

Химия элементов. Лекция 5

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

Изомерия комплексных соединений

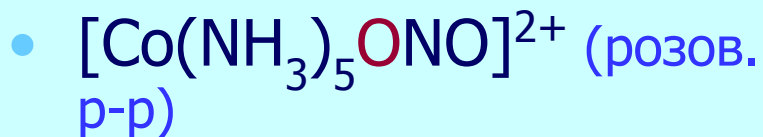
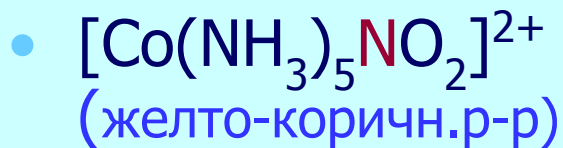
- **Изомерия** – явление существования соединений, одинаковых по составу и мол. массе, но различающихся по строению и свойствам (**изомеров**).

В случае комплексных соединений изомерия обусловлена:

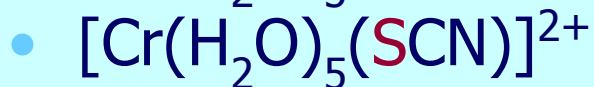
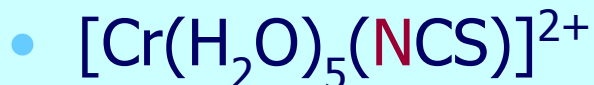
- различием в строении и координации лигандов
- различием в строении внутренней координационной сферы
- различным распределением частиц между внутренней и внешней сферой.

Изомерия лигандов

- **Связевая**



тиоцианато-N тиоцианато-S

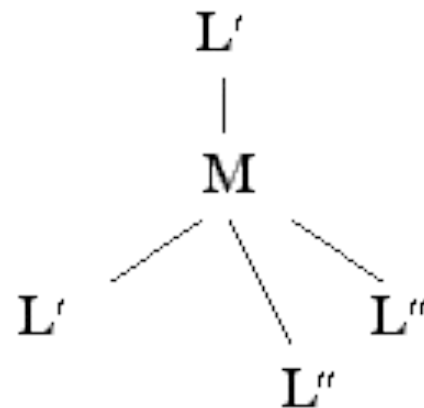
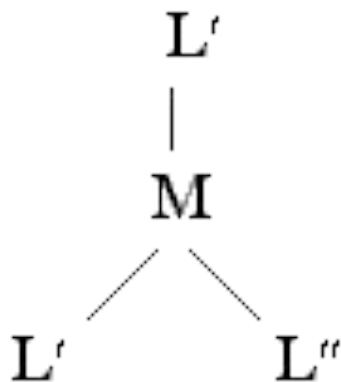


- **Изомерия лигандов**

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

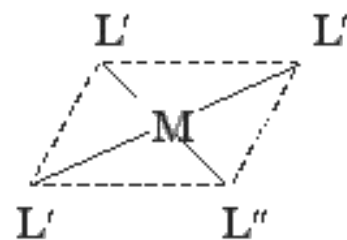
Изомерия внутренней сферы: геометрическая

- **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.**

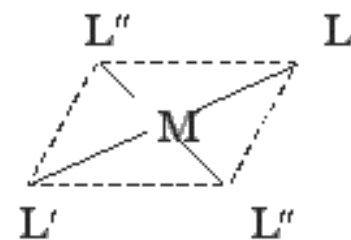


Геометрическая изомерия

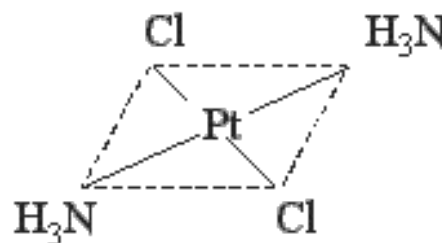
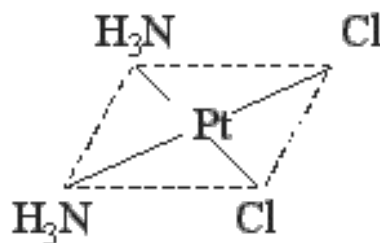
- Плоскоквадратные комплексы при наличии двух разных лигандов L' и L'' дают 2 изомера (*цис-* и *транс-*).



цис-изомер

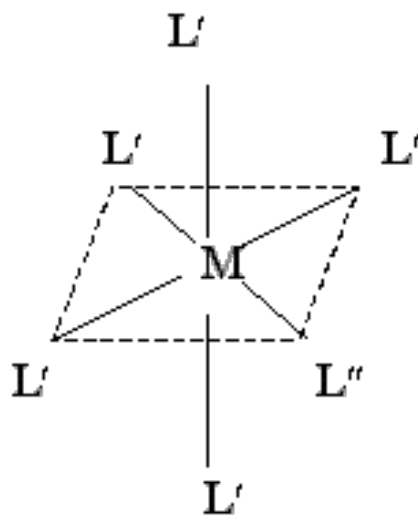


транс-изомер

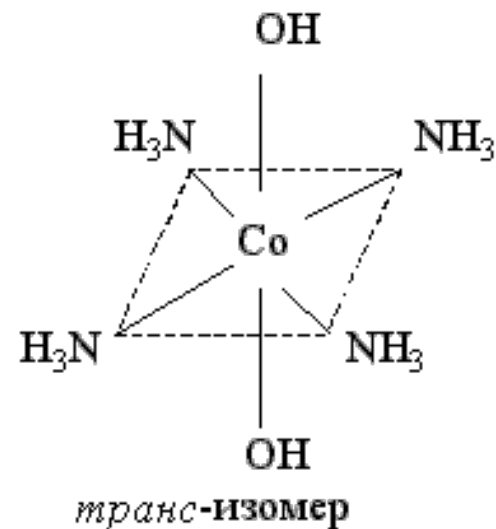
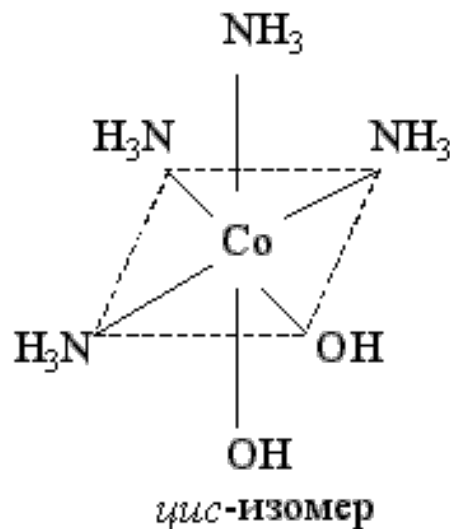


цис- и *транс-*изомеры
дихлородиамминплатины(II)

Геометрическая изомерия



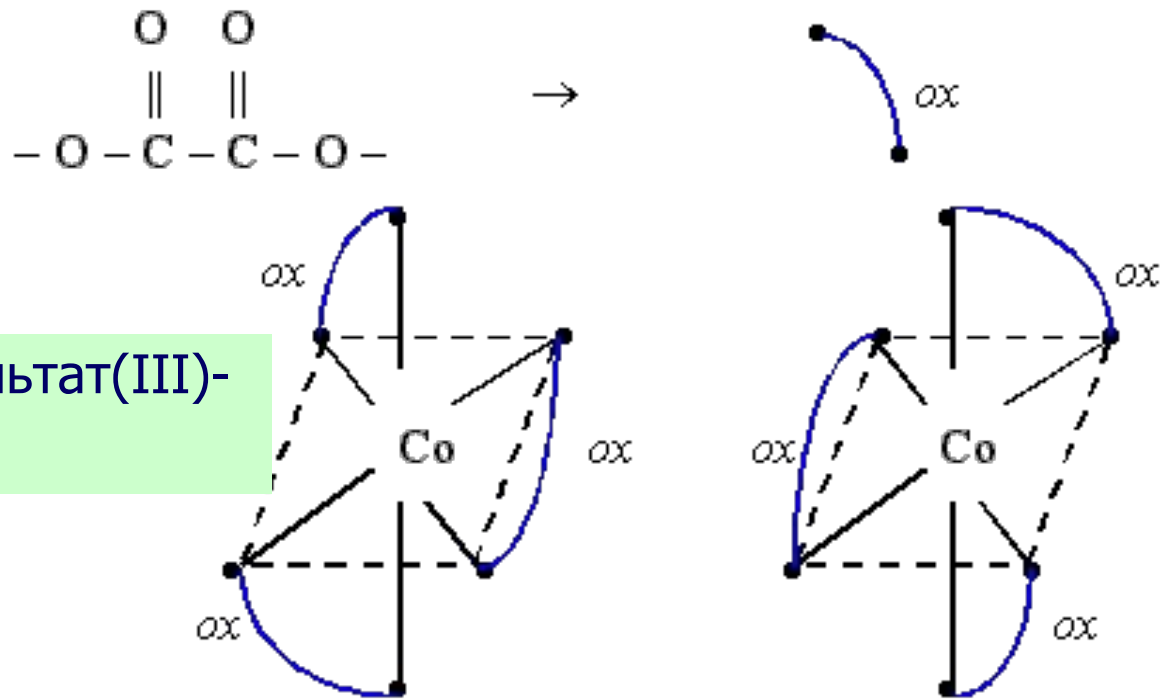
$[ML'_5L'']$:
изомеров нет



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

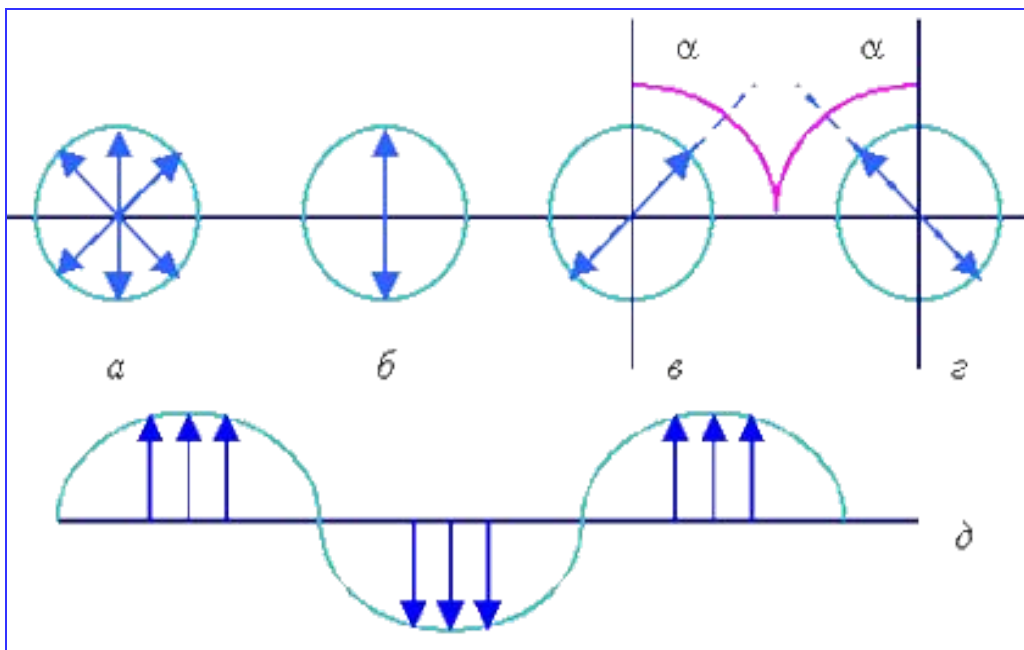
Изомерия внутр. сферы: оптическая

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



Оптическая изомерия

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

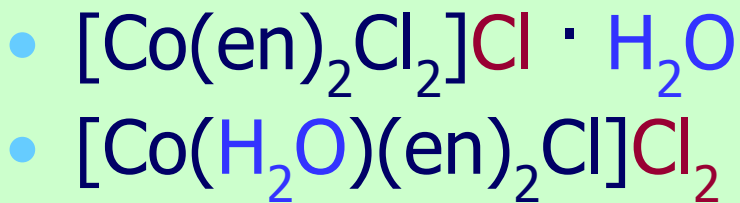


- Световой луч (*a*) пропускают через *поляризатор*, и он становится **плоскополяризованным** (*б*).
- После пропускания через *р-ры* оптич. изомеров (*в, г*).
- Угол вращения плоскости поляризации α (определяется *анализатором*).

Междусферная изомерия:

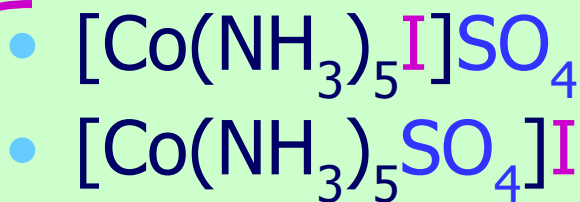
1) сольватная (гидратная); 2) ионная изомерия

гидратная



- 1 Cl^- ; H_2O ($\text{AgCl}\downarrow$)
- 2 Cl^- (2 $\text{AgCl}\downarrow$)

ионная



- SO_4^{2-} ($\text{BaSO}_4\downarrow$)
- I^- ($\text{AgI}\downarrow$)

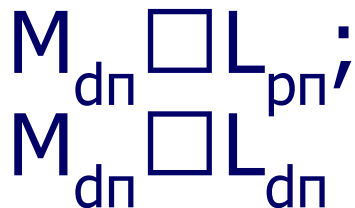
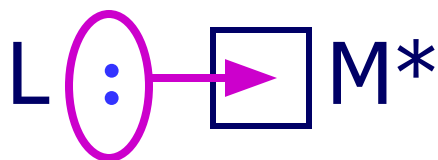
Междусферная изомерия

- Ионные (ионизационные) изомеры
 - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}_2$ 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 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]\text{SO}_4$
pH \gg 7 pH \approx 7
-
- Координационные изомеры
 - $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{NCS})_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$
 - $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$

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



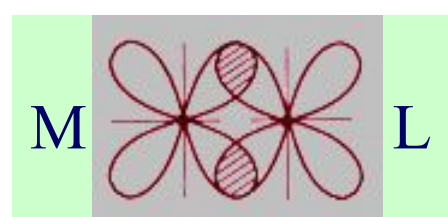
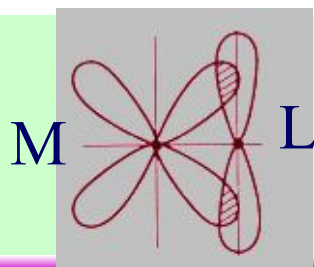
1) L предоставляет пару электронов

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



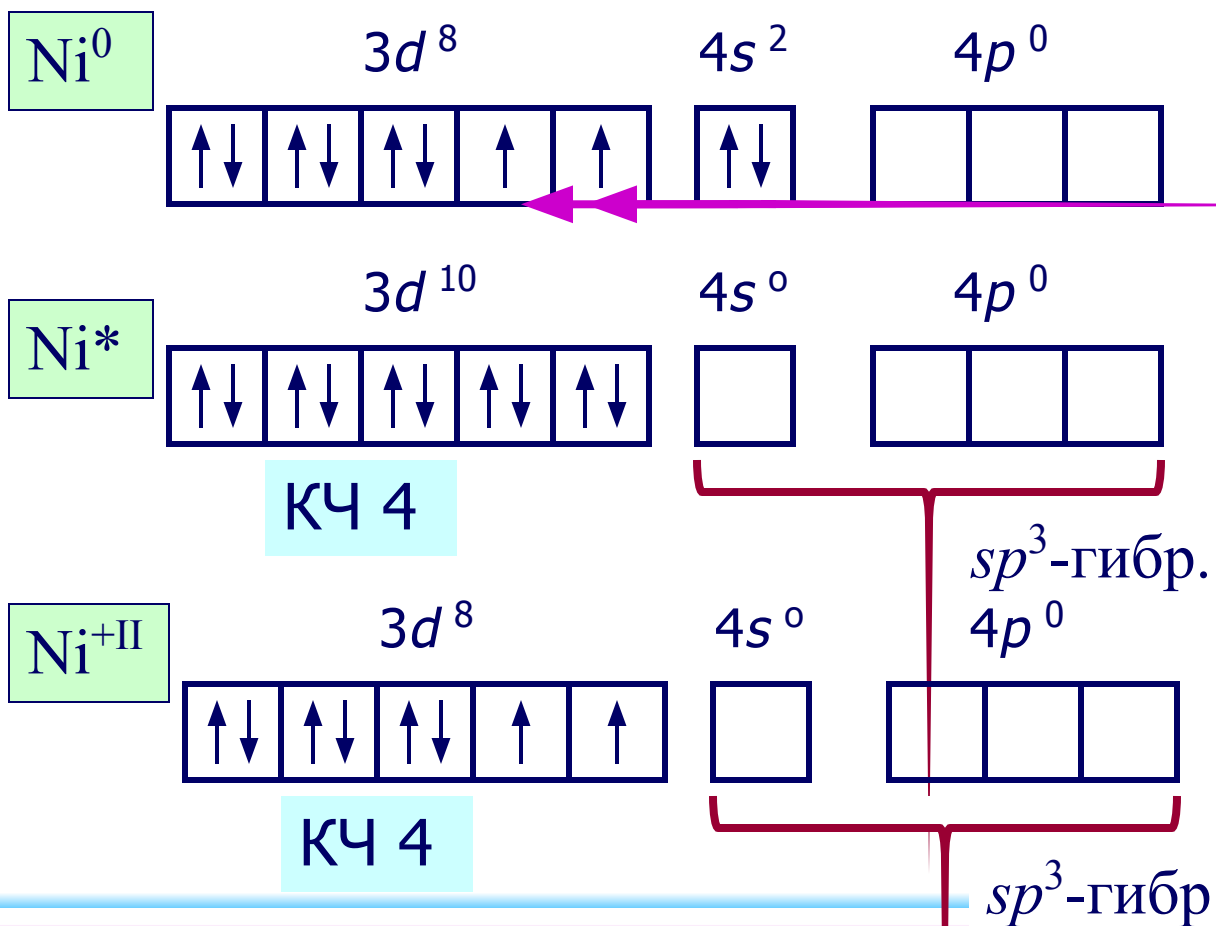
Геометрическая конфигурация комплексов

Тип гибр.	КЧ	Геом. форма	Примеры
sp	2	линейн.	$[Ag(CN)_2]^-$, $[Cu(NH_3)_2]^+$
sp^2	3	треуг.	$[HgI_3]^-$
sp^3, sd^3	4	тетраэдр	$[Be(OH)_4]^{2-}$, $[MnCl_4]^{2-}$
$sp^2d(x^2-y^2)$	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. $\text{Ni}^0 [\text{Ar}] 3d^8 4s^2 4p^0$

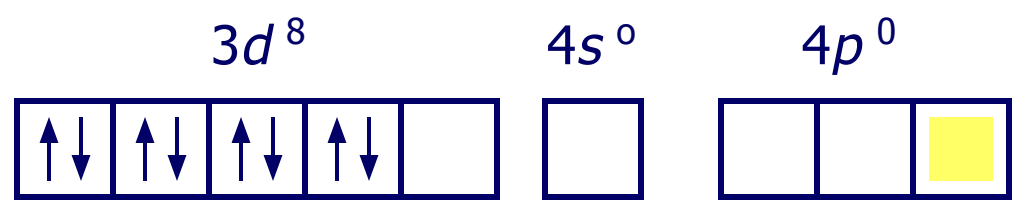


Атом Ni^0
парамагнитен

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

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

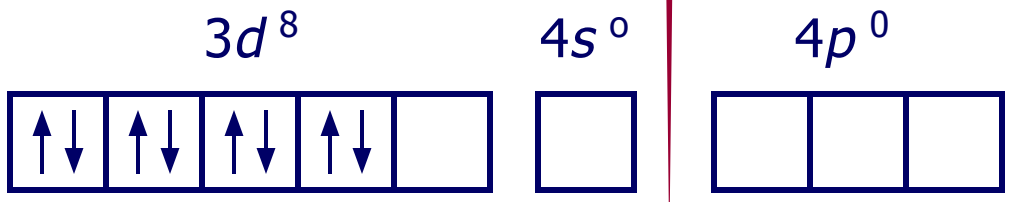
Ni^{+II}



КЧ 4

dsp²-гибр.

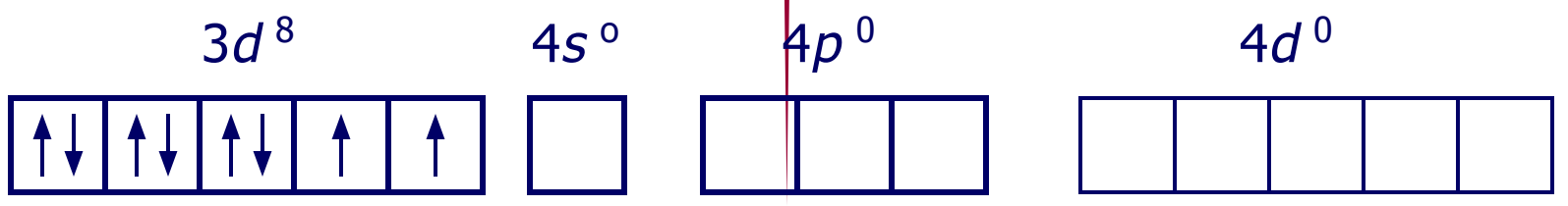
[Ni(CN)₄]²⁻ уст.,
диамагн.,
квадрат



КЧ 5

dsp³-гибр.

[Ni(CN)₅]³⁻ уст.,
диамагн.,
квадратная
пирамида



КЧ 6

sp³d²-гибр.

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

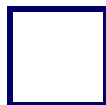
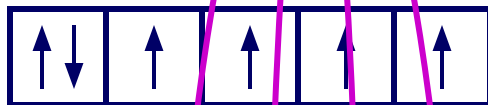
Fe^{+II}

$3d^6$

$4s^0$

$4p^0$

$4d^0$



КЧ 6

sp^3d^2 -гибр.

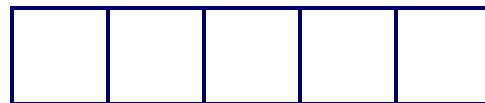
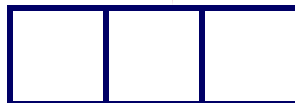
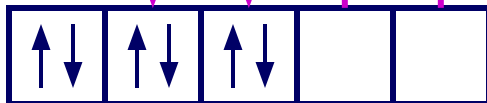
$[\text{FeF}_6]^{4-}$ уст., парамагн., октаэдр

$3d^6$

$4s^0$

$4p^0$

$4d^0$



КЧ 6

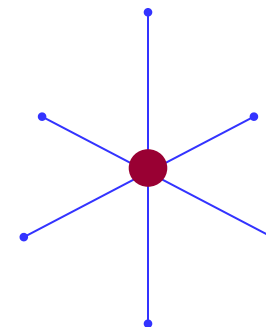
d^2sp^3 -гибр.

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

Основные положения теории кристаллического поля (поля лигандов)

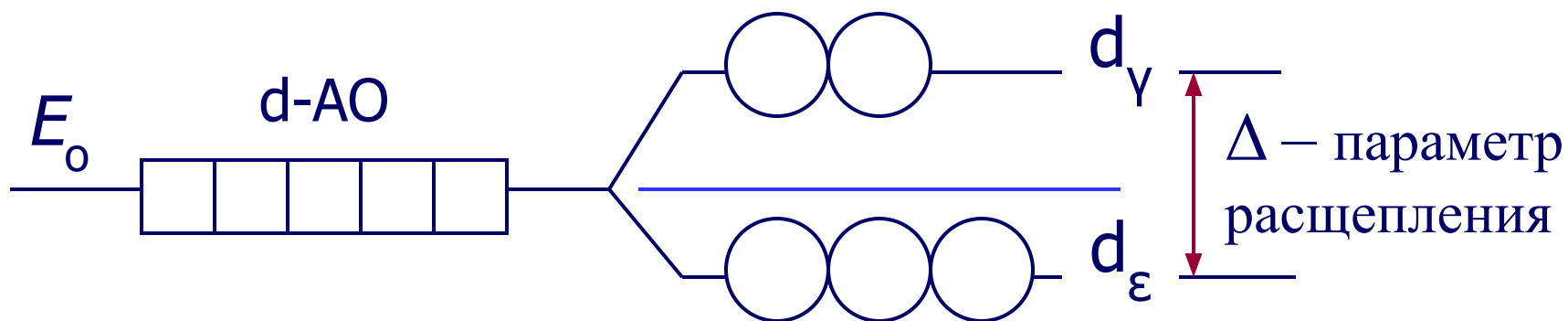
- Связь комплексообразователя (центр. атома) **M** с лигандами **L** считается чисто ионной.
- Лиганды **L** – точечные заряды в вершинах правильных полиэдров, т.е. на максимальном расстоянии друг от друга.
- Взаимодействие **L** между собой не рассматр.
- Детально рассматривается влияние электростатич.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

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:

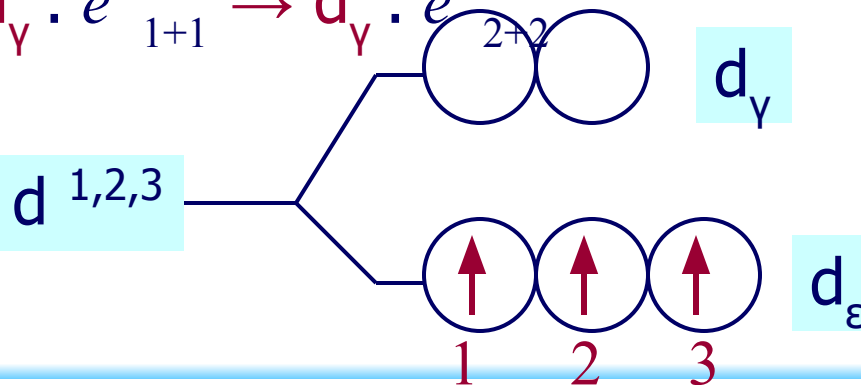
$d_{\varepsilon} : e^{-}_{1+1+1} \rightarrow d_{\varepsilon} : e^{-}_{2+2+2}$
 \rightarrow

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

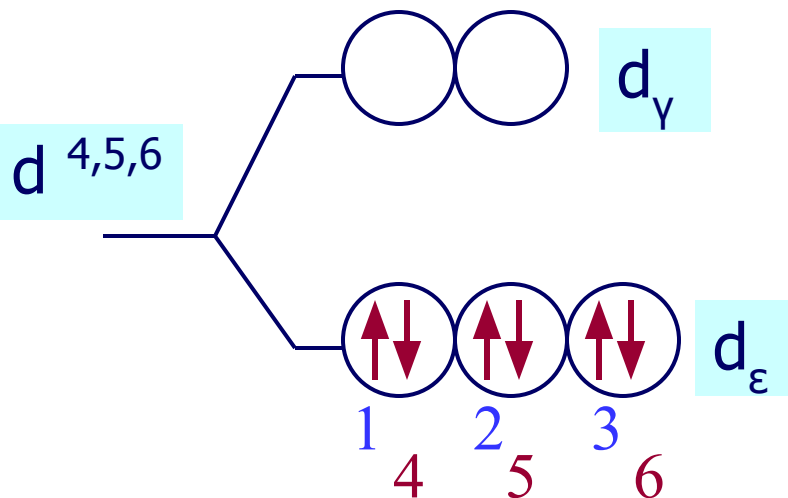
- Слабое поле:

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

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

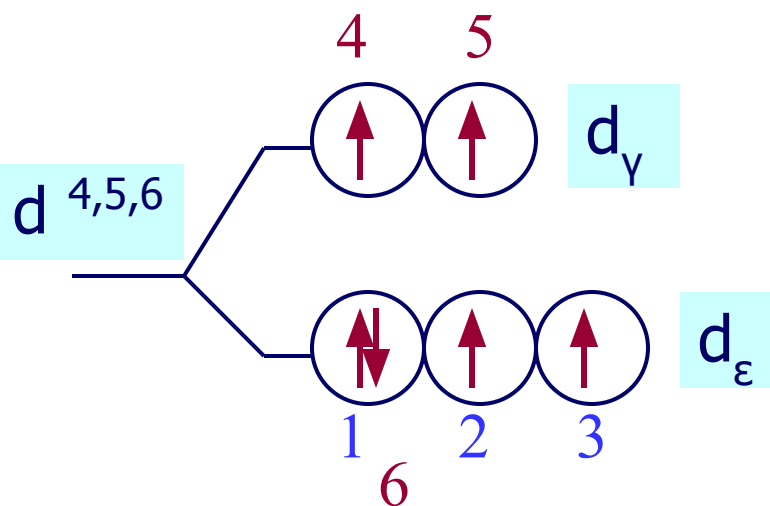


Сильное поле

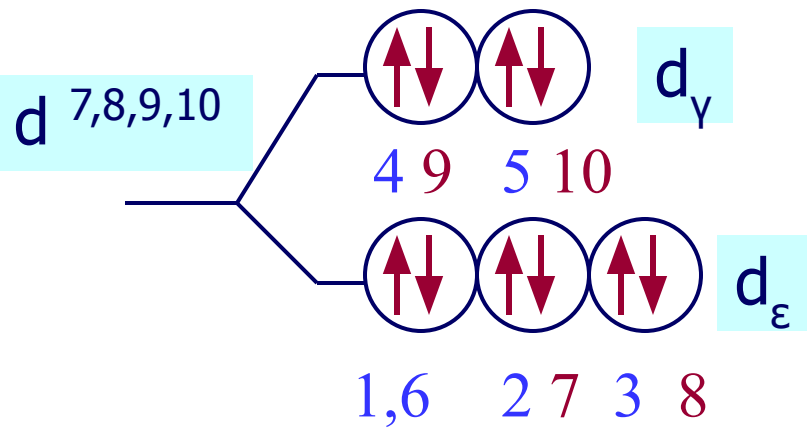
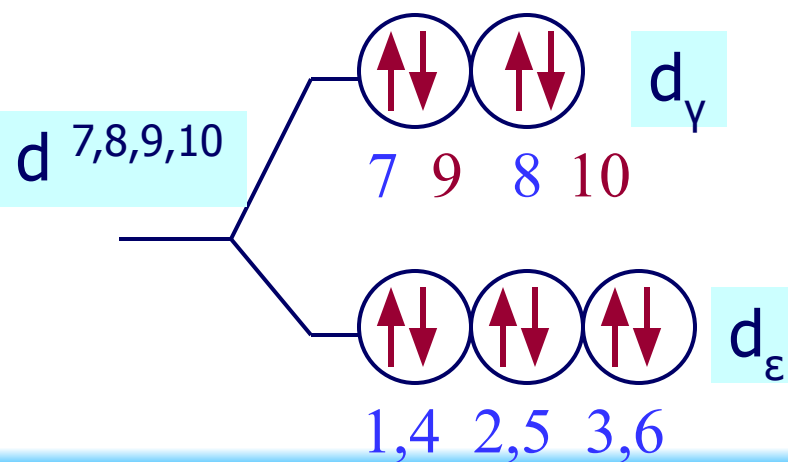


диамагнитный

Слабое поле



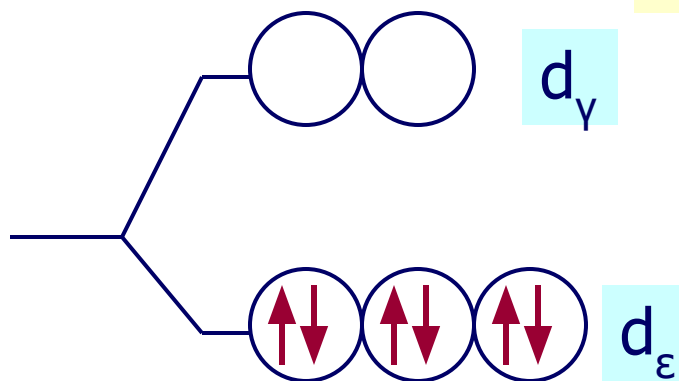
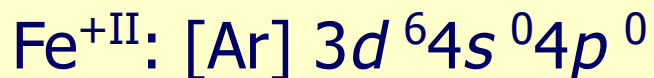
высоко-парамагнитный



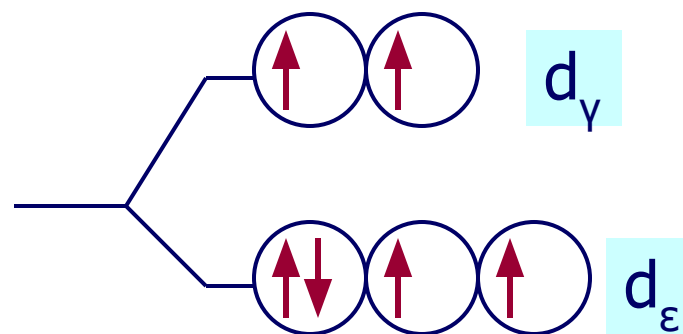
Заселение электронами d_ϵ и d_γ -орбиталей

	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



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



парамагн. $[\text{FeF}_6]^{4-}$

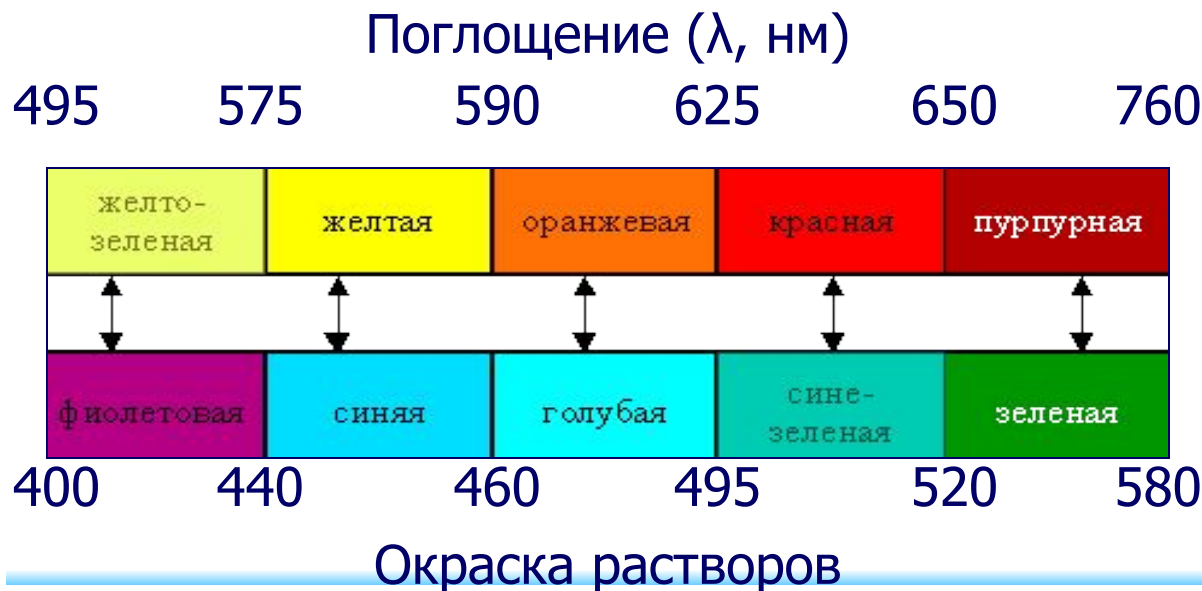
Спектрохимический ряд лигандов:



Увеличение силы поля лигандов

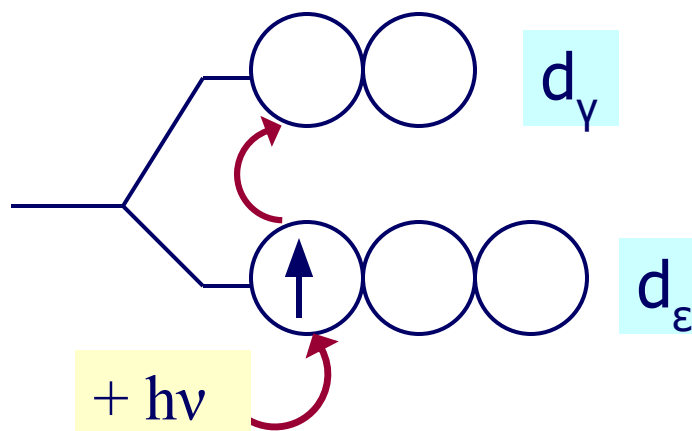
Цветность комплексных соединений

- 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).

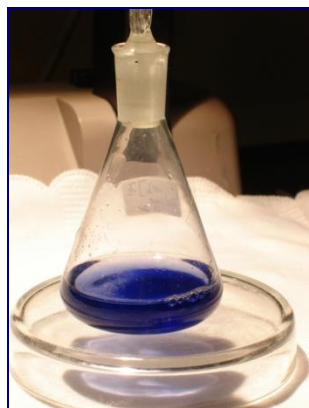
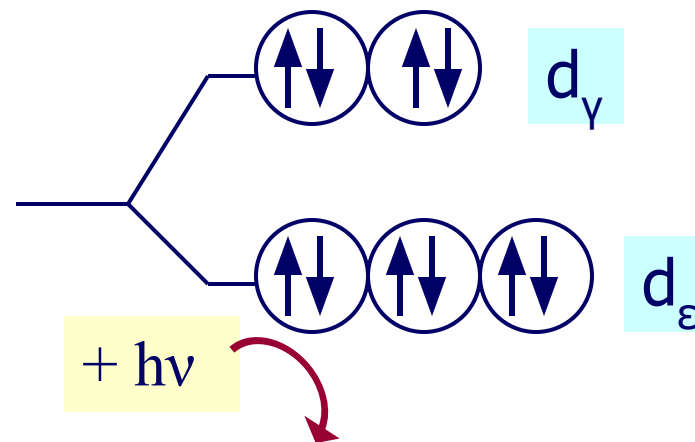


Цвет объекта определяется частотой полос поглощения видимого света

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

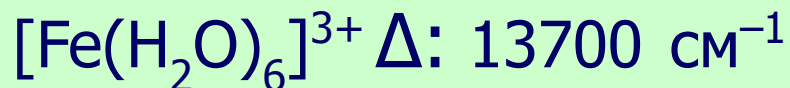
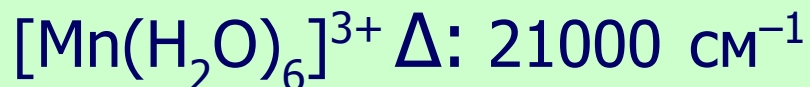
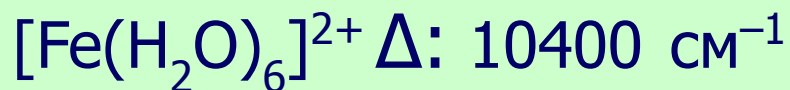
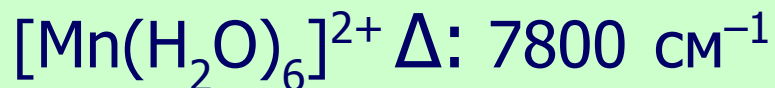
- Комплексы $\text{Sc}(\text{III})$, $\text{Cu}(\text{I})$, $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$ и др. не поглощают энергии в видимой части спектра и поэтому бесцветны.

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

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

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

Примеры



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

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



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



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



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