

რ. მანხოშვილი

კოორდინაციული ქიმიის შესავალი

მეორე გამოცემა

საქართველოს განათლების სამინისტროს მიერ დაშვებულია
სახელმძღვანელოდ უმაღლესი სასწავლებლების სტუდენტებისათვის

რედაქტორი ბ. ცინცაძე

თბილისი 2004

ნაშრომი წარმოადგენს ქართულ ენაზე შედგენილ კოორდინაციული ქიმიის პირველ სახელმძღვანელოს. მასში წარმოდგენილია კოორდინაციული ქიმიის ისეთი ფუნდამენტური საკითხები როგორცაა აკერნერის კოორდინაციული თეორიის ძირითადი დებულებები, კოორდინაციულ ნაერთთა სინთეზისა და ფიზიკურ-ქიმიური კვლევის მეთოდები, ნომენკლატურა, სტერეოქიმია, იზომერია და ა.შ.

სახელმძღვანელო განკუთვნილია უმაღლესი სასწავლებლების ქიმიის, ქიმია-ბიოლოგიის და ქიმიურ-ტექნოლოგიური სპეციალობების სტუდენტებისათვის; დახმარებას გაუწევს ქიმიის მასწავლებლებსა და ქიმიით დაინტერესებულ უფროსი კლასის მოსწავლეებს.

რეცენზენტები: თ. წიგწიგვაძე – ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი, პროფესორი
ი. შათირიშვილი – ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი, პროფესორი.

© რ. მაჩხოშვილი

ISBN 99928-0-938-8

დღეისათვის შექმნილია და სწრაფად ვითარდება “დამოუკიდებელი” ქიმიური დისციპლინა - კოორდინაციული ქიმია. ეს არცაა გასაკვირი, რადგან მეცნიერების განვითარების თანამედროვე ეტაპზე მრავალი არაორგანული ნაერთი შეიძლება განვიხილოთ როგორც კოორდინაციული. კოორდინაციული ქიმიის როლი განუსომეღია საერთოდ ქიმიური მეცნიერების განვითარებისათვის. უდიდესია კოორდინაციული ქიმიის მნიშვნელობა მედიცინის, სოფლის მეურნეობისა და ტექნიკისათვის. მრავალი სამკურნალო პრეპარატი, ვიტამინი, სასოფლო-სამეურნეო კულტურების მავნებლების საწინააღმდეგო საშუალება, ნახევარგამტარი თუ მონოკრისტალი ან კოორდინაციული ნაერთია, ან მათს საფუძველზეა მიღებული. გადაუჭარბებლად შეიძლება ითქვას, რომ კოორდინაციული ქიმიის საფუძვლების ასუისების გარეშე დღეს უკვე შეუძლებელია არა მარტო არაორგანული ქიმიის, არამედ ანალიზური ქიმიის, ორგანული ქიმიის და სხვა ქიმიური დისციპლინების სათანადოდ დაუფლება.

უმადლესი სასწავლებლების პროგრამა ითვალისწინებს ქიმიური, ქიმიურ-ტექნოლოგიური და ბიოლოგიური ფაკულტეტების სტუდენტების მიერ კოორდინაციული ქიმიის საფუძვლების შესწავლას. წინამდებარე სახელმძღვანელო ქიმიის ამ მეტად მნიშვნელოვანი დარგის ლიტერატურის ქართულ ენაზე გამოცემის პირველი ცდაა.

აქტორი შეეცადა მარტივად, მოკლედ წარმოედგინა კოორდინაციული ქიმიის ისეთი უმნიშვნელოვანესი საკითხები, როგორცაა: კოორდინაციული თეორიის ძირითადი ცნებები და დებულებები, კოორდინაციულ ნაერთთა ნომენკლატურა, სტერეოქიმიის ელემენტები, სინთეზის ზოგიერთი ასპექტი, იზომერია, კვლევების ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდები, ქიმიური ბმები კოორდინაციულ ნაერთებში და კოორდინაციული ქიმიის ძირითადი კანონზომიერებანი.

იმედია, ეს ნაშრომი სტუდენტებს საშუალებას მისცემს სწორი წარმოდგენა შექმნათ კოორდინაციულ ქიმიაზე, როგორც ქიმიურ დისციპლინაზე, მისი განვითარების დღევანდელ მდგომარეობასა და მის მნიშვნელობაზე.

წინამდებარე სახელმძღვანელო წარმოადგენს პირველი, 1995 წელს გამოცემული სახელმძღვანელოს გადაიშუალებულ ვარიანტს. მასში გათვალისწინებულია კოლეგების მიერ გამოთქმული, პრაქტიკულად ყველა შენიშვნა და სურვილი. პირველ გამოცემაში არსებული ბევრი საკითხი შევსებულია ახალი მონაცემებით, რიგი საკითხებისა კი პირველადაა შეტანილი.

ავტორი მადლობას უხდის სულხან-საბა ორბელიანის სახ. თბილისის სახელმწიფო პედაგოგიური უნივერსიტეტის რექტორს, პროფესორ ვახტანგ სართანიას სახელმძღვანელოს გამოცემაში აღმოჩენილი დახმარებისათვის.

კეთილი საქმე ადამიანის შინაგანი ბუნების ნათებაა.

რ. მანხოშვილი

თვლიან, რომ პირველი კომპლექსური ნაერთი, რომელიც მიღებული იყო ლაბორატორიაში არის $[Co(NH_3)_6]Cl_3$. ის შემთხვევით აღმოაჩინა ტასერმა 1798 წელს. ამ თარიღს ზოგჯერ მიიჩნევენ კოორდინაციული ქიმიის ისტორიის დასაწყისად. თუმცა ამ აღმოჩენამდე ცნობილი იყო ტიპური კოორდინაციული ნაერთი $K_4[Fe(CN)_6]$, რომელიც მიიღო დისბახმა 1704 წელს ბერლინში, მაგრამ მას განიხილავდნენ არა როგორც კოორდინაციულ ნაერთს, არამედ როგორც ორმაგ მარილს $4KCN.Fe(CN)_2$.

აღფრედ ვერნერის მიერ კოორდინაციული თეორიის შექმნამდე არსებობდა არა ერთი თეორია და მოსაზრება, რომელთა საფუძველზედაც მეცნიერები ცდილობდნენ აეხსნათ კოორდინაციული, ანუ როგორც იმ დროს უწოდებდნენ, კომპლექსური ნაერთების შედგენილობა, თვისებები, აღნაგობა. ასე, მაგალითად, ჰოფმანის ამიაკური თეორია, ბლომსტრანდისა და იერგენსუნის ჯაჭკური თეორია და ა.შ. მეტაღთა ამიაკატების და მათი ანალოგიური კომპლექსური ნაერთების აღნაგობის ახსნას მეცნიერთა თითქმის ასწლოვანი დაძაბული შრომა დასჭირდა. ა. ვერნერის მიერ კოორდინაციული თეორიის მოწოდებამდე კომპლექსურ ნაერთებს მათი ფერის მიხედვით ასახელებდნენ. მაგალითად, $CoCl_2 \cdot 6NH_3$ – ლუტეო (ყვითელი) მარილი, $CoCl_2 \cdot 4NH_3$ – პრაზეო (მწვანე) მარილი და ა.შ. ზოგიერთ კომპლექსურ ნაერთს, რომლებმაც დიდი როლი შეასრულეს კოორდინაციული ქიმიის განვითარებაში უწოდებდნენ მათი პირველად მიმღები ავტორების სახელს. მაგალითად, $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$ – ცეიზეს მარილი, $K[Pt(NH_3)Cl_3]$ – კოსის მარილი და ა.შ. ზოგჯერ ნაერთის სახელწოდება ასახავდა ერთდროულად ნაერთის ფერსა და ავტორს. მაგალითად, $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ – მაგნუსის მწვანე მარილი.

კოორდინაციული ქიმიის განვითარებაში უდიდესი დამსახურება მიუძღვის ლეე ჩუგაევს. მან, ორგანიკოს-ქიმიკოსმა ლიგანდების სახით ერთ-ერთმა პირველმა გამოიყენა ქედარებით რთული ორგანული ნაერთები. მისმა შრომებმა ორგანული და კოორდინაციული ქიმიის სფეროში პრაქტიკულად საფუძველი ჩაუყარა ორგანული რეაგენტების გამოყენებას თვისებით და რაოდენობით ანალიზში.

მეცხრამეტე საუკუნის ორმოცდაათიან წლებში მიღებული იყო კოორდინაციული ნაერთების მსგავსი, მეტალშემცველი ორგანული ნაერთები, რომლებშიც ორგანული მოლეკულა ასევე უშუალოდაა დაკავშირებული მეტალის იონთან ნახშირბადის ატომის საშუალებით. ასეთ ნაერთებს მეტალორგანული ნაერთები უწოდეს. მაგალითად, NaC_2H_5 , H_3CMgI . მეტალორგანული ნაერთების სპეციფიკურმა თვისებებმა და რეაქციის უნარიანობამ, მათმა უდიდესმა როლმა ორგანულ ქიმიაში შექმნა წინაპირობა მეტალორგანული ქიმიის ცალკე დარგად გამოყოფისათვის ჯერ კიდევ XX საუკუნის 50-იან წლებში. ვითარდებოდა რა ერთდროულად ქიმიის ეს ორი უმნიშვნელოვანესი დარგი, შესაბამის სპეციალისტებს შორის აღვილი ჰქონდა გარკვეულ დევას, თუ რომელი კლასისათვის – კოორდინაციული თუ მეტალორგანული – მიეკუთვნებინა ესა თუ ის ნაერთი. საბოლოო “შეთანხმებით”, თუ ნაერთში არსებობს თუნდაც ერთი ბმა მეტალი – ნახშირბადი, ის ითვლება მეტალორგანულ ნაერთად.

კოორდინაციული ნაერთების ვერნერის დროინდელი დასახელება “კომპლექსური ნაერთები” (რთული ნაერთები) თანდათან შეიცვალა კოორდინაციული ნაერთებით. თავისთავად ცხადია, ამაში დიდი როლი ითამაშა მათში არსებული ქიმიური ბმების დონორულ – აქცეპტორულმა (კოორდინაციულმა) ბუნებამ. თუმცა, ორივე ტერმინით დღესაც ბევრი სარგებლობს. გარდა ამისა, ტერმინი “კომპლექსური იონი” დღესაც ისევე იხმარება, როგორც ადრე.

საინტერესოა, რომ მრავალი მეცნიერი ცდილობდა ჩამოეყალიბებინა თვით კოორდინაციული ნაერთის განსაზღვრა. ამ მხრივ, ვფიქრობთ, ძალზე საყურადღებოა პროფესორ ი. კუკუშკინის მოსაზრება. აი, როგორ განმარტავს ის კოორდინაციულ ნაერთს.

“კოორდინაციული ეწოდება ნაერთებს, რომლებიც არსებობენ, როგორც კრისტალურ მდგომარეობაში, ასევე ხსნარში და რომელთა განსაკუთრებულობას წარმოადგენს მათში ლიგანდებით (ელექტრონების დონორებით) გარშემორტყმული ცენტრალური ატომი (ელექტრონების აქცეპტორი). ლიგანდებს უნარი აქვთ ცენტრალური ატომისაგან კუბეროლიტური გზით საფეხურებრივად მოწყვეტის. მრავალ შემთხვევაში კოორდინაციული ნაერთების მოლეკულები შეიძლება განხილულ იქნას, როგორც დამოუკიდებლად არსებობის უნარის მქონე მოლეკულებისაგან შემდგარი”.

ა. ვერნერის კოორდინაციული თეორია

არაორგანული ქიმიის გერმანული ჟურნალის მესამე ტომში 1893 წელს გამოქვეყნდა ალფრედ ვერნერის სამოცდაათგვერდიანი სამეცნიერო სტატია “არაორგანულ ნაერთთა აღნაგობის შესახებ”. ამ სტატიაში ა. ვერნერმა მოგვცა თავისი უკვდავი კოორდინაციული თეორია, მისი ძირითადი დებულებები და ცნებები. თეორია რომლის შექმნისა და განვითარებისათვის ახალგაზრდა და უნიჭიერეს მეცნიერს (მაშინ ის სულ რაღაც 27 წლისა იყო), შემდგომ 1913 წელს ნობელის პრემია მიენიჭა.

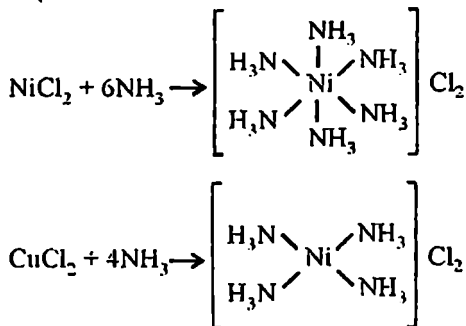
ვარაუდობენ, რომ კოორდინაციული თეორიის შექმნას ხელი შეუწყო იმ დროისათვის უკვე არსებულმა ეანტ-ჰოფისა და ლე ბელის მიერ მოწოდებულმა სტერეოქიმიურმა წარმოდგენებმა ორგანულ ქიმიაში; ს. არენიუსის ელექტროლიტური დისოციაციის თეორიის დამკვიდრებამ ქიმიაში; თვით ა. ვერნერის მიერ, ჯერ კიდევ 1891 წელს გამოთქმულმა მოსაზრებამ: “სწრაფვა არის მიზიდულობის ძალა, რომელიც მოქმედებს ატომის ცენტრიდან მის ირგვლივ სფეროსებრი სფერის ირგვლივ ნაწილზე” (კომპლექსური ნაერთის (ოონის) ზუსტად ასეთი “პლანეტარული” მოდელი ააგო) და სპილენძის, ქრომის, რკინის, კობალტის, ნიკელის, პლატინის და სხვა მეტალების კომპლექსური ნაერთების შესახებ დაგროვილმა ექსპერიმენტულმა მასალამ.

მთავარი და თანაური ვალენტობა. ალფრედ ვერნერი თვლიდა, რომ ვალენტობის შესახებ კლასიკური მოძღვრება მეტად ვიწრო ჩარჩოებშია მოქცეული, იგი მეტად არასრულყოფილია და მრავალი ფაქტი კომპლექსნაერთთა სფეროში აუხსნელი რჩება. ვერნერმა სწრაფად გააფართოვა ვალენტობის ცნება ვგრეთწოდებული თანაური ვალენტობის შემოღებითა და მისი დასაბუთებით. თანაური ვალენტობისა და უფრო მნიშვნელოვანი – კოორდინაციის ცნება არის ის ახალი იდეები, რომლებითაც ვერნერმა გაამდიდრა ზოგადი ქიმია და რომლის საფუძველზეც ამჟამად აგებულია მოძღვრება კოორდინაციულ ნაერთთა შესახებ.

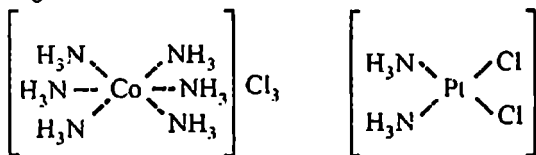
ვერნერის თეორიის თანახმად მთავარი ვალენტობა იგივეა, რაც ჩვეულებრივი ვალენტობა. მთავარი ვალენტობით ვრსიიმეორეს უკავშირდებიან ელემენტთა ცალკეული ატომები, რადიკალუ-

ბი, რის შედეგადაც წარმოიქმნება პირველი რიგის შენაერთების მოლეკულები, მაგალითად, NiCl_2 , NiSO_4 , CuCl_2 , NH_3 , CO და ა.შ., რომელთა აგებულებაც სრულყოფილად შეიძლება აიხსნას ვალენტობის შესახებ არსებული მოძღვრებით.

თანაური ვალენტობით კი, როგორც ვერნერი თვლის, ერთიმეორეს უერთდება ამიაკისა და მუავეების, მარილებისა და ამიაკის, წყლისა და მუავეების ან მარილების, სხვადასხვა მარილებისა და ა.შ. მოლეკულები. ვერნერის აზრით თანაური ვალენტობის საფუძველზე მიიღება უმაღლესი რიგის ნაერთები, რომელთა მაგალითებია ამიაკატები, კრისტალოჰიდრატები, ორმაგი მარილები. მაგალითად,



მთავარი და თანაური ვალენტობის “ძალები გამომდინარეობს” განსაზღვრული ატომებისაგან, მაგალითად, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ -ის წარმოქმნა განპირობებულია თანაური ვალენტობის ძალების გაჯერებით, რომლებიც CoCl_2 -ში კობალტის ატომსა აქვს, ხოლო NH_3 -ში აზოტის ატომს. $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ -ის წარმოქმნა შედეგია პლატინის ატომისა და ამიაკის აზოტის თანაური ვალენტობის ძალების ურთიერთქმედების. თუ მთავარ ვალენტობას მთლიანი ხაზით აღვნიშნავთ, ხოლო თანაურს – წვეუტილით, ვერნერის თეორიის თანახმად უმაღლესი რიგის ნაერთების აგებულება შემდეგნაირად გამოისახება:

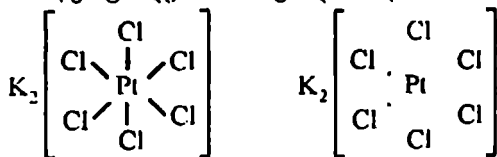




მოცემული ფორმულებიდან გამომდინარეობს, რომ კომპლექსარმოქმნელი მეტალის მთავარი ვალენტობა გაჯერებულია ქლორის იონებით, ხოლო თანაური ვალენტობის ხარჯზე მასთან მიერთებულია ამიაკისა და წყლის მოლეკულები. ამასთანავე, ამიაკისა და წყლის მოლეკულები, მუეავს ნაშთები ექვივალენტურია თანაური ვალენტობის თვალსაზრისით.

ადგილი აქვს ასეთ გარემოებას: რომ ავიღოთ HgI_2 , $PtCl_4$ და შევეცადოთ მათთან შესაბამისად რეაქციაში შევიყვანოთ იოდი და ქლორი შედეგს ვერ მივიღებთ - ვერ მივიღებთ HgI_4 , $PtCl_6$ მთავარი ვალენტობის გაზრდის საფუძველზე. მაშინ როდესაც $Hg(II)$ და $Pt(IV)$ ადვილათ იერთებენ თანაური ვალენტობის საფუძველზე KI და KCl მოლეკულებს, რის შედეგადაც ვღებულობთ $K_2[HgI_4]$ და $K_2[PtCl_6]$.

კომპლექსურ ანიონებში $[PtCl_6]^{2-}$ და $[HgI_4]^{2-}$ ქლორისა და იოდის ყველა იონი ტოლფასოვანია. გამოსაქმული იყო მოსაზრება, რომ როგორც მთავარი, ასევე თანაური ვალენტობა გამოყსახათ ხაზიკით ან წერტილებით. მაგალითად,



მიუხედავად იმისა, რომ ვალენტობა ვერწყება ფორმალურად დაყო მთავარ და თანაურ ვალენტობად, იგი თელიდა, რომ მათ შორის არ არის პრინციპული განსხვავება.

ცდებით დასტურდება, რომ მთავარი ვალენტობით წარმოქმნილ მრავალ მდგრად ნაერთში ადგილი აქვს თანაური ვალენტობის ურთიერთგაჯერებას. ამასთანავე, ძალიან ხშირად თანაური ვალენტობის გაჯერება დადებით გავლენას ახდენს მთავარი ვალენტობის წარმოქმნილი ნაერთების სიმტკიცეზე.

უფრო სწორად მის მოლეკულაში არსებულ ატომებს შორის ქიმიური ბმის სიმტკიცეზე. მაგალითად, $PbCl_4$ არამდგრადი ნაერთია. თუ მასთან რეაქციაში შევიყვანთ ორ მოლეკულა NH_4Cl , მაშინ თანაური ვალენტობის ხარჯზე წარმოიქმნება კომპლექსური ნაერთი $(NH_4)_2[PbCl_4]$, რომელიც საკმარისად მდგრადია. მთავარი ვალენტობის გაჯერების ხასიათიც თავის მხრივ ახდენს გავლენას თანაური ვალენტობით წარმოქმნილი ბმის სიმტკიცეზე. მაგალითად, კომპლექსურ ნაერთში $[Ni(NH_3)_6]X_2$ ნიკელის ატომთან ამიაკის მოლეკულების ბმის სიმტკიცე, რომელიც ხასიათდება მოცემული ნაერთის დაშლის ტემპურატურით, დიდადაა დამოკიდებული ნაერთში შემავალი ანიონის (X) ბუნებაზე. ყოველივე ზემოაღნიშნული კვლავ ადასტურებს აღფრედ ვერნერის აზრს იმის შესახებ, რომ ამ ორ ბმას შორის არ არსებობს პრინციპული განსხვავება.

ამრიგად, მეცხრამეტე საუკუნის ბოლოს, როდესაც ვერნერი თავის კოორდინაციულ თეორიას ქმნიდა, ჯერ კიდევ არ არსებობდა ქიმიური ბმების შესახებ სწორი მოძღვრება. ამიტომ იმხანად თვლიდნენ, რომ ქიმიური ნაერთების წარმოქმნა ხდება ე.წ. მთავარი და თანაური ვალენტობის საშუალებით. მას შემდეგ რაც ჩამოყალიბდა კოორდინაციული თეორია, განვითარდა და საერთო აღიარება ჰპოვა მოძღვრებამ ქიმიური ბმის შესახებ, ცხადი გახდა, რომ მთავარი ვალენტობით წარმოიქმნება ჩვეულებრივი ქიმიური ბმა, ხოლო თანაური ვალენტობით კი - კოორდინაციული ბმა.

კოორდინაციული რიცხვი. ვერნერი თვლიდა, რომ კომპლექსური ნაერთის წარმომქმნელი მეტალის ატომი, რომელსაც ცენტრალურ ატომსაც უწოდებენ, ცდილობს თანაური და მთავარი ვალენტობის საშუალებით თანაბრად იყოს გარშემორტყმული ატომით ან ატომთა ჯგუფებით, რომლებიც შემდეგ, უშუალოდ დაუკავშირდებიან მეტალის ატომებს. ამ მოვლენას ვერნერმა კოორდინაცია უწოდა. კომპლექსწარმომქმნელი მეტალის ატომთან, ანუ ცენტრალურ ატომთან უშუალოდ დაკავშირებული ატომების ან მოლეკულების მიერ წარმოქმნილი ქიმიური ბმების საერთო რაოდენობას ცენტრალური ატომის კოორდინაციული რიცხვი უწოდება. ამასთან, მნიშვნელობა არა აქვს იმას თუ როგორ არიან დაკავშირებული მოცემული ატომები, ატომთა ჯგუფები ცენტრალურ ატომთან, მთავარი თუ თანაური ვალენ-

ტობით. კოორდინაციული რიცხვის რაოდენობრივი მნიშვნელობა დამოკიდებულია კომპლექსწარმომქმნელი მეტალის ბუნებაზე. ყველაზე ხშირად გვხვდება კომპლექსები, რომლებშიც ცენტრალური ატომის კოორდინაციული რიცხვია 6 და 4. არსებობს მრავალი კოორდინაციული ნაერთი, რომლებშიც ცენტრალური ატომის კოორდინაციული რიცხვია 8, 9, 10, 12.

ლიგანდი. როგორც დავინახეთ ცენტრალურ ატომთან უშუალოდ დაკავშირებულია სხვადასხვა ატომი, იონები ან ნეიტრალური მოლეკულები. კოორდინაციულ ნაერთებში, რომელსა მაგალითებიც უკვე განვიხილეთ, ცენტრალურ ატომთან უშუალოდ დაკავშირებულია Cl^- -ის იონები და NH_3 -ის მოლეკულები. კოორდინაციულ ქიმიაში მათ ლიგანდებს (აღენდებს) უწოდებენ. დღეისათვის ცნობილია და შესწავლილია უამრავი არაორგანული და ორგანული ლიგანდი.

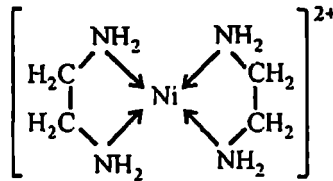
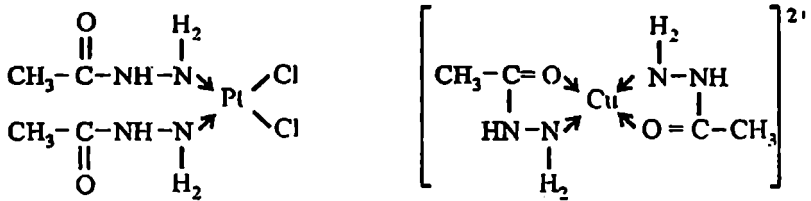
კოორდინაციულ ნაერთებში ცენტრალური ატომის ირგვლივ ლიგანდები წარმოქმნიან ე.წ. შიდა სფეროს, რომელსაც კვადრატულ ფრჩხილებში სვამენ. მაგალითად, ნაერთებში $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$, $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$, $K_2[PtCl_6]$ შიდა სფეროს ცენტრალურ ატომთან ერთად (Cu, Ni, Pt) შეადგენს ამიაკის მოლეკულები და ქლორის იონები. ამრიგად თუ ცალკე განვიხილავთ იონებს: $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $[PtCl_6]^{2-}$, რომელთაც კომპლექსური იონები ეწოდებათ, ცხადი გახდება, რომ მათ ორი შემადგენელი ნაწილი აქვთ, კერძოდ, კომპლექსწარმომქმნელი ატომი და ლიგანდი, რომლებიც ერთად კომპლექსური ნაერთის შიდა სფეროს ქმნიან.

ამა თუ იმ ლიგანდმა ცენტრალურ ატომთან შეიძლება წარმოქმნას ქიმიური ბმა (კოორდინაციული თუ არაკოორდინაციული) მის შემადგენლობაში შემავალი ერთი ან რამდენიმე ატომის საშუალებით. ასეთი ატომების რაოდენობაზე დამოკიდებულებით ლიგანდები შეიძლება იყოს მონოდენტატური და პოლიდენტატური, ე.ი. იმის მიხედვით, თუ ლიგანდი ცენტრალური ატომის რამდენ საკოორდინაციო რიცხეს დაიკავებს, განისაზღვრება მისი დენტატურობა ანუ ლიგანდის კოორდინაციული ტვეადობა. მონოდენტატური ლიგანდის მაგალითს წარმოადგენს ამიაკის მოლეკულა, რომელიც ცენტრალურ ატომს აზოტის საშუალებით უკავშირდება.

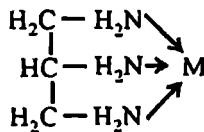
როდესაც ლიგანდის მოლეკულაში კოორდინაციული ბმის წარმოქმნის უნარის მქონე ორი ან რამდენიმე ატომია, მაშინ

ასეთმა ლიგანდმა შეიძლება შეასრულოს მონოდენტატური, ბიდენტატური ან პოლიდენტატური ლიგანდის როლი. მაგალითად,

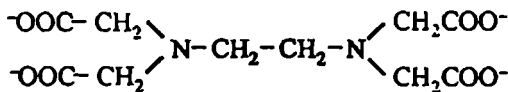
აცეტილჰიდრაზინის $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{NH}_2$, ეთილენდიამინის $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ მოლეკულებს შეუძლიათ დაუკავშირდნენ კომპლექსწარმოქმნელი მეტალის ატომს აზოტისა და უანგბადის ატომების საშუალებით, ე.ი. შეუძლიათ შეასრულონ მონოდენტატური ან ბიდენტატური ლიგანდების ფუნქცია:



პოლიდენტატური ლიგანდების მაგალითია ტრიამინპროპანი, რომელსაც შეუძლია დაიკავოს ცენტრალური ატომის სამი საკოორდინაციო რიცხვი

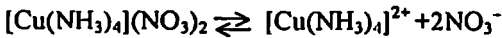
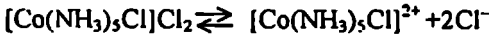


და ეთილენდიამინტეტრაამარმუავას ანიონი



რომლის კოორდინაციული ტეკადობაც 6-ის ტოლია (4 მოდის კარბოქსილის ჯგუფის ეანგბადების ხარჯსუ, 2 კი - ანოტის ატომების ხარჯსუ).

კოორდინაციულ ნაერთებს შიდა სფეროს გარდა აქვს აგრეთვე ე.წ. გარე სფერო. მაგალითად, კომპლექსებში $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, $[Ni(en)_3]Cl_2$, $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ ქლორიდ - და სულფატიონები შეადგენს გარე სფეროს. დადგენილია, რომ კომპლექსურ ნაერთთა გარე სფეროს იონები და მოლეკულები გაცილებით სუსტადაა დაკავშირებული ნაერთში, ვიდრე მის შიდა სფეროში არსებული იონები და მოლეკულები. ამას ადასტურებს ის ფაქტი, რომ წყალხსნარებში კომპლექსური ნაერთები დისოცირდება კომპლექსურ იონებად და იმ იონებად, რომლებიც გარე სფეროშია. მაგალითად,



კოორდინაციულ ნაერთთა ამგვარი დისოციაციის საფუძველსუ მიღებულია, რომ გარე სფეროში არსებული იონები ნაერთებში დაკავშირებულია იონურად. მაგალითად, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ და $[Ni(en)_3]SO_4$ ქლორის იონები და სულფატიონები დაკავშირებულია იონურად. თავის მხრივ, შიდა სფეროში მყოფი იონები ცენტრალურ ატომთან დაკავშირებულია არაიონურად. ისინი გაცილებით მტკიცე მბას წარმოქმნიან და კოორდინაციული ნაერთების წყალში გახსნისას მხოლოდ უმნიშვნელოდ თუ განცალკევდებაან შიდა სფეროსაგან.

კომპლექსური იონის მუხტი. მოცემული კომპლექსური იონის მუხტი საერთოდ ცენტრალური ატომის (იონის) და ლიგანდების მუხტების ალგებრული ჯამის ტოლია. თუ ლიგანდები ელექტრონეიტრალური მოლეკულებია, მაშინ კომპლექსური იონების მუხტი კომპლექსწარმომქმნელი მეტალის ატომის მუხტის ტოლი იქნება. მაგალითად, ნაერთებში $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, $[Ni(en)_3]Cl_2$, $[Zn(en)_2(NCS)_2]$, $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, $K_2[PtCl_4]$ კომპლექსურ იონთა მუხტები შესაბამისად ტოლია, +3, +2, 0, +2, -2., ეი გეაქვს შემდეგი კომპლექსური იონები: $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Ni(en)_3]^{2+}$, $[Zn(en)_2(NCS)_2]^0$, $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$, $[PtCl_4]^{2-}$

კოორდინაციულ ნაერთთა ნომენკლატურა

ვერნერის მიერ კოორდინაციული თეორიის შექმნამდე კომპლექსნაერთებს სახელს ურჩევდნენ ძირითადად მათი სინთეზის ავტორების გვარისა თუ სახელის შესაბამისად. ამიტომ არსებობდა ასეთი დასახელებანი: $K[PtCl_3(NH_3)]$ - კოსის პირველი მარილი, $K[PtCl_5(NH_3)]$ - კოსის მეორე მარილი, $K_3[Co(NO_2)_6]$ ფიშერის მარილი, $NH_4[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]$ - რინეკეს მარილი, $K[PtCl_3C_2H_4]$ - ცეიზეს მარილი, $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$ -დექსელის მარილი, $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ - ჯიბსის მარილი და ა.შ.

კომპლექსურ ნაერთთა პირველი რაციონალური ნომენკლატურა გამოიმუშავა კოორდინაციული თეორიის ფუძემდებელმა ალფრედ ვერნერმა.

ვერნერისეული ნომენკლატურის შესაბამისად, როდესაც გვაქვს კომპლექსური კათიონის შემცველი კოორდინაციული ნაერთი, პირველ რიგში ასახელებენ ცენტრალურ ატომთან არაიონოგენურად (არაიონურად) დაკავშირებულ მუავათა ნაშთებს; ამასთანავე მათი დაბოლოება მთავრდება “ო“-ზე. მაგალითად, ქლორო, ბრომო, ნიტრო, სულფატო, სულფიტო, აცეტატო, და ა.შ. თუ მათი რიცხვი ერთზე მეტია, მუავათა ნაშთების წინ იწერება დი, ტრი, ტეტრა, პენტა, ჰექსა, და ა.შ.

არაიონოგენურად დაკავშირებულ მუავათა ნაშთების შემდეგ ასახელებენ კომპლექსურ ნაერთში ნეიტრალურ მოლეკულებს. ისინი ინარჩუნებს თავიანთ სახელწოდებას (მაგალითად, ეთილამინი, ეთილენდიამინი, პირიდინი და ა.შ.), ხოლო ამიაკს აღნიშნავენ ამინ-ით, წყალს კი - აკვოთი. თუ ნეიტრალური ლიგანდების მოლეკულების რაოდენობაც ერთზე მეტია, მათ წინაც წერენ (გამოთქვამენ) დი, ტრი, ტეტრა, პენტა და ა.შ.

ნეიტრალური მოლეკულების შემდეგ ასახელებენ ცენტრალურ ატომს, ამასთანავე მისი ვალენტობის შესაბამისად დაურთავენ დაბოლოებას (სუფიქსს) ან რიცხვს, რომლებიც მიღებულია მისი ვალენტობის აღსანიშნავად:

ვალენტობა	1	2	3	4	5	6	7	8
სუფიქსი	ა	ო	ი	ე	ან	ონ	ინ	ენ

ბოლოს კი ასახელებენ იონოგენურად დაკავშირებულ (გარე სფეროში მყოფ) მჟავათა ნაშთებს.

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$ - ჰექსამინკობალტიკლორიდი.

$[Coen(NH_3)_2(H_2O)NO_2]Br$ ნიტროეთილენდიამინდიამინაკოკობალტიბრომიდი.

პირველი მაგალითის შემთხვევაში ჰექსა - და ამინ-ის ასოები "ა" ერთიმეორეს შეერწყა).

კომპლექსური ანიონის შემცველი კოორდინაციული ნაერთების შემთხვევაში ჯერ ასახელებენ კომპლექსურ ანიონთან მიერთებულ კათიონს ნათესაობით ბრუნვაში. შემდეგ არაიონოგენურად დაკავშირებულ მჟავათა ნაშთებს, შემდეგ ნეიტრალურ მოლეკულებს (თუკი ისინი შედიან ნაერთის შედგენილობაში) და ცენტრალურ ატომებს ვალენტობის შესაბამისი დაბოლოებით, რომელსაც ემატება ახალი სუფიქსი "ატ":

$K[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ - კალიუმის ტეტრანიტროდიამინოკობალტიატი

$K[Ag(CN)_2]$ კალიუმის დიციანოარგენტატი

$K_3[Fe(CN)_6]$ კალიუმის ჰექსაციანოფერიატი

$K_4[Fe(CN)_6]$ კალიუმის ჰექსაციანოფეროატი

არაელექტროლიტების, ანუ მხოლოდ შიდა სფეროს მქონე კომპლექსური ნაერთების დასახელება გამარტივებულია, მაგალითად:

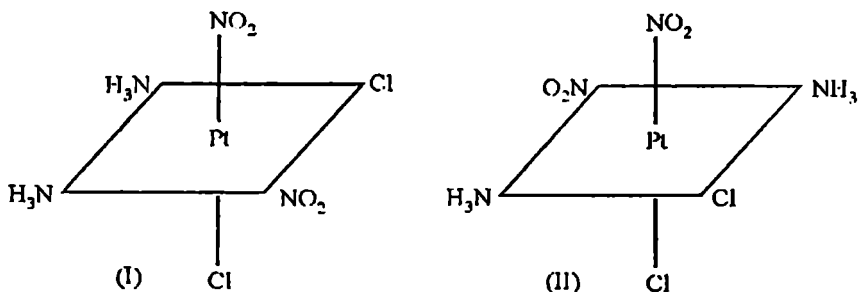
$[Co(NH_3)_4(NO_2)_3]$ - ტრინიტროტრიამინკობალტი

$[Pt(NH_3)_2Br_4]$ - ტეტრაბრომოდიამინპლატინა

ამრიგად, განხილული ნომენკლატურის მიხედვით შეიძლება შეკადგინოთ ნებისმიერი კოორდინაციული ნაერთის რაციონალური სახელწოდება. ეს სახელწოდებები ზოგჯერ გრძელი და მოუხეხრხებელი გამოდის და ამიტომ ქიმიკოსები ხშირად მიმართავენ ისეთ სახელწოდებებს, როგორცაა: პეირონეს მარილი, ფიშერის მარილი (ნახე ზემოთ) ან კიდევ ლუტეომარილი $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, როზეომარილი $[Co(NH_3)_5(OH_2)]Cl_3$, პურპურეომარილი $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ და ა.შ.

ვერნერის რაციონალური ნომენკლატურა კომპლექსური ნაერთის მხოლოდ შედგენილობაზე იძლევა წარმოდგენას, მის აღნაგობას კი არ ასახავს. ვერნერის ნომენკლატურის ეს ნაკლი შეავსო და იგი ახალი პრინციპებით გაამდიდრა აკადემიკოსმა

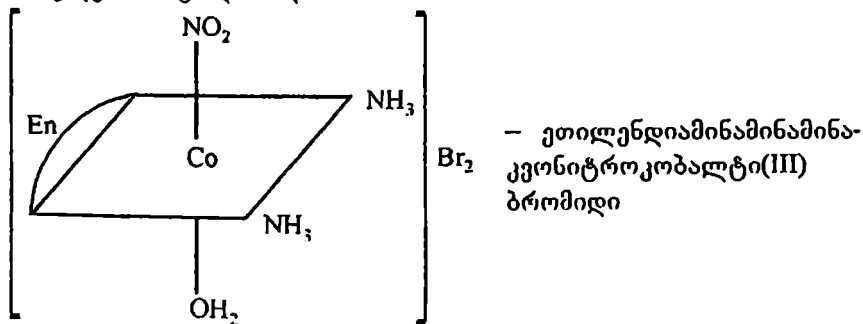
ილია ჩერნიაევა. ოქტაედრული ან სიბრტყივი აღნაგობის მქონე კომპლექსური ნაერთების შემთხვევაში ასახელებენ თითოეული კოორდინატის ბოლოს მდგომ ჯგუფს. მაგალითად, მოცემული ორი გეომეტრიული იზომერის სახელებია:

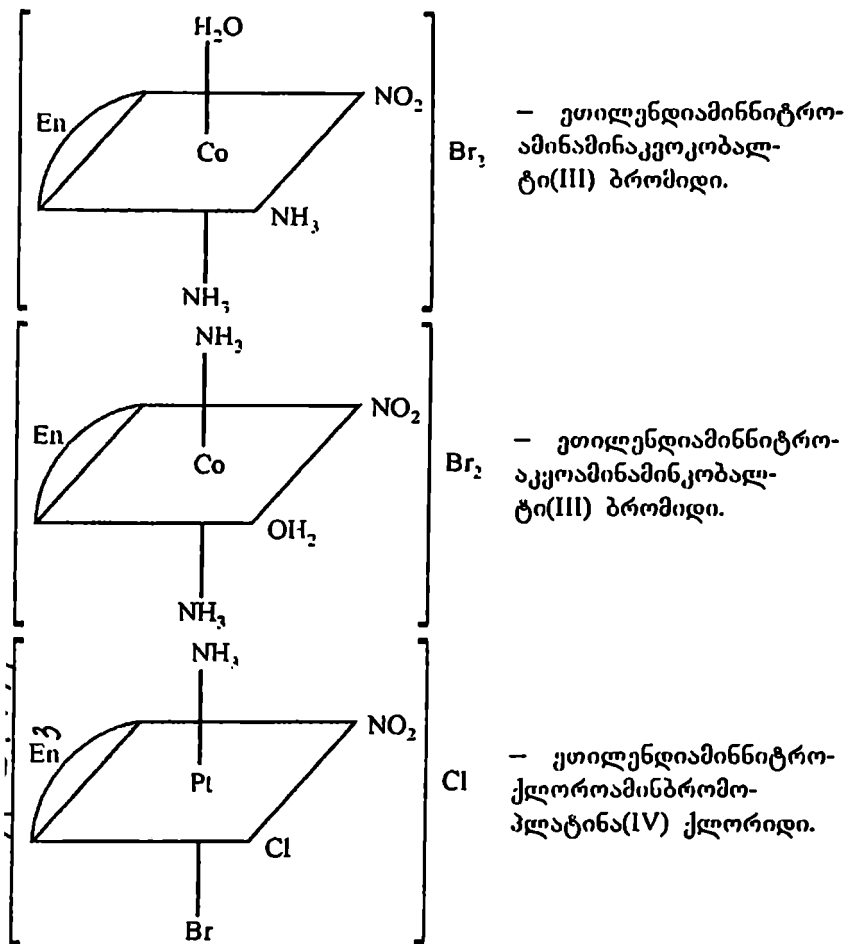


I ამინქლოროამინნიტრონიტროქლოროპლატინა, II - დიამინნიტროქლორონიტროქლოროპლატინა.

კვადრატული (სიბრტყივი) აღნაგობის შემთხვევაში იგივე პრინციპი რჩება ძალაში, ოღონდ მარტივდება მდგომარეობა ვერტიკალური კოორდინატის უქონლობის გამო.

თუ ნაერთის შედგენილობაში შედის სიმეტრიული ციკლური ლიგანდი, მაშინ ჯერ ასახელებენ მას, ხოლო შემდეგ მასთან ტრანსმდგომარეობაში მყოფ ლიგანდს, ბოლოს კი დანარჩენ ჯგუფებს. ი. ჩერნიაევის მიხედვით კვადრატულ ფრჩხილებში იწერება ლიგანდები აღნიშნული თანმიმდევრობით, შემდეგ ცენტრალური ატომისა და ბოლოს გარესფეროში არსებული იონი. ამასთანავე იმის მიხედვით, თუ როგორაა განლაგებული ლიგანდები სივრცეში ერთსა და იმავე ნაერთს ექნება რამდენიმე დასახელება. მაგალითად:

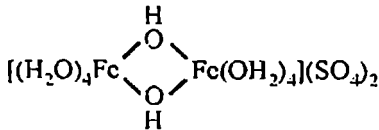




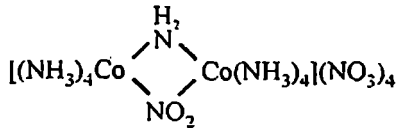
ამჟამად ფართოდ სარგებლობენ კოორდინაციულ ნაერთთა ნომენკლატურით, რომელიც მიღებული იყო სუფთა და გამოყენებითი ქიმიის საერთაშორისო კავშირის მიერ (იუპაკ). ამ ნომენკლატურის ძირითადი პრინციპები შემდეგია. ჯერ ასახელებენ კომპლექსურ კათიონებს, შემდეგ კი ანიონს. ყველა უარყოფითი მუხტის შქონე ჯგუფის დასახელება ბოლოვდება ასო "ო"-თი ხოლო ნეიტრალურ მოლეკულებს არავეითარ სუფიქსს არ უმატე-

ბენ. ერთტიპიური აციდოლიგანდების რაოდენობას აღნიშნავენ თავსართებით: მონო-, დი-, ტრი-, ტეტრა-, და ა.შ. თუ ცენტრალური ატომის მიერ კოორდინირებულია რთული ორგანული ლიგანდები, მათ რაოდენობას აღნიშნავენ თავსართებით: ბის-, ტრის-, ტეტრაკის- და ა.შ.

ჯერ ასახელებენ ყველა მუავეურ ნაშთს, შემდეგ ნეიტრალურ მოლეკულებს, დადებითად დამუხტულ კოორდინირებულ ჯგუფებს, ბოლოს კი ცენტრალურ ატომს. ამასთანავე ცენტრალური ატომის (იონის) ვალენტობას აღნიშნავენ რომაული ციფრებით ფრჩხილებში მეტალის დასახელების შემდეგ, როდესაც საკმე ეხება კომპლექსურ კათიონს ან კიდევ არაელექტროლიტ კომპლექსებს. თუ მეტალის ვალენტობა ნულის ტოლია, მაშინ იგი აღინიშნება არაბული ციფრით 0. თუ ერთი და იგივე ჯგუფი (ლიგანდი) ერთდროულად დაკავშირებულია მეტალის ორ ატომთან (ხიდური ლიგანდი), მას ასახელებენ დანარჩენი ყველა ჯგუფის შემდეგ და მის წინ სვამენ ბერძნულ ასოს μ . მაგალითად,

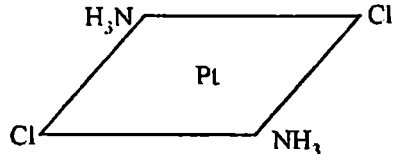
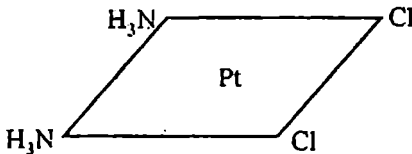


ოქტააქვო- μ -დიჰიდროქსოდი-
რკინა(III) სულფატი.



ოქტამინ- μ -ამიდო- μ -ნიტრო-
დიკობალტი(III) ნიტრატი.

გეომეტრიულ იზომერებს აღნიშნავენ თავსართებით ცის- ან ტრანს-. მაგალითად,



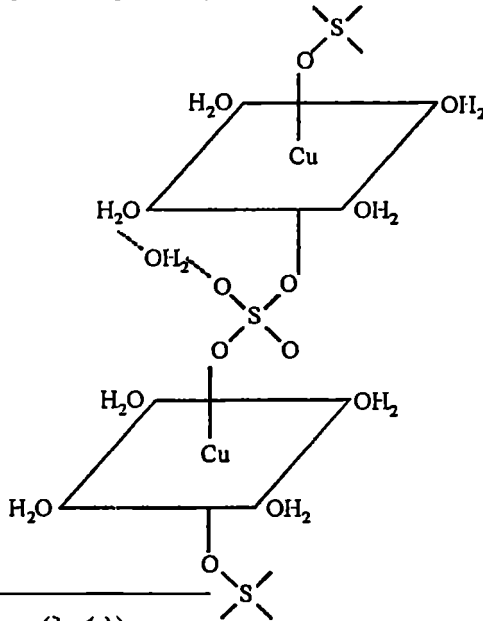
ცის-დიქლოროდიამინპლატინა(II)

ტრანს-დიქლოროდიამინპლატინა(II)

კოორდინაციულ ნაერთთა ძირითადი კლასები

3.1. აკოკომპლექსები

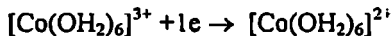
აკოკომპლექსები^{*} ისეთი კოორდინაციული ნაერთებია, რომლებშიც ლიგანდების როლს მხოლოდ წყლის მოლეკულები ასრულებს. წყალხსნარებში თითქმის ყველა მეტალის იონი ჰიდრატირებულ მდგომარეობაშია. მარტივი მარილების უმრავლესობა მაგალითად, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ და ა.შ. არა თუ წყალხსნარებში, არამედ კრისტალურ მდგომარეობაშიც კი აკოკომპლექსების სახით არსებობს. როგორც წესი, წყლის მოლეკულები ასეთ შემთხვევაში უშუალოდ დაკავშირებულია ცენტრალურ ატომთან (იონთან). თუმცა არსებობს ისეთი კოორდინაციული ნაერთებიც, რომლებშიც წყლის მოლეკულები დაკავშირებულია არამარტო კომპლექსწარმოქმნელი მეტალის ატომთან, არამედ ნაერთებში შემავალ ანიონთანაც. მაგალითად, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, რომელსაც შემდეგი აღნაგობა აქვს.



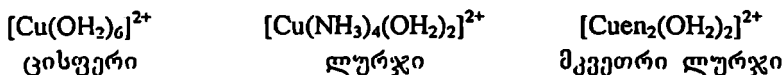
*-აკოკომპლექსები - წყალი (ბერძ.).

წყლის ოთხი მოლეკულა უშუალოდ მიერთებულია (კოორდინირებულია) სპილენძის ცენტრალურ ატომთან, ხოლო მეხუთე წყალბადური ბმებით დაკავშირებულია სულფატოჯგუფსა და კოორდინირებული წყლის მოლეკულასთან და ამრიგად $[Cu(OH_2)_4SO_4] \cdot H_2O$ ნაერთში საკრისტალის აცოო წყლის როლს ასრულებს. როდესაც არა გვაქვს ზუსტი მონაცემები (რენტგენოსტრუქტურული, სპექტრული) ნაერთში წყლის მდგომარეობის შესახებ. მაშინ ნაერთთა ფორმულებს ასეთი სახით წერენ $MX_n \cdot mH_2O$, სადაც M მეტალის ატომია, X - ანიონი, n - მთელი რიცხვი, m - მთელი ან წილადი რიცხვი.

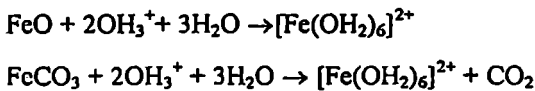
აკოკომპლექსები დამახასიათებელია ბევრი მეტალისთვის. მაგალითად, Co(II) კათიონური კომპლექსებიდან საყურადღებოა მისი აკვაიონი $[Co(OH_2)_6]^{2+}$, რომელიც წყალხსნარს მკვეთრ ვარდისფერს აძლევს. Co(III)-ის აკოკომპლექსები $[Co(OH_2)_6]^{3+}$ -გან განსხვავებით არამდგრადია, რადგანაც ისინი ძლიერი დამუანგველებია:



სპილენძის აკოკომპლექსში $[Cu(OH_2)_6]^{2+}$ წყლის მოლეკულების აზოტ შემცველი ლიგანდებით ჩანაცვლება განაპირობებს ფერის შედარებით ცვლილებას:



აკოკომპლექსების მიღება შეიძლება სხვადასხვა გზით. მაგალითად, რკინის აკოკომპლექსები მიიღება წყალში Fe(II) მარილების გახსნით, რკინაზე, მის ჰიდროქსიდზე $Fe(OH)_2$, სულფიდზე FeS , კარბონატზე $FeCO_3$ განსაყებელი მყაეების მოქმედებით:



3.2. ამინოკომპლექსები

კოორდინაციულ ნაერთთა მეტად მნიშვნელოვან კლასს წარმოადგენს ამინოკომპლექსები ე.ი. კოორდინაციული ნაერთები,

რომლებშიც ლიგანდების როლს სხვადასხვა ამინები (მათ შორის ამიაკიც) ასრულებენ. ამიაკის შემცველ მეტალთა კოორდინაციულ ნაერთებს ამიაკატებსაც უწოდებენ. ამინოკომპლექსებიდან საკმაოდ კარგადაა შესწავლილი ამიაკის, ეთილენდიამინის, პროილენდიამინისა და მეთილამინის შემცველი კოორდინაციული ნაერთები. ამიაკატების ზოგადი ფორმულაა $M(NH_3)_nX_m$, სადაც M მეტალის ატომია, $n=2-6$, X- ანიონია, m – შესაბამისი მეტალის დაუანგვის ხარისხი. მაგალითად, $Ag(NH_3)_2X$, $Cu(NH_3)_2X$, $Hg(NH_3)_2X_2$, $Pt(NH_3)_4X_2$ და ა.შ. მეტალთა კოორდინაციულ ნაერთებში ეთილენდიამინის მოლეკულა ძირითადად ბიდანტატური (ციკლური) ლიგანდის ფუნქციას ასრულებს $[Me_n]X_2$, სადაც $en=NH_2CH_2CH_2NH_2$.

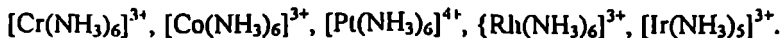
იმის გამო, რომ ეთილენდიამინი ცენტრალურ ატომთან წარმოქმნის მტკიცე ხუთწევრიან ციკლს, შესაბამისი კოორდინაციული ნაერთები საკმაოდ მდგრადია.

ამიაკატების მდგრადობა არაერთნაირია. ზოგიერთი მეტალის ამიაკატი იმდენად არამდგრადია, რომ წყალთან შეხებისასაც კი იშლება და აკეკომპლექსში გადადის. ბევრი მეტალის ამიაკატი (Co(III), Cu(II) და ა. შ.) წყალხსნარებში საკმაოდ მდგრადია.

მეტალთა ამიაკატების მდგრადობა დამოკიდებულია კომპლექსწარმოქმნეელი იონის მუხტსა და ზომებზე. კერძოდ, ცენტრალური ატომის (იონის) მუხტის გაზრდით და მისი ზომების შემცირებით შესაბამისი ამიაკატის მდგრადობა იზრდება. ამიაკატების მდგრადობა საგრძნობლადაა დამოკიდებული, აგრეთვე, კომპლექსწარმოქმნეელი მეტალის ელექტრონულ კონფიგურაციაზე. მაგალითად, რეალექტრონიანი შრის მქონე ცენტრალური ატომის შეცვლა 18-ელექტრონიანი, ან შეუუსებელი გარე შრის მქონე მეტალით ამიაკატების მდგრადობას ზრდის.

იმის მიხედვით, თუ კოორდინაციულ ნაერთებში ცენტრალურ ატომთან ამიაკის რამდენი მოლეკულაა დაკავშირებული (კოორდინირებული) არსევენ დიამინური (2), ტეტრამინური (4) და ჰექსამინური (6) ტიპის ამიაკატებს.

ჰექსამინებიდან გაცილებით მდგრადია:



ნაკლებად მდგრადია შემდეგ მეტალთა ჰექსამინები:

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
საკმაოდ მდგრადია შექმნილი ტეტრაამინური ტიპის კომპლექსები:



ამ ნაერთებთან (იონებთან) შედარებით ნაკლებ მდგრადია:

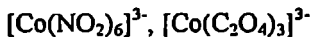


დიამინური ტიპის ნაერთები გაცილებით ცოტაა. ცნობილია მაგალითად:



3.3. აციდოკომპლექსები

კოორდინაციულ ნაერთებს რომლებშიც ლიგანდების როლს მხოლოდ აციდოჯგუფები (მეფათა ნაშთები) ასრულებს, აციდოკომპლექსები ეწოდება. ამიაკატების მსგავსად აციდოკომპლექსებიც შეიძლება იყოს ჰექსაციდო, ტეტრაციდო, დიაციდო და ა. შ. ტიპის. თუ ცენტრალურ ატომთან დაკავშირებულია ექვსი მონოდენტატური ან სამი ბიდენტატური აციდოჯგუფი, ნაერთი სულერთია მიეკუთვნება ჰექსაციდოტიპს. მაგალითად,



ჰექსაციდო ტიპის კოორდინაციულ ნაერთებს წარმოქმნის სხვადასხვა დაჟანგვის ხარისხის მქონე მრავალი მეტალი: $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$); $[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Co}$), $[\text{MX}_6]^{3-}$ ($\text{M}=\text{Bi}, \text{In}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Mo}$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$); $[\text{MX}_6]^{2-}$ ($\text{M}=\text{Sn}, \text{Ge}, \text{Pb}, \text{Mn}, \text{Re}$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$); $[\text{MF}_6]^{3-}$ ($\text{M}=\text{Al}, \text{Sc}, \text{Tl}$); $[\text{MX}_6]^{2-}$ ($\text{M}=\text{Si}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$); $[\text{MX}_6]^-$ ($\text{M}=\text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{NB}, \text{Ta}$);

ტეტრაციდოტიპის ნაერთებს წარმოქმნის ძირითადად ორის და ოთხის ტოლი დაჟანგვის ხარისხის მქონე მეტალები. მაგალითად, $\text{Be}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Hg}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Pd}(\text{II})$, $\text{Pt}(\text{II})$, $\text{Pt}(\text{IV})$ და ა.შ.

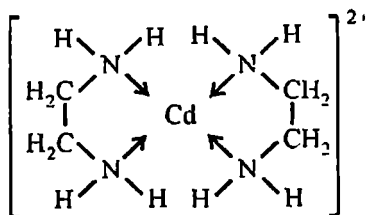
დიაციდოტიპის კოორდინაციული ნაერთები ძირითადად დამახასიათებელია ერთის ტოლი დაჟანგვის ხარისხის მქონე სპილენძის, ვერცხლის, ოქროსა და ზოგიერთი სხვა მეტალისათ-

ვის. მაგალითად, $[Cu(CN)_2]^-$, $[Ag(CN)_2]^-$, $[AgCl_2]^-$, $[AgI_2]^-$, $[Ag(NCS)_2]^-$, $[AuCl_2]^-$.

აკოო-, ამინო- და აციდოკომპლექსების გარდა არსებობს ისეთი კოორდინაციული ნერთებიც, რომელთა შიდა სფეროშიც ერთდროულად იმყოფება წყლის მოლეკულები, აციდოჯგუფები და ნეიტრალური ლიგანდები. მაგალითად, ამიაკი, ამინები, ამიდები და ა.შ. არსებობს ისეთი კომპლექსებიც, რომლებიც შეიძლება ერთდროულად შეიცავდეს სხვადასხვა აციდოჯგუფს, სხვადასხვა ნეიტრალურ ლიგანდს და ა.შ. ასეთ კოორდინაციულ ნერთებს შერეული ტიპის ნაერთები ეწოდება.

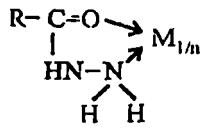
3.4. ციკლური კომპლექსები ანუ ხელატები

კოორდინაციულ ნაერთთა საინტერესო კლასია კომპლექსები, რომლებშიც ცენტრალურ ატომთან დაკავშირებული ლიგანდები წარმოქმნიან ციკლებს. მაგალითად, $Cd(en)_2Cl_2$, სადაც $(en=NH_2CH_2CH_2NH_2)$, რომელშიც ეთილენდიამინის მოლეკულები კადმიუმის ატომთან წარმოქმნის ხუთწევრიან მეტალოციკლებს.



ასეთი ტიპის ნაერთებს ხშირად ხელატებსაც უწოდებენ. ხელატთა სიმტკიცე დამოკიდებულია იმაზე, თუ რამდენწევრიანი ციკლი წარმოიქმნება. ექსპერიმენტულად დადგენილია, რომ ყველაზე მტკიცეა ხუთ- და ექვსწევრიანი ციკლები. ზემოთ განხილულ მაგალითებში ხუთწევრიანი ციკლი წარმოიქმნება ნახშირბადის და აზოტის ორ-ორი და კადმიუმის ერთი ატომის საშუალებით. ცნობილია კოორდინაციული ნაერთები, რომლებიც შეიცავენ ოთხ-, შეიდე- და რვაწევრიან ციკლებს, მაგრამ ისინი გაცილებით ნაკლებ მდგრადია.

საკმაოდ მტკიცე ხელატებს წარმოქმნიან კარბონმჟავათა ჰიდრაზიდები. მაგალითად, $M(RCONHNH_2)_nX_m$

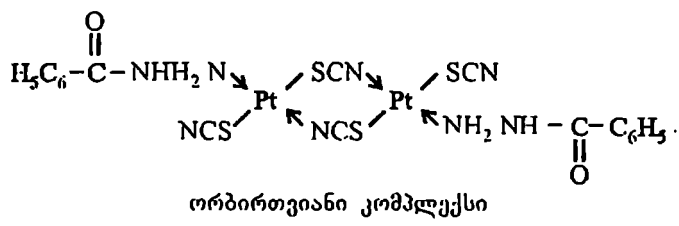
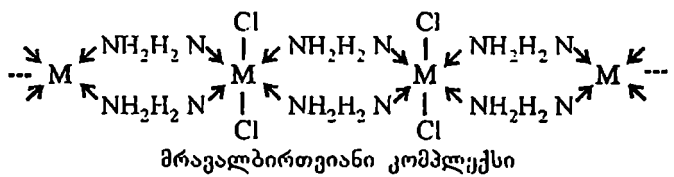


სადაც M - კომპლექსწარმოქმნელი მეტალის ატომია, X - ანიონი, $n=2-5$, $m=2,3$, R - ორგანული რადიკალი.

ციკლური კომპლექსები ანუ ხელატები არააციკლურ ნაერთებზე გაცილებით მდგრადია, როგორც თერმულად, ასევე მათი შიდა სფეროს წყალხსნარებში არსებობის მიხედვითაც.

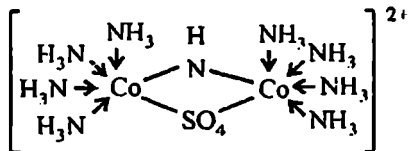
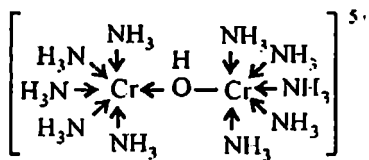
3.5. მრავალბირთვიანი კომპლექსები

კოორდინაციულ ნაერთებს, რომლებშიც კომპლექსწარმოქმნელი მეტალის ორი ან რამდენიმე ატომი ლიგანდების საშუალებითაა ერთმეორესთან დაკავშირებული, მრავალბირთვიანი ეწოდება. მაგალითად,

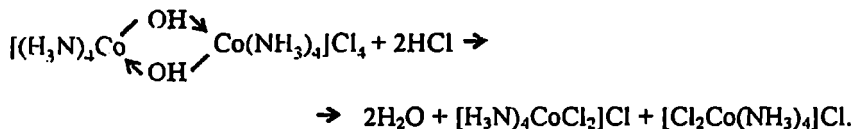


მრავალბირთვიანი კოორდინაციული ნაერთების განხილულ მაგალითებში ხილური ლიგანდების როლს ასრულებს ჰიდრაზინის მოლეკულები და ჯგუფები NCS^- . ხილური ლიგანდის ფუნქცია შეიძლება შეასრულოს შემდეგმა ატომებმა და ატომთა ჯგუფებმაც: O , S , NH , NH_2 , Cl , Br , O_2 , OH , SO_4 , NO_2 , NO_3 , S_2O_6 , C_2O_4 . ამინების, ამიდების, ჰიდრაზიდებისა და მრავალი სხვა ნაერთების მოლეკულებმა. ამასთანავე მრავალბირთვიანი კომპლექ-

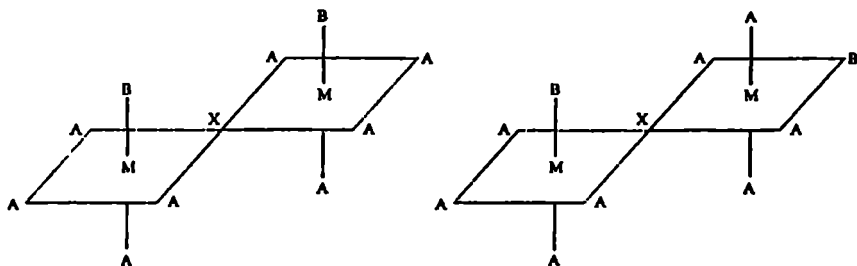
სები შეიძლება შეიცავდნენ ერთ, ორ, სამ და ა.შ. ხიდს. მაგალითად,



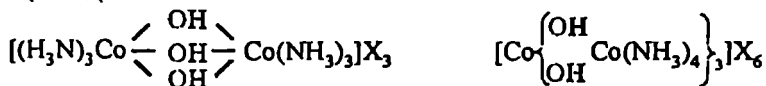
მრავალბირთვიანი კოორდინაციული ნაერთების შედგენილობის დადგენა იმავე მეთოდებით ხდება, როგორც ერთბირთვიანების შემთხვევაში. მრავალბირთვიანი ნაერთების შედგენილობის დადგენისათვის მიმართავენ მაგალითად, გახლეჩვის რეაქციებს (როგორც ორგანული ნაერთებისათვის) მინერალური შეკვების საშუალებით. ამ გზით მიღებული მარტივი ნაერთების შესწავლის საფუძველზე დგინდება მრავალბირთვიანი კომპლექსის გამოსაყალი პროდუქტების რაობა. მაგალითად,



მრავალბირთვიანი კოორდინაციული ნაერთებისათვის გეომეტრიული იზომერების წარმოქმნის შესაძლებლობა ერთბირთვიან კომპლექსებთან შედარებით გაცილებით დიდია. მაგალითად, $\text{M}_2\text{A}_x\text{B}_2\text{X}$ ტიპის ნაერთებისათვის შესაძლებელია შემდეგი გეომეტრიული იზომერების არსებობა:

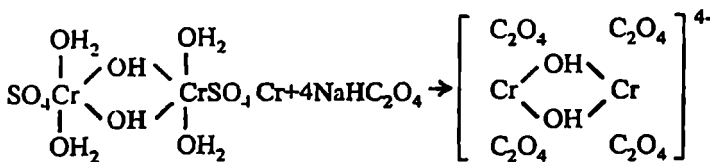


ერთბირთვიანი კოორდინაციული ნაერთების მსგავსად მრავალბირთვიანი კომპლექსებისათვის დამახასიათებელია კოორდინაციული პოლიმერიის მოვლენა და ცნობილია ერთი და იმავე შედგენილობის, მაგრამ განსხვავებული მოლეკულური წონის მქონე ნაერთები; შესაბამისად აგებულებითა და თვისებებით. მაგალითად,

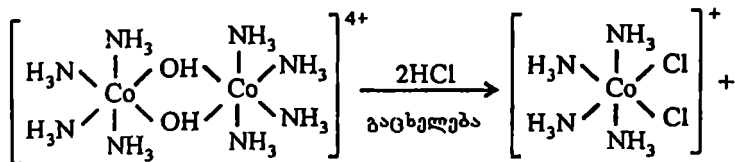


ხიდური როლის შემსრულებელი ლიგანდი (OH) მეორე ნაერთში გაცილებით რეაქციისუნარიანია.

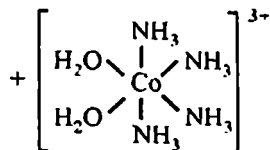
მრავალბირთვიანი კოორდინაციული ნაერთებისათვის დამახასიათებელია მოლეკულური წონის შემცირების გარეში მიმდინარე რეაქციები, მაგალითად*,



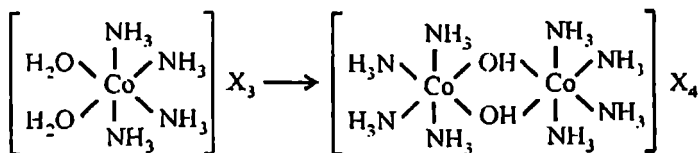
რეაქციები, რომლებიც მიმდინარეობს მოლეკულური მასის შემცირებით, მაგალითად,



* SO_4^{2-} და $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ასრულებს ბუდენტანტური ლიგანდის როლს.



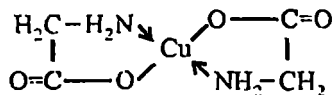
რეაქციები, რომლთაც თან ახლავს მოლეკულური მასის გაზრდა. მაგალითად,



მიღებული ორბირთვიანი ნაერთი კვლავ მიიერთებს ერთბირთვიანს და ა.შ.

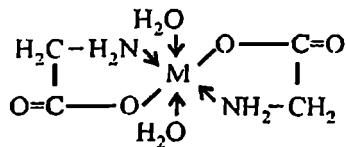
3.6. შიგაკომპლექსური ნაერთები

ციკლური კოორდინაციული ნაერთების ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი წარმომადგენელია ე.წ. შიგაკომპლექსური ნაერთები. ასეთი ტიპის კომპლექსების წარმოქმნას ადგილი აქვს მაშინ, როდესაც ბიდენტატური ან პოლიდენტატური ლიგანდების მოლეკულები შეიცავენ როგორც ნეიტრალურ, ასევე უარყოფითად დამუხტულ ელექტრონოდონურ ჯგუფებს. ასეთ ლიგანდებს შეუძლიათ გააჯერონ მეტალის ცენტრალური ატომის შიდა კოორდინაციული სფერო და გაანეიტრალონ ცენტრალური იონის მუხტი. მაშასადამე, ამ ტიპის კოორდინაციულ ნაერთებში ხორციელდება როგორც იონური, ასევე კოორდინაციული ბმა. მაგალითად, სპილენძის(II) კომპლექსი ამინოპარმეჯავასთან (გლიკოკოლთან)

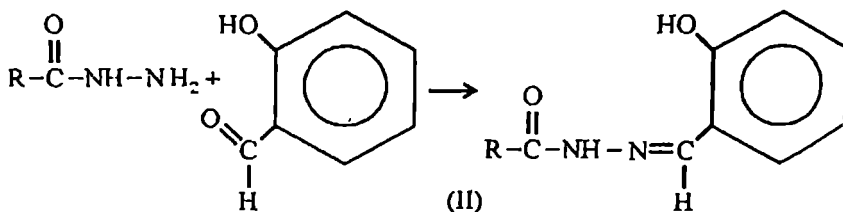
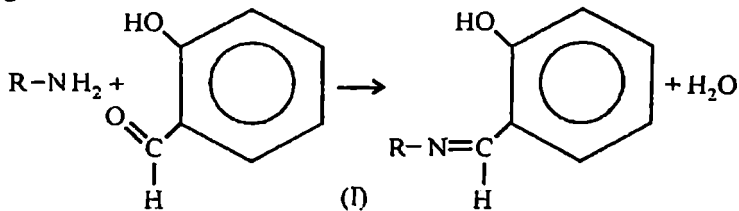


ისეთი კომპლექსწარმომქმნელი მეტალის შემთხვევაში, როდესაც ასეთი ტიპის ლიგანდის მოლეკულები, წარმოქმნიან რა შიგაკომპლექსურ ნაერთს, მაგრამ ვერ ავსებენ ცენტრალური

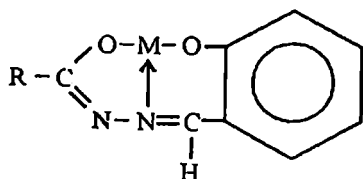
ატომის საკოორდინაციო რიცხვს, დანარჩენი საკოორდინაციო ადგილების დაკავება ხდება გამხსნელის მოლეკულების მიერ.



ძალიან ბევრი პოლიდენტატური ლიგანდი შიგასფერული კოორდინაციული ნაერთებისათვის მიღებულია სალიცილის ალდეჰიდისა და ამინების, ჰიდრაზიდების ბაზაზე კონდენსაციის რეაქციით.

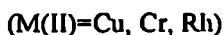
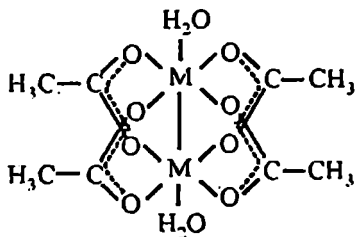


ასეთი გზით მიღებული, მაგალითად აცილჰიდრაზონი (II) მეტალთა კომპლექსებში ასრულებს ტრიდენტატური ლიგანდის ფუნქციას კომპლექსწარმოქმნის სუსტ ტუტე არეში ჩატარებისას, წარმოქმნის რა შიგაკომპლექსურ ნაერთს

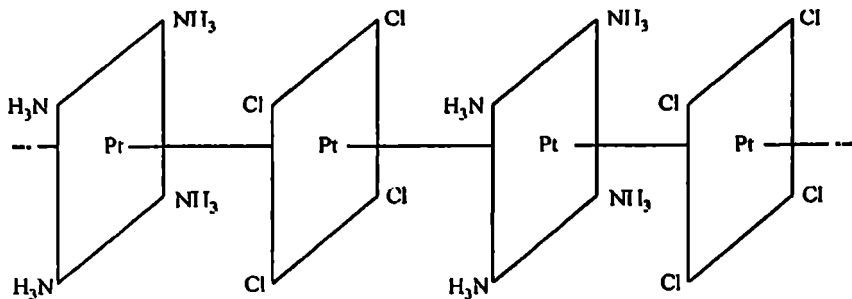


3.7. კომპლექსები ბმებით მეტალი-მეტალი

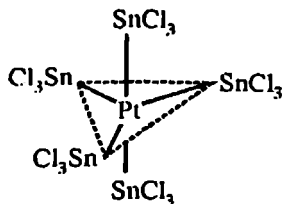
მეტალი-მეტალი ბმების შემცველი კოორდინაციული ნაერთები, რომელთა აღნაგობაც ერთმნიშვნელოვნად იყო დადგენილი, იყო სპილენძის(II) და ქრომის(II) აცეტატები. მათი დიმერული სტრუქტურები გამოვლენილი იყო გასული საუკუნის ორმოცდაათიან წლებში. ანალოგიური დიმერული აღნაგობა აღმოაჩნდათ როდიუმის(II) ფორმატსა და აცეტატს.



მაგნუსის მწვანე მარილშიც $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ რეალიზებულია მეტალ-მეტალი (Pt-Pt) ბმები.

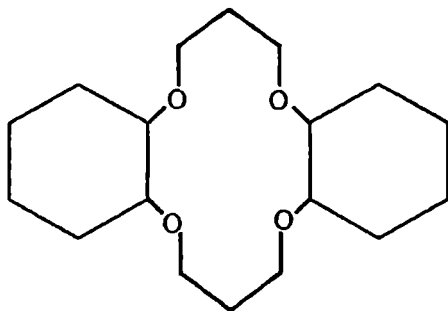


ბიმეტალურ კოორდინაციულ ნაერთებშიც $[Pt(SnCl_3)_5]^{3-}$ ხორციელდება მეტალ-მეტალი ბმა Pt-Sn. ამ იონს აქვს ტრიგონალური ბიპირამიდის აღნაგობა.



3.8. კომპლექსები მაკროციკლური ლიგანდებით

განსაკუთრებულ ინტერესს წარმოადგენენ მეტალთა კოორდინაციული ნაერთები, რომლებიც ლიგანდების სახით შეიცავენ ციკლური აღნაგობის მქონე ეთერებს, ე.წ. "გვირგვინებს" ანუ გვირგვინულ ეთერებს. ვარაუდობენ, რომ ასეთი ნაერთები მნიშვნელოვან ფუნქციას ასრულებენ მცენარეული და ცხოველური ორგანიზმების სასიცოცხლო პროცესებში. მაგალითად,



დიციკლოჰექსილი-14-გვირგვინი-4

სახელწოდებაში პირველი რიცხვი ნიშნავს ციკლში ატომების ან ბმების რიცხვს, ხოლო მეორე - ჟანგბადის ატომების რაოდენობას. ციკლის კონტურში ჟანგბადის ატომები შეერთებულია $-CH_2-CH_2-$ ან $-CH=CH-$ ჯგუფებით.

დადგენილია, რომ იონ-დიპოლური ურთიერთქმედების შედეგად ისინი წარმოქმნიან შედარებით მდგრად კომპლექსებს ტუტე მეტალებთან. გარდა ამისა, ასეთ ეთერებს განიხილავენ, როგორც ბუნებრივი იონოფორების მოდელებს.

3.9. π-კომპლექსები

პირველი π-კომპლექსი $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$ მიღებული იყო დანიელი ქიმიკოსის ცვიუსს მიერ 1827 წელს.

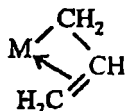
უთილენის და აცეტილენის რიგის ნახშირწყალბადებთან მეტალების კოორდინაციული ნაერთები ხშირად ასრულებენ კატალიზატორების ფუნქციას სხვადასხვა პროცესებში.

π-კომპლექსებში ცენტრალურ ატომთან ბმების წარმოქმნაში შეიძლება მონაწილეობდეს ლიგანდის ერთი, ორი, სამი, ოთხი, ხუთი, ექვსი და შვიდი ელექტრონი.

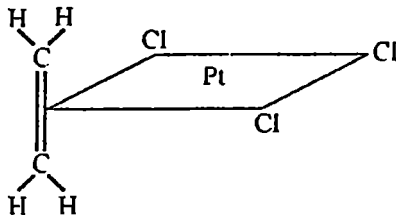
უთილენური და აცეტილენური რიგის ნახშირწყალბადების შემთხვევაში ლიგანდების ორი ელექტრონი მონაწილეობს ცენტრალურ ატომთან ბმების წარმოქმნაში. ოლეფინების შემცველი კომპლექსები ცნობილია სპილენძის(I), ვერცხლიწყლის(I), ნიკელის(0), პალადიუმის(II), პლატინის(II) და ზოგიერთი სხვა მეტალისათვის.

აცეტილენის რიგის ნახშირწყალბადების შემცველი კომპლექსები გაცილებით ნაკლებია მიღებული და შესწავლილი.

სამი ელექტრონის მონაწილეობით მეტალთა π-კომპლექსებს წარმოქმნიან ალილნაერთები. ასეთი რადიკალი შეიძლება დაუკავშირდეს მეტალის ცენტრალურ ატომს როგორც π-, ასევე σ-ბმით:

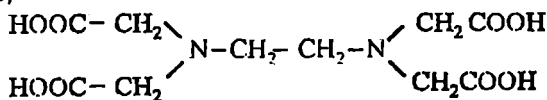


რენტგენოსტრუქტურული კვლევის საფუძველზე დადგენილია, რომ კომპლექსურ იონს $[Pt(C_2H_4)Cl_3]^-$ აქვს აღნაგობა



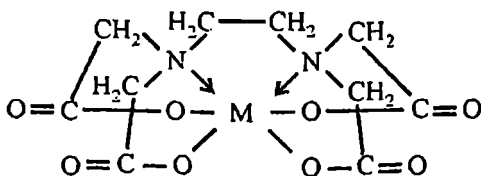
3.10. მეტალთა კომპლექსონატები

რომელ ორგანულ ლიგანდებს, რომლებიც შეიცავენ რამდენიმე ელექტრონოდონორულ ატომს, უწოდებენ კომპლექსონებს. კომპლექსონების ტიპური წარმომადგენელია ეთილენდიამინტეტრაამარმუაჟა,



რომელიც სხვადასხვა ქვეყანაში სხვადასხვა სახელწოდებითაა ცნობილი: ტრილონ-ბ, ხელატონ III, ირგალონი, ვერსენი და ა.შ. მეტალთა კოორდინაციულ ნაერთებს კომპლექსონებთან უწოდებენ კომპლექსონატებს. შიდაკომპლექსური ნერთებისაგან განსხვავებით მეტალთა კომპლექსონატებს შეიძლება ჰქონდეს ელექტრონული მუხტი, ანუ ჰქონდეს კათიონური ან ანიონური კოორდინაციული ნაერთების სახე.

კომპლექსონებს დიდი გამოყენება აქვს ანალიზურ ქიმიაში. მრავალი მათგანის მიღება დღესაც გრძელდება. მათს სინთეზში სახელმძღვანელო პრინციპს წარმოადგენს ჩუგაევის ციკლების წესი, რომელიც საშუალებას იძლევა მიღებული იქნეს წინასწარ გამიზნული თვისებებისა და აღნაგობის მქონე კომპლექსონები. დონორული ატომები თუ ჯგუფები ისეა განლაგებული კომპლექსონების მოლეკულებში, რომ ცენტრალური ატომის (იონის) მიერ კოორდინირების შემთხვევაში ადგილი აქვს 5- და 6-წევრიანი სტაბილური მეტალოციკლების წარმოქმნას. მაგალითად, ეთილენდიამინტეტრაამარმუაჟა, ასრულებს ჰექსადენტატური ლიგანდის ფუნქციას:

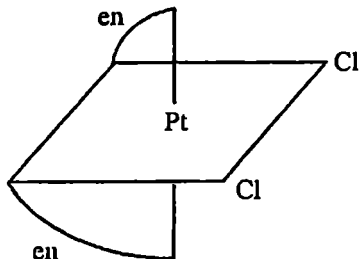


კოორდინაციულ ნაერთთა იზომერია

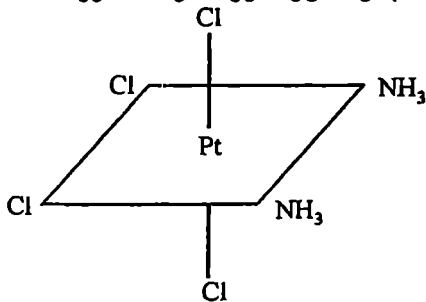
იზომერები ეწოდება ერთი და იგივე შედგენილობის ქიმიურ ნაერთებს, რომლებიც განსხვავდებიან აღნაგობითა და თვისებებით.

4.1 გეომეტრიული იზომერია

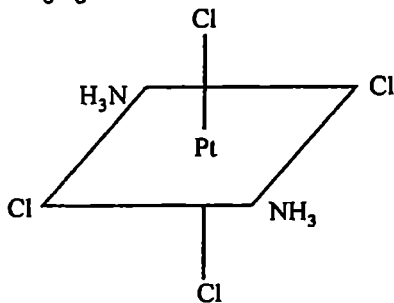
ჯერ კიდევ ვერნერმა თავის მოწაფეებთან ერთობლივი მუშაობის საფუძველზე დაადგინა, რომ ცის-, ტრანს-იზომერია როგორც ამას თხოულობს ოქტაედრული მოდელი დამახასიათებელია $[MX_4Y_2]$. ამასთან X,Y- შეიძლება იყოს ნეიტრალური მოლეკულა ან აციდოჯგუფი. მაგალითად, $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl$, $[Co(NH_3)_4Cl_2]X$, $M[Co(NH_3)_4(SO_3)_2]$, $M[Co(NH_3)_4(C_2O_4)_2]$, $[Coen_2Cl_2]X$, $[Coen_2NH_3Cl]X_2$, $[Coen_2(NO_2)_2]X$ ($en = NH_2CH_2CH_2NH_2$). 1953 წელს ბეილარმა პირველად მიიღო $[Pt(en_2Cl_2)Cl_2]$ -ის იზომერი



თუ განვიხილავთ $[MX_4Y_2]$ ტიპის კერძო მაგალითს $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ მას შეესაბამება გეომეტრიული იზომერები:

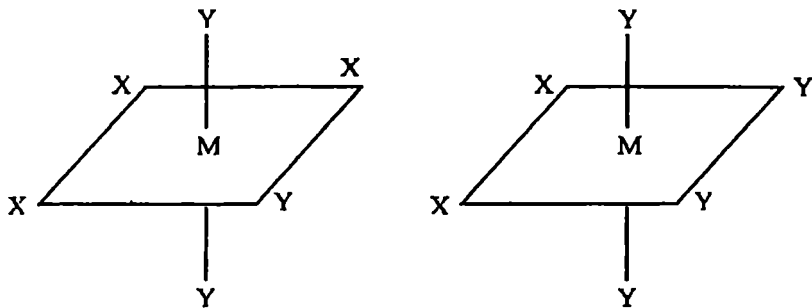


ცის-ფორმა

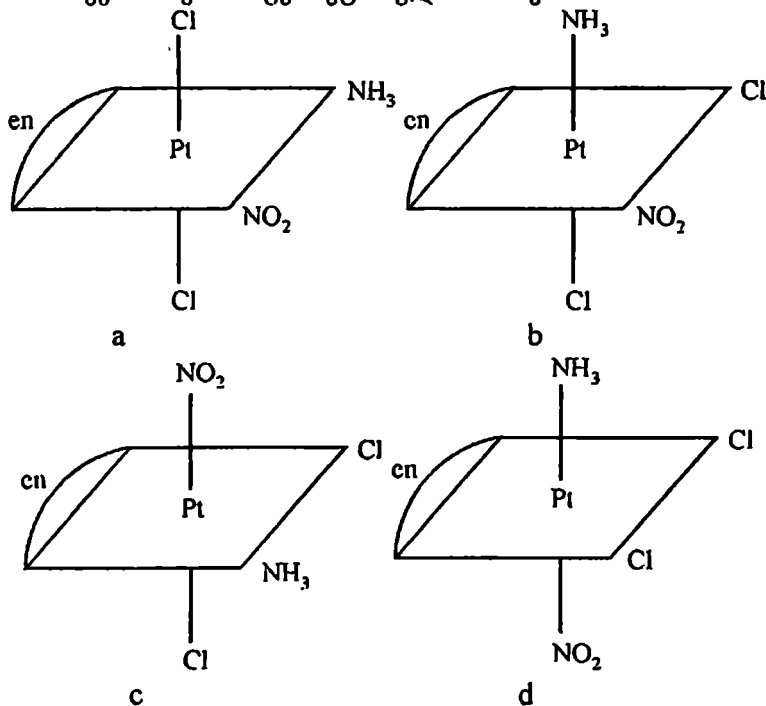


ტრანს-ფორმა

[MX₃Y₃] ტიპის ნაერთებისათვის მოსალოდნელია მხოლოდ ორი გეომეტრიული იზომერის არსებობა, კერძოდ:



კოორდინაციული ნაერთის შიდა სფეროში შემავალი არაერთნაირი ლიგანდების რაოდენობის გაზრდის შესაბამისად იზრდება იზომერების რიცხვი. მაგალითად, [Pt(en)NH₃NO₂Cl₂]X ნაერთს შეესაბამება 4 გეომეტრიული იზომერი:



ი. ჩერნიაევმა ბრწყინვალედ შექმლო $[Pt(en)(NH_3)ClBrNO_2]X$ კომპლექსური ნაერთის 5 იზომერის სინთეზი. ოქტაედრული კონფიგურაცია აღნიშნული ნაერთებისათვის ითვალისწინებს 6 იზომერს, მაგრამ ერთის მიღება ჯერჯერობით არ მოხერხდა.

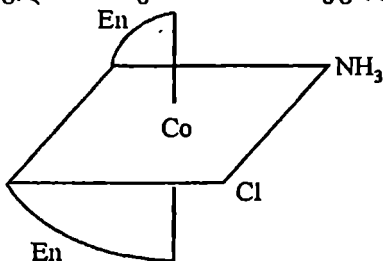
[MABCDEF] კოორდინაციული ნაერთისათვის, რომლის შიდა სფეროში 6 სხვადასხვა ლიგანდია დაკავშირებული ცენტრალურ ატომთან, ოქტაედრული აღნაგობის შემთხვევაში 15 გეომეტრიული იზომერის არსებობაა თეორიულად მოსალოდნელი.

4.2. ოპტიკური იზომერია

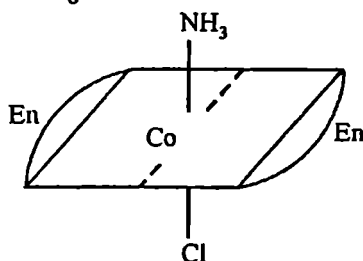
ოპტიკური იზომერები განსხვავდება ერთი მეორისაგან ოპტიკური აქტიურობით. ოპტიკურად აქტიური ეწოდება ისეთ ნაერთს, რომელსაც შესწევს სინათლის პლანარისაციის სიბრტყის შემობრუნების უნარი. მრავალი კოორდინაციული ნაერთის დამახასიათებელი თვისებაა მისი არსებობა ორი იზომერის სახით, რომელთაგანაც ერთი თავისი კონფიგურაციით მეორის სარკული გამოსახულებაა. ამასთან ეს ორი ფორმა ვერ შეუთავსდება ერთიმეორეს სამგანზომილებიან სივრცეში. ასეთ იზომერებს ოპტიკური (სარკული) იზომერები ეწოდება.

დადგენილია, რომ ოპტიკური აქტიურობის გამოვლენა შეუძლია ისეთ კოორდინაციულ ნაერთებს (და საერთოდ ნივთიერებას), რომელთა მოლეკულებსაც არ გააჩნია სიმეტრიის ცენტრი და სიმეტრიის სიბრტყე, ან ერთ-ერთი მათგანი. ასეთი მოლეკულები ასიმეტრიულია.

ოპტიკური იზომერები პირველად აღმოაჩინა ვერნერმა 1911 წელს კობალტის (III) კოორდინაციული ნაერთის $[CoCl(en)(NH_3)_2]Cl_2$ შესწავლისას. ამ ნაერთის კომპლექსურ კათიონს ორი გეომეტრიული იზომერის სახით შეუძლია არსებობა:

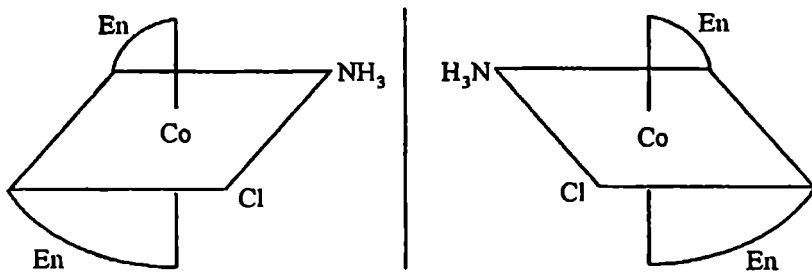


ცის-იზომერი

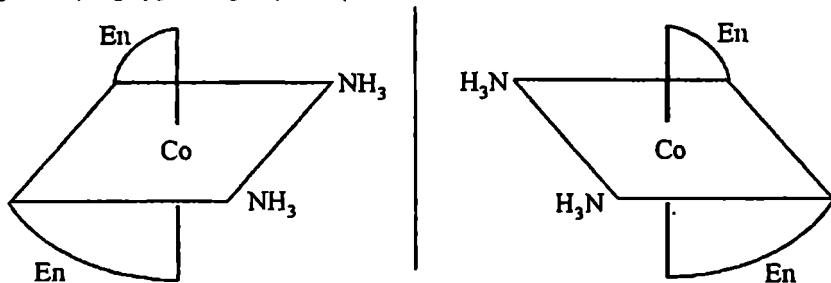


ტრანს-იზომერი

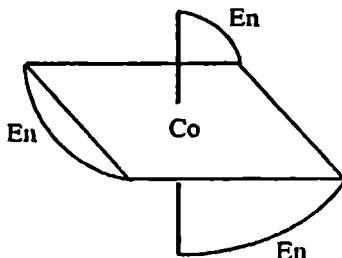
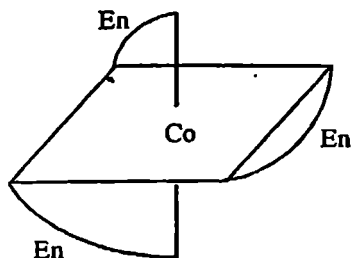
მოცემული ნაერთის ტრანს-იზომერს აქვს სიმეტრიის სიბრტყე, რომელიც ამიაკის მოლეკულისა და ქლორის ატომით დაკავებული ოქტაედრის ორ წვეროზე გადის და სიბრტყეს კვეთს პუნქტირის გასწვრივ. ცის-იზომერის შემთხვევაში ასეთი სიბრტყე არ არსებობს, რის გამოც ცის-იზომერი ასიმეტრიული მოლეკულაა და შეუძლია არსებობდეს ორი ოპტიკური იზომერის სახით:



როგორც ჩანს, ოპტიკურ იზომერებში ლიგანდების განლაგება იმგვარია, რომ ამ იზომერების მოლეკულები ერთიმეორის სარკული გამოსახულებაა. ოპტიკური იზომერები არსებობენ იმ შემთხვევაშიც, როდესაც უკვე განხილულ კოორდინაციულ ნაერთში $[CoCl_2NH_3En_2]Cl_2$ ორივე მონოდენტატური ლიგანდი (Cl, NH₃) ერთიდაიგივეა. მაგალითად:



ოპტიკური იზომერების არსებობა დადგენილია იმ შემთხვევაშიც, როდესაც ლიგანდების როლში მხოლოდ ბიდენტატური მოლეკულებია, მაგალითად, ეთილენდიამინი (En), ოქსალატიონი და ა.შ.

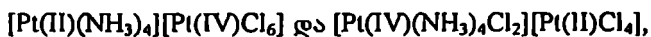


კოორდინაციულ ნაერთს, რომელშიც ცენტრალური ატომის საკოორდინაციო რიცხვი ოთხის ტოლია, ოპტიკური იზომერები მხოლოდ იმ შემთხვევაში შეიძლება ჰქონდეს, როდესაც მას ტეტრაედრული აღნაგობა აქვს და მისი ოთხივე ლიგანდი (მონოდენტატური) სხვადასხვაა [MABCD].

თავისი ფიზიკური თვისებებით ოპტიკური იზომერები პრაქტიკულად არ შეიძლება განსხვავდებოდნენ ერთიმეორისაგან მაშინ, როდესაც მათი ფიზიოლოგიური ზემოქმედება უკვე მკვეთრად განსხვავდება ერთმანეთისაგან.

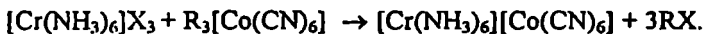
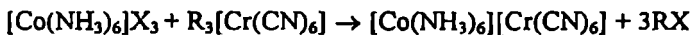
4.3. კოორდინაციული იზომერია

კოორდინაციულ ნაერთს, რომელიც შეიცავს კომპლექსურ კათიონებსა და კომპლექსურ ანიონებს, შესაძლოა ჰქონდეს კოორდინაციული იზომერები; ე.ი. ასეთ ნაერთებში ადგილი აქვს ორ სხვადასხვა კომბინაციას: $[MA_n][M'X_m]$ და $[M'A_n][MX_m]$. კოორდინაციული იზომერების ზოგიერთი მაგალითი:



კოორდინაციული იზომერების აგებულებას ადგენენ მათი მიღებისა და მათზე სხვადასხვა რეაგენტის მოქმედების საფუძველზე. მაგალითად,

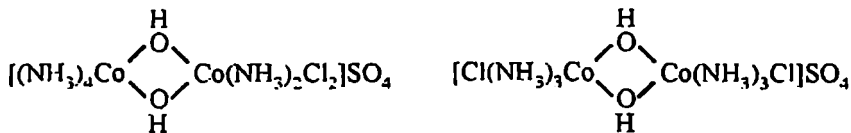
$[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$ და $[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$ კოორდინაციული იზომერების მიღება შეიძლება რეაქციით:



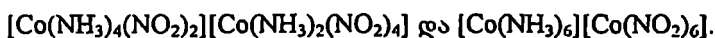
იმ ფაქტის შემოწმება, რომ საწყის ნაერთებში არსებული არაკომპლექსური იონები ორმხრივ მიმოცვლით რეაქციაში შევიდა, ადვილია.

კოორდინაციული იზომერების $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ და $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ შემთხვევაში საქმე შეიძლება გართულდეს ოპტიკური იზომერიით, რადგან მოსალოდნელია კომპლექსური იონების $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ და $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ - ოპტიკური აქტივობა.

კოორდინაციული იზომერების ცალკე სახეა ლიგანდის მდებარეობა დიმერული აღნაგობის კომპლექსებში. ასეთი სახის იზომერიას ხშირად მდებარეობის კოორდინაციულ იზომერიასაც უწოდებენ. მაგალითად,



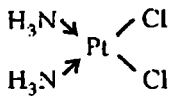
კოორდინაციული იზომერიისათვის არაა აუცილებელი, რომ ცენტრალური იყოს სხვადასხვა მეტალის ატომები. მაგალითად, კოორდინაციული იზომერებია:



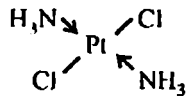
4.4. კოორდინაციული პოლიმერია

კოორდინაციული პოლიმერები ერთმანეთისაგან განსხვავდებიან არა მარტო კომპონენტების განაწილებით კომპლექსური იონებში, არამედ მოლეკულური წონითაც. კოორდინაციული იზომერიისა და კოორდინაციული პოლიმერიის მოვლენები მჭიდროდაა ერთიმეორესთან დაკავშირებული.

ცნობილია, რომ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ არსებობს ორი გეომეტრიული იზომერის სახით:



ცის-ფორმა



ტრანს-ფორმა

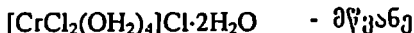
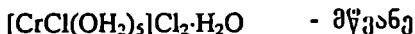
მაგრამ ასეთივე შედგენილობის ნაერთები $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ და $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}][\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$ კოორდინაციული იზომერიებია. ეს კოორდინაციული იზომერები კი თავის მხრივ კომპლექსური ნაერთის $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ კოორდინაციული დიმერებია.

მაშასადამე, გეომეტრიული იზომერიის, კოორდინაციული იზომერიის და კოორდინაციული პოლიმერიის საფუძველზე კომპლექსური ნაერთი $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ შეიძლება არსებობდეს ექვსი მოდიფიკაციის სახის, რომლებიც თვისებებით მკვეთრად განსხვავდებიან.

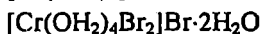
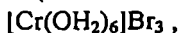
4.5. ჰიდრატული იზომერია

ჰიდრატული იზომერიის არსი იმაში მდგომარეობს, რომ ერთი და იმავე შედგენილობის ნაერთები განსხვავდებიან მათში შემავალი წყლის მოლეკულების ფუნქციით, ე.ი. წყლის მოლეკულების რაოდენობითა და განლაგებით კოორდინაციული ნაერთის შიდა და გარე სფეროში.

ჰიდრატული იზომერიის კლასიკური მაგალითია ნაერთი $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, რომელიც შეიძლება არსებობდეს სამი იზომერის სახით:

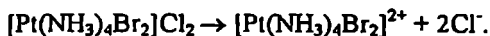
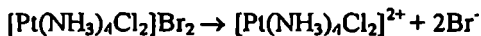


ორი ჰიდრატული იზომერის სახით არსებობს აგრეთვე ქრომის ბრომიდი $\text{CrBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:



4.6. იონიზაციური მეტამერია

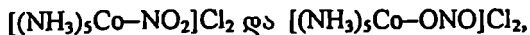
იონიზაციური მეტამერია ეწოდება იზომერიის სახეს, როდესაც ერთი და იმავე შედგენილობის ნაერთები წყალხსნარებში დისოცირდება სხვადასხვა სახის (ერთიმეორისაგან განსხვავებულ) იონებად. მაგალითად:



კოორდინაციული ნაერთების იზომერიის ამ სახის განხილვისას ყურადღება უნდა მიექცეს ცენტრალურ ატომთან ნეიტრალური და აციდოლიგანდების ბმის ხასიათს (სიმტკიცეს). იონიზაციური მეტამერიის მაგალითად შეიძლება ჩაითვალოს $[Pt(NH_3)_3NO_3]NO_2$ და $[Pt(NH_3)_3NO_2]NO_3$ კომპლექსები. მაგრამ იმის გამო, რომ NO_3^- მძიმე მეტალბთან შედარებით სუსტადაა დაკავშირებული, ვიდრე შიდასფერული NO_2^- ჯგუფი, ხსნარში ნაერთი $[Pt(NH_3)_3NO_3]NO_2$ ადვილად გადაეა კომპლექსში $[Pt(NH_3)_3NO_2]NO_3$ და გამოკრისტალების შემთხვევაში ადგილი ექნება ამ უკანასკნელის გამოყოფას.

4.7. ბმების იზომერია

როდესაც ლიგანდს შეუძლია დაუკავშირდეს ცენტრალურ ატომს მასში შემავალი სხვადასხვა ატომის საშუალებით, ასეთ შემთხვევაში ადგილი აქვს ბმების იზომერიას. მაგალითად, ცნობილია, რომ როდანოჯგუფი NCS^- კომპლექსწარმოქმნელი მეტალის ატომს შეიძლება დაუკავშირდეს როგორც აზოტის, ისე გოგირდის ატომის მეშვეობით. ცნობილია ისიც, რომ კობალტის კოორდინაციულ ნაერთებში ნიტრიტიონს კობალტის ატომთან ბმის წარმოქმნა შეუძლია აზოტის $Co-NO_2$ ან ჟანგბადის ატომის მეშვეობით $Co-ONO$. პირველ შემთხვევაში წარმოიქმნება ნიტროკომპლექსები, მეორეში კი – ნიტრიტო-კომპლექსები. თუმცა კობალტის (III) ნიტრიტო-კომპლექსები არამდგრადია და გადაჯგუფების შედეგად გადადის გაცილებით მდრად ნიტრო-იზომერებში. ბმების იზომერიის მაგალითებია:



$[(\text{NH}_3)_5\text{Ir}-\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ და $[(\text{NH}_3)_5\text{Ir}-\text{ONO}]\text{Cl}_2$,

$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(-\text{SCN})_2]$ და $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Pd}(-\text{NCS})_2]$,

$[(\text{OC})_5\text{Mn}-\text{SCN}]$ და $[(\text{OC})_5\text{Mn}-\text{NCS}]$

ბმების იზომერების წარმოქმნის უნარი აქვს ციანოჯგუფს, სულფატოჯგუფს, კარბამიდს, თიოკარბამიდს.

4.8. ტრანსფორმაციული იზომერია

ტრანსფორმაციული იზომერიის კლასიკური მაგალითია კომპლექსები: $(\text{NH}_4)_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$ და $[\text{Pd}\{\text{NH}_2\text{CSNH}_2\}_2(\text{SCN})_2]$. ამ ორ კომპლექსს ერთნაირი ქიმიური შედგენილობა აქვს. ცენტრალური ატომის საკოორდინაციო რიცხვიც ორივეში ერთნაირია (4). ისინი განსხვავდებიან ლიგანდების ბუნებით. გარდა ამისა პირველი მათგანი წარმოადგენს ელექტროლიტს, ხოლო მეორე კი არაელექტროლიტია. რაც შეეხება ამონიუმის როდანიდსა NH_4SCN და თიოშარდოვანას $\text{H}_2\text{NC}(\text{S})\text{NH}_2$ ისინი გენეტიკურ კავშირში არიან ერთი-მეორესთან.

ტრანსფორმაციული იზომერებია:

$[\text{PtH}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$, $[\text{PtC}_2\text{H}_5(\text{PPh}_3)_2\text{ClO}_4]$;

$[\text{PtCl}(\text{CCl}=\text{CCl}_2)(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{Pt}(\text{CCl}_2=\text{CCl}_2)(\text{PPh}_3)_2]$;

$[\text{PtBr}(\text{CF}=\text{CF}_2)(\text{AsPh}_3)_2]$, $[\text{Pt}(\text{CFB}=\text{CF}_2)(\text{AsPh}_3)_2]$.

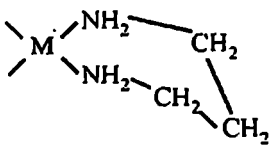
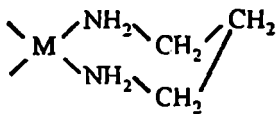
4.9. კონფორმაციული იზომერია

კონფორმაციული იზომერია გარკვეულწილად დამახასიათებელია კოორდინაციული ნაერთებისათვის. მაგალითად, კომპლექსები, რომლებიც ლიგანდების სახით შეიცავენ ეთილენდიამინს, პროპილენდიამინს, ჰიდრაზინს, ჰიდროქსილაშინს და ა.შ.

ცნობილია, რომ ერთმაგი σ -ბმის შემთხვევაში შესაძლებელია მოლეკულაში არსებული ატომებისა და ატომთა ჯგუფების თავისუფალი ბრუნვა, რის შედეგადაც მოცემული მოლეკულა იცვლის თავის ფორმას. ასეთი არაიდენტური მდგომარეობები, რომლებსაც ლებულობს მოლეკულა, იწოდებიან კონფორმაციე-

ბად. მრავალი ნაერთის მოლეკულებისათვის არსებობს რამდენიმე მდგრადი კონფორმაციული მდგომარეობა (ცის-, ტრანს-, გო'შფორმა). განსაკუთრებით მდგრად ნაერთებს, რომლებიც წარმოიქმნებიან ერთმაგი ბმების ირგვლივ ბრუნვის შედეგად, უწოდებენ კონფორმაციულ იზომერებს.

კონფორმაციულ იზომერიას ძალიან ხ'შირად აქვს ადგილი ციკლურ კოორდინაციულ ნაერთებ'ში. მაგალითად, 1,3-პროპილენდიამინის შემცველი კომპლექსები არსებობენ ორი კონფორმაციული იზომერის - "საეარძელი" და "აბაზანა" სახით:



კოორდინაციული ნაერთების სტერეოქიმია

ვალენტობის თეორია და სტერეოქიმია ვითარდებოდა XIX საუკუნეში ერთიმეორესთან მჭიდრო კავშირში. 1852 წელს ფრენკლენდმა წამოაყენა ვალენტობის კონცეპცია და აჩვენა, რომ ქიმიური ელემენტები რეაგირებენ რა ერთიმეორის განსაზღვრულ რაოდენობასთან წარმოქმნიან ნაერთს. როგორც ვიცით, ელემენტთა ამ განსაზღვრულ რაოდენობას ახლა უწოდებენ ექვივალენტურს. 1858 წ. კეკულემ, ხოლო 1859 წ. კოლბემ გააფართოვეს ვალენტობის ცნება და გამოთქვეს მოსაზრება ნახშირბადის ატომის ოთხვალენტოვნების შესახებ. კეკულემ ივარაუდა, რომ ნახშირბადის ატომებს აქვს უნარი შეუერთდნენ ერთი-მეორეს და წარმოქმნან გრძელი ჯაჭვი. 1858 წელსვე კუპერმა შემოიღო ვალენტური ბმის კონცეპცია და დახაზა პირველი სტრუქტურული ფორმულები. ტერმინი “ქიმიური აღნაგობა” პირველად შემოიღო ბუტლეროვმა 1861 წ. მან აღნიშნა, რომ დიდი მნიშვნელობა აქვს ნაერთების თუნდაც მარტივი ფორმების დაწერას იმის მიხედვით თუ როგორ არიან ატომები მოლეკულაში შეერთებული. ასევე დაადგინა, რომ ნაერთების თვისებებს განსაზღვრავს მათი მოლეკულური აღნაგობა; და თუ ცნობილია ნაერთის მოლეკულური აღნაგობა, შეიძლება მისი თვისებების წინასწარი ვარაუდი.

მიუხედავად ამისა, მხოლოდ 1874 წელს იყო პირველი ნაბიჯი გადადგმული მოლეკულის სივრცითი აღნაგობის გამოსახვის შესახებ. იმავე წელს ერთიმეორისაგან დამოუკიდებლად ვანტჰოფმა და ლე-ბელმა გამოთქვეს პოსტულატი ნახშირბადის ატომის ოთხი ბმის ტეტრაედრული განლაგების შესახებ და დაახლოებით 20 წლით გაუსწრეს არაორგანულ ნაერთთა სტერეოქიმის ჩამოყალიბებას.

1893 წელს ალფრედ ვერნერის მიერ მოწოდებული კოორდინაციული თეორია ითვლება არაორგანულ სტერეოქიმიის დასაწყისად, რადგან ის პასუხობდა მეტალის ცენტრალური ატომის (იონის) ირგვლივ მოლეკულების თუ იონების სივრცითი განლაგების შესახებ დასმულ კითხვას. ამის შემდეგ, მრავალი წლის მანძილზე არაორგანიკოს ქიმიკოსების მიერ მიღებული და

შესწავლილი იყო მრავალი კომპლექსური ნაერთი, არაორგანული თუ ორგანული ლიგანდების შემცველი. მაგრამ მათი აღნაგობის შესწავლა ხდებოდა მხოლოდ ქიმიური მეთოდებით, რასაც არ შეეძლო მოეცა ზუსტი შედეგები.

არაორგანული და კოორდინაციული ნაერთების სტერეოქიმიის წარმატებები დაიწყო XX საუკუნის მეორე ათწლეულში, როდესაც აღმოჩენილი იქნა სტერეოქიმიის შესწავლის ორი ძირითადი მეთოდი. პირველი იყო აღნაგობის შესწავლის ფიზიკური მეთოდების აღმოჩენა, კერძოდ, რენტგენის მეთოდი, ელექტრონული ტალღების დიფრაქცია, ელექტრონული და მაგნიტური მომენტების გაზომვა, ინფრაწითელი და კომბინაციური გაბნევის სპექტრების ინტერპრეტაცია. ეს მეთოდები ნაერთების მოლეკულების სივრცითი აღნაგობის შესწავლის საშუალებას იძლევა. მეორე, რამაც სტერეოქიმიის განვითარებას შეუწყო ხელი იყო ვალენტობის ელექტრონტული თეორიის და ქვანტური ქიმიის განვითარება და მათი გამოყენება ქიმიური ბმის და ქიმიური აღნაგობის თეორიაში.

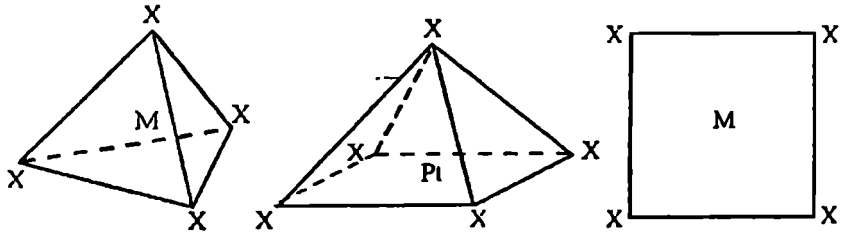
ქიმიური ნაერთი ხასიათდება მისი მოლეკულების (მოლეკულური) და კრისტალების (კრისტალური) აღნაგობით. მოლეკულის აღნაგობა (სტრუქტურა) ჩაითვლება დადგენილად თუ განსაზღვრულია ამა თუ იმ ატომის მიმართ სხვა ატომების, მოლეკულების ან იონების სივრცითი (ხაზობრივი, სიბრტყითი) განლაგება. ცხადია, იგულისხმება, რომ ამ მოცემულ ატომთან ეს იონები, მოლეკულები თუ ატომები დაკავშირებულია ქიმიური (კოვალენტური, იონური, კოორდინაციული) ბმებით, ე.ი. საჭიროა ატომთა ბირთვებს შორის მანძილების (ბმის სიგრძე) და ამ ბმებს შორის არსებული კუთხეების (ბმათა კუთხეები) ცოდნა. ძირითადი ექსპერიმენტული მეთოდები, რომლებიც ამ მონაცემების განსაზღვრის საშუალებას იძლევა შეიძლება დაიყოს ოთხ ძირითად მეთოდად: დიფრაქციული, სპექტროსკოპიული, რენტგენული და კვლევის სხვა ფიზიკური მეთოდები.

კოორდინაციული ნაერთების სივრცითი მოდელების გამოყვანისას ვერნერი იმავე ზოგადი პრინციპებით ხელმძღვანელობდა, რომელთა საფუძველზეც ვანტ-ჰოფმა და ლე-ბელმა შეიმუშავეს ნახშირბადის ნაერთთა სტერეოქიმია. ვერნერი გამომდინარეობდა იმ ფაქტიდან, რომ კოორდინაციული ნაერთის შიდა სფეროში არსებული ატომები თუ ატომთა ჯგუფები ე.ი. ლიგანდები

ტოლფასოვანია. ასე, მაგალითად, კოორდინაციულ ნაერთებში $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $[\text{Cu}(\text{HCONHNH}_2)_2]\text{SO}_4$, ტოლფასოვან ლიგანდებს წარმოადგენენ ამიაკის მოლეკულები, ჯგუფები NO_2^- და ფორმილჰიდრაზინის მოლეკულები.

განვიხილოთ კოორდინაციული ნაერთები, რომლებშიც კომპლექსწარმომქმნელი მეტალების ცენტრალური ატომის საკოორდინაციო რიცხვი (ყველაზე მეტად გავრცელებული) არის 4 და 6. უჩვეულო საკოორდინაციო რიცხვები 2, 3, 5, 7, 8, 9, 10 და პლატინის(II) კომპლექსებში ამ მეტადის ატომისათვის ძალზე იშვიათი საკოორდინაციო რიცხვი (6) განხილულია მეექვსე თავში.

კოორდინაციულ ნაერთებში, რომლებშიც ცენტრალური ატომის საკოორდინაციო რიცხვი ოთხის ტოლია შიდა სფეროში შემავალი ლიგანდების ტოლფასოვნება ვლინდება სამი გეომეტრიული ფორმით, კერძოდ, ასეთი კომპლექსების ტეტრაედრული, ტეტრაგონალური-პირამიდული და კვადრატული აღნაგობით.



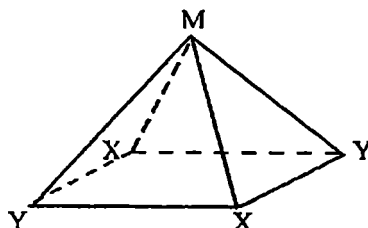
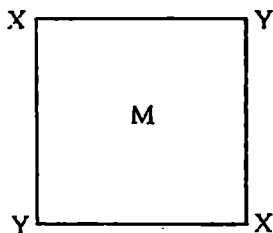
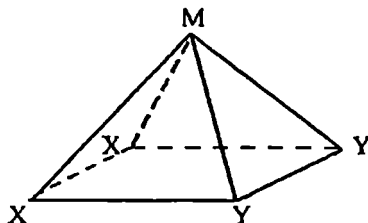
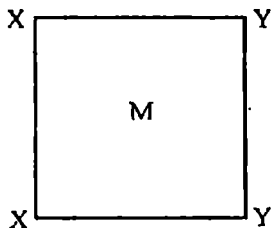
სურ. 1. ოთხი საკოორდინაციო რიცხვის მქონე ცენტრალური ატომის ირგვლივ ლიგანდების განლაგების ფორმები.

ტეტრაედრული აღნაგობის შემთხვევაში ცენტრალური ატომი მდებარეობს ტეტრაედრის ცენტრში. მასთან უშუალოდ დაკავშირებული (კოორდინირებული) ლიგანდები (X) კი განლაგებულია მის წვეკროებში;

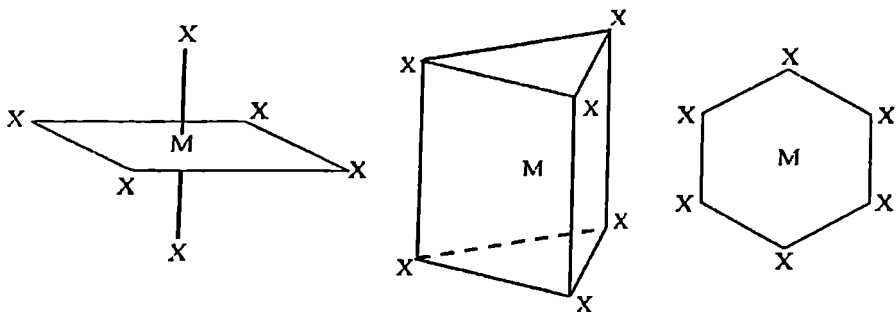
შემდეგ ვერნერმა ივარაუდა ნაერთების იზომერების რაოდენობა მის მიერ მოწოდებული სიყრცითი მოდელების მიხედვით. ცხადია, რომ $[\text{MX}_4]^{n+}$ იონს ზემოთ მოცემული მოდელების შემთხვევაში იზომერული ფორმები არა აქვს. ანალოგიურ სურათს მივიღებთ, როცა $[\text{MX}_4]^{n+}$ კომპლექსურ იონში ერთი X ჩანაცვლებული იქნება სხვა ახალი ლიგანდით (Y) $[\text{MX}_3\text{Y}]^{n+}$. ყველა ეს

იონი არსებობს მხოლოდ ერთი ფორმის სახით, რადგან შესაბამისად ტეტრაედრის, პირამიდას და კვადრატის წვეროები ტოლფასოვანია.

სულ სხვა მდგომარეობა გვექნება თუ $[MX_3Y]^{n+}$ კომპლექსურ იონში X-ტიპის ლიგანდს კვლავ ჩაენაცვლებთ Y-ის ტიპის ლიგანდით. თუ $[MX_2Y_2]^{n+}$ იონებისათვის ბრტყევი ან პირამიდულ აღნაგობას ვიყარაუდებთ, გვექნება ე.წ. გეომეტრიული ანუ ცის-ტრანს-იზომერია. თუ კი $[MX_2Y_2]^{n+}$ იონს ტეტრაედრული აღნაგობა აქვს, მაშინ იზომერების არსებობა გამორიცხულია.

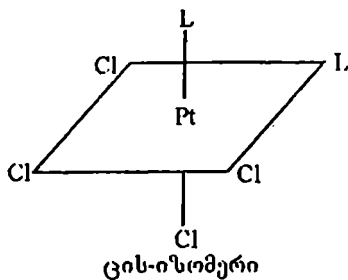
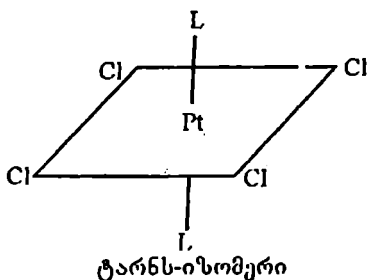
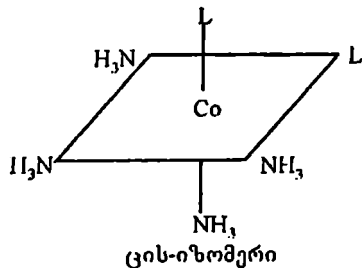
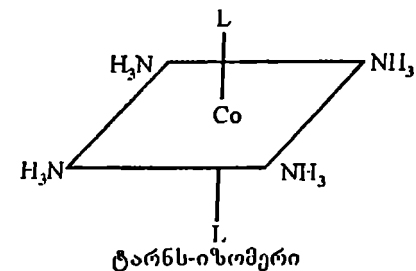


კოორდინაციულ ნაერთებში, რომლებშიც ცენტრალური ატომის კოორდინაციული რიცხვი ექვსის ტოლია, მაგალითად, იონებში $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[PtCl_6]^{2-}$ შეიძლება არსებობდეს კომპლექს-წარმოქმნელი მეტალის ატომის ირგვლივ სიმეტრიული ლიგანდების განლაგების 3 კონკრეტული შემთხვევა: ექვსკუთხედური, პრიზმული და ოქტაედრული. მაგალითად, თუ ავიღებთ ზოგადად $[MX_6]^{n+}$, როდესაც ვიხილავთ ისეთ ლიგანდებს (საერთოდ სიმეტრიულს), როგორცაა მოცემულ კომპლექსურ იონებში შემავალი ამიაკის მოლეკულები და ქლორის ატომები, ვერც ერთ მათგანს ვერ მიეცემთ უპურატესობას, რადგან ყველა ისინი ექვივალენტურია.



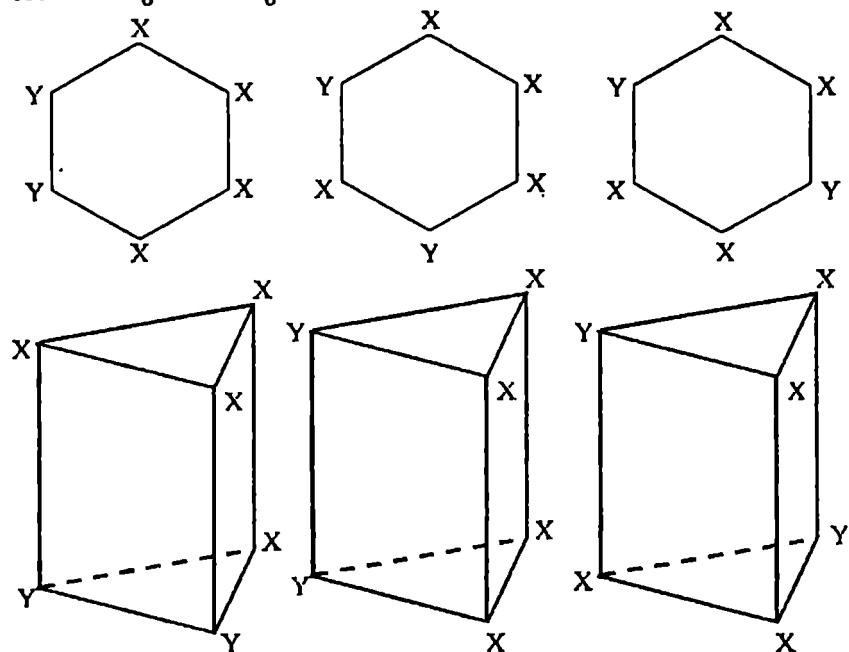
სურ. 2. ექვსი საკოორდინაციო რიცხვის მქონე ცენტრალური ატომის ორგელეოე ლიგანდების განლაგების ფორმები.

ანალოგიურ შემთხვევას ექნება ადგილი, როდესაც კომპლექსურ იონებში $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ თითო ახალი ჩამნაცვლებელია $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{3+}$, $[\text{PtCl}_5\text{L}]^{1-}$ (L-მონოდენტატური ნეიტრალური ლიგანდი). ორი ახალი ჩამნაცვლებლის შემთხვევაში კი $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{L}_2]^{3+}$ იონს და $[\text{PtCl}_4\text{L}_2]$ ნაერთს ექნებათ ორ-ორი გეომეტრიული იზომერი.



ამრიგად, ოქტაედრული მოდელის შემთხვევაში მაგალითად, კომპლექსური იონებისათვის $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$, $[PtCl_6]^{2-}$, $[PtCl_5L]^{2-}$, $[Co(NH_3)_5L]^{3+}$ რაიმე გეომეტრიული იზომერის არსებობა გამორიცხულია. $[Co(NH_3)_4X_2]^+$, $[Co(NH_3)_4L_2]^{3+}$, $[PtCl_4L_2]$ კი შეიძლება არსებობდნენ ორ-ორი, კერძოდ ცის- და ტრანს- იზომერების სახით.

თუ მივიღებთ, რომ $[MX_4Y_2]^{n+}$ აგებულია ბენზოლის ბირთვის ან პრიზმატული მოდელის მსგავსად, მაშინ მოსალოდნელია სამსამი იზომერის არსებობა:



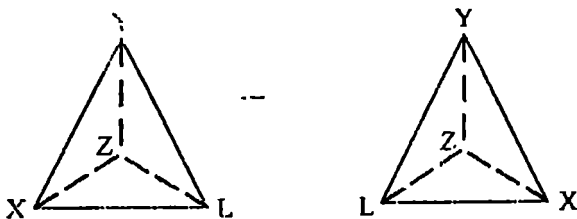
სურ. 3. ბენზოლის რგოლის მსგავსი და პრიზმატული აღნაგობის მქონე კომპლექსების $[MX_4Y_2]^{n+}$ გეომეტრიული იზომერები.

კოორდინაციული თეორიის მიხედვით ცის-, ტრანს-იზომერიის აუცილებლობა გამომდინარეობს ნაერთის ოქტაედრული აღნაგობიდან, ოქტაედრული მოდელიდან. იზომერული მოდიფიკაციების რიცხვი შეესაბამება ოქტაედრული მოდელის მოთხოვნებს და არა ექვსკუთხედურისა და პრიზმულის. ამასთან დაკავშირებით

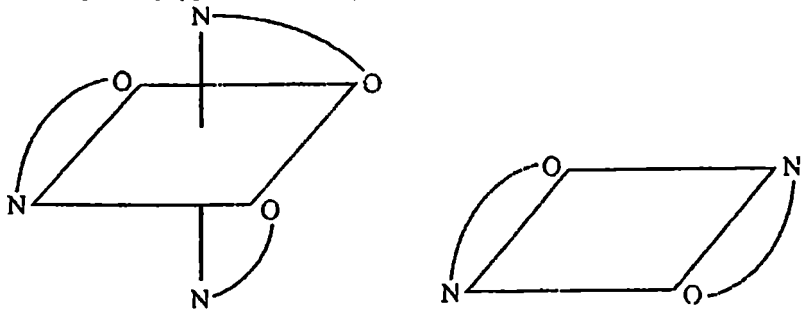
მიღებულია, რომ კოორდინაციულ რიცხვს 6 შეესაბამება ბმების ოქტაედრული განლაგება. კომპლექსწარმოქმნელი მეტალის ატომი მოთავსებულია ოქტაედრის ცენტრში, ხოლო მის წვეროებში განლაგებულია ლიგანდის დონორული ატომები. კოორდინირებული ლიგანდების მოლეკულები თუ ატომთა ჯგუფები, რომელთა კოორდინაციული ტეკადობაც ერთის ტოლია იკავებს ოქტაედრის თითო წვეროს, თუ ტეკადობა ორის ტოლია – ორ-ორ წვეროს და ა.შ.

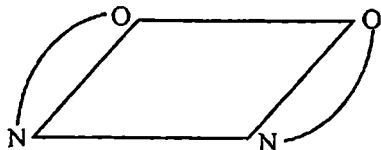
კომპლექსური იონის $[MX_2Y_2]^{n+}$ აღნაგობა სიბრტყეული ან პირამიდულია. ამასთან მოსალოდნელია ორი გეომეტრიული იზომერის არსებობა. თუკი მისთვის მივიღებთ ტეტრაედრულ აღნაგობას, მაშინ ასეთი მოდელი უპასუხებს მხოლოდ ერთ ნაერთს.

კომპლექსური ნაერთი, რომელშიც ოთხი სხვადასხვა ტიპის ლიგანდია მაგალითად, $[WXYZL]^{n+}$ ტეტრაედრული აღნაგობის შემთხვევაში შეიძლება არსებობდეს ორი ოპტიკური იზომერის სახით:

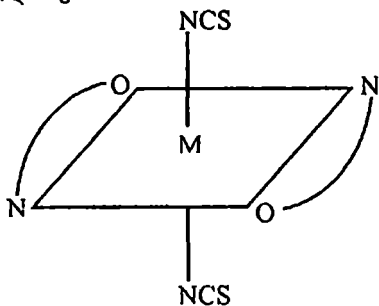


თუ კოორდინაციული ნაერთების შედგენილობაში შედის ლიგანდი, რომლის კოორდინაციული ტეკადობაც ორზე მეტია, მაშინ იგი იკავებს ოქტაედრის, ტეტრაედრის და კვადრატის არა

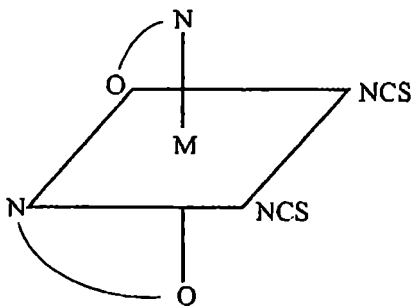




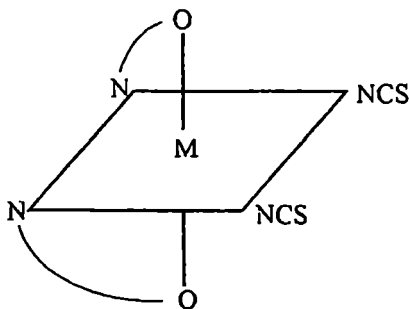
ერთ, არამედ რამდენიმე წევროს. მაგალითად, პირველადი ჰიდრაზიდის შემცველ კოორდინაციულ ნაერთებში $[M(RCONHNH_2)_m]^{m+}$, სადაც M კომპლექსოწარმოქმნელი მეტალის ატომია, $m=2$ ან 3 დონორული ატომების ურთიერთგანლაგების მიხედვით არსებობს რამდენიმე ფორმა. კერძოდ, $[M(RCONHNH_2)_2(NCS)_2]$ ტიპის ნაერთებისათვის კი მოსალოდნელია შემდეგი კონფიგურაციების რეალიზება:



ტრანს-N(NCS), ტრანს-N, ტრანს-O



ცის-N(NCS), ცის-N, ცის-O



ცის-N(NCS), ცის-N, ტრანს-O

კოორდინაციული ნაერთების შიდა სფეროს (კომპლექსურ იონს) გარდა უკვე აღნიშნულისა შეიძლება ჰქონდეს ხაზობრივი, სამკუთხა, კუბური აღნაგობა; ტრიგონალური პირამიდის, ტრიგო-

ნაღური ბიპირამიდის, პენტაგონაღური ბიპირამიდის, ტეტრაგონაღური ანტიპრიზმის, ბრტყელი ხუთკუთხედის, პენტაგონაღური პირამიდის, ტრიგონაღური ბიანტიპრიზმისა და ა.შ. შესაბამისი კონფიგურაცია.

კოორდინაციული ნაერთები უჩვეულო საკოორდინაციო რიცხვებით

ცნობილია, რომ კომპლექსწარმომქმნელი მეტალების ცენტრალური ატომის ყველაზე მეტად გაერცვლებული საკოორდინაციო რიცხვი არის 4 და 6. ვერნერის კოორდინაციული თეორიის ფუნდამენტიც ასეთი კომპლექსების შესწავლასა და ანალიზის შედეგებზეა დამყარებული. კოორდინაციული ქიმიის შემდგომმა განვითარებამ ცხადყო, რომ არსებობს (მიიღება) მრავალი კომპლექსი, რომლებშიც მეტალის ცენტრალური ატომის საკოორდინაციო რიცხვი განსხვავდება 4-სა და 6-საგან და შეადგენს ორს, სამს, ხუთს, შვიდს, რეას, ცხრას და ა.შ. თუმცა, ოთხი და ექვსი საკოორდინაციო რიცხვის მქონე კომპლექსებისაგან განსხვავებით ისინი არამდგარდია და მათი ექსპერიმენტული შესწავლა დაკავშირებულია სიძნელეებთან. ასეთი კოორდინაციული ნაერთები მკვლევართა დიდ ყურადღებას იპყრობენ, რადგანაც ისინი ხშირად განსაკუთრებულ როლს თამაშობენ კომპლექსების ქიმიურ გარდაქმნებში, როგორც შუალედური პროდუქტები – ინტერმედიატები

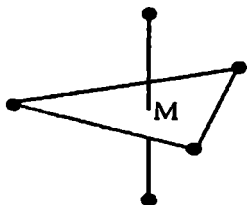
6.1. კომპლექსები 2 და 3 საკოორდინაციო რიცხვით

კოორდინაციული ნაერთები, რომლებშიც ცენტრალური ატომის საკოორდინაციო რიცხვი არის 2 ცნობილია სპილენძის(I), ვერცხლისწყლის(I), ოქროს(I), Hg_2^{2+} და 'ზოგიერთი სხვა მეტალი-სათვის. მაგალითად $[Cu(NH_3)_2]Cl$, $[Cu(H_2NC(S)NH_2)_2]Cl$, $[Ag(NH_3)_2]Cl$, $K[Ag(CN)_2]$.

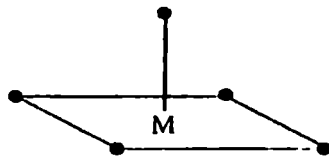
სამის ტოლი საკოორდინაციო რიცხვის მქონე კოორდინაციული ნაერთები გაცილებით ნაკლებია, ვიდრე ორის ტოლისა. ასეთი კომპლექსები ცნობილია სპილენძისათვის. მაგალითად $K[Cu(CN)_3]$. ამ ნაერთის კომპლექსურ იონს სამკუთხედის კონფიგურაცია აქვს. 'ზოგიერთი მკვლევარის აზრით ხსნარებში არსებობენ იონები: $[CuCl_3]^-$, $[AgCl_3]^-$. გარდა ამისა, ლიტერატურაში არსებობს მონაცემები ნიკელის(I) კომპლექსის $K_2[Ni(CN)_3]$ არსებობის შესახებ.

6.2. კომპლექსები 5 საკოორდინაციო რიცხვით

ბოლო ასწლეულების მანძილზე ჩატარებულმა კვლევებმა აჩვენა, რომ ხუთის ტოლი საკოორდინაციო რიცხვი ერთობ დამახასიათებელია რკინის(II), კობალტის(II) და ნიკელისათვის(II). ამ მეტალთა ცენტრალური ატომის პოლიედრი ასეთ ნაერთებში ძირითადად არის ტრიგონალური ბიპირამიდა ან ტეტრაგონალური პირამიდა.



ტრიგონალური ბიპირამიდა



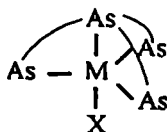
ტეტრაგონალური პირამიდა

ყველაზე ხშირად აღნიშნულ კოორდინაციულ ნაერთებში მონოდენტატური ლიგანდების ფუნქციას ასრულებენ ორგანული არილ- და ალკილფოსფინები $(C_6H_5)_3P$, $(CH_3)_3P$. მაგალითად, $[ML_3X_2]$, $[ML_3]^{2+}$, $[ML_4X]^+$, სადაც $M(II)=Fe, Co, Ni$, L - არილ- ან ალკილფოსფინი, X - ერთმუხტიანი ანიონი.

ცნობილია მრავალი კომპლექსი, რომლებშიც ნეიტრალური ლიგანდის როლში გამოდიან ორგანული ფოსფინების ოქსიდები $(C_6H_5)_3PO$, $(CH_3)_3AsO$. არილ- და ალკილფოსფინებისაგან განსხვავებით, რომლებშიც დონორულ ატომს ფოსფორი წარმოადგენს, აღნიშნულ ოქსიდებში ელექტროდონორი ჟანგბადის ატომია.

როგორც ცნობილია, პლატინის(II) და პალადიუმის(II) კოორდინაციულ ნაერთებში ამ მეტალთა ცენტრალური ატომის საკოორდინაციო რიცხვი არის 4 და მათ აქვს კვადრატული სტრუქტურა. ამჟამად არსებობს ექსპერიმენტული მონაცემები იმის დაშვებასტურებელი, რომ $Pt(II)$ და $Pd(II)$ წარმოქმნიან ხუთ კოორდინაციულ კომპლექსებს. ასე მაგალითად, პალადიუმი(II) და პლატინა(II) ტრის-(σ -დიფენილარსინოფენილ)არსინთან წარმოქმნიან ნაერთებს $[MLX]X$ ($M=Pd, Pt$), რომლებშიც მათი ცენტრა-

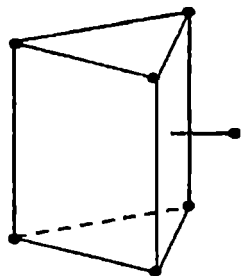
ლური ატომის საკოორდინაციო რიცხვი არის 5 და პოლიედრი ტრიგონალური ბიპირამიდა:



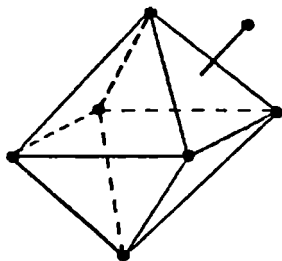
მესამეულ ფოსფინთან 2-ფენილიზოფოსფინოლოლინთან პალადიუმის ბრომიდი წარმოქმნის კომპლექსს PdL_3Br_2 , - რომელსაც აქვს ტეტრაგონალური პირამიდის ადნაგობა, რომელშიც ბრომიოლიგანდი გამოდის მრავალწახნაგას სიბრტყიდან.

6.3. კომპლექსები საკოორდინაციო რიცხვით 7 და 8

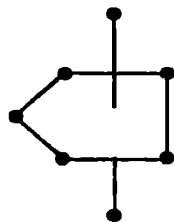
მეტაღმა კოორდინაციული ნაერთები ცენტრალური ატომის რვის ტოლი საკოორდინაციო რიცხვით გაცილებით მეტია მიღებული და შესწავლილი, ვიდრე შეიძლება საკოორდინაციო რიცხვიანი. როდესაც ცენტრალური ატომის საკოორდინაციო რიცხვია 7, მისი პოლიედრი (მრავალწახნაგა) შეიძლება იყოს:



ერთქუდიანი
ტრიგონალური
პირისმა



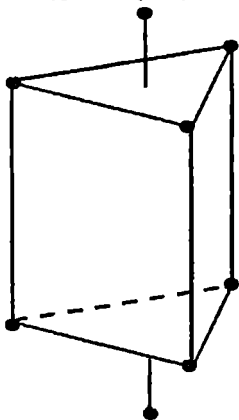
ერთქუდიანი
ოქტაედრი



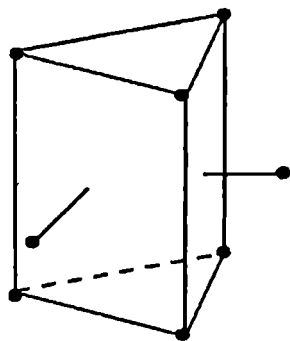
პენტაგონალური
ბიპირამიდა

შეიძეკოორდინაციული კომპლექსების მაგალითს წარმოადგენს: $K_3[ZnF_7]$, $K_3[CoF_7]$, $K_3[UO_2F_5]$, $Cs_3[UO_2(NCS)_5]$. რენტგენოსტრუქტურული მეთოდით დადგენილია, რომ ურანილის ფტოროდა თიოციანატოკომპლექსებს აქვს პენტაგონალური ბიპირამიდის ადნაგობა.

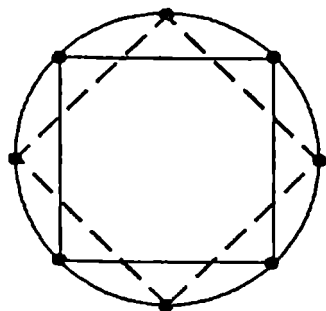
რვის ტოლი საკოორდინაციო რიცხვი ძირითადად დამახასიათებელია ლანთანოიდების, აქტინოიდების, Y, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W იონებისათვის. ვარაუდობენ, რომ რვის ტოლ (მაღალ) საკოორდინაციო რიცხვს განაპირობებს აღნიშნული შეტალების დიდი იონური რადიუსი და დაჯანგულობის შედარებით მაღალი ხარისხი (III-VI). რვის ტოლი საკოორდინაციო რიცხვის შემთხვევაში შეიძლება რეალიზდებოდეს შემდეგი სახის პოლიედრები:



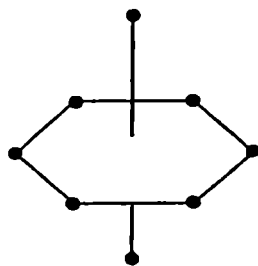
ვერტიკალურად ორქულიანი ტრიგონალური პრიზმა



პორიზონტალურად ორქულიანი ტრიგონალური პრიზმა



არქიმედეს ანტიპრიზმა



ჰექსაგონალური ბიპირამიდა

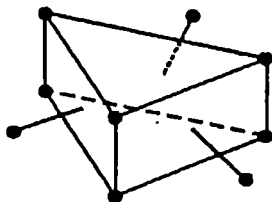
დადგენილია, რომ რვის ტოლი საკოორდინაციო რიცხვის შემთხვევაში საკმაოდ მტკიცე კომპლექსები წარმოიქმნება, რო-

დესაც ლიგანდები შეიცავენ N, O, F, დონორულ ატომებს. სპექტროქიმიური და რენტგენოსტრუქტურული კვლევებით დადგენილია, რომ კარბონმუვათა პირველად ჰდრაზიდებთან, მათ შესაბამის აცილჰიდრაზონებთან ლანთანოიდების ქლორიდები, ბრომიდები, ნიტრატები წარმოქმნიან კომპლექსებს $[ML_4]X_3$, სადაც M-ლანთანოიდის ატომია, L - ჰიდრაზიდის ან აცილჰიდრაზონის მოლეკულა, $X=Cl, Br, NO_3$. ლანთანოიდის ატომის საკოორდინაციო რიცხვი ამ ნაერთებში შეადგენს 8-ს, ხოლო პოლიედრი ჰორიზონტალურად ორქუდიანი ტრიგონალური პრისმაა.

რვის ტოლი საკოორდინაციო რიცხვი აქვს ცენტრალურ ატომებს კომპლექსებში: $(NH_4)_3H[PbF_6]$, $H_3[SbF_6]$, $Na_3[TaF_6]$.

6.4. კომპლექსები საკოორდინაციო რიცხვით 9

კოორდინაციული ნაერთები, რომლებშიც ცენტრალური ატომის საკოორდინაციო რიცხვი არის 9 პრაქტიკულად ცნობილი არაა გარდამავალი მეტალებისათვის, გარდა რენიუმის კომპლექსისა $K_2[ReH_9]$. დღემდე მათთვის მონახული მაქსიმალური საკოორდინაციო რიცხვი არის 8. ცხრის და უფრო მაღალი საკოორდინაციო რიცხვის რეალიზებაში უდიდესი მნიშვნელობა აქვს ცენტრალური ატომის (იონის) და ლიგანდის დონორული ატომების ზონებს. 9 და 10, ზოგჯერ უფრო მაღალი საკოორდინაციო რიცხვი ცნობილია მხოლოდ f-ელემენტებისათვის - ლანთანოიდებისა და აქტინიდებისათვის. რენტგენოსტრუქტურული კვლევებით დადგენილია, რომ 9 ტოლი საკოორდინაციო რიცხვის შემთხვევაში ყველაზე ხშირად რეალიზდება სამქუდიანი ტრიგონალური პრისმის სტრუქტურა:



გამორიცხული არაა აგრეთვე ასეთი საკოორდინაციო რიცხვის დროს ცენტრალური ატომის პოლიედრი იყოს ერთქუდიანი კვადრატული ანტიპრისმა. ასეთი აღნაგონა აქვს ერბიუმის(III)

პოლიმერულ კომპლექსს $Er(C_2O_4)(HC_2O_4) \cdot 3H_2O$. ოქსალატოჯგუფების ყველა ჟანგბადატომი მონაწილეობს კოორდინაციაში. ერბიუმის(III) ცენტრალური ატომი დაკავშირებულია ოქსალატოჯგუფების ჟანგბადის რვა ატომთან, წარმოქმნიან რა კვადრატულ ანტიპრიზმას. წყლის ერთ მოლეკულას უკავია "ქულის" მდგომარეობა ანტიპრიზმას ერთ-ერთ სიბრტყესზე.

ღანთანოიდების თიოციანატების ჰიდრაზიდოკომპლექსების სპექტრალური და რენტგენოსტრუქტურული კვლევებით დადგინილია, რომ კოორდინაციულ ნაერთებში $[ML_3(NCS)_3]$, სადაც M – ღანთანოიდის ატომია, L – პირველადი ჰიდრაზიდის ბიდენტატური მოლეკულა, ცენტრალური ატომის საკოორდინაციო რიცხვი ტოლია ცხრის და კოორდინაციული პოლიედრი წარმოადგენს სამქუდიან ტრიგონალურ პრიზმას.

ანალოგიური პოლიედრი აქვს რენიუმისა და ნეოდიუმის ატომებს კომპლექსებში $K_2[ReH_6]$, $[Nd(H_2O)_9](BrO_3)_3$. ამ ბოლო კომპლექსის სტრუქტურა განსაზღვრული იყო ჰელმჰოლცის მიერ ჯერ კიდევ 1939 წელს.

6.5. კომპლექსები საკოორდინაციო რიცხვით 10

კოორდინაციული ნაერთები, რომლებშიც ცენტრალური ატომის საკოორდინაციო რიცხვი არის 10, ამდენივე მონოდენტატური ლიგანდით ცნობილი არაა. ყველა ცნობილი კომპლექსი, რომლებშიც ასეთი საკოორდინაციო რიცხვი რეალიზდება შეიცავს ბიდენტატურ, ან პოლიდენტატურ აციდო- და ნეიტრალურ ლიგანდებს. მაგალითად, ჰიდრაზიდებს, აცილჰიდრაზონებს, NO_3^- , CO_3^{2-} და ა.შ.

ასეთი ცენტრალური ატომის ყველაზე გაერცვლებული კოორდინაციული პოლიედრია ორქუდიანი ანტიპრიზმა. ორი სხვა პოლიედრი დაფუძნებულია დოდეკაედრზე: ორქუდიანი დოდეკაედრი და დოდეკაედრი გაორებული წვეროებით. ასეთი კომპლექსების მაგალითებია: $[Er(H_3CCONHNH_2)_6]Cl_3$, $La(DMSO)_4(NO_3)_3$, $Nd(DMCO)_4(NO_3)_3$. აცილჰიდრაზინის მოლეკულები ასრულებენ ციკლურ-ბიდენტანტურ ფუნქციას. ასევე ციკლურ-ბიდენტანტურ ფუნქციას ასრულებენ ჯგუფები NO_3^- , ხოლო დიმეთისულფოქსიდის მოლეკულები – მონოდენტატურს, კოორდინირდებიან რა

ჟანგბადის ატომის საშუალებით. ანალოგიური აღნაგობა აქვს კომპლექსებს: $\text{La}(\text{Dipy})_2(\text{NO}_3)_3$, $\text{Tb}(\text{Dipy})_2(\text{NO}_3)_3$ (Dipy – დიპირიდინის ბიდენტანტური მოლეკულაა).

კომპლექსში $[\text{Th}(\text{HCOO})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ თორიუმის ცენტრალური ატომის საკოორდინაციო რიცხვი ტოლია 10. ამ სტრუქტურაში რეალიზებულია სამგანზომილებიანი კარკასი, რომელშიც თორიუმის ატომები დაკავშირებულია ერთიმეორესთან ხიდური ფორმიატოჯგუფებით. ფორმიატოჯგუფების ჟანგბადატომები განლაგებულია არაწესიერი არქიმედეს ანტიპრისმას წვეროებში, ხოლო წყალის ორი მოლეკულის ჟანგბადატომები კი განლაგებულია ამ ანტიპრისმის კვადრატული წახნაგების თავზე.

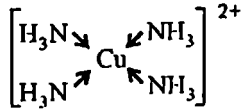
6.6. პლატინის(II) კომპლექსები 6 საკოორდინაციო რიცხვით

ცნობილია, რომ კოორდინაციულ ნაერთებში პლატინის(II) ატომის საკოორდინაციო რიცხვი, პრაქტიკულად ყოველთვის ტოლია ოთხის და მათ აქვს კვადრატული აღნაგობა. ამჟამად ლიტერატურაში არსებობს მონაცემები, რომ ორვალენტოვანი პლატინის ცენტრალური ატომის საკოორდინაციო რიცხვი შეიძლება იყოს 5 და 6. მაგალითად, კომპლექსებში $[\text{Pt}(\text{TO})_6](\text{NO}_3)_2$ (TO – თიოქსანის მოლეკულაა) რეალიზდება ექვსის ტოლი საკოორდინაციო რიცხვი.

უნდა აღინიშნოს, რომ კოორდინაციულ ნაერთებში მეტალების ცენტრალური ატომის საკოორდინაციო რიცხვის ცალსახად დადგენა გარკვეულწილად რთულია. ამ რთული ამოცანის გადაჭრის ყველაზე საიმედო მეთოდია რენტგენოსტრუქტურული ანალიზი, რისთვისაც აუცილებელია საკვლევი ნაერთის მონოკრისტალი, რომლის მიღებაც ან გამოზრდა ხშირად ვერ ხერხდება ან პრაქტიკულად შეუძლებელია. თუმცა, მოლეკულური სპექტროსკოპიის (შთანთქმის ინფარწითელი და კომბინაციური გაბნევის სპექტრები) გამოყენება, საკვლევი ნაერთის შედგენილობის და თვისებების ცოდნა ამის შესაძლებლობას იძლევა.

ძიმიური ბმა კოორდინაციულ ნაერთებში

ცნობილია, რომ მეტალის დადებითი მუხტის მქონე იონს შეუძლია ურთიერთქმედება ამა თუ იმ უარყოფით იონთან. მაგალითად, სპილენძის იონი ურთიერთქმედებს ქლორის იონთან. მაგრამ იგივე სპილენძის იონი შედის რეაქციაში ამიაკის მოლეკულებთან და წარმოქმნის $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ კომპლექსურ იონს, რომელშიც ამიაკის ყოველი მოლეკულა სპილენძის ატომთან (იონთან) ქიმიურადაა დაკავშირებული. ცხადია, ჩვეულებრივ ქიმიურ ბმას სპილენძის იონი წარმოქმნის არა ნეიტრალურ მოლეკულებთან, არამედ უარყოფით იონებთან. მაშასადამე, ქიმიური ბმები სპილენძის ატომსა და ამიაკის მოლეკულებს შორის კოორდინაციული ბმებია. მათ ისრებით გამოსახავენ.



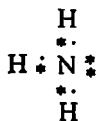
როგორც მოცემული მაგალითიდან ჩანს, კოორდინაციული ბმის წარმოქმნა არაა დამოკიდებული კომპლექსწარმოქმნელი მეტალის ატომის დაუანგვის ხარისხზე. ამრიგად, კომპლექსური ნაერთის მიღების მიზეზი არის კოორდინაციული ბმის წარმოქმნა. ცხადია, რომ კოორდინაციულ ნაერთთა წარმოქმნის თეორიის შექმნა მჭიდროდაა დაკავშირებული საერთოდ ქიმიური ბმის შესახებ მეცნიერების განვითარებასთან.

კოორდინაციულ ნაერთებში ქიმიური ბმის ბუნების დასახასიათებლად დღეისათვის ყველაზე გაყრცელებულია სამი თეორია: 1. ვალენტური ბმების თეორია; 2. ელექტროსტატიკური კრისტალური ველის თეორია; 3. მოლეკულური ორბიტალების თეორია.

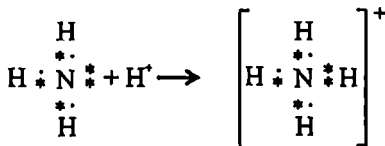
ვიდრე უშუალოდ გადავიდოდეთ აღნიშნული თეორიების განხილვაზე მოკლედ შევეხოთ ლუისისა და სიდვეიკის როლს ქიმიური ბმის თეორიის განვითარებაში.

ჯერ კიდევ 1916 წელს ამერიკელმა ქიმიკოსმა, კალიფორნიის უნივერსიტეტის პროფესორმა ლუისმა წამოაყენა დებულება, რომლის თანახმად ორი სხვადასხვა ელემენტის ატომებს შორის ბმების წარმოქმნა ხდება ამ ატომების საერთო ელექტრონული

წყვილის მეშვეობით. ასეთ ორელექტრონიან ბმას კოვალენტური ბმა ეწოდება. ამ წარმოდგენებზე დაყრდნობით ამიაკის მოლეკულა ასე გამოისახება:



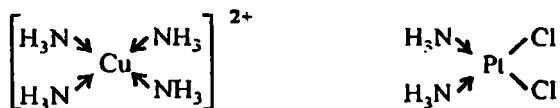
სადაც წერტილებით აღნიშნულია წყალბადის ატომების ელექტრონები, ხოლო ჯვრებით – აზოტის ატომისა. როგორც ჩანს ამიაკის მოლეკულაში მტკიცე რვაელექტრონიანი (ოქტეტი) სისტემა არსებობს. ამასთან ერთად 6 ელექტრონი მონაწილეობს აზოტის ატომსა და წყალბადის სამ ატომს შორის ქიმიური ბმის წარმოქმნაში; აზოტის ატომის ორი ელექტრონი კი ბმის წარმოქმნაში არ მონაწილეობს და, ასე ვთქვათ თავისუფალია. კოვალენტური ბმის თეორია არ ეწინააღმდეგება ამ ელექტრონთა წყვილით ქიმიური ბმის წარმოქმნას სხვა ატომთან და იონთან. ამიაკის შემთხვევაში ასეთ იონს წარმოადგენს წყალბადიონი, რომლის საფუძველზეც წარმოიქმნება NH_4^+ კოლექსური იონი.



ატომებს ან იონებს, რომლებშიც არსებობს სხვა ატომებთან ან იონებთან ქიმიური ბმის წარმოქმნის უნარის მქონე ელექტრონთა წყვილები დონორები ეწოდება. ატომები ან იონები, რომლებიც ისწრაფიან მიიღონ დონორთა ელექტრონული წყვილები და შესაბამისად წარმოქმნან ქიმიური ბმა წარმოადგენენ აქცეპტორებს. ამონიუმის იონის წარმოქმნის შემთხვევაში დონორია აზოტის ატომი, ხოლო აქცეპტორი – წყალბადის იონი. მაგრამ აქ არ ხდება აზოტის ატომის ელექტრონების სრული გადასვლა წყალბადიონზე. ელექტრონთა წყვილი მხოლოდ საერთო ხდება ორივე ატომისათვის (N, H). ასეთი სახით წარმოქმნილ კოორდინაციულ ბმას დონორულ-აქცეპტორული ბმა ეწოდება. კოორდი-

* Dono – ვაჩუქებ (ლათ).
 Acceptore – მიმღები (ლათ).

ნაციულ ნაერთებში მას დონორიდან აქცეპტორისკენ მიმართულებით ისრით აღნიშნავენ. მაგალითად,



ზემოთ განხილული შეხედულებები განაეითარეს ლუისმა და სიდუეიკმა. მათი მტკიცების თანახმად ქიმიური ბმა ყოველთვის ხორციელდება ელექტრონული წყვილების ხარჯზე. ეს ხდება როგორც ჩვეულებრივი, ასევე კოორდინაციული (დონორულ-აქცეპტორული) ბმის წარმოქმნის დროს. სხვაობა ისაა თუ როგორ წარმოიქმნება ელექტრონთა წყვილი. თუ A და B ატომები წარმოქმნიან ქიმიურ ბმებს, მაშინ:

$A \cdot + \cdot B \rightarrow A \cdot B$ - ჩვეულებრივი ქიმიური ბმა;

$A: + B \rightarrow A:B$ - კოორდინაციული ბმა.

7.1. ვალენტური ბმების მეთოდი

ვალენტური ბმების მეთოდი (თეორია) შექმნა და განავითარა მიმდინარე საუკუნის ოცდაათიან წლებში კალიფორნიის (აშშ) ტექნოლოგიური ინსტიტუტის პროფესორმა, ნობელის პრემიის ორგზის ლაურეატმა ლაინუს პოლინგმა. ეს თეორიაც როგორც ყველა სხვა ქვანტურ-მექანიკური თეორია მიახლოებითია. მას საფუძვლად უდევს მოსაზრება, რომ ქიმიური ბმა ყოველთვის ორელექტრონიანი ბმაა.

კოორდინაციულ ნაერთებში ქიმიური ბმების წარმოქმნაში მონაწილეობას ღებულობს ცენტრალური ატომის სხვადასხვა ქვედონეები და ლიგანდის ელექტრონები. ამის გამო უნდა ვივარაუდოთ, რომ ერთნაირი ლიგანდების შემთხვევაშიც კი მათსა და კომპლექსწარმომქმნელი მეტალის ატომს შორის ბმებს განსხვავებული სიმტკიცე უნდა ჰქონდეს. კერძოდ, ბმები რომელთა წარმოქმნაში S ელექტრონები მონაწილეობს (მათ სფერული სიმეტრია აქვთ) განსხვავებული იქნება P ელექტრონების მიერ წარმოქმნილი ბმებისაგან (P - ელექტრონთა ელექტრონულ სიმეტრივეს სხვა ფორმის განაწილება აქვს). ყოველივე ეს ეწინააღმდეგება ექსპერიმენტულ მონაცემებს იმის შესახებ, რომ ერთი

სახის ლიგანდების შემთხვევაში ცენტრალურ ატომს და ლიგანდებს შორის არსებული ბმები ერთნაირია.

აღნიშნული წინააღმდეგობის (სავარაუდოსა და ექსპერიმენტულს შორის) ასახსნელად ბმების თეორიაში შემოღებულია ბმების ჰიბრიდიზაციის იდეა. ამ იდეის თანახმად ლიგანდებთან ორელექტრონიანი ბმების წარმოქმნაში მონაწილე ცენტრალური ატომის ორბიტალები განიცდიან გარკვეულ ცვლილებებს. მართლაც, ლიგანდებთან კოორდინაციული ბმების წარმოქმნამდე ამ ორბიტალების ელექტრონული სიმკვრივის განაწილებას განაპირობებს ის გარემოება, რომ ისინი მიეკუთვნებიან ერთი ატომური ბირთვის მქონე სისტემას. ცენტრალური ატომის მიერ ლიგანდების კოორდინაციის შემდეგ ქიმიური ბმების წარმოქმნაში მონაწილე ორბიტალები მიეკუთვნება უკვე რამდენიმე ატომური ბირთვის მომცველ სისტემას. ცხადია, ასეთი ცვლილებები გარკვეულ გავლენას ახდენს ქიმიურ ბმებში მონაწილე ორბიტალების ელექტრონული სიმკვრივის განაწილებაზე. ამიტომაც ლიგანდების კომპლექსწარმოქმნელი მეტალის ატომთან დაკავშირებისას (კოორდინაცია) ადგილი აქვს ჰიბრიდიზაციას. ქიმიურ ბმაში მონაწილე ცენტრალური ატომის ყველა ორბიტალი სრულიად ერთნაირი ხდება, განსხვავება რჩება მხოლოდ მიმართულებაში ე.ი. წარმოიქმნება ჰიბრიდული ორბიტალები, რომლებიც მიმართულია ლიგანდებისაკენ. ამასთანავე, ისინი ისეა მიმართული (გაჭიმული), რომ ხელი ეწყობა ლიგანდების შესაბამის ორბიტალებთან მაქსიმალურ გადაფარვას, ე.ი. წარმოქმნის ქიმიური ბმების მეტ სიმტკიცეს. ასეთი ჰიბრიდიზაცია კოორდინაციულ ნაერთში ქიმიური ბმების სიმტკიცეს განაპირობებს.

ჰიბრიდიზაციის ყველაზე მეტად გავრცელებული სახეებია: $sp(1,93)$, $sp^2(1,99)$, $sp^3(2,0)$, $dsp^2(2,69)$, $sp^3d^2(2,95)$, $d^2sp^3(2,92)$. გაცილებით მტკიცე ჰიბრიდული ბმები წარმოიქმნება, როდესაც მონაწილეობას ღებულობს ცენტრალური ატომის d - ორბიტალები. ამიტომაც, რომ d - ელემენტები, რომლებსაც d - ორბიტალები ნაწილობრივ აქვთ შევსებული ელექტრონებით, წარმოადგენენ ყველაზე ტიპურ კომპლექსწარმოქმნელ მეტალებს. ექსპერიმენ-

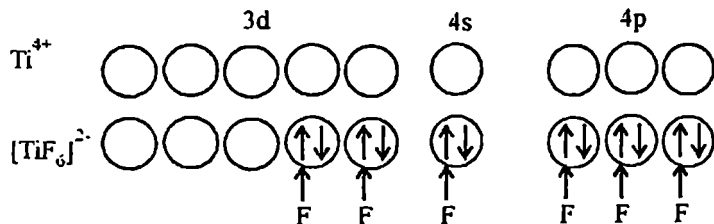
* ფრჩხილებში მოცემულია ჰიბრიდული ბმის შედარებითი სიმტკიცე; s - ელექტრონის ბმის სიმტკიცე ერთის ტოლადაა მიღებული.

ტულად დადგენილია, რომ ასეთი ელემენტებია გარდამავალი მეტალები.

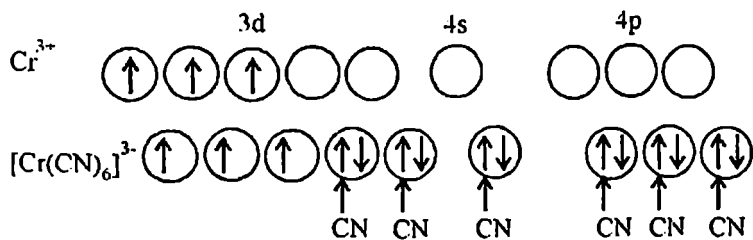
განვიხილოთ კონკრეტულ მაგალითებზე ვალენტური ბმების თეორიის შესაბამისად კოორდინაციული ნაერთების წარმოქმნა.

d - ორბიტალების ჰიბრიდიზაციაში მონაწილეობისათვის აუცილებელია, რომ ცენტრალურ ატომს ჰქონდეს თავისუფალი, ნაწილობრივ თავისუფალი ან არაგაწვევილებული ელექტრონებით შევსებული d - უჯრედები.

ტიტანის ოთხვალენტური იონს თავისუფალი აქვს 3d - ორბიტალები, რითაც აიხსნება მისი კოორდინაციული ნაერთების (კომპლექსური იონის) წარმოქმნა, მაგალითად, $[TiF_6]^{2-}$

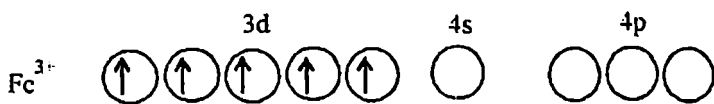


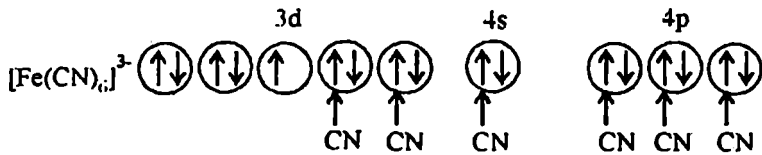
ე.ი. ადგილი აქვს ბმების d^2sp^3 ჰიბრიდიზაციას.



მაშასადამე, $[Cr(CN)_6]^{3-}$ -ში ხორციელდება ბმების d^2sp^3 ჰიბრიდიზაცია.

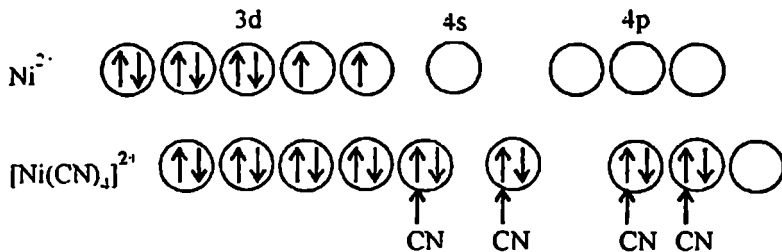
განვიხილოთ შემთხვევა, როდესაც კომპლექსწარმომქმნელი მეტალის ატომს d - უჯრედები დაკავებული აქვს გაუწვევილებული ელექტრონებით:



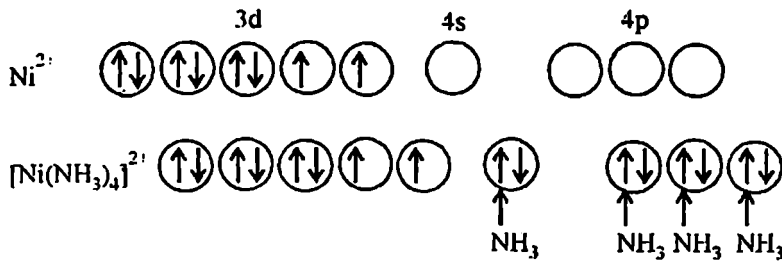


მაშასადამე, სამის ტოლი დაჯანგვის ხარისხის მქონე რკინის მიერ კოორდინაციული ნაერთების წარმოქმნის შემთხვევაში გაუწყვილებელი რჩება ერთი ელექტრონი.

თუ კომპლექსწარმომქმნელ მეტალს ელექტრონების გაწყვილების შედეგად უთაყისუფლდება მხოლოდ ერთი d - ორბიტალი, მაშინ აღგილი აქვს ds^2 ჰიბრიდიზაციას და შესაბამისად წარმოიქმნება კვადრატული აღნაგობის მქონე კოორდინაციული ნაერთი (ცენტრალური ატომის კოორდინაციული რიცხვი 4-ის ტოლია). მაგალითად,

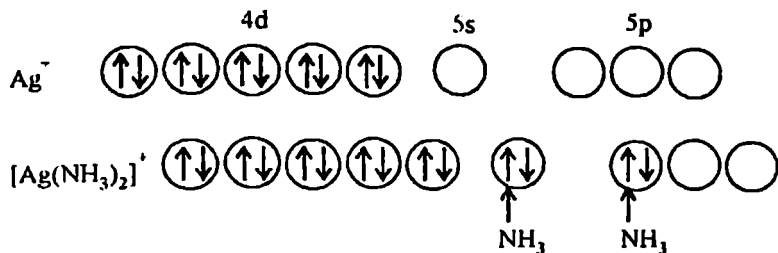


ამ შემთხვევაში შესაძლებელია აგრეთვე, ბმების sp^3 ჰიბრიდიზაცია, რომელსაც ბმების ტეტრაედრული განლაგება შეესაბამება. მაგალითად,



როდესაც კომპლექსწარმომქმნელი მეტალის ატომის (იონის) d-ორბიტალები მთლიანადაა შევსებული ელექტრონებით (Zn, Ag,

Au და ა.შ.), მაშინ შესაძლებელია s- და p- ორბიტალების მონაწილეობა ჰიბრიდიზაციაში (sp). მაგალითად,

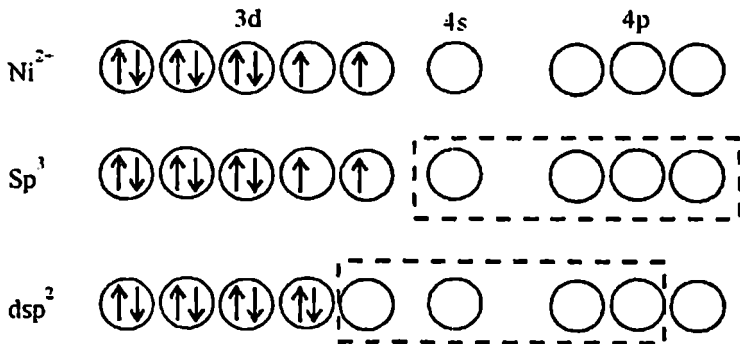


მიუხედავად იმისა, რომ ვალენტური ბმების მეთოდი მიახლოებითაა და ბევრი ნაკლიც აქვს, იგი საშუალებას იძლევა აიხსნას კოორდინაციულ ნაერთთა (და საერთოდ ნივთიერების) მაგნეტოქიმიური თვისებები. გაეიხსენოთ, რომ ყოველ ელექტრონს, ისევე როგორც ნებისმიერ მოძრავ ელექტრონულ მუხტს აქვს განსაზღვრული მაგნიტური მომენტი. თუ ელექტრონები გაწყვილებულია, მაშინ ხდება მათი მაგნიტური მომენტების ურთიერთკომპენსაცია და შესაბამისად ნივთიერება დიამაგნიტურია. თუკი ნივთიერებაში შემავალ ატომში არის გაუწყვილებელი ელექტრონები, ასეთი ნაერთი პარამაგნიტურია. მაგნიტურ მომენტს გამოხატავენ ბორის მაგნეტონებით (ბ.მ.). თუ ვიცით, ნაერთში გაუწყვილებელ ელექტრონთა რიცხვი, მაშინ მაგნიტური მომენტი $\mu = \sqrt{n(n+2)}$, სადაც n- ნაერთის მოლეკულაში არსებული გაუწყვილებელი ელექტრონების რიცხვია.

მაგნიტური თვისებების შესწავლა კოორდინაციულ ნაერთებში ბმების ჰიბრიდიზაციის ხასიათისა და ნაერთთა აღნაგობის შესახებ საჭირო ინფორმაციას იძლევა. მაგალითად, $[\text{Ni(en)}_3]\text{Cl}_2$ ნაერთის მაგნიტური მომენტი 2,80 ბ.მ. ტოლია, რაც მიუთითებს აღნიშნული ნაერთის მოლეკულაში ნიკელის ატომის ორი გაუწყვილებელი ელექტრონის არსებობაზე. თუ გავითვალისწინებთ, რომ ეთილენდიამინის (en) მოლეკულა მოცემულ ნაერთში ბიდენტატური ლიგანდის როლს ასრულებს, ცხადი გახდება, რომ კომპლექსურ იონს $[\text{Ni(en)}_3]^{2+}$ ოქტაედრული აღნაგობა აქვს და შესაბამისად ხდება ბმების sp^3d^2 ჰიბრიდიზაცია.

კომპლექსურ იონებში $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ და $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ მოსალოდნელია, რომ ნიკელის ატომს ჰქონდეს ორი გაუწყვილებელი ელექ-

ტრონი, თუკი მოხდება sp^3 ჰიბრიდიზაცია, ეს ელექტრონები გაუწყვილებელი უნდა დარჩეს და ნაერთის მაგნიტური მომენტი 2,5-3 ბ.მ.-ის ტოლი უნდა იყოს



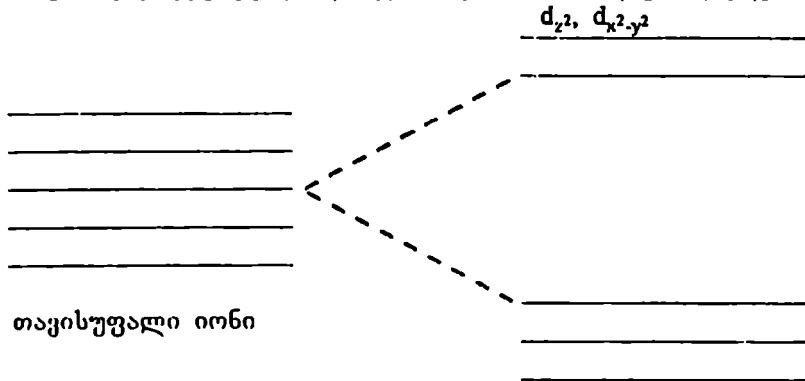
dsp^2 ჰიბრიდიზაციის შემთხვევაში ხდება ორი გაუწყვილებელი ელექტრონის გაწყვილება და შესაბამისად ნაერთის მაგნიტური მომენტი ნულის ტოლია, ე.ი. დიამაგნიტურია. ექსპერიმენტულად ნაჩვენებია, რომ ამ ორი $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$ და $[Ni(CN)_4]^{2-}$ ნაერთების მაგნიტური მომენტი შესაბამისად 2,7ბ.მ. და ნულის ტოლია. მაშასადამე, პირველი მათგანის წარმოქმნისას ადგილი აქვს sp^3 ჰიბრიდიზაციას და მისი კოორდინაციული პოლიედრი ტეტრაედრს წარმოადგენს, ხოლო $[Ni(CN)_4]^{2-}$ შემთხვევაში ხება dsp^2 ჰიბრიდიზაცია და მისი კოორდინაციული პოლიედრი კვადრატია. ვალენტური ბმების თეორიის ძირითადი პრინციპების და კონკრეტული მაგალითების განხილვა ცხადყოფს, რომ ვალენტური ბმების მეთოდი (ამ თეორიას ასეც უწოდებენ) საშუალებას იძლევა სწორად განისაზღვროს ცენტრალური ატომის კოორდინაციული რიცხვი, აიხსნას ნაერთების მაგნიტური თვისებები, დახასიათდეს მათი აღნაგობა და ა.შ. მაგრამ აღნიშნული მეთოდი მიახლოებითია. კოორდინაციულ ნაერთთა სხვადასხვა თვისებების (შეფერილობა, შთანთქმის სპექტრები, ოპტიკური თვისებები) ახსნა მისი მეშვეობით შეუძლებელია. ამის და ზოგიერთი სხვა მიზეზის გამო, ამ ბოლო დროს სულ უფრო ფართოდ გამოიყენება ელექტროსტატიკური კრისტალური ველისა და მოლეკულური ორბიტალურების თეორიები.

7.2. ელექტროსტატიკური კრისტალური ველის მეთოდი

ვალენტური ბმების მეთოდის (თეორიის) თანახმად კოორდინაციული ბმა კოვალენტურია. ელექტროსტატიკური კრისტალური ველის თეორია კი უარყოფს ამას და ვარაუდობს, რომ ცენტრალურ ატომსა და ლიგანდებს შორის ბმა იონურია ან იონურ-დიპოლური. ცენტრალური ატომის ირგვლივ განლაგებული ლიგანდები განიხილებიან როგორც მუხტები ან დიპოლები, რომლებიც ქმნიან ელექტროსტატიკურ ველს. ამასთან, სხვადასხვა ლიგანდებისათვის ველის სიძლიერე სხვადასხვაა. ლიგანდის ველში ცენტრალური იონის ქცევის განხილვისას მხედველობაში მიიღება მხოლოდ მისი გარე, სავალენტო ელექტრონები. კომპლექს-წარმოქმნილი მეტალის თავისუფალი იონის ელექტრონების ერთნაირი ენერგეტიკული დონეები (ე.ი. გადაგვარებული) უარყოფითი მუხტის მატარებელი ლიგანდების ველში კარგავენ ექვივალენტურობას. ლიგანდების განლაგების სიმეტრიისაგან დამოკიდებულებით (ოქტაედრული, ტეტრაედრული, კვადრატული და ა.შ.) და მაშასადამე ელექტროსტატიკური ველის (ე.წ. კრისტალური ველის) სიმეტრიის შესაბამისად იცვლება ცენტრალური ატომის d -ორბიტალებსა და ლიგანდებს შორის ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედების ხასიათი, ე.ი. ხდება თავისუფალ იონში არსებული გადაგვარებული ენერგეტიკული დონეების გახლენკა.

მაგალითისათვის განვიხილოთ d -დონეების გახლენკა ტიტანის იონში (Ti^{3+}), რაც გამოწვეულია ოქტაედრულად განლაგებული წყლის 6 მოლეკულით ($[Ti(OH_2)_6]^{3+}$) შექმნილი კრისტალური ველით. ოქტაედრული აღნაგობის მქონე კომპლექსში ($[Ti(OH_2)_6]^{3+}$) ერთადერთი d ელექტრონი ყველაზე დაბალი ენერჯიის მქონე d ორბიტალზეა. მიღებულია, რომ თავისუფალ იონში Ti^{3+} ელექტრონთა $5d$ დონე (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) ენერგეტიკული თვალსაზრისით ტოლფასოვანია. ამასთანავე მათი ენერგეტიკული მდგომარეობა ხასიათდება ხუთჯერადი თერმით. d -ორბიტალების ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} ორბიტალები) ელექტრონთა სიმკერვის მაქსიმუმი ბმების ღერძების გასწვრივაა განლაგებული, ხოლო d_e ორბიტალებისა (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} ორბიტალები)-ბმების მიმართულებებიდან დაშორებით. ცხადია, რომ კოორდინატთა ღერძებზე განლაგებუ-

ლი ექვსი ლიგანდის (დიპოლის) უარყოფითად დამუხტული ბოლოებიდან d_y და d_z ელექტრონების განზიდვის ხარისხი არ იქნება ერთნაირი. მოცემულ კომპლექსში ერთნაირი ენერჯის მქონენი აღმოჩნდებიან ერთის მხრივ d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} ორბიტალები, მეორეს მხრივ კი - $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} , მაშასადამე d ორბიტალზე არსებული ელექტრონი, რომელიც შედარებით ახლოსაა ლიგანდებთან მათგან გაცილებით ძლიერ განიზიდება, ვიდრე d_z ელექტრონი. ამიტომ ენერგეტიკული დონეები შემდეგნაირად განლაგდება.



თავისუფალი იონი

სულ სხვა ხასიათი აქვს d ორბიტალების გახლეჩვას, მაგალითად ტეტრაედრულ კრისტალურ ველში. ნაჩვენებია, რომ კრისტალური ველის ეფექტი გაცილებით მეტად უწყობს ხელს ოქტაედრული კომპლექსების წარმოქმნას, ვიდრე ტეტრაედრულის.

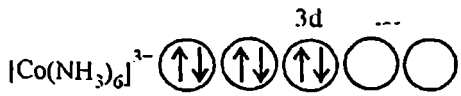
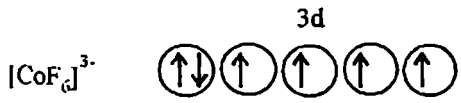
გარდამავალი მეტალების კოორდინაციული ნაერთების მაგნიტური თვისებების ახსნა სათანადოდ შეიძლება კრისტალური ველის თეორიის საფუძველზე. როგორც ცნობილია, გარდამავალ მეტალებს ნაწილობრივ აქვთ შევსებული d ქვედონეები, რომლებზეც ჰუნდის წესის შესაბამისად გაუწყვილებელ ელექტრონებს შეუძლიათ მოთავსდნენ. მაგალითად, ხუთი ელექტრონის შემცველი მეტალის იონს შეუძლია იქონიოს ხუთი გაუწყვილებელი ელექტრონი.



ილო რვა d ელექტრონის შემცველი მეტალის იონს კი - ორი გაუწყვილებული და ექვსი გაწყვილებული ელექტრონი.



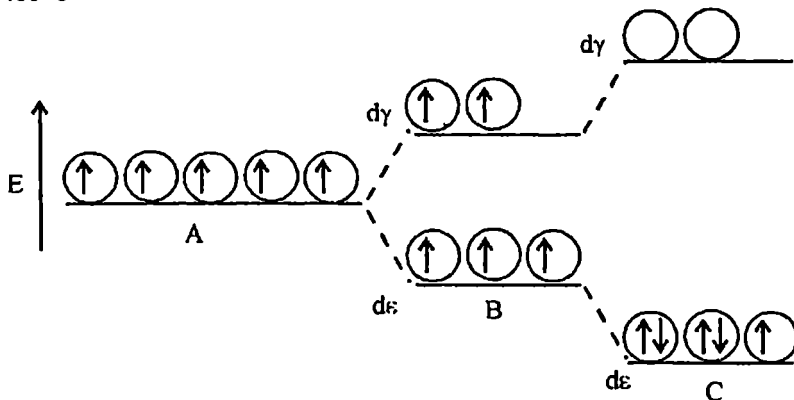
როგორც უკვე აღინიშნა, გაუწყვილებული ელექტრონების შემცველი ნაერთები მიიზიდებიან მაგნიტურ ველში და მათ პარამაგნიტური ნაერთები ეწოდება. მაგალითად, $[CoF_6]^{3-}$ იონის, რომლის ელექტრონული კონფიგურაციაა d^6 , პარამაგნიტურია. მაშინ, როდესაც $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, რომელშიც ცენტრალურ ატომს ელექტრონთა იგივე d^6 კონფიგურაცია აქვს, დიამაგნიტურია. მაგნიტური თვისებების შესწავლის თანახმად პირველი მათგანი ოთხ გაუწყვილებულ ელექტრონს შეიცავს, მეორე კი - არც ერთს.



კოორდინაციული ნაერთი, რომელიც შეიცავს გაუწყვილებულ ელექტრონებს წარმოადგენს მაღალსპინიან ან სპინთავისუფალ ნაერთს. კოორდინაციული ნაერთი კი, რომელსაც გაუწყვილებული ელექტრონი არ გააჩნია - დაბალსპინიან ან სპინგაწყვილებულ კომპლექსს.

თუ რითია გამოწვეული განხილულ იონებში $[CoF_6]^{3-}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ d - ორბიტალებზე ელექტრონების სხვადასხვა სახით განაწილება შეიძლება აიხსნას შემდეგნაირად: ჰუნდის წესის თანახმად ელექტრონები ყოველთვის ცდილობენ დარჩნენ გაუწყვილებული. მათი გაწყვილებისათვის საჭიროა გარკვეული ენერჯია, რომელმაც უნდა გადააჭარბოს ერთ ორბიტალზე ორი ელექტრონის მოთავსების შემთხვევაში მათი ურთიერთგანზიდვის ენერჯიას. გარდა ამისა კრისტალურ ველში d - ელექტრონები ცდილობენ დაიკაონ დაბალი ენერჯიის მქონე ორბიტალები. თუ ასეთი გზით მიღებული სისტემის მდგრადობა გაცილებით მაღა-

ლია, მაშინ მოხდება ელექტრონთა გაწყვილება და ამის შედეგად წარმოიქმნება დაბალსპინიანი კოორდინაციული ნაერთი. თუკი d ორბიტალების კრისტალური ველით გამოწვეული გახლენჯა მცირეა (არა საკმარისი), ელექტრონები რჩებიან გაუწყვილებელ მდგომარეობაში და შესაბამისად მიიღება მაღალსპინიანი კოორდინაციული ნაერთი. აღნიშნულის საილუსტრაციოდ ქვემოთ განხილულია $Fe(III)$ იონი და მისი ფტორო და ციანოკომპლექსები.



სურ. 4. ლიგანდების სუსტი და ძლიერი ველის შემთხვევაში რკინის(III) კომპლექსებში ორბიტალების შევსება

- A - იზოლირებული იონი $Fe(III)$ კრისტალური ველის გარეშე;
- B - სუსტი ველი, მაგალითად, $[FeF_6]^{3-}$; მაღალსპინიანი კომპლექსი;
- C - ძლიერი ველი, მაგალითად, $[Fe(CN)_6]^{3-}$; დაბალსპინიანი კომპლექსი.

კრისტალური ველით გახლენჯვის ხარისხი დამოკიდებულია მრავალ ფაქტორზე, რომელთაგანაც მნიშვნელოვანია ლიგანდის ბუნება, რაც განსაზღვრავს კრისტალურ ველს, და კომპლექს-წარმომქმნელი მეტალის დაჟანგვის ხარისხი. ელექტროსტატიკური წარმოღგენების თანახმად ძლიერი გახლენჯვა მოხდება თუ ლიგანდს შედარებით დიდი უარყოფითი მუხტი აქვს.

აღმოჩნდა, რომ მარტივი ელექტროსტატიკური მოდელის საფუძველზე შეუძლებელია სათანადოდ აიხსნას ორბიტალების გახლენჯვა სხვადასხვა ლიგანდების კრისტალური ველით. დადგინდა, რომ ლიგანდთა ეს თვისება შემდეგი რიგის მიხედვით მცირდება:

$\text{CO} > \text{CN} > \text{C}_6\text{H}_5 > \text{NO}_2^-$ - ძლიერი ველის მქონე;
 $\text{NH}_3 > \text{NCS}^- > \text{H}_2\text{O} > \text{F}^-$ - საშუალო ველის მქონე;
 $> \text{OH}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ - სუსტი ველის მქონე

ამ რიგის ასახსნელად შემოღებული იყო ე.წ. ლიგანდების ველის თეორია, რომელიც კომპლექსურ ნაერთებში ბმების არა მარტო იონურ (ელექტროსტატიკურ) ბუნებას, არამედ მათს კოვალენტურ ხასიათსაც ითვალისწინებს.

როგორც ითქვა, ორბიტალების გახლეჩვის ხასიათზე გარკვეულ გავლენას ახდენს ცენტრალური ატომის დაუნაგვის ხარისხი. კერძოდ, დაუნაგვის უფრო მაღალი ხარისხი იწვევს გაცილებით ძლიერ გახლეჩვას. მაგალითად, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ღიამაგნიტურია, მაშინ, როდესაც $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ პარამაგნიტურ ნაერთს წარმოადგენს (მაღალსპინიანი ნაერთი). პირველ მათგანში კრისტალური ველით გახლეჩვა ორჯერ მეტია, ვიდრე მეორეში.

7.3. მოლეკულური ორბიტალების მეთოდი

ვალენტური ბმების თეორიისა და კრისტალური ველის თეორიის საფუძველზე კოორდინაციული ნაერთების თვისებების სრულყოფილი ახსნის შეუძლებლობა გამომდინარეობს იქიდან, რომ ეს თეორიები ითვალისწინებს კომპლექსებში ქიმიური ბმების მხოლოდ კოვალენტურ ან იონურ ხასიათს. მეორეს მხრივ, კრისტალური ველის თეორიაში მხედველობაში არაა მიღებული თვით ლიგანდების ელექტრონული სტრუქტურა.

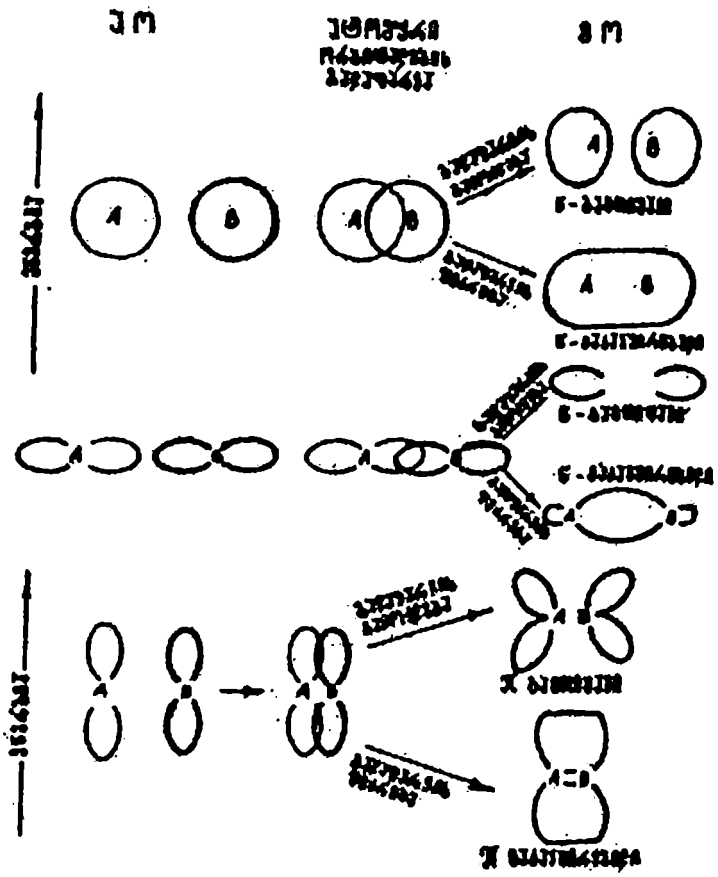
აღნიშნული ნაკლოვანებები გამოასწორა მოლეკულური ორბიტალების თეორიამ. მოლეკულური ორბიტალების თეორიას საფუძველად უდევს წარმოდგენები იმის შესახებ, რომ კოორდინაციულ ნაერთებში ქიმიური ბმა ხორციელდება არა ცენტრალური ატომისა და ლიგანდის ახლოს მყოფ ატომურ ორბიტალებზე არსებული ელექტრონებით, არამედ კომპლექსწარმოქმნა საერთოდ ხდება მოლეკულური ორბიტალების წარმოქმნის საფუძველზე, რომლებიც მთელი სისტემის ბირთვზეა განაწილებული. ბმების წარმოქმნაში მონაწილეობას იღებს თავისუფალი მოლეკულური ორბიტალი. ამასთანავე ითვლება, რომ ბმების წარმოქმნაში მონაწილე კომპონენტების (ლიგანდი, ცენტრალური ატომი) წვლილი მაქსიმალურია. ცალკეული ელექტრონის მოძრაობა მოლეკულაში შეიძლება აღეწეროს ψ ტალღური ფუნქციით, რო-

მელსაც მოლექულურ ორბიტალს უწოდებენ, რადგანაც ψ^2 მოლექულაში ელექტრონის არსებობის ალბათობას ახასიათებს.

ψ ფუნქციის მოსანახად შრედინგერის განტოლების ამოხსნა არც თუ იოლია, ამიტომ მიმართავენ გამარტივებებს; ჯერ ერთი ღებულობენ, რომ ბმებისა და შესაბამისად მოლექულური ორბიტალების წარმოქმნაში მონაწილეობს მხოლოდ გარე შრეთა ელექტრონები (სავალენტო ელექტრონები). მეორე, მოლექულური ორბიტალების ψ ფუნქცია წარმოადგენს ატომური ორბიტალების ტალღური ფუნქციების ხაზობრივ კომბინაციას. ამასთანავე მოლექულური ორბიტალების წარმოქმნისას ურთიერთქმედებს არანებისმიერი ატომური ორბიტალები, არამედ მხოლოდ ისინი, რომლებიც სიმეტრიის ერთნაირი თვისებებით ხასიათდება.

მოლექულური ორბიტალების ფორმის გამოთვლა შესაძლებელია მხოლოდ მარტივი მოლექულებისათვის. საერთოდ, მოლექულური ორბიტალები წარმოადგენენ ატომური ორბიტალების ხაზობრივ კომბინაციას. ცხადია, მოლექულური ორბიტალები უნდა წააგაედნენ იმ ატომთა შესაბამის ატომურ ორბიტალებს, რომელთაგანაც მოცემული მოლექულა შედგება. სურათზე 5 მოცემულია მოლექულური ორბიტალების წარმოქმნის რამდენიმე მაგალითი. ამ სქემიდან ჩანს, რომ ორი s-ატომური ორბიტალის შეკრებით მიიღება მოლექულური ორბიტალი, რომელსაც ორ ბირთვის (A, B) შორის სივრცე უკავია (მაკავშირებელი მ.ო.).

მას გაცილებით დაბალი ენერგია შეესაბამება, ვიდრე იმ ორ ატომურ ორბიტალს, რომელთაგანაც იგია მიღებული. მოლექულურ ორბიტალს, რომელიც მიიღება ატომური ორბიტალების გადასაფარაყი ნაწილების გამოკლებით, ბირთვებს შორის სივრცეს არ მოიცავს. მას გაცილებით მაღალი ენერგია აქვს, ვიდრე შესაბამის ატომურ ორბიტალებს. როგორც სქემიდან ჩანს, ატომთა s ორბიტალების კომბინაცია σ ("სიგმა") მოლექულურ ორბიტალებს იძლევა. ატომის p ორბიტალების კომბინაციით კი მიიღება ან σ ან π ("პი") - მოლექულური ორბიტალები. ლიგანდების ორბიტალების ენერგია საერთოდ დაბალია, ვიდრე მეტალის ორბიტალებისა, რის გამოც ბმებს ნაწილობრივ იონური ხასიათი აქვს.



მოქმედების რეზულტატი

სურ. 5. ატომური ორბიტალების ხასობრივი კომბინაციით მოლეკულური ორბიტალების წარმოქმნა

ოქტაედრული აღნაგობის მქონე კომპლექსის შემთხვევაში ცენტრალური ატომისაგან ბმების წარმოქმნაში მონაწილეობას მიიღებენ s , სამი p (p_x, p_y, p_z) და ორი d ორბიტალი ($d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$).

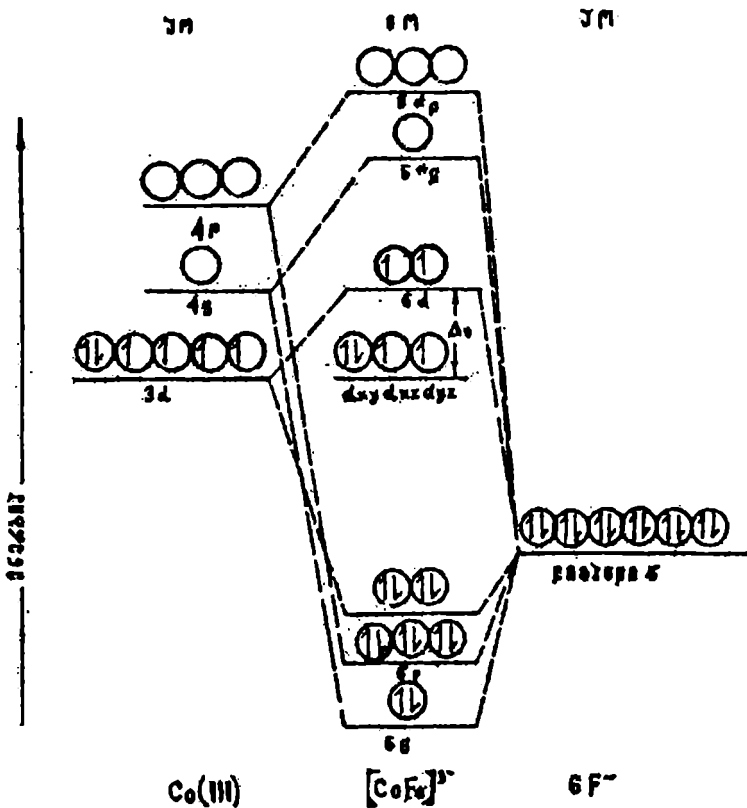
ცენტრალური ატომის d^2sp^3 ორბიტალები გადაიფარებიან ლიგანდების ორბიტალების ხაზობრივი კომბინაციით. ცენტრალური ატომის d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} ორბიტალების ლიგანდების ორბიტალებით გადაფარვას მიეყვება ბმების წარმოქმნისაკენ. აღნიშნული ორბიტალების ცალკეული წყვილის ურთიერთქმედების საფუძველზე წარმოიქმნება ორი ახალი მოლეკულური ორბიტალი, რომელთაგანაც ერთი უფრო მდგრადია (მტკიცე), მეორე კი პირიქით ნებისმიერ გამოსავალ ურთიერთქმედ ორბიტალთან შედარებით. პირველ მათგანს ეწოდება მაკავშირებელი, მეორეს კი გამთიშავი ორბიტალი. ორბიტალები, რომელთა ელექტრონული მდგომარეობაც ბმების წარმოქმნის შედეგად თავისუფალ იონთან შედარებით არ იცვლება იწოდება არამაკავშირებელ ორბიტალებად. ოქტაედრული კომპლექსის შემთხვევაში შესაძლებელია ექვსი მაკავშირებელი და ექვსი გამთიშავი ორბიტალის წარმოქმნა. ამასთანავე თითოეულ წარმოქმნილ მოლეკულურ ორბიტალზე პაულის პრინციპის თანახმად შესაძლებელია მხოლოდ ორი ელექტრონის არსებობა, რომელთაც ანტიპარალელური სპინი აქვს. ოქტაედრული კომპლექსის შემთხვევაში, როდესაც ადგილი აქვს π ბმებს d_{xy}, d_{yz} და d_{xz} ორბიტალები არამაკავშირებელია და მათ აღნიშნავენ $t_{2g}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}, p_x, p_y, p_z$ და s ატომური ორბიტალების მიერ წარმოქმნილ მაკავშირებელ და შესაბამისად გამთიშავ ორბიტალებს აღნიშნავენ e_g, e_g, t_{2g} -თი.

ზემოთ განხილული კომპლექსური იონის $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$ აღნაგობა მოლეკულური ორბიტალების თეორიის საფუძველზე შემდეგნაირად შეიძლება წარმოვიდგინოთ:

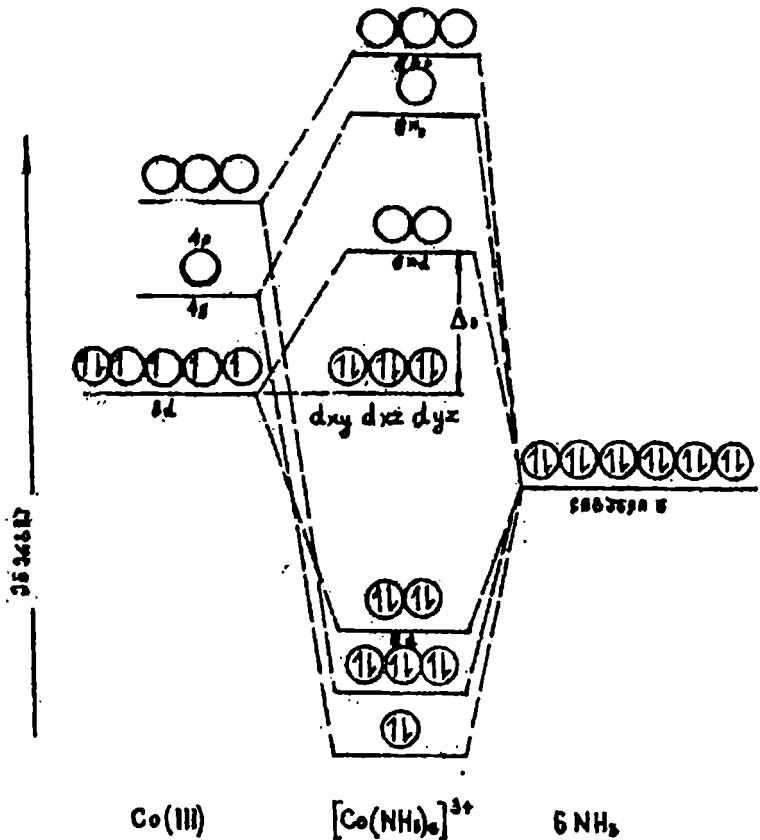
$Ti-OH_2$ ბმების შესაბამისი თორმეტი ელექტრონი არსებობს ექვს მაკავშირებელ მოლეკულურ ორბიტალზე. $Ti(III)$ ერთ d -ელექტრონს უკავია t_{2g} მოლეკულური ორბიტალი.

თუკი ცენტრალური ატომი (იონი) შეიცავს გაცილებით მეტ d ელექტრონებს (ოთხი, ხუთი, ექვსი, შვიდი) მაშინ შეიძლება ადგილი ჰქონდეს რამდენიმე შემთხვევას. თუ არამაკავშირებელი t_{2g} და გამთიშავი e_g ორბიტალების ენერჯიათა შორის სხვაობა

დიდია, მაშინ მეოთხე, მეხუთე, მეექვსე ელექტრონები განლაგდებიან t_{2g} ორბიტალებზე. თუკი ეს სხვაობა მცირეა, მაშინ მოხდება აღნიშნული ელექტრონების გადასვლა გამთიშავ ორბიტალებზე. მე-6, მე-7 სურათზე მოცემულია $[\text{CoF}_6]^{3-}$ და $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ კომპლექსური იონების მოლეკულური ორბიტალების ენერჯიის დონეების დიაგრამები.



სურ. 6. მაღალსპინიანი კომპლექსის $[\text{CoF}_6]^{3-}$ მოლეკულური ორბიტალების ენერგეტიკულ დონეთა დიაგრამა.

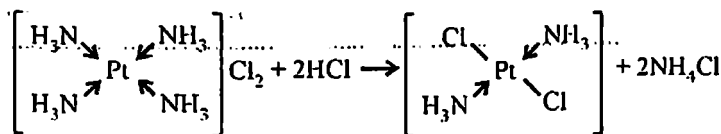


სურ. 7. დაბალსპინიანი კომპლექსის $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ მოლეკულური ორბიტალების ენერგეტიკულ დონეთა დიაგრამა.

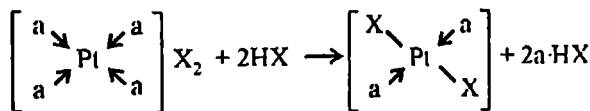
კოორდინაციულ ნაერთთა ძიების ზოგიერთი
კანონზომიერება. ტრანსბავლეზა

ცნობილია, რომ აციდოკომპლექსები ამიაკთან ან ამინებთან ურთიერთქმედებას გადადიან ცის-ამინოშენაერთებში. აღმოჩნდა, რომ მჟავების მოქმედებით ამონოკომპლექსებზე არა მარტო ხდება მჟავათა ნაშთებით მაგალითად, ამიაკის გამოქვეყება, არამედ ამ დროს დაცულია განსაზღვრული თანმიმდევრობა. ამინების ამგვარი ჩანაცვლების (გამოქვეყების) პროცესი შეამჩნია დანიელმა მეცნიერმა იერგენსენმა და შემდეგ ჩამოაყალიბა როგორც წესი.

იერგენსენის წესის თანახმად მჟავების საშუალებით ამინოკომპლექსების დაშლისას ძირითადად მიიღება ტრანს-აციდოკომპლექსები. მაგალითად,

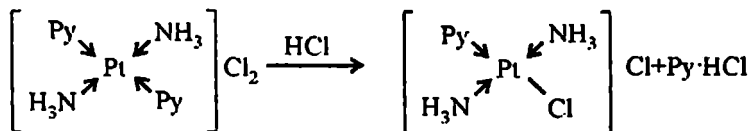


ანუ ზოგადად

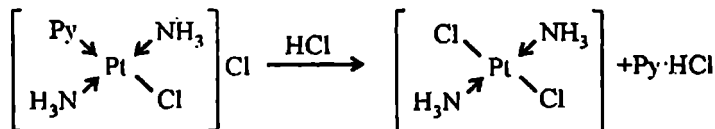


იერგენსენის წესმა ახსნა პოვა ტრანსგავლენის კანონზომიერებიდან (იხ. ქვემოთ). მაგალითად, კომპლექსურ იონში $[\text{Pt}_4]^{2+}$ ამიაკის მოლეკულის ჩანაცვლებას ჯერ მიეყვართ $[\text{Pt}_4\text{X}]^-$ წარმოქმნამდე, რომელიც ნეიტრალური ლიგანდის სამ მოლეკულას შეიცავს. ისეთი ამინების, როგორცაა ამიაკი, პიდრაზინი, პიდროქსილამინი, პირიდინი და ა.შ. ტრანსგავლენა დაახლოებით ერთნაირია, მხოლოდ პლატინასთან მათი ბმის სიმტკიცეა განსხვავებული. ამიტომაც ტეტრაამინიდან ამინის მოწყვეტის წესი ძირითადად გაპირობებულია პლატინა Pt(II) – ამინი ბმის სიმტკიცით. მაგალითად, $\text{Pt(II)} \leftarrow \text{NH}_2\text{OH}$ და $\text{Pt(II)} \leftarrow \text{NH}_3$ ბმები თავისი სიმტკიცით განსხვავდება. ამიტომაც

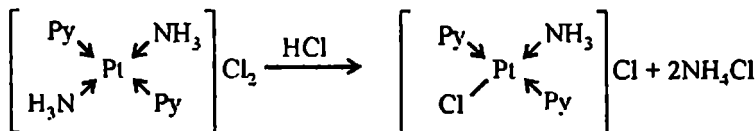
$[(\text{NH}_3)_2\text{NH}_3\text{NH}_2\text{OHPt}]\text{Cl}_2$ -ზე HCl -ის მოქმედებით ჯერ ხდება NH_2OH -ის მოწყვეტა და $[(\text{NH}_3)_2\text{NH}_3\text{ClPt}]\text{Cl}$ -ის წარმოქმნა. რეაქციის შემდგომი მსულებლობა განისაზღვრება მიღებულ ნაერთში არსებული შიდასფერული ჯგუფების ტრანსგაველენით. $[(\text{NH}_3)_2\text{NH}_3\text{ClPt}]\text{Cl}$ მოლეკულაში NH_3 -Pt- NH_3 კოორდინატაზე განლაგებული ამიაკის ორი მოლეკულის თვისება ძირეულად განსხვავდება ნაერთში Cl -თან ტრანსმდგომარეობაში მყოფი ამიაკის მოლეკულისაგან (Cl -ს გაცილებით მაღალი ტრანსგაველენა ახასიათებს, ვიდრე ამიაკის მოლეკულას). ამიტომაც NH_3 -Pt- Cl კოორდინატაზე მოთავსებული ამიაკის მოლეკულა ძლიერ ძვრადია და ხდება მისი ქლორით ჩანაცვლება და ტრანს-იზომერის $[(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}]\text{Cl}$ წარმოქმნა. ხსნარში გადასული ამიაკის მოლეკულები HCl -თან ამონიუმის მარილს წარმოქმნიან და შებრუნებული პროცესი არ მიმდინარეობს. ე.ი. Cl -Pt- Cl კოორდინატაზე განლაგებული Cl ამიაკის მოლეკულებით აღარ ჩანაცვლდება. განვიხილოთ რამდენიმე მაგალითი:

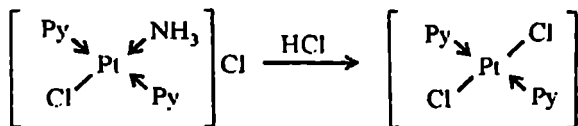


შემდეგ ქლორის მაღალი ტრანსგაველენის გამო მიიღება ტრანს-დიქლოროდიამინპლატინა(II).



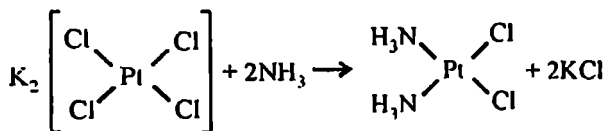
გამორიცხული არაა, რომ განხილულ ნაერთში ჯერ ამიაკის მოლეკულა იქნეს Cl -ით ჩანაცვლებული და წარმოიქმნას ტრანს-დიქლოროდიამინპლატინა (II)





იერგენსენის წესიდან ანომალიას (არა ტრანს-იზომერის, არამედ ცის-იზომერის წარმოქმნა) ადგილი აქვს როდესაც კომპლექსნაერთში შემაჯავალი ერთ-ერთი ამინის პლატინის(II) ცენტრალურ ატომთან ბმა გაცილებით სუსტია ვიდრე მეორე ამინისა, ან კიდევ შიდა სფეროში მყოფი ერთ-ერთი ნეიტრალური ლიგანდის ტრანსგაველენა გაცილებით მეტია მეორისაზე.

კოორდინაციულ ნაერთთა ქიმიაში არსებობს აგრეთვე ე.წ. პეირონეს წესი, რომლის თანახმად Pt(II) აციდოკომპლექსებთან ამიაკის ან ამინების ურთიერთქმედებისას ადგილი აქვს ცის-ამინო ნაერთების მიღებას:

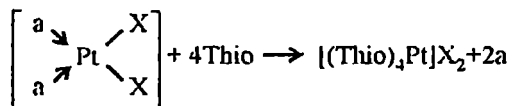


ცნობილია, რომ მრავალ მეჯავათა ნაშთი Pt(II) შენაერთებში ხასიათდება მაღალი ტრანსაქტიურობით ამინების მოლექულებთან შედარებით. ამას მიეყვართ $[\text{PtX}_4]^{2-}$ კომპლექსურ იონებში X-ჯგუფის ლაბილურობამდე; ამიტომაც წარმოიქმნება $[\text{aPtX}_3]$, რომელიც შემდგომ ცის-ამინონაერთში გადადის. რეაქცია შეიძლება გაგრძელდეს და საბოლოო ჯამში მივიღოთ ტრი- ან ტეტრამინოტიპის ნაერთები. მაგალითად, $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ და თიოშარდოვანას ურთიერთქმედებისას მიიღება $[(\text{Thio})_4\text{Pt}]\text{Cl}_2$, რაც გამოწვეულია თიოშარდოვანას მაღალი ტრანსაქტიურობით ქლორთან შედარებით.

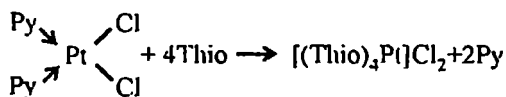
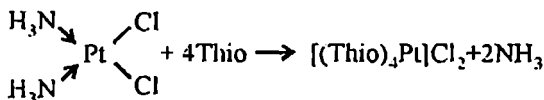
პეირონეს წესიდან გადახრა ხდება მაგალითად, $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ -თვის, რომელიც CN-ჯგუფის მაღალი ტრანსაქტიურობის მიუხედავად არ შედის რეაქციაში ამინებთან, რაც შეიძლება აიხსნას ციანოჯგუფების პლატინის ატომებთან ბმების ძლიერი კოვალენტური ხასიათით.

აღმოჩნდა, რომ Pt(II) ცის-დიამინები და აგრეთვე ზოგიერთი ციკლური ლიგანდის შემცველი ნაერთი თიოშარდოვანასთან

ურთიერთქმედებისას იძლევა ტეტრათიონაერთებს (მაშინ, როდესაც ტრანს-დიამინები იგივე პირობებში გვაძლევს დიამინდითიო-შარდოვანას ტიპის ნაერთებს)

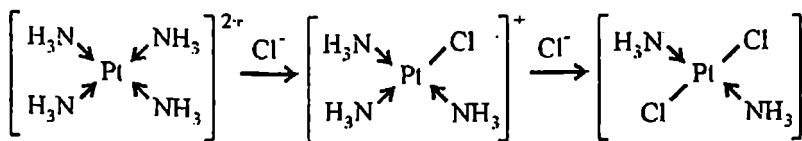
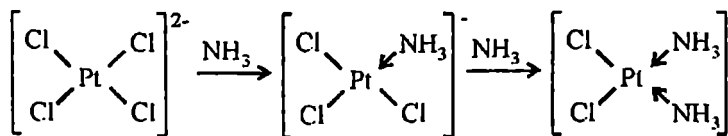


რეაქციის ასეთი მექანიზმი გაპირობებულია თიოშარდოვანას მაღალი ტრანსაქტიურობით. მაგალითად,



ეს წესი ცნობილია კურნაკოვის წესის სახელწოდებით.

ორვალენტიანი პლატინის კოორდინაციული ნაერთების შესწავლისას გამოჩენილი საბჭოთა ქიმიკოსი ილია ჩერნიაევი მივიდა დასკვნამდე, რომ აღნიშნულ ნაერთებში ზოგიერთი ლიგანდი მათდამი ტრანს-მდგომარეობაში მყოფი ჯგუფების (ლიგანდების) ჩანაცვლებას აადვილებს. ლიგანდები, რომლებიც ტრანს-მდგომარეობაში მყოფი ჯგუფების ძვრადობას იწვევენ ხასითდება ე.წ. ტრანს-გაყვანიტ. ერთ-ერთი კლასიკური მაგალითია დიქლორო-დიამინპლატინის იზომერების მიღების რეაქციები:

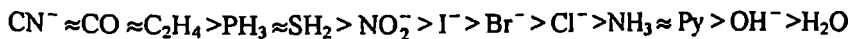


ამ რეაქციებიდან გამომდინარეობს, რომ Cl^- -ის ტრანს-გაველენა მეტია, ვიდრე ამიაკისა. მართლაც ამიაკისა და ამონიუმის ტეტრაქლოროპლატინატის ურთიერთქმედებისას დასაწყისში ქლორის ერთ-ერთი ატომი ჩაინაცვლება ამიაკის მოლეკულით. მიღებულ ამინტრიქლოროპლატინის მოლეკულაში $\text{H}_3\text{N-Pt-Cl}$ დიაგონალზე მყოფი Cl^- გაცილებით მტკიცეა და დაკავშირებული პლატინის ატომთან, ვიდრე ქლორის დანარჩენი ატომები (ქლორის ტრანს-გაველენა მეტია ამიაკის ტრანსგაველენასთან შედარებით). ამიტომაც ამიაკის შემდგომი მოქმედებით ხდება Cl-Pt-Cl დიაგონალზე მყოფი ქლორის ჩანაცვლება და წარმოიქმნება ცის-იზომერი.

ტეტრაამინპლატინა ქლორიდის გახურებისას ქლორის იონებთან დათანობით აძეგებს კომპლექსის შიდა სფეროდან ამიაკის მოლეკულებს. პირველ რიგში ხდება ამიაკის ერთ-ერთი ნებისმიერი მოლეკულის ჩანაცვლება. რადგანაც ქლორის ტრანსგაველენა ამიაკისაზე მაღალია, Cl-Pt-NH_3 დიაგონალზე არსებული ამიაკის მოლეკულა გაცილებით მოძრავია (არამტკიცეა დაკავშირებული ცენტრალურ ატომთან), ვიდრე ამიაკის სხვა მოლეკულები, რის გამოც შემდგომი ჭაცხელებისას მიიღება ტრანს-იზომერი.

შემდგომში დაადგინეს, რომ ტრანს-გაველენის კანონზომიერება ვლინდება არა მარტო ორვალენტიანი პლატინის კოორდინაციულ ნაერთებში, არამედ ორვალენტიანი პალადიუმის, სამვალენტიანი ირიდიუმის, რადიუმის, კობალტის და ოთხვალენტიანი პლატინის კომპლექსურ ნაერთებშიც. ტრანსგაველენა არის ძირითადი კანონზომიერება, რომელსაც ემყარება კოორდინაციულ ნაერთთა რეაქციისუნარიანობა.

ექსპერიმენტული კვლევების საფუძველზე დადგენილია, რომ ლიგანდების ტრანს-გაველენა მცირდება შემდეგი რიგის მიხედვით:



ტრანს-გაველენის აღმოჩენამ და მისი კანონზომიერების დადგენამ უდიდესი როლი ითამაშა კოორდინაციული ქიმიის განვითარებაში. მას დღესაც არ დაუკარგავს თავისი მნიშვნელობა. იგი ახალი კოორდინაციული ნაერთების მიზანდასახული სინთეზის საშუალებას იძლევა.

კოორდინაციულ ნაერთთა სინთეზის ზოგიერთი ასპექტი

კოორდინაციულ ნაერთთა სინთეზი ქიმიის ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი ნაწილია. აღნიშნული კლასის ნაერთების მიღება შეიძლება ერთიმეორესთან დაკავშირებული სხვადასხვა ექსპერიმენტული მეთოდით. ამა თუ იმ მეთოდის გამოყენება დამოკიდებულია აღებული სისტემის ბუნებაზე. ამიტომ, რომ გარკვეული ნაერთის მისაღებად შეიძლება გამოდგეს მხოლოდ ერთი გარკვეული ხერხი. ამა თუ იმ კომპლექსის დიდი გამოსავლით მიღების რეაქციის მონახვა, მხოლოდ საქმის კარგი დასაწყისია. შემდეგ საჭიროა მოიძებნოს მიღებული პროდუქტის სარეაქციო არედან გამოყოფის გზა. სახვადასხვა ხერხს შორის მნიშვნელოვანია კრისტალიზაცია. კრისტალიზაციის ყველაზე გავრცელებულ სახეებს მიეკუთვნება: გამხსნელის აორთქლება და კონცენტრირებული სარეაქციო ნარევის გაცივება ყინულისა და მარილის ნარევით. ხშირ შემთხვევაში კრისტალიზაციას ხელს უწყობს ხსნარში მისაღები ნაერთის კრისტალის ჩაგდება, ან ჭურჭლის ფსკერსა და კედელზე მინის წკირით ხახუნი.

სარეაქციო ნარევისადმი ისეთი გამხსნელის დამატება, რომელიც კარგად შეერევა სარეაქციო არეში მეოფ გამხსნელს, და რომელიც არ ხსნის მისაღებ პროდუქტს. იმისათვის, რომ მოხდეს ნაერთის გამოლექვა გამხსნელთა ნარევიდან, მიმართავენ გაცივებას, წკირით ხახუნს და ა.შ.

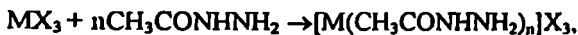
ანოინური ან კათიონური კოორდინაციული ნაერთების გამოსაღებად მიმართავენ ხსნარისათვის შესაბამისად ხელსაყრელი კათიონის ან ანიონის დამატებას.

კოორდინაციულ ნაერთთა მიღების ერთ-ერთი მარტივი და გავრცელებული მეთოდია მორეაგირე კომპონენტების (მეტალთა მარილი და ლიგანდი) ურთიერთქმედება წყალხსნარებში. მაგალითად, მეტალების Cu, Zn, Ni ამიაკატების მიღება შეიძლება ჭარბი NH₃-ის მოქმედებით შესაბამისი მეტალის მარილის ხსნარზე:



სადაც M=Cu, Zn, Ni; X-ანიონი, n=4 ან 6.

კოორდინაციული ნაერთების მიღების რეაქცია ხშირად ოთახის ტემპერატურაზე ან მცირე გათბობისას მიმდინარეობს, მაგრამ ზოგიერთ შემთხვევაში საჭირო ხდება კომპლექსწარმოქმნის რეაქციის გაცილებით მკაცრ პირობებში ჩატარება. მაგალითად, ლანთანოიდების კომპლექსების მიღებისასთვის აცეტილ-ჰიდრაზინთან საჭიროა სარეაქციო ხსნარის დუღილი 10-12 საათის განმავლობაში.



სადაც M=Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu; X=Cl, NO₃ n=4; X=NCS, n=3.

გარდა ტემპერატურისა კოორდინაციული ნაერთების მიღებისას მნიშვნელობა აქვს სარეაქციო არის მუდვიანობას. მაგალითად, ნაჩვენებია, რომ თუ რომელიმე გარდამავალი მეტალის მარტივ მარილს და ბენზოილჰიდრაზინის ურთიერთქმედებისას რეაქციას სუსტ მუჯავა ან ნეიტრალურ არეში ჩავატარებთ, მიიღება $[M(C_6H_5CONHNH_2)_n]X_m \cdot kH_2O$ (M=Cu, Zn, Cd, X=Cl, NO₃, 1/2SO₄, NCS, n=2; M=Mn, Fe, Co, Ni; X=Cl, NO₃, 1/2SO₄, NCS, n=3; M=Zn, Cd, Mn, Fe, Co, Ni, X=NCS, n=2) კომპლექსები.

რეაქციის სუსტ ტუტე არეში (pH=8-10) ჩატარებისას მიიღება შიდაკომპლექსური ნაერთები $[M(C_6H_5CONHNH_2)_n]$, M=Cu, Zn, Cd, Ni, n=2; M=Co, n=3.

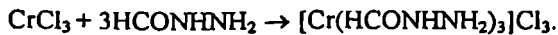
გაცილებით რთულია ისეთი კოორდინაციული ნაერთების მიღება, რომლებიც ერთდროულად შეიცავს სხვადასხვა ლიგანდს. მაგალითად, $[Pt(NH_3)_2en]Cl_2$, $[Ni(Phen)_2(OH_2)_2]Br_2$, $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ და ა.შ.

ბოლო ორი ათეული წლის მანძილზე ფართოდ გამოიყენება კოორდინაციულ ნაერთთა სინთეზი არაწყალხსნარებში. არაწყალხსნარებში კოორდინაციული ნაერთებს მიღებას მიმართავენ მაშინ, როდესაც მეტალის იონს დიდი სწრაფვა აქვს წყლისადმი, ან მოცემული ლიგანდი წყალში უხსნადია. მაგალითად, ქრომის, რკინის, ცირკონიუმის და ა.შ. იონები ხასიათდება წყლისადმი დიდი სწრაფვით და წარმოქმნიან მეტად მტკიცე ბმას მეტალი - ჟანგბადი. ასეთ შემთხვევაში ამა თუ იმ ლიგანდთან ეს მეტალები ძნელად ან საერთოდ არ შედის კომპლექსწარმოქმნის რეაქციაში. ეს გამოწვეულია იმით, რომ ბმა მეტალი - ჟანგბადი უცვლელი რჩება, ხოლო ბმები ჟანგბადი-

წყალბადი (წყლის მოლეკულებში) წყდება აკოო-ჰიდროქსოკომ-
პლექსების წარმოქმნით. მაგალითად,



იმისათვის, რომ მივიღოთ ქრომის (III) კოორდინაციული ნა-
ერთი ფორმილიდრაზინთან, ზემოთ მოცემული რეაქცია უნდა
ჩავატაროთ არაწყალხსნარში, მაგალითად ეთერის არეში.
ამასთან, უმჯობესია გამოსავალი მარილი გავაუწყლოთ.



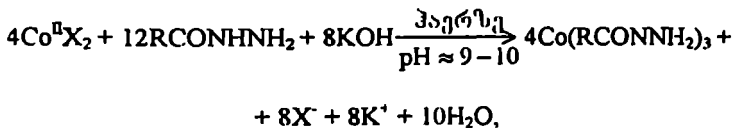
გარდა ეთერებისა კოორდინაციული ნაერთების სინთეზში
გამხსნელად ხმარობენ დიმეთილფორამიდს, დიმეთილსულფო-
ქსიდს, აცეტონს და ა.შ.

ზოგიერთ მეტალთა კომპლექსების მიღებისას შესაბამისი მე-
ტალის მარილს უშუალოდ ხსნიან თხევად ლიგანდში. მაგა-
ლითად, პლატინის კოორდინაციული ნაერთების $[\text{PtCl}_2]\text{Cl}_2$,
 $[\text{PtCl}_3]\text{Cl}_4$ მიღება შეიძლება მარილების უშუალოდ გახსნით
თხევად ეთილენდიამინში.

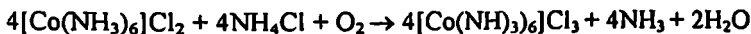
გარდამავალ მეტალთა ამიაკატების მიღება შეიძლება აგ-
რეთვე შესაბამისი მარტივი მარილების გახსნით თხევად ამიაკ-
ში. ამიაკის ჭარბ რაოდენობას ადვილად აცილებენ აორთქლე-
ბით და დარჩენილი პროდუქტი ჩვეულებრივ წარმოადგენს
 $[\text{M}(\text{MH}_3)_6]\text{X}_n$ ტიპის კომპლექსს. უნდა აღინიშნოს, რომ ასეთივე
შედგენილობის ამიაკატების მიღება შეიძლება თუ კი ვისარგებ-
ლებთ არა თხევადი ამიაკით, არამედ მისი წყალხსნარით, რაც
გაცილებით იოლი და ხელსაყრელია. იმ შემთხვევაში კი, რო-
დესაც აღებულ მეტალს მაღალი სწრაფვა აქვს წყლისადმი და
მოსალოდნელია აკოო- ან ჰიდროქსოკომპლექსების წარმოქმნა,
მიმართავენ მეტალის მარილისა და თხევადი ლიგანდის
ურთიერთქმედებას.

ცნობილია, რომ მრავალი კოორდინაციული ნაერთის მიღებას
თან ახლავს ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციები. ამის თვალსაჩინო
მაგალითია კობალტის(II) მარტივი მარილებიდან კობალტის(III)
კოორდინაციული ნაერთების მიღება. აღსანიშნავია ის
გარემოება, რომ კობალტის დაჟანგვის ხარისხი მის მარტივ
მარილებში ტოლია +2-ის, და რომ დაჟანგვის ხარისხი +3
მდგრადია მხოლოდ კოორდინაციულ ნაერთებში. კობალტი(II)

ადვილად ივანგება ჰაერის ჟანგბადითაც კი ხსნარებში მისი მარტივი მარილების ურთიერთქმედებისას აზოტ- და ჟანგბად-შემცველ ლიგანდებთან. მაგალითად,



(R=C₆H₅, CH₃OC₆H₄, O₂NC₆H₄, NCCH₂).



დადგენილია, რომ მისაღები კოორდინაციული ნაერთის შედგენილობა ხშირად დამოკიდებულია დამჟანგველის ბუნებაზე. მაგალითად, [Co{CH₂CH₂N₂(CH₂COO)₄}]²⁻ იონის [Fe(CN₆)]³⁻-ით დაჟანგვისას რეაქციის პროდუქტს წარმოადგენს [Co{CH₂CH₂N₂(CH₂COO)₄}] მაშინ, როდესაც იგივე ნაერთის დაჟანგვა ბრომით გვაძლევს [Co{CH₂CH₂N₂(CH₂COO)₄Br]²⁻, კომპლექსურ იონს.

კოორდინაციულ ნაერთთა სინთეზში ზოგჯერ კატალიზატორსაც იყენებენ.

მაგალითად, [Co(NH₃)₆]Cl₃ კომპლექსის მიღება შეიძლება კობალტის(II) ქლორიდის, ჭარბი ამიაკის, ამონიუმის ქლორიდის ნარევიდან და ხის ნახშირის, როგორც კატალიზატორის თანაობისას.

კოორდინაციული ქიმიის სხვადასხვა კანონზომიერების ცოდნა (პეირონეს, კურნაკოვის წესები, ტრანსგაყენა და ა.შ.) საშუალებას იძლევა ჩატარდეს წინასწარ გამიზნული შედგენილობისა და აღნაგობის მქონე კოორდინაციულ ნაერთთა სინთეზი.

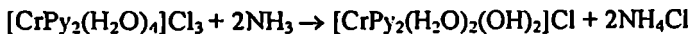
კოორდინაციულ ნაერთთა სინთეზისათვის, გასასუფთავებლად ან მათი ერთმანეთისაგან დასაცილებლად შეიძლება გამოვიყენოთ ქრომატოგრაფია და ელექტროფორეზი. პლატინის, როდიუმის, ირიდიუმისა და ზოგიერთი სხვა მეტალის ქლოროაკო-კომპლექსების მიღების ერთ-ერთი ხელსაყრელი მეთოდია მაღალმოლტიანი ელექტროფორეზი.

კოორდინაციული ნაერთების სინთეზის მეთოდების დამუშავებისას უნდა გვახსოვდეს, რომ კომპლექსური იონები იყოფა

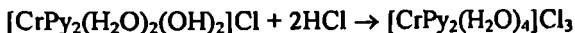
ლაბილურ და ინერტულ იონებად. ლაბილური იონების შემთხვევაში ჩანაცვლების რეაქციები მიმდინარეობს სწრაფად, ანუ ისინი არესთან დინამიურ წონასწორობაში არიან. ინერტული კომპლექსური იონისათვის კი პირიქით, ლიგანდების ჩანაცვლების რეაქციები მიმდინარეობს ნელა, ე.ი. ისინი ასევე ნელა რეაგირებენ სარეაქციო არის პირობების ცვლილებათა მიმართ. უნდა გვახსოვდეს, რომ “ინერტული”, “ლაბილური” მიეკუთვნება კინეტიკის სფეროს და არ უნდა აეურიოთ ისინი “მდგრადსა” და “უმდგრადს”, რომლებიც განსაზღვრავს ამა თუ იმ ნაერთის, სისტემის თერმოდინამიკურ მდგრადობას.

კოორდინაციულ ნაერთთა ფუძე და მჟავური თვისებები

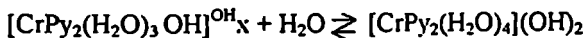
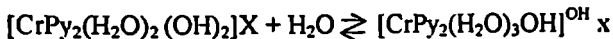
კოორდინაციულ ნაერთთა მეჯავა და ფუძე თვისებების შესწავლა პირველად დაიწყო პუეიფერმა ტეტრააკვოდიპირიდინ ქრომიკლორიდზე $[\text{CrPy}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$ მუშაობით. დადგინდა იქნა, რომ ეს ნაერთი ამიაკის და პირიდინის მოქმედებით გადადისძნელად ხსნად $[\text{CrPy}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]\text{Cl}$ კომპლექსში.



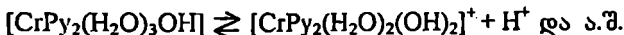
რეაქცია მიმდინარეობს 2M HCl-ის მიწვევებით კომპლექსიდან. ამასთანავე ორი პროტონი წყდება შიდა სფეროში მეოფი წყლის მოლეკულებისაგან, მხოლოდ ქლორის ორი იონი კი - გარე სფეროდან. ქლორწყალბადის მოწყვეტის რეაქცია აღმოჩნდა შებრუნებული:



ამასთანავე შესაძლებელია მივიღოთ შუალედური პროდუქტებიც, კერძოდ, $[\text{CrPy}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}]\text{X}_2$ - მონოპიდროქსონაერთი, $[\text{CrPy}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_3]$ - ტრიპიდროქსონაერთი. პიდროქსოკომპლექსების წყალხსნარებს ტუტე რეაქცია აქვს.

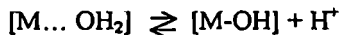


შესაბამისი აკვომარილების წყალხსნარები კი მეჯავა რეაქციონაა.



აღმოჩნდა, რომ ქრომის მარილებისათვის დამახასიათებელი აღნიშნული თვისებები, ახასიათებს სხვა მეტალების კომპლექსებსაც.

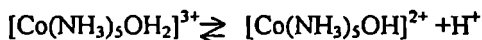
დამტკიცებულია, რომ აკვომარილების ხსნარებში ადგილი აქვს წონასწორობას



კომპლექსმა $[CrPy_2(H_2O)_2(OH)_2]Cl$ OH^- მოწყვეტის ხარჯზე უნდა გამოავლინოს ფუძე თვისებები. სინამდვილეში შიდა სფეროში OH^- კომპლექსწარმომქმნელი მეტადის ატომთან მჭიდროდაა დაკავშირებული და მას (OH^-) პროტონების მიერთების და შესაბამისად შიდა სფერული წყლის მოლეკულად გარდაქმნის უნარი აქვს. აღებული კომპლექსისა და მსგავსი ნაერთების ფუძე თვისებები გაპირობებულია არა OH^- ჯგუფის მოწყვეტით, არამედ ხსნარიდან წყალბადიონების მიერთებით. ვერნერი ჯერ კიდევ 1907 წელს მივიდა დასკვნამდე, რაც დღესაც ძალაშია. კერძოდ, ფუძე ისეთი ნაერთია, რომელსაც პროტონის მიერთების უნარი აქვს. მაშინ როცა მუაყას ახასიათებს პროტონის მოწყვეტის უნარი. მაგრამ ვერნერმა და პუეიფერმა ვერ მოუნახეს ახსნა ზემოთ განხილულ პროცესებს.

კოსელმა 1916 წელს ამ საკითხთან დაკავშირებით გამოთქვა აზრი, რომ კოორდინაციულად დაკავშირებული წყლის მოლეკულიდან პროტონის მოწყვეტის მიზეზია ცენტრალური იონის მიერ მისი ელექტროსტატიკური განზიდვა. კოსელმა აჩვენა, რომ ცენტრალური იონის მუხტის გაზრდისას მოსალოდნელია კოორდინაციულად ბმული წყლის მუაყა თვისებების გაზრდა.

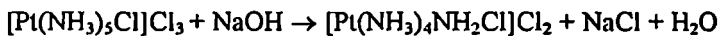
$[Co(NH_3)_5OH_2]Cl_3$ აკომარის წყალხსნარის მუაყა რეაქცია გამოწვეულია ცენტრალური იონის მიერ წყლის მოლეკულის ელექტროსტატიკური განზიდვით.



1915 წელს ლ. ჩუგაევმა აციდოპენტამინპლატე რიგის ნაერთებზე ტუტის ნელი მოქმედებით მიიღო კომპლექსები:



მაგალითად,



მათი წყალხსნარები ტუტე რეაქციისაა, რაც აიხსნება წონასწორობით:

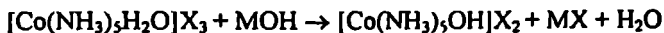


ა. გრინბერგმა შეისწავლა რეაქცია:



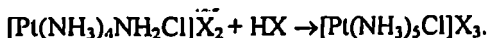
რომლის დროსაც ადგილი აქვს Pt(IV) ამიაკატისაგან HX ელემენტების მოწყვეტას. ასეთმა რეაქციამ მიიღო ამილო-რეაქციის სახელწოდება.

ა. გრინბერგმა აჩვენა ჰიდროქსო- და ამილო-რეაქციების სრული ანალოგიურობა.

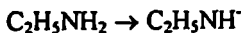
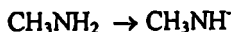


ორივე შემთხვევაში ხდება მოლეკულური მთლიანობის დარღვევა, კოორდინირებული H_2O და NH_3 გადადიან შესაბამისად OH^- და NH_2^- ჯგუფებში.

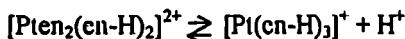
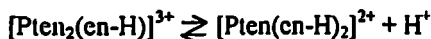
მსგავსად მიმდინარეობს ამილო- და ჰიდროქსოკომპლექსებზე მჟავების მოქმედების რეაქციებიც:



დამტკიცებული იყო, რომ მეთილამინი და ეთილამინიც შესაბამისად გადადიან მეთილიმიდში და ეთილიმიდში.



კოორდინირებული ეთილენდიამინის შემთხვევაში შესაბამისი პროცესები გამოისახება ტოლობით:

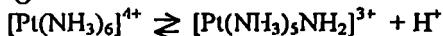


ა. გრინბერგის მიერ შესწავლილი იყო Pt(IV) ამილომარილები. აღმოჩნდა, რომ ისინი თითქმის ამიაკის სიძლიერის ფუძეებია. საწინააღმდეგოდ, Pt(IV)-ის ამიაკატები სუსტი მჟავებია. მაგალი-

თად, ამიაკატები: $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$, $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$, $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$.
 მჟავური თვისებების მიხედვით $PtCl_4 \cdot nNH_3$ ასეთ რიგს ქმნის:



ამიაკატის მოლეკულაში NH_3 მოლეკულების თავმოყრა და ნაერთის მიერ მჟავა რეაქციის გამოკლენა თითქმის პარადოქსულია. მაგრამ ღრმა განსჯის შემდეგ ეს ფაქტი გასაგები ხდება. ამიაკატის წყალხსნარი ტუტე რეაქციისაა იმის გამო, რომ მისი მოლეკულები ხსნარიდან იერთებს H^+ იონებს NH_4^+ წარმოქმნით. ხსნარში კი რჩება H^+ -ის ექვივალენტური OH^- ჯგუფები და ხსნარს ტუტე რეაქცია აქვს. ამიაკატებში NH_3 H^+ იონის ნაცვლად დაკავშირებულია ცენტრალურ იონთან და დაკარგული აქვს ფუძე თვისებები. ამიაკატების მჟავური თვისება განპირობებულია დისოციაციით:



ა. გრინბერგმა და ბ. ფერმანმა დაადგინეს სხვადასხვა ამიდომარილების ფუძე და ამიაკატების მჟავა თვისებები. აღმოჩნდა, რომ ნაერთები, რომლებიც შიდა სფეროში შეიცავენ RH ტიპის მოლეკულას, სადაც $RH=H_2O, NH_3, CH_3NH_2, C_2H_5NH_2$ და სხვა ავლენს მჟავა თვისებებს. მხოლოდ R -ის შემცველი ნაერთები, სადაც R შეიძლება იყოს: $OH, NH_2, CH_3NH, C_2H_5NH$ და ა.შ. ფუძე თვისებებს. RH და R -ის შემცველი ნაერთები ამფოლიტებია.

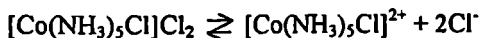
კოორდინაციულ ნაერთთა კვლევის მეთოდები

კოორდინაციულ ნაერთთა კვლევის ძირითადი მეთოდებია: დიფრაქციული, სპექტროსკოპიული დაა რეზონანსული, რომლებიც თავის მხრივ მოიცავს: რენტგენოფაზურ და რენტგენოსტრუქტურულ ანალიზს; შთანთქმის ინფრაწითელ და კომბინაციური გაბნევის (რამან) სპექტროსკოპიას, რენტგენოელექტრონულ და ელექტრონულ სპექტროსკოპიას; ელექტროპარამაგნიტურ და ბირთვულმაგნიტურ რეზონანსს. არსებობს აგრეთვე მაგნიტურ-ქიმიური, თერმოგრაფიმეტრიული მეთოდები და ა.შ.

კოორდინაციული ნაერთების შესწავლის ერთ-ერთი ძველი, კლასიკური მეთოდია მათი ხსნარების მოლეული ელექტროგამტარობის განსაზღვრა, რომელიც ჯერ კიდევ ა. ვერნერმა დაამუშავა თავის თანამშრომლებთან ერთად.

11.1. კოორდინაციულ ნაერთთა ხსნარების მოლეული ელექტროგამტარობა

ეს მეთოდი საშუალებას იძლევა დადგინდეს რამდენი იონის სახით დისოცირდება ესა თუ ის კოორდინაციული ნაერთი, მდგრადია მისი შიდა სფერო თუ ისიც განიცდის დისოციაციას. კოორდინაციულ ნაერთთა ხსნარების ელექტროგამტარობის სიდიდე განისაზღვრება გამხსნელის ზემოქმედების მიმართ მათი მდგრადობით. ამასთან პირველ რიგში დისოცირდება გაცილებით იონოგენურად დაკავშირებული ჯგუფები, კერძოდ გარე სფეროში არსებული იონები:



კოორდინაციული ნაერთები, რომელთაც გარე სფეროში ესა თუ ის იონი აქვთ ძლიერი ელექტროლიტებია და მათი ხსნარები იგივე კანონებს ექვემდებარება, რასაც მარტივ (არაკომპლექსურ) ნაერთთა ხსნარები. ელექტროლიტ კოორდინაციულ ნაერთთა კომპლექსურ და გარესფერულ იონად დისოციაცია, როგორც

წესი, მიმდინარეობს სწრაფად და პრაქტიკულად სრულად. როდესაც საქმე გვაქვს კოორდინაციულ ნაერთებთან, რომლებშიც ცენტრალური ატომის (იონის) მუხტი მთლიანად ნეიტრალდება შიდა სფეროში არსებული ლიგანდების მუხტებით, მაგალითად, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, $[Co(C_6H_5CONNH_2)_3]$, $[Co(NH_3)_3Cl_3]$, მაშინ გახსნისას მათი დისოციაცია არ მიმდინარეობს ზემოთ მოტანილი სქემის მიხედვით; ხშირად ასეთ ნაერთთა მოლეკური ელექტროგამტარობა ნულის ტოლია.

ყურნერმა და მიოლატმა დაადგინეს, რომ გარე სფეროში ერთმუხტიანი იონების შემცველ კოორდინაციულ ნაერთთა 0,001 მოლეკური წყალხსნარის ელექტროგამტარობა ტოლია: ორიონიანისა ~100, სამიონიანისა - 230-260, ოთხიონიანისა ~400, ხუთიონიანისა 500 ომ³სმ². მაშასადამე, რომ განესაზღვროთ მოლეკური ელექტროგამტარობა კოორდინაციული ნაერთებისა: $[AgL_2]NO_3$, $[CoL_6]Cl_2$, $[CoL_6]Cl_3$, სადაც L ნეიტრალური ლიგანდის მოლეკულაა, ხსნარებში მათ მოლეკური ელექტროგამტარობას შესაბამისად უნდა ჰქონდეს ~100, ~230-260(300), ~400(350-400) ომ³სმ² ტოლი მნიშვნელობები.

ამ კანონზომიერებიდან გადახრას ადგილი აქვს ზოგიერთ შემთხვევაში. მაგალითად, ნაერთი $[CoL_3]SO_4$ გახსნისას დისოცირდება ორ იონად: $[CoL_3]^{2+}$ და SO_4^{2-} , მაგრამ მისი განზავებული ხსნარის მოლეკური ელექტროგამტარობა დაახლოებით სამიონიანი ელექტროლიტის ელექტროგამტარობის ტოლია. ცხადია, დადგენილი კანონზომიერებიდან გადახრის მიზეზს განხილულ მაგალითში წარმოადგენს გარესფერული იონის (SO_4^{2-}) მუხტი. გარდა ამისა, მაღალი მოლეკური ელექტროგამტარობით ხასიათდება ნაერთები, რომელთაც გარე სფეროში აქვთ წყალბადის იონი. ამ შემთხვევაში გადახრის მიზეზია ხსნარში გადასულ წყალბადიონების დიდი ძვრადობა.

11.2. კოორდინაციულ ნაერთთა რხევითი სპექტრები

გამოსხივების გაერცვლება შეიძლება განვიხილოთ როგორც ტალღური მოვლენა, რომელიც ხასიათდება ტალღის სიგრძის λ ("ღამბდა") და რხევის სიხშირით ν ("ნიუ"). ეს სიდიდეები დაკავშირებულია ერთი-მეორესთან შემდეგი სახით:

$$v = \frac{c}{\lambda}$$

სადაც c -ვაკუუმში გამოსხივების გავრცელების სიჩქარეა (სინათლის სიჩქარე) და ტოლია 3.10^8 მ/წმ. ტალღის სიგრძის ერთეულად ხილულ და ულტრაიისფერ უბანში მიღებულია “ანგსტრემი” \AA და “მილიმიკრონი” = მმკ (ან “ნანომეტრი”), ხოლო ინფრაწითელ უბანში “მიკრონი” = მკ (ან “მიკრომეტრი”).

$$\text{\AA} = 10^{-10} \text{ მ} = 10^{-8} \text{ სმ} = 10^4 \text{ მკ} = 10^{-1} \text{ მმკ.}$$

რხევის სიხშირე ν , როგორც წესი გამოიხატება წამში რხევების რიცხვით. პრაქტიკულად ხელსაყრელია, განსაკუთრებით გრძელტალღიან უბანში მუშაობისას ტალღის სიგრძის შებრუნებული სიდიდით – ტალღური რიცხვით ω (“ომეგა”) სარგებლობა:

$$\omega = \frac{1}{\lambda}$$

რომელიც იზომება “შებრუნებულ მეტრებში” (მ^{-1}) ან “შებრუნებულ სანტიმეტრებში” (სმ^{-1}) მაშასადამე,

$$\nu = \omega c$$

გამოსხივებას, რომელიც ხასიათდება ერთი სიხშირით და მისი შესაბამისი ტალღის სიგრძით ან ტალღური რიცხვით ეწოდება “მონოქრომატული”. მონოქრომატული გამოსხივების ქვანტის ენერგია განისაზღვრება ერთ-ერთი შემდეგი გამოსახულებით:

$$E = h\nu, \text{ ან } E = h\omega c \text{ ან } E = h \frac{c}{\lambda}$$

სადაც h -პლანკის მუდმივაა.

სპექტრი არის ელექტრომაგნიტური გამოსხივების რაოდენობრივი განაწილება ტალღის სიგრძის ან სიხშირის მიხედვით.

ელექტრომაგნიტური გამოსხივების მთელი სპექტრი მოიცავს სიხშირეთა ფართო დიაპაზონს რადიოტალღებიდან დაწყებული γ - გამოსხივებამდე. თუმცა მოლეკულური სპექტროსკოპია მოიცავს მის მხოლოდ მცირე ნაწილს (ცხრილი 1)

ელექტრომაგნიტური სპექტრის უბნები

სპექტრის უბანი	ტალღის სიგრძე λ , სმ	ტალღური რიცხვი, სმ ⁻¹
(რადიოტალღები)		
მიკროტალღური	10-10 ⁻²	10 ¹ -10 ²
შორეული ინფრაწითელი	10 ⁻² -2,5.10 ⁻³	10 ² -4.10 ²
ახლო ინფრაწითელი	2,5.10 ⁻³ -8.10 ⁻⁵	4.10 ² -1,25.10 ⁴
ხილული	8.10 ⁻⁵ -4.10 ⁻⁵	1,25.10 ⁴ -2,5.10 ⁴
ახლო ულტრაიისფერი	4.10 ⁻⁵ -2.10 ⁻⁵	2,5.10 ⁴ -5.0.10 ⁴
შორეული ულტრაიისფერი	2.10 ⁻⁵ -10 ⁻⁶	5,0.10 ⁴ -10 ⁶
(რენტგენის და γ -სხივები)		

იმის მიხედვით, თუ რომელ უბანში შეისწავლება სპექტრი უწოდებენ მას ინფრაწითელს, ულტრაიისფერს და ა.შ. არსებობს გამოსხივების სპექტრები ანუ ემისიური სპექტრები, შთანთქმის სპექტრები ანუ აბსორბციული სპექტრები, გაბნევის სპექტრები. ყველა შემთხვევაში ნივთიერების სპექტრი არის ატომის ან მოლეკულის სხვადასხვა ენერგეტიკულ მდგომარეობებში ქვანტური გადასვლის შედეგი და შეიცავს ამ ატომების და მოლეკულების აღნაგობის შესახებ ინფორმაციას.

კოორდინაციული ნაერთი, ისევე როგორც ნებისმიერი მრავალატომიანი მოლეკულა შეიძლება განვიხილოთ, როგორც ერთიმეორესთან პატარა ზამბარებით შეერთებული მასის მქონე წერტილების სიმრავლე. ენერჯის მიწოდების (აღზნების) შემთხვევაში ასეთი სისტემა შეასრულებს რთულ რხევით მოძრაობას. თუმცა აღმოჩნდა, რომ ყველა რთული მოლეკულური რხევებიც კი შეიძლება დაიშალოს (დანაწილდეს) შედარებით მცირე რაოდენობა ე.წ. ნორმალურ რხევებად.

ნორმალური რხევები - მოლეკულაში ატომთა ბირთვების დამოუკიდებელი პერიოდული მოძრაობა, როდესაც ყველა ბირთვი გადის წონასწორობის მდგომარეობას. ამ რხევების დროს მოლეკულაში მასების ცენტრის წანაცვლება არ ხდება. მოლეკულის ნორმალური რხევების რიცხვი შეესაბამება შინაგანი თავისუფალი რხევების რიცხვს. თუ მოლეკულა შედგება N ატომისაგან, თავისუფლების ხარისხის რაოდენობა

იქნება 3N. თუ გამოვრიცხავთ მთლიანი მოლეკულის მოძრაობასთან დაკავშირებულ სამ თავისუფლების ხარისხს, არახაზობრივი მოლეკულისათვის ნორმალურ რხევათა საერთო რიცხვი (n) იქნება

$$n=3N-6$$

თუ მოლეკულა წრფივია, მაშინ ბირთვებზე გამავალი ღერძის ირგვლივ მოლეკულის ბრუნვა არ გამოიწვევს თავისუფლების ხარისხის ცვლილებას და ნორმალურ რხევათა რიცხვი ტოლი იქნება

$$n=3N-5$$

კლასიკური ელექტროდინამიკის თანახმად ნაწილაკების ნებისმიერი მოძრაობისას, რომელიც დაკავშირებულია დიპოლური მომენტის ცვლილებასთან, ადგილი აქვს ელექტრომაგნიტური ენერგიის შთანთქმას ან გამოსხივებას. მაშასადამე თუ ნორმალური რხევის დროს ადგილი აქვს დიპოლური მომენტის ცვლილებას, მაშინ შთანთქმის ინფრაწითელ სპექტრში გამოვლინდება ზოლი, რომლის სიხშირეც ტოლი იქნება ამ ნორმალური რხევის სიხშირისა. ორატომიანი მოლეკულისათვის შთანთქმის ინტენსივობა პროპორციული იქნება დიპოლური მომენტის პირველი წარმოებულის კვადრატისა:

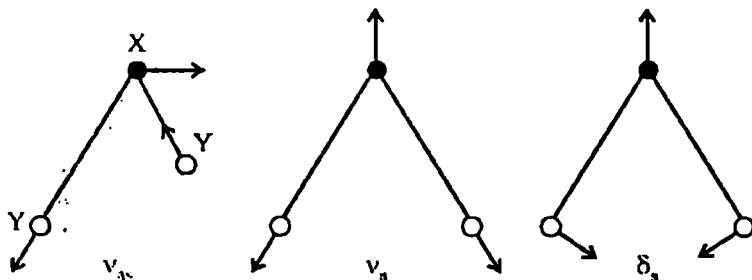
$$\left(\frac{d\mu}{dt}\right)_r^2$$

აქედან გამომდინარეობს, რომ შთანთქმის ინფრაწითელ სპექტრში ყველაზე ინტენსიური შთანთქმის ზოლები ექნება მოლეკულებს, რომლებიც შეიცავენ ძლიერ იონურ ბმებს. ამასთან ჰომობირთეული (არაპოლარული) მოლეკულების რხევისას მაგალითად H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2 და ა.შ., ადგილი არ ექნება დიპოლური მომენტის ცვლილებას და ასეთი რხევები შთანთქმის ინფრაწითელ სპექტრში არ გამოვლინდება. აღნიშნული ჰომობირთეული მოლეკულების ერთადერთი სიხშირე შეიძლება მონახულ იქნეს მხოლოდ კომბინაციური გაბნევის სპექტრში (იხ. შემდეგი პარაგრაფი).

მოლეკულაში არსებული ყველა რხევა შეიძლება დაიყოს ორ ტიპად: 1. სავალენტო რხევები, რომლებიც აღინიშნება ν ("ნიუ") და რომელთა დროსაც ადგილი აქვს ქიმიური ბმის გასწვრივ

ატომთა ბირთვებს შორის მანძილის სიმეტრიულ v_s ან ანტისიმეტრიულ v_{as} პერიოდულ ცვლილებას. 2. დეფორმაციული, რომელიც აღინიშნება δ ("დელტა") სიმეტრიული δ_s და ანტისიმეტრიული δ_{as} , რომელთა დროსაც ადგილი აქვს ქიმიურ ბმებს შორის კუთხეების (საეალენტო კუთხეების) პერიოდულ ცვლილებას.

კოორდინაციული ნაერთების შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრების განხილვამდე ვნახოთ რამდენიმე მარტივი მაგალითი. წყლის მოლეკულა შედგება სამი ატომისაგან (ისინი განლაგებულნი არიან ტოლფერდა სამკუთხედის წვეროებში) და განიცდის $3 \cdot 3 - 6 = 3$ ტიპის რხევას:

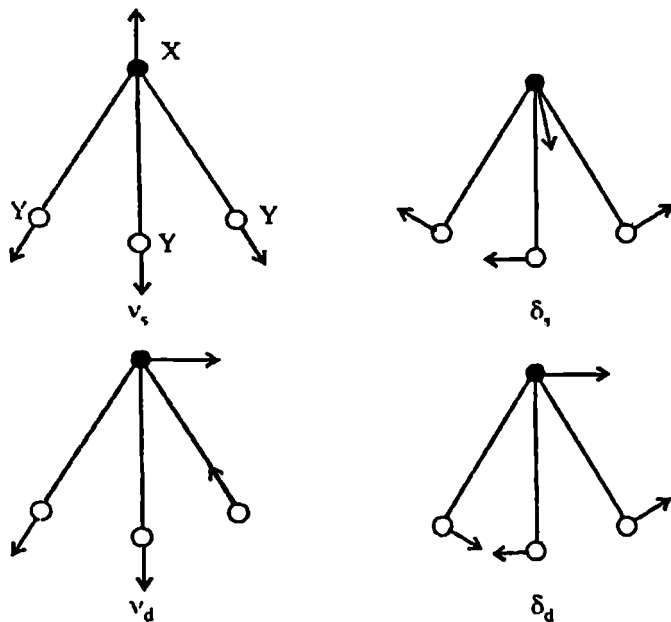


სურ. 8. არახაზობრივი მოლეკულის $YXY(H_2O)$ ნორმალური რხევები

ორ მათგანს თან ახლავს ბმების სიგრძეების პერიოდული ცვლილება და იწოდება საეალენტო რხევებად, კერძოდ ანტისიმეტრიულ და სიმეტრიულ რხევებად, რადგანაც შესაბამისად ადგილი აქვს მოლეკულის არასიმეტრიულ და სიმეტრიულ გამრუდებას. რხევას, რომლის დროსაც ადგილი აქვს წყლის მოლეკულაში $H-O-H$ კუთხის პერიოდულ ცვლილებას დეფორმაციული რხევა ეწოდება.

ამიაკის მოლეკულას, როგორც ცნობილია, პირამიდული აღნაგობა აქვს. პირამიდის წვეროში მდებარეობს აზოტის ატომი, ხოლო ფუძის წვეროებში კი - წყალბადის ატომები. თეორიულად მოსალოდნელი, ექვსი რხევის ნაცვლად ამიაკის შთანთქმის ინფრაწითელ სპექტრში ხდება მხოლოდ ოთხი რხევა: v_s -სიმეტრიული საეალენტო, v_{as} -ორჯერ გადაგვარებული საეალენტო, δ_s -სი-

მეტრიული დეფორმაციული და δ -ორჯერ გადაგვარებული დეფორმაციული.



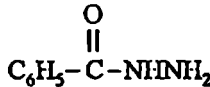
სურ. 9. პირამიდული მოლეკულის $XY_3(NH_3)$ ნორმალური რხევები.

ექსპერიმენტულად დადგენილია, რომ ამიაკისა და წყლის მოლეკულათა აღნიშნული რხევები სპექტრის განსაზღვრულ უბანში ელინდება, კერძოდ წყლისათვის: $\nu_s=3750$ სმ⁻¹; $\nu_s=3650$ სმ⁻¹, $\delta_s=1615$ სმ⁻¹; ამიაკისათვის: $\nu_s=3415$ სმ⁻¹, $\nu_s=3335$ სმ⁻¹; $\delta_s=1630$ სმ⁻¹, $\delta_s=930$ სმ⁻¹. უნდა აღინიშნოს, რომ სავალენტო რხევის სიხშირე გაცილებით მაღალია, ვიდრე დეფორმაციულისა.

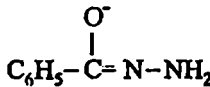
შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრების შესწავლის საფუძველზე ცალსახად შეძლება დადგინდეს კომპლექსწარმოქმნელი მეტალის ატომთან ლიგანდის მიერ წარმოქმნილი ბმის რაობა. მაგალითად, კოორდინაციულ ნაერთებში $ML_nX_2 \cdot nH_2O$, სადაც M კომპლექსწარმოქმნელი მეტალის ატომია, L-RCONHNH₂ ტიპის მონოპიდრაზიდის მოლეკულა, X-აციდოჯგუფი, ხოლო n=2-5, ლი-

განდის ცენტრალურ ატომთან დაკავშირება ხდება პირველადი ამინოჯგუფის აზოტის ატომისა და კარბონილის ჯგუფის ჟანგბადის ატომის საშუალებით. ამას მოწმობს აღნიშნულ კოორდინაციულ ნაერთთა შთანთქმის ინფრაწითელ სპექტრში ორგანული ლიგანდის პირველადი ამინოჯგუფების სავალენტო რხევათა სიხშირეების წანაცვლება გრძელტალღიან უბანში ~100-200 სმ⁻¹ შესაბამისი ჰიდრაზიდების სპექტრებთან შედარებით. მეორეს მხრივ, ადგილი აქვს კარბონილის ჯგუფის უპირატესად სავალენტო რხევათა სიხშირეების შემცირებას ~15-40 სმ⁻¹.

შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრების შესწავლა საშუალებას იძლევა დადგინდეს ამა თუ იმ ნაერთში ქიმიური ბმის წარმოქმნა და მისი რაობა. მაგალითად, აღნიშნული მეათდის საშუალებით ცალსახად იყო დადგენილი, რომ სხვადასხვა მეტალების (Cu, Zn, Cd, Mn, Fe, Co, Ni, Pt) მიერ ბენზოილჰიდრაზინთან წარმოქმნილ კორდინაციულ ნაერთებში ორგანული ლიგანდის მოლეკულები შეიძლება დაუკავშირდეს ცენტრალურ ატომს სხვადასხვა ტაუტომერულ ფორმაში. კერძოდ, ნაერთებში $M(BH)_n \cdot X_2 \cdot 2H_2O$, სადაც M კომპლექსწარმომქმნელი მეტალის ატომია, BH - ბენზოილჰიდრაზინის მოლეკულა, X აცილოჯგუფი, იგი კოორდინირებულია ამიდურ ფორმაში



აღნიშნულ ნაერთთა შთანთქმის ინფრაწითელ სპექტრებში იდენტიფიცირებულია C=O ჯგუფის რხევის სიხშირის შთანთქმის ზოლი. აღმოჩნდა, რომ კოორდინაციულ ნაერთებში $M(BH-H)_n$ ბენზოილჰიდრაზინის მოლეკულა შედის დეპროტონირებულ იმიდოლურ ფორმაში

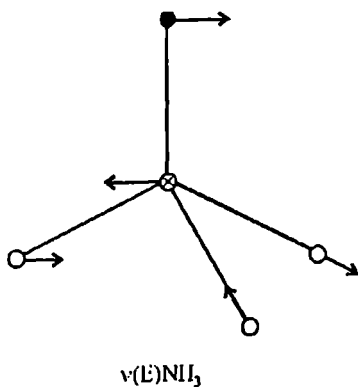
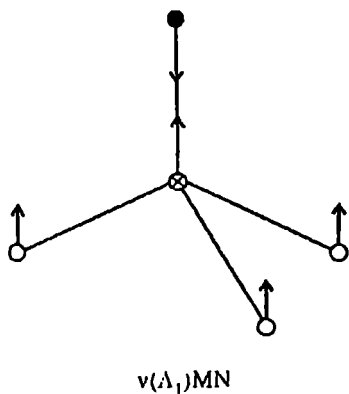
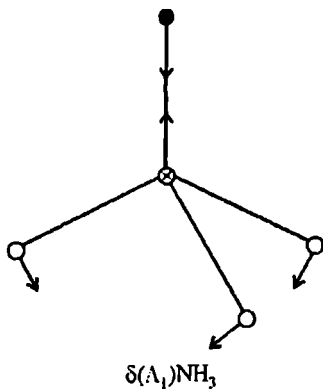
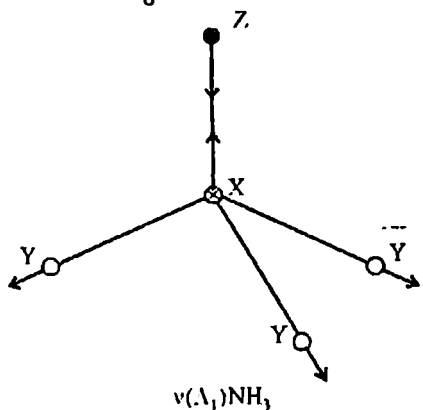


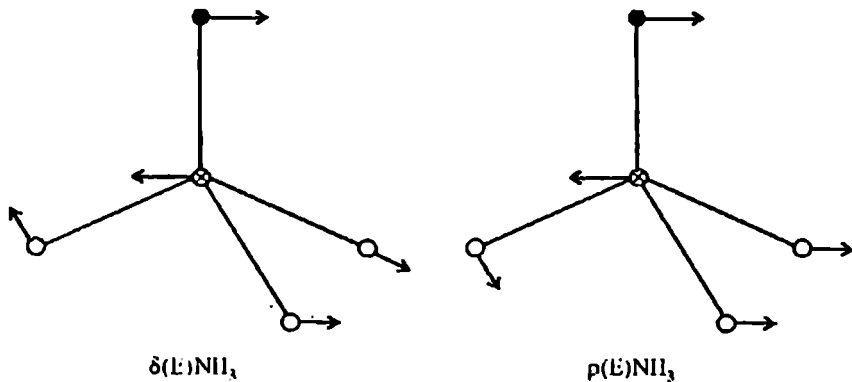
ამ ნართთა შთანთქმის ინფრაწითელ სპექტრებში იდენტიფიცირებულია ორმაგი C=N და ერთმაგი C-O ბმების უპირატესად სავალენტო რხევათა სიხშირეების შესაბამისი შთანთქმის ზოლები.

მოკლედ განვიხილოთ კოორდინაციულ ნაერთთა ზოგიერთი კლასის რხევითი სპექტრები.

11.2.1. მეტალთა ამიაკატები

ამიაკთან მეტალთა კოორდინაციული ნაერთების რხევითი სპექტრების ანალიზის შემთხვევაში საკმარისად დამაკმაყოფილებელი შედეგები მიიღება, თუ განვიხილავთ მარტივ ხუთ-ატომიან მოდელს $M \leftarrow NH_3$. ამ მოდელს შეესაბამება C_{3v} სიმეტრიის ჯგუფი, რაც განაპირობებს შთანთქმის ინფრაწითელ და კომბინაციური გაბნევის სპექტრში ნორმალურ რხევათა ექვსი სიხშირის არსებობას.





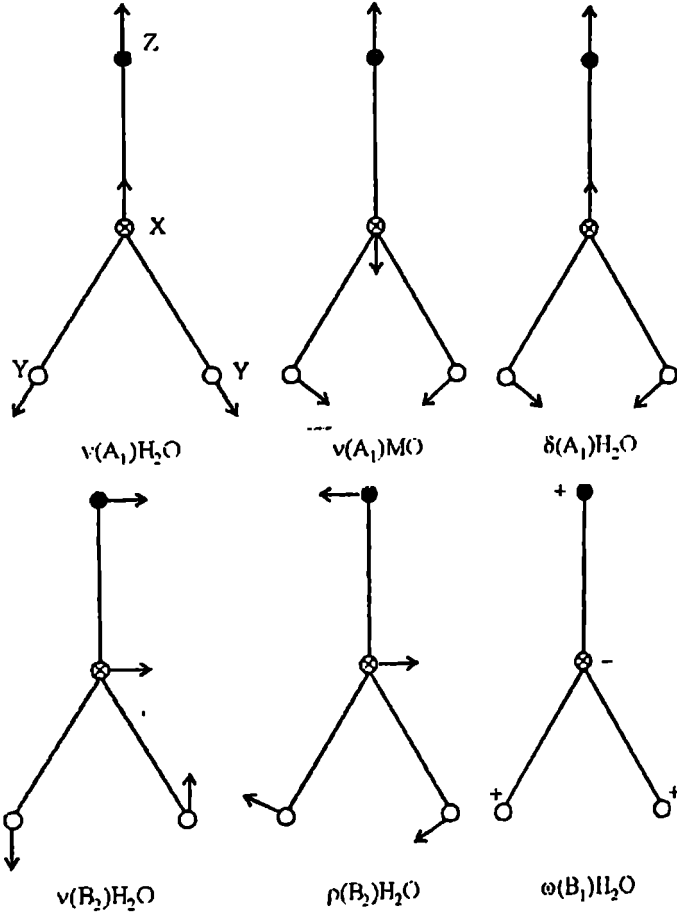
სურ. 10. ტეტრაედრული მოლეკულის ZXY_3 ($M-NH_3$) ნორმალური რხევები.

აღნიშნული რხევებიდან სამი სიმეტრიულია, სამი კი ორჯერ გადაგვარებული. ორჯერ გადაგვარებულ ერთ-ერთ რხევათაგანი ე.წ. ქანქარასებური რხევა (rocking - ρ "რო") არაკოორდინირებული ამიაკის მოლეკულას არ გააჩნია.

მეტაღმა ამიაკატების (ისევე როგორც მრავალი სხვა ნაერთის) რხევითი სპექტრების ანალიზი საშუალებას იძლევა განისაზღვროს $M \leftarrow N$ ბმის შედარებითი სიმტკიცე, რომლის პირდაპირ მახასიათებელსაც ე.წ. ν_{MN} ძალური მუდმივა წარმოადგენს. ძალური მუდმივას განსაზღვრისათვის საჭიროა $M \leftarrow N$ საყალენტო რხევის $\nu(MN)$ სიხშირის მონახვა. აღნიშნული ბმის სიმტკიცის შესახებ გარკვეულ ინფორმაციას იძლევა ამიაკის $N-H$ ბმების საყალენტო რხევების სიხშირეთა მნიშვნელობაც, რომელთა ცვლილებაც იწვევს $M \leftarrow N$ ბმის სიმტკიცის ცვლილებას. მაგალითად, თუ ამიაკის შემცველ კოორდინაციულ ნაერთთა შემთხვევაში ერთი ნაერთის სპექტრიდან მეორისაზე გადასვლისას $\nu(NH)$ მნიშვნელობები საგრძობლად მცირდება (~ 100 სმ⁻¹) მაშინ მეტაღ-აზოტ ბმის სიმტკიცე პირიქით, იზრდება. გარდა ამისა, ექსპერიმენტულად დადგენილია, რომ $\delta(A_1)$ და $\rho(E)$ სიხშირეები კანონზომიერად იზრდება $M \leftarrow N$ ბმის სიმტკიცის ზრდის კვალობაზე.

11.2.2. აკოკომპლექსები

ცენტრალურ ატომთან დაკავშირებული (კოორდინირებული) წყლის მოლეკულით მიღებული სისტემა შეიძლება განვიხილოთ როგორც C_{2v} სიმეტრიის მქონე მოლეკული. ამ მოლეკულისათვის დამახასიათებელი რხევები და მათი ფორმები:



სურ. 11. სიბრტყივი აგებულების მქონე მოლეკულის ZXY_2 ($M-OH_2$) ნორმალური რხევები

ასო და-თი აღნიშნულია მარაოსებრი რხეყები, რომლებიც და-კავშირებულია წყლის მოლეკულის მოძრაობასთან (რხევასთან) ფრაგმენტის სიბრტყეში მდებარე $M-O$ ბმის პერპენდიკულარული ღერძის მიმართ. იმის გამო, რომ აკვოკომპლექსებში ამიაკატების მსგავსად (და უფრო მეტად) OH ბმათა სავალენტო სიხშირეების მნიშვნელობა წყალბადური ბმების ზემოქმედებით დიდ ცვლილებას განიცდის, ისინი არ გამოდგება $M-O$ ბმის სიმტკიცის დასახასიათებელ კრიტერიუმად.

აღნიშნული ბმის შედარებითი სიმტკიცის დასახასიათებლად აკვოკომპლექსებში ყველაზე საიმედოა ქანქარასებურ და მარაოსებურ რხევათა სიხშირეები, რომლებიც იზრდებიან $M-O$ ბმის სიმტკიცის ზრდასთან ერთად. ამასთანავე ამ რხევათა შესაბამისი შთანთქმის ზოლების აღმოჩენა ადვილია პროტონების დეიტერიუმით ჩანაცვლების გზით (დეიტერირება), რაც იწვევს აღნიშნულ რხევათა სიხშირეების წაწევას სპექტრის გრძელტალღიან უბანში.

11.2.3. თიოციანატოკომპლექსები

როდანიდიონს SCN^- , რომელიც ხაზობრივი აღნაგობისაა, აქვს ნორმალურ რხევათა სამი სიხშირე $\nu(CN)=2050\text{ სმ}^{-1}$, $\nu(CS)=748\text{ სმ}^{-1}$, $\delta(NCS)=478\text{ სმ}^{-1}$.

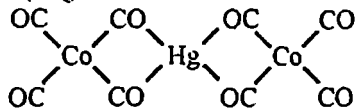
კოორდინაციულ ნაერთებში როდანოჯგუფი ცენტრალურ ატომს შეიძლება დაუკავშირდეს სხვადასხვა სახით: 1. აზოტის ატომის საშუალებით, 2. გოგირდის ატომის საშუალებით, 3. ერთდროულად ორივე აღნიშნული ატომის საშუალებით (ხიდური ლიგანდი). სამივე შემთხვევაში ორჯერ გადაკვარებული დუფორმაციული რხევა $\delta(NCS)$ თითქმის უცვლელი რჩება ($460-500\text{ სმ}^{-1}$). CN ბმის სავალენტო რხევათა სიხშირე $\nu(CN)$ პირველ და მეორე შემთხვევაში იზრდება $\sim 2120\text{ სმ}^{-1}$ -მდე, ხოლო მესამე შემთხვევაში კი $\sim 2130-2170\text{ სმ}^{-1}$ -მდე. CS ბმის სავალენტო რხევის სიხშირე $\nu(CS)$ პირველ შემთხვევაში იზრდება $\sim 800\text{ სმ}^{-1}$ -მდე, მეორე შემთხვევაში მცირდება $\sim 700\text{ სმ}^{-1}$ -მდე, მესამე შემთხვევაში კი შიძლება გაიზარდოს ან შემცირდეს.

11.2.4. მეტალთა კარბონილები

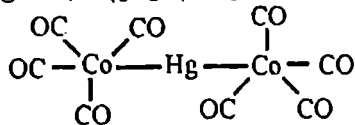
მრავალი გარდამავალი მეტალი ადვილად იერთებს ნახშირბადის ოქსიდს და წარმოქმნის ე.წ. კარბონილებს. ამ ნაერთებში ნახშირბადის ოქსიდი დაკავშირებულია მეტალის ატომთან ყოველთვის ნახშირბადის ატომის მეშვეობით. ამასთან იგი შეიძლება დაუკავშირდეს მეტალის ერთ ატომს (მონოდენტური კოორდინაცია), ან მეტალის ორ ატომს (ხილური კარბონილის ჯგუფი).

კარბონილის ჯგუფის სიხშირე თავისუფალ მდგომარეობაში არის 2143 სმ^{-1} , რაც მოწმობს სამმაგი ბმის $\text{C}\equiv\text{O}$ არსებობას. მეტალის ცენტრალური ატომის მიერ CO ჯგუფის მონოდენტური კოორდინაციის შემთხვევაში აღნიშნული სიხშირე მცირდება $2000\text{-}2100 \text{ სმ}^{-1}$ -მდე, ხოლო ხილური კოორდინაციის შემთხვევაში - $1800\text{-}1900 \text{ სმ}^{-1}$ -მდე. პირველ შემთხვევაში ადგილი აქვს σ -დონორული და π -დატვირთი ბმის წარმოქმნას, რაც იწვევს $\text{C}\equiv\text{O}$ ბმის ჯერადობის ნაწილობრივ შემცირებას ლიგანდის გამთიშავი ორბიტალის მეტალის ელექტრონებით შევსების გამო. მეორე შემთხვევაში ნახშირბადის ატომის sp ჰიბრიდული მდგომარეობიდან sp^3 ჰიბრიდულ მდგომარეობაში გადასვლის გამო $\text{C}\equiv\text{O}$ ბმა პრაქტიკულად ორმაგი ხდება.

მეტალთა კარბონილების აღნაგობის დასადგენად რხევისით სპექტროსკოპიის გამოყენება შეიძლება განვიხილოთ ე.წ. ორმაგი კარბონილების მაგალითზე, $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$. პირველად ამ ნაერთს აწერდნენ შემდეგ აღნაგობას:



შემდეგში მთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრების შესწავლის საფუძველზე ასეთი აღნაგობა უარყვეს, რადგან სპექტრში მონახული იყო არა ხილური კარბონილის ჯგუფების რხევების შესაბამისი მთანთქმის სოლები, არამედ მონოდენტურად დაკავშირებულია. ამიტომაც მოწოდებული იყო შემდეგი სტრუქტურა:



11.3. კოორდინაციულ ნაერთთა მაგნიტური თვისებები

ცალკეული ატომისა თუ იონის მაგნიტური თვისებები განისაზღვრება ელექტრონის საკუთარი სპინური მომენტითა და ბირთვის ირგვლივ მისი (ელექტრონის) მოძრაობით განპირობებული ორბიტალური მომენტით.

ატომის, იონისა თუ მოლეკულის მაგნიტურ მომენტს აღნიშნავენ μ -თი და გამოსახავენ ბორის მაგნეტონებით ბ.მ.

$$1 \text{ ბ.მ.} = \frac{eh}{4\pi mc}$$

სადაც e -ელექტრონის მუხტია, h -პლანკის მუდმივა, m -ელექტრონის მასა, c -სინათლის გავრცელების სიჩქარე. ამასთანავე, ბორის მაგნეტონი არ უდრის ერთი ელექტრონის მომენტს. კვანტური თეორიის ზოგიერთი თვისების გამო ეს თანაფარდობა გაცილებით რთულია. ჩვეულებრივ, ექსპერიმენტულად განსაზღვრული მაგნიტური მომენტების მნიშვნელობა გაცილებით მაღალია ვიდრე თეორიულად ნაეარაუდები.

ნაერთის მაგნიტური მომენტის ცოდნა ქიმიკოსებისათვის მნიშვნელოვანი ინფორმაციაა. უშუალოდ მაგნიტური მომენტის განსაზღვრა ექსპერიმენტული გზით არ ხდება; პრაქტიკაში ჯერ საზღვრავენ ნაერთის მაგნიტურ ამთვისებლობას, ხოლო შემდეგ ამ მონაცემებიდან გამოთვლიან მასში შემავალი ატომისა თუ იონის მაგნიტურ მომენტს.

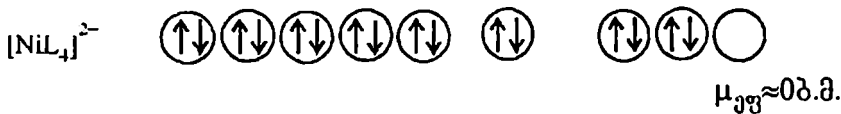
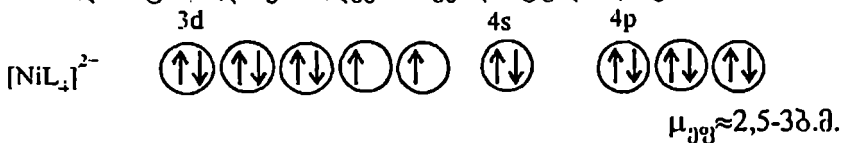
სხვადასხვა რაოდენობის გაუწყვილებელი ელექტრონების მაგნიტური მომენტების სუფთა სპინური მნიშვნელობები (ბორის მაგნეტონებში) შემდეგია: 1-1,73; 2-2,83; 3-3,87; 4-4,90; 5-5,92; 6-6,93; 7-7,94.

მაგნიტური ამთვისებლობის ე.ი. მაგნიტური მომენტის ცოდნა საშუალებას იძლევა ვიმსჯელოთ კომპლექსწარმოქმნელი მეტალის ატომის დაჟანგვის ხარისხზე, ნაერთის ელექტრონულ და გეომეტრიულ აღნაგობაზე.

მაგალითად, ნაერთის $\text{Hg}[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ ევექტური მაგნიტური მომენტი ტოლია 4,5 ბ.მ. აღნიშნული ნაერთი ფორმალურად შეიძლება წარმოვიდგინოთ როგორც Hg^+ და Co^{3+} ან Hg^{2+} და Co^{2+} შემცველი. Co^{2+} შემთხვევაში მაღალსპინიანი კომპლექსებისათვის $\mu_{\text{ფ}} \approx 4,3-5,5$ ბ.მ., ხოლო დაბალსპინიანისათვის $\mu_{\text{ფ}} \approx 1,8$ ბ.მ. Hg^{2+} და

Hg_2^{2+} დიამგნიტურია. მონაცემების შეპირისპირება ცხადყოფს, რომ $Hg[Co(NCS_4)]$ წარმოადგენს Co^{2+} -ის მაღალსპინიან კომპლექსს. რენტგენოსტრუქტურული მეთოდით დადგენილია, რომ არნიშნული ნაერთის კრისტალებში Hg_2^{2+} და Co^{2+} იონები განლაგებულია ერთიმეორის მონაცვლეობით და თითოეული მათგანი გარშემორტყმულია ხიდური NCS^- ანოტისა (Co^{2+}) და გოგირდის (Hg_2^{2+}) ატომებით ტეტრაედრულად.

ერთი და იმავე კომპლექსწარმომქმნელი მეტალის მაღალსპინიანი და დაბალსპინიანი კომპლექსები მაგნიტური თვისებებით მკვეთრად განსხვავდებიან ერთიმეორისაგან. მაგალითად, თუ $[NiL_4]^{2-}$ -ის მაგნიტური მომენტი 2,5-3 ბ.მ. ტოლია, მაშასადამე იგი შეიცავს ორ გაწვევილებულ ელექტრონს და ადგილი აქვს ბმების sp^3 ჰიბრიდიზაციას, მაშასადამე კომპლექსი ტეტრაედრული აღნაგობისაა. თუკი $[NiL_4]^{2-}$ -ის ფუფქტური მაგნიტური მომენტი პრაქტიკულად ნულის ტოლია, მაშასადამე ნიკელის ატომის ყველა ელექტრონი გაწვევილებულია, ადგილი აქვს dsp^2 ჰიბრიდიზაციას და კომპლექსის კვადრატულ აღნაგობას.



ნაწევრები იყო, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ და ბენზოიდჰიდრაზინის წყალ-ან სპირტ-წყალხსნარების ურთიერთქმედებისას ნეიტრალურ ან სუსტ მჟავა არეში მიიღება $[Co(BH)_3]Cl_2 \cdot 2H_2O$ ($BH=C_6H_5CONHNH_2$). რეაქციის სუსტ ტუტე არეში ჩატერებისას კი - $Co(C_6H_5CONNH_2)_4$ აღმოჩნდა, რომ პირველი კომპლექსის $\mu_{eff} = 4,75$ ბ.მ., ხოლო მეორისა კი $\mu_{eff} = 0$. მაშასადამე მოხდა Co^{2+} -ის დაჟანგვა და გადასვლა Co^{3+} -ში.

11.4. კოორდინაციულ ნაერთთა თერმოგრავიმეტრიული ანალიზი

კოორდინაციულ ნაერთთა თერმული თვისებების შესწავლას გარკვეული მნიშვნელობა აქვს, რადგან ცნობილია, რომ ისინი ხასიათდებიან მკვეთრად განსხვავებული თერმული მდგრადობით. გახურებისას კოორდინაციულმა ნაერთებმა შეიძლება განიცადოს საკმაოდ რთული და საინტერესო გარდაქმნები. მაგალითად, თუ კოორდინაციული ნაერთი წარმოქმნის რამდენიმე იზომერს, გაცხელების შედეგად შესაძლებელია მოხდეს იზომერიზაცია, რასაც თან ახლავს სითბოს გამოყოფა.

კოორდინაციული ნაერთების გაცხელებისას დაახლოებით 120°C -მდე, ხდება წყლის მოლეკულების მოწყვეტა, რასაც თერმოგრამაზე შეესაბამება ენდოთერმული ეფექტი, ("ენდო" – შიგნით, ე.ი. ადგილი აქვს სითბოს შთანთქმას).

კოორდინაციულ ნაერთთა გარე სფეროში არსებულმა ჯგუფებმა გათბობის შედეგად შესაძლებელია განიცადოს მიგრაცია შიდა სფეროში. მაგალითად, კომპლექსის $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_2)_2$ გახურებისას მიიღება ნაერთები: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2]\text{NO}_2$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)]_2$.

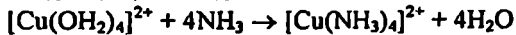
ამა თუ იმ კომპლექსის გარკვეულ ტემპერატურამდე გახურებისას სშირად ხდება სხვადასხვა რეაქცია შიდა სფეროში. მაგალითად, ცენტრალური ატომი საკოორდინაციო რიცხვის, მისი დაჟანგვის ხარისხისა და ა.შ. ცვლილება. უნდა აღინიშნოს, რომ კოორდინაციული ნაერთების გათბობის შედეგად გარე სფეროში პროცესები გაცილებით დაბალ ტემპერატურაზე მიმდინარეობს, ვიდრე კომპლექსის შიდა სფეროში.

კოორდინაციულ ნაერთთა თერმული მდგრადობა დამოკიდებულია მრავალ ფაქტორზე. მაგალითად, კომპლექსწარმომქმნელი მეტალის ატომის (იონის) ზომების შემცირება და მუხტის გაზრდა სრდის შესაბამისი კომპლექსის თერმომდგრადობას. ამიტომაც, რომ მოცემული მეტალის კოორდინაციული ნაერთებიდან ერთი და იმავე ლიგანდთან თერმულად გაცილებით მდგრადია ის, რომელშიც ცენტრალური ატომის დაჟანგვის ხარისხი მაღალია. მაგალითად, გაცხელებისას კომპლექსები $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ და $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ იწლება შესაბამისად 150 და 180°C -ზე.

ხსნარებში კოორდინაციულ ნაერთთა მდგრადობა

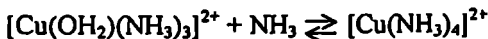
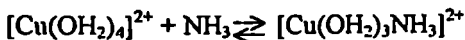
კოორდინაციულ ქიმიაში განსაკუთრებული ადგილი უკავია ხსნარებში კომპლექსწარმოქმნის პროცესის შესწავლას. ეს თავის მხრივ მოითხოვს გამხსნელისა და ხსნარში არსებული ამა თუ იმ ლიგანდის მიერ წარმოქმნილი კომპლექსური იონის, საერთოდ კოორდინაციული ნაერთის ბუნებისა და მდგრადობის ცოდნას.

სპილენძის რომელიმე მარილის წყალხსნარზე ამიაკით რომ ვიმოქმედოთ, ადვილად მოხდება ჩანაცვლების რეაქცია:



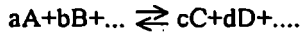
ასეთი შედგენილობის სპილენძის ტეტრაამიაკატის $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_2$ მყარ მდგომარეობაში გამოყოფა ხსნარიდან სრულებით არ ნიშნავს, რომ ხსნარში ადგილი ჰქონდა მხოლოდ მის წარმოქმნას. ეჭვგარეშეა, ხსნარში შეიძლება არსებობდეს კიდევ სხვა შედგენილობის კომპლექსებიც, რაც დამოკიდებულია სპილენძის იონებისა და ამიაკის კონცენტრაციაზე.

სინამდვილეში, რადგან აღნიშნული რეაქციის დროს ადგილი აქვს წყლის კოორდინირებული მოლეკულების ამიაკის მოლეკულებით ჩანაცვლებას, სრული უფლება გვაქვს ვივარაუდოთ, რომ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ კომპლექსური იონის წარმოქმნა მიმდინარეობს საფეხურებად:



ხსნარებში კომპლექსწარმოქმნის შესწავლისას გასათვალისწინებელია ის, რომ სხვადასხვა მეტალი არაერთნაირ თვისებას ამჟღავნებს ამა თუ იმ ლიგანდისადმი. მაგალითად, სპილენძის(II) იონი ამიაკის მოლეკულების კოორდინირებისადმი უფრო მეტ მიდრეკილებას იჩენს, ვიდრე წყლის მოლეკულებისადმი, მაშინ, როდესაც კადმიუმის იონი-პირიქით. იონის ქცევა ხსნარში დამოკიდებულია იმაზე, თუ როგორი ტიპის ლიგანდების გარემოც-

ვაშია იგი. ამიტომაც, ასეთი ლიგანდების ტიპი და რაოდენობა სტატისტიკურად არ შეიძლება ვიწინასწარმეტყველოთ. შესაბამისად, მეტაღთა კოორდინაციული ნაერთების შიდა სფეროს შედგენილობის დასადგენად ხსნარში საჭიროა ჩატარდეს გარკვეული კვლევა. ასეთი კვლევებით მიღებული ინფორმაციის გამოსახვა ყველაზე ხელსაყრელია ე.წ. მდგრადობის კონსტანტებით.



$$K = \frac{{}^n C^c \cdot {}^n D^d}{{}^n A^a \cdot {}^n B^b} = \text{const}$$

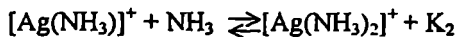
ნიკთიერების აქტიურობა ტოლია მისი კონცენტრაციის ნამრავლისა აქტიურობის კოეფიციენტზე γ_A

$$a_A = [A] \gamma_A.$$

აქტიურობის კოეფიციენტი ძლიერ განსავებულ ხსნარებში ერთს ტოლია. ამასთანავე ასეთ შემთხვევაში კონცენტრაციისა და აქტიურობის რიცხვითი მნიშვნელობები ერთმანეთის ტოლია.

წონასწორობის კონსტანტა წონასწორობის შესახებ საკმარისად დიდ ინფორმაციას იძლევა. ხსნარებში, რომელშიც მეტაღთა იონებსა და ლიგანდებს შეიცავენ, წონასწორობის კონსტანტის სიდიდეთა ცოდნა საშუალებას იძლევა გამოითვალოს ხსნარში არსებული ყველა კომპონენტის კონცენტრაცია.

შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ ხსნარებში მეტაღთა კოორდინაციული ნაერთები, მაგალითად, ამიაკატები, წარმოიქმნებიან საფეხურებრივად და ცალკეული ამ რეაქციებისათვის არსებობს წონასწორობის კონსტანტა. მაგალითად, განვიხილოთ ეერცხლის ამიაკატის წარმოქმნა:



K_1 და K_2 კონსტანტებს

$$K_1 = \frac{[Ag(NH_3)]^+}{[Ag]^+ [NH_3]}; \quad K_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2]^+}{[Ag(NH_3)]^+ [NH_3]}$$

მდგრადობის თანმიმდევრულ კონსტანტებს უწოდებენ. მათ ასე იმიტომ ჰქვიათ, რომ კონსტანტას დიდ მნიშვნელობას წონასწორობის შემთხვევაში შეესაბამება კომპლექსის მაღალი კონცენ-

ტრაცია. მდგრადობის კოეფიციენტის რიცხვითი მნიშვნელობა წონასწორობისას დამოკიდებულია ნივთიერებათა ფარდობით კონცენტრაციაზე. მდგრადობის დიდი კოეფიციენტი უჩვენებს, რომ კომპლექსის კონცენტრაცია გაცილებით მაღალია, ვიდრე მისი შემაღლებელი თავისუფალი კომპონენტებისა. შესაბამისად, კომპლექსური ნაერთი მით უფრო მდგრადია, რაც უფრო მაღალია მისი წარმოქმნის ამსახველი წონასწორობის კონსტანტა.

ამა თუ იმ კოორდინაციული ნაერთის მდგრადობა განისაზღვრება მისი წარმოქმნის წონასწორობის კონსტანტის სიდიდით. თერმოდინამიკიდან გამომდინარე, რეაქციის წონასწორობის კონსტანტა წარმოადგენს რეაქციაში გამოყოფილი სითბოს რაოდენობისა და რეაქციის დროს ენტროპიის ცვლილების სასომს.

კოორდინაციული ნაერთების ფარდობითი მდგრადობა გამომდინარეობს მარტივი ელექტროსტატიკური მოდელის განხილვიდან. შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ გაცილებით მდგრადი იქნება კომპლექსები, რომლებიც შეიცავენ ურთიერთსაწინააღმდეგო მუხტების მქონე იონებს. ამასთანავე, რაც დიდია იონის მუხტი და მცირე მისი რადიუსი, მით მდგრადი იქნება კომპლექსი. შედარებით მცირე ზომის იონები გაცილებით მდგრად კომპლექსებს წარმოქმნიან რადგანაც მათ ცენტრებს შეუძლია ძალიან ახლოს მდებარეობდეს ერთიმეორესთან. მაშასადამე, ცენტრალური იონის მუხტის გაზრდით შესაბამისი კომპლექსის მდგრადობა უნდა გაიზარდოს. მეორეს მხრივ, ცენტრალური იონის რადიუსის შემცირება განაპირობებს კომპლექსის მდგრადობის გაზრდას. ერთი და იგივე ლიგანდის შემცველი მანგანუმის(II), რკინის(II), კობალტის(II), ნიკელის(II), სპილენძის(II) მაღალსპინინიანი კოორდინაციული ნაერთების მდგრადობა ხშირად იცვლება შემდეგი რიგის მიხედვით:



კოორდინაციული ნაერთების მდგრადობაზე დიდ გავლენას ახდენს ლიგანდის ზომები და მისი მუხტი. მაგალითად, ფტორის შედარებით მცირე იონი რკინასთან გაცილებით მტკიცე კომპლექსს წარმოქმნის, ვიდრე დიდი ქლორიდიონები.

კოორდინაციული ქიმიის განვითარებაში დიდი როლი შეასრულა აციდო-, აკეო- და ამინოკომპლექსების შესწავლამ. დადგინდა, რომ ლიგანდების ფუძე თვისებები ხელს უწყობს მდგრად

დი კომპლექსების წარმოქმნას. ასევე ნაჩვენებია, რომ მდგრად კომპლექსებს იძლევიან აგრეთვე პოლარული ლიგანდები. ასეთ ლიგანდთა შორის აღსანიშნავია წყალის მოლეკულა. ის გარემოება, რომ წყალი მარილის კარგი გამხსნელია განპირობებულია მისი პოლარობით.

კოორდინაციული ნაერთების მდგრადობაზე გავლენას ახდენს, ე.წ. ხელატიური ეფექტი ანუ ციკლწარმოქმნა. დადგენილია, რომ გაცილებით მდგრადია ხუთწევრიანი მეტალოციკლები. თუკი ლიგანდი ორმაგ ბმას შეიცავს, მაშინ გაცილებით მდგრადი კომპლექსები წარმოიქმნება, როდესაც მეტალოციკლში ატომთა რიცხვი ექვსის ტოლია.

კოორდინაციული ნაერთების მდგრადობის კონსტანტის ექსპერიმენტულად განსაზღვრა მნიშვნელოვანი და ამასთანავე საკმაოდ ძნელი ამოცანაა. დიდ და მთავარ სიძნელეს წარმოადგენს რეაქციის წონასწორობის დროს ხსნარში არსებული ნაწილაკების ბუნების დადგენა. მაგალითად, თუ რა სახით არსებობენ ხსნარში მეტალის იონები და ლიგანდის მოლეკულები თუ იონები წონასწორობის დამყარებისას. ცხადია, აუცილებელია პირველ რიგში განისაზღვროს წონასწორობის კონსტანტა, რასაც ახდენენ სხვადასხვა მეთოდით.

თუ გვაქვს წონასწორული მდგომარეობა $A+B \rightleftharpoons C$ და გამოთვლით A , B და C კომპონენტების წონასწორულ კონცენტრაციებს, წონასწორობის კონსტანტის გამოთვლა შეიძლება ფორმილის საშუალებით:

$$K = \frac{[C]}{[A][B]}$$

თუ ჩავსვლით, რომ A კომპლექსწარმოქმნელი მეტალის მარილია, B - ლიგანდი და ცნობილია რეაქციის დაწყებამდე ხსნარში მათი კონცენტრაციები და შემდეგ გაეზომავთ A , B და C (წარმოქმნილი კომპლექსი) წონასწორულ კონცენტრაციებს, შევძლებთ დავადგინოთ სხვა ორი კომპონენტის კონცენტრაცია და გამოვთვალოთ წონასწორობის კონსტანტა.

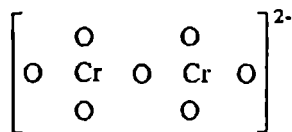
ხსნარებში ნაერთების, და მათ შორის კომპლექსების კონცენტრაცია (წონასწორობის დარღვევის გარეშე) შეიძლება განისაზღვროს სხვადასხვა გავრცელებული ხერხით. ყველაზე გაერცხლებულია სპექტროფოტომეტრული და ელექტრომეტრული მეთოდები.

დები. პირველი მეთოდი დამყარებულია საკელევი ნაერთის მიერ სინათლის 'ითანთქმავზე, ხოლო მეორე - საკელევი სისტემის ელექტროქიმიურ თვისებებზე.

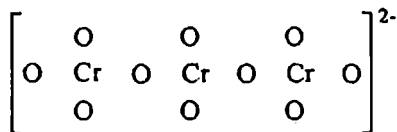
ხსნარებში კოორდინაციულ ნაერთთა მდგრადობა მეტაღთა ქიმიის ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი ასპექტია. მიუხედავად იმისა, რომ კელევის ამ საინტერესო უბანში დღეისათვის დაგროვილია უამრავი ექსპერიმენტული მონაცემი და დამუშავებულია მრავალი თეორია მათს ასახსნელად, ხსნარებში კოორდინაციული ნაერთების წარმოქმნასა და მათი მდგრადობის შესახებ მრავალ კითხვავზე პასუხი გაცემული არ არის.

იზო- და პეტროპოლიომჟავები. პოლიკალოგენიდები

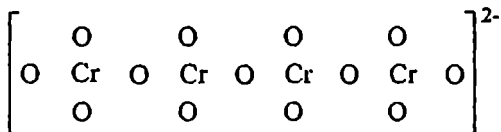
იზოპილიმჟავები უანგბადშემცველი მჟავების მოლეკულები-სადმი შესაბამისი ოქსიდების მიერთების პროდუქტებია. მაგალითად, $H_2[CrO_4(CrO_3)]$ არის დიქრომჟავა, $H_2[CrO_4(CrO_3)_2]$ – ტრიქრომჟავა, $H_2[CrO_4(CrO_3)_3]$ – ტეტრაქრომჟავა. როგორც იზო, ასევე პეტროპოლიმჟავები წარმოადგენს მრავალბირთვიან კოორდინაციულ ნაერთებს. გარდა ქრომისა, მათს შედგენილობაში შეიძლება შედიოდეს სილიციუმი, გერმანიუმი, ტიტანი, ფოსფორი, დარიშხანი, ვანადიუმი, ნიობიუმი, მოლიბდენი, ვოლფრამი, რკინა, კობალტი, ნიკელი, პლატინა. სტრუქტურულად იზოპოლიქრომჟავები შემდეგი სახით შეიძლება წარმოედგინოს:



დიქრომატიონი



ტრიქრომატიონი



ტეტრაქრომატიონი

როგორც ამ ფორმულებიდან ჩანს, ცალკეული პოლიქრომატიონი წარმოადგენს ტეტრაედრული აღნაგობის მქონე CrO_4 -გან შემდგარ სისტემას, რომელიც უანგბადის საერთო ატომებითაა ერთიმეორესთან დაკავშირებული. ანალოგიური აღნაგობის იზოპოლიმჟავას ანიონებს წარმოადგენს პიროსულფატ- $[S_2O_7]^{2-}$ და პიროფოსფატიონები $[P_2O_7]^{4-}$

ჟანგბად-შემცველი მჟავას მოლეკულებსადაში ამ მჟავას წარმომქმნელი ელემენტისაგან განსხვავებული ელემენტის ოქსიდის მიერთების შემთხვევაში ადგილი აქვს ე.წ. პეტეროპოლიმჟავას წარმოქმნას. პეტეროპოლიმჟავების კლასიკური მაგალითებია:

$H_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot nH_2O$ – ფოსფორმოლიბდენის,

$H_3PO_4 \cdot 12WO_3 \cdot nH_2O$ – ფოსფორვოლფრამის,

$SiO_2 \cdot 12MoO_3 \cdot nH_2O$ – სილიციუმმოლიბდენის,

$SiO_2 \cdot 12WO_3 \cdot nH_2O$ – სილიციუმვოლფრამის,

$B_2O_3 \cdot 24WO_3 \cdot nH_2O$ – ბორვოლფრამის.

როგორც ჩანს, პეტეროპოლიმჟავების შემადგენლობაში შედის არანაკლებ ორი ან ერთ-ერთი ელემენტის შესაბამისი ოქსიდი და საკმარისად დიდი რაოდენობით წყალი. ზემოთ განხილული პეტეროპოლიმჟავების არალითონებისა და ლითონების მჟავებს შორის შეფარდება ტოლია 1:12. გარდა ასეთი თანაფარდობისა, გვხვდება სხვაც, კერძოდ 1:2, 1:6, 1:9. მაგალითად:

$H_3PO_4 \cdot 3WO_3 \cdot nH_2O$, $H_5IO_6 \cdot 6WO_3 \cdot nH_2O$, $H_3AsO_4 \cdot 9MoO_3 \cdot nH_2O$ და ა.შ.

პეტეროპოლიმჟავებში კომპლექსწარმოქმნელის როლში გამოდის ორვალენტიანი ბერილიუმის, მანგანუმისა და ნიკელის, სამვალენტიანი ბორის, ალუმინის, რკინის, ქრომის, მანგანუმის, კობალტისა და როდიუმის, ოთხვალენტიანი სილიციუმის, ტიტანის, ცირკონიუმის, ცერიუმის, თორიუმის და კალის, ხუთვალენტიანი ფოსფორისა და ღარიშხანის, ექვსვალენტიანი გოგირდის, სელენისა და ტელურის, შვიდვალენტიანი იოდის და მანგანუმის იონები. მიერთებული ოქსიდის ფუნქციას კი ძირითადად ასრულებს ექვსვალენტიანი მოლიბდენისა და ვოლფრამის, აგრეთვე ხუთვალენტიანი ვანადიუმის ოქსიდები.

ლიტერატურული მონაცემების თანახმად, როგორც იზოპოლიმჟავებს, ასევე პეტეროპოლიმჟავებს ღებულობენ წყალხსნარში შესაბამისი კომპონენტების ურთიერთქმედებით. ამასთანავე ისინი წარმოქმნიებიან მხოლოდ მჟავა არეში და საკმარისად მდგრადი არიან კონცენტრირებული მჟავების მოქმედების მიმართ. ტუტეები კი ადვილად შლიან პეტეროპოლიმჟავებს. პეტეროპოლიმჟავები და მათი მარილები საკმარისად კარგად იხსნე-

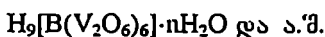
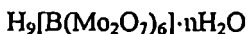
ბიან წყალსა და სპირტში. ჰეტეროპოლიმუჟაეების დამახასიათებელი თვისებაა კრისტალიზაცია. ამ დროს წარმოქმნილ კრისტალებს საკმარისად დიდი რაოდენობის წყალი ახლავს. მაგალითად,



ჰეტეროპოლიმუჟაეების აღნაგობის თეორია წამოაყენეს მიოლატიმ და როზენჰეიმმა. ამ თეორიის თანახმად, ჰეტეროპოლიმუჟაეები არამეტალთა ჟანგბად შემცველი მუჟაეების უმაღლესი ფორმების ნაწარმებია, ზოგადი ფორმულებით $\text{H}_{12-n}[\text{X}^n\text{O}_6]$, სადაც n -ჟანგბად შემცველი მუჟავას ცენტრალური ატომის ვალენტობაა.

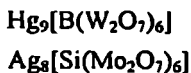
ამასთანავე, თუ გამოსავალ იონში XO_6 ჟანგბადის ყველა ატომი ჩანაცვლებულია მუჟაური ნაწიით, ლაპარაკობენ ნაჯერ ჰეტეროპოლიმუჟაეებზე.

აღმოჩნდა, რომ ჰეტეროპოლიმუჟაეების ფუძიანობა, მაგალითად, $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ არ შეესაბამება მათს შემადგენლობაში არსებული წყალბადიონების რიცხვს. ამ საკითხს სხვადასხვა მეცნიერი სხვადასხვანაირად ხსნიდა. როზენჰეიმი თვლიდა, რომ ჰეტეროპოლიმუჟაეები, მაგალითად ბორის, სილიციუმის, ფოსფორის, წარმოადგენენ სინამდვილეში არ არსებული მუჟაეების $\text{H}_9[\text{BO}_6]$, $\text{H}_9[\text{SiO}_6]$, $\text{H}_7[\text{PO}_6]$ ნაწარმებს. მაშასადამე, $\text{H}_9[\text{BO}_6]$ -თვის უნდა არსებობდეს შემდეგი ჰეტეროპოლიმუჟაეები:

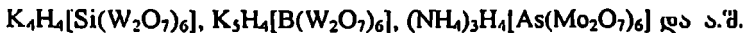


ამ ფორმულებიდან გამომდინარე, ჰეტეროპოლიმუჟაეები უნდა ხასიათდებოდნენ მაღალი ფუძიანობით. აღმოჩნდა, რომ შესაძ-

ღებულაა 'ზოგიერთი მათგანის შესაბამისი მარილის მიღება. მაგალითად, მიღებულია მარილები:

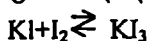


მაგრამ უმეტეს შემთხვევაში მიღებული იყო მარილები, რომლებიც მკვლელობის ნაკლებ რაოდენობას შეიცავდა, ისინი მიოლატისა და როზენჰეიმის წარმოდგენების შესაბამისად ითვლებიან მუაუა მარილებად. მაგალითად:



ნატარებულმა რენტგენოსტრუქტურულმა და სპექტროსკოპიულმა კვლევებმა აჩვენეს, რომ ჰეტეროპოლიმუაყები წარმოდგენენ არა ჰიპოთეტური (არარსებული) $\text{H}_{12-n}[\text{X}^n\text{O}_6]$, წარმოებულებს, როგორც ამას როზენჰეიმში თვლიდა, არამედ არსებული $\text{H}_{8-n}[\text{X}^n\text{O}_6]$ მუაყებისას. ამ მონაცემების თანახმად ჰეტეროპოლიმუაყას შემადგენლობაში შემავალი მკვლელობის (მოლიბდენი, ვოლფრამი) ყოველი ატომი ოქტაედრულად გარშემორტყმულია ჟანგბადის 6 ატომით. ამასთანავე ოქტაედრული აღნაგობის მქონე WO_6 , MoO_6 -ში ჟანგბადის ოთხი ატომი ასრულებს ხიდის როლს ე.ი. აკაეშირებს მათ მსგავსი შედგენილობისა და აგებულების მქონე კომპონენტებთან.

პოლიჰალოგენიდები. აღმოჩნდა, რომ წყალში ცუდად ხსნადი იოდი კარგად გაიხსნება, თუკი მასთან (იოდი) ერთად წყალში შევიტანო ტუტემეტალთა იოდიდების გარკვეულ რაოდენობას. დადგინდა, რომ იოდის ხსნადობას წყალში ხელს უწყობს პოლიიოდიდების, კერძოდ, ტრიიოდიდის წარმოქმნა:

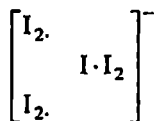
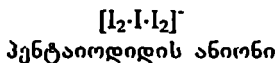


რომელიც წყალხსნარში დისოცირდება სკემის მიხედვით:



ტრიიოდიდის გარდა ცნობილია პენტაიოდიდი CsI_5 და ჰექსაიოდიდი KI_7 . ცნობილია ქლორისა და ბრომის მაგალითად, KICl_2 , KIBr_2 , RbBr_3 , RbBrCl_2 , RbIBr_2 , CsI_5 , CsBr_3 , RbI_9 , CsI_9 და ა.შ. ამ მაგალითებიდან ჩანს, რომ კომპლექსური ანიონი შეიძლება იყოს ერთი რომელიმე ჰალოგენი, ან შედგებოდეს ორი სხვადასხვა ჰალოგენისაგან.

ამჟამად ექსპერიმენტულად დადგენილია, რომ პოლიჰალოგენიდები კოორდინაციული ნაერთებია. ცენტრალური ატომის (იონის) როლს მათში ასრულებს ჰალოგენის ანიონი, რომლის ირგვლივაც კოორდინირებულია იგივე ან სხვა ჰალოგენების მოლეკულები. პოლიჰალოგენიდების წარმოქმნას ხსნიან შემდეგნაირად: უარყოფითად დამუხტული ჰალოგენის (ცენტრალური იონის) ველში მოხვედრილი ჰალოგენის მოლეკულაში აღიქვრება ინდუცირებული დიპოლი. ამის გამო ასეთი მოლეკულები ძლიერად მიიზიდებიან ცენტრალური იონის მიერ. შესაბამისად, მათი კომპლექსური იონების გამოსახვა შეიძლება შემდეგნაირად:



პოლიჰალოგენიდების წარმოქმნის სემოალნიშნული პოლარიზებული მექანიზმის საფუძველზე შეიძლება აიხსნას მათი ზოგიერთი თვისებაც. მაგალითად, პოლიჰალოგენიდი თერმიულად მით მდგრადი უნდა იყოს, რაც უფრო სუსტი ელექტრული ველი აქვს მის შემადგენლობაში შემავალ კათიონს. ცხადია, ასეთი წარმოდგენების თანახმად ცეზიუმის პოლიჰალოგენიდები რუბიდიუმის პოლიჰალოგენიდებზე მდგრადი უნდა იყოს. ყოველივე ეს ცდების მონაცემებით მტკიცდება. ამრიგად, პოლიჰალოგენიდების მდგრადობაზე გარკვეულ გავლენას ახდენს როგორც ჰალოგენების, ასევე მეტალის იონის ბუნება. აღსანიშნავია, რომ საკმარისად მდგრადია პოლიჰალოგენიდები, რომელთა კათიონის როლშიც ესა თუ ის კომპლექსური იონი გამოდის, მაგალითად, $[Cu(NH_3)_4][I_3]_2$, $[Ni(NH_3)_4][I_7]_2$.

დიდი ზომების გამო კომპლექსური კათიონები სუსტი მაპოლარიზებელია და ხელს ვერ უშლიან პოლიჰალოგენიდების წარმოქმნას.

ელემენტთა კომპლექსწარმოქმნის დამოკიდებულება
პერიოდულ სისტემაში მათ მდებარეობაზე

კომპლექსწარმოქმნა კომპლექსწარმომქმნელი მეტალის ატომისა და ლიგანდის დონორული ატომის ელექტრონთა ქვანტურ-მექანიკური ურთიერთქმედების შედეგია. ცხადია, იგი დამოკიდებულია აღნიშნული შემადგენელი კომპონენტების ელექტრონულ აღნაგობაზე. მაშასადამე, ამა თუ იმ მეტალის კომპლექსწარმოქმნის უნარი პირველ რიგში განისაზღვრება მისი მდებარეობით დ.ი. მენდელეევის პერიოდულ სისტემაში, რადგანაც ატომთა ელექტრონული აღნაგობა დამოკიდებულია შესაბამისი მეტალის ადგილსამყოფელზე პერიოდულ სისტემაში. ამა თუ იმ კომპლექსწარმომქმნელმა მეტალმა შეიძლება ნაერთი წარმოქმნას ერთ რომელიმე ლიგანდთან, მაგრამ სულ არ შევიდეს რეაქციაში მეორესთან, რომლის ელექტრონული აღნაგობა არახელსაყრელი აღმოჩნდება მოცემული მეტალის ელექტრონული მდგომარეობისათვის. ამიტომ ტიპიურ კომპლექსწარმომქმნელად მიღებულია ის მეტალი, რომელიც კოორდინაციულ ნაერთებს წარმოქმნის ლიგანდთა რამდენიმე ჯგუფთან, კერძოდ აზოტ-, ჟანგბად, ფოსფორ-, გოგირდ- და ნახშირბადშემცველ ლიგანდებთან.

განვიხილოთ, თუ როგორ იცვლება კომპლექსწარმოქმნის უნარი დ.ი. მენდელეევის პერიოდული სისტემის ჯგუფების მიხედვით.

I ჯგუფი: პირველი ჯგუფის მეტალების კომპლექსწარმოქმნის განხილვა, კერძოდ, ტუტემეტალების და სპილენძის ქვეჯგუფის მეტალების, აჩვენებს ამ მხრივ მათ შორის მკვეთრ განსხვავებას. ეჭვს გარეშეა, რომ ეს გამოწვეულია ამ ორი ქვეჯგუფის მეტალთა ატომების ელექტრონული აღნაგობით.

ზოგიერთი კრისტალჰიდრატის გარდა ჩვეულებრივ პირობებში პირველი ჯგუფის მთავარი ქვეჯგუფის მეტალები პრაქტიკულად არ წარმოქმნის კოორდინაციულ ნაერთებს. კომპლექსწარმოქმნის სპეციალურ პირობებში ჩატარებისას სინთეზირებული იყო ზოგიერთი ტუტე მეტალის კოორდინაციული ნაერთები სალიცილის აღდგენილთან, დიბენზოილმეთანთან, ამიაკთან, წყალთან. მიუხედავად ამისა, შეიძლება ითქვას, რომ ტუტე მეტალებისათვის

კომპლექსწარმოქმნა საერთოდ არაა დამახასიათებელი აზოტ-, გოგირდ-, ფოსფორ-, ჟანგბადშემცველ ლიგანდებთან. ასეთი კოორდინაციული ნაერთები წყალხსნარებში (თუკი ისინი წარმოიქმნენ) არამდგრადია, ხოლო კრისტალურ მდგომარეობაში გამოყოფა პრაქტიკულად შეუძლებელია.

სპილენძს, ვერცხლსა და ოქროს ძლიერი კომპლექსწარმოქმნის უნარი აქვთ. სპილენძის ქვეჯგუფის მეტალებისათვის მიღებულია მრავალი კოორდინაციული ნაერთი აზოტ-, ჟანგბად-, გოგირდშემცველ ორგანულ და არაორგანულ ლიგანდებთან. მათთვის ცნობილია მრავალბირთვიანი და შიდაკომპლექსური ნაერთები. მათს კოორდინაციულ ნაერთებში მეტაღთა ცენტრალური ატომები ავლენენ სხვადასხვა დაჟანგვის ხარისხს, კერძოდ: $Cu(I)$, $Cu(II)$, $Ag(I)$, $Ag(II)$, $Au(I)$, $Au(III)$.

აღნიშნული მეტალებისათვის დამახასიათებელია საკოორდინაციო რიცხვი 2, 3, 4, 6. 6-ის ტოლ საკოორდინაციო რიცხვს ძირითადად $Cu(II)$ ამჟღავნებს.

II ჯგუფი: მეორე ჯგუფის მთავარი ქვეჯგუფის მეტალებიდან კომპლექსწარმოქმნის უნარს ყველაზე მეტად ავლენს ბერილიუმი. მაგნიუმი წარმოქმნის როგორც კრისტალოჰიდრატებს, ასევე ორმაგ მარილებსაც. ცნობილია აგრეთვე მისი ამიაკატებიც, თუმცა ისინი წყალთან შეხებისასაც კი ადვილად გადადიან ჰიდრატებში. კალციუმი, სტრონციუმი და ბარიუმი ნაკლებად ავლენენ კომპლექსწარმოქმნის უნარს, რაც ალბათ გამოწვეულია ბერილიუმსა და მაგნიუმთან შედარებით მათი იონური რადიუსების გაზრდით. ამ მეტალებისათვის ცნობილია სოგიერთი კრისტალოჰიდრატი ($CaCl_2 \cdot 6H_2O$, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $SrCl_2 \cdot 6H_2O$) და ერთი ორმაგი მარილი $(NH_4)_2[Ca(SO_4)_2]$.

მისუხედავად იმისა, რომ ბერილიუმი გაცილებით მეტად ავლენს კომპლექსწარმოქმნის უნარს, ვიდრე მისი ქვეჯგუფის სხვა მეტალები, მისი ამიაკატები, როგორც უკვე ითქვა, წყალხსნარებშიც კი ძალზე არამდგრადია. შესაძლებელია ეს გამოწვეულია ბერილიუმის მიერ ჰიდროქსი- და ოქსოკომპლექსების წარმოქმნით, რაც ხელს უშლის მდგრადი ამიაკური კომპლექსების წარმოქმნას.

მეორე ჯგუფის მთავარი ქვეჯგუფის მეტალებიდან აზოტშემცველ ლიგანდებთან კომპლექსწარმოქმნის ყველაზე დიდ უნარს ამჟღავნებს მაგნიუმი. დღეისათვის მიღებულია მაგნიუმის მრავა-

ლი კოორდინაციული ნაერთი ამიაკთან, პირიდინთან, სხვადასხვა ამინებთან.

ტუტკემიწათა მეტალების ამიაკატების (ქლორიდები, ბრომიდები, იოდიდები) მიღება შეიძლება აირადი ამიაკისა და კრისტალური მარილების ურთიერთქმედებით. ამასთანავე, მათი შექმადგენლობა შეიძლება იყოს $M(NH_3)_6X_2$, $M(NH_3)_xX_2$, სადაც $M=Mg, Ca, Sr$, $X=Cl, Br, I$.

კალციუმის ამიაკატების წარმოქმნა რეგისტრირებულია წყალხსნარშიც. სამაგიეროდ ხსნარებში ბარიუმის ამიაკატების არსებობა შემწინეული არ იყო. მიღებულია კალციუმის საინტერესო ნაერთები ეთილენდიამინტეტრამარმეაფასთანაც.

პერიოდული სისტემის მეორე ჯგუფის თანაური ქვეჯგუფის მეტალები თუთია, კადმიუმი და ვერცხლისწყალი თავისი კომპლექსწარმოქმნელი თვისებებით მაღლა დგას მთავარი ქვეჯგუფის მეტალებთან შედარებით. როგორც პირველი ჯგუფის თანაური ქვეჯგუფის მეტალებისა, ასევე მოცემულ შემთხვევაში თუთიის, კადმიუმის და ვერცხლიწყლის უნარი განისაზღვრება მათი ატომების აღნაგობის თავისებურებით. თუთიის და კადმიუმის კომპლექსწარმოქმნის უნარი ძალზე ახლოსაა ერთიმეორესთან. ამ მეტალებისათვის დამახასიათებელია კოორდინაციული ნაერთების წარმოქმნა აზოტ- და ჟანგბადშემცველ ლიგანდებთან, მაგალითად ამიაკთან, ჰიდრაზინთან, ჰიდროქსილამინთან, ამიდებთან, ჰიდრაზიდებთან და ა.შ. ცნობილია მათი ციანო-, როლანო-, ციანატოკომპლექსები, აკეო- და ჰიდროქსონაერთები. აღნიშნული მეტალები გოგირდშემცველ ლიგანდებთან კომპლექსნაერთებს ძნელად წარმოქმნის. ვერცხლისწყალი, პირიქით, გაცილებით მდგრად კოორდინაციულ ნაერთებს იძლევა გოგირდშემცველ ლიგანდებთან. ასე მაგალითად, თიოშარდოვანასთან. თიოკარბაზონებთან, თიოსულფატთან და ა.შ. აზოტ- და ჟანგბადშემცველ ლიგანდებთან კი ვერცხლისწყალი კომპლექსწარმოქმნის ნაკლებ უნარს ამუღაგნებს, ეიდრე თუთია და კადმიუმი.

III ჯგუფი. ბორი ადვილად წარმოქმნის კოორდინაციულ ნაერთებს ჟანგბადშემცველ ლიგანდებთან, აგრეთვე ფტორთან. ბორისათვის საკმარისად ტიპურია $K[BF_4]$ და $BF_3 \cdot NH_3$ ტიპის ნაერთის აგრეთვე ჟანგბად- და ჰიდროქსიდშემცველ ლიგანდებთან შიდაკომპლექსური ნაერთების წარმოქმნა.

აღუშინის ორმაგი მარილების ტიპის კომპლექსური ნაერთების წარმოქმნის დიდი უნარი აქვს. კრისტალჰიდრატების გარდა აღუშინის მარილები იძლევა სხვადასხვა შედგენილობის მიერთების პროდუქტებს ჟანგბად-, აზოტ- და გოგირდშემცველ ლიგანდებთან. საკმარისად მდგრადია აღუშინის ნაერთები ფტორთან, ოქსალატიონთან და ა.შ. მაგალითად, $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, $\text{M}_3[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$.

მესამე ჯგუფის თანაური ქვეჯგუფის ელემენტებს სკანდიუმს, იტრიუმს, ლანთანს და ლანთანიოიდებს უემოთ განხილულ მეტალებთან შედარებით კომპლექსწარმოქმნის გაცილებით დიდი უნარი აქვს. მათთვის ცნობილია ფტორკომპლექსები, ოქსალატო-კომპლექსები, კარბონატო- და ნიტრატოკომპლექსები. დღეისათვის მიღებულია და კარგადაა შესწავლილი ამ მეტალთა კოორდინაციული ნაერთები აზოტ- და ჟანგბადშემცველ მრავალ ორგანულ ლიგანდთან.

უნდა აღინიშნოს, რომ აღუშინის მსგავსად სკანდიუმი წყალხსნარებში წარმოქმნის მდგრად ფტოროკომპლექსებს $\text{K}[\text{ScF}_4]$, $\text{K}_2[\text{ScF}_5]$, $\text{K}_3[\text{ScF}_6]$. მესამე ჯგუფის მეტალებისათვის, ისევე როგორც I და II ჯგუფის მთავარი ქვეჯგუფის მეტალებისათვის განსაკუთრებით დამახასიათებელია კოორდინაციული ნაერთები ჟანგბადშემცველ ლიგანდებთან და არაა დამახასიათებელი ნაერთები გოგირდშემცველ ლიგანდებთან. ეს უკანასკნელი შეიძლება აიხსნას შესაბამისი სულფიდების უმდგრადობით წყალხსნარებში და წარმოქმნილ კოორდინაციულ ნაერთებში ბმების ნაწილობრივ იონური (არაკოვალენტური) ხასიათით.

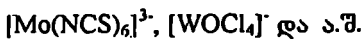
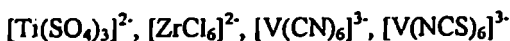
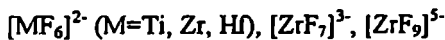
ურანისა და ტრანსურანული ელემენტების დიდმა პრაქტიკულმა მნიშვნელობამ განაპირობა მათი ქიმიის და კერძოდ, კოორდინაციული ქიმიის ფუნდამენტური შესწავლა. ყველაზე კარგად მაინც სხვა აქტინიდებთან შედარებით შესწავლილია ურანის, თორიუმის, ნეპტუნიუმის და პლუტონიუმის კოორდინაციულ ნაერთთა ქიმია. ეს მეტალები ხასიათდება აკვო-, ჰიდროქსო-, ოქსო, აცეტატო-, ფორმიატო-, ოქსალატო-, კარბონატო-, ფტორო- და ა.შ. კომპლექსების წარმოქმნის დიდი უნარით. საკმარისად მრავალია მათ მიერ წარმოქმნილი კოორდინაციული ნაერთები აზოტ- და გოგირდშემცველ ლიგანდებთანაც. აღნიშნული მეტალების ატომთა საკოორდინაციო რიცხვი 5, 6, 4-ის

ტოლია. ისინი წარმოქმნიან როგორც ერთბირთვიან, ასევე ორბირთვიან და მრავალბირთვიან ნაერთებს.

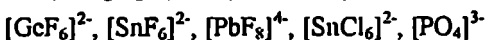
პერიოდული სისტემის მესამე ჯგუფის ელემენტებს შორის განსაკუთრებული ადგილი უკაჟია გალიუმის ქვეჯგუფის მეტალებს: გალიუმს, ინდიუმს და თალიუმს. შესაბამისი კოორდინაციული ნაერთების ანალიზი მოწმობს, რომ კომპლექსწარმოქმნის უნარი დამოკიდებულია როგორც მეტალის, ასევე ლიგანდის ბუნებაზე. მაგალითად, მათი ფტორიდები უმდგრადობის მუდმივას სრდის კვალობაზე ასეთ რიგს ქმნის $Ga < In < Tl$. ფტორიდებიდან ოქსალატოკომპლექსებზე გადასვლისას კათიონის რადიუსის სრდის შესაბამისად კომპლექსების მდგრადობა მცირდება. აღსანიშნავია ის გარემოებაც, რომ ინდიუმი და თალიუმი იძლევა საკმაოდ დიდი რაოდენობის აცეტატოკომპლექსებს.

თალიუმი (III) წარმოადგენს ერთ-ერთ ტიპურ კომპლექსწარმომქმნელ მეტალს. მისთვის სინთეზირებულია და კარგადაა შესწავლილი მრავალი კოორდინაციული ნაერთი ანოტ'მემცველ ლიგანდებთან, აგრეთვე ბევრი აციდოკომპლექსი. დადგენილია, რომ ამიაკთან, პირიდინთან, ეთილენდიამინთან, დიპირიდილთან, ფენანტროლთან თალიუმის... (III) კოორდინაციული ნაერთების სტაბილურობა ასეთივე თანმიმდევრობით იზრდება.

IV, V, VI ჯგუფები: მეოთხე, მეხუთე და მეექვსე ჯგუფების თანაური ქვეჯგუფის მეტალები ხასიათდება კომპლექსწარმოქმნის თითქმის ერთნაირი უნარით. მათთვის ცნობილია, კოორდინაციული ნაერთები:



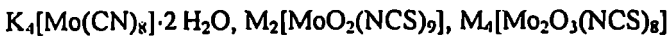
მეოთხე, მეხუთე და მეექვსე ჯგუფების მთავარი ქვეჯგუფის ელემენტებისათვის კომპლექსწარმოქმნის უნარი საგრძნობლად შემცირებულია, თუმცა მათთვის მაინც ცნობილია მრავალი კოორდინაციული ნაერთი, მაგალითად:



$[S_2O_3]^{2-}$, $[SeO_4]^{2-}$, $[TeCl_6]^{2-}$, $[TeI_6]^{2-}$ და ა.შ.

პერიოდული სისტემის მეექვსე ჯგუფის თანაური ქვეჯგუფის (ქრომის ქვეჯგუფის) ელემენტები ერთერთი ტიპური კომპლექსწარმომქმნელია, ქრომი კი "კლასიკური" კომპლექსწარმომქმნელი მეტალია. ქრომისათვის (III) ყველაზე მნიშვნელოვანია აზოტ- და ჟანგბადშემცველ ლიგანდებთან კოორდინაციული ნაერთების წარმოქმნა. მისთვის დამახასიათებელია აგრეთვე აციდოკომპლექსები. ქრომი წარმოქმნის კოორდინაციულ ნაერთებს სხვადასხვა დაჟანგვის ხარისხის მდგომარეობაში, კერძოდ Cr(III), Cr(II), Cr(IV), Cr(VI), Cr(V).

გაცილებით ნაკლებადაა მიღებული და შესწავლილი მოლიბდენის და ვოლფრამის კოორდინაციული ნაერთები, ვიდრე ქრომისა. ამასთანავე მოლიბდენის და ვოლფრამის კომპლექსები აზოტშემცველ ლიგანდებთან გაცილებით ნაკლებადმდგრადია წყალხსნარებში. მოლიბდენი შედარებით სტაბილურ ნაერთებს წარმოქმნის აციდოლიგანდებთან. მაგალითად,



და ა.შ.

აღნიშნული მეტალები წარმოქმნიან აქროლად კარბონილებს:



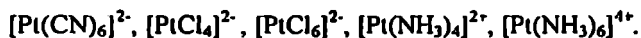
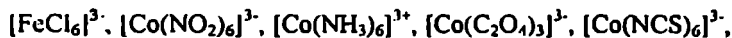
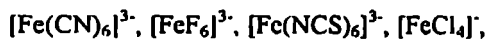
VII ჯგუფი. მეშვიდე ჯგუფის მთავარი ქვეჯგუფის ელემენტები, კერძოდ ჰალოგენები შედარებით სუსტად ავლენს კომპლექსწარმომქმნის უნარს. გარდა ჟანგბადშემცველი მჟაეებისა და პოლიჰალოგენიდებისა, ისინი პრაქტიკულად არ იძლევიან კოორდინაციულ ნაერთებს.

მეშვიდე ჯგუფის ელემენტებიდან ტიპური კომპლექსწარმომქმნელებია მანგანუმი და რენიუმი. ამათანავე, მანგანუმი კოორდინაციულ ნაერთებს იძლევა დაჟანგულობის ხარისხის სხვადასხვა მდგომარეობაში. ამჟამად ცნობილია მანგანუმის უამრავი კოორდინაციული ნაერთი აზოტ- და ჟანგბადშემცველ ორგანულ ლიგანდებთან, აციდოლიგანდებთან.

რენიუმის კოორდინაციულ ნაერთები გაცილებით ნაკლებადაა ცნობილი და ისე სრულყოფილად არ არის შესწავლილი. როგორც მანგანუმისა. რენიუმის საკმარისად მდგრად ნაერთებს

წარმოადგენენ პერენატები $M[ReO_4]$, ოქსიქლორიდები $M_2[ReOCl_5]$, ოქსიციანატები $M_2[ReO(CN)_5]$ და ამიაკატები $[Re(NH_3)_6]Cl_5$, ორმაგი პალოგენიდები $M_2[ReCl_6]$ და ა.შ.

VIII ჯგუფი. ყველაზე ტიპური კომპლექსწარმოქმნელი მეტალებია პერიოდული სისტემის მერვე ჯგუფის თანაური ქვეჯგუფის მეტალები. მათი კოორდინაციული ნაერთების კლასიკური მაგალითებია:



დღეისათვის ლიტერატურაში აღწერილია ამ მეტალთა უამრავი კოორდინაციული ნაერთი, რომლებშიც ლიგანდების როლს ასრულებს აზოტ-, ჟანგბად-, გოგირდ- და ფოსფორშემცველი ორგანული ნაერთები. ხაზგასმით უნდა აღინიშნოს ის გარემოება, რომ მერვე ჯგუფის ელემენტები ღიდ უნარს აკლენს წარმოქმნას. არა მარტო ერთბირთვიანი, რამეა ორბირთვიანი და პოლიმერული აღნაგობის კოორდინაციული ნაერთებიც. მათთვის დამახასიათებელია კარბონილური და კლასტრული ნაერთებიც.

დ. ი. მენდელეევის პერიოდულ სისტემაში ელემენტების მდებარეობისა და მათი კომპლექსწარმოქმნის უნარის ურთიერთდამოკიდებულების მოკლე ანალიზიდან გამომდინარეობს, რომ ელემენტების კომპლექსწარმოქმნის უნარი (ანალოგიურად მათი სხვა ქიმიური თვისებების) პერიოდულად იცვლება. პერიოდის დასაწყისში იგი მინიმალურია, შემდეგ იზრდება და მაქსიმუმს აღწევს მერვე ჯგუფში. შემდგომ კომპლექსწარმოქმნის უნარი მცირდება, ინერტულ აირებს კი იგი საერთოდ არ გააჩნია. ელექტროსტატიკური და კვანტურმექანიკური თეორიები ელემენტთა კომპლექსწარმოქმნის აღწერილ პერიოდულ ცვლილებას სხვადასხვანაირად ხსნის.

კოორდინაციული ნაერთების გამოყენება

კოორდინაციული ნაერთები ფართოდ გამოიყენება მედიცინაში, ანალიზურ ქიმიაში, მრეწველობის მრავალ დარგში, სოფლის მეურნეობაში, სპეციალური დანიშნულების მქონე ტექნიკაში და ა.შ. განვიხილოთ მათი გამოყენების ზოგიერთი სფერო.

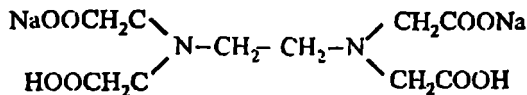
15.1. ანალიზური და ორგანული ქიმია

1835 წელს კან-მა შეამჩნია, რომ პლატინის მარილების და ორვალენტოვანი კალას მარილების ხსნარების ურთიერთქმედებისას ადგილი აქვს მკვეთრი-წითელი ფერის წარმოქმნას. აღნიშნული რეაქცია აღმოჩნდა ძალზე მგრძობიარე. ამ შეფერილ ხსნარს მოგვიანებით უწოდეს “Платиновый пурпур”. ამ რეაქციის საფუძველზე დამუშავებული იყო პლატინის ანალიზური განსაზღვრის მეთოდები.

ინტენსიური შეფერილობის წარმოქმნას აქვს ადგილი პლატინის ნაცვლად მისი ოჯახის მეტალების შემთხვევაშიც. დღეისათვის დადგენილია, რომ პლატინის ჯგუფის მეტალების და ორვალენტოვანი კალას ბიმეტალურ კომპლექსებს შემდეგი შედგენილობა აქვს: $[Pt(SnCl_3)_5]^{3-}$, $[Ir(SnCl_3)_5Cl]^{3-}$, $[Pd(SnCl_3)_5]^{3-}$.

განსაკუთრებული მნიშვნელობა კომპლექსწარმოქმნამ, კერძოდ ციკლწარმოქმნამ ანალიზურ ქიმიაში მოიპოვა. ციკლწარმოქმნილი ორგანული რეაგენტების სინთეზს საფუძველი ჩაეყარა ჩუგაევის შრომებით. ასეთთა რიცხვს მიეკუთვნება რთული ორგანული ლიგანდები - კომპლექსონები. მაგალითად, ეთილენდიამინტეტრაამარმუავა, რომელიც ჰექსადენტატური ლიგანდის ფუნქციას ასრულებს. ანალიზურ ქიმიაში კომპლექსონები გამოიყენებიან პრაქტიკულად ყველა კათიონის და მრავალი ანიონის ტიტრირებულ მეთოდით განსასაზღვრავად.

კომპლექსონომეტრიულ მეთოდში ძირითადად გამოიყენება ე.წ. კომპლექსონ-III-ეთილენდიამინტეტრაამარმუავას ნატრიუმის მარილი $C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2$

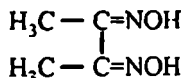


მას ტრილონ-ბ და ხელატონ-III-საც უწოდებენ.

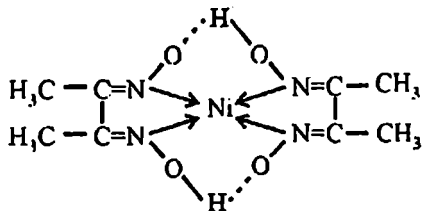
აღნიშნული მეთოდი ანალიზურ ქიმიაში შემოიღო კ. შვარცენბახმა, რომელმაც ჯერ კიდევ 1945 წელს შეიმუშავა კალციუმისა და მაგნიუმის იონების გატიტრის მეთოდი. მანვე შეიმუშავა კომპლექსონმეტრიის მეთოდის თეორიაც.

კომპლექსონმეტრიულ მეთოდი გამოიყენება წყლის სიხისტის დასადგენად. მეტალთა განსაზღვრისათვის სხვადასხვა მასალებში, კერძოდ, მინერალურ ნედლეულში, მეტალურგიული თუ ტექნოლოგიური წარმოების პროდუქტებში, ფარმაცევტულ პრეპარატებში. ამასთანავე კომპლექსონ-III წარმოქმნის საკმარისად მდგრად კოორდინაციულ ნაერთებს. კომპლექსწარმოქმნა საშუალებას იძლევა არა მარტო თვისობრივად იქნეს აღმოჩენილი ესა თუ ის ელემენტი, არამედ რაოდენობრივადაც განისაზღვროს იგი.

უდიდესი მნიშვნელობა მოიპოვა ნიკელის აღმოჩენის და განსაზღვრის ჩუგაევის მიერ მოწოდებულმა მეთოდმა დიმეთილგლიოქსიმით:



რომელიც ნიკელის იონთან წარმოქმნის მტკიცე კომპლექსს:



პლატინის ჯგუფის მეტალების მიერ ადვილად ხსნადი ნიტრიტო კომპლექსების $\text{Na}_2[\text{M}(\text{NO}_2)_4]$, $\text{Na}_3[(\text{NO}_2)_6]$, სადაც $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Rh}, \text{Ir}$ წარმოქმნა საშუალებას იძლევა გამოვეყნოთ ეს მეტალები მინარეგებიდან და დავაცილოთ სხვა მეტალებისაგან. როგორც ლაბორატორიაში, ასევე მრეწველობაშიც სუფთა პლატინას, პა-

ლადიუმს, როდიუმს და ირიდიუმს ღებულობენ კოორდინაციული ნაერთებისა.

ტექნიკაში მეტად საჭირო აღუშინის წარმოება დამყარებულია მისი კოორდინაციული ნაერთის – კრიოლიტის $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ და ოქსიდის Al_2O_3 ნაღლობის ელექტროლიზზე. ნიობიუმისა და ტანტალის გასუფთავება დაფუძნებულია მათი კოორდინაციული ნაერთების $\text{R}_2[\text{NbOF}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ და $\text{K}_2[\text{TaF}_6]$ ურთიერთისაგან დაცილება და შემდგომ მათი ნაღლობის ელექტროლიზზე.

ნიკელის უნარი წარმოქმნას კარბონილური ნაერთი $\text{Ni}(\text{CO})_4$ მისი მადნების გადაშუშავებისა და სხვა მეტალებისაგან (მაგალითად, კობალტისაგან) მისი დაცილების საშუალებას იძლევა.

მონიკელება, მოქრომვა, მოოქროება და ა.შ. პრაქტიკულად დამყარებულია შესაბამისი მეტალების კოორდინაციული ნაერთების ხსნარების ელექტროლიზზე.

50-60-იან წლებში სამეცნიერო-ტექნიკური პროგრესი, მისი მრავალი პრობლემის გადაწყვეტა შესაძლებელი გახდა მხოლოდ კოორდინაციული ნაერთების გამოყენების საფუძველზე. მაგალითად, ისეთი მნიშვნელოვანი მეტალების როგორცაა ურანი, თორიუმი, პლუტონიუმი, გასუფთავება დამყარებულია კოორდინაციულ ნაერთთა წარმოქმნის რეაქციებზე. კოორდინაციული ნაერთების $\text{K}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$, $\text{Na}_2[\text{Th}(\text{CO}_3)_5 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ წარმოქმნა შესაძლებელს ხდის ურანი და თორიუმი გასუფთავდეს რკინის, ალუმინის, სპილენძის, კალისა და სხვა მეტალთა მინარევებისაგან. კოორდინაციული ნაერთების $\text{K}[\text{ThCl}_5]$, $\text{NH}_4[\text{ThCl}_5]$, $\text{Na}[\text{ThCl}_5]$ თერმული დაშლით ღებულობენ სუფთა მეტალურ თორიუმს.

დიდი გამოყენება ჰპოვა კომპლექსწარმოქმნამ ორგანულ ქიმიაში. კერძოდ, რთული ორგანული ნაერთების მისაღებად გაცილებით მარტივი ორგანული ნაერთებიდან მეტალთა იონების თანაობისას. პრინციპში, მარტივ ნივთიერებას უნდა გააჩნდეს ლიგანდის თვისებები მეტალის იონთან მიმართებაში. მეტალის იონი ახდენს მარტივი ნივთიერების სტერეოქიმიურ ორიენტაციას. შესაბამისად, რეაქციის წარმართვას გარკვეული გზით. სინთეზის ასეთ მეთოდს ხშირად უწოდებენ ტემპლატურ სინთეზს.

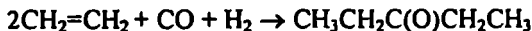
15.2. მეტალოკომპლექსური კატალიზი

მეტალთა კოორდინაციულმა ნაერთებმა დიდი გამოყენება მოიპოვეს როგორც კატალიზატორებმა სამრეწველო მნიშვნელობის მქონე პროცესებში. მსოფლიოში დაბატონებულია მრავალი კოორდინაციული ნაერთი ამ მხრივ.

კოორდინაციულ ნაერთებს უნარი აქვთ გააქტიურონ წყალბადის, ჟანგბადის, აზოტის, ნახშირბადის(II) ოქსიდის, ოლეფინების, აცეტილენის რიგის ნახშირწყალბადების მოლეკულები. ასეთი კატალიზატორების საშუალებით შესაძლებელია კატალიზური პროცესების წარმართვა ხსნარებში ე.ი. ჰომოგენურ სისტემებში. ამასთან, იძლევიან საშუალებას პროცესების შერჩევით და სტერეოსეკლექტიური წარმართვისათვის.

1938 წელს როელენმა აღმოაჩინა რეაქცია, რომელიც საშუალებას იძლევა გარდაექმნათ ოლიფინები ჟანგბადშემცველ ნაერთებში. კატალიზატორებად გამოყენებული იყო გარდამავალი მეტალების კარბონილები.

პროცესი მიმდინარეობს ორი მიმართულებით:



კატალიზატორებად გამოყენებული იყო:



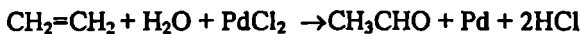
გასული საუკუნის 50-იან წლებში სამრეწველო მასშტაბით განახორციელეს ეთილენის და შემდეგ პროპილენის პოლიმერიზაციის პროცესი. ვიდრე მონახავენ სათანადო კატალიზატორებს, აღნიშნული პროცესი მიმდინარეობდა 2000 ატმოსფერულ წნევაზე. ტიტანისა და ალუმინის კომპლექსების კატალიზატორებად გამოყენებით შესაძლებელი გახდა წნევის 100-ჯერ შემცირება. ამასთან ერთად, მოხერხდა მიღებული პოლიოლეფინების ხარისხის (ნაკლები განტოტვა, კარგი კრისტალურობა) გაუმჯობესება. ამ შრომებისათვის ციგლერმა და ნატამ 1963 წელს ნობელის პრემია დაიმსახურეს.

ამჟამად დადგენილია, რომ ეთილენისა და სხვა ალკენების პოლიმერიზაციის წარმართვა შეუძლია პერიოდული სისტემის I-

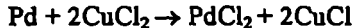
III ჯგუფების ელემენტების ალკილ-, ჰიდრიდ- და ჰალოგენშემცველი ნაერთებისა და IV-VIII ჯგუფის გადამავალი მეტალების კოორდინაციული ნაერთების მიერ წარმოქმნილ სისტემებს. მაგალითად, ციგლერ-ნატას სამრეწველო კატალიზატორებს ჩვეულებრივ ამზადებენ $TiCl_3$ ან $TiCl_4$ და $AlEt_3$ ან $AlEt_2Cl$ ურთიერთქმედებით. ამ კატალიზატორების მომზადების დეტალებს სამრეწველო ფირმები საიდუმლოდ ინახავენ. რაც შეეხება აღნიშნული სისტემების საშუალებით პოლიმერიზაციის პროცესების მექანიზმს, მის შესახებ ჯერჯერობით მეცნიერთა და ინჟინერთა ერთიანი აზრი არ არსებობს.

ერთმანეთისაგან დამოუკიდებლად, პრაქტიკულად ერთდროულად შმიდტმა და ჰაფნერმა გერმანიაში ხოლო ი. სირკინმა და ი. მოისევემა საბჭოთა კავშირში, გამოიმუშავეს ეთილენიდან აცეტალდეჰიდის მიღების სამრეწველო მეთოდი.

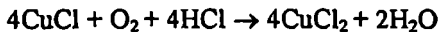
პალადიუმის (II) ქლორიდის წყალხსნარში ეთილენის გატარებისას მიმდინარეობს რეაქცია:



ხსნარში $CuCl_2$ არსებობისას ხდება პალადიუმის რეგენირება:

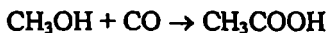


სპილენძის დაჟანგვას ახდენენ ჰაერის ჟანგბადით:

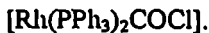


აცეტალდეჰიდის სინთეზი მიმდინარეობს ერთ საფეხურად, ატარებენ რა ეთილენისა და ჟანგბადის ნარევეს რეაქტორში, რომელშიც არის $PdCl_2$ და $CuCl_2$.

ძმარმუქავას მილიონობით ტონას ღებულობენ მსოფლიოში მეთანოლის კატალიზური კარბონილირებით:



კატალიზატორად გამოიყენება კოორდინაციული ნაერთი:



15.3. ბიოარაორგანული ქიმიკა

დიდი ხანია ცნობილია, რომ ისეთი მნიშვნელოვანი ნივთიერებები, როგორებიცაა სისხლის კემინი, ქლოროფილი, ვიტამინი B₁₂ წარმოადგენენ რკინის, მაგნიუმის და კობალტის კოორდინაციულ ნაერთებს შესაბამისად.

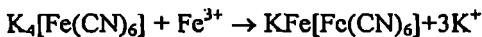
ა. გრინბერგისა და მ. აზიზოვის მიერ მიღებული იყო ნიკოტინის მეჯავას ამილისა და კობალტის(II) ქლორიდის ბაზაზე კომპლექსი $(Co(AHK)_2Cl_2$ – “კოამიდი”, რომელიც ეფექტური სამკურნალო პრეპარატია ზოგიერთი სახის ანემიის. რკინის(III) კომპლექსი კი იგივე ნიკოტინმეჯავას ამიდთან “ფერამიდი” წარმოადგენს რკინადეფიციტური ანემიის სამკურნალო პრეპარატს.

ჯერ კიდევ 1969 წელს იყო დადგენილი, რომ ცის-[$Pl(NH_2)_2Cl_2$] გააჩნია მკურნალოდ გამოხატული სიმსივნესაწინააღმდეგო თვისება. უნდა აღინიშნოს, მის ტრანს-იზომერს ასეთი თვისებები არ გააჩნია. მთელს მსოფლიოში გრძელდება უფრო აქტიური პრეპარატების ძიება-სინთეზი. ამჟამად სწრაფად ვითარდება შედარებით ახალი დარგი ქიმიისა – ბიოარაორგანული ქიმიკა. იგი შეისწავლის ცოცხალ ორგანიზმებში შემაჯავალ არაორგანულ ნაერთებს. დადგენილია, რომ 11 მეტალი (“სიცოცხლის მეტალები”) Na, K, Mg, Ca, V, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo უნიკალურ ბიოლოგიურ როლს ასრულებენ ცოცხალ ორგანიზმში. ამასთან, ცოცხალ ორგანიზმებში მეტალთა იონები, როგორც წესი შედიან კოორდინაციულ ნაერთების სახით. ამიტომაც, ცხადია ბიოარაორგანული ქიმიკა პრინციპში წარმოადგენს ბიოკოორდინაციულ ქიმიკას.

15.4. საღებრები

ამჟამად მეტალების მრავალი კოორდინაციული ნაერთი ფართოდ გამოიყენება როგორც საღებარი და პიგმენტო. განსაკუთრებით, საყურადღებოა კომპლექსები აზონაერთებთან. ფართოდ გამოიყენება ქრომის, კობალტის, სპილენძის კომპლექსები დიოქსი-აზო-, კარბოქსი-ოქსიაზო-, ამინო-ოქსი-აზონაერთებთან, რომლებიც თვით წარმოადგენენ საღებრებს. ცხადია, აღნიშნულ მეტალთა იონები მნიშვნელოვნად აუმჯობესებენ ამ ორგანული საღებრების რიგ თვისებებს.

ერთ-ერთ უძველეს არაორგანულ პიგმენტს წარმოადგენს კოორდინაციული ნაერთი, ე.წ. “რკინის ლაჟვარდი” – $K_4[Fe(CN)_6]$. ის მიღებული იყო 1704 წელს ბერლინში დისბახის მიერ. აქედან სახელწოდებაც “ბერლინის ლაჟვარდი”. ეს ნაერთი მიღებული იყო საქონლის სისხლის და პოტაშის K_2CO_3 ერთად გამოწვეით. ცილოვანი ნაერთების გამოწვეით ტუტეებთან (ტუტე ნაერთებთან) წარმოიქმნებიან ციანიდები, რომლებიც შედიან რა რეაქციაში რკინის მარილებთან, მიიღება $K_4[Fe(CN)_6]$ (“სისხლის ყვითელი მარილი”). ამ მარილის ურთიერთქმედებით რკინის (III) იონებთან წარმოიქმნება “ბერლინის ლაჟვარდი”



გარდა ზემოთ აღნიშნული სფეროებისა მეტალთა კოორდინაციული ნაერთები გამოიყენება სახალხო მეურნეობის სხვა დარგებშიც.

•

შინაარსი

	ბმ.
წინასიტყვაობა	3
შესავალი	5
პირველი თავი. ა. ვერნერის კოორდინაციული თეორია.....	7
მეორე თავი. კოორდინაციულ ნაერთთა ნომენკლატურა.....	14
მესამე თავი. კოორდინაციულ ნაერთთა ძირითადი კლასები.....	19
3.1. აკოკომპლექსები	19
3.2. ამინოკომპლექსები	20
3.3. აცილოკომპლექსები.....	22
3.4. ციკლური კომპლექსები ანუ ხელატები	23
3.5. მრავალბირთვიანი კომპლექსები	24
3.6. შიგაკომპლექსური ნაერთები.	27
3.7. კომპლექსები ბმებით მეტალი-მეტალი	29
3.8. კომპლექსები მაკროციკლური ლიგანდებით.....	30
3.9. π - კომპლექსები.....	31
3.10 მეტალთა კომპლექსონატები.....	32
მეოთხე თავი. კოორდინაციულ ნაერთთა იზომერია.....	33
4.1 გეომეტრიული იზომერია.....	33
4.2. ოპტიკური იზომერია.....	35
4.3. კოორდინაციული იზომერია.....	37
4.4. კოორდინაციული პოლიმერია.....	38
4.5. ჰიდრატული იზომერია.....	39
4.6. იონიზაციური მეტამერია.....	40
4.7. ბმების იზომერია.....	40
4.8. ტრანსფორმაციული იზომერია.....	41

49. კონფორმაციული იზომერია.....	41
მეხუთე თავი. კოორდინაციული ნაერთების სტერეოქიმია....	43
მექექსე თავი. კოორდინაციული ნაერთები უწყველო საკოორ- დინაციო რიცხვებით.....	52
6.1. კომპლექსები 2 და 3 საკოორდინაციო რიცხვით.	52
6.2. კომპლექსები 5 საკოორდინაციო რიცხვით.....	53
6.3. კომპლექსები საკოორდინაციო რიცხვით 7 და 8.	54
6.4. კომპლექსები საკოორდინაციო რიცხვით 9.....	56
6.5. კომპლექსები საკოორდინაციო რიცხვით 10.....	57
6.6. პლატინის(II) კომპლექსები 6 საკოორდინაციო რიცხვით.....	58
მეშვიდე თავი. ქიმიური ბმა კოორდინაციულ ნაერთებში	
7.1. ვალენტური ბმების მეთოდი.....	59
7.2. ელექტროსტატიკური კრისტალური ველის მეთოდი.	61
7.3. მოლეკულური ორბიტალების მეთოდი.....	67
მერვე თავი. კოორდინაციულ ნაერთთა ქიმიის ზოგიერთი კანონზომიერება. ტრანსგავლენა.....	71
მეცხრე თავი. კოორდინაციულ ნაერთთა სინთეზის ზოგიერთი ასპექტი.....	77
მეათე თავი. კოორდინაციულ ნაერთთა ფუძე და მჟავური თვის- სებები.....	82
მეთერთმეტე თავი. კოორდინაციულ ნაერთთა კვლევის მეთოდები.....	87
11.1. კოორდინაციულ ნაერთთა ხსნარების მოლური ელექტროგამტარობა.....	91
11.2. კოორდინაციულ ნაერთთა რხევითი სპექტრები.	92
11.2.1. მეტალთა ამიაკატები.....	99

11.2.2. აკეოკომპლექსები.....	101
11.2.3. თიოციანატოკომპლექსები.....	102
11.2.4. მეტალთა კარბონილები.....	103
11.3. კოორდინაციულ ნაერთთა მაგნიტური თვისებები	104
11.4. კოორდინაციულ ნაერთთა თერმოგრაფიმეტრიული ანალიზი.....	106
მეთორმეტე თავი. ხსნარებში კოორდინაციულ ნაერთთა მდგრადობა.....	107
მეცამეტე თავი. იზო- და პეტეროპოლიმეალები. პოლიჰალოგენიდები.....	112
მეთოთხმეტე თავი. ელემენტთა კომპლექწარმოქმნის დამოკიდებულება პერიოდულ სისტემაში მათ მდებარეობაზე.....	117
მეთხუთმეტე თავი. კოორდინაციული ნაერთების გამოყენება	124
15.1. ანალიზური და ორგანული ქიმია.....	124
15.2. მეტალოკომპლექსური კატალიზი.....	127
15.3. ბიოარაორგანული ქიმია.....	129
15.4. საღებრები.....	129