

# Химия элементов. Лекция 5

Изомерия. Квантовомеханические теории строения комплексных соединений. Метод валентных связей. Теория кристаллического поля.

# Изомерия комплексных соединений

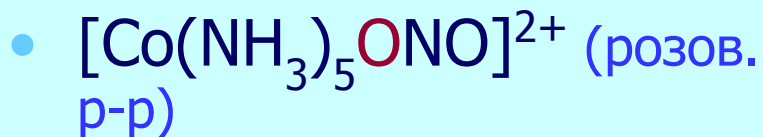
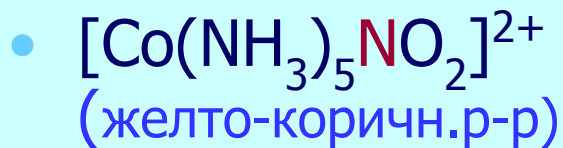
- **Изомерия** – явление существования соединений, одинаковых по составу и мол. массе, но различающихся по строению и свойствам (**изомеров**).

В случае комплексных соединений изомерия обусловлена:

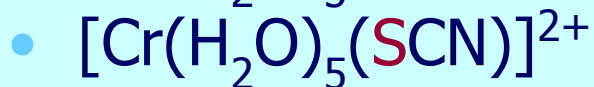
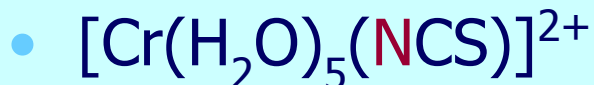
- различием в строении и координации лигандов
- различием в строении внутренней координационной сферы
- различным распределением частиц между внутренней и внешней сферой.

# Изомерия лигандов

- **Связевая**



тиоцианато-N тиоцианато-S

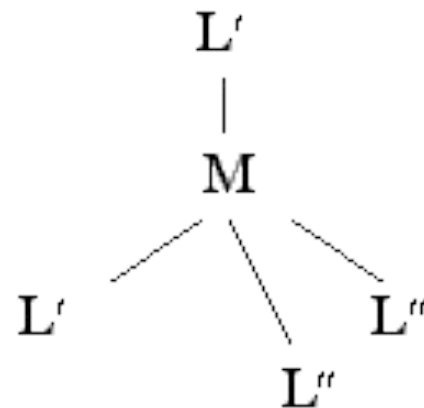
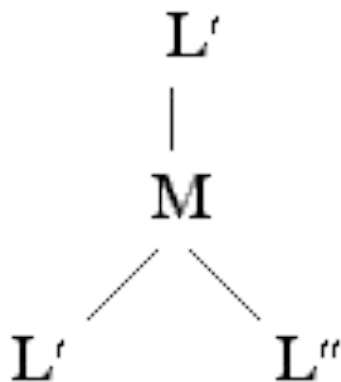


- **Изомерия лигандов**

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

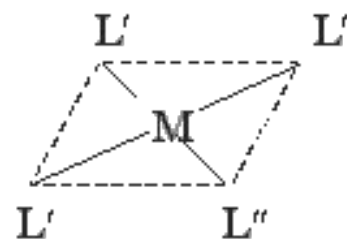
## Изомерия внутренней сферы: геометрическая

- **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.**

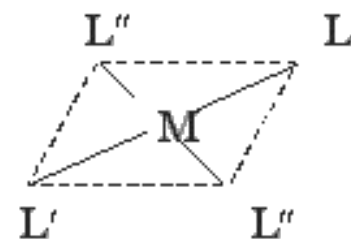


# Геометрическая изомерия

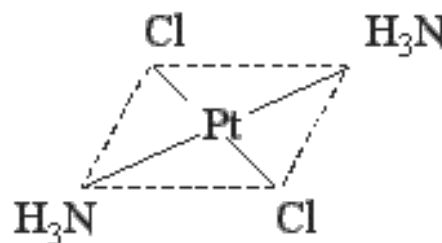
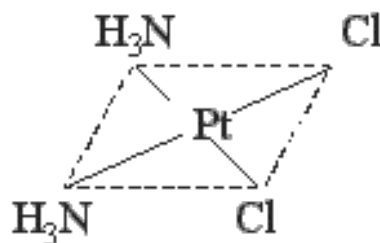
- Плоскоквадратные комплексы при наличии двух разных лигандов  $L'$  и  $L''$  дают 2 изомера (*цис*- и *транс*-).



*цис*-изомер

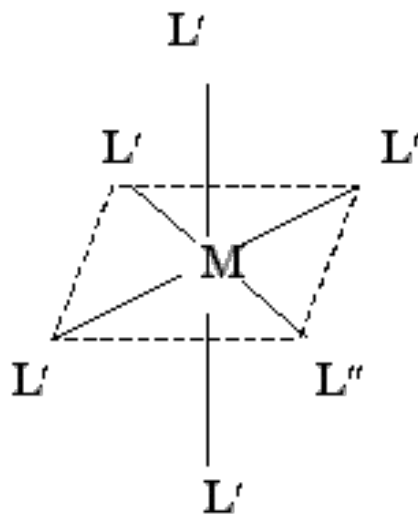


*транс*-изомер

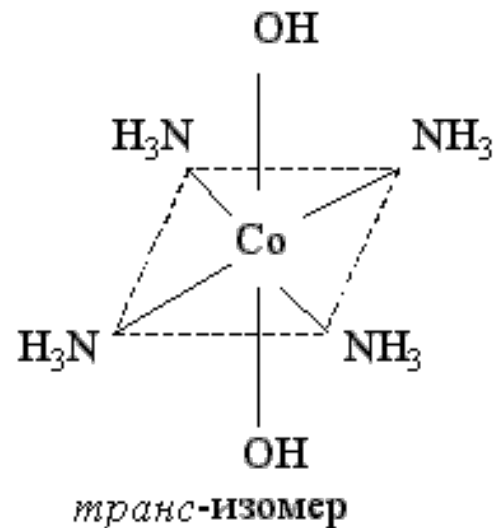
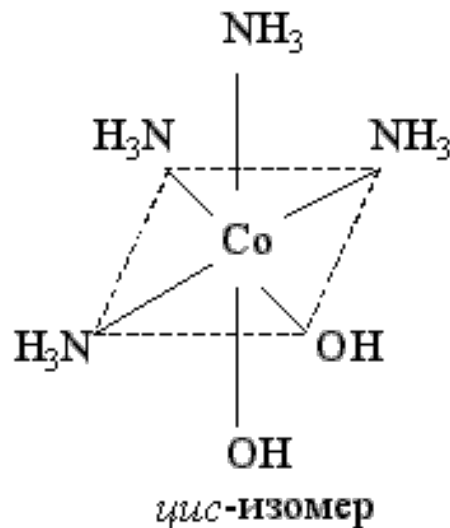


*цис*- и *транс*-изомеры  
дихлородиаминаплатины(II)

# Геометрическая изомерия



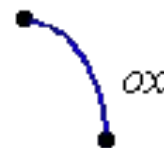
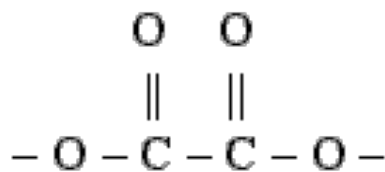
$[ML'_5L'']$ :  
изомеров нет



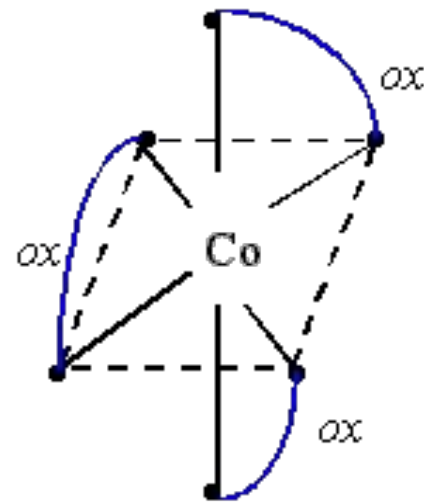
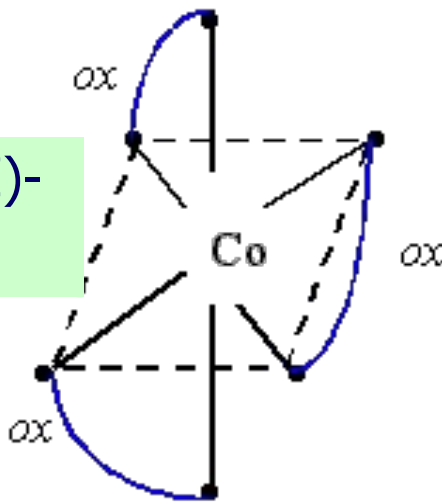
*цис*- и *транс*-изомеры  
дигидроксотетраамминкобальта(II)

## Изомерия внутр. сферы: оптическая

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

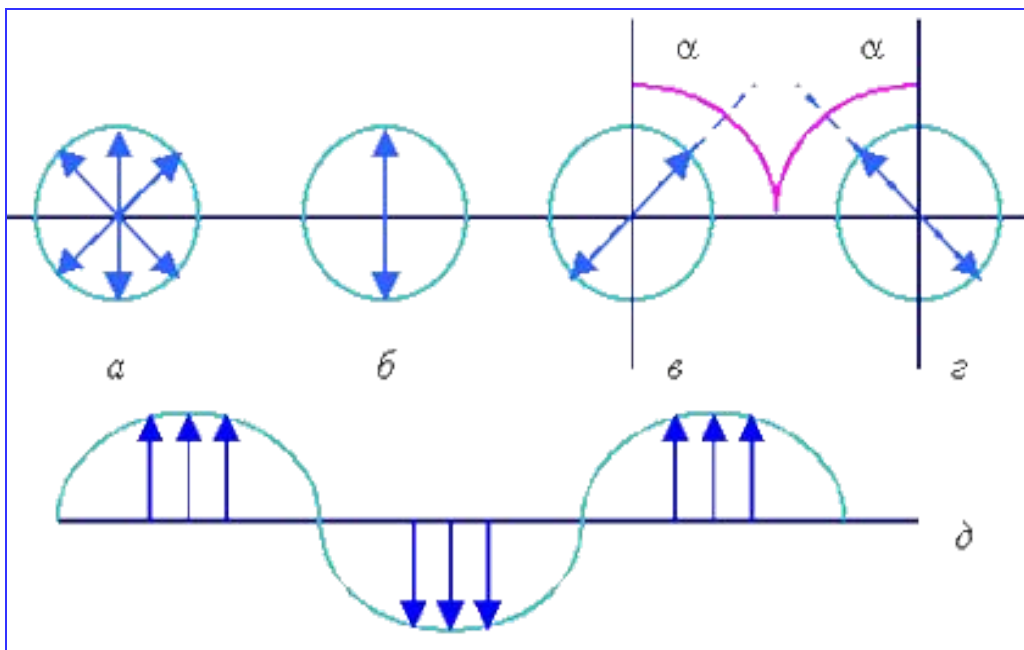


Триоксалатокобальтат(III)-  
-ион  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$



# Оптическая изомерия

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



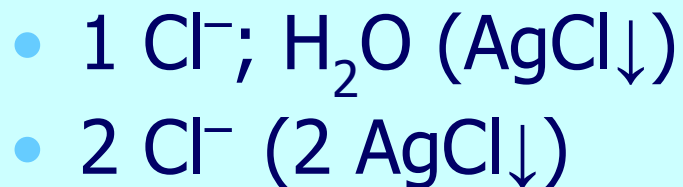
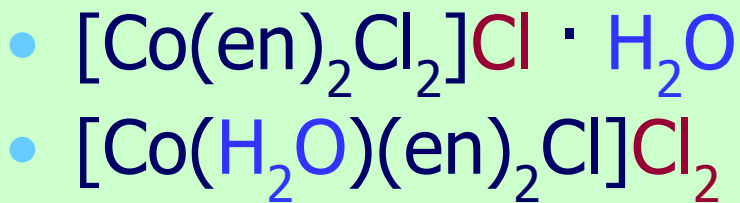
- Световой луч (*a*) пропускают через *поляризатор*, и он становится **плоско-поляризованным** (*б*).
- После пропускания через *р-ры* оптич. изомеров (*в, г*).
- Угол вращения плоскости поляризации  $\alpha$  (определяется *анализатором*).



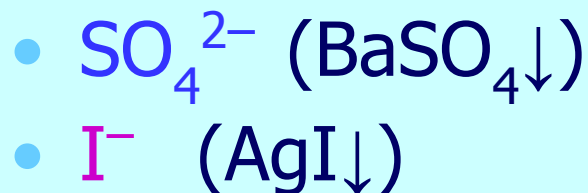
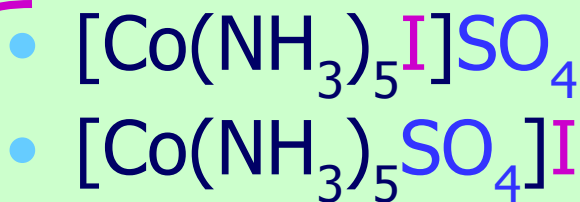
## Междусферная изомерия:

1) сольватная (гидратная); 2) ионная изомерия

гидратная

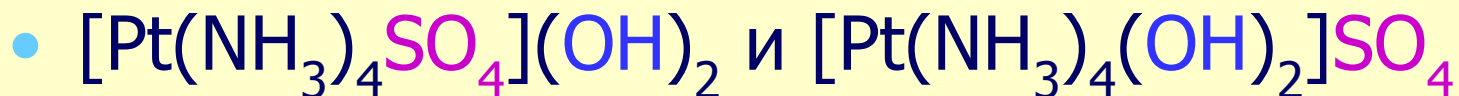
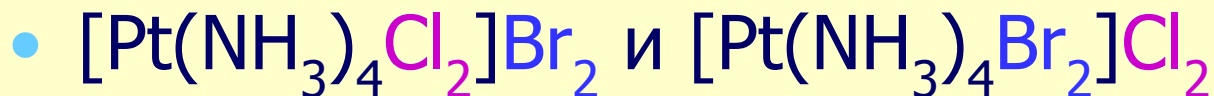


ионная



## Междусферная изомерия

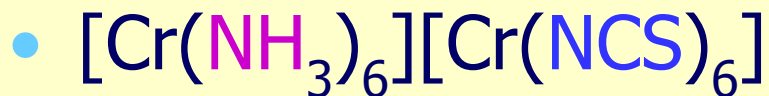
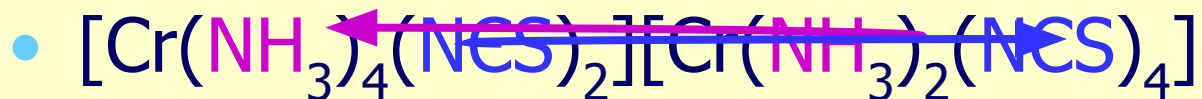
- Ионные (ионизационные) изомеры



pH >> 7

pH ≈ 7

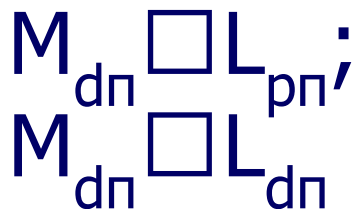
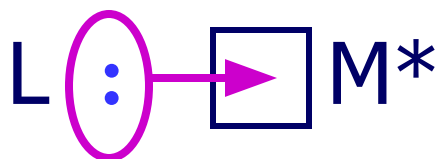
- Координационные изомеры



# Квантовомеханические теории строения комплексных соединений

- Для объяснения строения комплексных соединений наиболее широко применяются **теория валентных связей** (метод валентных связей) и **теория кристаллического поля**.
- 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



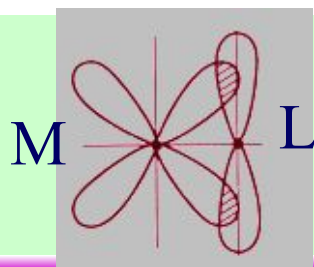
1) L предоставляет пару электронов

2) M переходит в возбужд. сост.,  
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



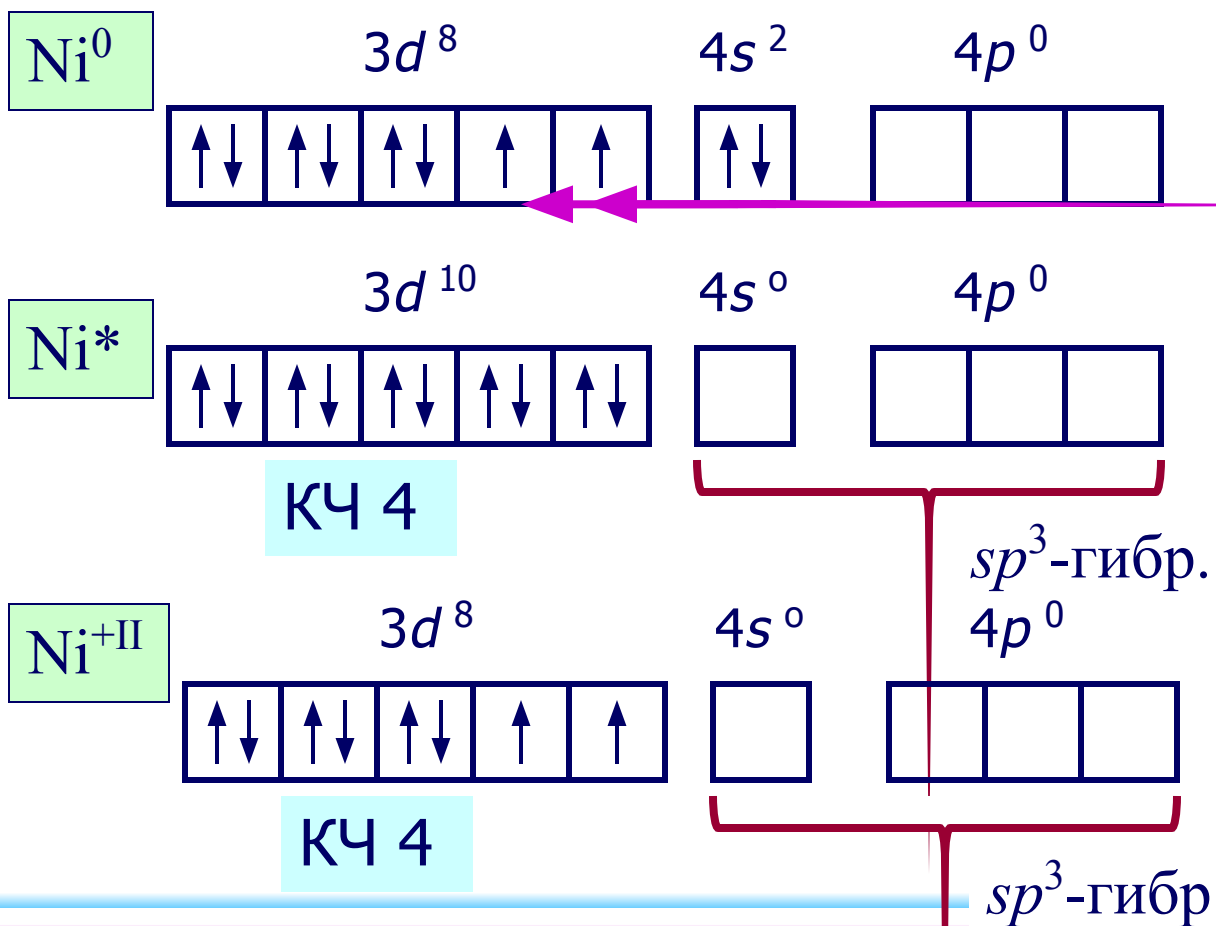
# Геометрическая конфигурация комплексов

Тип гибр.	КЧ	Геом. форма	Примеры
$sp$	2	линейн.	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ , $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$
$sp^2$	3	треуг.	$[\text{HgI}_3]^-$
$sp^3, sd^3$	4	тетраэдр	$[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$ , $[\text{MnCl}_4]^{2-}$
$sp^2d(x^2-y^2)$	4	квадрат	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ , $[\text{PtCl}_4]^{2-}$
$sp^3d(z^2), dsp^3$	5	триг.бипир.	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$
$sp^3d(x^2-y^2), d(x^2-y^2)sp^3$	5	квадратная пирамида	$[\text{MnCl}_5]^{3-}$ , $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$
$sp^3d^2, d^2sp^3$	6	октаэдр	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
$sp^3d^3$	7	пентагон. бипирамида	$[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$ , $[\text{ZrF}_7]^{3-}$

Для атомов комплексообразователей:

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

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

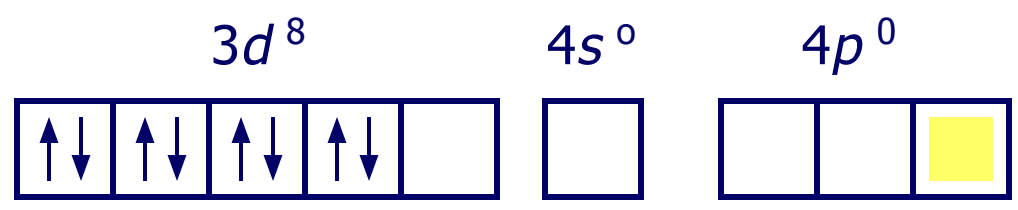


Атом  $\text{Ni}^0$   
парамагнитен

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

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

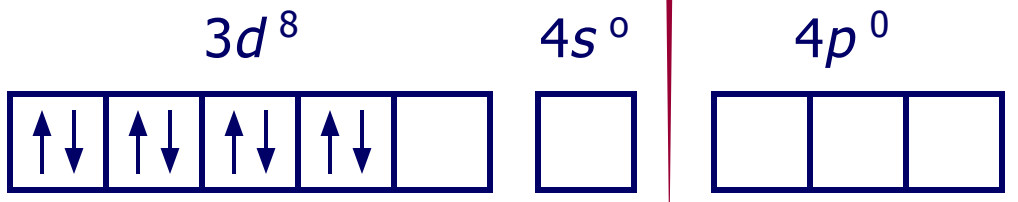
**Ni<sup>+II</sup>**



КЧ 4

*dsp<sup>2</sup>*-гибр.

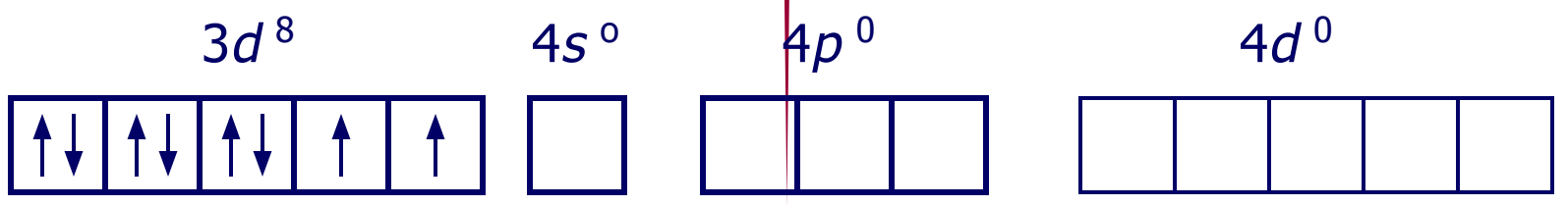
[Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> уст.,  
диамагн.,  
квадрат



КЧ 5

*dsp<sup>3</sup>*-гибр.

[Ni(CN)<sub>5</sub>]<sup>3-</sup> уст.,  
диамагн.,  
квадратная  
пирамида



КЧ 6

*sp<sup>3</sup>d<sup>2</sup>*-гибр.

[Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>, [Ni(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> : уст., парамагн., октаэдр

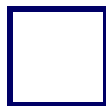
$\text{Fe}^{+II}$

$3d^6$

$4s^0$

$4p^0$

$4d^0$



КЧ 6

$sp^3d^2$ -гибр.

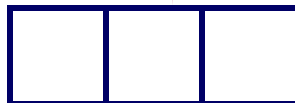
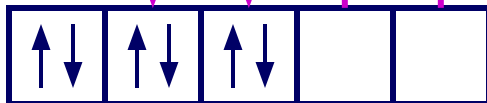
$[\text{FeF}_6]^{4-}$  уст., парамагн., октаэдр

$3d^6$

$4s^0$

$4p^0$

$4d^0$



КЧ 6

$d^2sp^3$ -гибр.

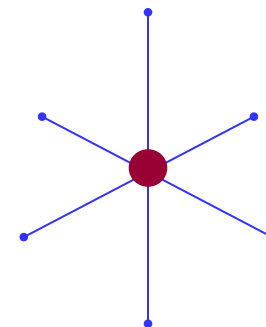
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  уст., диамагн., октаэдр



## Основные положения теории кристаллического поля (поля лигандов)

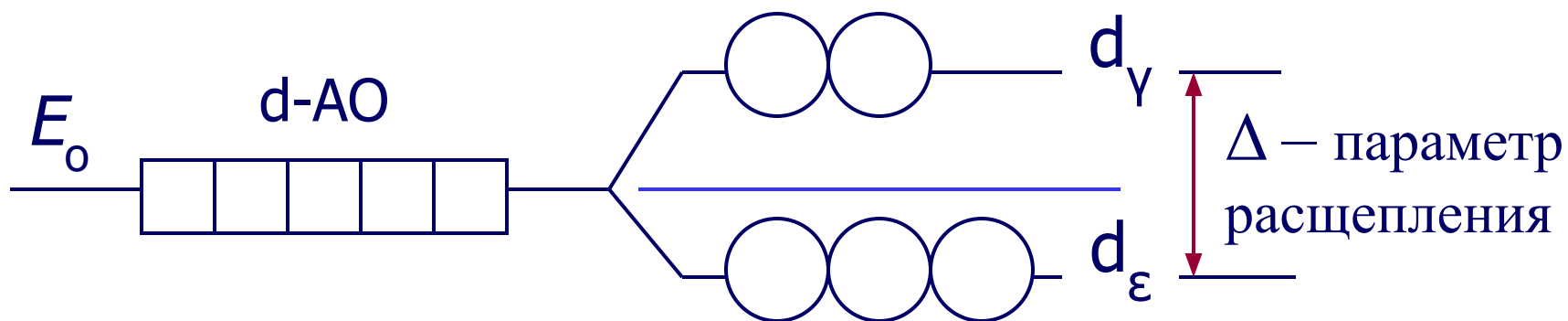
- Связь комплексообразователя (центр. атома) **M** с лигандами **L** считается чисто ионной.
- Лиганды **L** – точечные заряды в вершинах правильных полиэдров, т.е. на максимальном расстоянии друг от друга.
- Взаимодействие **L** между собой не рассматр.
- Детально рассматривается влияние электростатич.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

# В случае $[ML_6]^{v\pm,0}$ : 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)



$$|E_{\gamma} - E_0| = 3/5 \Delta ; |E_{\epsilon} - E_0| = 2/5 \Delta$$

- Сильное поле лигандов

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

- Слабое поле лигандов

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

Принципы заселения  $d_{\varepsilon}$  и  $d_{\gamma}$

- Сильное поле:

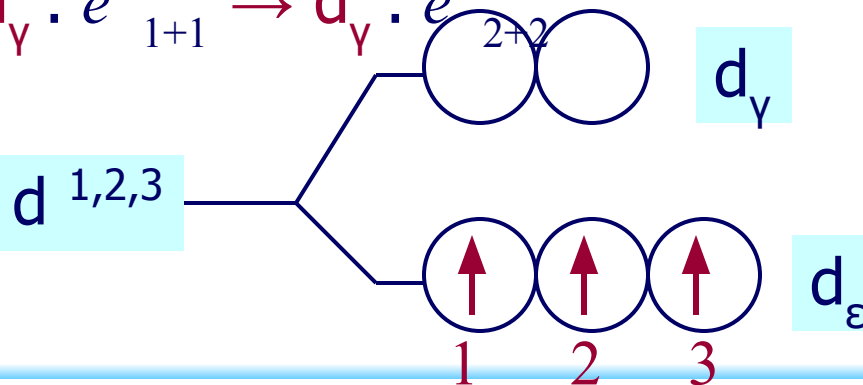
$d_{\varepsilon} : e^{-}_{1+1+1} \rightarrow d_{\varepsilon} : e^{-}_{2+2+2}$   
 $\rightarrow$

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

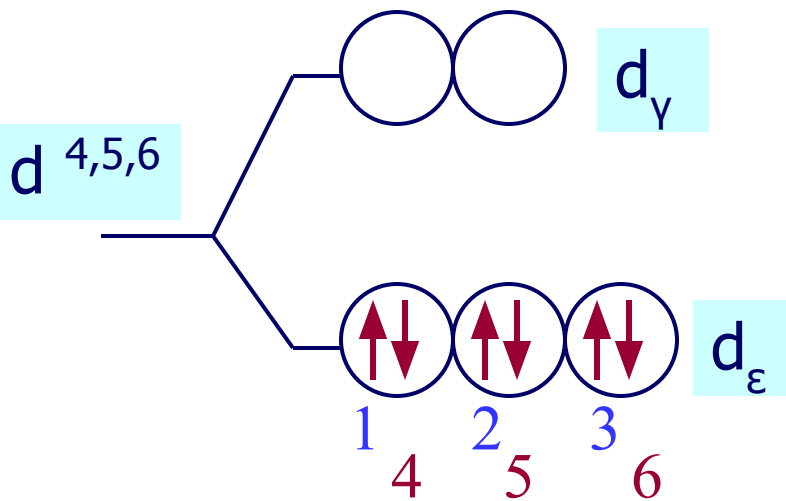
- Слабое поле:

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

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

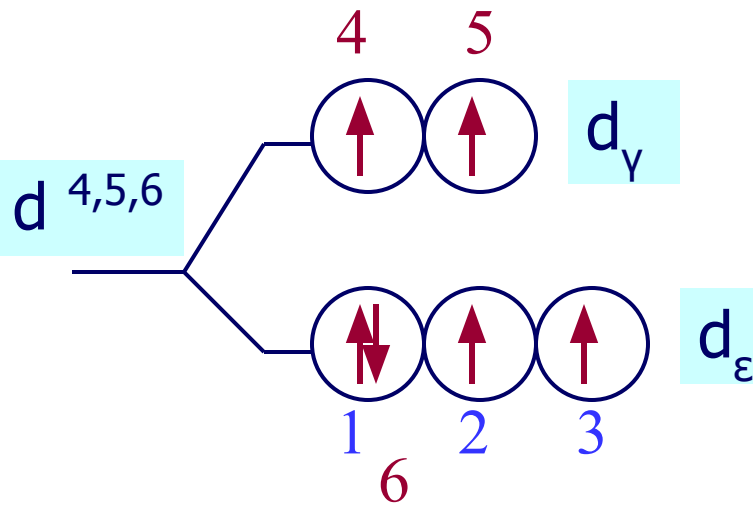


## Сильное поле

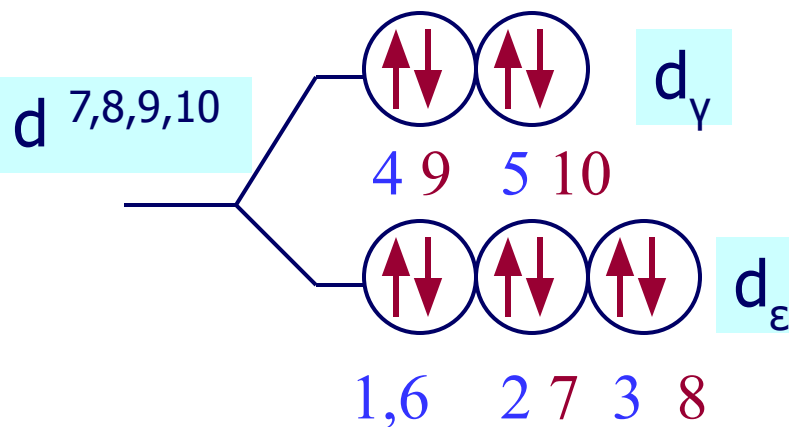
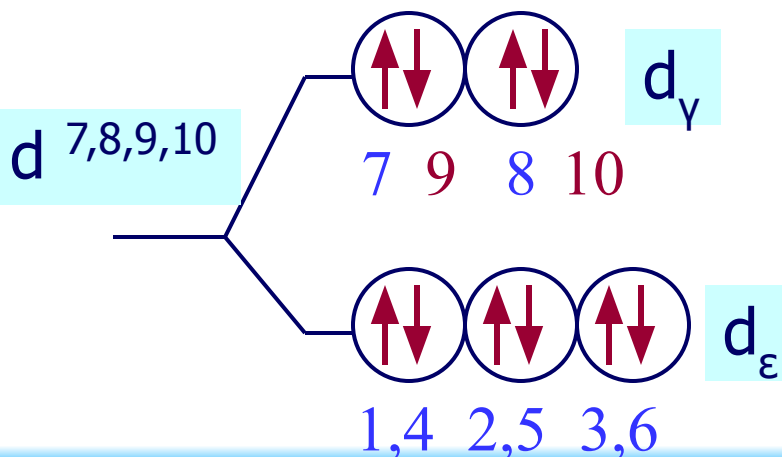


диамагнитный

## Слабое поле



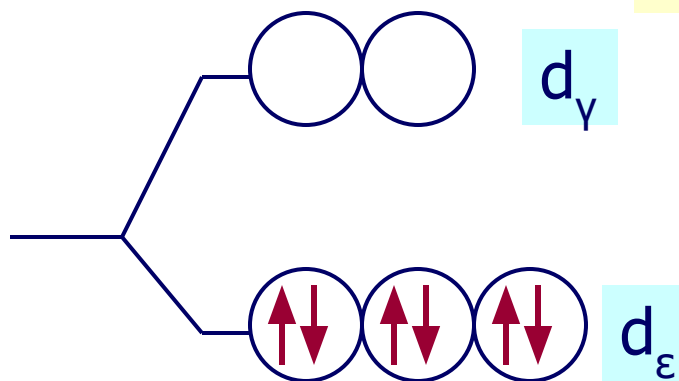
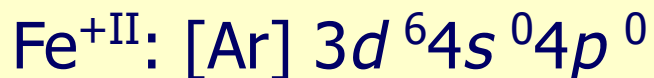
высоко-парамагнитный



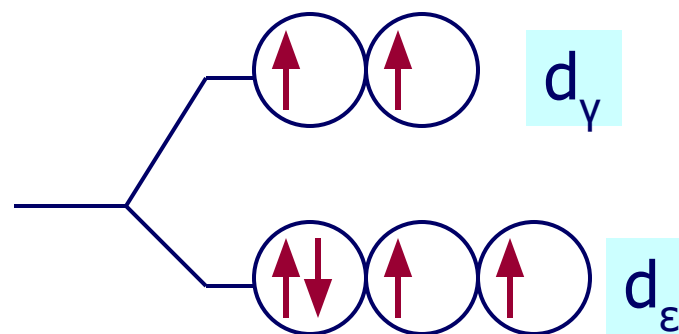
## Заселение электронами $d_\epsilon$ и $d_\gamma$ -орбиталей

	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



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



парамагн.  $[\text{FeF}_6]^{4-}$

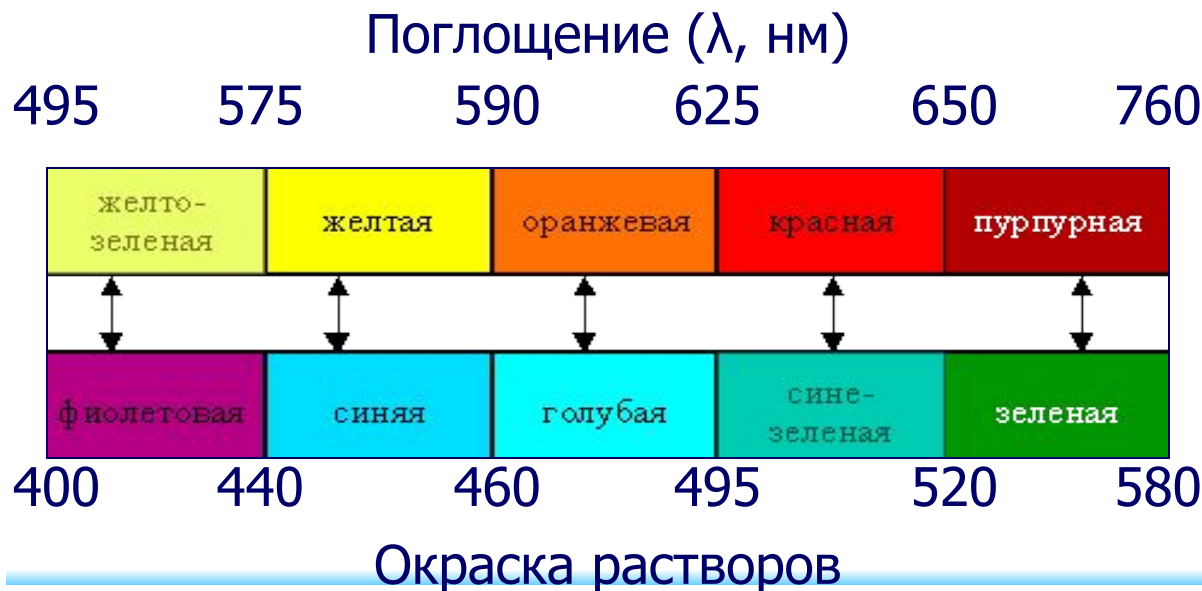
Спектрохимический ряд лигандов:



Увеличение силы поля лигандов

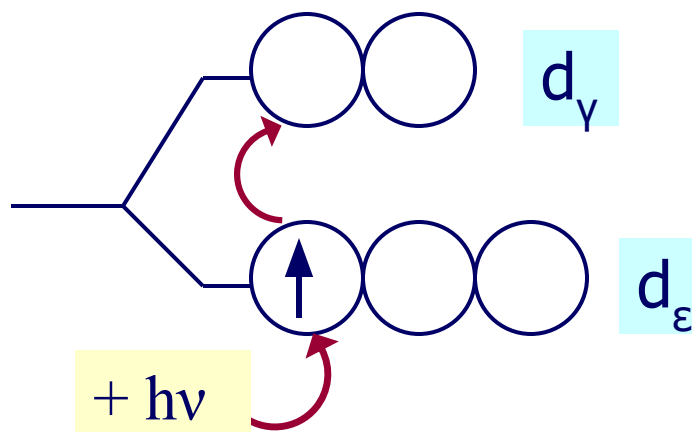
# Цветность комплексных соединений

- 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).

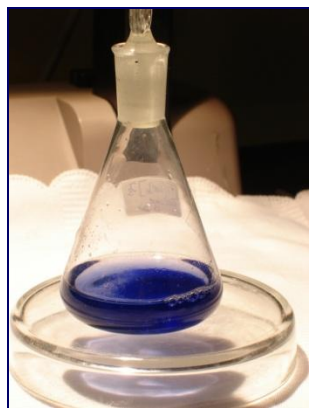
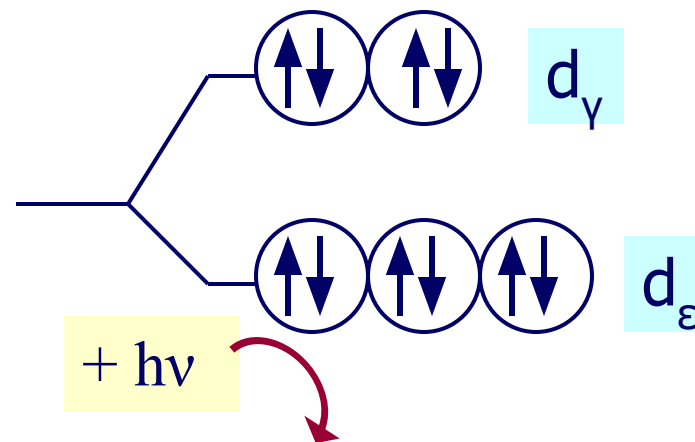


Цвет объекта определяется частотой полос поглощения видимого света

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  $\text{Sc}(\text{III})$ ,  $\text{Cu}(\text{I})$ ,  $\text{Zn}(\text{II})$ ,  $\text{Cd}(\text{II})$  и др. не поглощают энергии в видимой части спектра и поэтому бесцветны.

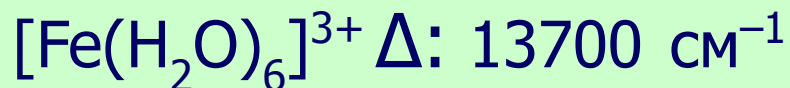
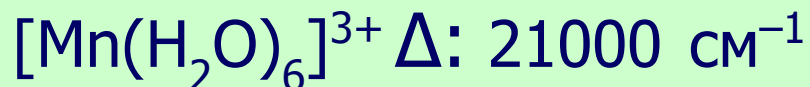
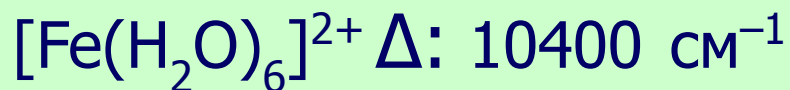
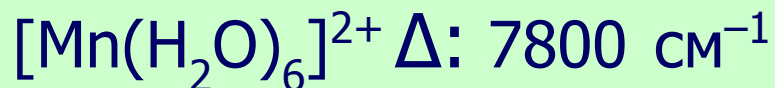


Параметр расщепления  $\Delta$   
и волновое число  $\square\nu$

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

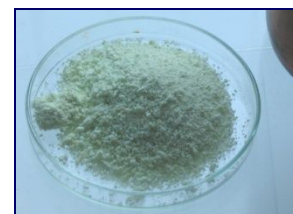
- $1 \text{ cm}^{-1}$  соответствует ок. 12 Дж/моль
- $\Delta$  :  $60 \div 420 \text{ кДж/моль}$  или  $5000 \div 35000 \text{ cm}^{-1}$

### Примеры



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

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



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



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



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