

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

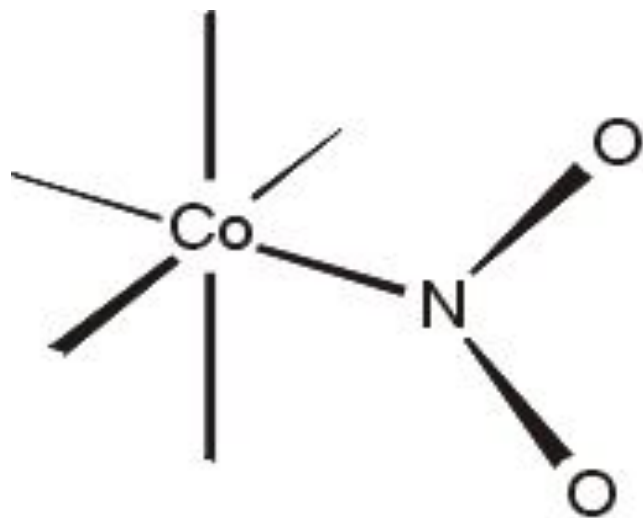
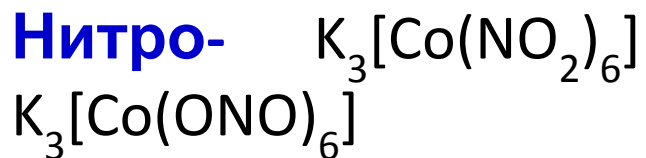
- характерна для комплексов с **амбидентатными** лигандами.
- **Амбидентатный лиганд** – лиганд, который может быть связан с комплексообразователем через разные атомы, входящие в его состав.

Связевая (солевая) изомерия

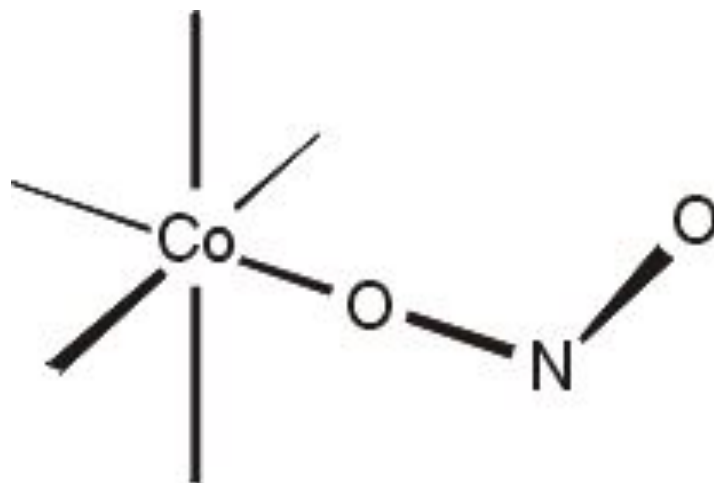
- тиоцианатный лиганд NCS^- (роданид-анион) может присоединяться к центральному атому комплекса через атом азота и через атом серы:
- если донорный атом S – **тиоцианато-лиганд**,
- если донорный атом N – **изотиоцианато-лиганд**

Связевая изомерия

нитро- и нитрито-комплексы кобальта(III)

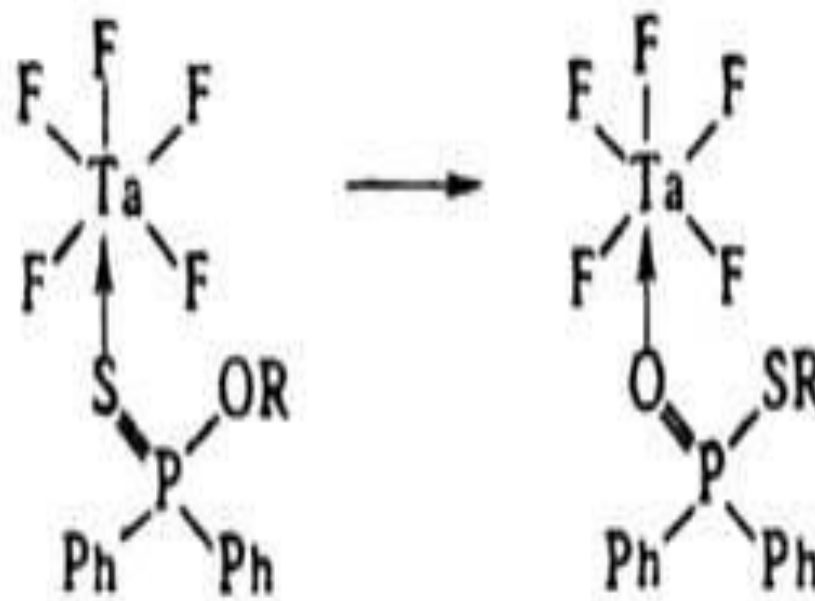


Нитрито-



Лигандная изомерия

- обусловлена существованием комплексов с изомерными формами лиганда.

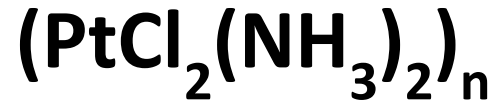


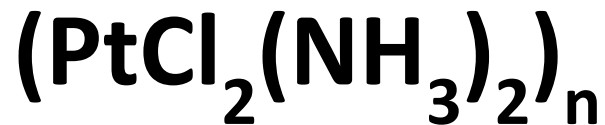
Координационная изомерия

- 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





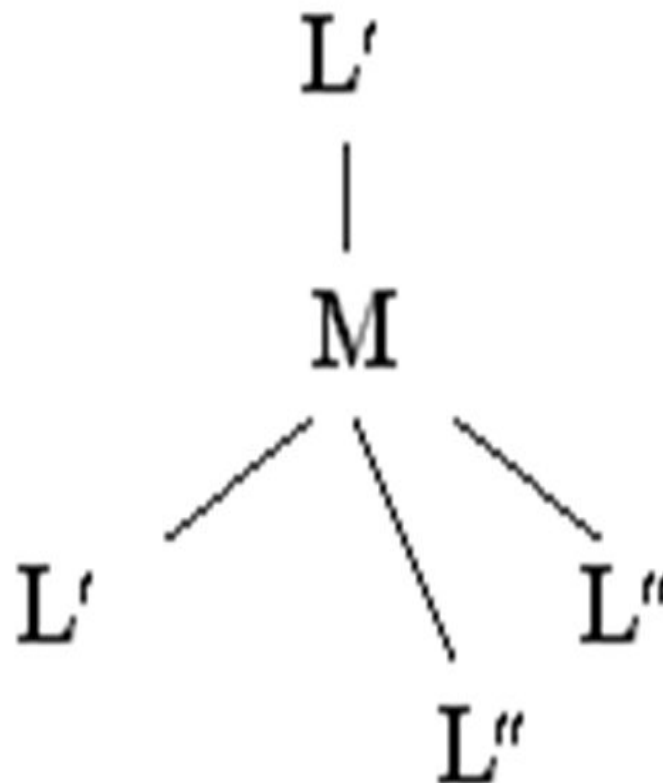
- **Мономер** $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – соль Пейроне, оба изомера (цис- и транс) желтого цвета;
- **Димеры** $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ – соль Магнуса, зеленого цвета; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}][\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$
- **Тример** $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]_2[\text{PtCl}_4]$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

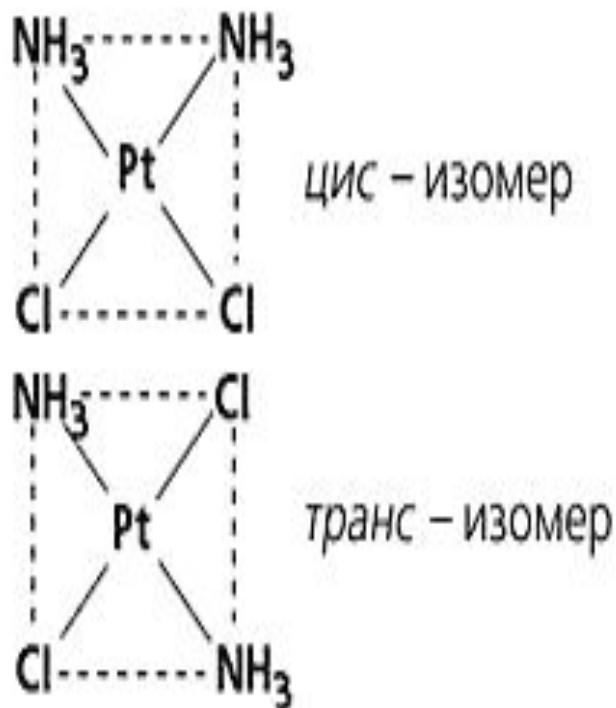
- Комплексные соединения с тетраэдрическим, треугольным и линейным строением **геометрических изомеров не имеют**, поскольку места расположения лигандов двух разных видов вокруг центрального атома равноценны.



Геометрическая изомерия

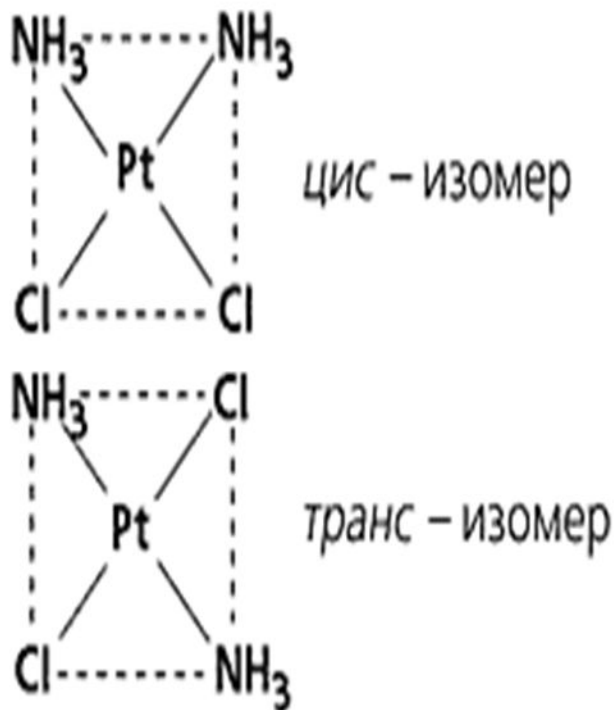
- проявляется преимущественно у комплексных соединений, имеющих октаэдрическое строение, строение плоского квадрата или квадратной пирамиды.

Геометрическая изомерия



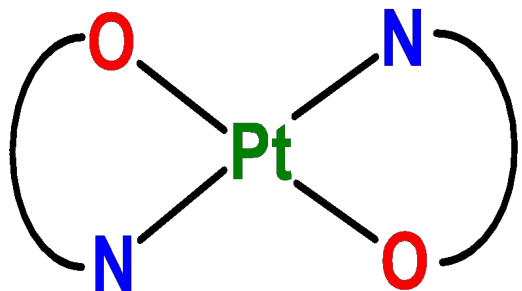
- Изомер, в котором одинаковые лиганды расположены по одному ребру квадрата, называется *цис-формой*, а если по диагонали, это *транс-изомер* (от лат. *cis* - вместе, *trans* - напротив).

Геометрическая изомерия

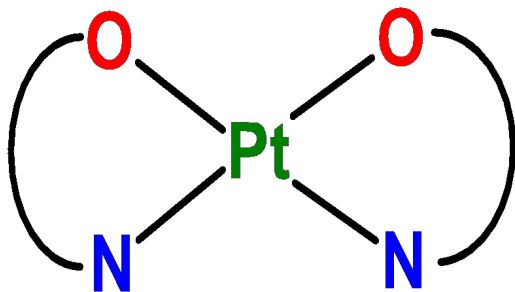
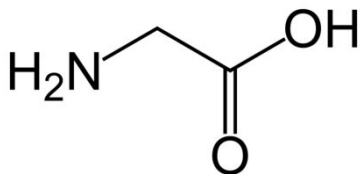


- *Цис*-дихлородиаминоплатина (II) $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ оранжево-желтые кристаллы, хорошо растворимые в воде; обладает отчетливо выраженными противоопухолевыми свойствами. (цис-платин)
- *транс*-дихлородиаминоплатина (II) – кристаллы бледно-желтого цвета, растворимость которых в воде несколько ниже, чем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

Геометрическая изомерия



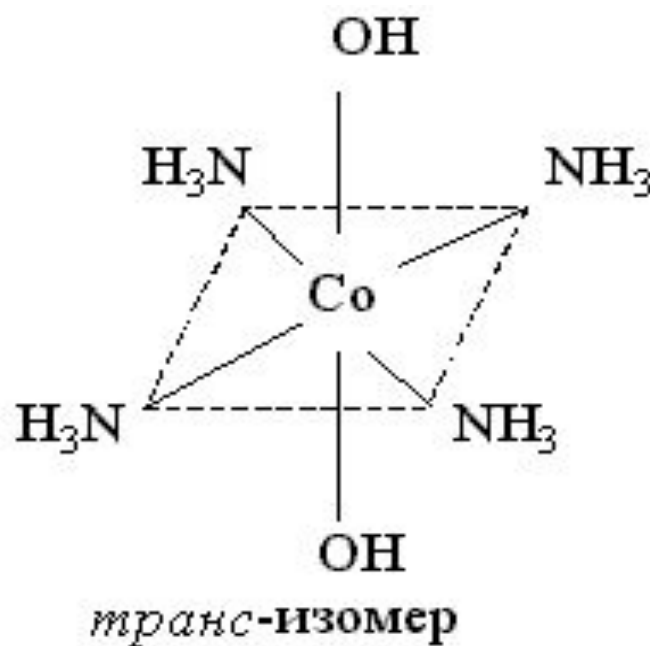
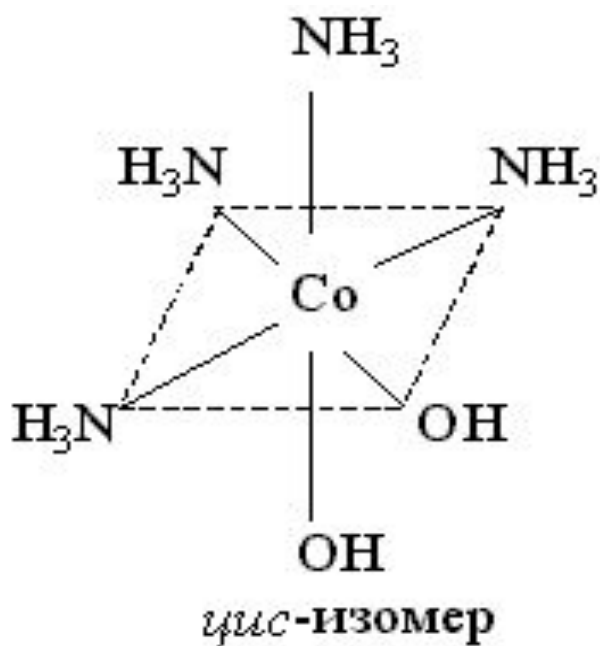
Глицин
(аминоуксусная
кислота)



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

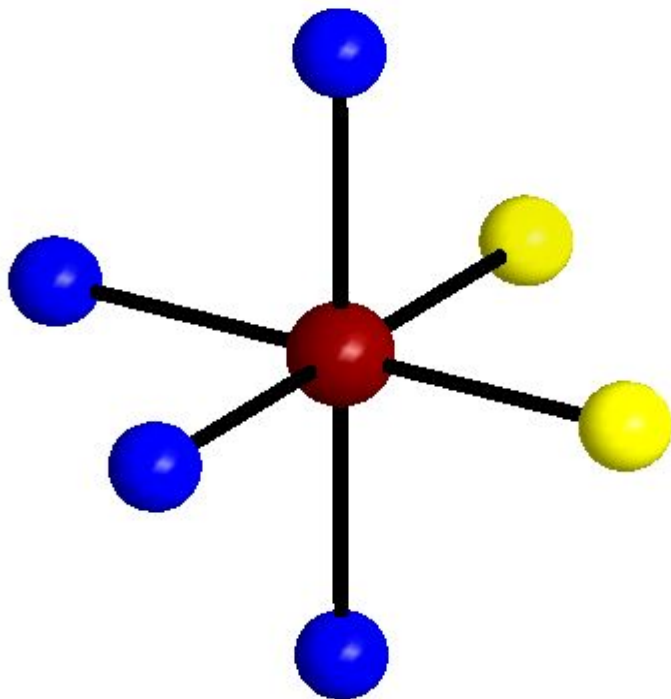
Транс –
менее
растворим в
воде, чем цис
– изомер

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

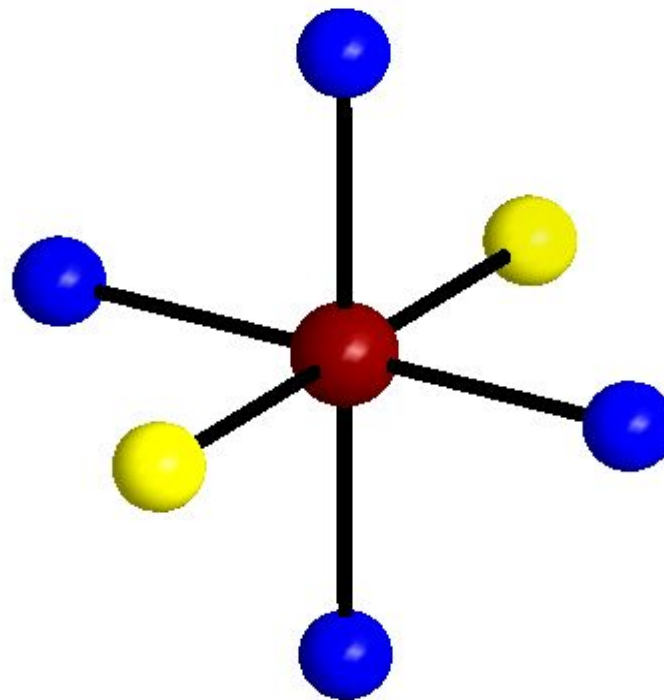




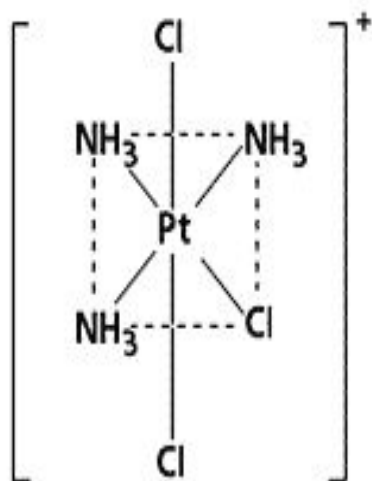
цис- (cis-)



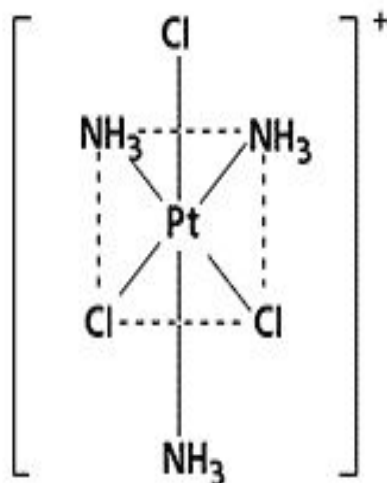
транс- (trans-)



Геометрическая изомерия



mer – изомер



fac – изомер

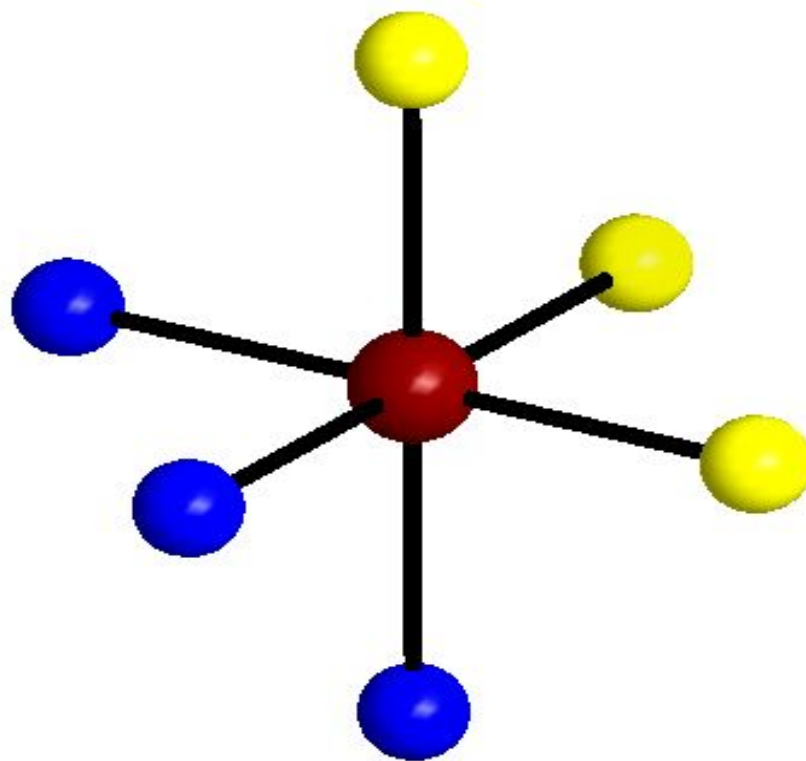
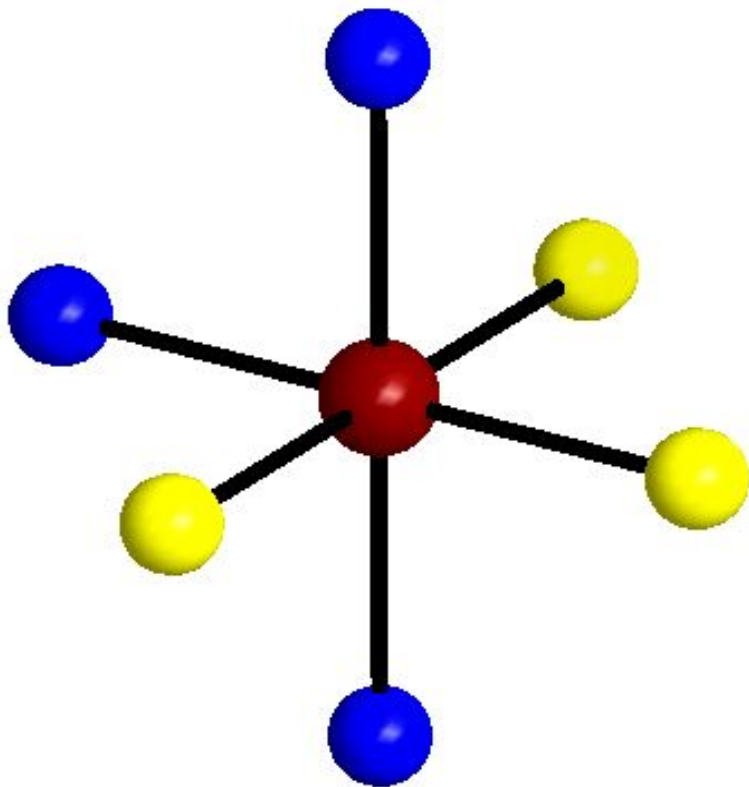
- Конфигурация с тремя одинаковыми лигандами, которые находятся по одному меридиану, получила название ***mer-изомер(ос-)***, (от англ. meridional – меридиональный)
- если лиганды расположены на лицевой стороне, - ***fac-изомер (гран-)***. (от англ. facial - лицевой).

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

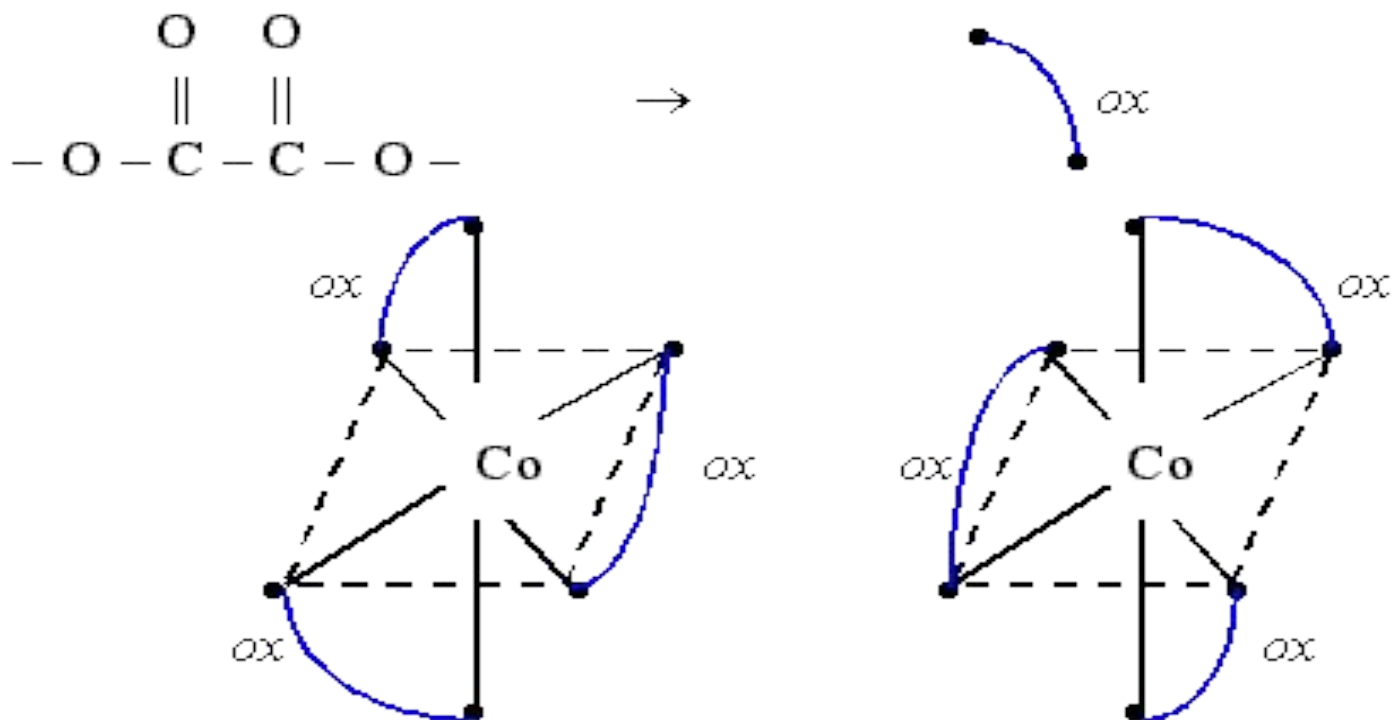
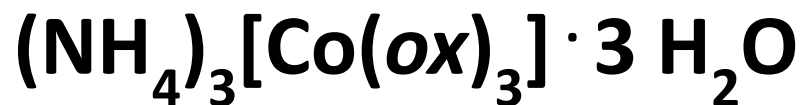


Оптическая изомерия

- 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.)

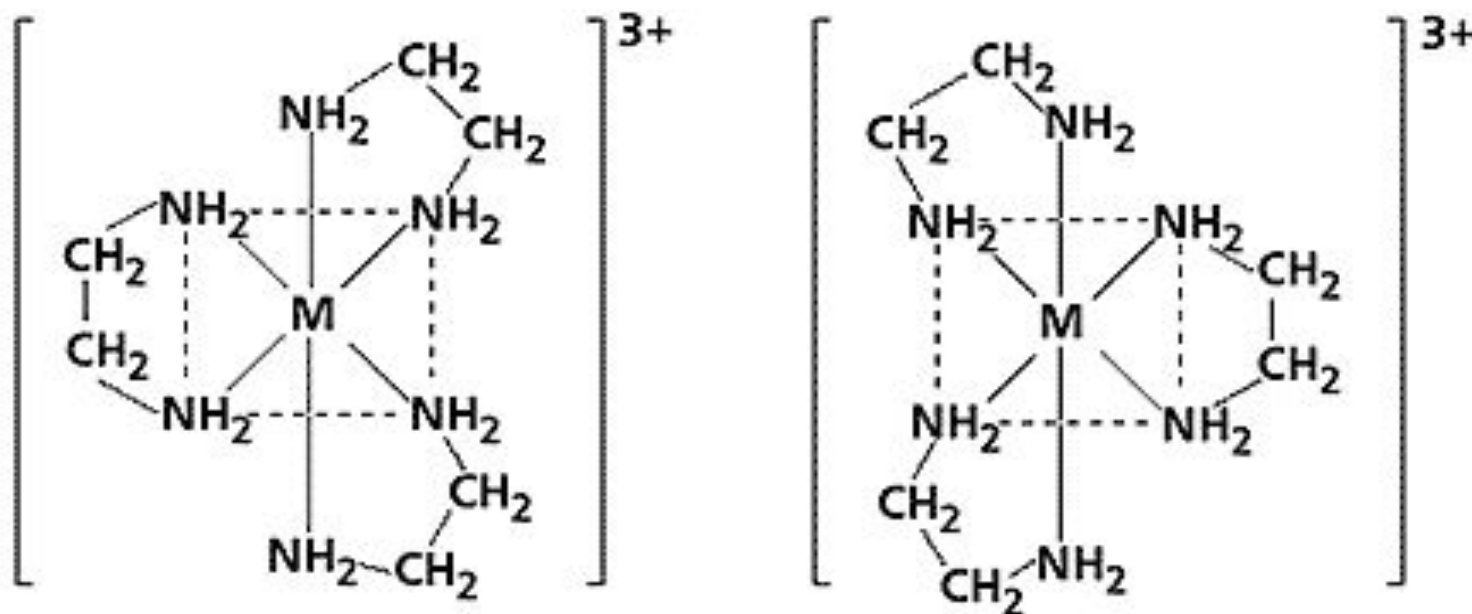
Тригидрат триоксалатокобальтата(III)

аммония



Пример оптических изомеров трис- комплекса

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

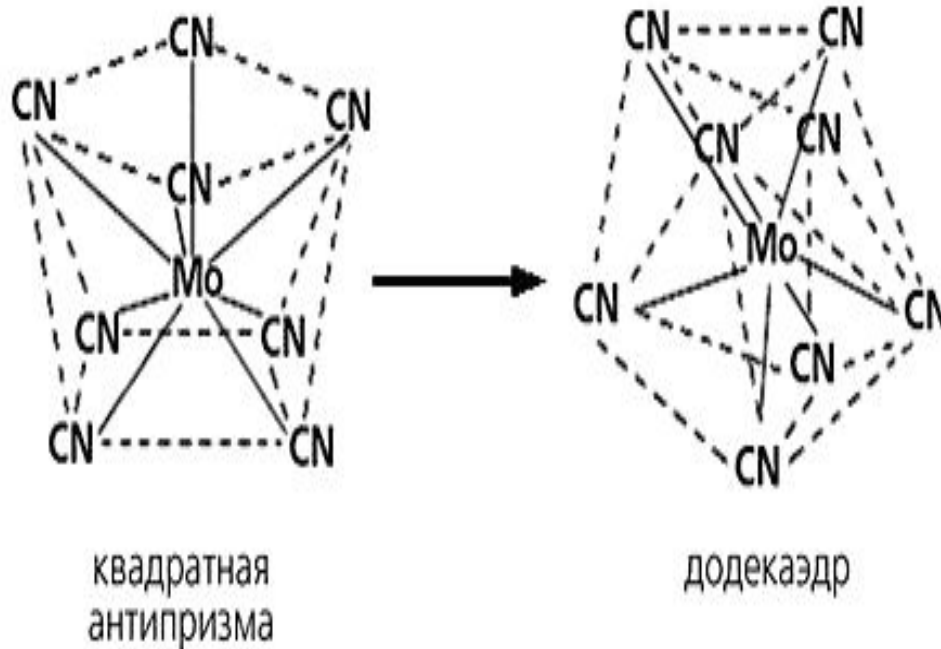


Оптическая изомерия

- 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.

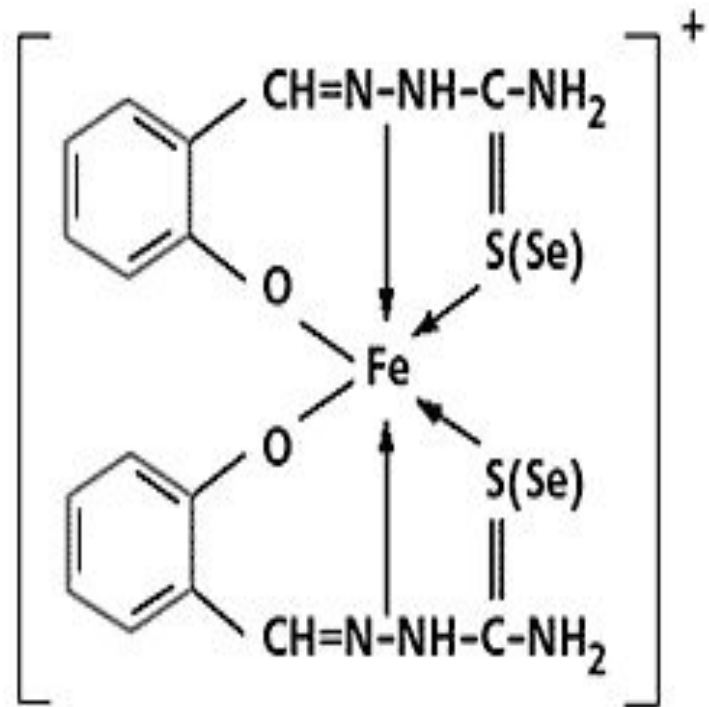
Конформационная изомерия

- 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

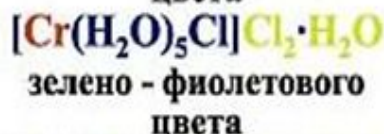
Структурная изомерия

Стереои́зомерия

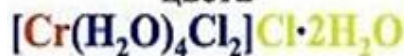
Гидратная
изомерия



серо - фиолетового
цвета

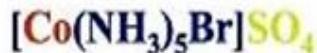


зелено - фиолетового
цвета

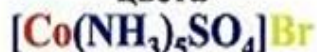


темно - зеленого
цвета

Ионизационная
изомерия

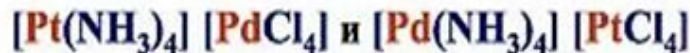


красно - фиолетового
цвета



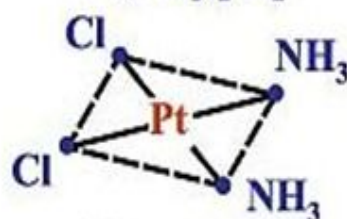
красного цвета

Координационная
изомерия

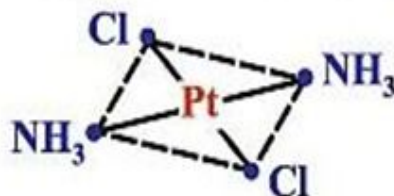


Геометрическая
изомерия
(цис- и транс-)

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



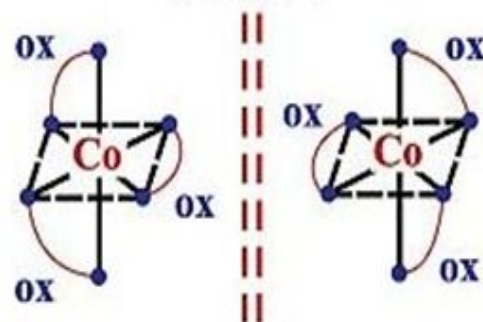
Цис - изомер
(оранжевого цвета)



Транс - изомер
(желтого цвета)

Оптическая
изомерия

Зеркальная
плоскость



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