

# Комплексные соединения

## Лекция 8

# Изомерия

- (от греч. *izos* - равный, *meros* - мера)
- способность веществ образовывать несколько соединений одинакового состава, отличающихся взаимным расположением атомов в молекуле, а следовательно, различных по свойствам.

# Изомерия комплексов обусловлена:

- различиями в строении и координации лигандов,
- различиями в строении внутренней координационной сферы,
- разным распределением частиц между внутренней и внешней сферой.

# Ионизационная изомерия

- Связана с различным распределением заряженных лигандов между внешней и внутренней сферами комплексного соединения;
- **Лиганды во внутренней и внешней координационной сфере меняются местами.**
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{NO}_3$  и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}(\text{NO}_3)]\text{Cl}$ ;
- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}_2$  и  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$

# Сольватная (гидратная) изомерия – частный случай ионизационной изомерии

- заключается в различном распределении молекул растворителя между **внутренней** и **внешней** сферами комплексного соединения, в различном характере химической связи молекул растворителя с комплексообразователем.

# 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

# Связевая (солевая) изомерия

- характерна для комплексов с **амбидентатными** лигандами.
- **Амбидентатный лиганд** – лиганд, который может быть связан с комплексообразователем через разные атомы, входящие в его состав.

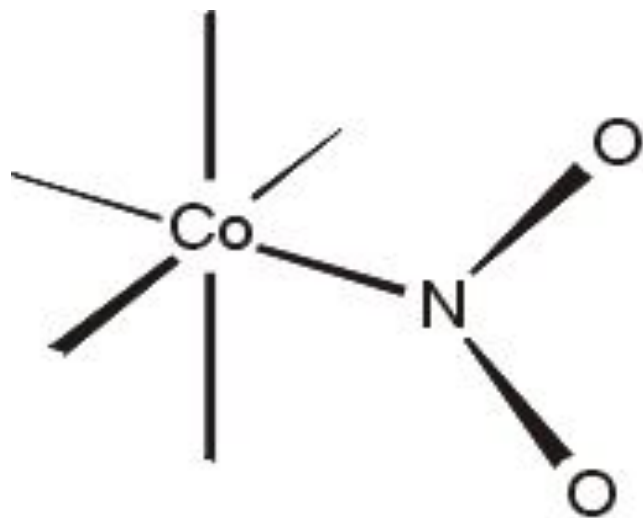
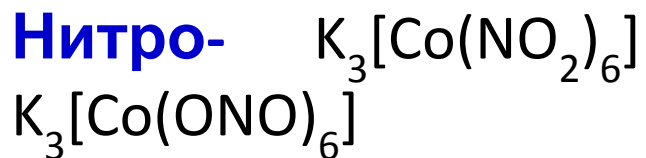
# Связевая (солевая) изомерия

- тиоцианатный лиганд  $\text{NCS}^-$  (роданид-анион) может присоединяться к центральному атому комплекса через атом азота и через атом серы:
- если донорный атом S – **тиоцианато-лиганд**,
- если донорный атом N – **изотиоцианато-лиганд**

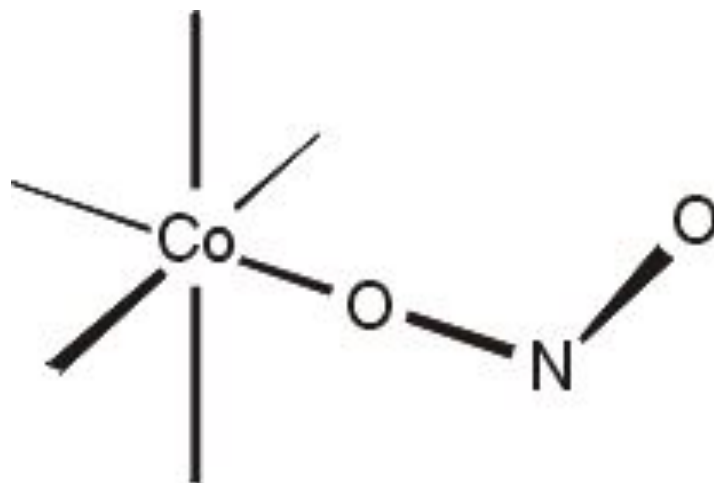


# Связевая изомерия

нитро- и нитрито-комплексы кобальта(III)

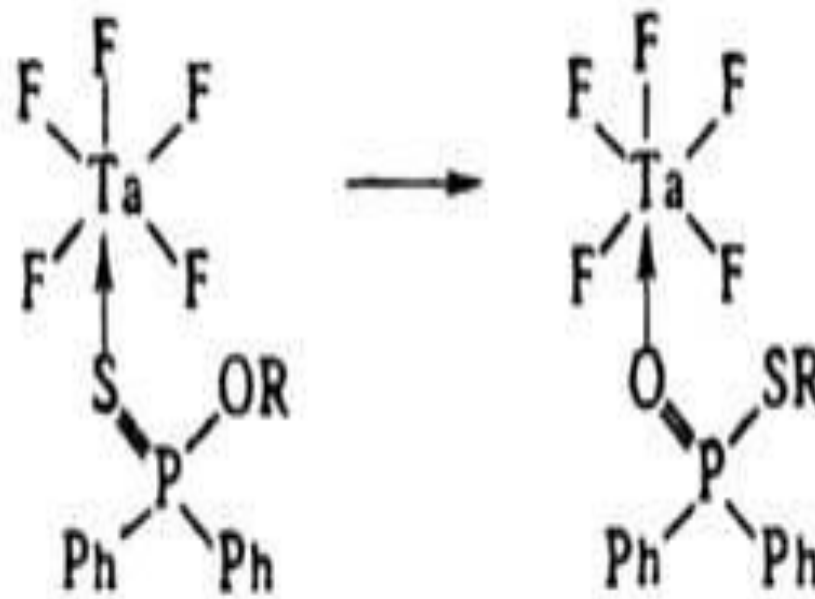


**Нитрито-**



# Лигандная изомерия

- обусловлена существованием комплексов с изомерными формами лиганда.

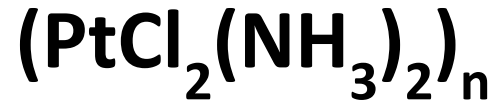


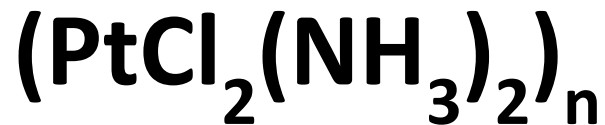
# Координационная изомерия

- для комплексных солей, в которых и катион и анион являются комплексными
- $(\text{CuPt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_4)$
- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$  – фиолетовый цвет
- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{CuCl}_4]$  – желто-коричневый цвет

# Координационная полимерия

- связана с изменением молекулярной массы комплексного соединения





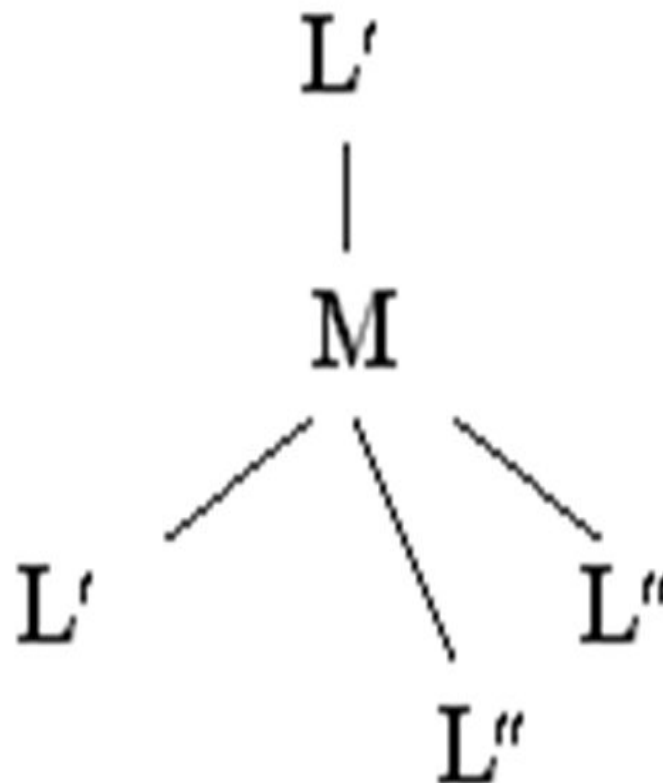
- **Мономер**  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  – соль Пейроне, оба изомера (цис- и транс) желтого цвета;
- **Димеры**  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$  – соль Магнуса, зеленого цвета;  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}][\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$
- **Тример**  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]_2[\text{PtCl}_4]$  – золотистый цвет

# Геометрическая изомерия

- вызвана неодинаковым размещением лигандов во внутренней сфере относительно друг друга;
- необходимо наличие во внутренней координационной сфере не менее двух различных лигандов;

# Геометрическая изомерия

- Комплексные соединения с тетраэдрическим, треугольным и линейным строением **геометрических изомеров не имеют**, поскольку места расположения лигандов двух разных видов вокруг центрального атома равноценны.

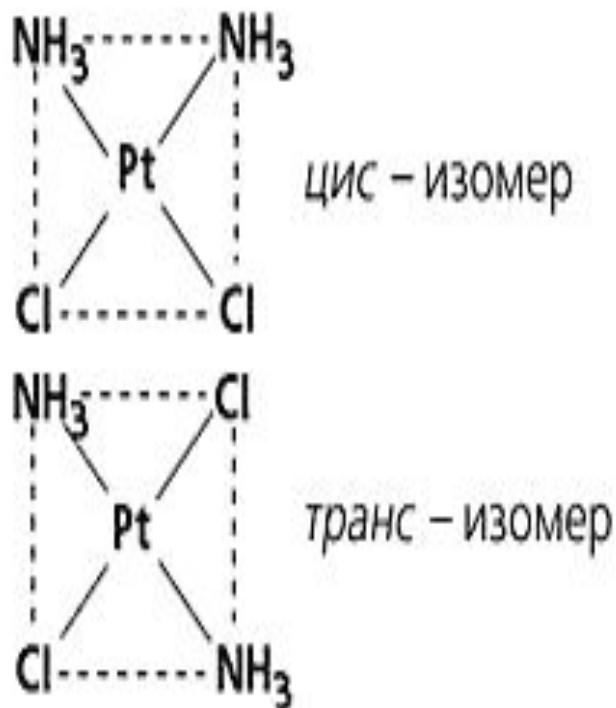


# Геометрическая изомерия

- проявляется преимущественно у комплексных соединений, имеющих октаэдрическое строение, строение плоского квадрата или квадратной пирамиды.

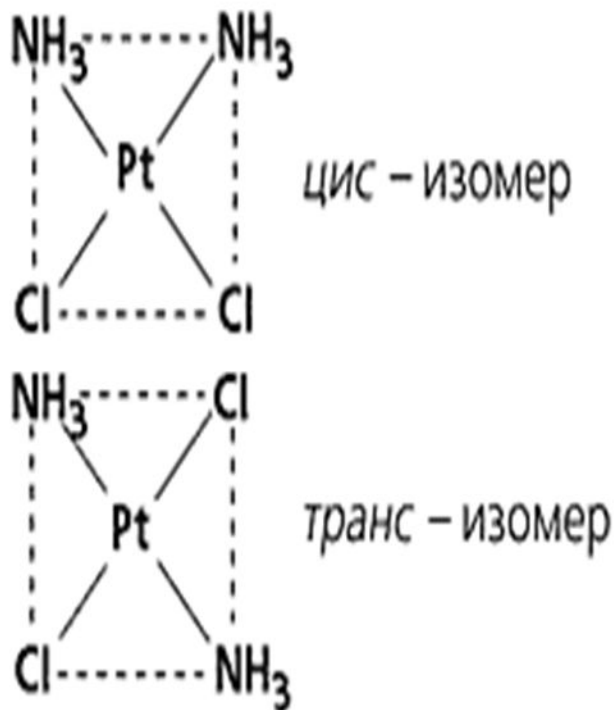


# Геометрическая изомерия



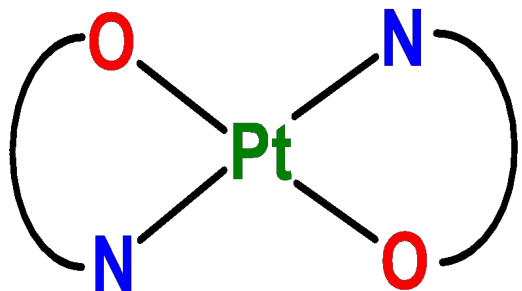
- Изомер, в котором одинаковые лиганды расположены по одному ребру квадрата, называется *цис-формой*, а если по диагонали, это *транс-изомер* (от лат. *cis* - вместе, *trans* - напротив).

# Геометрическая изомерия

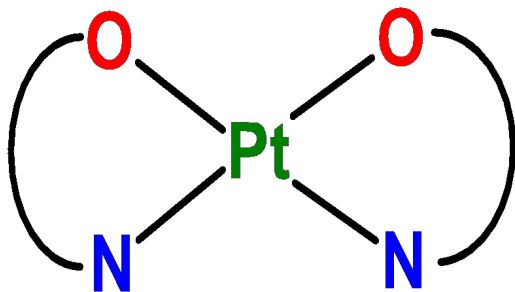
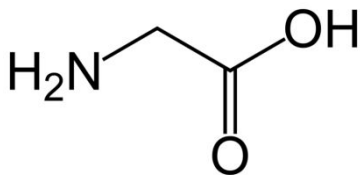


- *Цис-*дихлородиаминоплатина (II)  $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$  оранжево-желтые кристаллы, хорошо растворимые в воде; обладает отчетливо выраженными противоопухолевыми свойствами. (цис-платин)
- *транс-*дихлородиаминоплатина (II) – кристаллы бледно-желтого цвета, растворимость которых в воде несколько ниже, чем у *цис*-изомера.

# Геометрическая изомерия



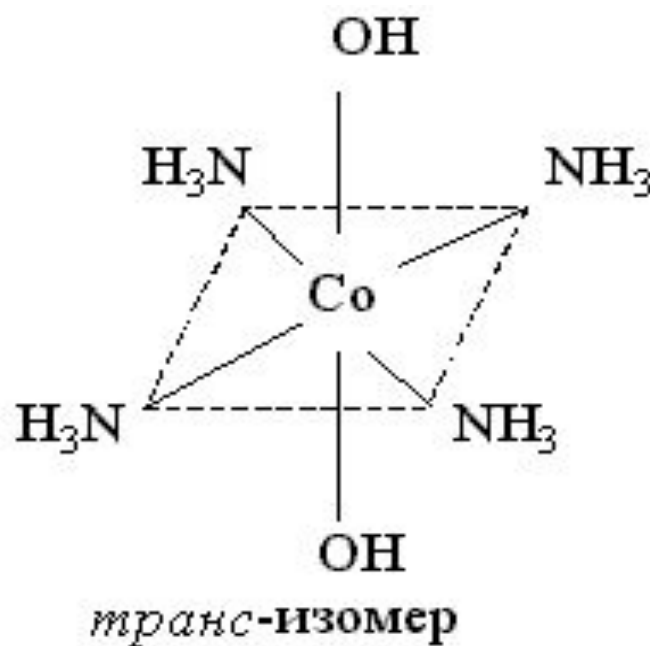
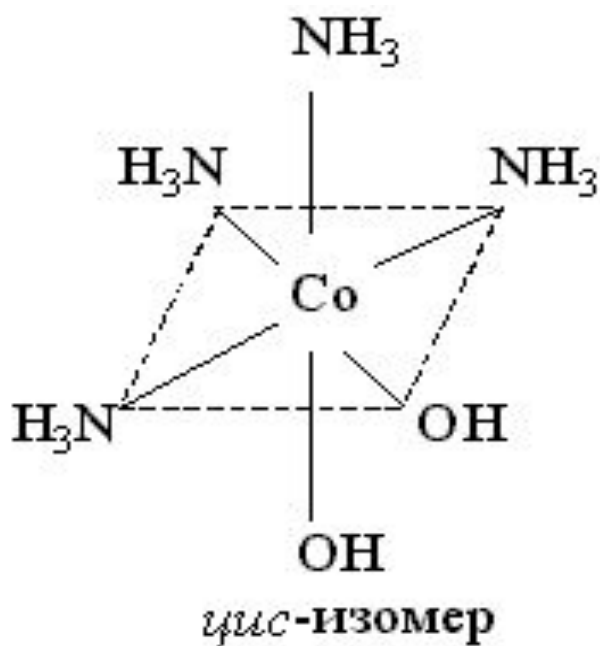
Глицин  
(аминоуксусная  
кислота)

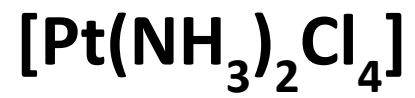


$[\text{Pt}(\text{Gly})_2]$  –  
*диглицината-*  
*платина (II)*

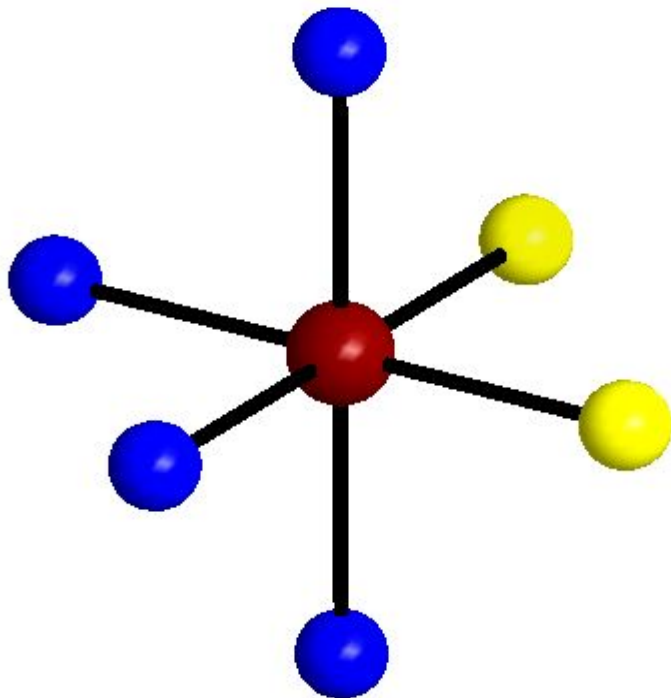
Транс –  
менее  
растворим в  
воде, чем цис  
– изомер

# Катион дигидроксотетраамминкобальта(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]^+$

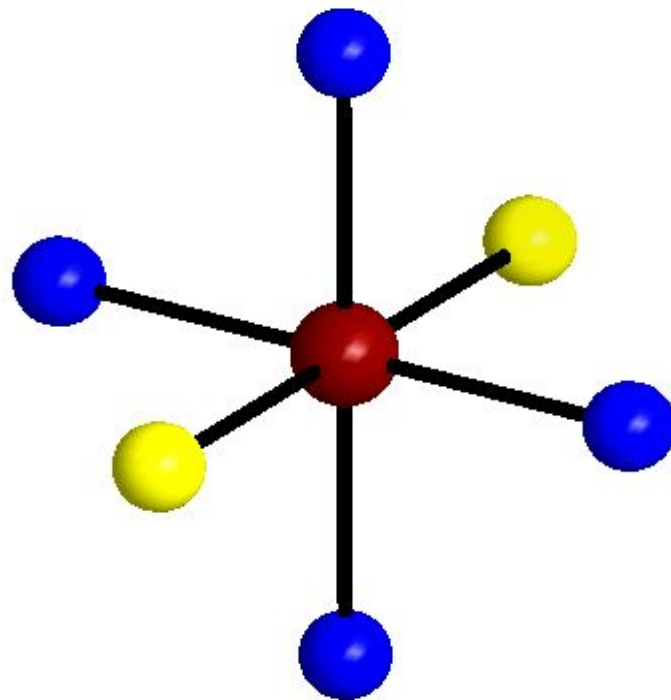




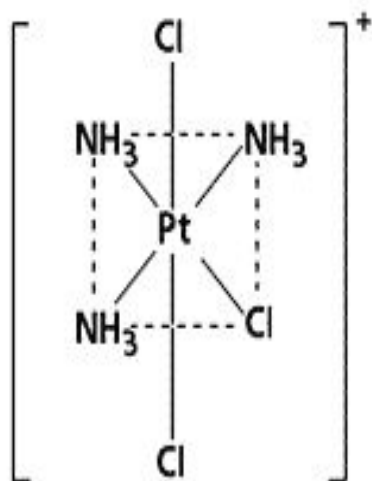
цис- (cis-)



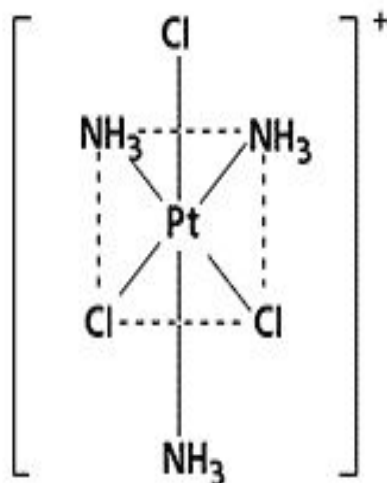
транс- (trans-)



# Геометрическая изомерия



*mer* – изомер



*fac* – изомер

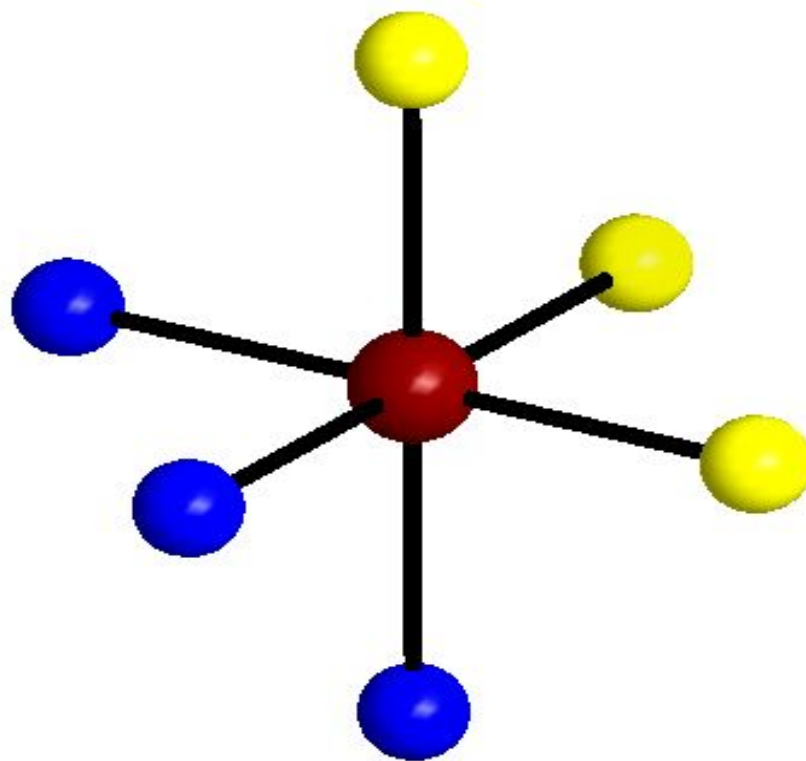
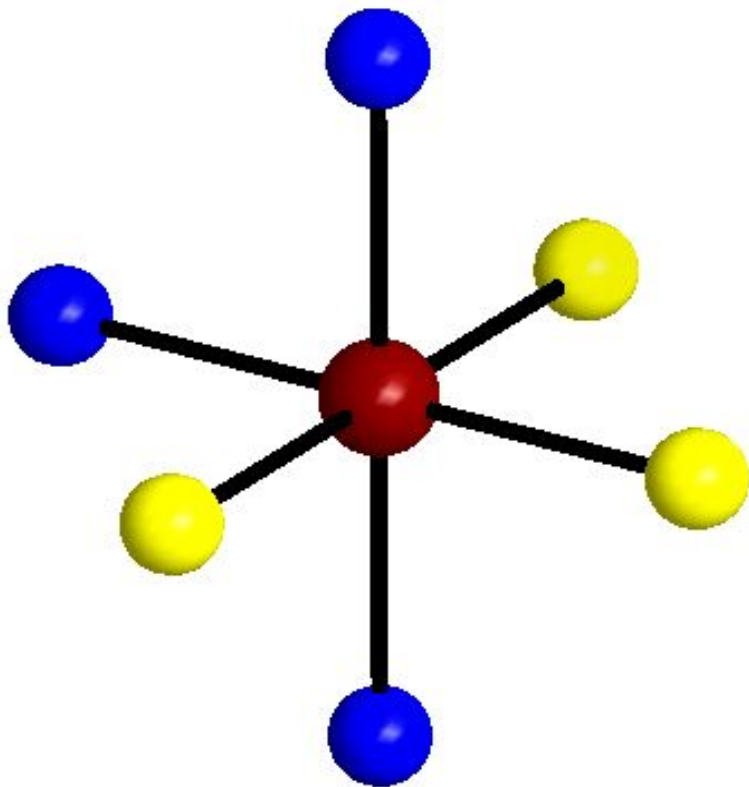
- Конфигурация с тремя одинаковыми лигандами, которые находятся по одному меридиану, получила название ***mer-изомер(ос-)***, (от англ. meridional – меридиональный)
- если лиганды расположены на лицевой стороне, - ***fac-изомер (гран-)***. (от англ. facial - лицевой).

# Геометрическая изомерия



ос- (mer-) реберный

гран- (fac-) граневой



# Оптическая изомерия

- связана со способностью некоторых комплексных соединений существовать в виде двух форм, не совмещаемых в трехмерном пространстве и являющихся **зеркальным отображением** друг друга



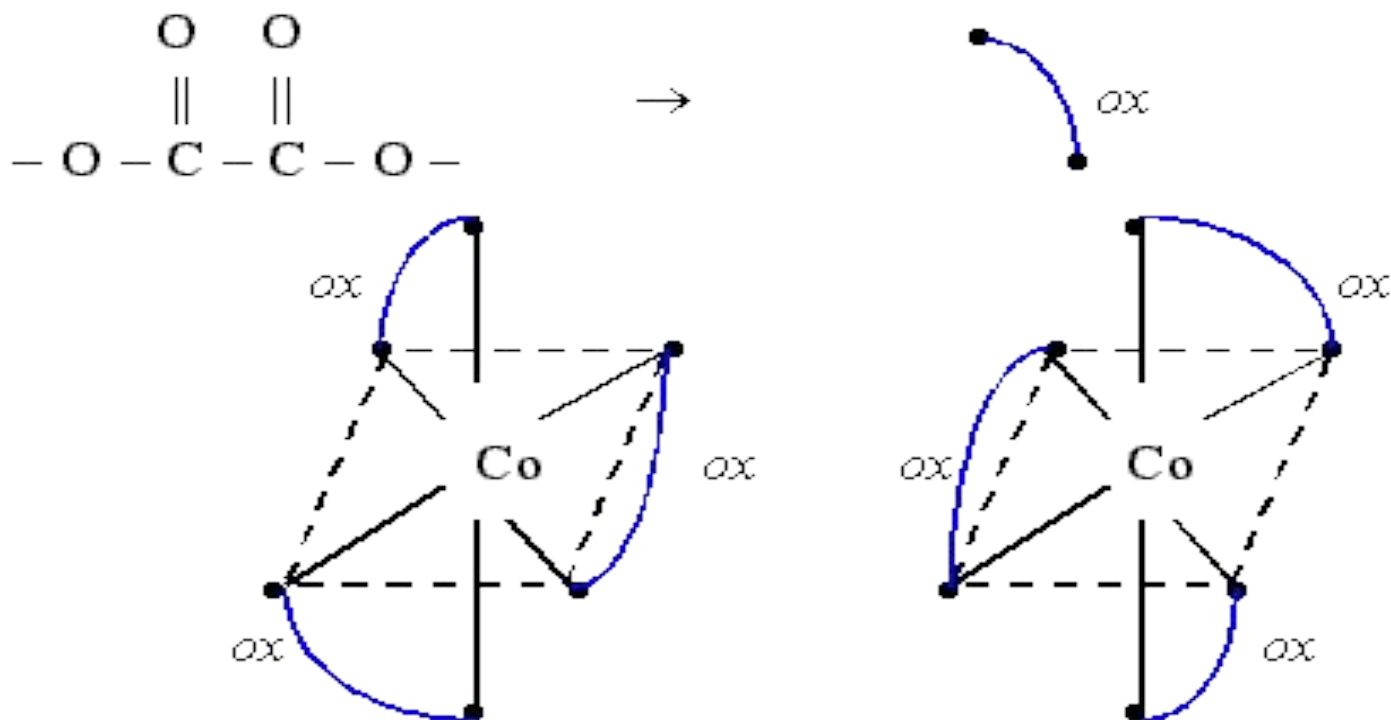
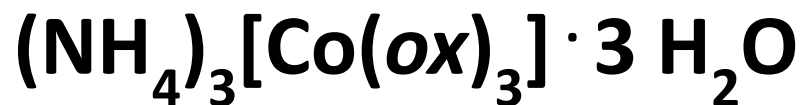


# Оптическая изомерия

- Оптические изомеры отличаются тем, что их растворы способны **вращать плоскость поляризации** светового луча. Один изомер вращает плоскость поляризации **влево** и поэтому называется *L*-изомером, другой – **вправо** и называется *D*-изомером. Два зеркальных изомера образуют пару **энантиомеров**.
- (Аналогичная система обозначений применяется для изомеров органических соединений.)

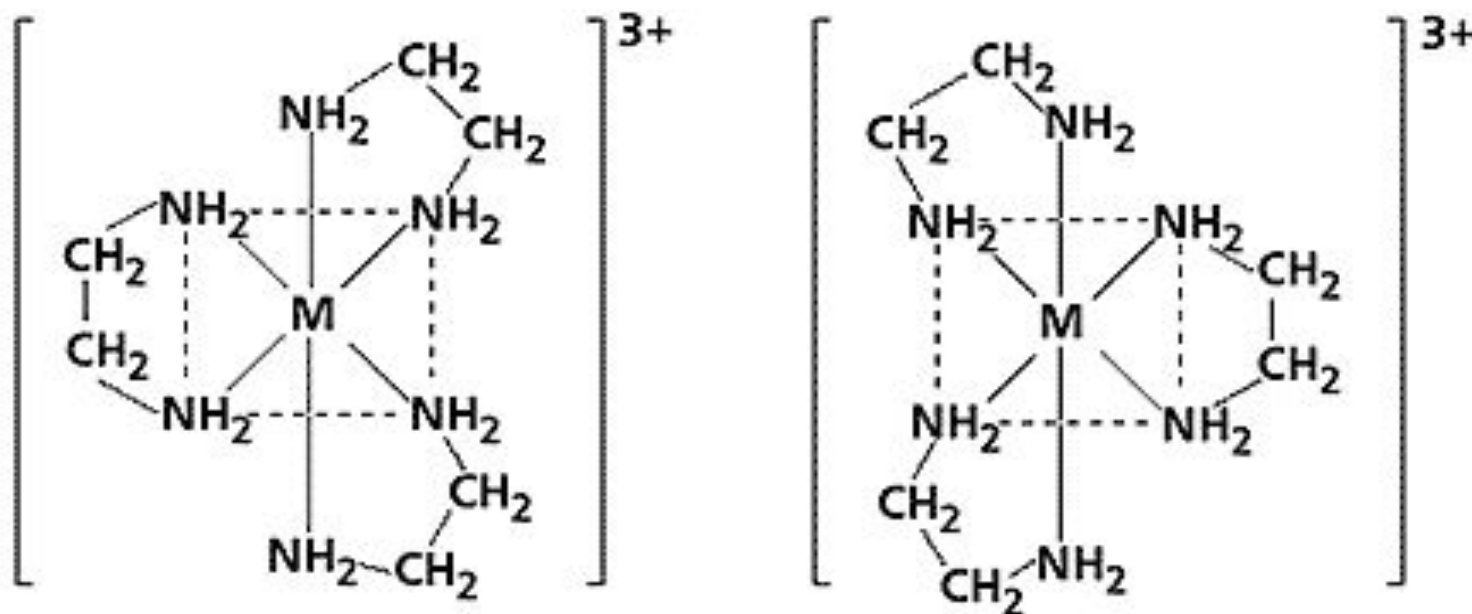
# Тригидрат триоксалатокобальтата(III)

аммония



# Пример оптических изомеров трис- комплекса

M: Cr(III), Co(III), Rh(III) или Ir(III).

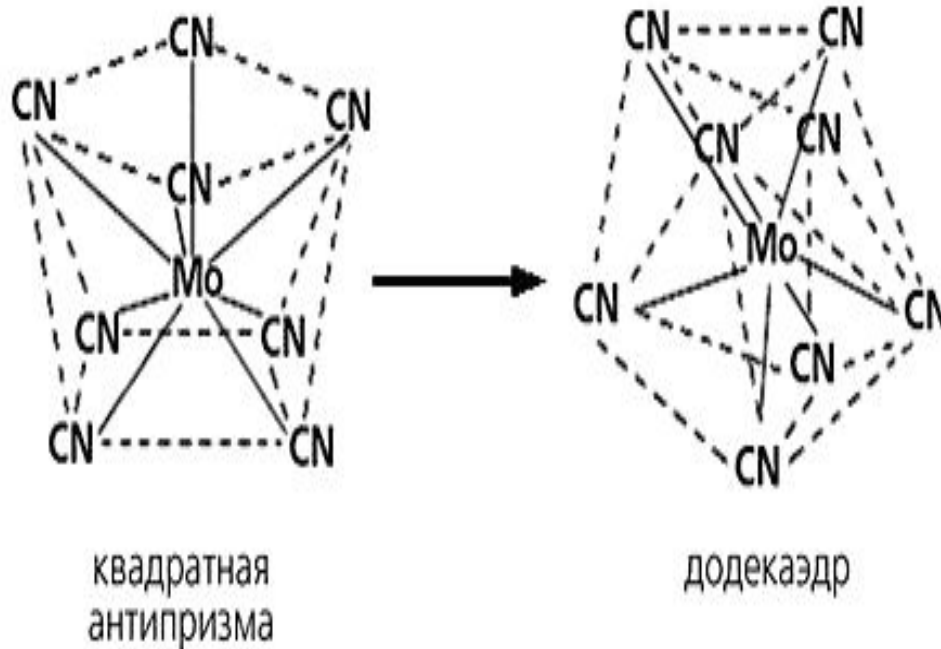


# Оптическая изомерия

- оптические изомеры комплекса  $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]\text{Cl}_2$  (dipy - обозначение 2,2'-дипиридила):  
один из них, правовращающий, - сильный мышинный яд, а другой, левовращающий, действует как противоядие.

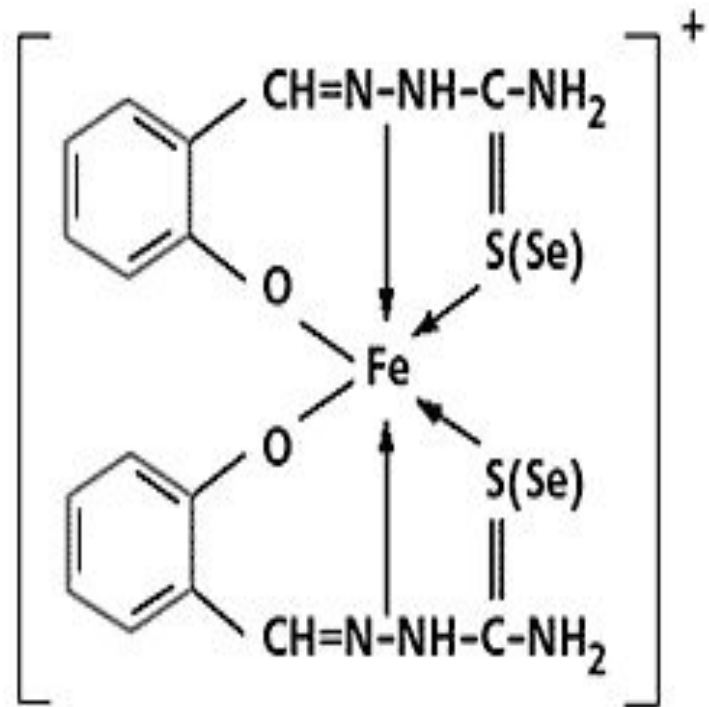
# Конформационная изомерия

- способность комплексов изменять форму координационного полиэдра.
- Эту разновидность изомерии, специфическую и весьма редкую, называют еще **аллогональной** (от греч. *allos* - различный, *gonios* - угол).



# Спиновая изомерия

- Спиновые изомеры - это координационные соединения, у которых в зависимости от температуры или каких-либо иных факторов изменяется лишь число неспаренных электронов, тогда как все остальное одинаково.



Изомер, который содержит один неспаренный электрон, существует при низкой (<270 K) температуре, а второй, с пятью такими электронами, - при высокой.

# ИЗОМЕРИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Изомерия

Структурная изомерия

Стереои́зомерия

Гидратная  
изомерия

Ионизационная  
изомерия

Геометрическая  
изомерия  
(цис- и транс-)

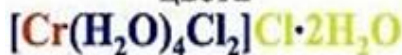
Оптическая  
изомерия



серо - фиолетового  
цвета

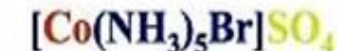
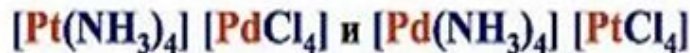


зелено - фиолетового  
цвета

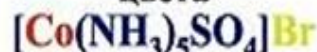


темно - зеленого  
цвета

Координационная  
изомерия

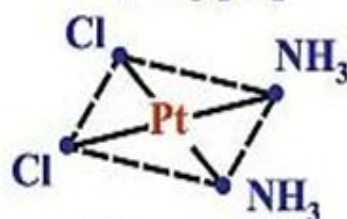


красно - фиолетового  
цвета

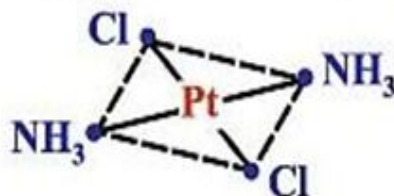


красного цвета

Плотно-квадратный  
комплекс 1  
 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$

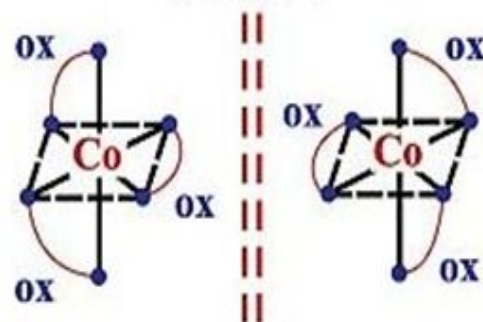


Цис - изомер  
(оранжевого цвета)



Транс - изомер  
(желтого цвета)

Зеркальная  
плоскость



Оптические изомеры  
октаэдрического  
аниона  
 $[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-}$