

International conference “Topical Problems of Organometallic and Coordination Chemistry” (V Razuvaev Lectures)

3-9 сентября 2010 года

Нижний Новгород – Елабуга – Ульяновск - Нижний Новгород

ПЕРВОЕ ИНФОРМАЦИОННОЕ СООБЩЕНИЕ

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН

Основные тематики сессий:

- Соединения переходных и непереходных металлов, лантаноидов
- Координационная и бионеорганическая химия
- Металлоорганическая химия и катализ
- Координационные полимеры
- Химия материалов

В работе Конференции запланирована отдельная сессия для молодых ученых.

Конференция будет проводиться на борту комфортабельного четырехпалубного теплохода «Георгий Жуков» с 3 по 9 сентября 2010 года. Маршрут движения теплохода Нижний Новгород – Казань – Елабуга – Ульяновск – Чебоксары – Нижний Новгород.

Сроки

Регистрация: до 15.04.2010

Второй циркуляр – 15.04.2010

Подача тезисов: до 01.06.2010

e-Mail: razuvaev2010@iomc.ras.ru

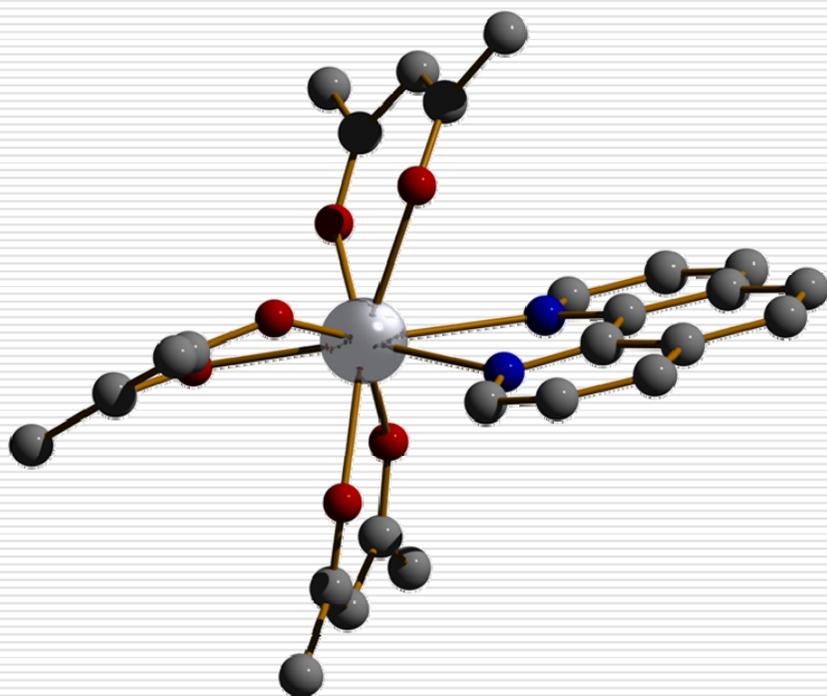
WWW: razuvaev2010.iomc.ras.ru



Химическая связь и молекулярные параметры координационных соединений. Строение и устойчивость координационных полиэдров

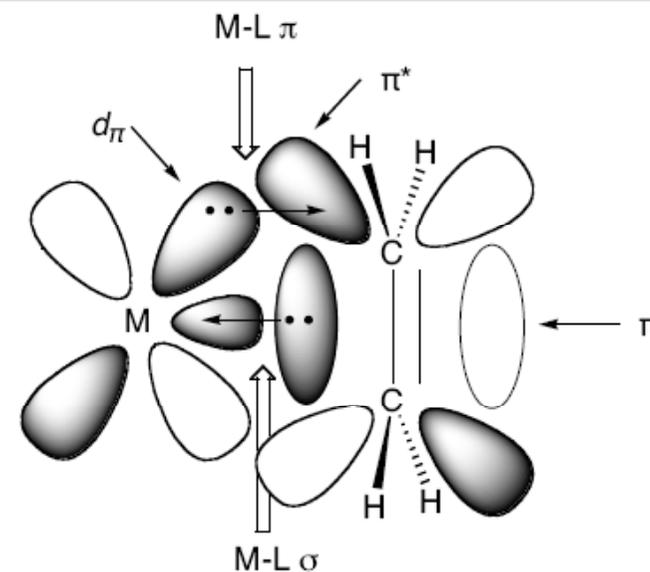
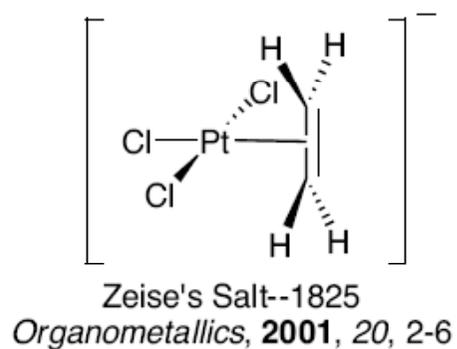
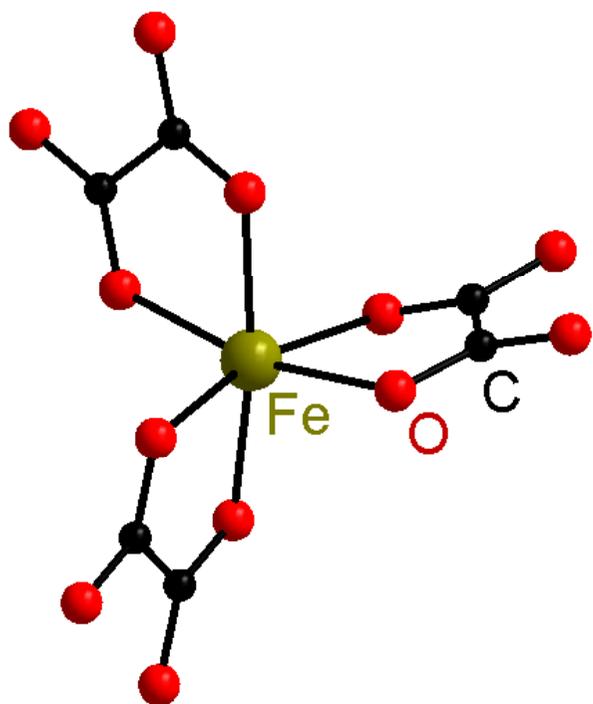
Часть 3

«Химическое строение, изомерия координационных соединений»



Презентации к лекциям по курсу «Основы координационной и супрамолекулярной химии», весна 2010

Пространственное и электронное строение



Особенности пространственного (геометрического) строения КС

Зависит от всех внутренних и внешних взаимодействий КС:

- электронное строение комплексообразователя:

Ех.: $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ - тетраэдр, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ - плоский квадрат???

$[\text{CoL}_6]$ – правильный октаэдр, $[\text{CuL}_6]$ – искаженный???

- форма и размеры лигандов:

Ех.: $\text{L} = \text{NAlk}_3, \text{PAlk}_3 \rightarrow \text{КЧ}$ не более 2...3

- внешние условия: агрегатное состояние, T, p , ММВ

Координационные числа и геометрия КС

!!! А. Вернер: октаэдры – КЧ 6, плоские квадраты – КЧ 4

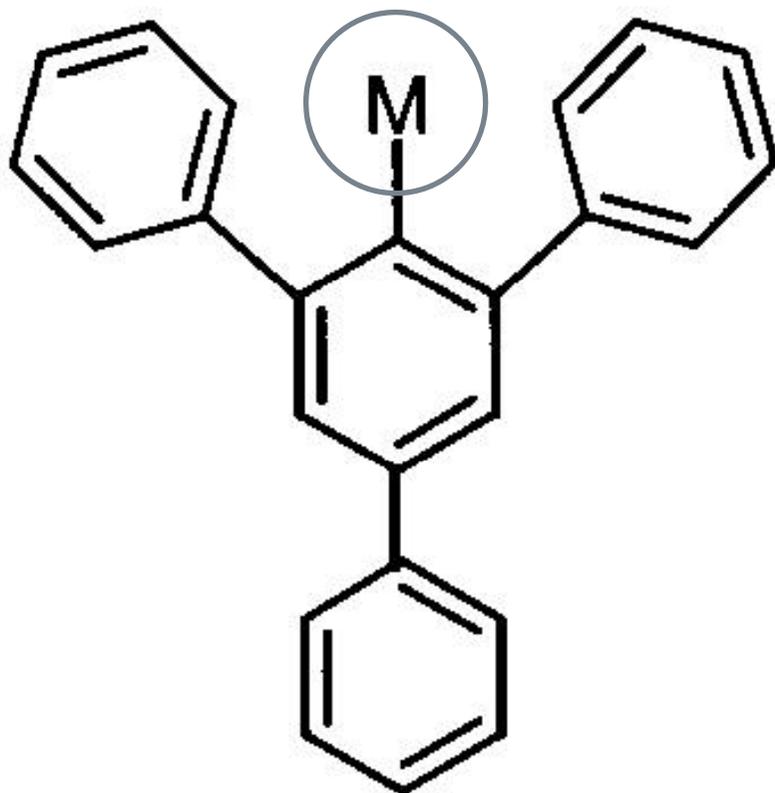
Методы определения геометрии соединений:

- *дифракционные* (РСА, электроно- и нейтронография);
 - *спектральные* (поглощение, испускание от γ -ядерного и рентгеновского до микроволнового, спектры оптического вращения и КД, магниторезонансные спектры и др.);
 - *магнитные;*
 - *теоретические расчеты.*
-

Факторы, влияющие на геометрию КС:

- *тип и свойства комплексообразователя (электронная конфигурация);*
- *наличие в координационной сфере донорных атомов разных типов (размеры лигандов, характер связи с комплексообразователем);*
- *стерические затруднения (конформации, стереохимическая жесткость, размеры лигандов, хелатных циклов);*
- *квантовохимические эффекты (природа связи, эффект Яна – Теллера);*
- *ММВ (сольватирующая среда, эффекты упаковки в кристаллах);*
- *параметры внешних условий (T , p);*
- *агрегатное состояние вещества.*

КЧ 1



$M = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$

«Классических» комплексов нет, только металлоорганика.

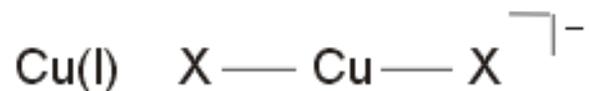
Требуется экранирование!!!

КЧ 2



Две геометрические конфигурации:

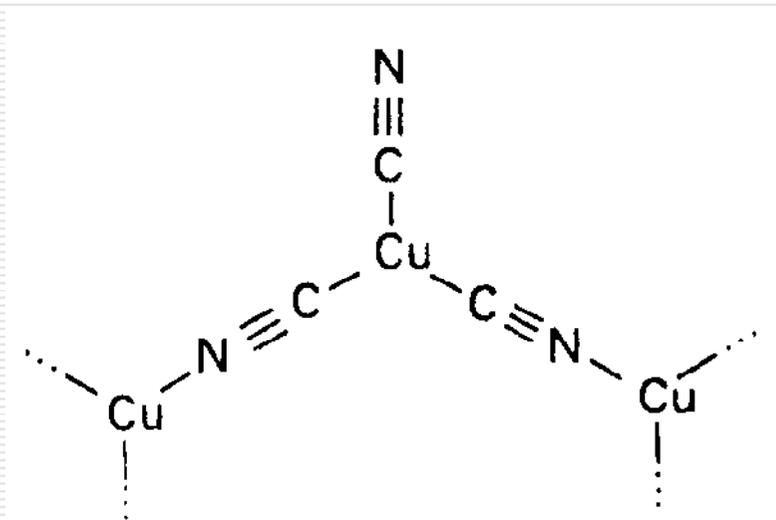
линейная и угловая



КЧ 3

- встречается редко.

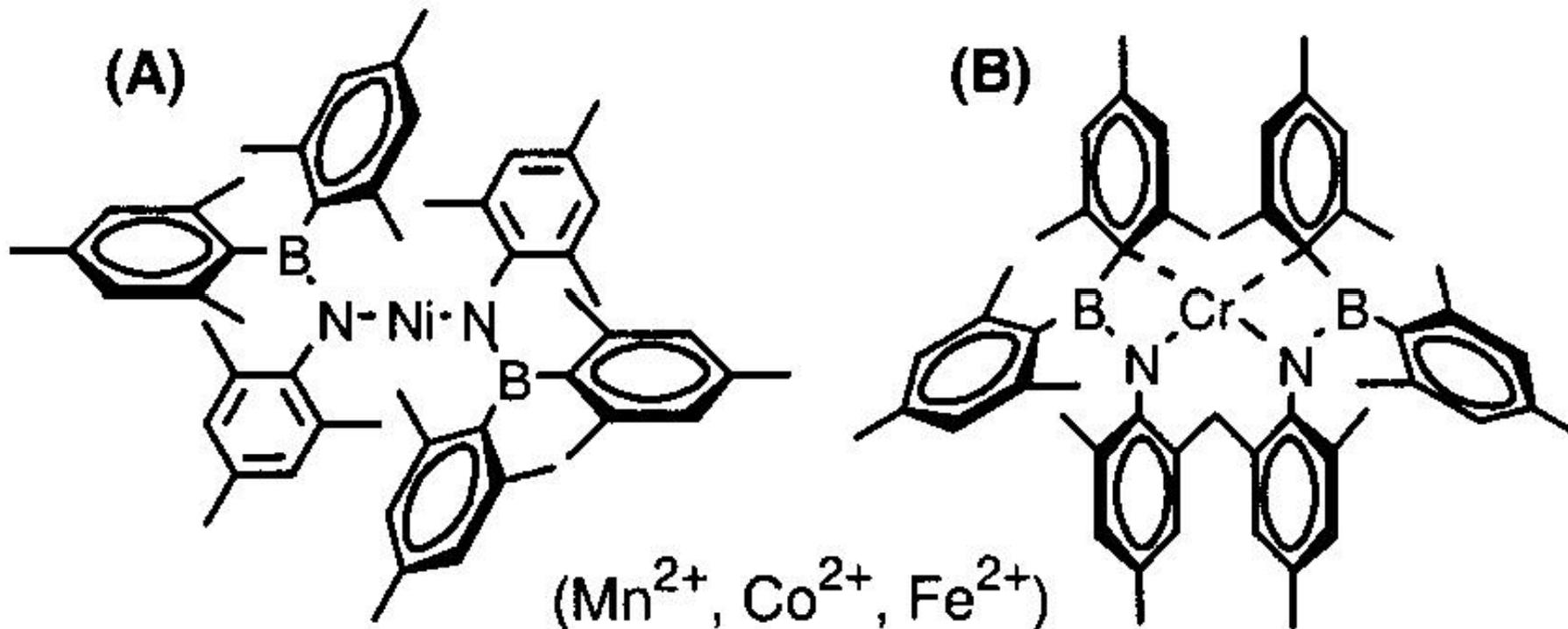
Ex.: $[(Me)_3S][HgI_3]$, $Nd\{N[Si(Me)_3]_2\}_3$ - треугольники



*Пространственное строение
комплекса $[Cu(CN)_3]^-$*

Еще возможно образование
тригональных пирамид – ц.а. не
в центре треугольника, а над
ним: $[AgL_3]Cl$ и $[CuL_3]_2SO_4$, L –
этилентииомочевина

За счет чего стабилизируются КЧ 2 и 3?



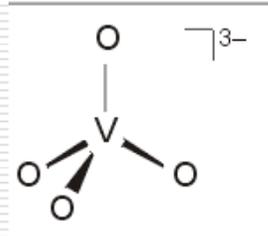
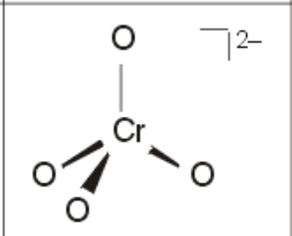
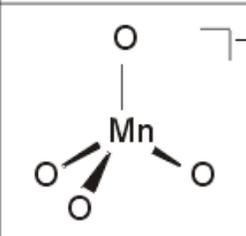
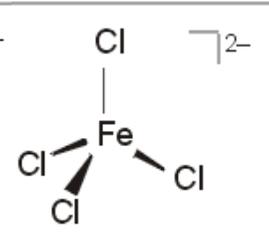
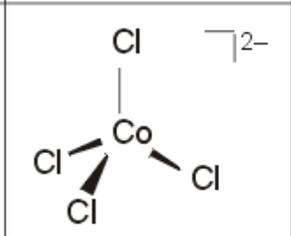
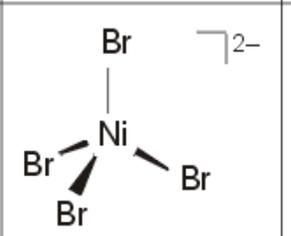
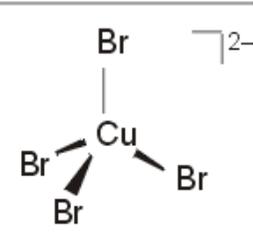
Линейны: NiO_2^{2-} в K_2NiO_2 , AgO_2^{3-} в K_3AgO_2 , HgO_2^{2-} в K_2HgO_2 ;
 FeN_2^{4-} в Li_4FeN_2 , CoN_2^{5-} в $\text{LiSr}_2\text{CoN}_2$

Треугольники: FeO_3^{4-} в Na_4FeO_3 , CoO_3^{4-} в Na_4CoO_3 ,
 CrN_3^{6-} в Ca_3CrN_3 , VN_3^{6-} в Ca_3VN_3

КЧ 4

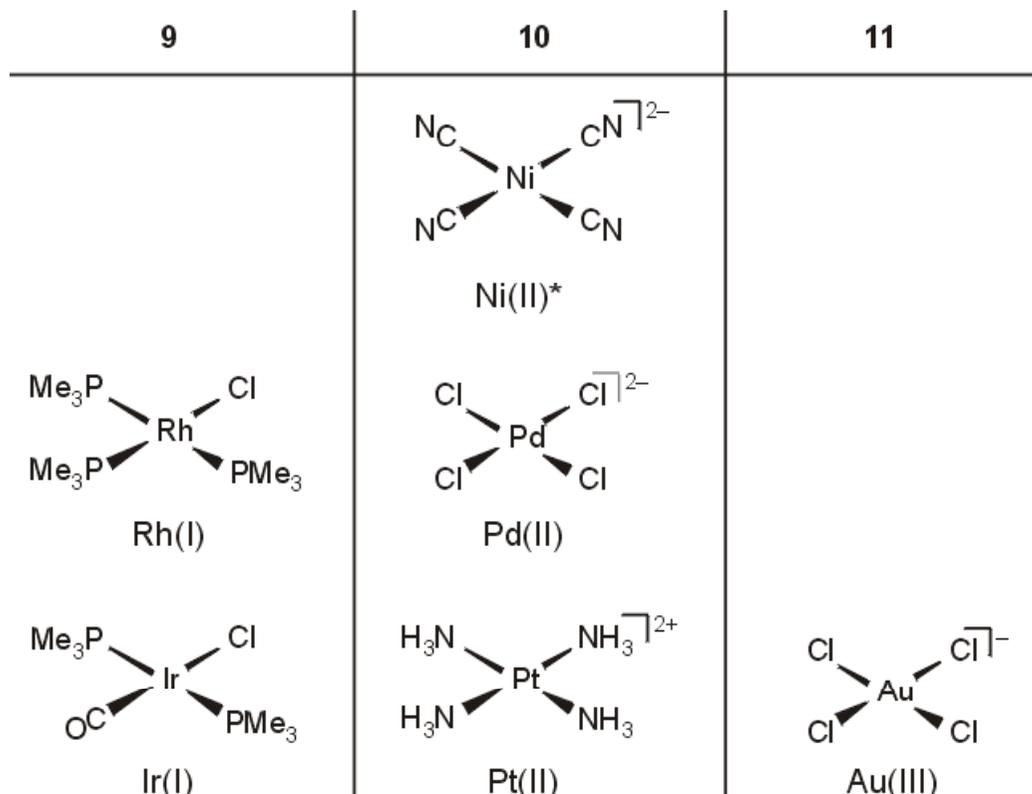
- огромное число соединений, начиная с Вернеровских комплексов
- геометрия: тетраэдр или квадрат
- тетраэдрическое окружение характерно для оксоанионов металлов 5, 6 и 7 групп в высших степенях окисления и для галогенидных комплексов M(II) элементов 8-12 групп:



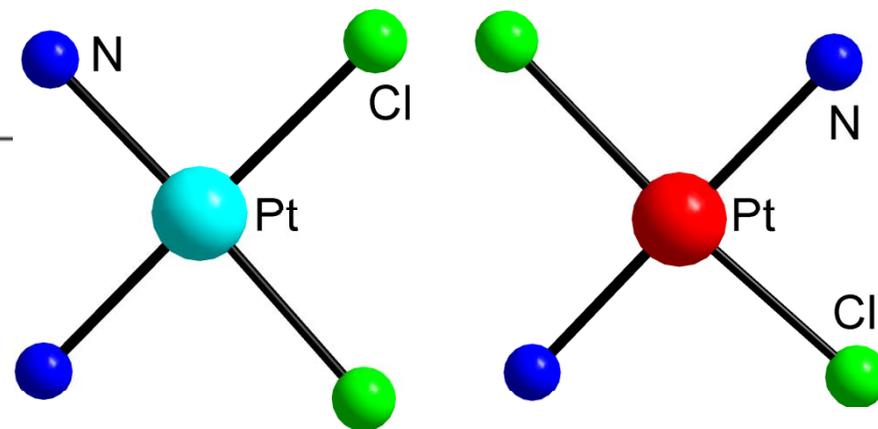
5	6	7	8	9	10	11
						

Плоско-квадратные комплексы

Квадрат наиболее характерен для металлов с электронной конфигурацией d^8 . Очень характерен для Pt(II) и Pd(II); часто образуют Ni(II), Rh(I), Ir(I), Au(III).

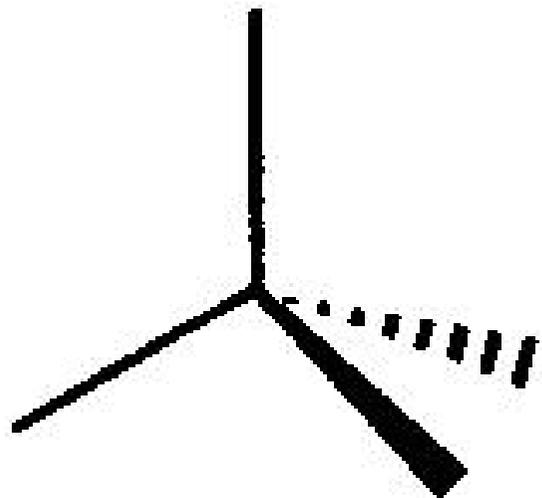


$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – два геометрических изомера – *цис*- и *транс*

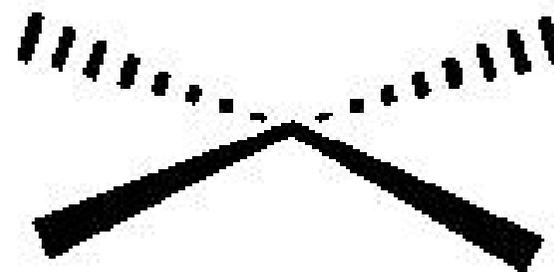


Свойства отличаются очень сильно: *цис*-изомер является лучшим препаратом для химиотерапии рака, *транс*-изомер – ядовит и не обладает противораковыми свойствами.

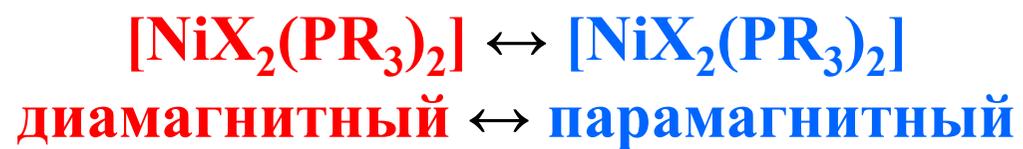
Равновесие тетраэдр – квадрат:



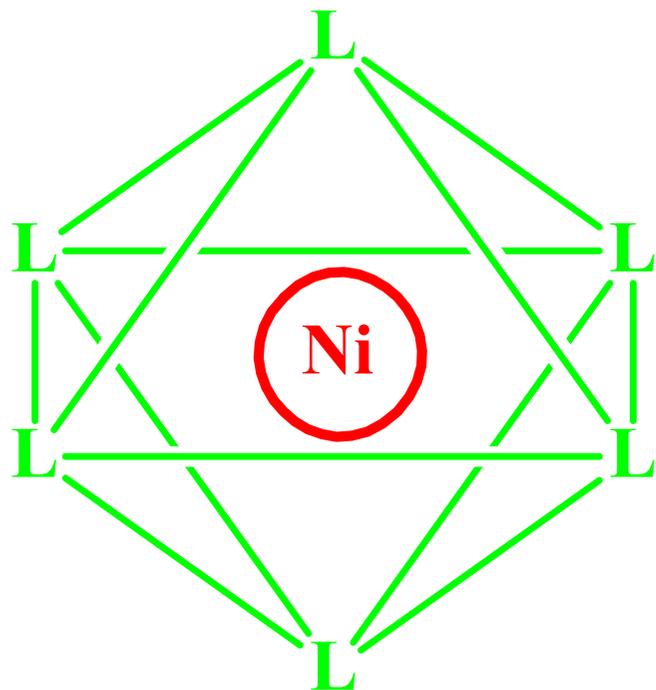
T_d



D_{4h}

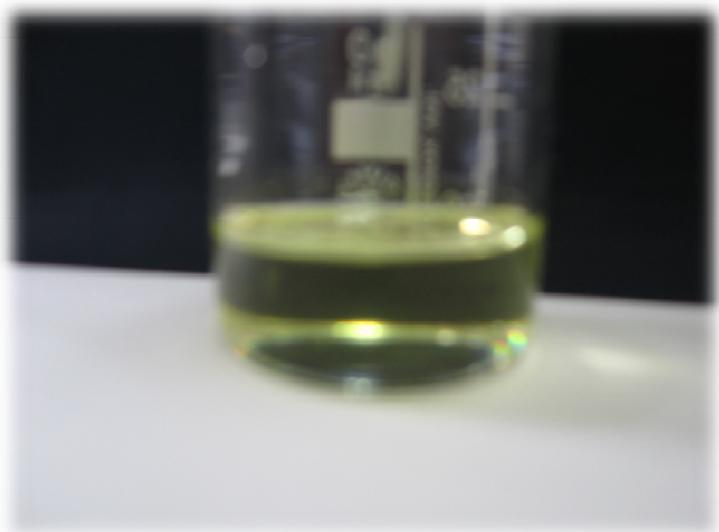
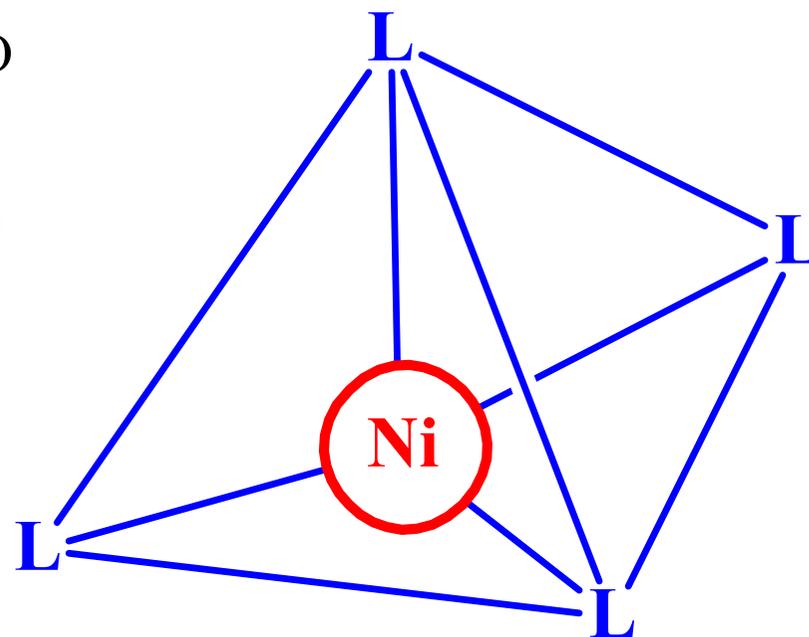


Равновесие «октаэдр – тетраэдр»



L = ДМСО

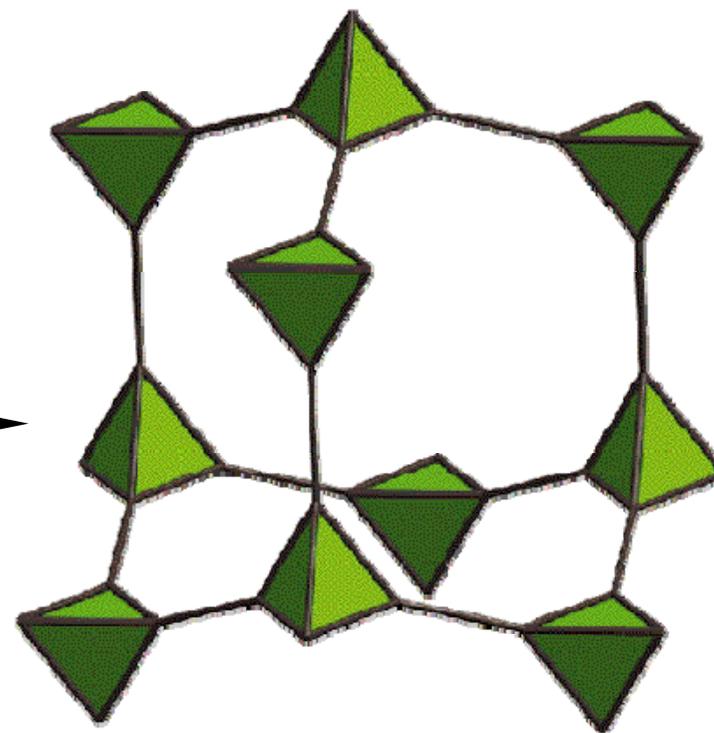
$> 50\text{ }^{\circ}\text{C}$
 \rightleftharpoons



Координационные полимеры с алмазоподобной решеткой

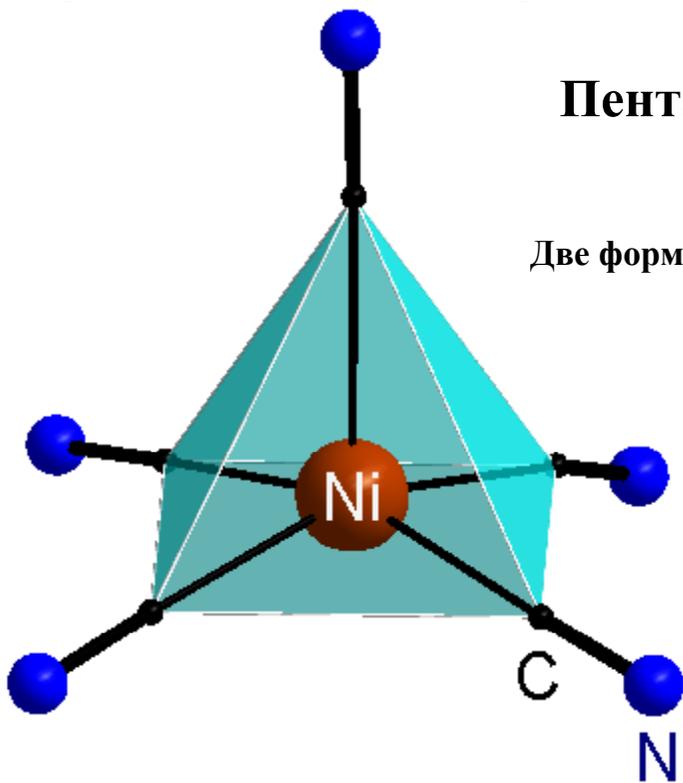


Тетраэдр



КЧ 5

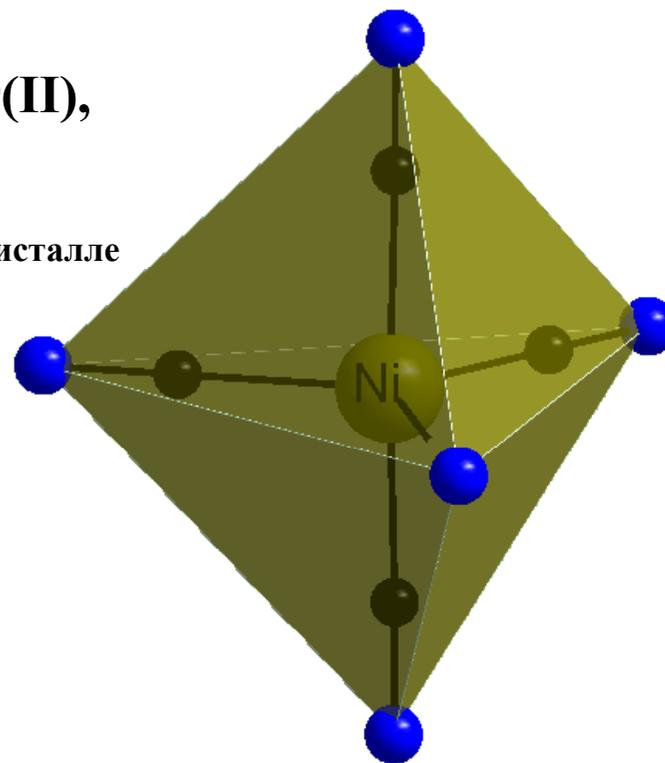
- ранее считалось необычным, мало распространенным, но это не так. Исследования последних десятилетий демонстрируют, что КЧ 5 так же распространено, как 4 и 6. Геометрия – тетрагонально-пирамидальные и тригонально-бипирамидальные:



Пентацианоникелат(II),



Две формы в одном и том же кристалле



Примеры КС с КЧ 5:

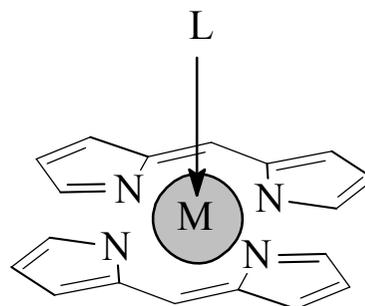
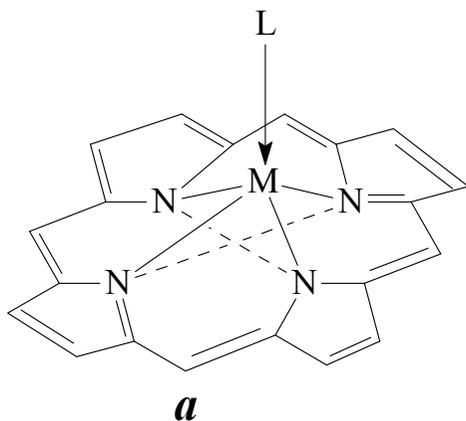
Тетрагонально-пирамидальные:

$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ в $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Ni}(\text{CN})_5]$,
 $[\text{Co}(\text{OAsMePh}_2)_4\text{ClO}_4]\text{ClO}_4$,
 $[\text{Cu}(\text{bipy})\text{LCl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{L} =$
 $(\text{ONC}(\text{CONH}_2)_2)$; $\text{LiNCS} \cdot (\text{бензо-12-краун-4})$.

Тригонально-бипирамидальные:

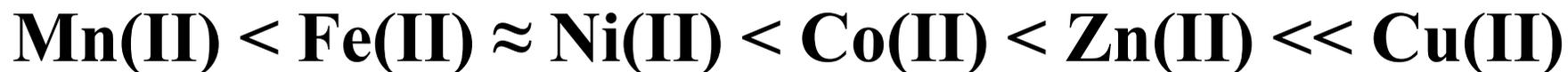
$[\text{Ti}\{\text{N}(\text{Me})_3\}_2\text{Hal}_3]$, $[\text{VN}(\text{Me})_3\text{Cl}_4]$,
 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{acac})_2]$, $[\text{Cr}\{\text{N}(\text{Me})_3\}_2\text{Cl}_3]$,
 $[\text{Co}(\text{bipy})_2\text{I}]\text{I}$, $[\text{SbLPh}_4]$, $\text{L} =$
 $\text{ONC}(\text{CN})\text{C}(\text{O})\text{NH}^{2-}$.

Аксиальные комплексы:



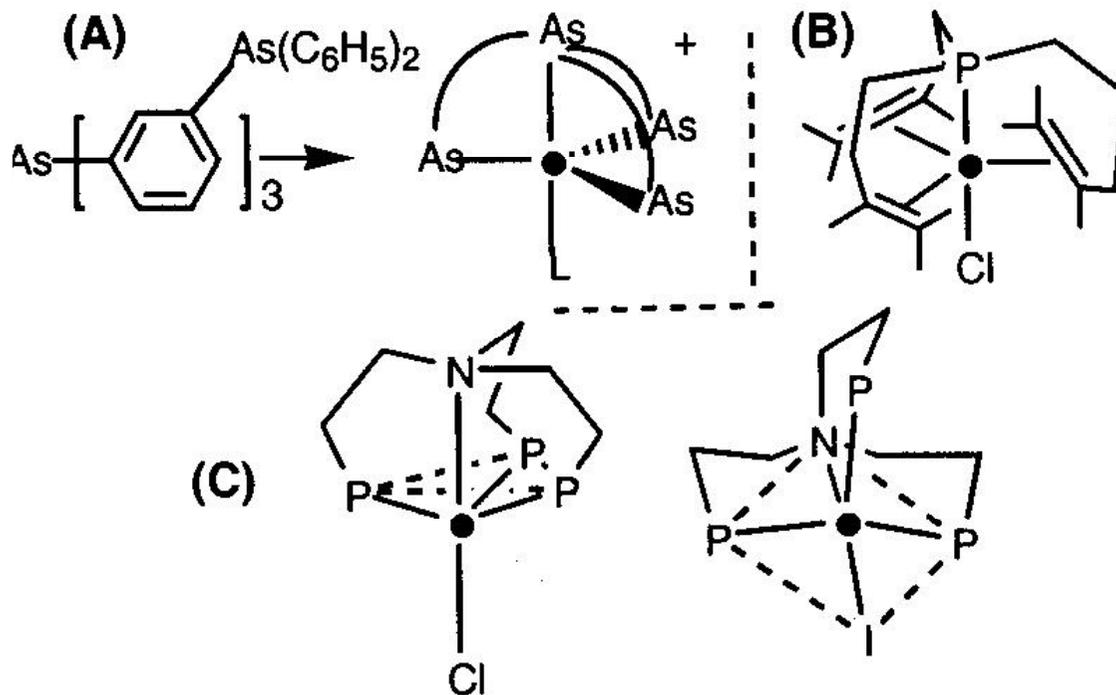
Основной фактор, оказывающий влияние на стабилизацию пространственной конфигурации КС с КЧ 5 – тип связи М–L!

Лиганды с донорными атомами О и N образуют с 3d-элементами высокоспиновые соединения, тогда как лиганды с донорными атомами As и P образуют низкоспиновые соединения. Ряд устойчивости КС с КЧ 5 в ряду 3d-элементов:



не совсем совпадает с рядом Ирвинга-Вильямса!

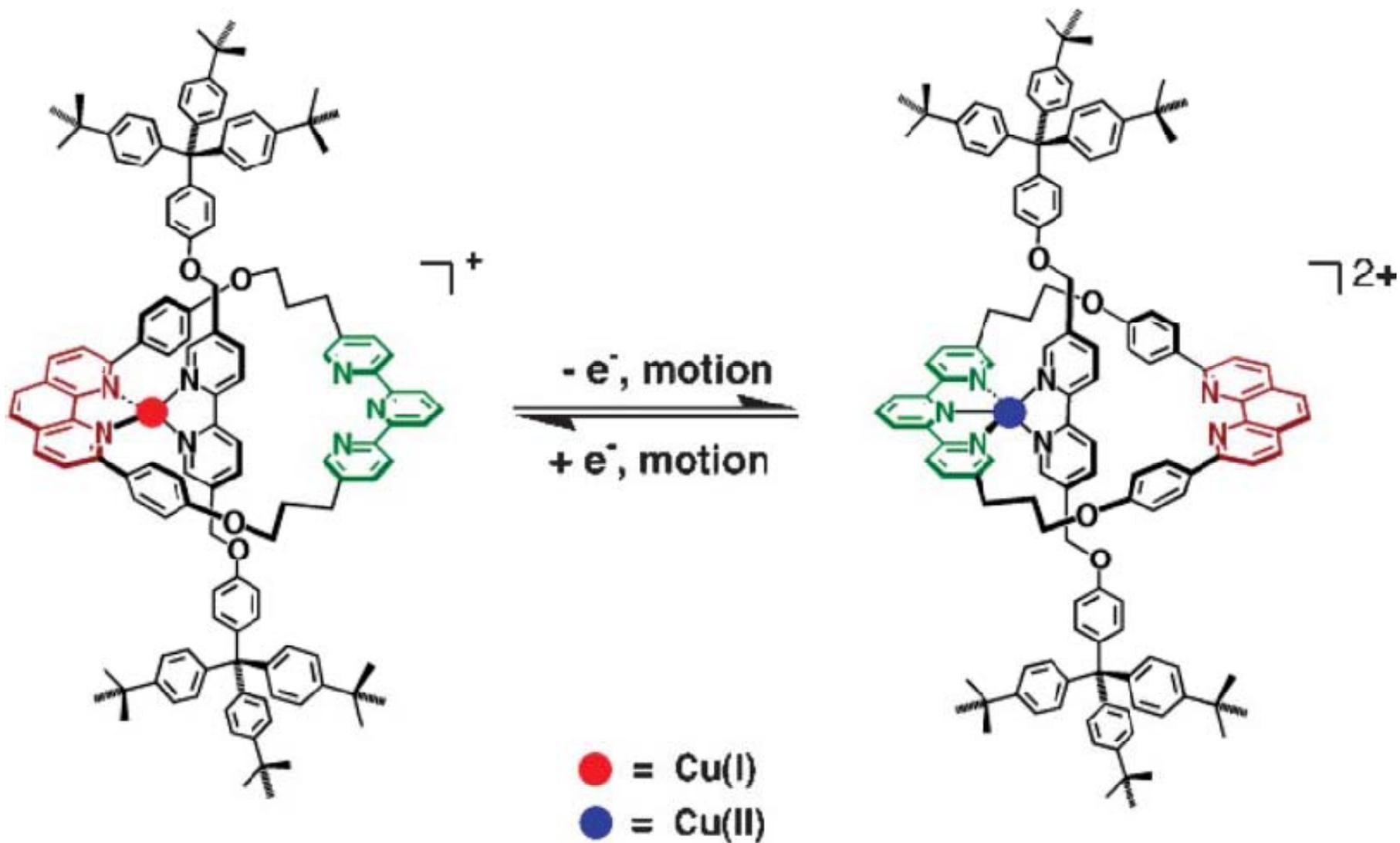
*Дизайн лигандов
для КС с КЧ 5:*



Молекулярные «машины»

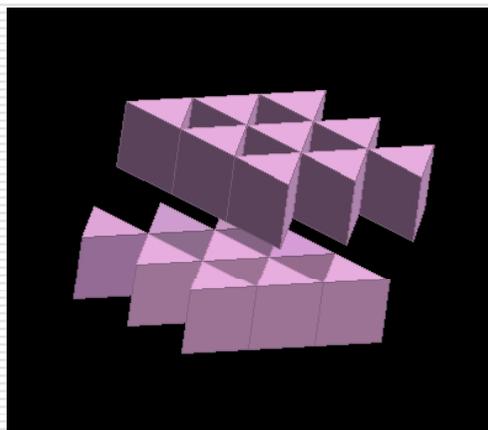
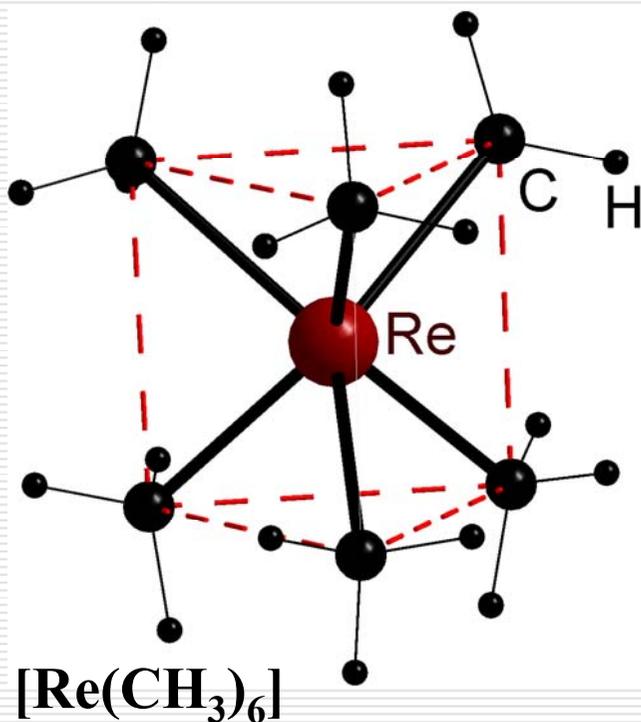
Тетраэдр

Тетрагональная бипирамида

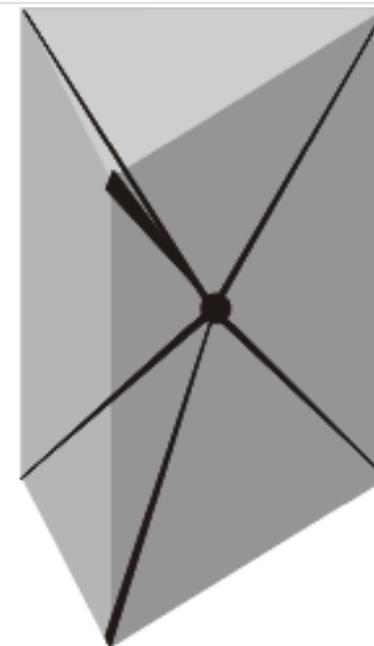


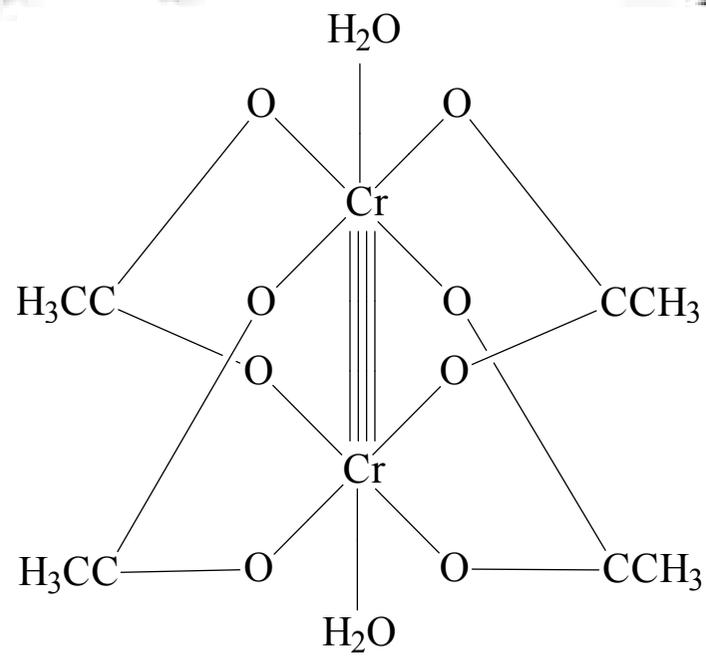
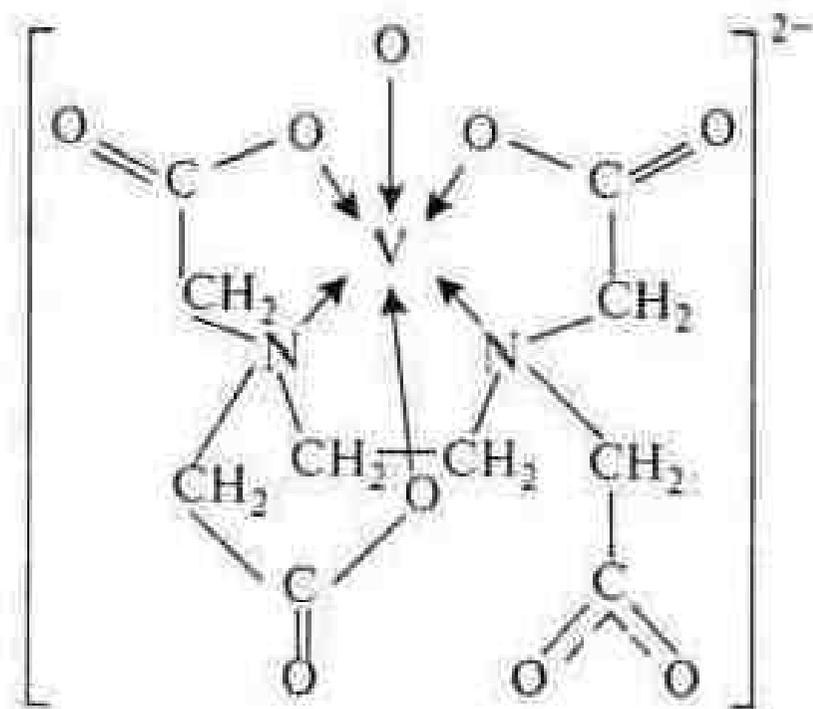
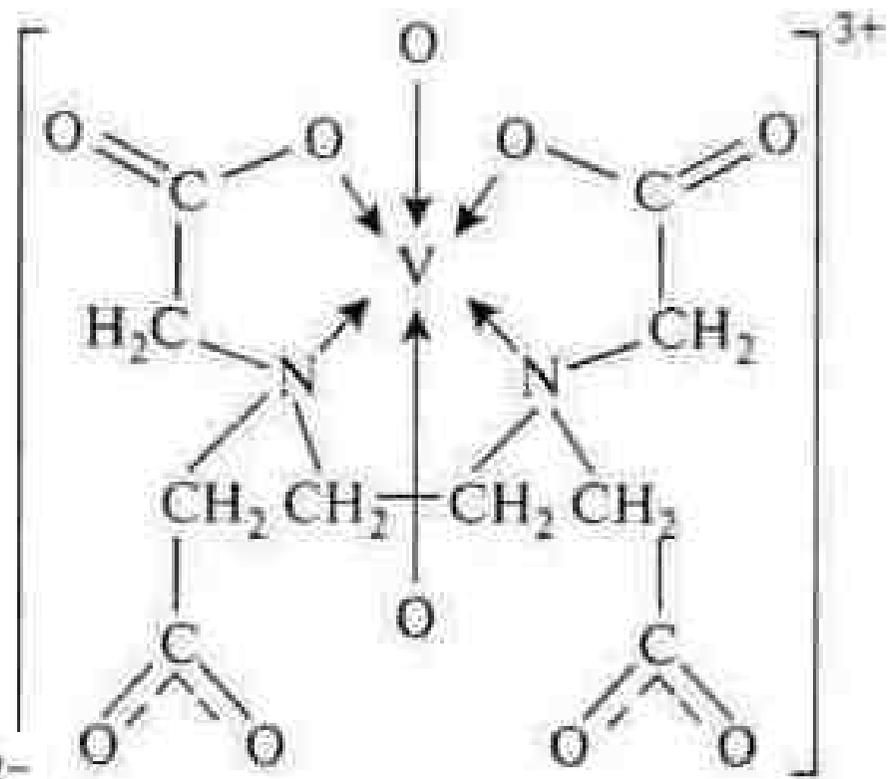
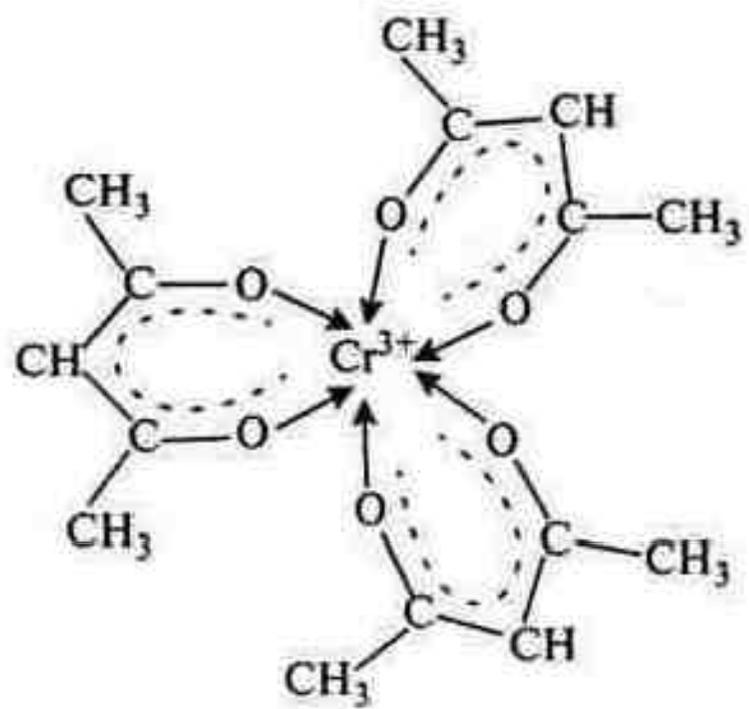
КЧ 6

- соединения с КЧ 6, вероятно, изучены лучше всех. Их образуют большинство металлов ПСХЭ. Геометрия – тетрагональная бипирамида (часто), октаэдры, тригональная призма (редко):



Молибденит MoS_2





КЧ 7, 8, 9

7

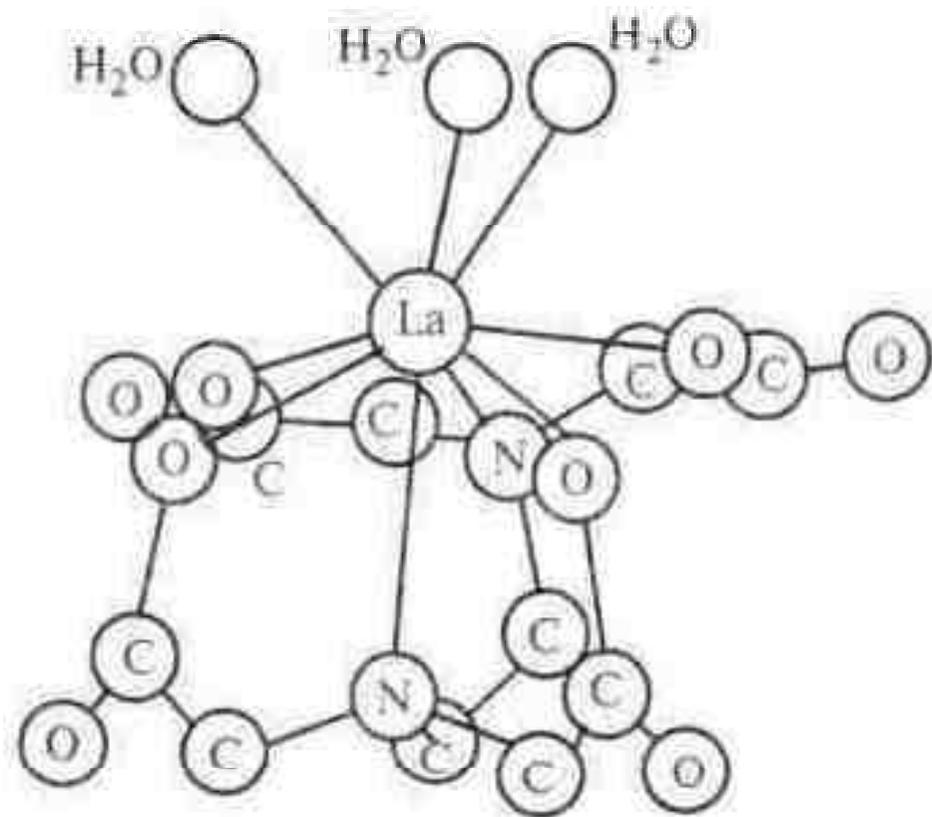
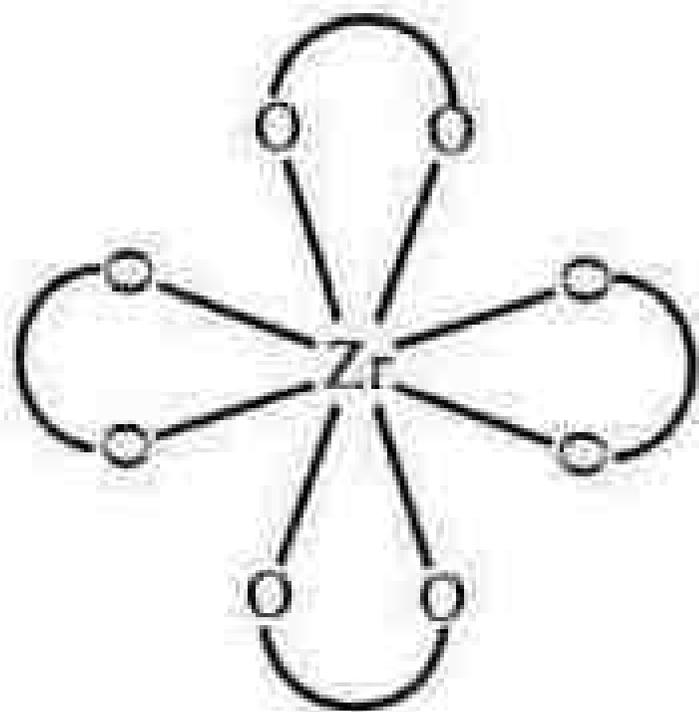
характерны для Zr, Hf, Nb, Ta, U, лантанидов. Три геометрии – тригональная призма ($[\text{MoBr}(\textit{tert}\text{-BuNC})_6]\text{Br}$), пентагональная бипирамида (UF_7^{3-}), тетрагональная бипирамида ($[\text{Ho}(\text{H}_2\text{O})(\text{PhCOCHCOPh})_3]$)

8

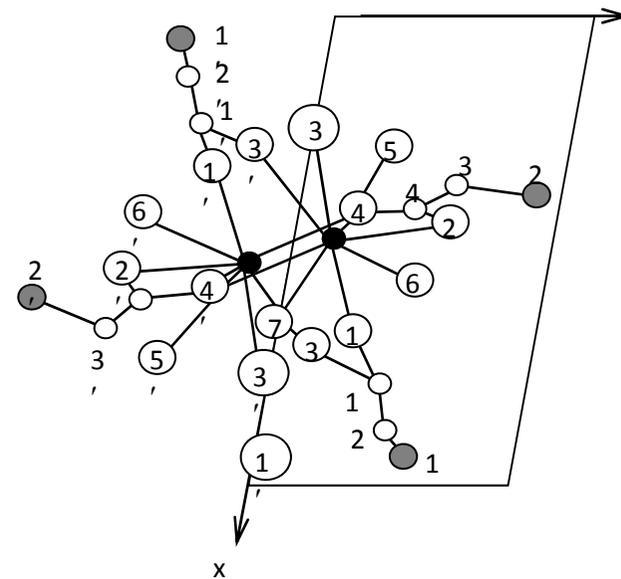
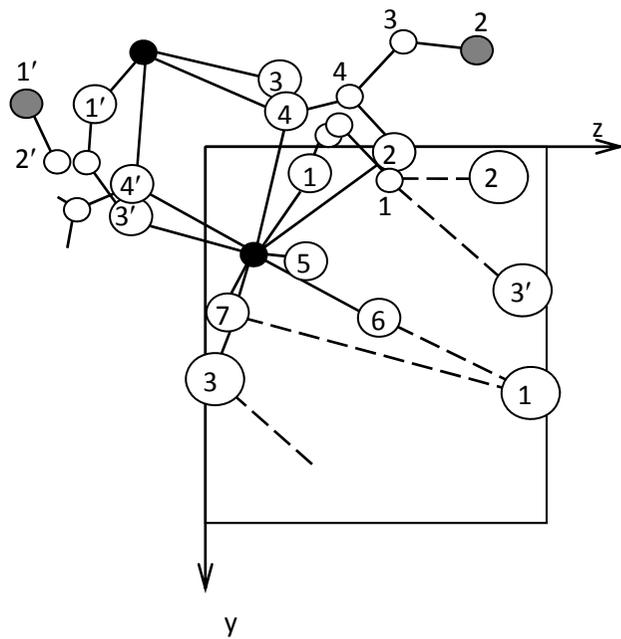
Mo(I) и W(I) в цианидных комплексах типа $\text{M}_4[\text{Э}(\text{CN})_8]$, а также лантаниды: $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$. Геометрия: куб, додекаэдр, квадратная антипризма, гексагональная бипирамида

9

Для КС лантанидов: $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9](\text{BrO}_3)_3$, $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9](\text{EtSO}_4)_3]^+$. Геометрия: трехшапочная трехгранная призма



Структура молекулярного биглицината неодима по данным РСА



КЧ 10, 12

К настоящему времени синтезировано много соединений с КЧ 10 и 12. Ex.: $[\text{Gd}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_3]$, $\text{Li}_2[\text{Sm}(\text{NO}_3)_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_2[\text{Ce}(\text{ClO}_4)_5]$, ацидолиганды координируются как бидентатные, следовательно, КЧ увеличивается до 10. КЧ 12: $\text{Cs}_3[\text{Ce}(\text{ClO}_4)_6]$

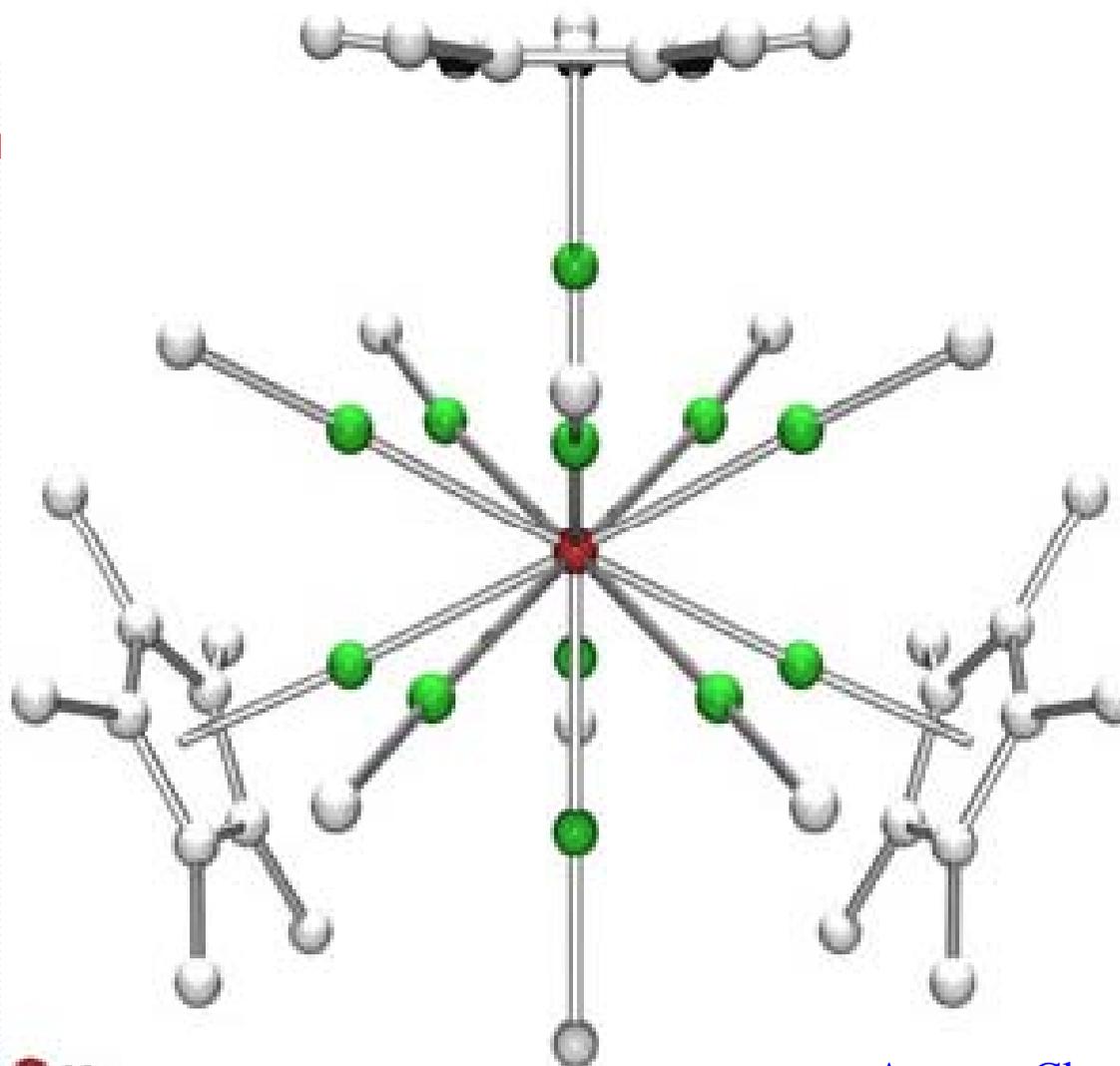
**? НЕ ВСЕГДА МОЖНО ТОЧНО УСТАНОВИТЬ
ГЕОМЕТРИЮ КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИЭДРА,
ОТТАЛКИВАЮТСЯ ОТ ФОРМ БОЛЕЕ ПРОСТЫХ
ПОЛИЭДРОВ**

Что почитать:

Скопенко В.В., Цивадзе А.Ю., Савранский Л.И., Гарновский А.Д.
Координационная химия, М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. С. 164–174.

Неорганическая биохимия. / Пер. с англ. под ред. Г. Эйхгорна. М.:
«Мир», Т. 1. С. 17–33.

Получен беспрецедентный для химии координационных соединений комплекс с двенадцатью связями Mo–Zn



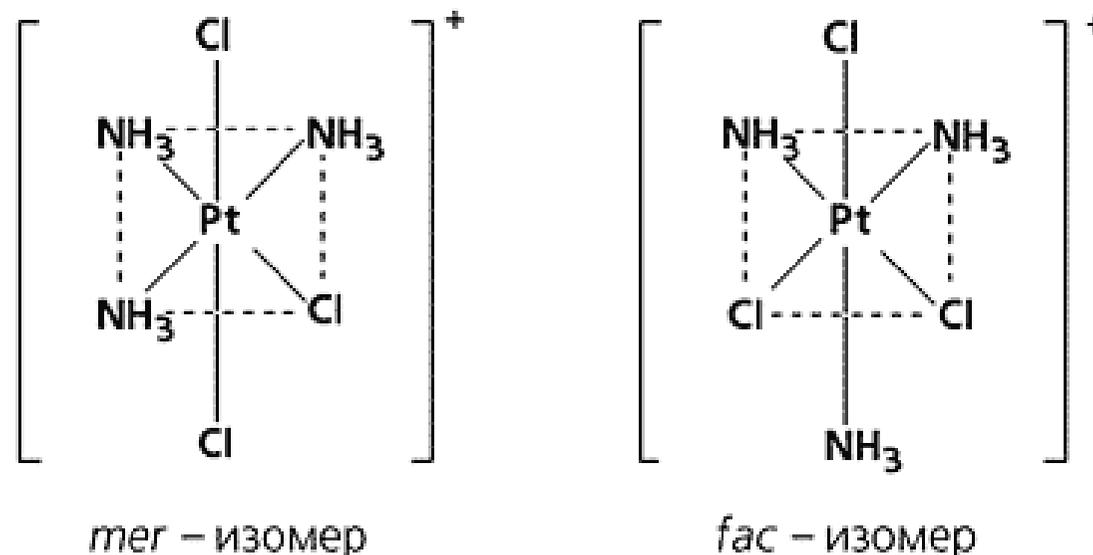
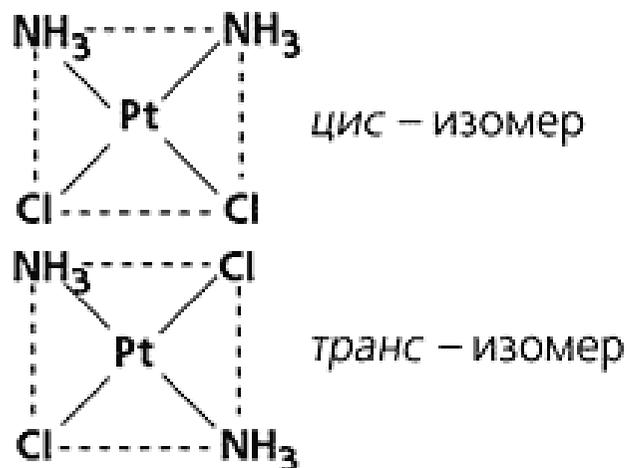
Angew. Chem. Int. Ed., DOI:
[10.1002/anie.200802811](https://doi.org/10.1002/anie.200802811)

Изомерия КС

- Геометрическая
 - Оптическая
 - Координационная
 - Сольватная (гидратная)
 - Ионизационная
 - Связевая
 - Аллогональная
 - Валентная
-

Геометрическая изомерия -

разное пространственное расположение лигандов в координационной сфере; в основном изучена на комплексах с КЧ 4 и 6.



- ПОНЯТИЯ:

цис-, *транс*-изомеры (от лат. *cis* – вместе, *trans* – напротив, плоскоквадратные комплексы);

mer- и *fac*-изомеры (от англ. *meridional* – меридиальный, *facial* – лицевой, граневая и меридиальная формы соответственно, октаэдры и псевдооктаэдры)

Такие изомерные соединения, как правило, различаются цветом, формой кристаллов и отношением к определенным реагентам. *Mer*-[Pt(NH₃)₃Cl₃]Cl окрашен в зеленовато-желтый цвет и его растворимость в воде составляет 5.64 мас. %, тогда как *fac*-[Pt(NH₃)₃Cl₃]Cl - в бледно-желтый и растворим почти в четыре раза хуже (1.49 мас. %). При восстановлении, которое сопровождается удалением одной из координат октаэдра, первый образует безизомерный комплекс [Pt(NH₃)₃Cl]Cl, тогда как второй - *цис*-[Pt(NH₃)₂Cl₂]:

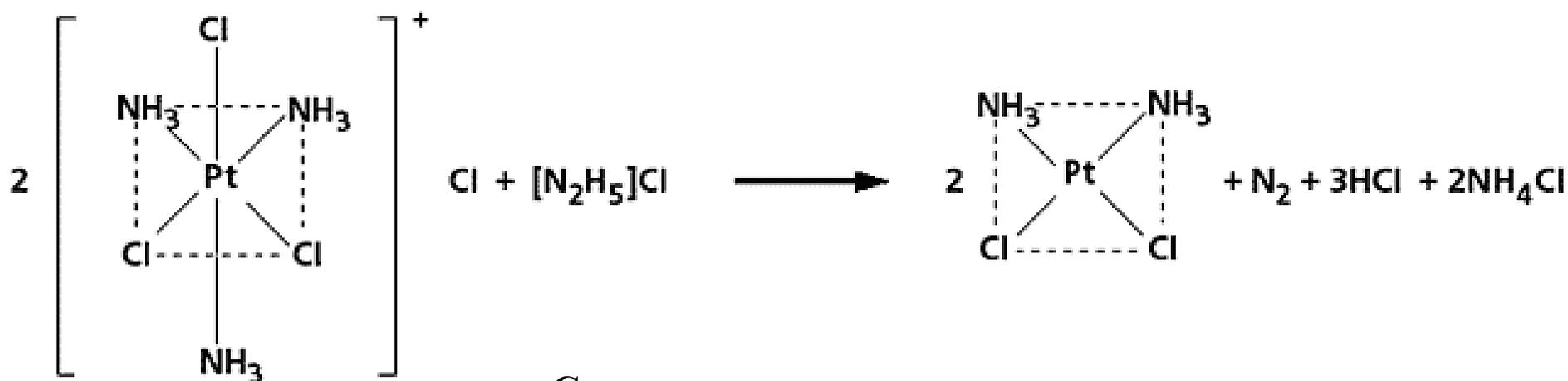
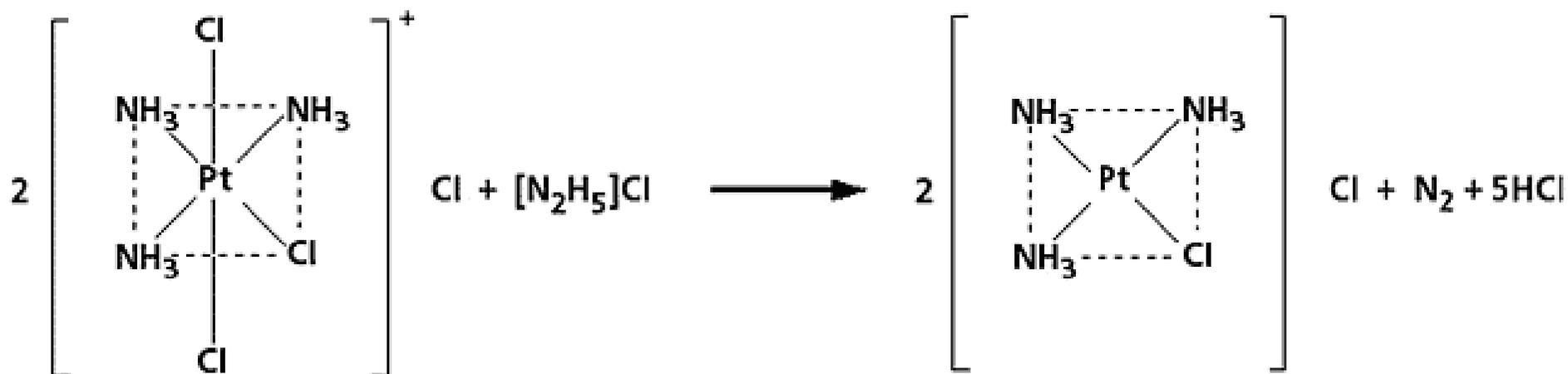


Схема восстановления двух геометрических изомеров

Цис-транс-изомерия известна и для некоторых хелатных комплексов, например для хелатов двухвалентной платины с глицином ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$). Однако образовать сразу два подобные изомера могут только довольно устойчивые комплексы, для лабильных же свойствен лишь изомер термодинамически более стабильный, т.е. с наименьшей свободной энергией. Поэтому, в частности, не существуют геометрические изомеры плоских квадратных комплексов $\text{Ni}(\text{II})$ и $\text{Au}(\text{III})$ с монодентатными лигандами. Какой из двух изомеров будет преобладать в растворе, где они находятся в таутомерном равновесии, зависит от растворителя. Если он полярный, равновесие смещается в сторону образования *цис*-формы, а если неполярный, - *транс*-изомера. Благодаря этому в неполярном диоксане можно, например, превратить *цис*-хелат меди(II) с 2-хлорбензгидразидом в соответствующий *транс*-комплекс.

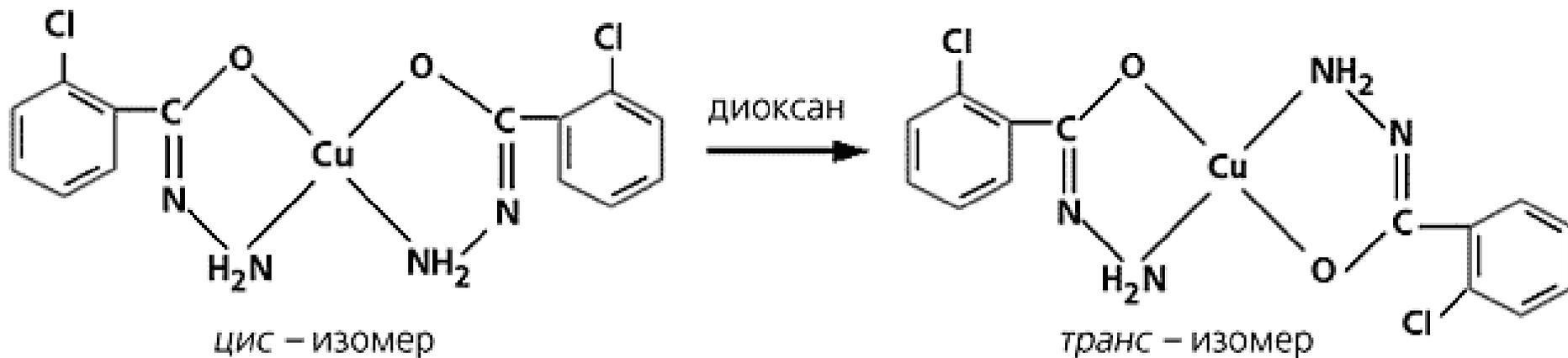
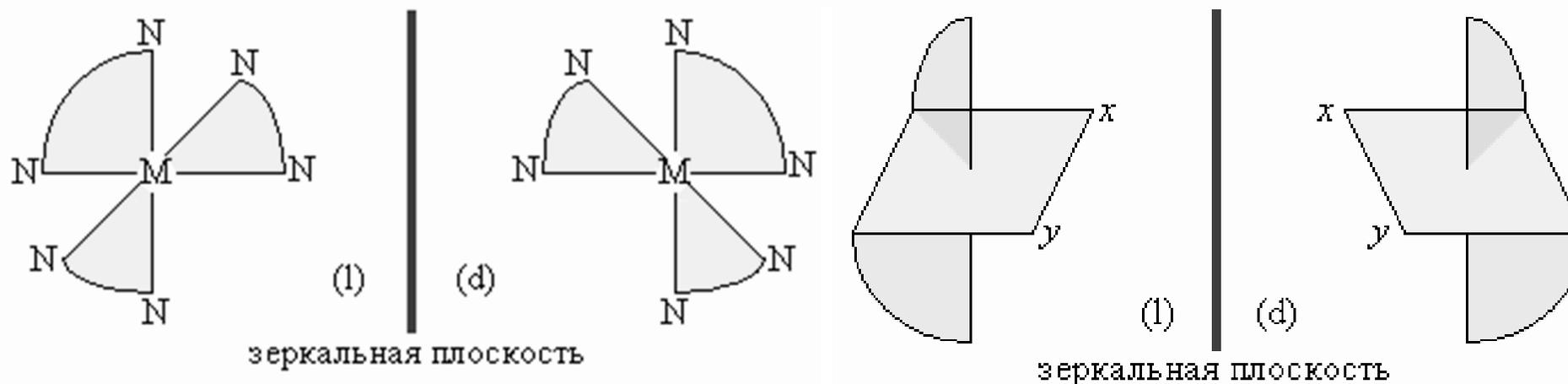


Схема трансформации одного изомера хелата меди в другой.

Оптическая изомерия - характеризуется способностью соединения

обнаружил гениальный французский химик и биолог Л. Пастер еще в 1848 г. Изучая винную кислоту, он заметил, что это соединение кристаллизуется в двух асимметрических формах (так называемых энантиоморфных модификациях), внешне отличающихся друг от друга примерно так же, как левый ботинок от правого.

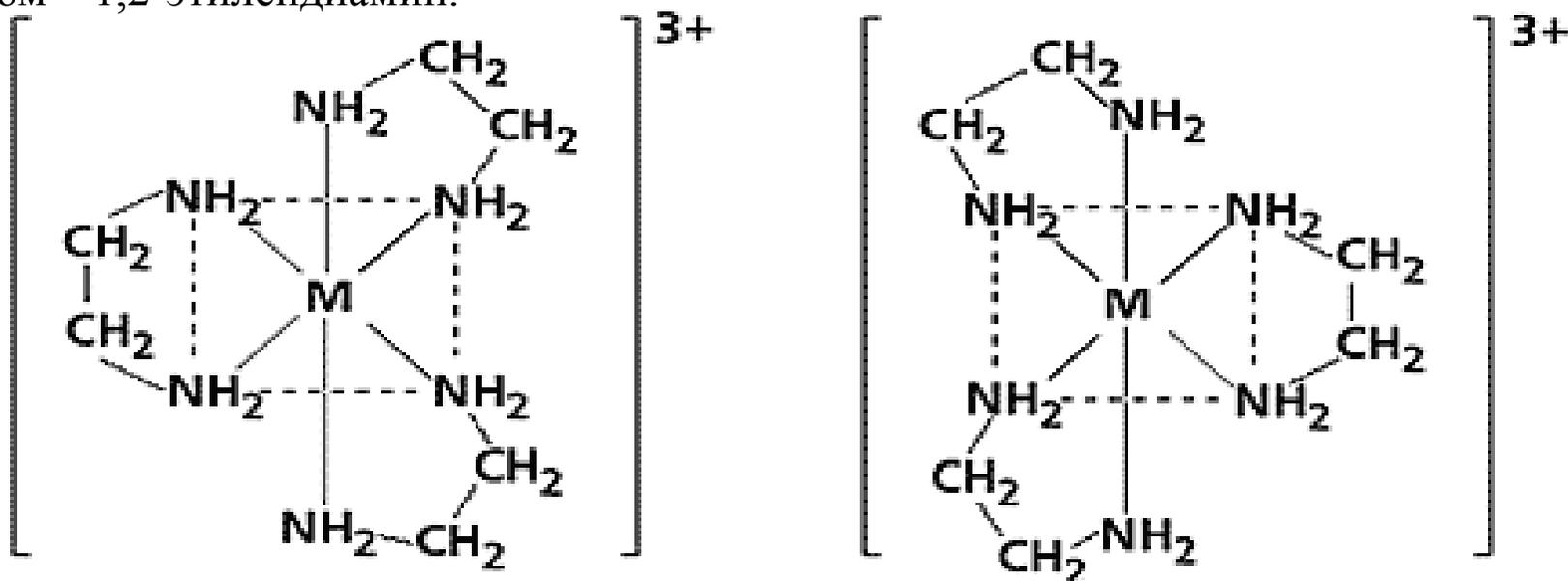
вращать плоскость поляризации плоскополяризованного света. Два изомера отличаются друг от друга направлением вращения плоскости поляризации: один называют правым, другой – левым изомером. Правые и левые изомеры оказываются зеркальными отображениями друг друга и не могут быть совмещены в пространстве.



Оптическая изомерия м.б. обусловлена одним из следующих факторов:

- **взаимным расположением лигандов вокруг центрального атома;**
- **асимметричностью полидентатных лигандов;**
- **оптической активностью лигандов.**

Хорошо изучена оптическая изомерия для *трис*-комплексов $[ML_3]^{3+}$, в которых центральным атомом служит трехвалентный металл (хром, кобальт, родий или иридий), а лигандом – 1,2-этилендиамин.



Пример оптических изомеров трис-комплекса. М: Cr(III), Co(III), Rh(III) или Ir(III).

Координационная изомерия -

различное распределение лигандов во внутренних координационных сферах комплексов и присуща соединениям, состоящим из комплексного катиона и комплексного аниона, центральные атомы которых различны

Ex.: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$ и $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$,
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ и $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$
 $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Cr}(\text{Ox})_3]$ и $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{ox})][\text{Cr}(\text{en})(\text{ox})_2]$ и $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Co}(\text{ox})_3]$ и др.

К координационным изомерам относятся также соединения, образованными ионами одного и того же металла, но в разных степенях окисления: $[\text{PtPy}_4][\text{PtCl}_6]$ и $[\text{PtPy}_4\text{Cl}_2][\text{PtCl}_4]$

Координационная полимерия – явление, при котором одному и тому же аналитическому составу соединения соответствует несколько веществ, отличающихся молекулярной массой или типом электролитической диссоциации: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}][\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]_2[\text{PtCl}_4]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]_2$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ = $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, все они ***координационные полимеры***

Сольватная (гидратная) различное расположение молекул
изомерия - растворители (воды) и ацидолигандов между
внутренней и внешней координационными
сферами

Ех.:

$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в растворах существует, по крайней мере, в трех
изомерных формах:

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ – трихлорид гексааквахрома(III)

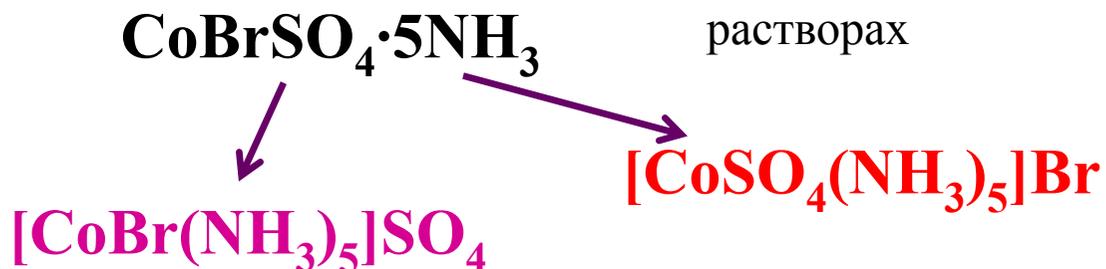
**$[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – моногидрат дихлорид
пентааквахлорохрома(III)**

**$[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – дигидрат хлорид
тетрааквадихлорохрома(III)**

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{NO}_3)_3$

Ионизационная изомерия -

характерна только для комплексов катионного типа и вызвана различным распределением ионов между внешними и внутренними сферами комплексных соединений и, как следствие этого, различным характером электролитической диссоциации в растворах



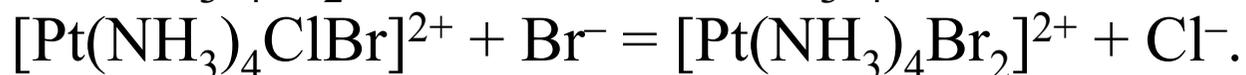
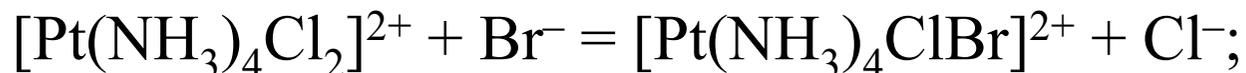
Особенности диссоциации ионизационных изомеров



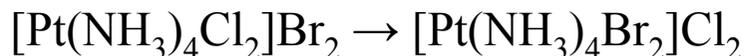
Первичная диссоциация:



Вторичная диссоциация:



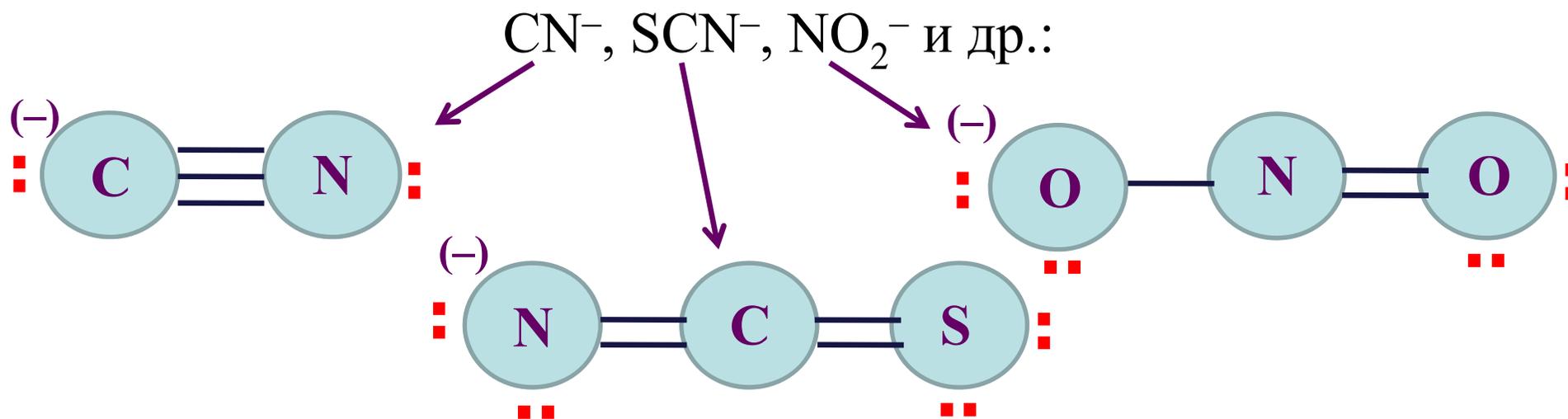
длительное существование ионизационных изомеров в растворе невозможно.



Связевая изомерия -

различный способ присоединения амбидентатного лиганда

Впервые обнаружил С.М. Иоргенсен и немного позже – А. Вернер у так называемых ксанто- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{X}_2$ и изоксантосолей $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{X}_2$

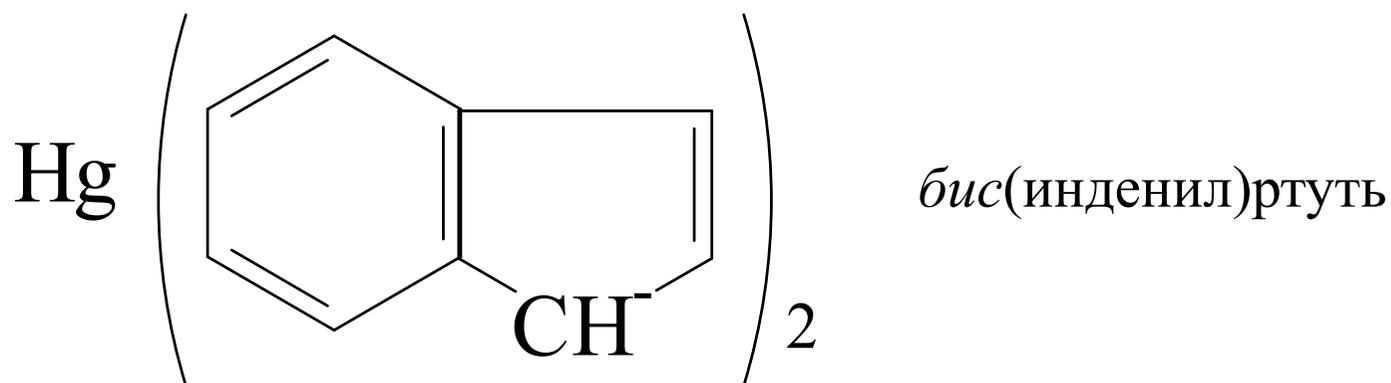


$\epsilon < 10$ сдвинуто влево, а при $\epsilon > 30$ – вправо; при $10 < \epsilon < 30$ оба комплекса присутствуют в растворе в соизмеримых количествах



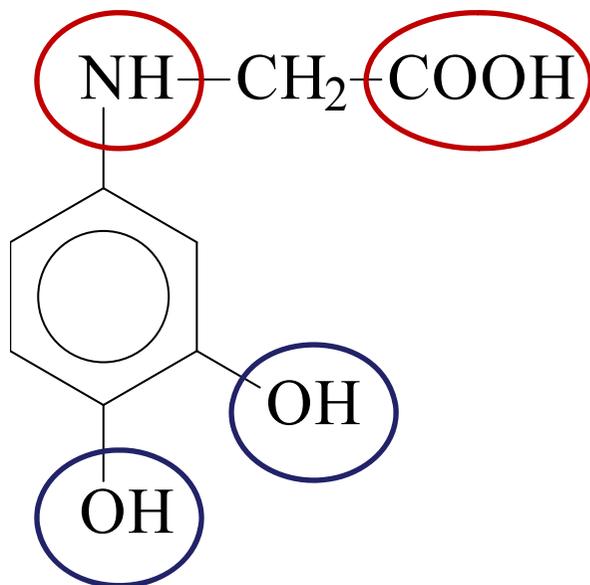
(здесь L – 4-*трет*-бутилпиридин, H_2R – диметилглиоксим)

Амбидентатность за счет присоединения как по σ -, так и по π -типу:



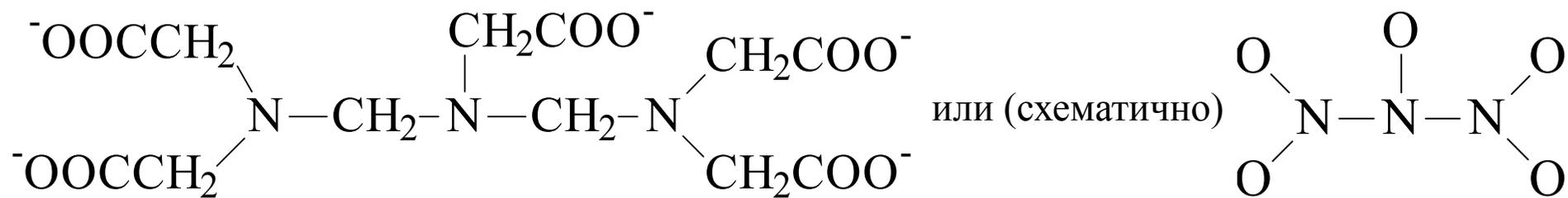
Изменение способа координации амбидентатного лиганда при протолитической диссоциации:

ион Cu^{2+} при pH 5.0 координирует H_2L^- — однозарядный анион 3,4-диоксифенилглицина:

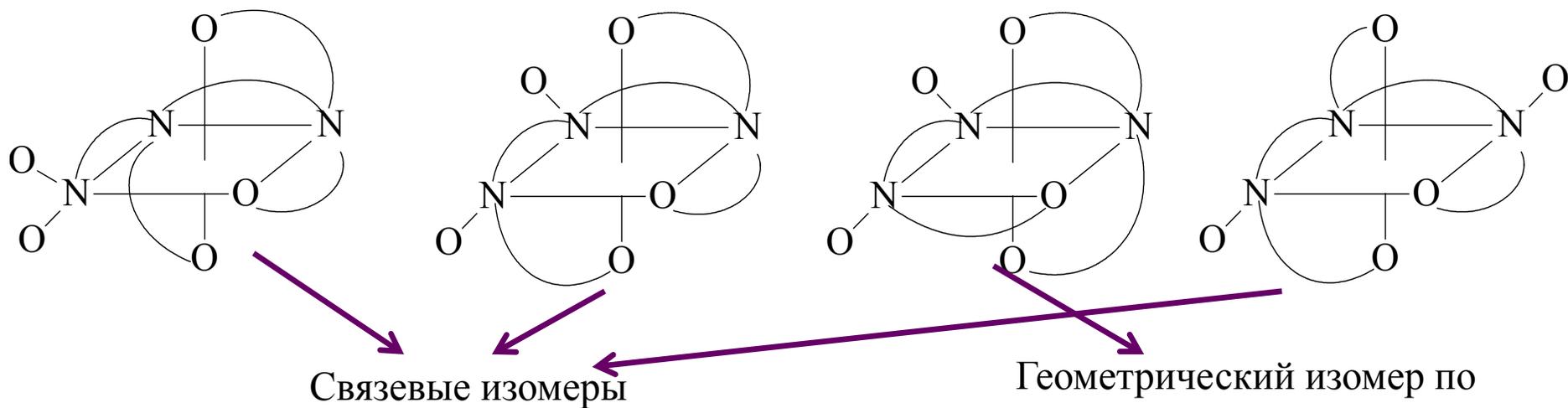


! А при pH 9.0 анион L^{2-} координируется через ионизированные гидроксигруппы

Особенности связевой изомерии полидентатных лигандов –
топологическая изомерия:



При координации трех атомов N:

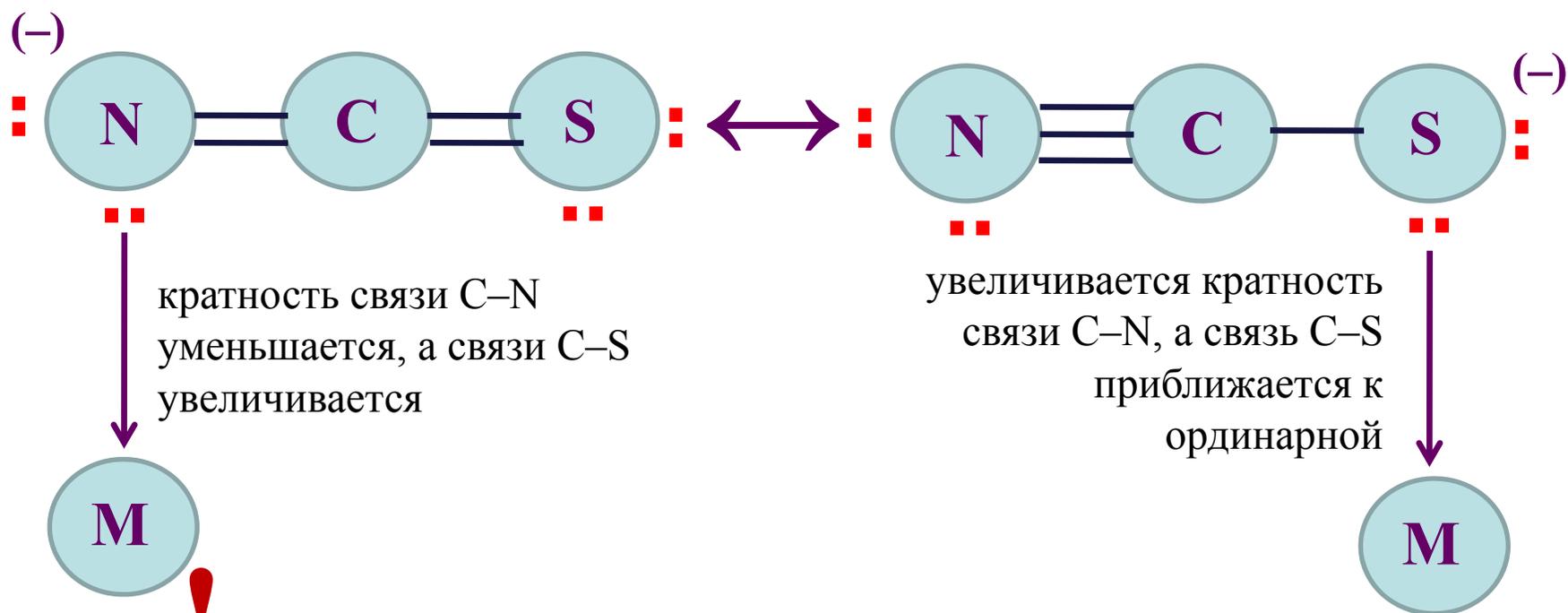


Энергетическая равноценность способов присоединения:

$\text{PdL}(\text{SCN})_2$, где L – это $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$,



Распространенный метод исследования связевой изомерии – ИК-спектроскопия:



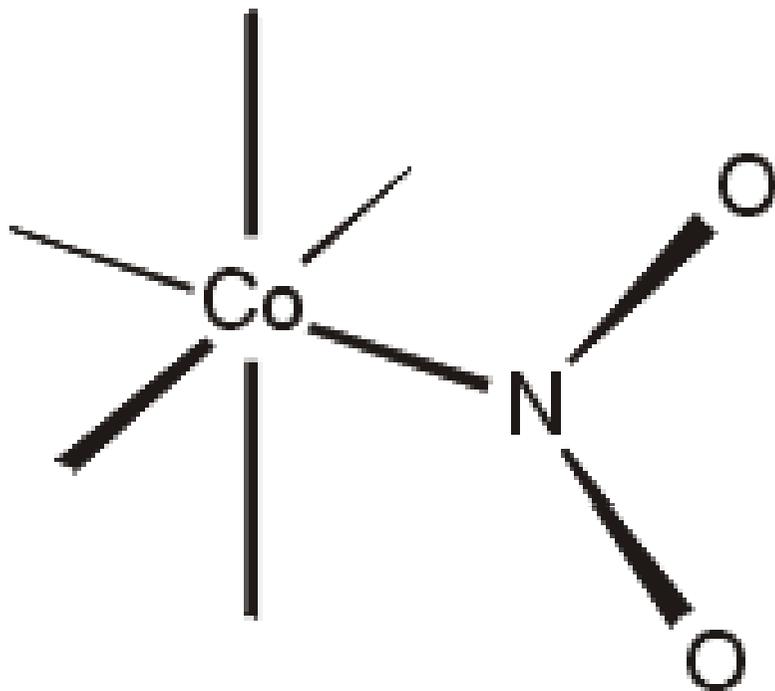
! Рост кратности связи → рост частоты

ее валентных колебаний ν

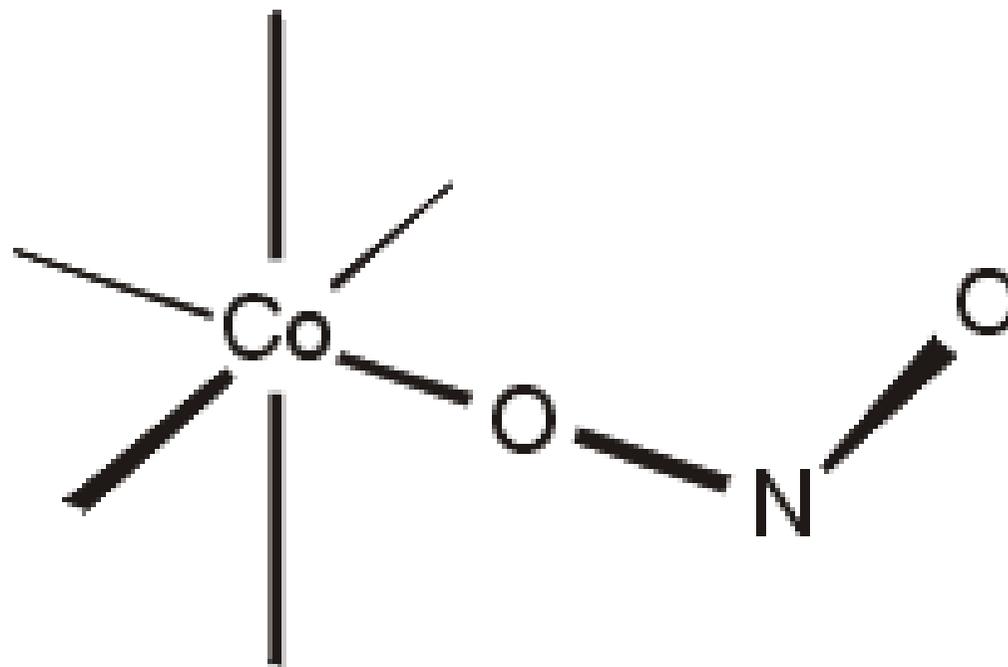
$$\nu(\text{CS}) = 800 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu(\text{CS}) = 700 \text{ см}^{-1}$$

Подробнее этот вопрос рассматривается далее при рассмотрении
экспериментальных методов исследования пространственного
строения КС



нитро-лиганд

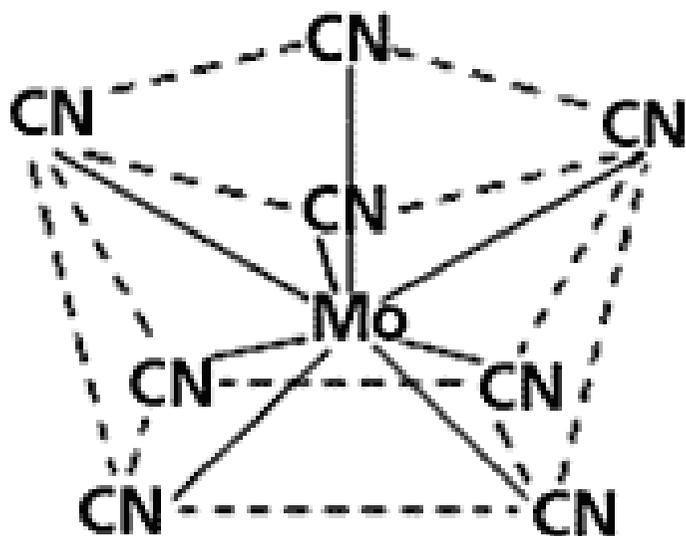


нитрито-лиганд

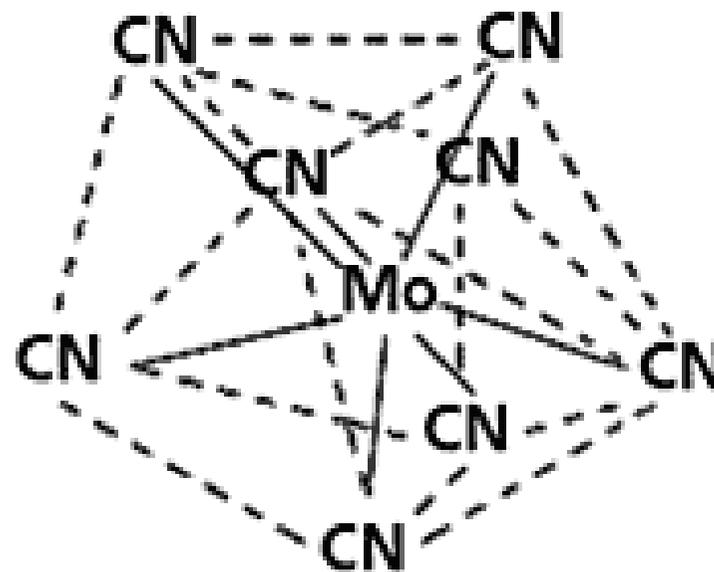
Соединение	ν_1	ν_2	ν_3	Соединение	ν_1	ν_2	ν_3
$K_3[Co(NO_2)_6]$	1386	1332	637	$[Co(NH_3)_5ONO]Cl_2$	1468	1065	-
$K_3[Ir(NO_2)_6]$	1395, 1375	1330 1340	657 627	$[Rh(NH_3)_5ONO]Cl_2$	1461, 1446	1063 1114	- -
$K_3[Rh(NO_2)_6]$	1395			$[Ni(py)_4(ONO)_2]$	1393		

Аллогональная изомерия -

аллогональная (от греч. allos - различный, gonios - угол) – изомеры различаются цветом и магнитными характеристиками



квадратная
антипризма



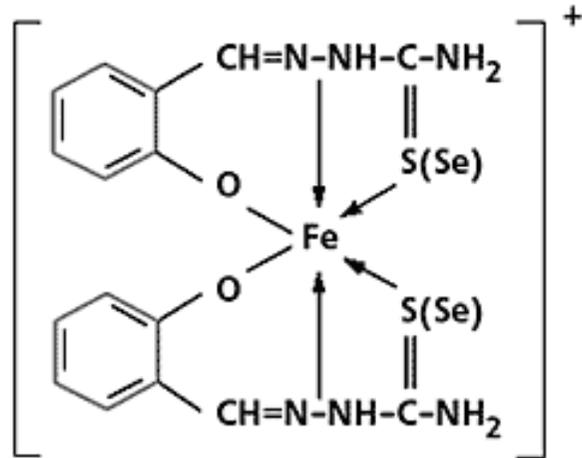
додекаэдр

Превращение аллогональных изомеров

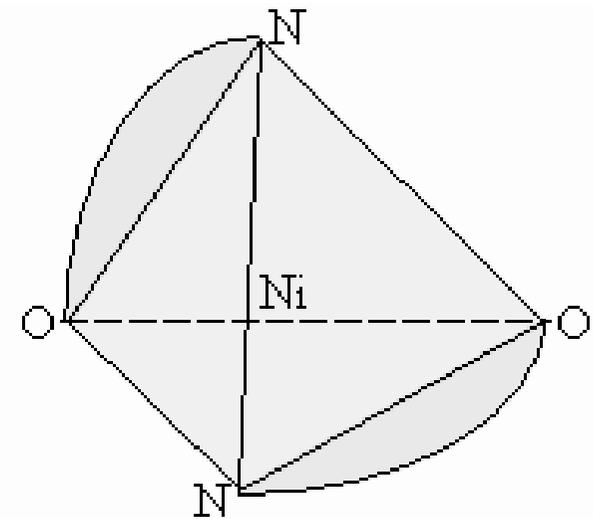
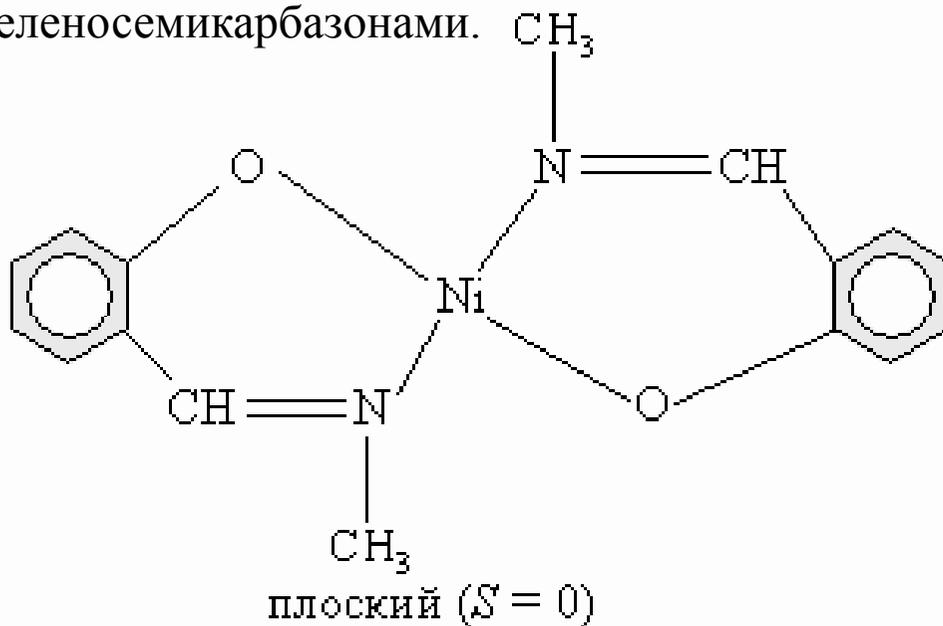


Спиновая изомерия -

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 (стехиометрический состав, лиганды, их взаимное расположение в пространстве и даже геометрия координационного многогранника) одинаково



Примеры таких соединений - хелаты железа(III) с тио- или селеносемикарбазонами.



псевдотетраэдрический ($S = 1$)

Валентная изомерия -

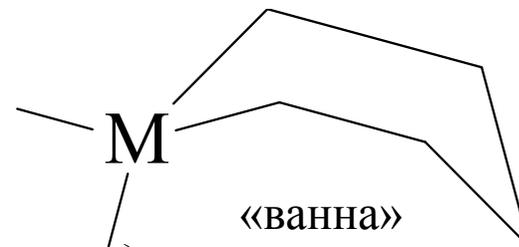
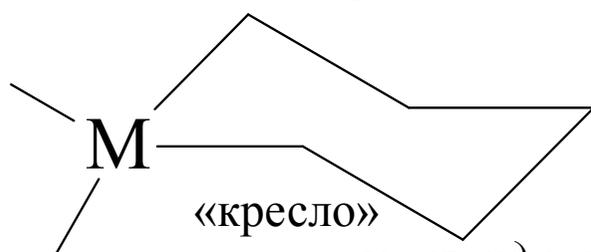
проявляется при образовании соединений одинакового состава, но содержащих ионы металлов в разных степенях окисления



Конформационная изомерия -

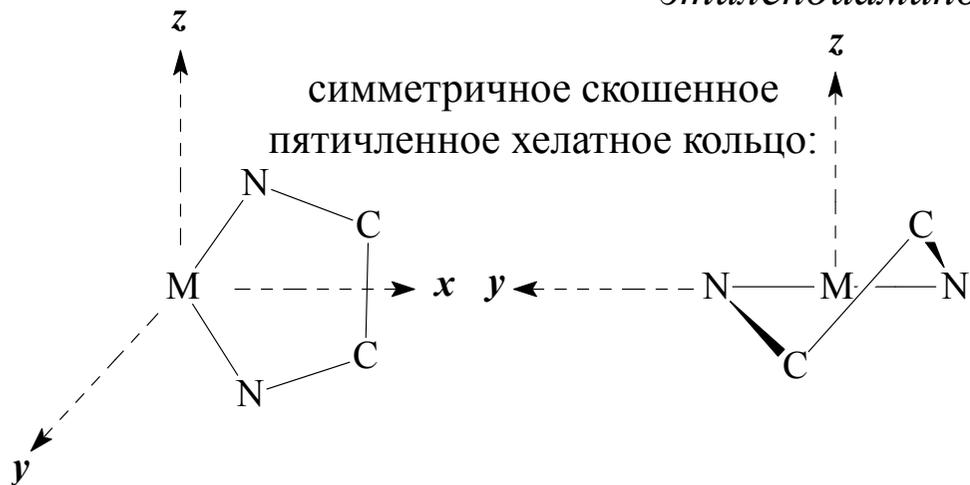
связана с существованием относительно стабильных конформеров – вращение относительно одинарных связей

1,3-пропилендиаминовые комплексы:

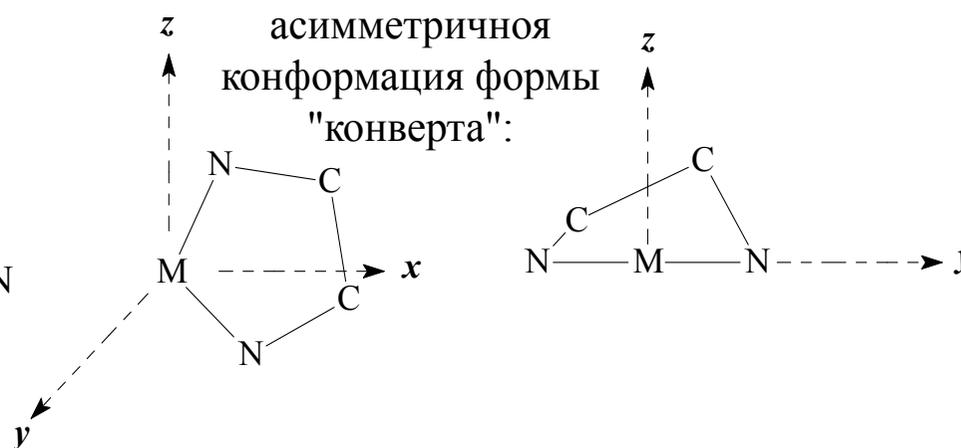


этилендиаминовые соединения:

симметричное скошенное пятичленное хелатное кольцо:



асимметричная конформация формы "конверта":



Методы исследования пространственного строения КС

