

Входящий в комплекс как лиганд реагент может поляризоваться, изменять структуру. Так в гидроформилировании ($\text{H-M}\cdots\text{CO} + \text{C}_2\text{H}_4$) связь в CO принимает электрон от M и значительно ослабляется. Частота колебания CO в газе 2143 см^{-1} , а в комплексе падает до 1800 см^{-1} . Длина двойной связи этилена равна $1,34\text{ \AA}$, а в комплексе с Pt - $1,49\text{ \AA}$, (Ir, $1,51\text{ \AA}$), что ближе к длине одинарной связи, поэтому она легче гидрируется.

Fe(II) и CN^- : CN^- с кислотой образует HCN, Fe с основанием образует $\text{Fe}(\text{OH})_2$
 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (водн) не реагирует с кислотами и основаниями

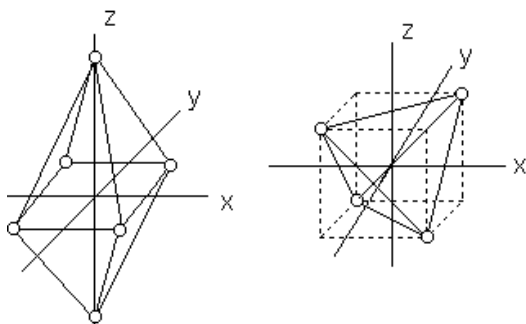
$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ оранжево - желтый Обработка HCl (водн) не удаляет NH_3
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \cdot \text{Cl}^- \cdot 3$ оранжево-желтый: $620 - 575\text{ нм}$

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{Cl}]^{2+} \cdot \text{Cl}^- \cdot 2$ фиолетовый: $450 - 400\text{ нм}$

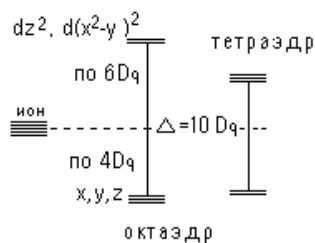
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4 \text{Cl}_2]^+ \cdot \text{Cl}^- \cdot 1$ зеленый $550 - 510\text{ нм}$

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3 \text{Cl}_3] \cdot$ зеленый

Теория кристаллического поля.



Более высокую энергию приобретают орбитали, ориентированные в направлении лиганда. Поэтому в октаэдре выше энергия у dz^2 и $d(x^2 - y^2)$, ниже у dxy , dyz и dxz . В тетраэдре - наоборот (по теории групп).



$10Dq$ - величина порядка $20 - 40\text{ эВ}$, ($450 - 950\text{ кДж/моль}$). Расщепление в тетраэдре ($4,45 Dq$) примерно $4/9$ от $10 Dq$ в октаэдре. Если расщепление в октаэдре 1, то в тетраэдре $0,45$, а в плоском квадрате $1,3$.

По квантовой механике средняя энергия в расщепленном состоянии остается неизменной - правило центра тяжести. Поэтому энергия трех уровней равна энергии двух. Вырожденные орбитали расположены несимметрично относительно центра. На уровень в октаэдре 4 Dq вниз и 6 Dq вверх. (Сумма 10Dq).

Заселение орбиталей - выгоднее электроны на разные орбитали. Спаривание электронов требует энергии P. Если взять атом с 2-мя электронами, то они будут на разных орбиталях. Причем выгоднее орбитали вниз. При этом достигается увеличение энергии связи - энергия стабилизации кристаллическим полем. При присоединении лиганда общая энергия уменьшается, а энергия орбитали увеличивается. Энергия орбитали равна потенциалу ионизации с этой орбитали со знаком минус.

Заселение октаэдра: первые 3 электрона вниз. 4-й или вниз и будут два на одной орбитали, или вверх, если 10Dq невелико.

1-й случай: сильное поле ($10Dq > P$ - энергия спаривания электронов) лиганда { $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ }, низкоспиновый комплекс, выигрыш в энергии 16 Dq,
 2-й: слабое поле ($10Dq < P$) лиганда { $(\text{FeF}_6)^{3-}$, $(\text{CoF}_6)^{3-}$ }, высокоспиновый комплекс, выигрыш в энергии при 4-х электронах 6 Dq. Для тетраэдра 1,78 вниз и 2,67 вверх (10Dq в тетраэдре 4,444 Dq октаэдра). В тетраэдрах чаще комплексы слабого поля, высокоспиновые. Расщепление оценивают по электронным спектрам.

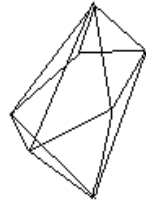
Величина расщепления зависит от природы ЦА и лиганда.

Так для ванадия (III), d 2, вода дает 17800 см^{-1} , CN^- 22200 см^{-1} . 10 Dq

а для родия (III), d6 вода - 27000, CN - 45000

Значения расщепления и P табулированы. $1 \text{ см}^{-1} = 11,93 \text{ Дж/моль}$.

Расщепление электронов для пентагональной бипирамиды приведено ниже:

	комплекс		комплекс	
	сильного поля		слабого поля	
	$\uparrow\downarrow$ d (z^2)	4,92	$\uparrow\downarrow$ d (z^2)	
	8 10		5 10	
	d (xy) $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ d ($x^2 - y^2$)	2,82	d (xy) $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ d ($x^2 - y^2$)	
	3 6 7 9		3 9 4 8	
	уровень иона			
	d (xz) $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ d (yz)	5,28	d (xz) $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ d (yz)	
	1 4 2 5		1 6 2 7	

В комплексах сильного поля могут быть активными d1, d2 (Ti^{3+} , V^{3+}), в комплексах слабого поля - d1, d2, также d6, d7 (Ir^{3+} , Ni^{3+}). Но надо помнить, что энергия связи в

промежуточном соединении должна быть оптимальной (Баландин), поэтому более активными могут быть катализаторы, дающие не обязательно максимальную стабилизацию кристаллическим полем. Не $d1$, а $d2$.

Если идет реакция типа S_N1 - отщепление лиганда: октаэдр - пирамида, то аналогичные рассуждения приводят к выводу о том, что в комплексах сильного поля предпочтителен такой переход у металлов $d9$ (-3,14), менее вероятно $d7$, $d2$ (-1,14) и почти без выигрыша энергии $d1$ (-0,57). При слабом поле лиганда кроме этих конфигураций могут быть активными металлы $d4 = d9$, $d6 = d1$.

На основе таких расчетов полагается, что металлы, для которых может быть достигнута большая энергия стабилизации кристаллическим полем, лучше реагируют с лигандами, создающими большое расщепление.

Запрет по симметрии Вудварда - Хоффмана (выполним не всегда). Для реакции нужен переход электронов ВЗО - НВО или наоборот. У водорода и этилена орбитали не коррелируют. Занятые орбитали: заштрихованы, свободные: белые.

