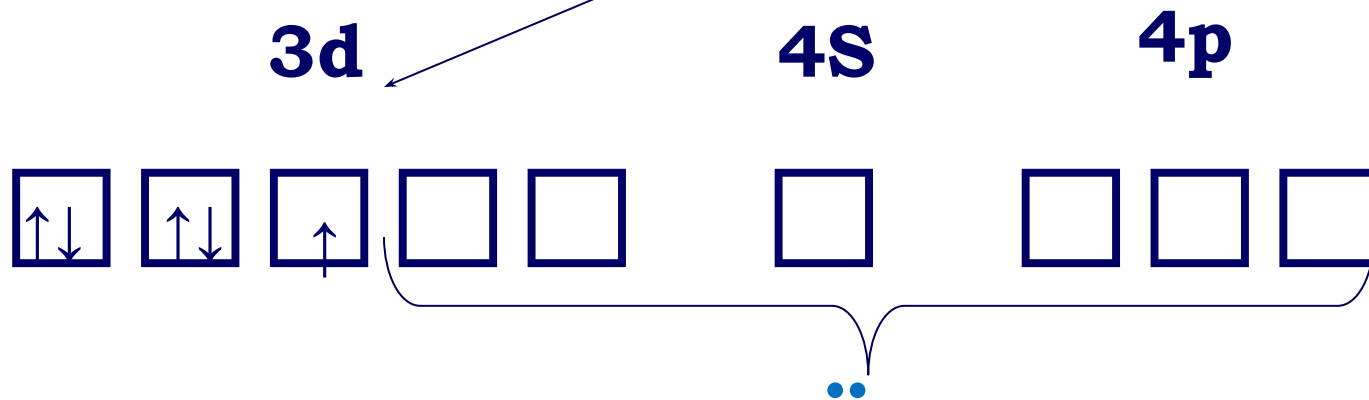
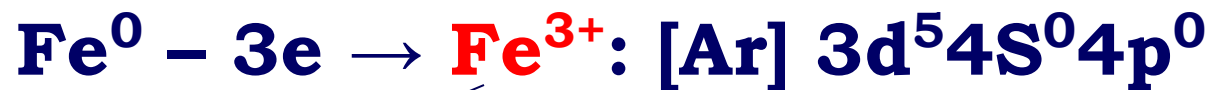
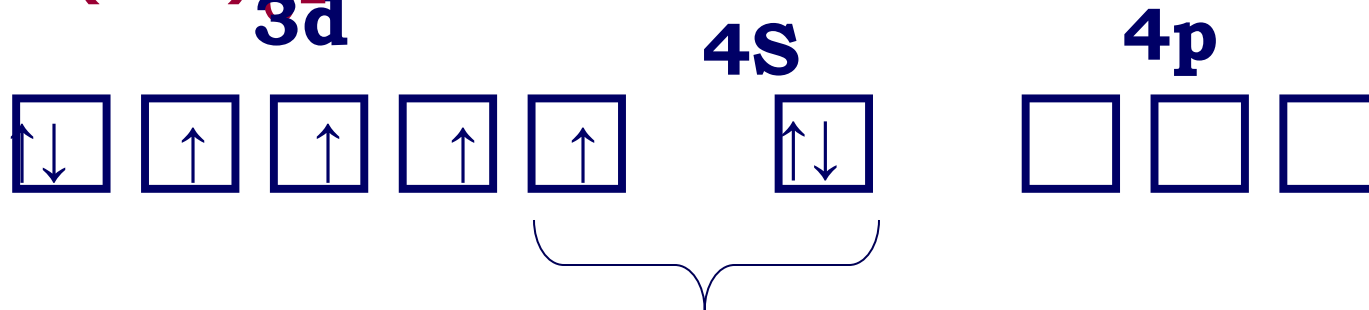


КЧ 6

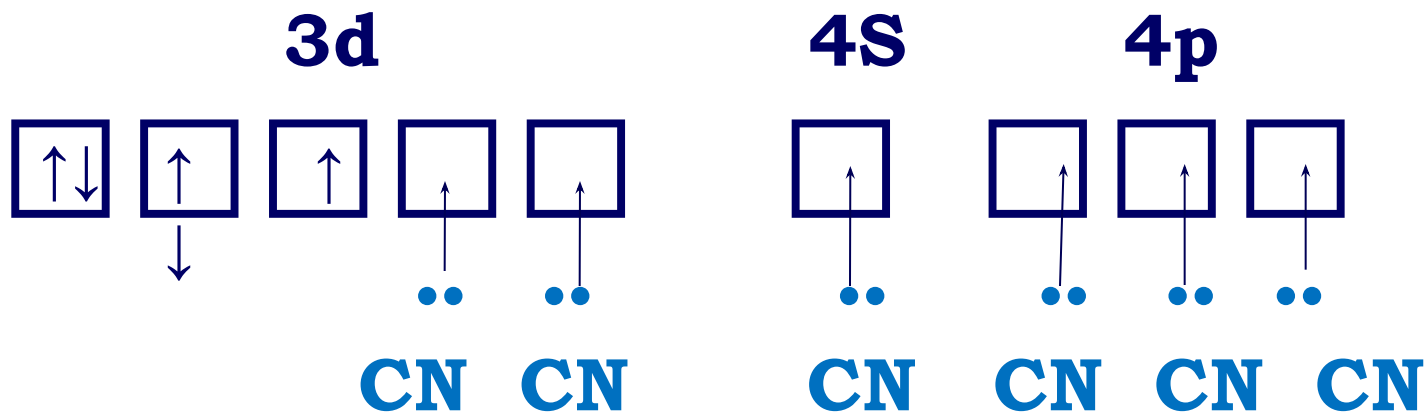
d^2sp^3 -гибр. - октаэдр

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ диамагн.,
низкоспиновый,
внутриорбитальный

ATOM Fe⁰:

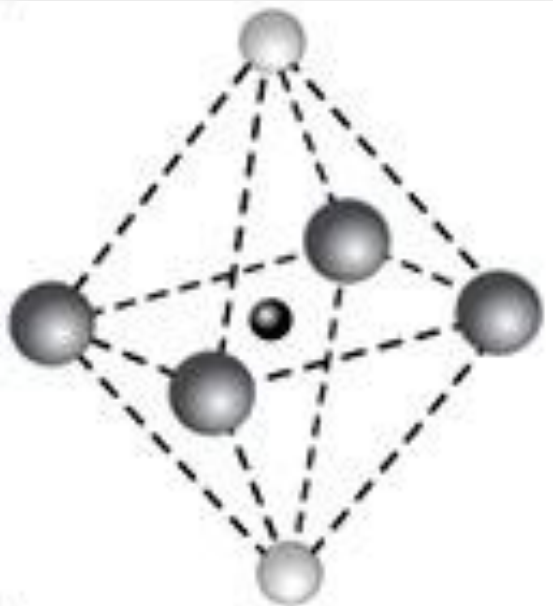


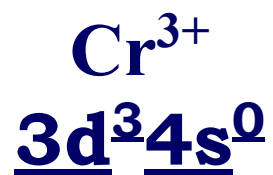
Пространственное строение $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$



sp^3d^2 - гибридизация

Октаэдр



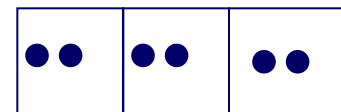
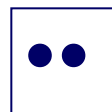
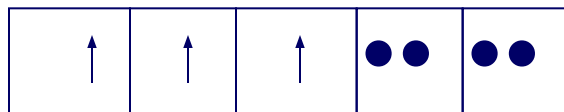
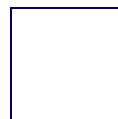
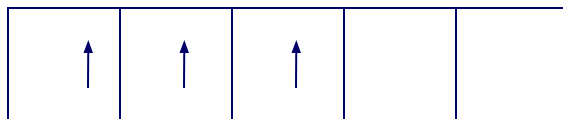


3d

4s

4p

Cr^{3+} :

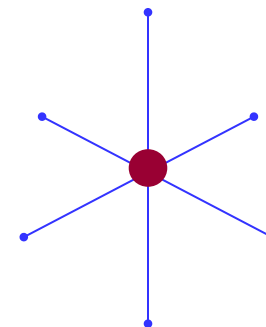


d^2sp^3

Основные положения теории кристаллического поля (поля лигандов)

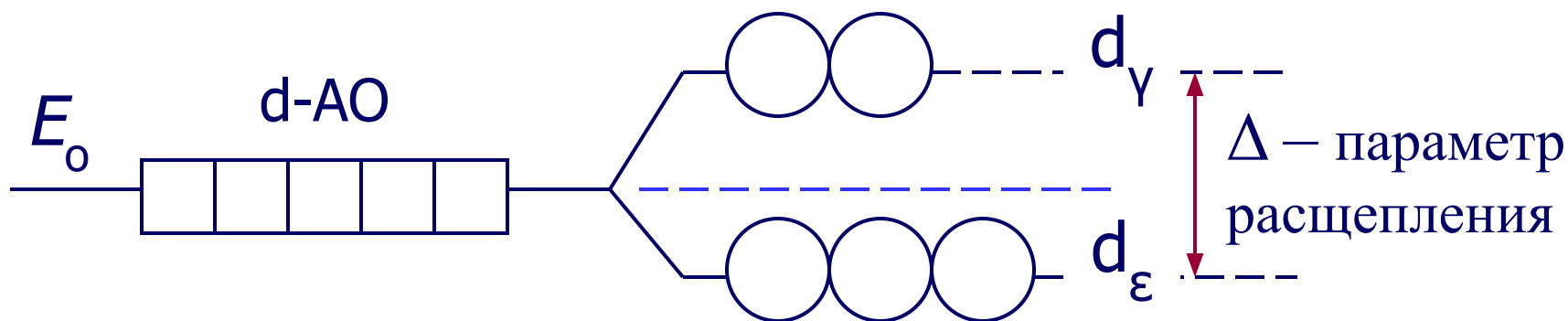
- **Связь** комплексообразователя (центр. атома) **M** с лигандами **L** **считается чисто ионной**.
- Лиганды **L** – точечные заряды в вершинах правильных полиэдров, т.е. на максимальном расстоянии друг от друга.
- Взаимодействие **L** между собой не рассматр.
- Детально рассматривается **влияние** электростатич. **поля лигандов** на **M**, а именно, **на энергетич. подуровни (ЭПУ)**.

В случае $[ML_6]^{n\pm,0}$: октаэдрическое поле лигандов



- Поле **слабо** влияет (энергия падает) в случае АО $d(xy)$, $d(xz)$ и $d(yz)$, располож. между осей координат (между лигандами)

- Поле **сильно** влияет (энергия растет) в случае АО $d(z^2)$ и $d(x^2-y^2)$, располож. вдоль осей координат (ближе всего к лигандам)



$$|E_y - E_0| = 3/5 \Delta ; |E_\epsilon - E_0| = 2/5 \Delta$$

- Сильное поле лигандов

Δ_{\max} : переход
 электронов $d_{\varepsilon} \square d_{\gamma}$
 НЕВОЗМОЖЕН

- Слабое поле лигандов

Δ_{\min} : переход
 электронов $d_{\varepsilon} \rightarrow d_{\gamma}$
 ВОЗМОЖЕН

Принципы заселения d_{ε} и d_{γ}

- Сильное поле:

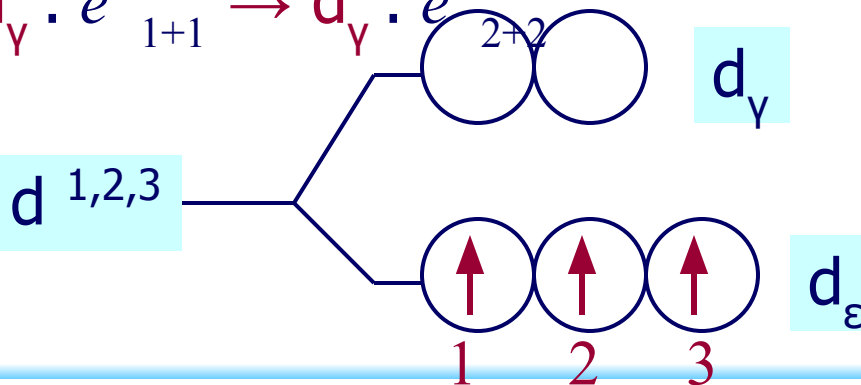
$d_{\varepsilon} : e^{-}_{1+1+1} \rightarrow d_{\varepsilon} : e^{-}_{2+2+2}$
 \rightarrow

$\rightarrow d_{\gamma} : e^{-}_{1+1} \rightarrow d_{\gamma} : e^{-}_{2+2}$

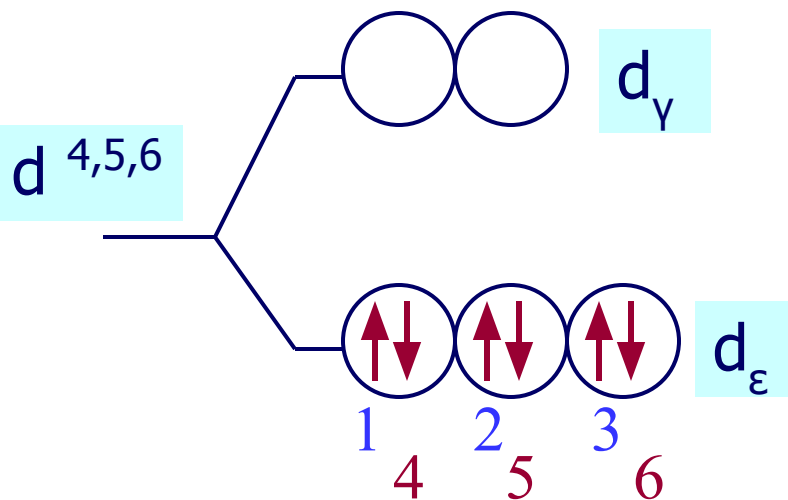
- Слабое поле:

$d_{\varepsilon} : e^{-}_{1+1+1} \rightarrow d_{\gamma} : e^{-}_{1+1} \rightarrow$

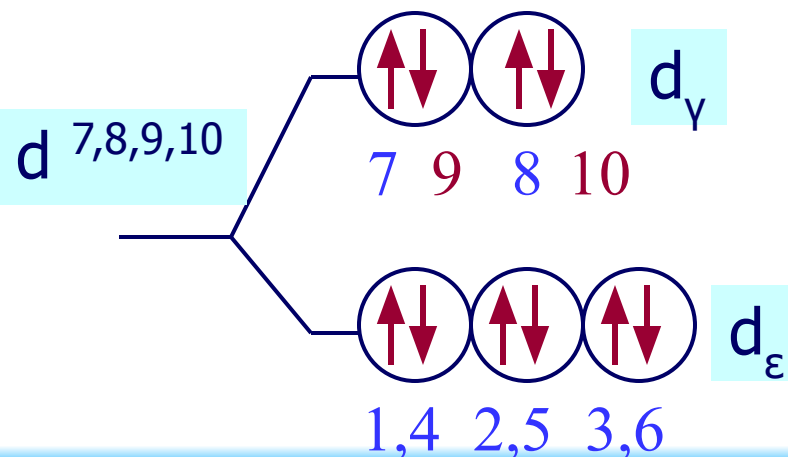
$\rightarrow d_{\varepsilon} : e^{-}_{2+2+2} \rightarrow d_{\gamma} : e^{-}_{2+2}$



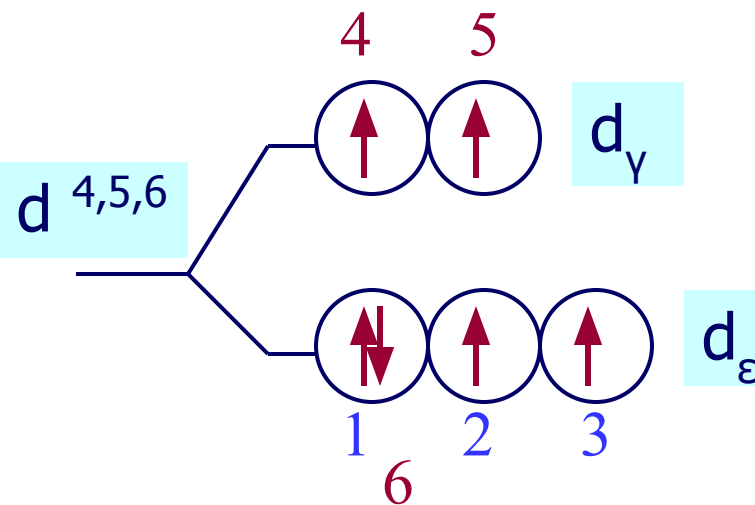
Сильное поле



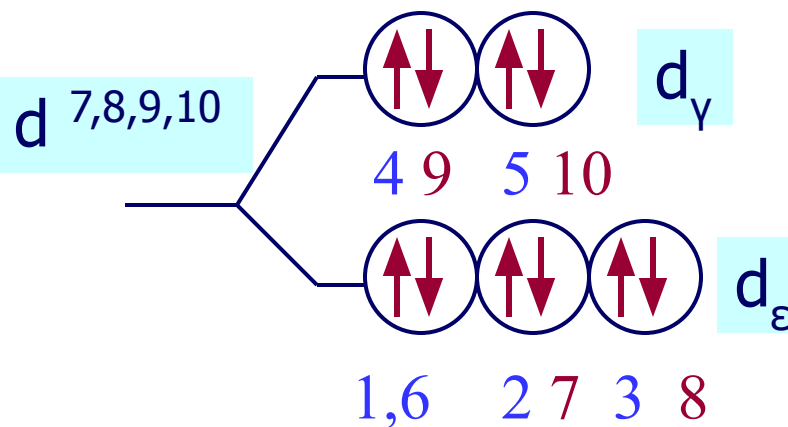
диамагнитный



Слабое поле



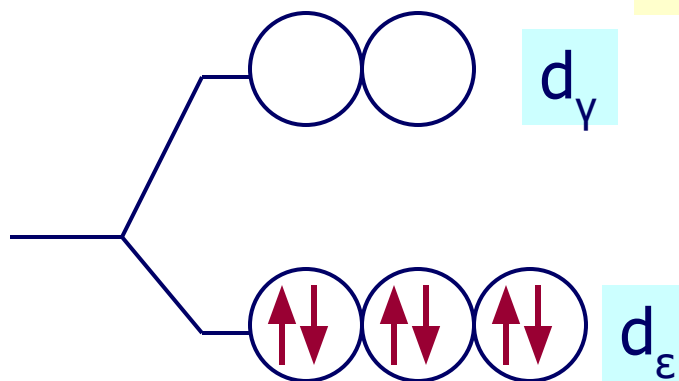
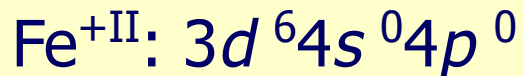
высоко-парамагнитный



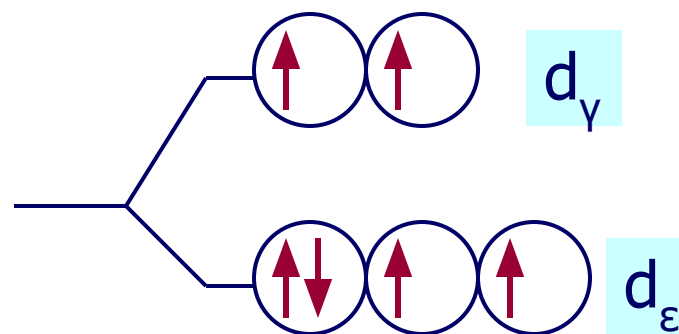
Заселение электронами d_ϵ и d_γ -орбиталей

	Сильное поле		Слабое поле	
	Число эл.пар	Число неспар.эл.	Число эл.пар	Число неспар.эл.
d^4	1	2	0	4
d^5	2	1	0	5
d^6	3	0 (диамагн.)	1	4
d^7	3	1	2	3

Лиганды сильного и слабого поля



диاماгн. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$



парамагн. $[\text{FeF}_6]^{4-}$

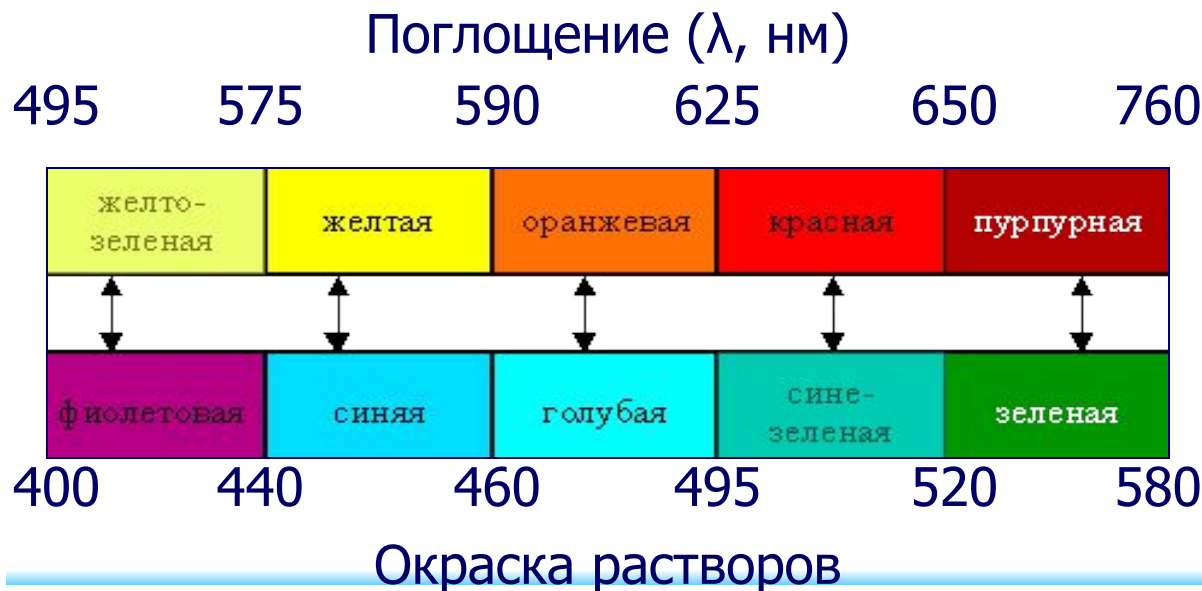
Спектрохимический ряд лигандов:



Увеличение силы поля лигандов

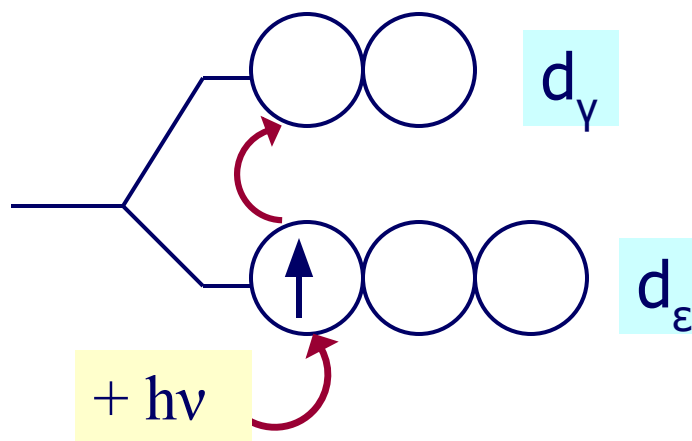
Цветность комплексных соединений

- При облучении образца в-ва светом видимой части спектра может наблюдаться:
- отсутствие поглощения света (образец бесцветен)
- полное поглощение света (образец черный)
- поглощение света определенной длины волны (образец имеет цвет, дополнительный к поглощенному).

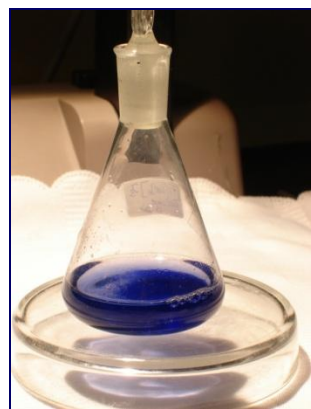
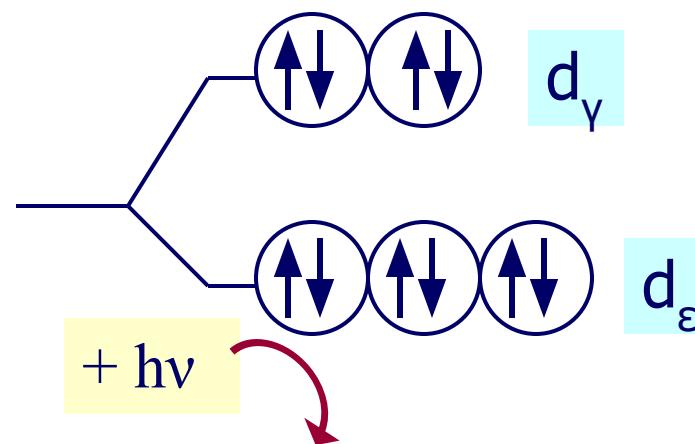


Цвет объекта определяется частотой полос поглощения видимого света

фиолет. $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$



бесцв. $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$



Комплекс иодида титана(III) с карбамидом

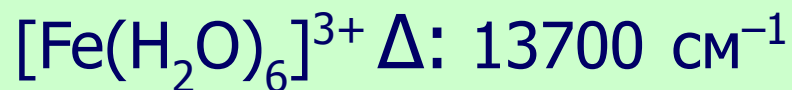
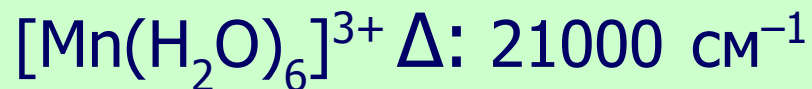
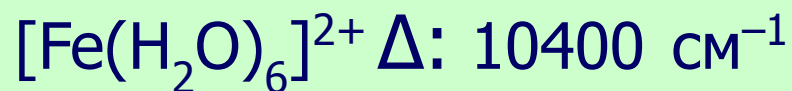
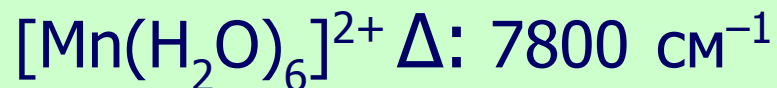
- Комплексы Sc(III), Cu(I), Zn(II), Cd(II) и др. не поглощают энергии в видимой части спектра и поэтому бесцветны.

Параметр расщепления Δ

$$\Delta = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

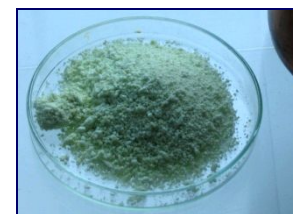
- 1 cm^{-1} соответствует ок. 12 Дж/моль
- Δ : $60 \div 420 \text{ кДж/моль}$ или $5000 \div 35000 \text{ cm}^{-1}$

Примеры



$\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$



$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$



$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Основы ММО для координационных соединений

Ван Флек, 30-40 гг. XX в.

- Образование комплекса и снятие вырождения d -орбиталей происходит не только за счет электростатического взаимодействия, но и за счет перекрывания орбиталей комплексообразователя и лигандов (ковалентного взаимодействия)
- Учитываются не только d -орбитали комплексообразователя, но и $s, p \dots$
- Учитывается электронное строение лигандов
- Взаимодействие двух АО (ЦА и лиганда) приводит к образованию 2 МО. Связывающая МО лежит ниже АО, разрыхляющая – выше. МО ЛКАО!
- Соблюдается принцип Паули и правило Хунда

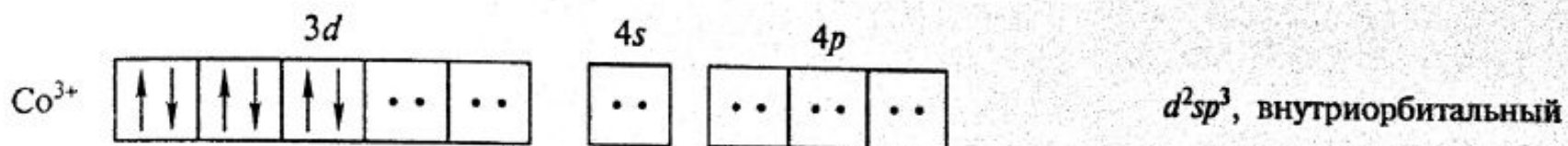
Главные особенности ММО для комплексов

Метод МО:

- 1) Универсален (описывает все свойства комплексов)
- 2) Сложен (требует знание квантовой механики и теории групп)
- 3) Учитывает ковалентное взаимодействие

Из МВС

Диамагнитный



Парамагнитный

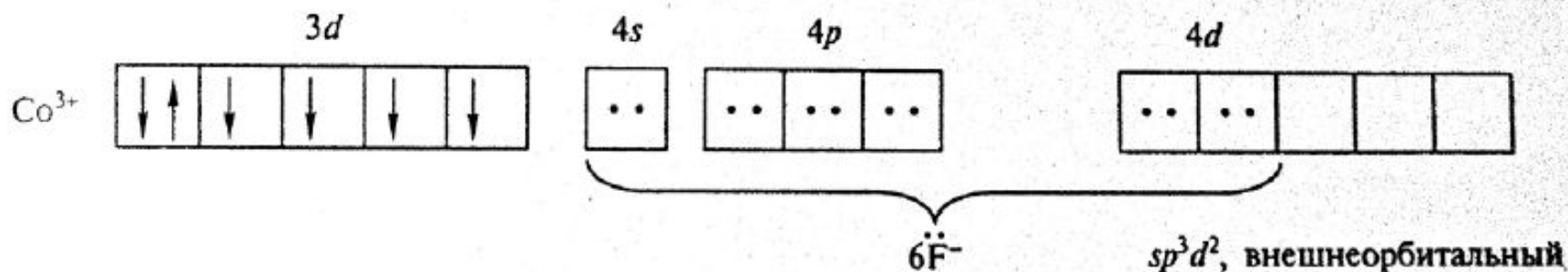


Схема образования МО для $[\text{CoF}_6]^{3-}$

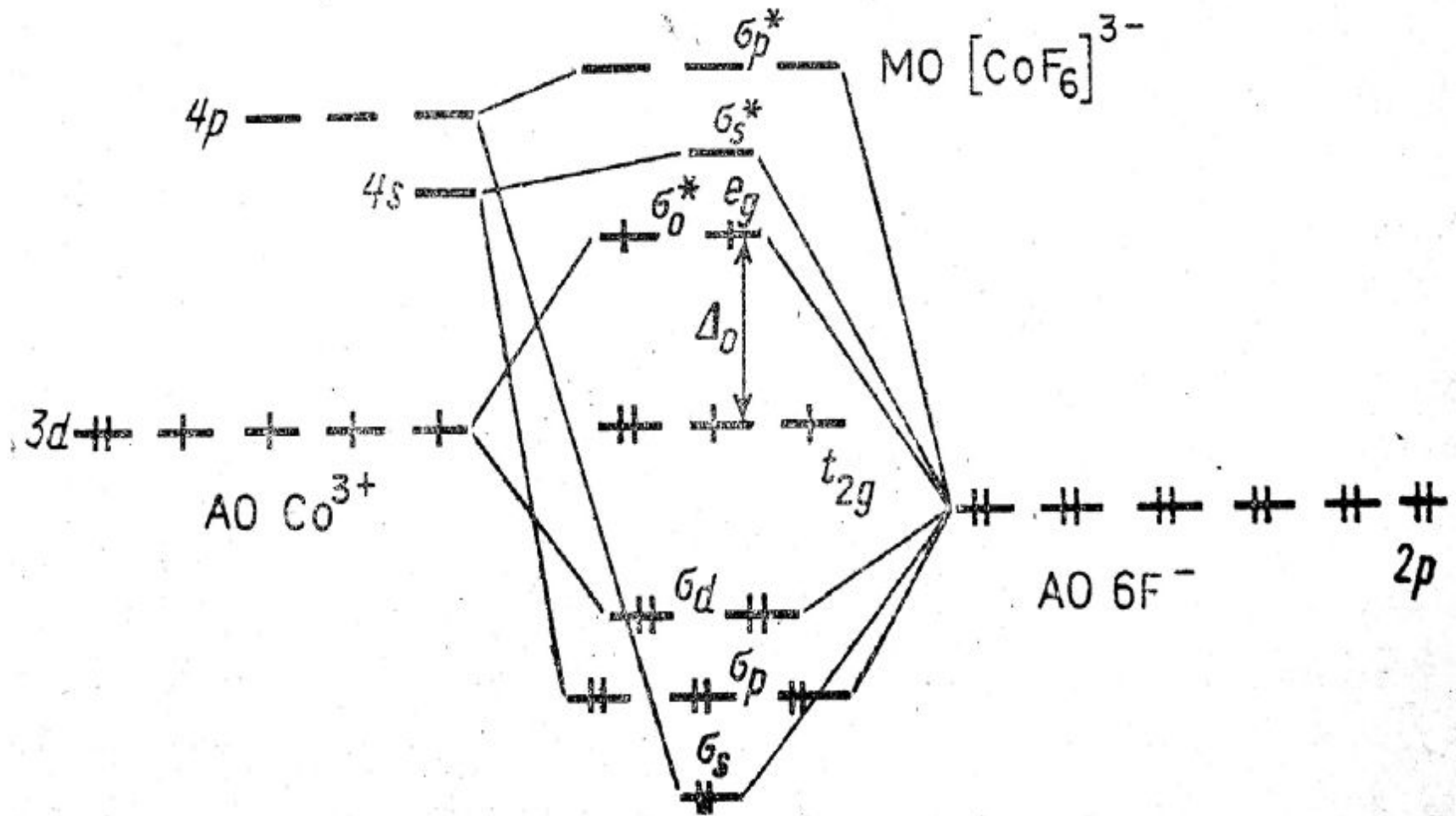
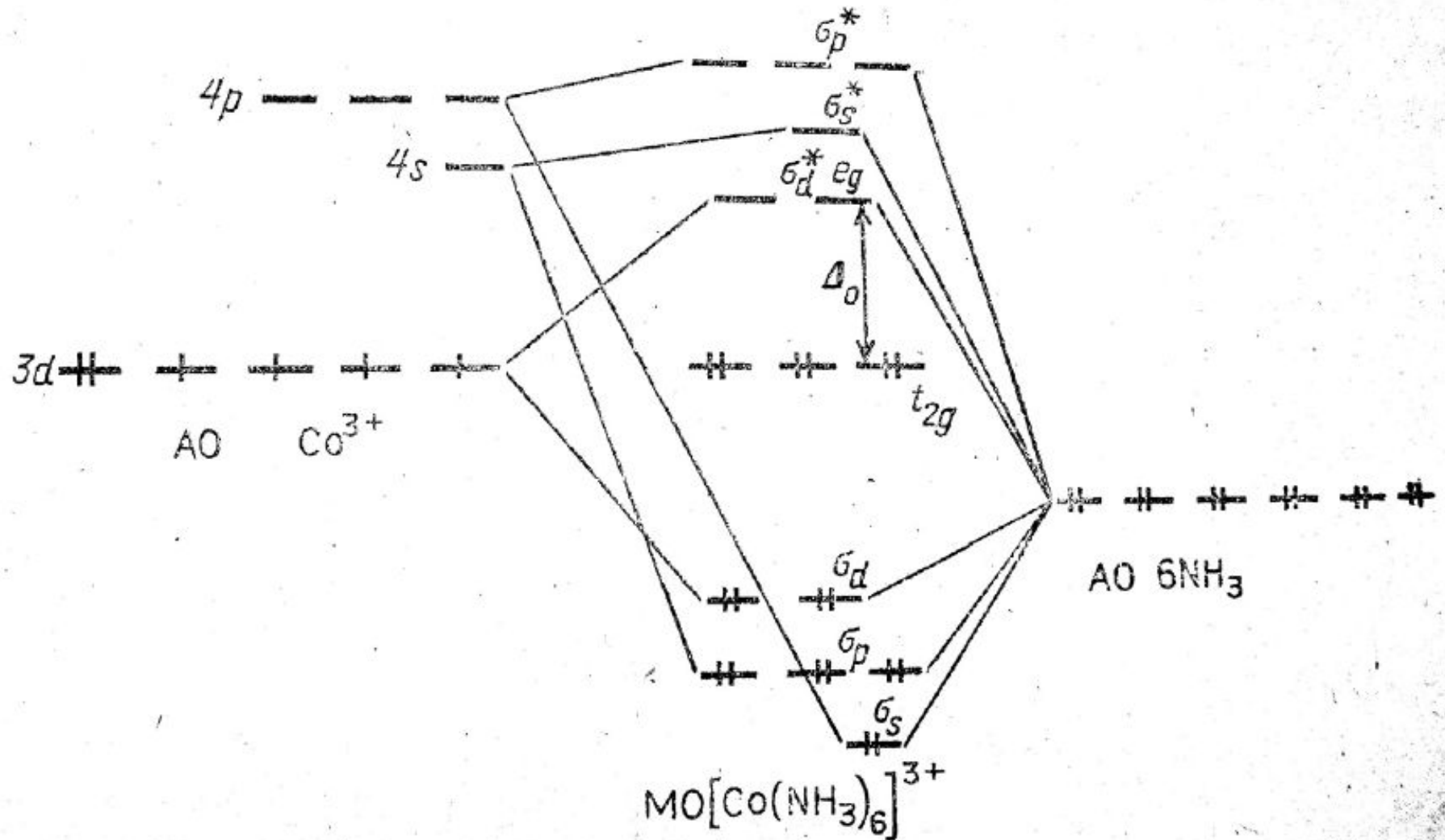


Схема образования МО для $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$



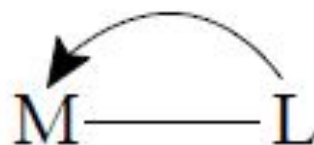
π -доноры и π -акцепторы.

π -дативное



донор акцептор

π -донорно-акцепторное



донор акцептор

Лиганды

σ -донорные

$\text{NH}_3, \text{NR}_3, \text{NCS}^-$

σ, π -донорные

$\text{F}^-, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}, \text{ROH}, \text{R}_2\text{O}$

σ, π -донорные со слабыми
 π -акцепторными свойствами

$\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{SH}^-, \text{SCN}^-$

σ -донорные, π -акцепторные

$\text{CN}^-, \text{CO}, \text{NO}, \text{PR}_3, \text{NO}_2^-$

π -донорные, π -акцепторные

$\text{C}_6\text{H}_6, \text{C}_2\text{H}_4$

Объяснение расположения лигандов в спектрохимическом ряду

$\text{CO}, \text{CN}^- > \text{NO}_2^-$

σ -донорные, π -
акцепторные

$> \text{NH}_3 > \text{NCS}^-$

σ -донорные

$> \text{H}_2\text{O} > > \text{F}^-$

σ, π -донорные

$> \text{SCN}^-, \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$

σ, π -донорные со слабыми
 π -акцепторными
свойствами