

ԵՐԵՎԱՆԻ ՊԵՏԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ

Գ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Ռ. ԱԴԱՍՅԱՆ
Ա. ՄԱՐՏԻՐՅԱՆ

ԿՈՄՊԼԵՔՍ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

ԵՐԵՎԱՆ
ԵՊՀ ՀՐԱՏԱՐԱԿԶՈՒԹՅՈՒՆ
2023

ՀՏԴ 546-3(075.8)

ԳՄԴ 24.116.6g73

Պ 505

*Հրատարակության է երաշխավորել
ԵՊՀ գիտական խորհուրդը:*

Խմբագիր՝

քիմ. գիտ. դոկտոր, պրոֆեսոր, գիտության վաստակավոր
գործիչ Տ. Վ. Ղուչիկյան

Պետրոսյան Գ., Ադամյան Ռ., Մարտիրյան Ա.

Պ 505 Կոմպլեքս միացություններ/ Գ. Պետրոսյան,

Ռ. Ադամյան, Ա. Մարտիրյան.- Եր.: ԵՊՀ հրատ., 2023, 164 էջ:

Առաջին անգամ մայրենի լեզվով ներկայացվում է «Կոմպլեքս միացություններ» ձեռնարկը, որտեղ ընդգրկված են պարբերական համակարգի բոլոր խմբերի տարրերի առաջացրած կոմպլեքս միացությունները:

Ձեռնարկը նախատեսված է «Քիմիա», «Մենդի անվտանգություն», «Դեղագիտական քիմիա» մասնագիտությունների, ԵՊՀ կենսաբանության ֆակուլտետի ուսանողների համար: Այն օգտակար կլինի նաև բուհերի ուսանողներին, քիմիկոս գիտաշխատողներին, մագիստրոսներին, ասպիրանտներին և հանրակրթական դպրոցների ուսուցիչներին:

ՀՏԴ 546-3(075.8)

ԳՄԴ 24.116.6g73

ISBN 978-5-8084-2620-7

<https://doi.org/10.46991/YSUPH/9785808426207>

© ԵՊՀ հրատ., 2023

© Պետրոսյան Գ., Ադամյան Ռ., Մարտիրյան Ա., 2023

ԱՌԱՋԱԲԱՆ

Ներկայացվող ձեռնարկում, ըստ տարբեր սկզբունքների, բերված են կոմպլեքս միացությունների ու լիզանդների դասակարգումը, անվանակարգումն ու կոմպլեքս միացություններում քիմիական կապի բնույթը մեկնաբանող տեսությունները (արժեքային կապի, բյուրեղային դաշտի ու մոլեկուլային օրբիտալների եղանակները):

Առանձին բաժիններում ներկայացված են կոմպլեքսային միացությունների թերմոդինամիկական ու կինետիկական կայունությունները, ինչպես նաև դրանց փոխանակման ու օքսիդավերականգնման ռեակցիաները:

Ձեռնարկում մանրամասն ներկայացված են d տարրերի կարբոնիլների ստացումը, դրանցում կապերի բնույթն ու առաջացման մեխանիզմները:

Առանձին բաժիններով անդրադարձ է կատարվում յուրաքանչյուր տարրի (ըստ պարբերական համակարգի երկար տարբերակի՝ առաջինից մինչև տասնութերորդ խմբերի) կոմպլեքսային միացությունների ստացմանը, կապի բնույթին, հատկություններին, կենսաբանական դերին ու կիրառությանը:

Ձեռնարկում ուշադրություն է դարձվել կոմպլեքսային կառուցվածք ունեցող որոշ դեղամիջոցներին, ինչպես նաև այն լիզանդներին, որոնք թունազերծում են օրգանիզմը:

Հեղինակները շնորհակալություն են հայտնում Երևանի պետական համալսարանի քիմիայի ֆակուլտետի անօրգանական ու անալիտիկ քիմիայի ամբիոնի աշխատակիցներին՝ ձեռնարկի պատրաստմանը օժանդակելու համար: Խորին երախտագիտություն են հայտնում ԵՊՀ քիմիայի ֆակուլտետի դեկան, ք.գ.դ., պրոֆ. Տ. Վ. Ղոչիկյանին ձեռնարկի խմբագրման համար:

Լինելով «Կոմպլեքսային միացություններ» առարկայի հայերեն առաջին ձեռնարկը՝ այն, անշուշտ, գերծ չի լինի թերություններից, և հեղինակները սիրով ու շնորհակալ վերաբերմունքով կընդունեն շահագրգիռ բոլոր մասնագետների այն բոլոր դիտողությունները, որոնք, անկասկած, կնպաստեն ձեռնարկի որակի էլ ավելի բարձրացմանը:

Հեղինակներ

ԿՈՄՊԼԵՔՍ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆՈՒԹԱԳԻՐԸ

Այն միացությունները, որոնցում քիմիական տարրերը ցուցաբերում են իրենց սովորական առավելագույն արժեքանակությունը, կոչվում են արժեքականորեն հագեցած կամ առաջին կարգի միացություններ: Կան միացություններ, որոնք արժեքական ընդհանուր պատկերացումներով հնարավոր չէ բացատրել, օրինակ՝ $[\text{SiF}_6]^{2-}$ -ում **Si**-ի արժեքականությունը հավասար է 6-ի, բայց այն սովորական միացություններում քառավալենտ է: Վերներն առաջին անգամ առաջ քաշեց այն գաղափարը, որ տարրերը, իրենց սովորական արժեքականության հագեցումից հետո առաջացնելով միացությունների մի համախումբ, որոնք կոչվում են կոմպլեքս միացություններ, ընդունակ են ցուցաբերելու լրացուցիչ արժեքականություն, որը կոչվում է կոորդինացիոն: Կոմպլեքս միացությունում ամեն կենտրոնական ատոմ, իոն շրջապատված են որոշակի թվով լիգանդներով (ատոմ, իոն, մոլեկուլ), որոնք կազմում են կոմպլեքսի ներքին ոլորտն ու կենտրոնական մասնիկի հետ կապված են կովալենտ կապերով: Ներքին ոլորտը վերցվում է քառակուսի փակագծերում: Այն քիմիական ռեակցիաներում, բյուրեղացանցերում, լուծույթներում հանդես է գալիս որպես ինքնուրույն միավոր: Ներքին ոլորտի կենտրոնական տարրը (այն կարող է լինել պարբերական համակարգի ակցեպտորի դեր կատարող ցանկացած տարր), որի շուրջ խմբավորվում են իոնները կամ մոլեկուլները՝ լիգանդները (հիմնականում d տարրերի կատիոններ են), կոչվում է կոմպլեքսագոյացնող

Կոմպլեքսագոյացնողի կոորդինացման թիվը ներքին ոլորտում լիգանդների զբաղեցրած տեղերի թիվն է, այլ կերպ ասած՝ լիգանդների հետ առաջացրած բոլոր կապերի թիվը: Այն կոմպլեքսագոյացուցչի օքսիդացման աստիճանից ավելի մեծ է. կարող է լինել 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 12: Ավելի հաճախ հանդիպում են

կոորդինացման 4 ու 6 թվերը, որոնք համապատասխանում են կոմպլեքսի ամենասիմետրիկ երկրաչափական կառուցվածքներին՝ ութանիստ (օկտաէդր)՝ 6, քառանիստ (տետրաէդր) կամ քառակուսի՝ 4 և գծային՝ 2 կոորդինացման թվերով: Որքան մեծ է կոմպլեքսագոյացնողի օքսիդացման աստիճանը, այնքան մեծ է կոորդինացման թիվը, օրինակ՝ $[\text{Cu}^+(\text{NH}_3)_2]^+$ և $[\text{Cu}^{2+}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$: Չլիցքավորված լիգանդները սովորաբար միանում են կենտրոնական ատոմին ավելի մեծ թվով, քան լիցքավորվածները, օրինակ՝ $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ու $[\text{CoCl}_4]^{2-}$: Կոորդինացման թիվը կախված է լիգանդի չափսերից, օրինակ՝ $[\text{AlCl}_4]^-$ ու $[\text{AlF}_6]^{3-}$:

Ոչ մետաղական տարրերն առաջացնում են անիոնային կոմպլեքսներ՝ $[\text{SiF}_6]^{2-}$, $[\text{BH}_4]^-$, իսկ մետաղական տարրերը՝ ինչպես անիոնային, այնպես էլ կատիոնային՝ $[\text{AlF}_6]^{3-}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$:

ԼԻԳԱՆԴՆԵՐ

Լիգանդները կոմպլեքս միացության ներքին ոլորտում կենտրոնական իոնի կամ ատոմի հետ միացած ատոմներ, իոններ կամ մոլեկուլներ են:

Լիգանդները դասակարգվում են.

• քստ լիգանդ

1. անիոնային՝ F^- – ֆտորոն, Cl^- – քլորոն, O^{2-} – օքսոն, S^{2-} – թիոն, OH^- – հիդրօքսոն, CN^- – ցիանոն, CNS^- – թիոցիանոն, H^- – հիդրիդոն,

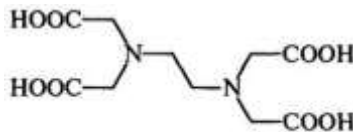
2. չեզոք կամ օրգանական բնույթի՝ N_2 – երկագոտ, N_2H_4 – հիդրազին, NH_3 – ամին, H_2O – ալվա, C_6H_6 – բենզոլ, $C_2H_4(NH_2)_2$ – էթիլենետրեկամին (**en**), CO – կարբոնիլ, NO – նիտրոզիլ,

• քստ կոմպլեքսագոյացնող իոնի հետ առաջացրած կապերի թվի

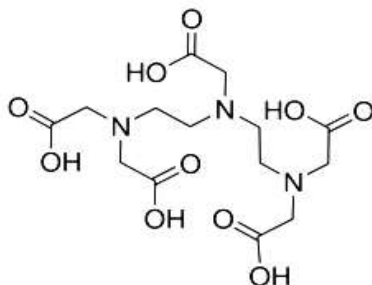
1. միադենտատ լիգանդներ, որոնք կոմպլեքսագոյացնողի հետ միացած են մեկ կապով՝ NH_3 , H_2O , CO , NO , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- , CN^- , OH^- ,

2. երկդենտատ լիգանդներ, որոնք միացած են երկու կապով՝ SO_4^{2-} , $C_2O_4^{2-}$, CO_3^{2-} , էթիլենետրեկամին (**en**՝ $NH_2 - CH_2 - CH_2 - NH_2$),

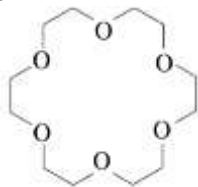
3. վեցադենտատ՝ էթիլենետրեկամինքառաքաղախաթթու՝



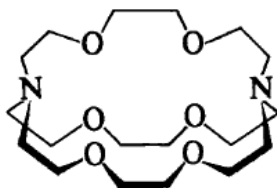
4. ութադենտատ՝ երկէթիլենետրեկամինհնգաքաղախաթթու՝



5. **ցիկլիկ լիգանդներ՝** կրաուն եթերները՝ 18-կրաուն-6՝



6. **կրիպտանդներ**, որոնք մակրոցիկլիկ լիգանդներ են, մետաղի կատիոնին բոլոր կողմերից կապում են՝ ներառելով այն յուրատեսակ վանդակում: Իրենց կառուցվածքով կրիպտանդների կոմպլեքսները մոտ են ներդրման միացություններին: 2,2,2-կրիպտանդ՝



7. **Կենսալիգանդներ:** Օրգանիզմում համեմատաբար քիչ են պարզ մոլեկուլները, որոնք մասնակցում են կենսաքիմիական ռեակցիաներին: Շատերը, փոխազդելով միմյանց հետ, առաջացնում են բավական բարդ կառուցվածքով կենսապոլիմերներ: Մակրոմոլեկուլների հատկությունները կախված են այն կազմող ցածրամոլեկուլային միացությունների բնույթից, միացման հաջորդականությունից, տարածական կառուցվածքից:

Որպես կենսալիզանդներ կարող են հանդես գալ օրգանիզմում գտնվող նյութերը, որոնք կոչվում են էնդոգեն լիզանդներ, և այն նյութերը, որոնք օրգանիզմը ստանում է դրսից (էկզոգեն):

Էնդոգեն լիզանդներ են բազմաշաքարները, սպիտակուցները, նուկլեինաթթուները, էկզոգեն՝ վիտամինները, դեղերը, արտաքին միջավայրի թունավոր նյութերը: Կենսալիզանդների դասակարգումը ներկայացված է Աղ. 1-ում:

Կենսալիզանդների դասակարգումը

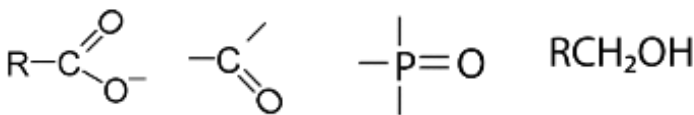
Աղյուսակ 1

Մակրոմոլեկուլներ և դրանց անալոգներ	Բազմաշաքար	ԴՆԹ, ՌՆԹ	Պրոտեին	Միցել
Միջին մոլեկուլային զանգվածով մոլեկուլներ	Օլիգոշաքար	Նուկլեոտիդ	Պեպտիդ	Լիպիդ
Ցածրամոլեկուլային նյութեր	Ածխաջուր Միաշաքար	Ազոտային հիմքեր	Ամինաթթու	Ճարպաթթու սպիրտ

Կարևոր կենսալիզանդներից են նուկլեինաթթուները, որոնք կրում, պահպանում և փոխանցում են կենսահնֆորմացիան: Դրանցում է կոդավորված օրգանիզմի համար տարատեսակ պրոտեինների սինթեզի գործընթացը, որում մեզ համար մուտքը շատ դեպքերում «արգելափակված է»:

Կենսալիզանդներում դոնորային են ֆունկցիոնալ խմբերի **O**, **N**, **S** ատոմները:

Թթվածինը գտնվում է հիմնականում հետևյալ ֆունկցիոնալ խմբերում՝

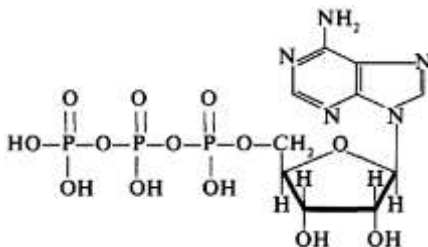


որոնցում այն ունի փոքր չափսեր, թույլ բևեռացում և գույգ էլեկտրոններ, որոնք ընդունակ են առաջացնելու դոնոր-ակցեպտորային կապ:

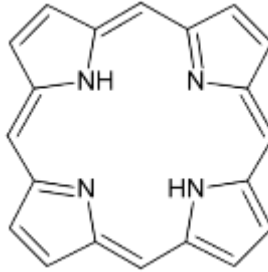
Ծծումբը, ի տարբերություն **O**-ի և **N**-ի, ունի մեծ չափսեր, բևեռացում ու էլեկտրոնային գույգ: Հաճախ կենսապիզանդում առկա են նշված 3 դոնորային ատոմները:

Լիզանդների դոնորային ատոմների՝ մետաղի նկատմամբ մրցակցային կոորդինացիան կախված է մի շարք պայմաններից ու գործոններից: Կարևոր գործոններից են կոմպլեքսագոյացման ռեակցիայի ընթացքի պայմանները (**pH**-ը, ջերմաստիճանը, լուծիչի բնույթը), բազմաֆունկցիոնալ խմբերով լիզանդների դոնորային ատոմների փոխազդեցության բնույթը, կոմպլեքսագոյացնողի լիցքն ու իոնի շառավիղը:

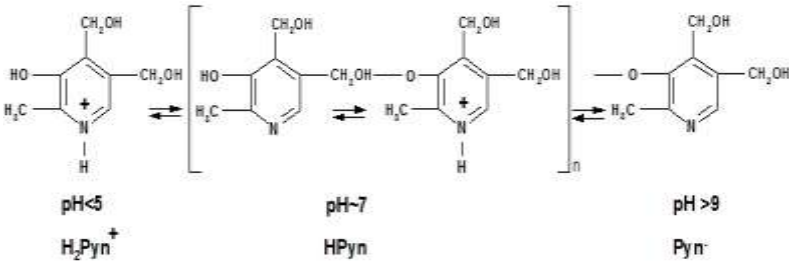
Կարևոր կենսապիզանդներից է **ԱԵՖ**-ը՝ ադենոզին եռֆոսֆորական թթուն՝



որը պարունակում է մետաղների իոնների հետ կոորդինացիայի համար շատ դոնորային ատոմներ: Դրանք են հետերոցիկլի ազոտի ատոմը, ռիբոզային հատվածի ու ֆոսֆատային խմբի թթվածնի ատոմները, պորֆիրինը:



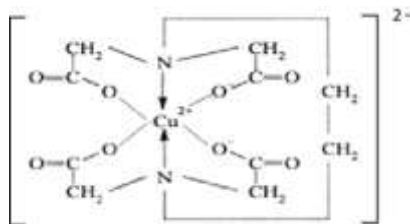
Կախված միջավայրի **pH**-ից՝ լիգանդը լուծույթում կարող է հանդես գալ տարբեր ձևերով և կապ առաջացնել տարբեր կոորդինացիաներով, օրինակ՝ պիրիդոքսինը (վիտամին **B6** – **Pyn** պիրիդոքսին)։



8. Բազմալիգանդներ: Բնական բազմալիգանդներ են բազմապետիդները, բազմաշաքարները: Կյանքի համար անհրաժեշտ կենսածին **d** տարրեր **Zn, Cu, Fe, Mn, Co, Mo** մետաղները առաջացնում են կենսակոմպլեքսներ, որոնցում որպես լիգանդ հանդես են գալիս ամինաթթուների մնացորդները, պետիդները, հորմոնները, նուկլեինաթթուները: Սպիտակուցային մոլեկուլների հետ այդ առաջացած կոմպլեքսների միասնությունը կոչվում է կենսակլաստեր: Կենսակլաստերի ներսում կա խոռոչ: Տեղավորվելով այդ խոռոչի ներսում՝ մետաղի իոնը կապվում է **OH**, **SH**, **COO**⁻, **NH**₂ խմբերի դոնորային ատոմների հետ: Այսպես առաջանում են մետաղաֆերմենտները:

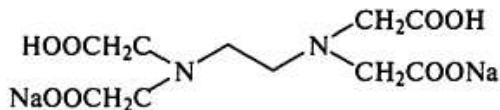
9. **Կոմպլեքսոնները** օրգանական խելատ առաջացնող միացություններ են, որոնց մոլեկուլի բաղադրության մեջ կան կոորդինացման ընդունակ ատոմներ՝ **O, N, S, P**, ինչպես նաև կարբօքսիլային, ֆոսֆոնիլային խմբեր: Կոմպլեքսոնները, որպես կանոն, ջրում լուծվող բյուրեղային նյութեր են (որոշ կոմպլեքսոններ՝ ցվիտեր-իոնի (երկբևեռ) ձևով): Կոմպլեքսոնները բազմաօնային թթուներ են: Ջրային լուծույթում **d, f**, հողալկալիական և ալկալիական որոշ մետաղների իոնների հետ առաջացնում են տարբեր բաղադրության ներկոմպլեքսային միացություններ՝ կոմպլեքսոնատներ՝ միամիջուկ թթվային – **MH_xL**, միջին կամ նորմալ – **ML**, հիդրօքսոկոմպլեքսոնատ – **M(OH)_xL**, երկմիջուկ կամ բազմամիջուկ՝ **M₂L**, **M_xL**, երկկոմպլեքսոնատ՝ **ML₂**, եռկոմպլեքսոնատ՝ **ML₃**: Կոմպլեքսոնատների կայունությունը պայմանավորված է նրանով, որ մետաղի իոնը շրջափակվում է խելատային մի քանի ցիկլերի մեջ, օրինակ՝

Cu^{2+} - ի էթիլենտրեկամինքառաացետատը:



Առավել շատ կիրառվող կոմպլեքսոններն են՝

- էթիլենտրեկամինքառաացախաթթվի երկնատրիումական աղը, Տրիլոն-Բ-ն (կոմպլեքսոն III),



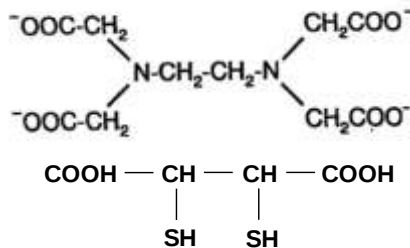
- էթիլենտրեկամինքառաացախաթթուն (կոմպլեքսոն II),
- նիտրիլտեռաացախաթթուն $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$ (կոմպլեքսոն I),

- երկէթիլէնէռամփինհնգաքացախաթթուն:

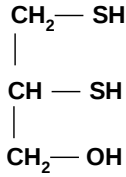
Կոմպլեքսոնները, որպէս կանոն, թունավոր չեն. արագ դուրս են գալիս օրգանիզմից: Կիրառվում են մետաղների քանակական որոշման համար տիտրման եղանակով, որը կոչվում է կոմպլեքսոնոմետրիա. կոմպլեքսոնի ստանդարտ լուծույթով տիտրում են մետաղի իոնը համապատասխան ինդիկատորի առկայությամբ մինչև գոյնափոփոխությունը:

10. **Օրգանիզմ ներթափանցած ծանր մետաղները՝ թունագերծող լիզանդներ:** Ծանր մետաղների իոնների՝ Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} թունավոր լինելը պայմանավորված է նրանով, որ ունենալով համանման չափսեր ու էլեկտրոնային կառուցվածք՝ կարող են ընկալիչներում տեղավորվել (գրավել) կենսամետաղների տեղը՝ շրջափակելով սուբստրատների գործունեությունը:

Օրգանիզմ ներթափանցած ծանր մետաղների թունագերծումը իրականացվում է հետևյալ լիզանդների միջոցով՝ երկմերկապտոլ, երկմերկապտոսաթաթթու, պենիցիլին, էթիլէներկամփինքառաացետատ: Նշված լիզանդները ծանր մետաղների հետ առաջացնում են ջրալույծ կոմպլեքս միացություններ և օրգանիզմից հեշտ են դուրս գալիս, օրինակ՝

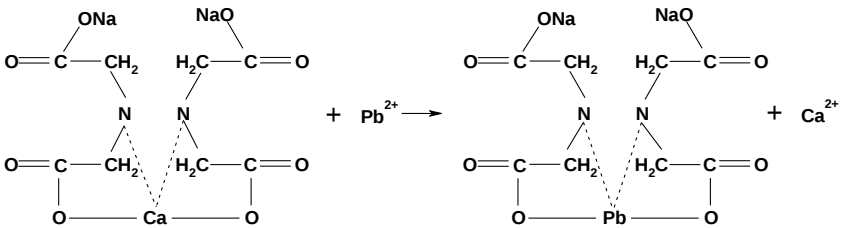


Էթիլէներկամփինքառաացետատ Երկմերկապտոսաթաթթու (ծանր մետաղներ, ռադիոակտիվ իզոտոպներ) (Hg)



Դիմերկապտոլ
(As, Hg, Au)

Էթիլեներկամինքառաքացախաթթուն մեծ քանակությամբ օրգանիզմ ներմուծելը վտանգավոր է, քանի որ այն, կապելով օրգանիզմի կալցիումի իոնները, հանգեցնում է մի շարք գործընթացների խաթարմանը: Այդ պատճառով թունագերծման համար վերցվում է էթիլեներկամինքառաքացախաթթվի կալցիումերկնատրիումական աղը: Ընթանում է հետևյալ ռեակցիան՝



ԿՈՄՊԼԵՔՍ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՆՎԱՆԱԿԱՐԳՈՒՄԸ

Ներկայումս գործում են ՅՈՒՊԱԿ-ի և կիրառական քիմիայի միջազգային միության սկզբունքները, ըստ որի՝ լիգանդների անվանակարգումը ներկայացված է Աղ. 2-ում:

*Լիգանդների անվանակարգումը
Աղյուսակ 2*

CH_3COO^-	ացետատո	NCS^-	թիոցիանո
CN^-	ցիանո	NO_2^-	նիտրո
CO_3^{2-}	կարբոնատո	O^{2-}	օքս
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	օքսալատո	OH^-	հիդրօքս
Cl^-	քլորո	S^{2-}	թիո
H^-	հիդրիդո	SO_3^{2-}	սուլֆիտո
N_3^-	ազիդո	SO_3S^{2-}	թիոսուլֆատո

• բացասական լիգանդները՝ n-վերջավորությամբ,

• օրգանական լիգանդներ՝

$\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2 - \text{en}$ – էթիլենտերկամին,

$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- - \text{gly}$ – գլիցինատ իոն,

$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} - \text{py}$ – պիրիդին,

• չեզոք լիգանդների անունները ներկայացված են առանց փոփոխության՝

N_2 – երկազոտ,

N_2H_4 – հիդրազին,

C_2H_4 – էթիլեն:

Կան չեզոք լիգանդներ, որոնք ունեն հատուկ անվանումներ՝
 CO – կարբոնիլ, H_2O – ալկա, NH_3 – ամին, NO – նիտրոզիլ:

Կոմպլեքսի բանաձևում առաջինը գրվում է կոմպլեքսագոյացնողը, չեզոք, ապա՝ անիոնային լիգանդը, իսկ արտաբերելիս նախ թվարկվում են անիոնային, ապա՝ չեզոք, հետո՝ օրգանական լիգանդները՝ այբբենական կարգով.

- չեզոք կոմպլեքս՝

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^0$ – երկքլորոտերկամինալատին (II),

- կատիոնային կոմպլեքս՝

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]^+ \text{NO}_3^-$ – երկնիտրոքառաամինկոբալտի (III) նիտրատ,

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{enNO}_2\text{Cl}]^2+ \text{SO}_4^{2-}$ – նիտրոքլորոտերկամինէթիլենտերկամինալատինի (IV) սուլֆատ,

- անիոնային կոմպլեքս. բնութագրական է «-ատ», իսկ թթվի դեպքում՝ «-ական» վերջավորությունը՝

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^3-$ – կալիումի եռօքսալատոֆերրատ (III),

$\text{Cs}[\text{J}(\text{J}_2)]^-$ – ցեզիումի երկյոդյոդատ (I),

$\text{H}_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$ – վեցացիանոալատինական թթու (IV),

- երկու կոմպլեքսային իոններ պարունակող կոմպլեքս միացություն՝

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – վեցաամինկոբալտի (IV) վեցացիանոֆերրատ (III),

- բազմամիջուկ կոմպլեքս՝ ներկայացված բաց ֆորմուլայով՝

$[(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{Mn}(\text{CO})_5]$ – բիսհնգակարբոնիլմանգան,

$\text{K}_2[\text{Cl}_4\text{Re}-\text{ReCl}_4]$ – կալիումի բիսքառաքլորոտենատ (III),

- կամրջակային խմբերով կոմպլեքս (կամրջակը նշանակվում է μ տառով)

$[\text{Br}_2\text{AlBr}_2-\text{AlBr}_2]$ – երկ(μ -բրոմ)բիս(երկբրոմալյումին),
 $[(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cr}_2\text{OHCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{4-}$ – երկ μ -հիդրօքսոքառօքսալատոդիբրոմատ (III),

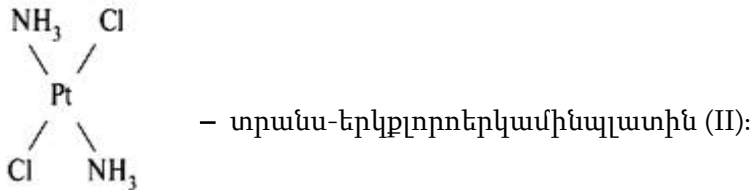
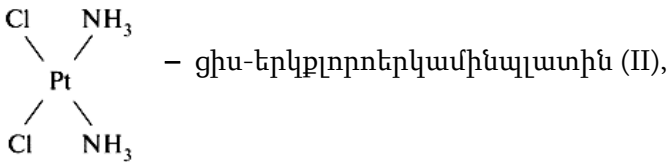
- տարբեր դոնորային ատոմներով լիգանդների դեպքում.

օրինակ՝ NO_2^- լիգանդը կարող է կոորդինացվել ն՝ **N**, ն՝ **O** տարրերի ատոմներով:

Եթե ազոտով է կոորդինացվում, լիգանդը կոչվում է նիտրո՝
 $[\text{Co}(-\text{NO}_2)_6]^{3-}$ – վեցանիտրոկոբալտ (III) իոն, իսկ եթե թթված-
 նի ատոմով՝ նիտրիտո,

$[\text{Co}(-\text{ONO})_6]^{3-}$ – վեցանիտրիտոկոբալտ (III) իոն,

- երկրաչափական իզոմերներ՝



ԿՈՄՊԼԵՔՍ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԴԱՍԱԿԱՐԳՈՒՄԸ

1. *Կոմպլեքս թթուներ*՝ $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$, $\text{H}[\text{AuCl}_4]$:

2. *Կոմպլեքս հիմքեր*՝ $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, $[\text{Co}(\text{en})_3](\text{OH})_3$:

3. *Կոմպլեքս աղեր*՝ $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $\text{Na}[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$:

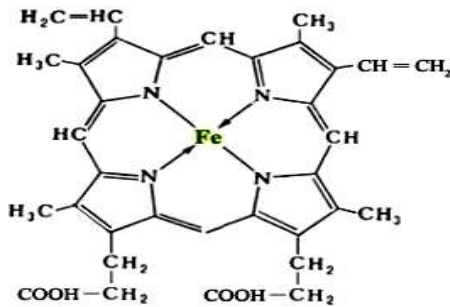
4. *Ըստ լիգանդի բնույթի*՝ ամինային կամ ամիակատ, եթե ջուրն է՝ ակվա, եթե NH_3 է, իսկ եթե OH^- ՝ հիդրօքսո, օքսալատային, կարբոնատային, ցիանիդային, հալոգենիդային կոմպլեքսները կոչվում են ագիդոկոմպլեքսներ, օրինակ՝ $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ և $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ ցիանիդային ու յոդիդային ագիդոկոմպլեքսներ:

5. *Ըստ կոմպլեքս իոնի լիցքի*՝ կատիոնային՝ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}\text{Cl}_3$, անիոնային՝ $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ -, չեզոք՝ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^0$: Վերջիններս արտաքին ոլորտ չունեն:

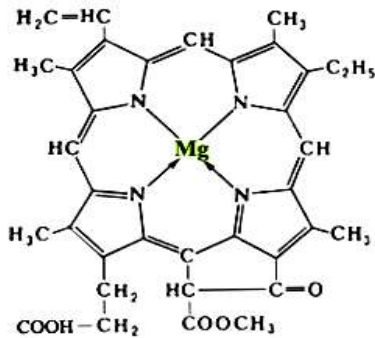
6. *Երկկոմպլեքսներ*, որոնք կազմված են կատիոնային ու անիոնային կոմպլեքսներից $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$:

7. *Երկմիջուկ կոմպլեքսներ*, որոնցում մետաղի իոնները միացած են միմյանց անմիջականորեն՝ $[\text{CO}]_5\text{-Mn-Mn-(CO)}_5]$, նաև կամրջակով՝ $[(\text{NH}_3)_5\text{-Cr-OH-Cr}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3$:

8. *Խելատային կոմպլեքսներ*: Միադենտատ լիգանդները առաջացնում են պարզ, ցիկլի բացակայությամբ կոմպլեքսներ, բազմադենտատները առաջացնում են ցիկլեր (ամենակայունը 5- և 6-անդամանի ցիկլերն են), խելատային կոմպլեքսներ, որոնցում լիգանդը աքցանի նման ներառում է մետաղի իոնին. օրինակ՝ հեմոգլոբինը, քլորոֆիլը, որոնք Fe^{2+} և Mg^{2+} իոնների պորֆիրինային կոմպլեքսներն են:



Հեմոգլոբին

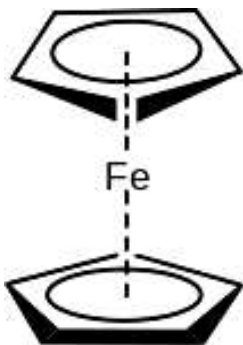


Քլորոֆիլ

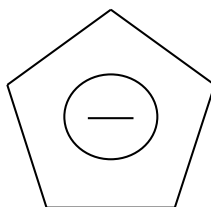
Հարթության վրա մետաղի հետ կոորդինացվում են ազոտի 4 ատոմներն իրենց պիրոլային խմբերով: Հեմոգլոբինում հարթության մի կողմից երկաթն իրեն է միացնում սպիտակուցի մոլեկուլը, մյուս կողմից՝ O₂ մոլեկուլը, ստացվում է օքսիհեմոգլոբին թոքերում, որը արյան շրջանառության միջոցով տարածվում է ամբողջ օրգանիզմում: Մազանոթներում թթվածնի մոլեկուլները, վերածվելով ատոմների, մասնակցում են ֆերմենտային օքսիդացման գործընթացներին: Այնուհետև հեմոգլոբինը, հազենալով

առաջացած CO_2 -ով, վերադառնում է թոքերը, այն անջատում և նորից միացնում է O_2 : Նման դեր է կատարում քլորոֆիլը բույսերի կանաչ տերևներում ֆոտոսինթեզի ժամանակ:

9. *Սենդվիչային տիպի կոմպլեքսներ*, օրինակ՝ ֆերրոցեն.



Ֆերրոցեն

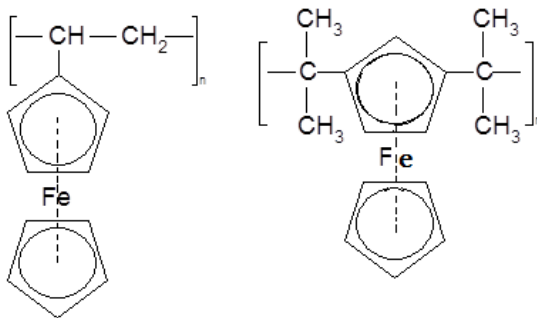


ցիկլոպենտադիենիլ իոն
(ցիկլոպենտադիենիլ)

Որոշ π կոմպլեքսներում լիգանդը ցիկլոպենտադիենիլ անիոնն է՝ C_5H_5^- , որում ընդհանրացված են ինչպես π էլեկտրոնները, այնպես էլ լիցքը: Հաճախ երկու իրար գուգահեռ հարթ լիգանդների արանքում փակվում է մետաղի ատոմը: Այդպիսի միացությունները կոչվում են սենդվիչային: Ամենահայտնի ներկայացուցիչը ֆերրոցենն է՝ բիս-(π ցիկլոպենտադիենիլ) երկաթը (C_5H_5) $_2\text{Fe}$: Դրանում ածխածնի բոլոր ատոմները երկաթի ատոմից գտնվում են հավասար հեռավորության վրա. Ցիկլոպենտադիենիլ անիոնը դոնոր է արոմատիկ 6 π էլեկտրոնների շնորհիվ, իսկ ակցեպտոր՝ Fe^{2+} -ի երկու 3d, մեկ 4s ու երեք 4p օրբիտալները: Fe^{2+} -ի 6 էլեկտրոնները զույգվում են (դիամագնիսական է) և մասնակցում դատիվ կապին, որտեղ ակցեպտոր են արոմատիկ օղակի π^*

օրբիտալները, որի հետևանքով երկաթի ատոմի դրական լիցքը նվազում է, իսկ մոլեկուլը՝ կայունանում:

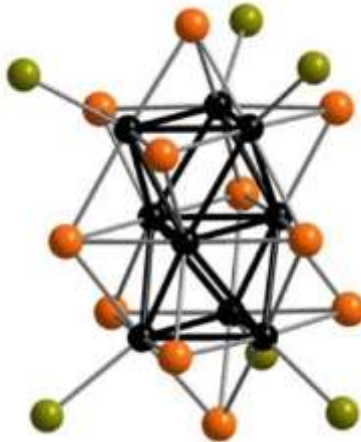
10. **Պոլիմերային կոմպլեքսները** պատկանում են բազմամիջուկ կոմպլեքսների թվին, որոնք կարող են ինչպես ստացվել անմիջականորեն մետաղի իոնի ու պոլիլիգանդի փոխազդեցությամբ, այնպես էլ կոմպլեքսի պոլիմերմամբ: Ցայտուն օրինակ են պոլիվինիլֆերրոգենը, պոլիերկիզոպրոպենիլֆերրոգենը.



11. **Կլաստերները** կամրջակային լիգանդներով կամ առանց դրանց **M-M** կապով ամուր խմբավորումներ են, օրինակ՝ **ReCl₃**-ը կազմված է **Re₃Cl₉** մասնիկներից, որոնք անգամ զազային վիճակում պահպանվում են: Այդպիսի խմբավորումները կոչվում են կլաստերներ (անգլ. **cluster** – ողկույզ, պարս, խումբ): Կլաստերում առանձնանում են կմախքն ու լիգանդային ոլորտը: Երբեմն ոչ մետաղական ատոմները՝ **C, Si, N**, մասամբ դիտվում են կմախքի մաս, օրինակ՝ **Fe₆C**: Ուաթնիստ **Fe₆**-ը ներառում է **C**-ի ատոմը: Չպետք է կարծել, որ բոլոր խոշոր կլաստերներում մետաղների ատոմների փոխդասավորությունը մետաղական ֆազի կառուցվածքի պատճենն է: Կլաստերի չափսերի մեծացմանը զուգահեռ կմախքի արտաքին ատոմների բաժինը կա՛մ մնում է հաստատուն, կա՛մ փոքրանում է: Իհարկե, հանդիպում են նաև ավելի շատ «ներքին» ատոմներ պարունակող կառուցվածքային միավորներ, որոնք իրենց կառուցվածքով նման են մետաղական

բյուրեղացանցին: Որոշ կարկասների դեպքում փոքրանում է մետաղի մակերեսային ատոմների բաժինը, որովհետև դրանք տարածականորեն մասամբ էկրանացված են լինում: Լիզանդ-մետաղ հարաբերակցությունը մեծացնելու համար խորհուրդ է տրվում օգտագործել փոքր չափսերով լիզանդներ ու մեծ թվով էլեկտրոններ ունեցող մետաղներ, այսինքն՝ **«18 էլեկտրոնների կանոնը»** ապահովելու համար մեծ թվով լիզանդներ «պահանջող» մետաղներ:

Որպես օրինակ ներկայացնենք հետևյալ կլաստերի պատկերը՝

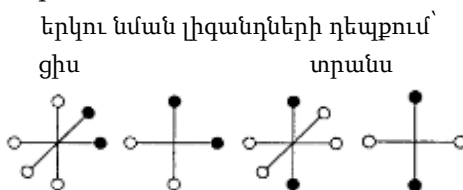


$[\text{ReSe}_{11}\text{Br}_6]^{2+}$ – ռենիումի ութանիստ քալկոգենային կլաստեր

ԿՈՄՊԼԵՔՍ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԻԶՈՄԵՐԻԱ

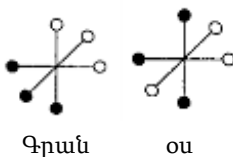
Իզոմերիան կոմպլեքս միացությունների բազմազանության պատճառներից մեկն է: Կոմպլեքս միացությունների մոտ դիտվում են իզոմերիայի հետևյալ տեսակները՝ երկրաչափական, օպտիկական, իոնային, կոորդինացիոն, կապի, աուտոիզոմերիա:

1. Երկրաչափական (ցիս-տրանս, գրան-օս), որը պայմանավորված է ներքին ոլորտում լիգանդների տարբեր տարածական դասավորությամբ.



ութանիստ քառակուսային

երեք նման լիգանդներ ութանիստային կոմպլեքսներում՝



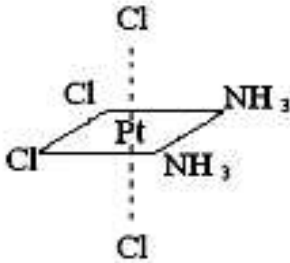
(**M** – մետաղ, **A**, **B** – լիգանդներ)

MA₆ ու **MA₅B** տիպի ութանիստային կոմպլեքսներն իզոմերներ չունեն, քանի որ ութանիստում բոլոր դիրքերը համարժեք են: **MA₄B₂** տիպի կոմպլեքսների համար հնարավոր է երկու երկրաչափական իզոմերիա:

Օրինակ՝

Ցիս-

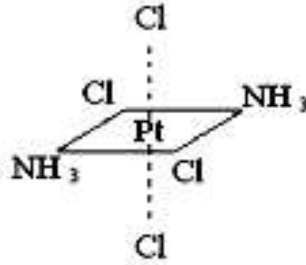
քառաքլորոտերկամինպլատին(IV)



ցիս իզոմեր
նարնջագույն բյուրեղներ

Տրանս-

քառաքլորոտերկամինպլատին(IV)



տրանս իզոմեր
դեղին բյուրեղներ

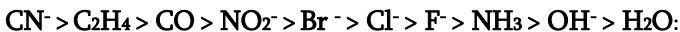


գրան
եռքլորոտեռամին պլատին



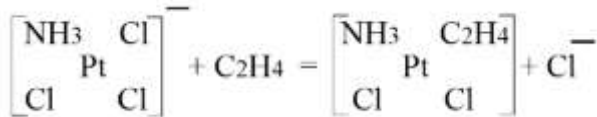
օս

Ըստ Չերնյակի՝ ներքին ոլորտում գտնվող ամեն լիզանդ որոշակի ազդեցություն ունի տրանս դիրքում գտնվող լիզանդի վրա: Ըստ տրանս ազդեցության՝ լիզանդների շարքը հետևյալն է՝



Տրանս ազդեցությունը հնարավորություն է ստեղծում գնահատելու ներքին ոլորտում լիզանդների տեղակալման դիրքերը: Օրինակ՝ էթիլենի (C_2H_4) և հարթքառակուսային $[\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]^-$

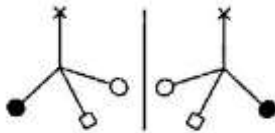
կոմպլեքս իոնի փոխազդեցության ժամանակ կարելի է պնդել, որ առաջանում է ցիս իզոմերը՝ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2]$, որովհետև NH_3 -ի տրանս ազդեցությունը ավելի փոքր է, քան Cl^- -ինը, ուրեմն NH_3 -ի նկատմամբ տրանս դիրքում գտնվող Cl^- -ը պակաս ընդունակ է տեղակալվելու C_2H_4 -ով, քան անկյունագծային Cl^- -ները, որոնցից մեկի տեղակալմամբ էլ ստացվում է ցիս իզոմերը.



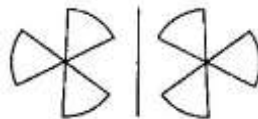
Իսկ եթե NH_3 -ը փոխազդի $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$ -իոնի հետ, և քանի որ C_2H_4 -ն ունի ավելի մեծ տրանս ազդեցություն, քան Cl^- -ը: Այդ դեպքում շարժուն է լինում էթիլենի նկատմամբ տրանս դիրքում գտնվող Cl^- -ը, և արդյունքում ստացվում է տրանս իզոմերը:

Ընդհանրացնելով ասվածը՝ հավելենք, որ ուժեղ լիգանդը տեղակալման ժամանակ ակտիվացնում է տրանս դիրքը, իսկ թույլ լիգանդը՝ ցիս:

3. **Օպտիկական իզոմերիա:** Եթե ութանիստ ու քառանիստ կոմպլեքսներն ունեն ասիմետրիկ կենտրոնական ատոմ, ապա կոմպլեքսն ու նրա հայելային պատկերը, ըստ բևեռացված լույսի պտտման, լինում են աջ ու ձախ պտտողներ: Այդպիսի իզոմերները երբեմն անվանում են էնանտիոմերներ.



քառանիստ, չորս տարբեր լիգանդներով

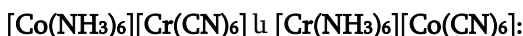


ութանիստ, երեք բիդենտատ լիգանդներով

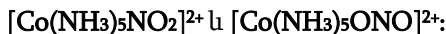
3. *Բռնային իզոմերիա*: Ներքին ու արտաքին ոլորտների փոխանակում (մասնավորապես հիդրատային իզոմերիա)՝

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$; $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$; $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:
մանուշակագույն կապտականաչավուն մուգ կանաչ

4. *Կոորդինացման իզոմերիա*, որը դիտվում է երկու կենտրոնական իոնների միջև լիգանդների տարբեր բախշվածությամբ.



5. *Կապի իզոմերիան* առաջանում է այն դեպքում, երբ միադենտատային լիգանդը կոորդինացվում է երկու տարբեր ատոմների միջոցով, օրինակ՝ NO_2^- իոնը կենտրոնական ատոմին կարող է միանալ ազոտի կամ թթվածնի ատոմի միջոցով.



6. *Աուտոիզոմերիա*: Ջրային լուծույթում CdI_2 -ին բնութագրական է աուտոկոմլեքսների առաջացումը՝ կենտրոնական ատոմի վերադասավորումը, կոմպլեքս միացության արտաքին ու ներքին ոլորտների միջև.



Հարկ է նշել, որ նշված կոմպլեքսները պինդ վիճակում առանձնացված չեն:

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԿԱՊԵՐԻ ԲՆՈՒՅԹԸ ԿՈՄՊԼԵՔՍ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐՈՒՄ

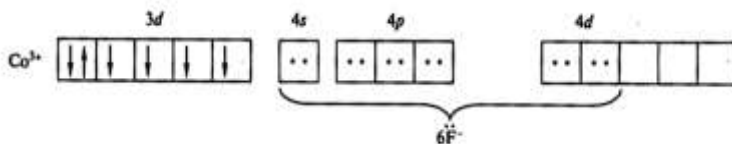
Արժեքային կապերի եղանակ

Արժեքային կապերի եղանակը մշակվել է Պոլինգի կողմից, ըստ որի՝ կոմպլեքսում կապը կովալենտային է, որն առաջանում է կենտրոնական տարրի թափուր օրբիտալների ու լիգանդի լրացված օրբիտալների վերաձածկման միջոցով, դոնորակցեպտորային մեխանիզմով: Այն σ կապ է: Կոմպլեքսների լրացուցիչ ամրությունը պայմանավորված է նրանով, որ σ կապերի առաջացմանը զուգընթաց կարող են առաջանալ նաև π կապեր: Երբ կենտրոնական ատոմի լրացված էլեկտրոնային օրբիտալները վերաձածկվում են լիգանդի ազատ օրբիտալներով, ընդ որում՝ σ կապի առաջացման ժամանակ տեղի է ունենում էլեկտրոնային խտության տեղափոխություն դեպի կոմպլեքսագոյացուցիչը, իսկ π կապի դեպքում՝ դեպի լիգանդը: Այդպիսի կապը կոչվում է դատիվ: Մետաղի հետ դատիվ $d\pi - d\pi$ կապեր կարող են առաջացնել **S, Se, Te, Cl, Br, I** տարրերը, իսկ **O** և **F** տարրերը թափուր օրբիտալներ չունենալու պատճառով չեն կարող առաջացնել նման կապեր: Կոմպլեքս իոնի երկրաչափական ուղղորդվածությունը որոշվում է ըստ կենտրոնական տարրի ազատ օրբիտալների խաչասերման ձևի: Վերջինս կախված է լիգանդի բնույթից, թվից ու էլեկտրոնային կառուցվածքից:

**Կոմպլեքս իոնի երկրաչափական ձևը և հիփրիդացման
(խաչասերման) տեսակը**

sp	Գծային	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
sp²	Եռանկյուն	$[\text{HgJ}_3]^-$
sp³	Քառանիստ	$[\text{FeBr}_4]^{2-}$
dsp²	Քառակուսային	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
dsp³, d³sp	Եռանկյուն երկբուրգ	$[\text{CuCl}_5]^{3-}$
dsp², d⁴s	Քառակուսի բուրգ	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$
d²sp³	Ութանիստ	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
d³sp³	Հնգանկյուն երկբուրգ	$[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$
d⁴sp³	Քառակուսի հակապրիզմա	$[\text{TaF}_8]^{3-}$

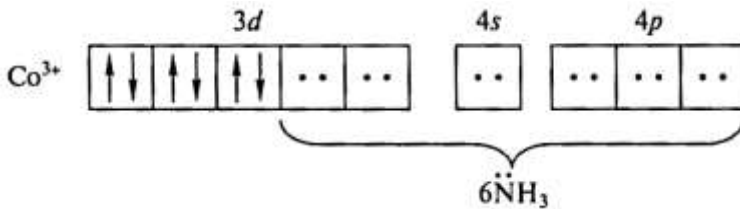
Այս տեսանկյունից դիտարկենք **Co(III)**-ի կոմպլեքսների կառուցվածքը վեցամինկոբալտ (III)՝ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, վեցաֆտորոկոբալտ՝ $[\text{CoF}_6]^{3-}$ իոնների օրինակով: Co^{3+} ազատ իոնի էլեկտրոնային բանաձևն է $3d^6 4s^0 4p^0 4d^0$: Co^{3+} իոնի օրբիտալները, որոնք մասնակցում են լիգանդի հետ կապի առաջացմանը, խաչասերվում են՝ առաջացնելով **sp³d²** խաչասերված օրբիտալներ, որոնք էլ որոշում են կոմպլեքս իոն $[\text{CoF}_6]^{3-}$ -ի ութանիստ կառուցվածքը:



sp³d², արտաօրբիտալային կոմպլեքս

Հարկ է նշել, որ արտաքին **d** օրբիտալների մասնակցությունը քիչ հավանական է, և այդ եղանակը կիրառվում է միայն որակական ասպեկտով:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ իոնում Co^{3+} էլեկտրոնների այլ բաշխվածություն է. բոլոր էլեկտրոնները զույգված են: Կոմպլեքս իոնը դարձյալ ունի ութանիստ կառուցվածք.



d^2sp^3 , ներօրբիտալային կոմպլեքս

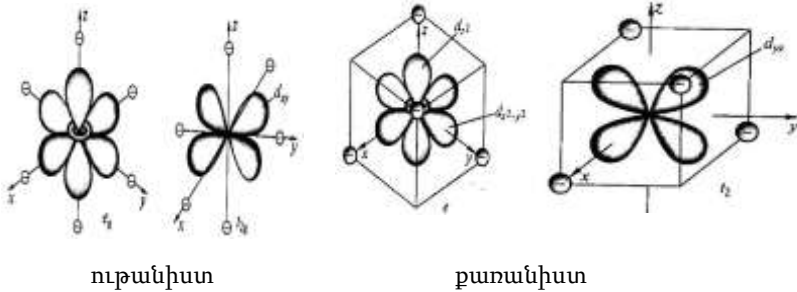
Արդյո՞ք այդ երկու հնարավոր կառուցվածքները ճիշտ են, կարելի է պարզել, եթե հայտնի են կոմպլեքսի մագնիսական հատկությունները: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ իոնը դիամագնիսական է, բոլոր էլեկտրոնները զույգված են, իսկ $[\text{CoF}_6]^{3-}$ իոնը՝ պարամագնիսական, և մագնիսական մոմենտը համապատասխանում է չորս չզույգված էլեկտրոններին:

Արժեքային կապերի եղանակը լավ ներկայացնում է կոմպլեքսի կառուցվածքն ու մագնիսական հատկությունները: Սակայն այն չի կարող բացատրել, թե էլեկտրոնների օրբիտալներում էլեկտրոնների լրացման որ ձևն է գերադասելի, նաև հնարավոր չէ բացատրել, թե ինչով են պայմանավորված կոմպլեքսների տարբեր գույները:

Բյուրեղային դաշտի տեսություն

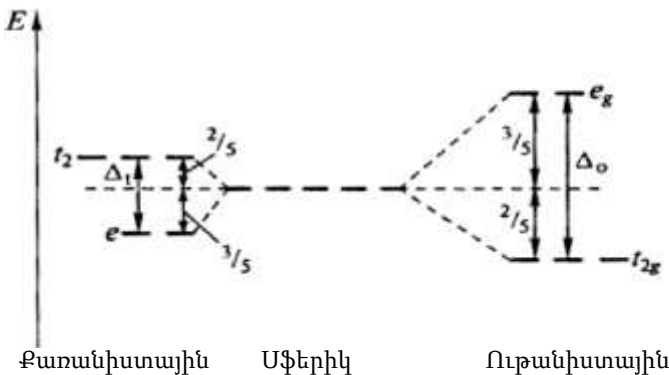
Բյուրեղային դաշտի տեսությունը կոմպլեքսագոյացման պարզ էլեկտրաստատիկ տեսության մեկնաբանումն է: Այն բավական պարզ բացատրում կոմպլեքսների հատկությունները, հատկապես d տարրերի կոմպլեքսների համար: Կոմպլեքսում կապն իրականացվում է էլեկտրոստատիկ ձգողությամբ դրական լիցքավորված կենտրոնական ատոմի ու բացասական լիցքավորված լիգանդների միջև: Ուղղակի, ի տարբերություն էլեկտրոստատիկ ձգողության դասական պատկերացման, հաշվի է առնվում լիգանդի էլեկտրոստատիկ դաշտի ազդեցությունը կոմպլեքսագոյացուցչի էլեկտրոնների էներգետիկ վիճակի վրա: Լիգանդը դիտվում է միայն որպես լիցքի աղբյուր, իսկ կենտրոնական ատոմի համար հաշվի է առնվում d օրբիտալների տարածական դիրքը: Առաջին մոտավորությամբ կոմպլեքս մասնիկի երկրաչափական ձևը որոշվում է բացասական լիցքավորված լիգանդների վանմամբ: Վեց լիգանդները առաջացնում են ութանիստ, չորսը՝ քառանիստ կառուցվածքով կոմպլեքսներ: Ըստ բյուրեղային դաշտի տեսության ($F^{\circ}S$)՝ կենտրոնական ատոմի d օրբիտալները, ընկնելով լիգանդի դաշտի ազդեցության տակ, փոխում են էներգիան և տարբեր են իրենց ձևերով ու տարածության մեջ կողմնորոշումներով, այդ դեպքում տեղի է ունենում այլասերման բացակայում: dz^2 և dx^2-y^2 օրբիտալների էլեկտրոնային խտությունները կենտրոնանում են կոորդինատների առանցքների երկայնքով, իսկ dxy , dyz և dxz օրբիտալները՝ առանցքների կիսորդների երկայնքով (Նկ. 1): Ութանիստ կոմպլեքսների դեպքում e_g երկու օրբիտալները՝ dz^2 և dx^2-y^2 , դառնում են ավելի մեծ էներգիայով օժտված, քան t_{2g} օրբիտալները՝ dxy , dyz և dxz : Դա բացատրվում է նրանով, որ բացասական լիցքավորված լիգանդները դասավորվում են dz^2 , dx^2-y^2 օրբիտալներին

հակառակ, և այդ օրբիտալներում գտնվող էլեկտրոններն են առավելապես վանման ենթարկվում: Քառանիստային դաշտում դիտվում է հակառակ պատկերը (Նկ. 2):



Նկ. 1. Կենտրոնական ատոմի օրբիտալների և լիզանդների փոխազդեցությունն ութանիստ ու քառանիստ կոմպլեքսներում:

Բյուրեղային դաշտում տեղի է ունենում d օրբիտալների ճեղքում: Օկտաէդրիկ դասավորության $e_g - t_{2g} = \Delta$ մեծությունը կոչվում է բյուրեղային դաշտի ճեղքման էներգիա (Նկ. 2):



Նկ. 2. Լիզանդների քառանիստային ու ութանիստային դաշտում օրբիտալների բաշխումն ըստ էներգիայի

1. **Կենտրոնական ատոմի կոորդինացման տեսակը:** Δ պարամետրի վրա ազդում է ինչպես լիգանդների թիվը, այնպես էլ փոխդասավորվածությունը: Բոլոր հավասար պայմաններում լիգանդների ութանիստային դաշտում ճեղքման էներգիան (Δ_o) ավելի բարձր է, քան քառանիստային դաշտում (Δ_t) $\Delta_o = 4/9 \Delta_t$: Դա բացատրվում է կենտրոնական ատոմի էլեկտրոնների հետ լիգանդների էլեկտրաստատիկ փոխազդեցության տարբերությամբ:

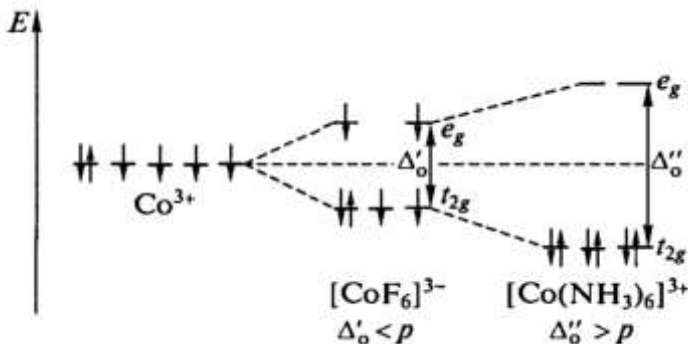
3. **Գենտրոնական իոնի էլեկտրոնային կառուցվածքը:** **4d** տարրերի ձեղքման էներգիան կոմպլեքսներում 50 %-ով, իսկ **5d** տարրերի դեպքում 75 %-ով բարձր է **3d** տարրերի կոմպլեքսներից: Դա բացատրվում է նրանով, որ **4d** և **5d** օրբիտալները միջուկից ավելի հեռու են, քան **3d**-ն, և դրանք ավելի ուժեղ են վանվում լիգանդից:

[illegible]

32

չէ՝ 155,0 կջ/մոլ, իսկ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -ում մեծ է և կազմում է մոտ 273,2 կջ/մոլ, քանի որ NH_3 -ն ուժեղ, իսկ F^- -ը թույլ դաշտի լիգանդ է:

Տվյալ օրբիտալը լրացնելիս հակազուգահեռ սպիններով երկու էլեկտրոնների վանումը հաղթահարելու համար ծախսվում է էներգիա, որը կոչվում է **գույգման էներգիա(p)**: Եթե միջէլեկտրոնային վանման էներգիան ավելի մեծ է, քան ճեղքման էներգիան, ապա 5 էլեկտրոնները նախ կլրացվեն մեկական, ապա կգույգվեն (Հունդի կանոն). դա թույլ դաշտի դեպքն է: Լիգանդի ուժեղ դաշտի դեպքում էլեկտրոնների բավարար քանակի պայմաններում տեղի է ունենում ցածր էներգիայով օրբիտալների (**t_g**) լրացումը մեկական, ապա՝ գույգումը, հետո սկսվում է ավելի բարձր էներգիայով օրբիտալների (**e_g**) լրացումը: Նկ. 3-ում պատկերված է Co^{3+} իոնի **d** էլեկտրոնների բաշխումը ութանիստ կոմպլեքսներում: Քանի որ F^- -ը թույլ դաշտի լիգանդ է, Δ -ն մեծ չէ, չգույգված էլեկտրոնների թիվը նույնն է, ինչ ազատ Co^{3+} -ում, իսկ NH_3 -ի դաշտում Δ -ն մեծ է, և էներգետիկորեն ավելի հարմար է էլեկտրոնների բաշխումը միայն ցածր **d** օրբիտալներում (**t_{2g}**): $[\text{CoF}_6]^{3-}$ -ը կկոչվի բարձրսպինային (4 չգույգված էլեկտրոններ), իսկ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -ը՝ ցածրսպինային (չգույգված էլեկտրոնները բացակայում են) կոմպլեքսներ: Այստեղից հետևում է, որ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -ը դիամագնիսական է, իսկ $[\text{CoF}_6]^{3-}$ -ը՝ պարամագնիսական:



Նկ. 3. Օրբիտալներում էլեկտրոնների էներգետիկ բաշխման դիագրամը $[\text{CoF}_6]^{3-}$ և $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ իոններում (P-զույգման էներգիա)

Զույգման էներգիան Co^{3+} -ի համար 250,5 կջ/մոլ է, որից հետևում է, որ ֆտորիդային կոմպլեքսում էլեկտրոններին հարմար է գտնվել e_g օրբիտալներում, իսկ ամոնիակայինում՝ զույգվել t_{2g} օրբիտալներում: Այսպիսով՝ իմանալով կենտրոնական իոնի էներգետիկ պարամետրերը՝ կարելի է որոշել նրա էլեկտրոնային կառուցվածքը:

Էլեկտրոնների բնակեցումը օրբիտալներում կախված է ճեղքման էներգիայի ու զույգավորման էներգիայի հարաբերակցությունից: Եթե $\Delta < E_q$ (թույլ դաշտ), ապա լրացումը տեղի է ունենում ըստ Հունդի կանոնի, և ստացվում են բարձրսպինային կոմպլեքսներ: Եթե $\Delta > E_q$ (ուժեղ դաշտ), ապա էլեկտրոնները զույգվում են t_{2g} մակարդակում՝ առաջացնելով ցածրսպինային կոմպլեքսներ: Եթե $\Delta = E_q$, երկու վիճակներն էլ հավասար հավանական են: Քանի որ 4 և 5 պարբերություններից 6-ին անցնելիս միատեսակ կոմպլեքսների Δ -ն մեծանում է, այդ պատճառով 4d ու 5d տարրերի կոմպլեքսները համարյա միշտ ցածրսպինային են:

Հենվելով կոմպլեքսի կառուցվածքի վրա՝ կարելի է որոշ հետևություններ անել դրա հատկությունների մասին:

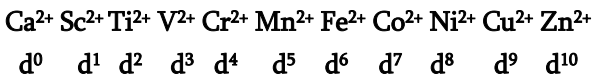
Կապի ամրություն

Այն կորելացվում (համահարաբերակցվում) է, այսպես կոչված, բյուրեղային դաշտի կայունացման էներգիայի հետ: Ցածր-սպինային կոմպլեքս $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -ի մոտ այն բավական բարձր է, քանի որ նրանում բոլոր էլեկտրոնները գտնվում են էներգետիկորեն ավելի շահավետ t_{2g} օրբիտալներում:

Ճեղքման պարամետրերը սովորաբար որոշվում են կլանման սպեկտրներից: Լույսի քվանտները հարուցում են էլեկտրոնների անցումը ցածր d օրբիտալներից ավելի բարձր, ինչը համապատասխանում է տեսանելի մարզին, և Δ -ի արժեքն ընկած է $1\text{eB} < \Delta < 4\text{eB}$ միջակայքում: Դրանով է պայմանավորված, որ d տարրերի միացությունները սովորաբար գունավոր են:

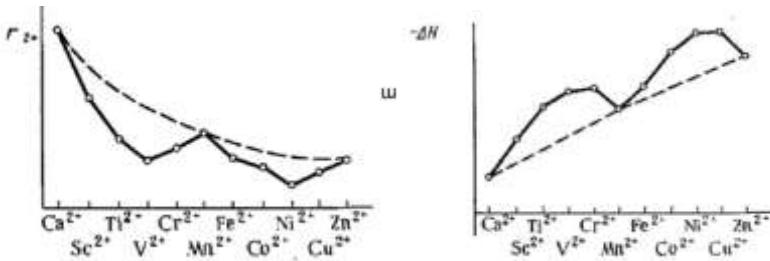
Եթե դիտենք, որ բյուրեղը կազմված է իոններից, ապա d տարրի յուրաքանչյուր իոն գտնվում է բացասական լիզանդի դաշտում, որը հանգեցնում է d ենթամակարդակի ճեղքման: Վերջինս էլ պայմանավորում է կոմպլեքսի գույնը, մագնիսական հատկությունները և այլն:

Դիտենք բյուրեղում բացասական լիզանդների ութանիստ շրջապատման $3d$ տարրերի երկվալենտ իոնների շառավիղների կախվածությունն իոնի էլեկտրոնային կառուցվածքից.



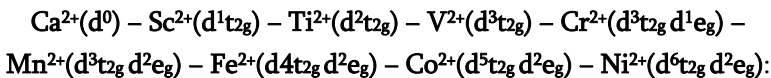
Բյուրեղային դաշտի տեսությունը հնարավորություն է տալիս բացատրելու d տարրերի ու դրանց միացությունների մի շարք հատկություններ: Քննարկենք d ենթամակարդակի էլեկտրոնային կառուցվածքի ազդեցությունը մետաղի իոնի շառավղի վրա,

երբ մետաղի իոնը գտնվում է թույլ դաշտի լիգանդի ութանիստային շրջապատման մեջ (Նկ. 4ա):

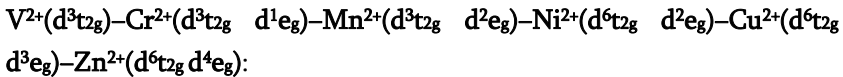


Նկ. 4. Երկլիցք իոնների շառավիղների (ա) ու հիդրատացման էնթալպիաների (բ) փոփոխությունը Ca^{2+} - Zn^{2+} շարքում

Եթե չլինեք բյուրեղային դաշտի ազդեցությունը, ապա շառավիղները միջուկի լիցքի աճմամբ (կետագծերով) պետք է միալար նվազեին, որը անցնում է սֆերիկ սիմետրիկ իոններով՝ Ca^{2+} (d^0), Mn^{2+} (d^5), Zn^{2+} (d^{10}): Սակայն շառավիղները, բացի Ca^{2+} , Mn^{2+} և Zn^{2+} -ից, ընկած են ավելի ներքև (Նկ. 4ա): Բյուրեղային դաշտի տեսությունը դա բացատրում է այսպես. t_{2g} օրբիտալում գտնվող էլեկտրոնների բացասական լիցքը խտացվում է լիգանդների միջև, իսկ e_g օրբիտալում գտնվող էլեկտրոնային խտությունը՝ անմիջական ուղիղ լիգանդի ուղղությամբ: Հետևաբար t_{2g} էլեկտրոնները էկրանացնում են իոնի միջուկը (ծածկում են նրան լիգանդից) ավելի քիչ չափով, քան e_g օրբիտալներում գտնվող էլեկտրոնները, հետևաբար էլեկտրոնների t_{2g} մակարդակի վրա ի հայտ գալը հանգեցում է բացասական լիցքավորված լիգանդի ու դրական լիցքավորված d տարրի իոնի ձգողության ուժեղացման, ինչը բացատրվում է արդյունաբար շառավղի փոքրացման հետևյալ հաջորդականությամբ՝



Էլեկտրոնների հայտնվելը e_g օրբիտալի վրա ուժեղացնում է իոնի միջուկի էկրանացումը և արգելում է լիգանդին ավելի մոտենալուն, ինչը հանգեցնում է շառավղի մեծացմանը՝ ըստ հետևյալ հաջորդականության՝



Այս օրինաչափությունը հնարավորություն է տալիս բացատրելու $Ca^{2+} - Zn^{2+}$ իոնների հիդրատացման էներգիաները: Վերջինս կապված է իոնի շառավղից (նույն լիցքի պայմաններում): Ամենամեծ հիդրատացման էներգիան ամենափոքր շառավղի դեպքում Ni^{2+} է, իսկ ամենափոքր հիդրատացման էներգիան ամենամեծ շառավղի դեպքում՝ Ca^{2+} (Նկ. 4բ):

Քանի որ իոնների շառավղիներից են կախված նաև բյուրեղացանցի էներգիան, գոյացման էնթալպիան, ապա այդ դեպքում ևս դիտվում է համանման փոփոխություն: Ելնելով կոմպլեքսի կառուցվածքից՝ կարելի է հետևություններ անել նրա հատկությունների մասին:

- Մագնիսական հատկություններ

d տարրերի համար մագնիսական մոմենտը՝ μ_B արտահայտված Բորի մագնետոնով, որոշվում է հետևյալ բանաձևով՝

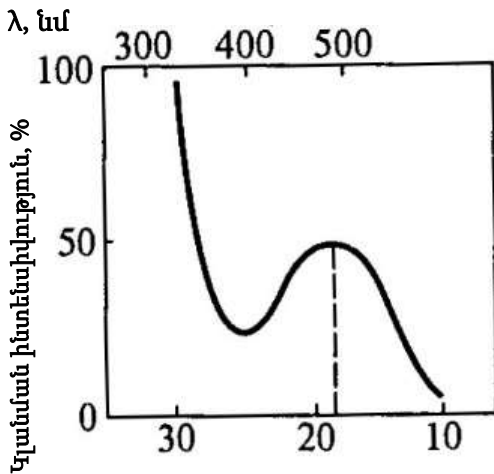
$$\mu_B = \sqrt{n(n+2)}, \text{ որտեղ } n\text{-ը չգույգված էլեկտրոնների թիվն է:}$$

- Կոմպլեքսների գույնը

Անցումային շարքի տարրերի կոմպլեքսների մեծ մասը գունավոր են, այսինքն՝ նրանք ընդունակ են կլանելու էներգիա սպեկտրի տեսանելի մարզում (410-720 նմ ալիքի երկարության, որը համապատասխանում է 290-145 կՋ/մոլ էներգիային): Լույսով ճառագայթելիս էլեկտրոններն անցնում են ավելի մեծ էներգիայով օրբիտալ: Այդ դեպքում կլանվում է այն ալիքի երկարությամբ լույսը, որը համապատասխանում է ճեղքման էներգիային՝

$$\Delta_0 = E = hc/\lambda,$$

որտեղ h -ը Պլանկի հաստատունն է ($6,62 \cdot 10^{-34}$ ջոուլ·վրկ), c -ն լույսի արագությունը $C=2,998 \cdot 10^8$ մ/վրկ (վակուումում), λ -ն՝ ալիքի երկարությունը (նմ): Որպես միացության գույն մենք տեսնում ենք այն գույնը, որը ստացվում է, եթե անընդհատ սպեկտրից հանվում են որոշակի երկարության ալիքներ: Նկար 5-ում բերված է **Ti(III)**-ի ակվակոմպլեքսի (**[Ti(H₂O)₆]³⁺**) սպեկտրը: Մաքսիմում կլանումը $\lambda = 490$ նմ ալիքի երկարության տակ է, որը համապատասխանում է 243 կջ/մոլ ճեղքման էներգիայի արժեքին:



Նկ. 5. **[Ti(H₂O)₆]³⁺** կոմպլեքսի կլանման սպեկտրը

Այն դեղնականաչ գույնի ճառագայթման կլանումն է, և կոմպլեքսի գույնը լինում կարմրամանուշակագույն: **[TiF₆]³⁻** կոմպլեքս իոնի համար առավելագույն կլանումը 588 նմ մարզում է, որը բացատրվում է լիգանդի դաշտի ուժի թուլացմամբ, հե-

տևաբար ճեղքման էներգիայի փոքրացմամբ: Սովորաբար ութանիստային կոմպլեքսներն անցման փոքր հավանականության պատճառով ավելի թույլ ինտենսիվության գունավորում ունեն, քան քառանիստայինները: Սպեկտրոսկոպիայում այդպիսի անցումները կոչվում են արգելված: Երբեմն սպեկտրներում դիտվում են մեծ ինտենսիվությամբ լայն շերտեր: Օրինակ՝ պերմանգանատ իոնի մանուշակագույնը նկատելի է նույնիսկ շատ նոսր լուծույթներում: Այդպիսի շերտերը կոչվում են լիցքի տեղափոխման շերտեր, քանի որ դրանք պայմանավորված են կենտրոնական ատոմի ազատ օրբիտալ լիգանդի էլեկտրոնների տեղափոխմամբ: Լիցքի տեղափոխման շերտերը պայմանավորում են ոչ միայն կոմպլեքս միացությունների, այլև ուրիշ նյութերի, օրինակ՝ ծանր մետաղների քլորիդների, օքսիդների, սուլֆիդների գույնը:

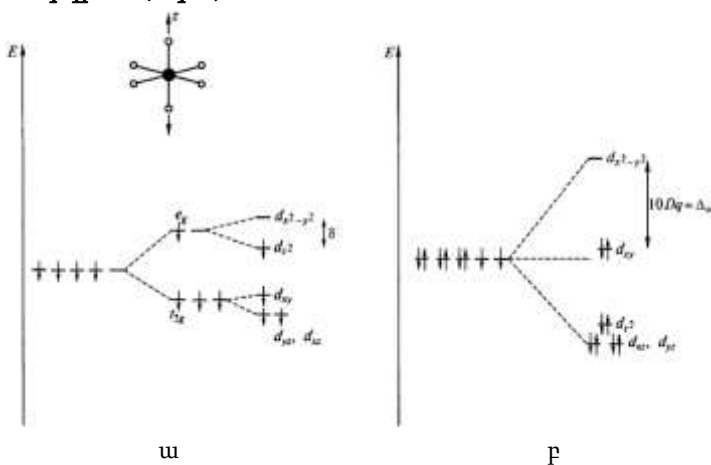
Յան-Թելլերի էֆեկտ

Առավել տարածված են քառանիստային ու ութանիստային կոմպլեքսները: Մակայն կան ոչ քիչ թվով կոմպլեքսներ, որոնցում կոորդինացիոն թիվը 5, 7 է: Կանոնավոր ութանիստի աղավաղում դիտվում է $t^{2g} e_g^1$ (Cr^{2+} , Mn^{3+}) ու $t^{6g} e_g^3$ (Cu^{2+} , Ag^{2+}) էլեկտրոնային կառուցվածքով կոմպլեքսների մոտ: Դա արտահայտվում է՝

- կենտրոնական տարրի ու լիգանդների միջև ոչ միատիպ կապերով,
- կլանման սպեկտրների գծերի լայնացմամբ կամ երկատմամբ:

Նման դեպքերում այլասերված e_g օրբիտալներում գտնվում են կենտ թվով էլեկտրոններ, որոնք կարող են դասավորվել dz^2 և dx^2-dy^2 օրբիտալների վրա: Ըստ Յան-Թելլերի թեորեմի՝ *եթե համակարգի մի վիճակին համապատասխանում են մի քանի համարժեք այլասերված օրբիտալային էներգետիկ մակարդակներ, ապա երկրաչափական աղավաղումը բացառում է (հանում*

է) օրբիտալային ալյասերումը և իջեցնում համակարգի ընդհանուր էներգիան (Նկ. 6):



Նկ. 6. Կոմպլեքսների էլեկտրոնային կառուցվածքը՝ Յան-Թելլերի աղավաղումով (ա) ութանիստային $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ու (բ) հարթաքառակուսային $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ կոմպլեքսների օրինակներով

Նկար 6ա-ում ցույց է տրված, որ մինչև լիգանդը հեռավորությունը մեծանալիս $\text{dx}^2\text{-y}^2$ ու dxy օրբիտալների էներգիան փոքր-ինչ մեծանում է, իսկ dz^2 , dyz և dxz օրբիտալների էներգիան՝ փոքրանում: Այդ դեպքում համակարգի ընդհանուր էներգիան, օրինակ՝ $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \text{t}^3_2\text{e}_g^1$, նվազում է $1/2\delta$ չափով, որը կոչվում է Յան-Թելլերի կայունացման էներգիա: Cu^{2+} -ի մոտ կայունացումը մեծ է, և լիգանդի դաշտի մեծացումը հանգեցնում է քառակուսային կոմպլեքսների առաջացմանը, օրինակ՝ $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$: Այսպիսով՝ քառակուսային կոմպլեքսը կարելի է դիտել աղավաղման սահման, երբ ութանիստային կառուցվածքի Z առանցքի երկու լիգանդներն անվերջ հեռու են: Քառակուսային կոորդինացիան ավելի շահավետ է կենտրոնական տարրի այն էլեկտրոնային

կառուցվածքի դեպքում, երբ Δ -ն մեծ է, օրինակ՝ (նկ. 6բ) $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, ինչպես նաև Pd^{2+} և Au^{3+} կոմպլեքսներից շատերը:

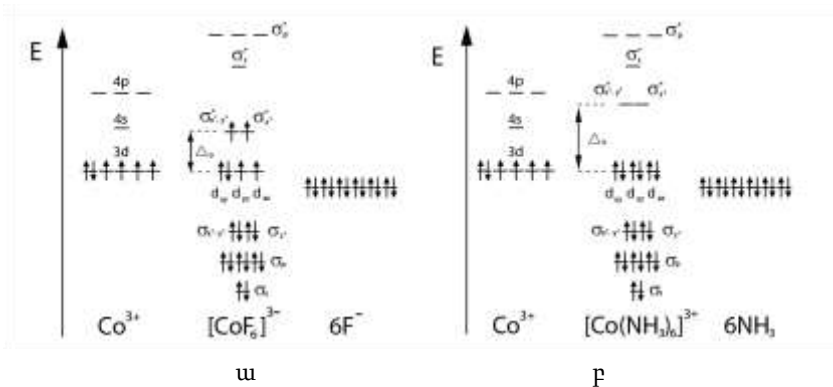
Մոլեկուլային օրբիտալների եղանակ

Մոլեկուլային օրբիտալների եղանակը (ՄՕ) հաշվի է առնում ոչ միայն կոմպլեքսագոյացուցչի մանրամասն էլեկտրոնային կառուցվածքը, այլ նաև լիգանդներին: Այն ավելի ընդհանուր եղանակ է՝ քիմիական միացությունների կառուցվածքը նկարագրելու համար: Ներկայացնենք այդ տեսության որոշ տարրեր.

- ութանիստ σ օրբիտալներով առանց π կապի կոմպլեքսների կառուցվածքը: Նախ տեսենք, թե կենտրոնական ատոմի որ օրբիտալները կարող են փոխազդվել լիգանդի օրբիտալների հետ: Եթե կենտրոնական ատոմը տեղադրված կոորդինատների սկզբնակետում, իսկ լիգանդները՝ առանցքների վրա, ապա σ մոլեկուլային օրբիտալները կարող են ձևավորել լիգանդի համապատասխան օրբիտալները կենտրոնական ատոմի՝ դեպի լիգանդ ուղղված մեկ s , երեք p և երկու d (dx^2-y^2 և dz^2) օրբիտալների հետ փոխազդելու հետևանքով,

- լիգանդի բնույթի ազդեցությունը ճեղքման էներգիայի վրա. ՄՕ եղանակը թույլ է տալիս բացատրել ճեղքման էներգիայի կախվածությունը լիգանդի բնույթից:

Նկար 7-ում ցույց են տրված $[\text{CoF}_6]^{3-}$ և $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ութանիստ կոմպլեքսների մոլեկուլային օրբիտալների դիագրամները: Վեց կապակցող մոլեկուլային օրբիտալները (σ_s , σ_p , σ_d) տեղայնացված են լիգանդի մոտ, որոնցում գտնվում է 12 էլեկտրոն: $[\text{CoF}_6]^{3-}$ -ում կենտրոնական իոնի էլեկտրոնները զբաղեցնում են հետևյալ օրբիտալները՝ չկապակցող՝ d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} (t_g), ու փխրեցնող՝ $\sigma^*d(e_g)$: Այդ օրբիտալների էներգիաների տարբերությունը Δ_0 է:



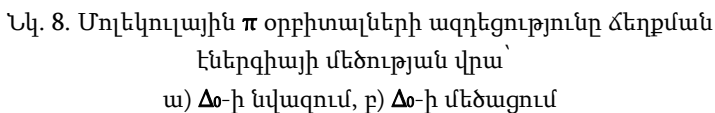
Նկ. 7. $[\text{CoF}_6]^{3-}$ (ա) ու $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (բ) ութանիստ կոմպլեքսների մոլեկուլային օրբիտալների էներգետիկ դիագրամները

$[\text{CoF}_6]^{3-}$ կոմպլեքս իոնի մոլեկուլային օրբիտալների էլեկտրոնային բաշխվածությունը կլինի՝ $\sigma_s^2 \sigma_p^6 \sigma_d^4 (\pi d_{xy})^4 (\sigma^*)^2$ (Նկ. 7ա), իսկ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ կոմպլեքսինը՝ $\sigma_s^2 \sigma_p^6 \sigma_d^4 \pi d_{xy} (t_{2g})^6$ (Նկ. 7բ):

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ու $[\text{CoF}_6]^{3-}$ կոմպլեքս իոնների ՄՕ դիագրամներից ակնհայտ է՝ քանի որ F-ը թույլ դաշտի, իսկ NH_3 -ը՝ ուժեղ դաշտի լիգանդ է, ապա $[\text{CoF}_6]^{3-}$ -ի դեպքում ճեղքման էներգիան՝ Δ_o , ավելի փոքր է, քան $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -ը, և ֆտորիդային կոմպլեքսում էլեկտրոնները բաշխվում են ըստ Հունդի կանոնի. կոմպլեքսում լինում են չորս չզույգված էլեկտրոններ, այն բարձրասպինային է ու պարամագնիսական:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -ի դեպքում Δ_o -ն մեծ է, էլեկտրոնները լրացվում են $\pi(t_{2g})$ ենթամակարդակում, չզույգված էլեկտրոններ չկան, ցածրասպինային կոմպլեքս է և դիամագնիսական:

Դիտարկենք էներգետիկ դիագրամից մի մաս, որտեղ պատկերված են մետաղի միայն t_{2g} ու $e_g (\sigma_d^*)$ օրբիտալները և լիգանդի π սիմետրիայով երեք օրբիտալներ (Նկ. 8).



Կոմպլեքսների կայունության, մագնիսական հատկությունների ու գույնի մասին մոլեկուլային օրբիտալների եղանակով արված դատողությունները հիմնականում համընկնում են բյուրեղային դաշտի տեսությամբ արված հետևություններին:

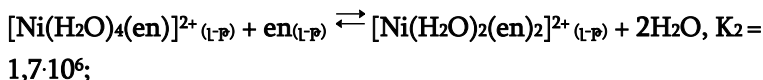
ԿՈՍՊԼԵՔՍ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԹԵՐՄՈԴԻՆԱՄԻԿԱԿԱՆ ԵՎ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ԿԱՅՈՒՆՈՒԹՅՈՒՆԸ

Կոմպլեքս միացությունների կայունություն հասկացությունը ներառում է իրարից բացարձակ անկախ երկու մեծություններ՝ թերմոդինամիկական ու կինետիկական կայունությունները:

Թերմոդինամիկական կայունություն

Թերմոդինամիկական կայունությունը ենթադրում է մետաղ-լիգանդ կապի էներգիան, կոմպլեքսների կայունության հաստատուններն ու օքսիդացման-վերականգնման պոտենցիալները:

Թերմոդինամիկական կայունության քանակական բնութագիրը կայունության հաստատունն է, որը կոչվում է նաև ջրային լուծույթում կոմպլեքսի գոյացման հաստատուն: Տարբերվում են ընդհանուր $K_{կայուն}$ ու աստիճանական (K_i) կայունության հաստատուններ: Օրինակ՝ $[Ni(en)_3]^{2+}$ -ի համար՝



Ընդհանուր կայունության հաստատունը հավասար է աստիճանական հաստատունների արտադրյալին.



$$K_{կայուն} = \frac{a_{[Ni(en)_3]^{2+}} \cdot a^6_{H_2O}}{a_{[Ni(H_2O)_6]^{2+}} \cdot a^3_{en}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$$

Նշենք, որ ջրի ակտիվությունը հավասար է մեկի, իսկ նոսր լուծույթներում կարելի է համարել, որ իոնների մոլային կոնցենտրացիան հավասար է ակտիվությանը:

Կայունության հաստատունի արժեքով որոշվում են նաև կոմպլեքսների թերմոդինամիկական պարամետրերը հետևյալ արտահայտությունից՝

$$-RT \ln K = \Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0,$$

որտեղ ΔH^0 -ը էնթալպիայի, ΔS^0 -ը էնտրոպիայի, ΔG^0 -ն՝ Գիբբսի պոտենցիալի փոփոխություններն են:

d տարրերի կոմպլեքս միացությունների կայունությունը.

- լավ կորելացվում է բյուրեղային դաշտի կայունացման էներգիայի հետ: Չճեղքված **d** ենթամակարդակից ցածր **t_{2g}** մակարդակում էլեկտրոնների լրացմամբ կոմպլեքսը կայունանում է,
- կոմպլեքսագոյացնողի լիցքի մեծացմամբ ճեղքման, հետևաբար բյուրեղային դաշտի կայունացման էներգիան, ինչպես նաև կոմպլեքսի կայունությունը մեծանում են, օրինակ՝

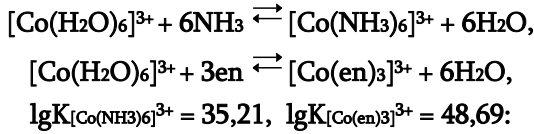
$$\lg K_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} = 36,9; \lg K_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}} = 43,9,$$

$$\lg K_{[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}} = 19,09; \lg K_{[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}} = 64,$$

- մեծացնելով լիգանդի դաշտի ուժը՝ մեծանում է կայունությունը. NH_3 -ը միջին, իսկ CN^- -ը ուժեղ դաշտի լիգանդ է.

$$\lg K_{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}} = 35,21; \lg K_{[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}} = 64,$$

- խելատային ցիկլերի առաջացումը մեծացնում է կոմպլեքսի կայունությունը (խելատային էֆեկտ): Համեմատենք նույն դոնորային ատոմով լիգանների առաջացրած կոմպլեքսների կայունությունը.

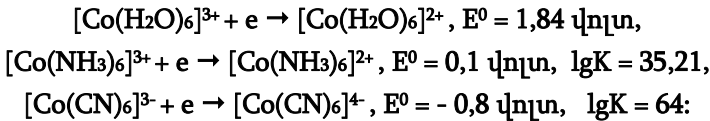


Երկու կոմպլեքսներում էլ դոնորային ատոմը նույն ազոտն է, բայց էթիլենտերկամինային կոմպլեքսն ավելի կայուն է, քան ամֆա-կայինը, ինչը պայմանավորված է նրանով, որ.

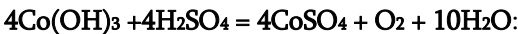
ա) երկրորդ կոմպլեքսը խելատային է;

բ) երկրորդ կոմպլեքսի առաջացումը ընթանում է էնտրոպիայի աճմամբ (4 մասնիկից ստացվում է 7 մասնիկ):

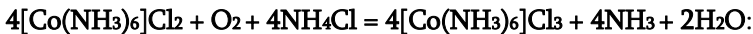
Օքսիդավերականգնման ռեակցիաների ընթանալը ևս կախված է կոմպլեքսների թերմոդինամիկական կայունությունից: Որքան կոմպլեքսը անկայուն է, այնքան օքսիդավերականգնման պոտենցիալը մեծ է, օրինակ՝



$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -ը ջրային լուծույթում անկայուն է և ջուրը օքսիդացնում է՝ անջատելով O_2 ($E^0 \text{ O}_2 / \text{H}_2\text{O} = 1,23 \text{ վոլտ}$).



Պոտենցիալների տարբերությունը հանգեցնում է նրան, որ կոբալտի երկարժեք կոմպլեքսներն օդի թթվածնով օքսիդանում են մինչև Co(III) ,



Կինետիկական կայունություն

Կինետիկական կայունություն ասելով՝ պետք է հասկանալ կոմպլեքս մասնիկի փոխանակումը միջավայրի հետ ու ռեակցիաների մեխանիզմները:

Միջավայրի հետ փոխանակումը լինում է.

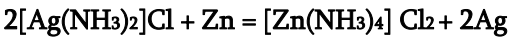
ա) լիզանդով՝



$$\lg K = 7,23$$

$$\lg K = 14,15,$$

բ) կոմպլեքսագոյացնողով՝



$$\lg K = 7,23$$

$$\lg K = 8,7:$$

Նույն թերմոդինամիկական կայունությամբ կոմպլեքսները կարող են խիստ տարբերվել կինետիկական կայունությամբ: Օրինակ՝ $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ և $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ կոմպլեքսներն ունեն շատ մոտ մետաղ-լիզանդ կապի էներգիա՝ համապատասխանաբար 485 և 510 կՋ/մոլ, բայց առաջինը լաբիլ է (անկայուն) և արագ փոխանակվում է լիզանդներով, իսկ երկրորդը իներտ է. Լիզանդների փոխանակումը դժվար է տեղի ունենում:

Ընդհանրացնելով ասվածը՝ փաստենք, որ **s** տարրերի կոմպլեքսները (բացի **Mg-ից** ու **Be-ից**) անկայուն են, և անկայունությունը մեծանում է շառավղի մեծացման հետ: **3d** տարրերի կոմպլեքսներից ավելի կայուն են **Cu²⁺** և **Cr²⁺** իոններինը: Եռլիցք իոններն ավելի կայուն կոմպլեքսներ են առաջացնում, քան երկլիցք իոնները: **4d** և **5d** տարրերի կոմպլեքսները բավական իներտ են, ինչը պայմանավորված է նաև մետաղ-լիզանդ ամուր կապով:

Կոմպլեքսագոյացման ռեակցիաների մեխանիզմները

Իներտությունն ու անկայունությունը **d** տարրերի կոմպլեքսների մոտ բացատրվում են բյուրեղային դաշտի տեսությամբ՝ ենթադրելով, որ ռեակցիան ընթանում է նուկլեոֆիլ տեղակալման մեխանիզմով: Ըստ փուլերի հաջորդականության՝ այդ ռեակցիաները բաժանվում են՝ առանձնացվելով *դիսոցիան, ասոցիան և ներքին փոխանակման* մեխանիզմներ:

Վերջինից նախորդները տարբերվում են նրանով, որ առաջանում են միջանկյալ միացություններ (ինտերմեդիատ), որոնք ունեն ֆիքսված կյանքի տևողություն:

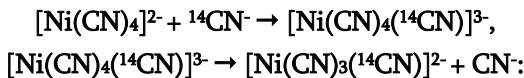
- Պիտտանի մեխանիզմ



- Ասոցիատիվ մեխանիզմ



Այս մեխանիզմը գործում է d^8 (Pt(II), Pd(II)) էլեկտրոնային կառուցվածքով կենտրոնական իոնի հարթ-քառակուսային կոմպլեքսների դեպքում: Ցայտուն օրինակ է $^{14}CN^-$ -ով փոխանակումը: Առաջին փուլում տեղի է ունենում լրացուցիչ կոորդինացիա լիգանդի ու կոմպլեքսագոյացուցչի միջև, այնուհետև՝ լիգանդի դուրսմղում:



Մեխանիզմը հնարավոր է եղել պարզել՝ օգտագործելով ^{14}C նշանակիչի ատումը:

- Ներքին փոխանակման մեխանիզմ



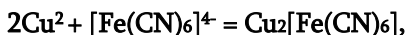
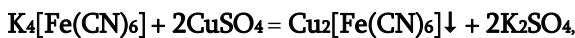
Այս դեպքում առանց միջանկյալ նյութի առաջացման X -ը դուրս է մղվում Y -ի կողմից: Առավել տարածված է այս մեխանիզմը:

Ընդհանրապես առավել իներտ են կանոնավոր (ութանիստ), առանց աղավաղված կառուցվածքով ցածրապինային կոմպլեքսները, և լաբիլությամբ օժտված են այն կոմպլեքսները, որոնցում բավականին դրսևորված է Յան-Թելլերի երևույթը (էֆեկտը):

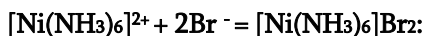
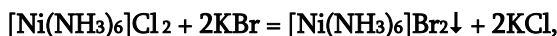
ԿՈՄՊԼԵՔՍ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

1. Փոխանակում արտաքին ոլորտում՝

ա) անիոնային կոմպլեքսների դեպքում՝

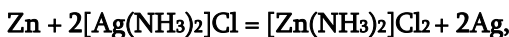


բ) կատիոնայինի դեպքում՝



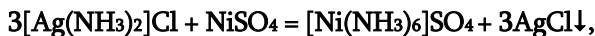
2. Տեղակալում կամ փոխանակում կոմպլեքսի ներքին ոլորտում՝

ա) կոմպլեքսագոյացուցիչ իոնի տեղակալում՝



$$\lg K = 7,3$$

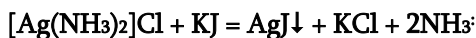
$$\lg K = 8,1,$$



$$\lg K = 7,3$$

$$\lg K = 8,7$$

ռեակցիաները ընթանում են, որովհետև ստացվում է ավելի կայուն կոմպլեքս.



Այս ռեակցիան ընթանում է, ուրեմն կոմպլեքսի կայունությունը հաստատունով հաշված $[\text{Ag}^+]$ -ը ավելի մեծ է, քան L_{Ag} -ով հաշված $[\text{Ag}^+]$ -ը, այսինքն՝ նստվածքում Ag^+ -ը ավելի շատ է ներփակվում, քան կոմպլեքսում:

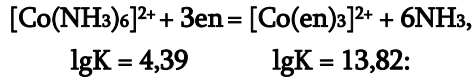
բ) Լիգանդի փոխանակում ավելի կայուն կոմպլեքսի առաջացմամբ՝



$$\lg K = 7,3$$

$$\lg K = 14,5:$$

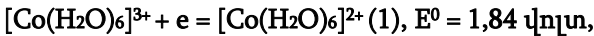
Նույն դոնորային ատոմներով խելատային կոմպլեքսներն ավելի կայուն են, քան պարզ կոմպլեքսները, և ռեակցիան էլ ընթանում է էնտրոպիայի աճմամբ.



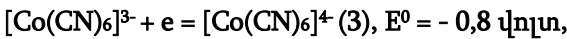
Ոչ խելատային կոմպլեքսների դեպքում, եթե էնտրոպիան չի փոխվում, որոշիչը կոմպլեքսների կայունությունն է, այսինքն՝ ռեակցիան ընթանում է ավելի կայուն կոմպլեքսի առաջացմամբ:

ԿՈՍՊՈԼԵՔՍ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՎԵՐԱԿԱՆԳՆՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

Օքսիդավերականգնման պոտենցիալը կախված է կոմպլեքս միացության կայունության հաստատունից, օրինակ՝



$$\lg K = 35,2,$$

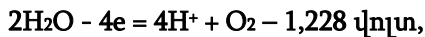


$$\lg K = 64:$$

Որքան կոմպլեքսը կայուն է, այնքան օքսիդավերականգնման տեսանկյունից այն իներտ է:

Եթե կիսառեակցիաների էլեկտրոդային պոտենցիալների համագործ դրական է, ապա ռեակցիան կընթանա, իսկ եթե բացասական է, այն տեղի չի ունենա:

Դիտարկենք առաջին ռեակցիան ջրային միջավայրում կիսառեակցիաներով.

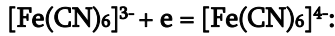


Գումարային հավասարումը կլինի՝



Քանի որ $\Sigma E > 0$, ուրեմն կոբալտ (III) ակվա կոմպլեքսը ջրային միջավայրում վերականգնվում է: Նման ձևով վերլուծելիս ամոնիակային կոմպլեքսի համար ստացվում է $\Sigma E = -0,828 \text{ վոլտ} < 0$, ուրեմն այն ջրային միջավայրում չի վերականգնվում:

Օքսիդավերականգնման ռեակցիաներն ավելի արագ են ընթանում, եթե չեն ուղեկցվում կոմպլեքսի կառուցվածքի փոփոխությամբ, օրինակ՝



Երբ վերականգնիչը սուլվատացված էլեկտրոնն է՝ e_{aq} , ապա կարելի է անել հետևյալ նախնական եզրակացությունները.

1. մետաղի իոնի վերականգնման հնարավորությունը պայմանավորված է մետաղի իոնի թափուր d օրբիտալների վիճակով,

2. ուժեղ դաշտի լիգանդները, ինչպիսին, օրինակ, CN^- -ն է, դժվարացնում են մետաղի իոնի վերականգնումը սուլվատացված էլեկտրոնով՝ e_{aq} : Այսպես, e^- -ի միացումը ցածրսպինային կոմպլեքս $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -ին պահանջում է մեծ էներգիա մտնելու e_g բարձր էներգիայով օրբիտալ, իսկ բարձրսպինային կոմպլեքս $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ -ում արտաքին e^- -ի մուտքը t_{2g} օրբիտալ ընթանում է էներգիայի շահով:

3. Լիգանդի դերը որպես կամուրջ e_{aq} -ի տեղափոխման համար նվազում է հետևյալ հաջորդականությամբ՝



ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ԿԱՐԲՈՆԻԼՆԵՐ

Մետաղների կարբոնիլներ կոչվում են անցման շարքի մետաղների կոմպլեքս միացությունները CO -ի հետ, որոնք տրվում են $[\text{M}_m(\text{CO})_n]$ ընդհանուր բանաձևով, օրինակ՝ $[\text{Ti}(\text{CO})_7]$, $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$, $[\text{MnRe}(\text{CO})_{10}]$: Տարբերում են հոմոլիգանդ, որոնք որպես լիգանդ պարունակում են CO , և տա-րալիգանդ, որոնցում CO -ն մասնակի տեղակալված է քլորի, բրո-մի, յոդի ատոմներով, օրինակ՝ $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}]$, $[\text{Fe}_2(\text{CO})_7\text{Br}_4]$ կամ σ դոնորային և π ակցեպտորային հատկություն ունեցող լիգանդներով ($\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$, PF_3 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, NO և այլն, օրինակ՝ $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{PF}_3)_3]$, $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})_2]$:

Ըստ կառուցվածքի՝ կարբոնիլները լինում են.

1) *միամիջուկ*. դրանք մոլեկուլում պարունակում են մետաղի մեկ ատոմ, օրինակ՝ $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Os}(\text{CO})_5]$, $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$, $[\text{W}(\text{CO})_6]$ և այլն,

2) *երկմիջուկ և բազմամիջուկ*. դրանք մոլեկուլում պարունակում են նույն մետաղի մի քանի ատոմներ, օրինակ՝ $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$, $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ և այլն,

3) *տարամետաղային*. դրանք մոլեկուլում պարունակում են տարբեր մետաղների մի քանի ատոմներ, օրինակ՝ $[\text{MnCo}(\text{CO})_9]$, $[\text{MnRe}(\text{CO})_{10}]$, $[\text{MnReFe}(\text{CO})_{14}]$ և այլն,

4) խառը, որոնք մոլեկուլում պարունակում են մետաղի ու ոչ մետաղի ատոմներ, օրինակ՝ $[\text{CFe}_5(\text{CO})_{15}]$, $[\text{CRu}_6(\text{CO})_{17}]$, $[\text{SCo}(\text{CO})_9]$ և այլն:

Միջվիկն ու Բեյլը միամիջուկ և բազմամիջուկ կարբոնիլների $[\text{M}_m(\text{CO})_n]$ բանաձևերի որոշման համար առաջարկել են հետևյալ հավասարումը՝

$$n = 0,5m (G - Z - m + 1),$$

որտեղ Z -ը մետաղի կարգաթիվն է, G -ն՝ նույն պարբերության ազնիվ գազի կարգաթիվը:

Օրինակ՝ երկաթի համար ($Z=26$, $G=36$) ստացվում են հետևյալ կարբոնիլները.

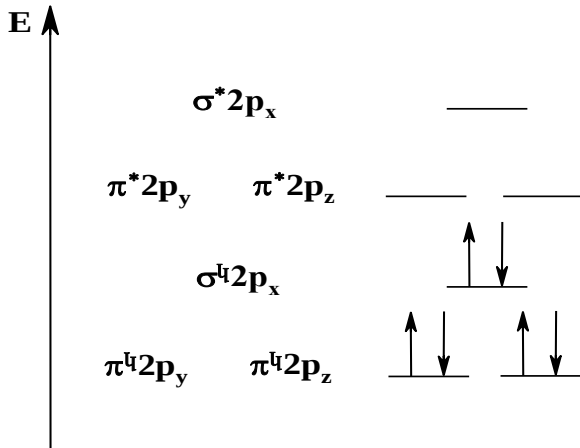
$$m = 1, n = 5 \text{՝ } [\text{Fe}(\text{CO})_5],$$

$$m = 2, n = 9 \text{՝ } [\text{Fe}_2(\text{CO})_9],$$

$$m = 3, n = 12 \text{՝ } [\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]:$$

Կարբոնիլների առաջացումը բնորոշ է միայն անցման շարքի d մետաղներին, որովհետև միայն այդ մետաղները կարող են CO -ի հետ միաժամանակ առաջացնել σ և π կապեր: Բացառություն են ցիրկոնիումն ու հաֆնիումը, որոնք կարբոնիլներ չեն առաջացնում:

Կարբոնիլների կառուցվածքը: Ըստ մոլեկուլային օրբիտալների (MO) եղանակի՝ CO -ի մոլեկուլում ածխածնի ու թթվածնի ատոմների միջև կա 3 կապ՝ մեկ σ - և երկու π -կապ, էլեկտրոնները տեղավորված են մոլեկուլային σ - և երկու π -կապակցող օրբիտալների վրա, իսկ երկու π -փխրեցնող և մեկ σ -փխրեցնող մոլեկուլային օրբիտալները դատարկ են:



Նկ. 9. CO մոլեկուլի MO -ի էներգիական դիագրամը

σ^4 -մոլեկուլային օրբիտալն ունի ավելի մեծ էներգիա, քան π^4 - օրբիտալները (Նկ. 9), և այն քիչ է տարբերվում ածխածնի ելային $2p$ -օրբիտալների էներգիայից, որի հետևանքով CO -ի մոլեկուլային $\sigma^4 2p_x$ օրբիտալը տեղայնացված է ածխածնի մոտ, այդ պատճառով մետաղի կապը CO -ի ածխածնի հետ է: Երբ CO -ի մոլեկուլները կոորդինացվում են մետաղի ատոմի շուրջը, CO -ի σ^4 -մոլեկուլային օրբիտալի 2 էլեկտրոնները կատարում են դոնորի դեր և մետաղի դատարկ ատոմային օրբիտալների հետ առաջացնում են σ -կապ՝ դոնոր-ակցեպտորային մեխանիզմով՝ $M \leftarrow L$, որտեղ մետաղը (M) ակցեպտորն է, իսկ CO -ն (L)՝ դոնորը: Միաժամանակ CO -ի π -փխրեցնող դատարկ մոլեկուլային օրբիտալները կատարում են ակցեպտորի դեր և մետաղի d օրբիտալներում գտնվող էլեկտրոնային զույգերի հետ առաջացնում են π -կապ՝ դատիվային մեխանիզմով՝ $M \rightarrow L$, որտեղ մետաղը դոնորն է, իսկ CO -ն ակցեպտորը:

Հաստատվել է նաև, որ կարբոնիլի մոլեկուլում գտնվող CO -ում ածխածինն ու թթվածինն կապի էներգիան ավելի փոքր է՝ համեմատած ազատ CO -ի հետ, քանի որ մետաղի կարբոնիլում դատիվային π -կապի առաջացման շնորհիվ մետաղի էլեկտրոնները տեղավորում են CO -ի փխրեցնող մոլեկուլային օրբիտալներում: Դրա հետևանքով կապի կարգն ու էներգիան փոքրանում է:

Նշված տվյալներից հետևում է, որ π -փոխազդեցությունը հանգեցնում է էլեկտրոնային ամպի ավելի մեծ տեղափոխության դեպի լիգանդը՝ $M \rightarrow L$, քան հակադարձ՝ σ -փոխազդեցությունը՝ $M \leftarrow L$:

Ռենտգենաէլեկտրոնային սպեկտրոսկոպիայի եղանակով պարզվել է, որ այդ դեպքում դեպի լիգանդ մետաղի էլեկտրոնների տեղաշարժման հետևանքով մետաղը ձեռք է բերում մասնակի դրական լիցք: Օրինակ՝ հաստատվել է, որ քրոմի հեքսակարբոնիլում ($[Cr(CO)_6]$) քրոմի ատոմի լիցքը $+0,4$ է:

Քիմիական կապի առաջացմանը մասնակցում են d-տարրերի (n-1)d, ns և np օրբիտալները: Բացի $[V(CO)_6]$, $[Tc_3(CO)_{12}]$, $[Rh_6(CO)_{16}]$ -ից՝ մնացած բոլոր մետաղների կարբոնիլները դիամագնիսական են:

Միամիջուկ կարբոնիլներ: Միամիջուկ կարբոնիլներն առաջացնում են միայն զույգ թվով էլեկտրոններ ունեցող d-տարրերը՝ բացառությամբ վանադիումի: Թեպետ վանադիումի ատոմը պարունակում է կենտ թվով էլեկտրոններ ($3d^34s^24p^0$), այն առաջացնում է միամիջուկ վանադիումի հեքսակարբոնիլ՝ $[V(CO)_6]$:

Կարբոնիլներում մետաղների ատոմները ձգտում են ձեռք բերել նույն պարբերության ազնիվ գազի էլեկտրոնային կառուցվածքը՝ (n-1)d¹⁰ ns² np⁶: Հետևաբար էլեկտրոնային զույգերը պետք է լրացնեն 9 օրբիտալ, իսկ դրա համար անհրաժեշտ է 18 էլեկտրոն: Եթե նկատի ունենանք, որ միամիջուկ կարբոնիլներում մետաղի շուրջը կոորդինացված CO մոլեկուլներն իրենց էլեկտրոնային զույգերը տրամադրում են մետաղի դատարկ օրբիտալներին, ապա զույգ կարգային համար ունեցող մետաղների համար CO լիգանդների թիվը հավասար է մետաղի ազատ օրբիտալների թվին, և ստացվում են հետևյալ բանաձևերը (Աղ. 3).

Աղյուսակ 3. Կարբոնիլի բաղադրության կախվածությունը մետաղի էլեկտրոնային կառուցվածքից

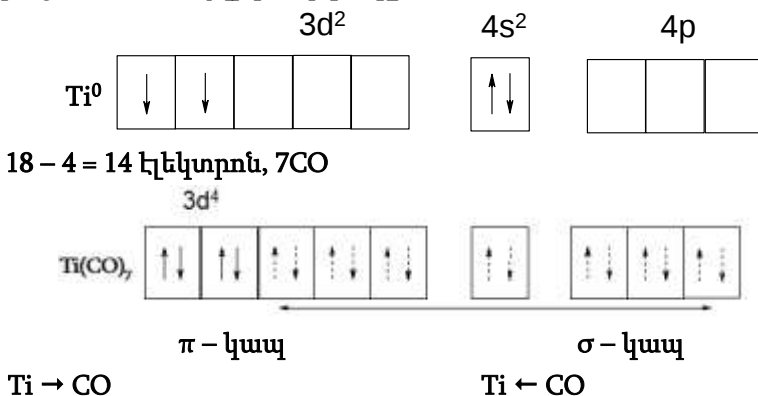
Մետաղ	Մետաղի էլեկտրոնային բանաձևը	Ազնիվ գազի էլեկտրոնային բանաձևը ունենալու համար անհրաժեշտ էլեկտրոնների թիվը՝ $3d^{10}4s^24p^6$	Մետաղի կարբոնիլի բանաձևը
Ti	$3d^24s^24p^0$	14	$[Ti(CO)_7]$
Cr	$3d^54s^14p^0$	12	$[Cr(CO)_6]$
Fe	$3d^64s^24p^0$	10	$[Fe(CO)_5]$
Ni	$3d^84s^24p^0$	8	$[Ni(CO)_4]$

[V(CO)₆]-ում էլեկտրոնների թիվը 17 է:

Այսպես կոչված «*ազնիվ գազի կամ 18 էլեկտրոնների*» կա-
նոնը ունի սահմանափակ կիրառություն: Պարզվել է, որ կախված
կարբոնիլների սինթեզի պայմաններից՝ այն չի պահպանվում:
Այսպես, ցածր ջերմաստիճաններում ստացվում են անկայուն,
անստվոր բաղադրությամբ կարբոնիլներ՝ [Co(CO)₄], [Cr(CO)₄] և
այլն:

Տիտանի էլեկտրոնային բանաձևն է՝ $3d^2 4s^2 4p^0$: CO-ն ուժեղ
դաշտի լիգանդ է, որի ազդեցությամբ $4s$ ենթամակարդակի
էլեկտրոնները տեղափոխվում են $3d$ ենթամակարդակ, ազատ է
մնում յոթ օրբիտալ, և տիտանի շուրջ կոորդինացվում է 7 մոլե-
կուլ CO, որին համապատասխանում է $d^3 sp^3$ հիբրիդացում:

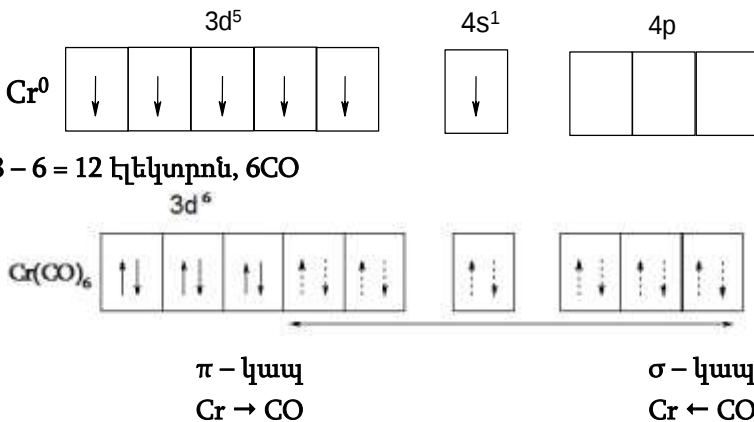
Տիտանի $3d$, $4s$, $4p$ յոթ ազատ օրբիտալները CO-ի $\sigma^* 2p_x$ մոլե-
կուլային օրբիտալի էլեկտրոնային զույգերի հետ առաջացնում են
 7σ կապ՝ դոնոր-ակցեպտորային մեխանիզմով: Ստացվում է
[Ti(CO)₇] մոլեկուլը: Ti-ի երկու զույգ $3d$ էլեկտրոնները CO-ի π^*
դատարկ մոլեկուլային օրբիտալի հետ առաջացնում են π դա-
տիվային կապ, որն ապահովում է մոլեկուլի կայունությունը (ամ-
րացնում մետաղ-լիգանդ կապը):



Նման ձևով է բացատրվում նաև մյուս կարբոնիլների առաջացումը: Իրականում միամիջուկ կարբոնիլներից սենյակային ջերմաստիճանում կայուն են քրոմի, երկաթի, նիկելի կարբոնիլները: Դրանք ենթարկվում են, այսպես կոչված, «*ազնիվ զազի*» կանոնին:

Cr, Mo, W մետաղների համար հայտնի են $[M(CO)_6]$ բաղադրությամբ միամիջուկ կարբոնիլներ: Կարբոնիլներում **Cr**-ը, **Mo**-ը, **W**-ն ունեն d^6 էլեկտրոնային կառուցվածք և d^2sp^3 հիբրիդային վիճակ, ութանիստային կառուցվածք: Կենտրոնում մետաղի ատոմն է, իսկ ութանիստի գագաթներին՝ CO-ի մոլեկուլները:

$[Cr(CO)_6]$ -ի առաջացումը: Cr-ի **3d, 4s, 4p** վեց ազատ օրբիտալները 6 մոլեկուլ CO-ի σ^*2p_x մոլեկուլային օրբիտալի էլեկտրոնային զույգերի հետ առաջացնում են **6 σ** -կապ՝ դոնոր-ակցեպտորային մեխանիզմով, իսկ Cr-ի **3d**-ի երեք զույգ էլեկտրոնները CO-ի π^* դատարկ մոլեկուլային օրբիտալի հետ՝ π դատիվային կապ, որն ապահովում է մոլեկուլի կայունությունը:



Ճիշտ նման ձևով է մեկնաբանվում $[M(CO)_5]$ ու $[Ni(CO)_4]$ կարբոնիլներում կապի առաջացումը:

Fe-ի, Ru-ի ու Os-ի համար հայտնի են $[M(CO)_5]$ բաղադրությամբ միամիջուկ կարբոնիլներ: Կարբոնիլներում այս մետաղներն ունեն d^8 էլեկտրոնային կառուցվածք և գտնվում են dsp^3 հիբրիդային վիճակում՝ եռանկյուն երկբուրգ կառուցվածքով:

Նիկելն առաջացնում է քառակարբոնիլ $[Ni(CO)_4]$, որտեղ նիկելն ունի $3d^{10}$ էլեկտրոնային բանաձև և գտնվում է sp^3 հիբրիդային վիճակում: Կոմպլեքսն ունի քառանիստային կառուցվածք:

Pd-ն ու Pt-ը չեն առաջացնում $[M(CO)_4]$ բաղադրությամբ կարբոնիլներ:

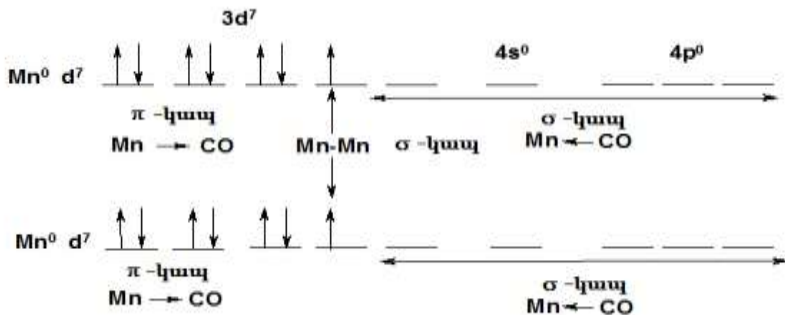
Երկմիջուկ կարբոնիլներ: Երկմիջուկ կարբոնիլներ հիմնականում առաջացնում են կենտ թվով էլեկտրոններ ունեցող մետաղները, օրինակ՝ $[Mn_2(CO)_{10}]$, $[Te_2(CO)_{10}]$, $[Re_2(CO)_{10}]$, $[Co_2(CO)_8]$: Ինչպես նշվել է, բացառություն է միայն վանադիումը, որն ունի կենտ թվով էլեկտրոններ, սակայն առաջացնում է միամիջուկ հեքսակարբոնիլ՝ $[V(CO)_6]$: Զույգ կարգաթիվ ունեցող որոշ մետաղներ (օրինակ՝ երկաթը) նույնպես առաջացնում են երկմիջուկ կարբոնիլներ $[Fe_2(CO)_9]$:

Mn-ի, Tc-ի և Re-ի համար հայտնի են $[M_2(CO)_{10}]$ բաղադրությամբ կարբոնիլներ: Կարբոնիլներում այդ տարրերն ունեն d^7 էլեկտրոնային կառուցվածք: **Mn-ի 3d, 4s, 4p** 5 ազատ օրբիտալները հինգ մոլեկուլ CO -ի σ^*2p_x մոլեկուլային օրբիտալի էլեկտրոնային զույգերի հետ առաջացնում են 5 σ -կապ՝ դոնոր-ակցեպտորային մեխանիզմով, **Mn-ի 3d-ի** երեք զույգ էլեկտրոնները CO -ի π^* դատարկ մոլեկուլային օրբիտալի հետ՝ π -դատիվային կապ: Ստացվում է $\bullet Mn(CO)_5$ ռադիկալը, ընդ որում՝ $\bullet Mn(CO)_5$ ռադիկալի կենտ էլեկտրոնը կարող է կայունանալ տարբեր ձևերով.

1) ձեռք բերելով $1e^-$ վերածվում է կոմպլեքս անիոնի՝ $[Mn(CO)_5]^-$: Գոյություն ունի այսպիսի միացություն՝ $Hg[Mn(CO)_5]_2 \rightarrow [(CO)_5Mn-Hg-Mn(CO)_5]$: **Mn-M-Mn** կապով այլ միացություններ ևս կան,

2) միանալով այլ ռադիկալի հետ՝ կազմում է խառը կոմպլեքս միացություն՝ $\bullet\text{Mn}(\text{CO})_5 + \text{CH}_3\bullet \rightarrow [\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5]$,

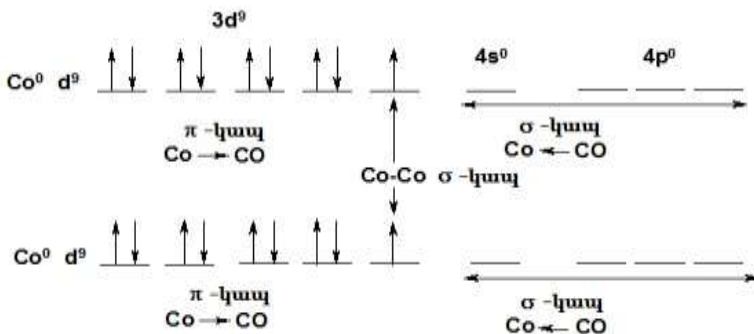
3) դիմերվում է՝ առաջացնելով բիսպենտակարբոնիլմանգան $[(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{Mn}(\text{CO})_5]$:



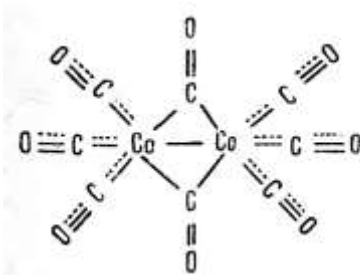
Նույն սկզբունքով են առաջանում $[\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}]$ ու $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$ կարբոնիլները:

Co-ի, **Ir**-ի և **Rh**-ի համար հայտնի են $[\text{M}_2(\text{CO})_8]$ բաղադրությամբ կարբոնիլներ: Կարբոնիլներում այդ տարրերն ունեն d^9 էլեկտրոնային կառուցվածք:

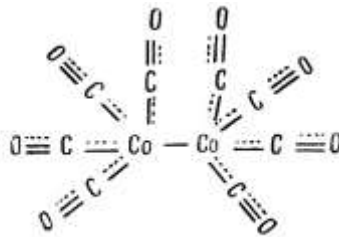
Օրինակ՝ $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ -ի դեպքում.



Ի դեպ, բիստետրակարբոնիլկոբալտ կոմպլեքս միացությունը ջրային լուծույթում գոյություն ունի երկու կառուցվածքային ձևերով՝



կամրջակային



ոչ կամրջակային

Կամրջակայինի մոտ 18 էլեկտրոնը ձևավորվում է այսպես՝ **9e** կոբալտից, **6e** երեք **CO**-ներից, **2e** կամրջակային երկու **CO**-ներից, **1e** հաքսան կոբալտից:

Այդ կարբոնիլները, որոնց մոլեկուլում մետաղի ատոմների միջև կա կապ, կոչվում են կլաստերային միացություններ: Հայտնի են նաև բազմամիջուկ կարբոնիլներ, որտեղ իրար միացած են երեք ու ավելի մետաղների ատոմներ, օրինակ՝ **[Fe₃(CO)₁₂]**, **[Co₄(CO)₁₂]**, **[Rh₆(CO)₁₆]** և այլն:

ԿԵՆՍԱՄԵՏԱՂՆԵՐ

Կենսաքիմիան իր էությամբ կենսակոորդինացիոն քիմիան է, քանի որ օրգանիզմում մետաղները առավելապես գտնվում են կոմպլեքս միացությունների ձևով: Կենսաածին են հետևյալ 10 մետաղները՝ **S-Na, K, Ca, Mg, 3d-Mn, Fe, Co, Cu, Zn**, և միայն մեկ մետաղ՝ **4d-Mo**: Այլ մետաղներ ևս կենսաածին հատկություններ ունեն, սակայն դրանց դերը մինչև վերջ պարզված չէ:

Կենսամետաղները բջջում բաշխված են ներբջջային (**K, Mg, Fe, Co, Zn, Mn**) և արտաբջջային (**Na, Ca, Cu, Mo**) ոլորտներում:

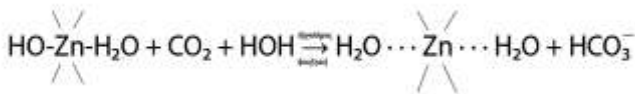
Ալկալիական մետաղների իոնները ամենաքիչը հակում ունեն կոորդինացիոն միացությունների առաջացման, մասնակցում են օրգանիզմի էլեկտրոլիտային միջավայրի ձևավորմանը, տարբեր օսմոտիկ ճնշմամբ օրգաններից ու հյուսվածքներից նյութերի ներծծմանը:

Ca²⁺ իոնները, առաջացնելով դժվարալույծ միացություններ, օրգանիզմի հիմքը կրողն են (ոսկրային-աճառային համակարգ):

Կենսամետաղները 30 % ֆերմենտների մոտ կենտրոնական իոն են:

Հեշտ հիդրոլիզվող մետաղների (**Mg, Zn**) կոմպլեքսները մասնակցում են ֆերմենտային հիդրոլիզի ռեակցիաներին և պատասխանատու են օրգանիզմում բուֆերային համակարգի համար, իսկ փոփոխական օքսիդացման աստիճան ու կոորդինացիոն թիվ ցուցաբերողները կարգավորում են շատ օքսիդավերականգնման ռեակցիաներ:

Zn²⁺ իոնը, մտնելով կարբանհիդրատա ֆերմենտի բաղադրության մեջ, պատասխանատու է կենսահեղուկներում **CO₂**-ի հիդրատացման ու **HCO₃⁻**-ի փոխարկման համար, որով կարգավորում է օրգանիզմի համար կարևոր բուֆերային համակարգը:



Քլորոֆիլը, լինելով Mg^{2+} -ի կոմպլեքս միացություն, կարգավորում է այնպիսի գլոբալ գործընթաց, ինչպիսին է ֆոտոսինթեզը՝ տարեկան մոտավորապես 10^{11} տոննա կենսազանգվածի վերածելով մթնոլորտային CO_2 -ը:

Mn^{2+} իոնի կոմպլեքսները կենսալիզանդների հետ կազմում են շատ ֆերմենտների ակտիվ կենտրոնների բաղադրամասը: Մտնելով արգինազա ֆերմենտի բաղադրության մեջ՝ մասնակցում է արյան մակարդելիության կարգավորմանը, պերօքսիդազայի մեջ՝ մոլեկուլային թթվածնի փոխակերպմանը, պիրուվատ-կարբոքսիլազայի մեջ՝ ածխաջրային փոխանակմանը:

Fe -ի կոմպլեքսը պորֆիրինի հետ (հետ) օրգանիզմում կատարում է թթվածնի տրանսպորտի դեր:

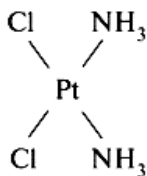
Ածխաջրերի ու ճարպերի հետ Al -ի առաջացրած կոմպլեքսները նեյրոթույներ են և կուտակվելով ուղեղի հյուսվածքներում՝ նպաստում են Ալցհեյմերի հիվանդության զարգացմանը: Այդ պատճառով խորհուրդ է տրվում խուսափել այլումինե կաթսաներում սնունդ պատրաստելուց:

ԿՈՍՊՈԼԵԲՍԱՅԻՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔ ՈՒՆԵՑՈՂ ԴԵՂԱՄԻՋՈՑՆԵՐ

Ապացուցված է, որ կոմպլեքսի կենսահասանելիությունը, որպես կանոն, ավելի մեծ է, քան համապատասխան ազատ մետաղի իոնինը, որովհետև կոմպլեքսը ավելի հեշտ է անցնում բջջի լիպիդային թաղանթների իոնային ուղիներով: Հայտնի է, որ որոշ դեպքերում կոմպլեքսագոյացումը ոչ միայն մեծացնում է դեղերի դեղաբանական ազդեցությունը, այլև նվազագույնի է հասցնում անցանկալի կողմնակի ազդեցությունները, նվազեցնում լիզանդների թունավոր դերը: Մի դեպքում հնարավոր է, որ լիզանդը, կոմպլեքս առաջացնելով միկրոտարրերի հետ, հանգեցնում է օրգանիզմում այդ տարրերի դիսբալանսի:

Մեկ այլ դեպքում դեղամիջոցների հետ միկրոտարրերի առաջացրած կոմպլեքսները մեծացնում են օրգանիզմի կայունությունը և արագացնում ապաքինումը: Յուրաքանչյուր առանձին դեպքում մոտեցումն անհատական է:

Վերջին տարիներին մեծ կիրառում են ստացել **Pt**-ի կոմպլեքսները՝ քաղցկեղային հիվանդությունների բուժման ժամանակ: Դրանցից առաջինը ցիսդիքլորոդիամին պլատինն է՝



Պլատինային այլ կոմպլեքսներ ևս սինթեզվել են, և թիրախը ԴՆԹ-ն է: Այդ կոմպլեքսները նպաստում են ճառագայթամբ ախտահարված բջիջների վերականգնմանը:

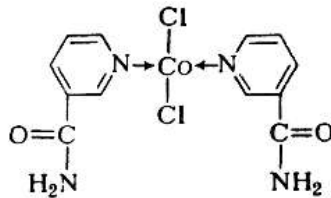
Ասպարգինաթթվի ու գլուտամինաթթվի հետ **Mg**-ի կոմպլեքսները մեծացնում են արյունատար անոթների տոնուսը:

Ոսկու կոմպլեքսները, դիտցվելով արյան պլազմայում, սպիտակուցի թիոլային (**SH**) խմբերի հետ կապվելով, արագ տարածվում են օրգանիզմում՝ ինհիբելով **OH•** և **O₂•** ազատ ռադիկալների առաջացումը:

Կոմպլեքս կառուցվածքով այլ դեղամիջոցներ

Կոամիդ

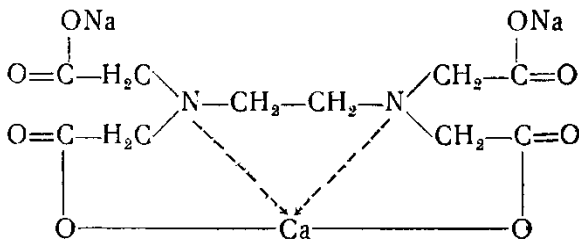
Դիբլորոնիկոտինամիդ-կոբալտ



Կոամիդը արյունաստեղծման խթանիչ է, նպաստում է օրգանիզմում երկաթի յուրացմանը՝ նպաստելով նրա վերափոխման պրոցեսներին:

Տետացին-կալցիում

Էթիլենդիամինտետրաքալսաթթվիկալցիում-դինատրիումական աղ

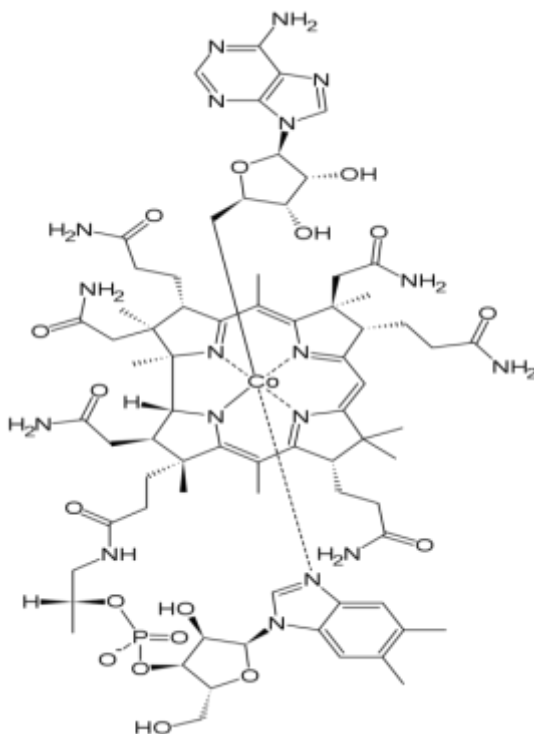


Թունավոր մետաղները, տեղակալելով **Ca**-ին, առաջացնում են ջրալույծ, պակաս թունավոր, օրգանիզմից շուտ դուրս եկող կոմպլեքսներ:

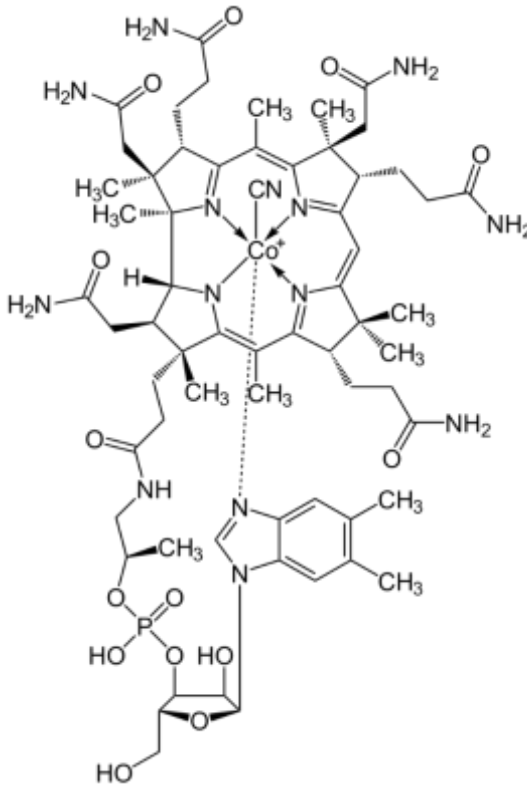
Կոբալամին

Co-[α -(5,6 դիմեթիլբենզիմիդազոլի)]

Կիրառվում է նյարդաբանական հիվանդությունների ժամանակ:



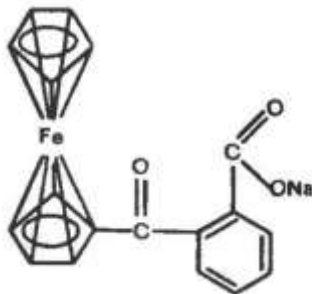
Ֆիանկոբալամին (B12)



Կենսաբանորեն ակտիվ նյութ է: Խթանում է գլխուղեղի հյուսվածքների աճը, կարգավորում է լյարդի ու նյարդային համակարգի ֆունկցիաները:

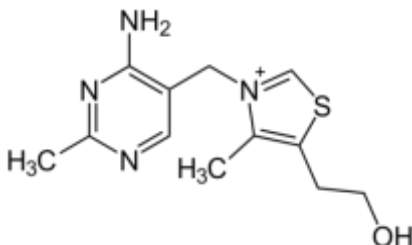
Կոբամամիդը նույն ցիանկոբալամինն է կոբալտի հետ տարբեր կոորդինացիաներով, ինչը, փաստորեն, հանգեցնում է ազդեցության լուրջ փոփոխության օրգանիզմի վրա:

Ֆերրոցերոնը արյունաստեղծման խթանիչ է. սենղվիչային կոմպլեքս ֆերրոցենից սինթեզված դեղամիջոց:



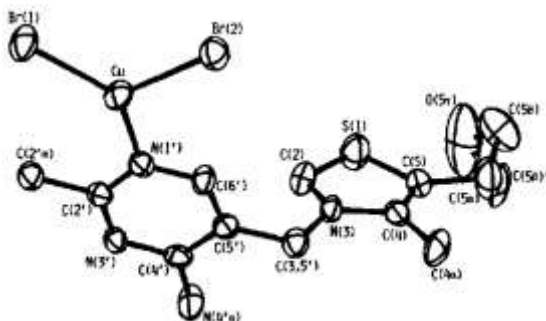
Ֆերրոցերոն

Անօրգանական ու անալիտիկ քիմիայի ամբիոնում ուսումնասիրվել է որոշ վիտամինների կոմպլեքսագոյացումը մետաղների իոնների հետ ՄԱՆ-ի ներկայությամբ, մասնավորապես թիամինի (վիտամին B1) առաջացած կոմպլեքսների ուսումնասիրությունը:



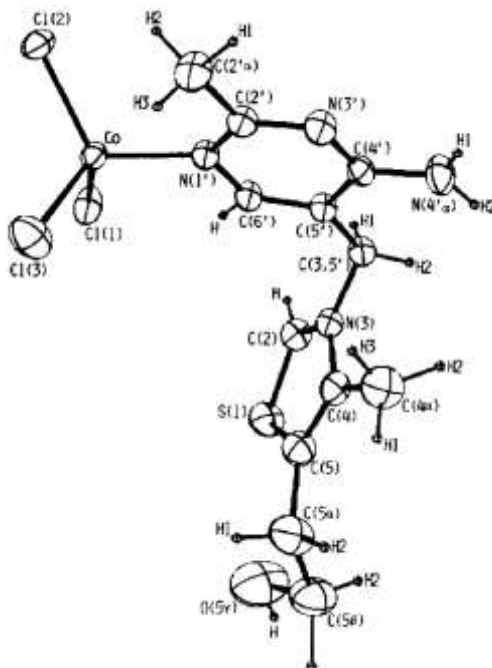
Թիամին

Գրականությունից հայտնի է, որ Cu^{2+} -ի և Co^{2+} -ի հետ թիամինը հանդես է գալիս որպես միադենտատ լիգանդ: Նույն հարթության (SP^2 հիբրիդացում) վրա Cu^{2+} -ի հետ կոորդինացվում են Cl-ի 2 ատոմներն ու թիամինի պիրիմիդային օղակի ազոտի՝ N(1') ատոմը: Այդ հարթությունը տարածության մեջ զրեթե ունի նույն պիրիմիդինային օղակի դիրքը: Թիագոնային ու պիրիմիդինային օղակների միջև կապը ձևավորվում է ներմուլեկուլային C(2)-H...Cl(1) ջրածնային, իսկ Cl(2)-ը՝ թիագոնային օղակի հետ էլեկտրոստատիկ կապերով:



Cu(Br)Br₂-ի մոլեկուլային կառուցվածքը

Co²⁺-ը քառանիստային ձևով (**SP³** հիբրիդացում) կոորդինացված է պիրիմիդինային օղակի ազոտի՝ **N(1')** ու հալոգենների երեք ատոմների հետ, իսկ **O(5y)** և **S(1)**-ի միջև վանդերվալայան կապ է:



CoBrCl₃-ի մոլեկուլային կառուցվածքը

Որոշ դեպքերում ՄԱՆ-ի առկայությունը մեծացնում է դեղերի դեղաբանական ազդեցությունը, նույն ուսումնասիրությունը կատարվել է նաև ՄԱՆ-ի ներկայությամբ: Պարզվել է, որ կոմպլեքսի ներքին ոլորտում թիամինի քանակը ավելանում է. առաջանում է մետաղ/լիզանդ 1:2 մոլային հարաբերությամբ կոմպլեքսը:

ԿՈՄՊԼԵՔՍ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԿԻՐԱՌՄԱՆ ՈԼՈՐՏՆԵՐԸ

Կոմպլեքս միացություններն ունեն կիրառության լայն տիրույթ: Դրանք կիրառվում են հետևյալ ոլորտներում.

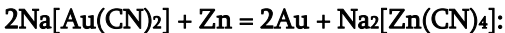
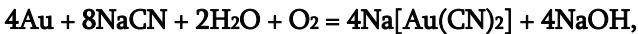
1. վերլուծական քիմիայում,
2. մետաղների արդյունաբերության մեջ,
3. իոնափոխանակային խեժերում,
4. մետաղների էլեկտրոլիտիկ նստեցումներում,
5. կատալիզատորներում,
6. աշխատանքային նյութերի լազերային տեխնիկայում,
7. բնական կոմպլեքս միացություններում,
8. դեղամիջոցներում,
9. յուրահատկություններ ունեցող կոմպլեքս միացություններում,
10. ներկանյութերում,
11. պոլիմերների կայունացուցիչներում,
12. ջերմակայունացուցիչներում ուլուսակայունացուցիչներում:

1. Վերլուծական քիմիա

Վերլուծական քիմիայում հետազոտությունների մեծամասնությունը հիմնված է կոմպլեքսագոյացման ռեակցիաների վրա, ընդ որում՝ կա՛մ անալիտիկ ռեագենտներն են կոմպլեքսներ՝ Նեստլերի ռեակտիվ, կալիումի հեքսացիանոֆերրատ և այլն, կա՛մ անալիզվող օբյեկտն է սկզբում անցնում կոմպլեքսային վիճակի, ապա տեղի է ունենում քանակական որոշում ֆիզիկական ու քիմիական տարբեր եղանակների կիրառմամբ:

2. Մետաղագործություն (մետալուրգիա)

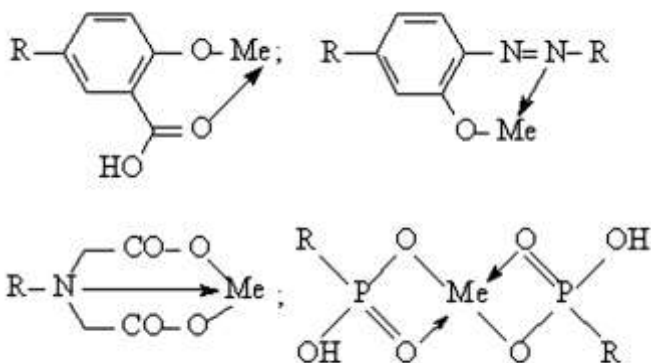
Կոմպլեքսագոյացումը օգտագործում են մետաղների, հիմնականում ազնիվ մետաղների ստացման ու մաքրման համար: Հայտնի է, որ, օրինակ, ոսկին կորզում են ցիանիդային կոմպլեքսի միջոցով: Հանքը խառնում են ալկալիական կամ հողալկալիական մետաղների ցիանիդների՝ KCN , NaCN կամ Ca(CN)_2 լուծույթի հետ 80°C -ում և ճնշման տակ լուծույթ են մղում թթվածին կամ օդ: Ոսկին կապվում է ցիանիդային կոմպլեքսի ձևով, որից այնուհետև այն ստանում են՝ ակտիվ մետաղով դուրս մղելով.



Լուծագատման այս եղանակը տեխնոլոգիական գործընթացներին տալիս է հետևյալ առավելությունները. լուծագատումը անընդհատ է, սարքավորումները պարզ են, կոմպակտ, գործընթացն անաղմուկ է, դժվար բաժանվող մետաղները հեշտ բաժանվում են, ստացված միացությունները մաքուր են:

3. Իոնափոխանակային խեղեր

Ջրի մաքրման համար օգտագործում են պոլիմերային լիզանդներ, որոնք համապատասխան իոնների հետ առաջացնում են խելատներ: Իոնափոխանակային խեղերով փոխանակման ընթացքում մասնակցում են ոչ միայն էլեկտրաստատիկ փոխազդեցության, այլ նաև դոնոր-ակցեպտորային կապերը, ինչն էլ հանգեցնում է փոխանակման հաստատունի արժեքի ու իոնիտի սեփականության (ընտրողականության) մեծացման: Որոշ իոնիտներ ներառում են պոլիֆոսֆատներ, պոլիամինաթթուներ: Կոմպլեքսագոյացնող իոնափոխանակիչ նյութերը պարունակում են **O**, **N**, **S**, **P** և այլ դոնորային ատոմներ, որոնց խելատային խմբերը կատիոնի հետ առաջացնում են կոմպլեքս միացություն.



Այստեղ **R**-ը պոլիմերի մակրոմոլեկուլի մասն է:

4. Մետաղների էլեկտրոլիտիկ նստեցում

Երբ իրականացվում է մետաղների՝ պարզ աղերից դրանց ուղիղ էլեկտրոլիտիկ նստեցումը, օրինակ՝ նիկելապատում, քրոմապատում, մակերևույթը ստացվում է անհարթ, իսկ երբ որպես մետաղի աղբյուր օգտագործվում են այդ մետաղի կոմպլեքս միացությունները, հնարավորություն է ստեղծվում բավականին մեծացնելու նստվածքի ամրությունն ու խտությունը՝ բարձրացնելով դրա պաշտպանիչ հատկությունը:

5. Կատալիզատոր

Կոմպլեքս միացությունները շատ ռեակցիաների համար հանդես են գալիս որպես կատալիզատորներ: Օրինակ՝ Ցիզլերը և Նատտան ապացուցել են, որ տիտանի քառաքլորիդի ալկիլ հալոգենիդների հետ առաջացրած կոմպլեքսների միջոցով կարելի է ստանալ շատ մեծ մոլեկուլային զանգվածով պոլիէթիլեն: Ցիզլեր-Նատտայի կատալիզատորն ունի հետևյալ առավելությունները. հնարավոր է ռեակցիաները իրականացնել շատ ցածր ջերմաստիճանի ու ճնշման պայմաններում, ինչն էլ իջեցնում է ստացվող

միացության ինքնարժեքը: Որոշ բնական ամփնաթթուների հետ Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} իոնների առաջացրած կոմպլեքսները հոմոգեն կատալիզատորներ են պերօքսիդների ու հիդրոպերօքսիդների քայքայման համար և մոդելային են կենսաֆերմենտներին:

6. Աշխատանքային նյութեր լազերային տեխնիկայում

Կոորդինացիոն միացությունները, առավելապես դրանց կոնցենտրիկ լուծույթները կարող են օգտագործվել որպես աշխատանքային նյութեր լազերային տեխնիկայում: Լայն կիրառություն են գտել օրինակ, **Eu**, **Lu** և **Er**-ի β -դիկետոնները:

7. Բնական կոմպլեքս միացություններ

Քլորոֆիլը մագնեզիումի պորֆիրինային կոմպլեքսն է, որը պատասխանատու է բույսերում ֆոտոսինթեզի, հեմոգլոբինը՝ կենդանի օրգանիզմում որպես թթվածնի տրանսպորտի դերի, մետաղաֆերմենտները (օրինակ՝ ինսուլինը՝ ցինկի կոմպլեքս $\text{C}_{254}\text{H}_{337}\text{N}_{65}\text{O}_{75}\text{S}_6\text{Zn}$) տարբեր կենսաքիմիական գործընթացների համար:

8. Դեղամիջոցներ

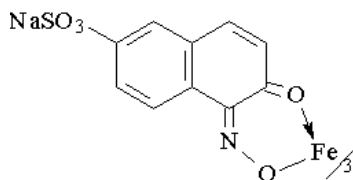
Կոմպլեքս միացությունները օգտագործվում են որպես դեղամիջոցներ, աճի խթանիչներ, սննդային հավելանյութեր:

9. Ցուրահատկություններ ունեցող կոմպլեքս միացություններ

Ցուցաբերում են էլեկտրական, մագնիսական, օպտիկական հատկություններ: Այդ տեսանկյունից հետաքրքիր են մետաղապոլիմերները:

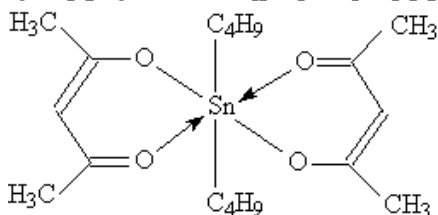
10. Ներկանյութեր

Օրինակ՝ նավթոլային կանաչը



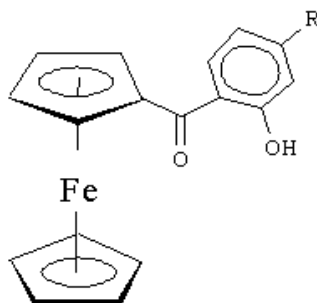
11. Պոլիմերների կայունացուցիչներ

Օրինակ՝ ացետիլացետոնատոլիտրետրոլիլանագ



12. Ջերմակայունացուցիչներ ու լուսակայունացուցիչներ

Սրանք այնպիսի բաղադրիչներ են, առանց որոնց անհնար է պատկերացնել տիեզերական սարքավորումների զարգացումը: Դրանք պաշտպանում են տիեզերանավերի մակերևույթը ճառագայթումից, օրինակ՝ ֆերրոցենի ածանցյալը.



Ջրածինը կոմպլեքսային միացություններում

Ջրածինը կատիոնային վիճակում (H^+) այլ կոմպլեքսագոյացուցիչների՝ մետաղների կատիոնների համեմատ դրսևորում է ուժեղ բևեռացնող ազդեցություն և սովորական լիգանդների հետ (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , H_2O , NO_3^- , NH_3 , CN^- և այլն) առաջացնում է կովալենտ բևեռային միացություններ (HF , HCl և այլն), որոնք լուծույթներում դրսևորում են տարբեր ուժեղության թթուների հատկություններ:

Կոմպլեքսագոյացմանը ջրածնի մասնակցության երկրորդ ձևը միաժամանակ ածխաջրածնային ռադիկալներ և տարբեր դոնորային ատոմներ (թթվածին, ազոտ, ծծումբ, հալոգեններ և այլն) պարունակող բազմաթիվ օրգանական լիգանդների բաղադրության մեջ գտնվելն է:

Ջրածին պարունակող ամենակարևոր անօրգանական լիգանդը ջուրն է: Իրոք, մետաղների կատիոնների հիդրատացումը, օրինակ՝ $[Al(OH_2)_6]^{3+}$, ակվա իոնի առաջացումը կարելի է դիտարկել որպես կոմպլեքսագոյացման գործընթաց: Հիդրատների կայունությունն ու բաղադրությունը նախևառաջ որոշվում են կատիոնի (M^{n+} իոնի) և H_2O -ի դիպոլի իոն-դիպոլային փոխազդեցությամբ, ընդ որում՝ այդ դեպքում առաջնահերթ են կատիոնի չափսն ու լիցքը: Քանի որ ջուրը թույլ դաշտի լիգանդ է, ապա M^{n+} -ի բևեռացման բնութագրերը հիմնականում չեն ազդում հիդրատի բաղադրության վրա: Հաճախ +1 լիցքավորված «փափուկ» կատիոնները՝ Ag^+ (0,133 նմ) և Tl^+ (0,194 նմ), առաջացնում են աղեր, օրինակ՝ քլորիդներ ու նիտրատներ, որոնք բյուրեղանում են առանց բյուրեղաջրի: Առանց ջրի բյուրեղանում են նաև «կոշտ» կատիոններ (Na^+ 0,102 նմ), K^+ (0,138 նմ) և Rb^+ (0,152 նմ) պարունակող աղերը: Դրա հետ մեկտեղ հիդրատային (ներքին ոլորտի) ջրի վիճակը խիստ կախված է ջուրը կոորդինացնող

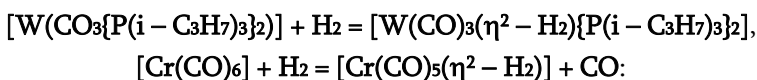
մետաղի կատիոնի հատկություններից: Կախված $M^{n+}-H_2O$ կապի բնույթից ու կայունությունից՝ փոխվում են հիդրատային ջրի թթվահիմնային հատկությունները: Բազմալիցք կատիոնների, ինչպիսիք են Al^{3+} -ն ու Fe^{3+} -ը, կոորդինացման ոլորտի բաղադրության մեջ մտնող ջրի մոլեկուլները M^{n+} -ի կողմից պրոտոնների վանման պատճառով դառնում են ուժեղ թթուներ: Կոորդինացված ջրի թթվային հատկության ուժեղացման արդյունք է դրանց՝ հիդրատացված աղերի լուծույթների pH -ի նվազմամբ ուղեկցվող հիդրոլիզը: Եթե «ազատ» ջրի pK -ի ($-lgK$) արժեքը մոտ 16 է, ապա Mg^{2+} -ի, Al^{3+} -ի, Cr^{3+} -ի, Fe^{3+} -ի և Ti^{4+} -ի կոորդինացման ոլորտ մտնող ջրի pK -ի արժեքները համապատասխանաբար հավասար են՝ 11,4; 4,95; 3,9; 2,0 և 1,1: Այսպիսով՝ ջուրը կոորդինացնող M^{n+} -ի կողմից ջրի բևեռացումը այնքան մեծ է, ինչքան մեծ է M^{n+} կատիոնի լիցքը, փոքր՝ չափսը: Կարևոր դեր է խաղում նաև M^{n+} -ի «փափկությունը»: «Կոշտ» կատիոնները (Al^{3+}) հիդրատային ջուրն ավելի ցածր աստիճանով են բևեռացնում, քան «փափուկները» (օրինակ՝ Fe^{3+}), այդ պատճառով «փափուկ» կատիոնների աղերի հիդրոլիզը ընթանում է ավելի խորը, քան լիցքով ու շառավղով նման «կոշտ» կատիոններին:

Որպես լիզանդ՝ ջրածինը կոմպլեքսագոյացմանը մասնակցում է չեզոք ատոմների, հիդրիդ իոնի, ինչպես նաև մոլեկուլային ձևով: Կոմպլեքս միացություններում ատոմային ջրածնի ու հիդրիդ իոնների կոորդինացման թիվը փոփոխվում է 1÷6, օրինակ՝ $[ReH_9]^{2-}$ կոմպլեքսային իոնում ջրածնի կոորդինացիոն թիվը 1 է, երկբորանում $[B_2H_6]^{2-}$ 2, իսկ $[HNb_6I_{11}]$ կոմպլեքսում՝ 6: Շատ կոմպլեքս միացություններում ջրածինը, կապելով երկուսից մինչև վեց կենտրոնական ատոմներ, դառնում է կամրջակ, օրինակ՝ $[(\mu_3 - H)Rh_3(C_5H_5)_4]$, $[(\mu_4 - H)Ru_8(CO)_{21}H]^{2-}$, $[(\mu_6 - H)Ni_{12}(CO)_{21}]^{3-}$ (μ_n —կամրջակային ատոմ):

Ջրածնի քիմիայի զարգացման մեջ կարևոր դեր խաղաց ան-
ցումային տարրերի բազմահիդրիդներում ջրածնի երկդենտա-
տային մոլեկուլի ($\eta^2\text{-H}_2$) հայտնաբերումը ($\eta^a\text{-n}$ -դենտատություն):
Ջրածնի այդպիսի կոորդինացմամբ մասամբ բացատրվում է
ջրածնի պինդ կուտակիչների արտադրությունում օգտագործվող
LaNi-ի նման մետաղամիացություններում լուծված ջրածնի
վիճակը:

Որպես լիգանդ՝ մոլեկուլային ջրածին պարունակող կոմպլեքս
միացությունները հիմնականում ստացվում են երկու եղանակով:

Առաջին եղանակը կազմված է **16** էլեկտրոնային կոմպլեք-
սում (կոորդինացման ոլորտում չզբաղեցված տեղում) **H₂**-ի մոլե-
կուլների ներմուծմամբ կամ էլ **18** էլեկտրոնային կոմպլեքսներում
CO-ի, **H₂O**-ի և **Cl**-ի նման լիգանդների տեղակալմամբ.



Երկրորդ եղանակն օգտագործում է բազմահիդրիդային կոմպ-
լեքսները **HBF₄•(C₆H₅)O-**ի նման ուժեղ թթուներով պրոտոնացումը.



որտեղ **Ph = C₆H₅**:

Որպես լիգանդ՝ մոլեկուլային ջրածին պարունակող կոմպ-
լեքսների կայունությունը փոխվում է լայն միջակայքում: Ստաց-
վում են կոմպլեքսներ, որոնք կայուն են ցածր ջերմաստիճանային
մամլամայրերում, բայց կան միացություններ, որոնց հետ կարելի
է աշխատել սենյակային ջերմաստիճաններում:

Ջրածին պարունակող այլ անօրգանական լիգանդներից
պետք է առանձնացնել մետաղների կատիոններով ակտիվորեն
կոորդինացվող, տարբեր բաղադրություններով պերօքսիդային
կոմպլեքսներ առաջացնող ջրածնի պերօքսիդը, ինչպես նաև
ամոնիակը, ֆոսֆինը և այլ ոչ մետաղների հիդրիդները:

Երկրորդ խմբի տարրերի կոմպլեքս միացությունները

Ազնիվ գազերի էլեկտրոնային կառուցվածքին նմանվող երկրորդ խմբի բոլոր տարրերին բնորոշ էլեկտրոնային ամպը պայմանավորում է կոմպլեքս միացություններում M^{2+} - լիզանդ կապի իոնային բնույթի գերակշռությունը: Իրոք, M^{2+} իոնները չունեն դոնորակցեպտորային կապի համար անհրաժեշտ ներքին «դատարկ» էներգիական բջիջներ: Բացի դրանից՝ M^{2+} իոնների մոտ չկա **դատիվային** կապ առաջացնելու համար պիտանի էլեկտրոնային զույգ: Այսպիսով՝ արժեքային կապերի եղանակի տեսանկյունից այդ տարրերի կոմպլեքս միացությունները կարող են առաջանալ միայն կենտրոնական ատոմների ու լիզանդների իոն-իոնային կամ իոն-դիպոլային փոխազդեցությունների հաշվին: Ենթադրաբար կարելի է սպասել, որ փոքր չափսի ու լիցքի մեծ խտության շնորհիվ Be^{2+} – Ba^{2+} շարքում ամենաուժեղ կոմպլեքսագոյացնողը կլինի Be^{2+} -ը, իսկ ամենաանկայուն կոմպլեքսները պետք է լինեն Ba^{2+} -ի մոտ: Փորձնական ուսումնասիրությունները հաստատում են այդպիսի ենթադրության ճշտությունը: Be^{2+} -ի դրական լիցքի ոչ սովորական մեծ խտությունը հնարավոր է դարձնում գոյություն ունեցող բոլոր լիզանդների հետ Be^{2+} -ի կոմպլեքսագոյացումը: Հետաքրքիր է, որ այդ դեպքում թթվածնադոնորային լիզանդների հետ Be^{2+} -ի կապերն ավելի կայուն են, քան ազոտադոնորային լիզանդների հետ: «Կոշտ» Be^{2+} -ի և «կոշտ» թթվածնի փոխազդեցությունը տալիս է էներգիայի մեծ շահ, և դրա համար Be^{2+} -ին բնութագրական են թթվածնադոնորային լիզանդների կոմպլեքսները: Այսպես, չնայած բերիլիումի ամիակային կոմպլեքսները՝ $[Be(NH_3)_4]X_2$, ունեն բավականին բարձր թերմոդինամիկական ու ջերմային կայունություն, դրանք ջրում քայքայվում են (թթվածնադոնորային լիզանդի հետ մրցակցություն), ինչը հեշտորեն բացատրվում է ամոնիակի հետ համեմատած ջրի մեծ բևեռայնությամբ:

Եթե լիզանդը **մոնոդենտատային** է, ապա երկրորդ խմբի տարրերի կոմպլեքս միացությունները առավել կայուն են բերիլիումի դեպքում: Դրանք թվին են պատկանում հիդրօքսոկոմպլեքսները (բերիլատներ), որոնք առաջանում են բերիլիումի հիդրօքսիդի հիմքերում լուծման ժամանակ:

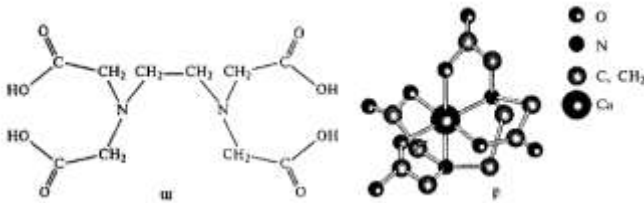


Մոնոդենտատային լիզանդների հետ առաջացրած կոմպլեքս միացությունների կայունությունը նվազում է բերիլիումից բարիում, այսինքն՝ **M²⁺** կատոնի իոնային շառավիղի մեծացման ու բևեռացնող ազդեցության թուլացմանը գույքընթաց: Այսպես՝ հողալկալիական մետաղները բերիլիումին բնորոշ կարբոնատային կոմպլեքս միացություններ չեն առաջացնում, նույնը վերաբերում է նաև ֆտոր իոնի հետ առաջացրած **(NH₄)₂[BeF₄]**-ի նման կոմպլեքսներին: Խմբում բերիլիումի ծանր նմանակների համար այդպիսի կոմպլեքսները անկայուն են:

Քանի որ մոնոդենտատային լիզանդների հետ հողալկալիական մետաղների առաջացրած կոմպլեքսներն անկայուն են, ապա խիտ լուծույթներով աշխատելիս գործնականորեն կարելի է հաշվի չառնել շատ անկայունության պատճառով **Cl⁻** և **NO₃⁻** իոնների հետ **M²⁺** կատիոնի կոմպլեքսագոյացումը: Միայն բազմադենտատային լիզանդների հետ կոմպլեքսագոյացմանը հատուկ խելատային արդյունքն է, որ կայուն է դարձնում այնպիսի թույլ կոմպլեքսագոյացնողների կոմպլեքսները, ինչպիսիք են հողալկալիական մետաղները, իսկ եթե լիզանդի դենտատայնությունը բարձր է, օրինակ՝ **էթիլենդիամինքառաքաղախաթթվի (H₄)** (ԷԵՔՔ) մոտ 6 է, ապա շատ կայուն են:

ԷԵՔՔ-ի (Նկ. 10, ա) աղերը ի վիճակի են լուծույթ տեղափոխելու հողալկալիական մետաղների քիչ լուծվող (օրինակ՝ կարբոնատներ) աղերին, ինչը կաթսայադիրտների հեռացման համար կարևոր նշանակություն ունի:

Առաջացող կոմպլեքսում Ca^{2+} -ն ունի վեց կոորդինացման թիվ (Նկ. 10, բ): Պարզվում է, որ Mg^{2+} իոնի շառավիղը բավական չէ ԷԵՔՔ-ի բոլոր չորս կարբոնիլային խմբերի հետ կայուն կապ առաջացնելու համար, ինչի պատճառով մագնեզիումի նման կոմպլեքսն անկայուն է:



Նկ. 10. ԷԵՔՔ-ի կառուցվածքը (ա), կալցիումի և ԷԵՔՔ-ի կոմպլեքսի կառուցվածքը (բ)

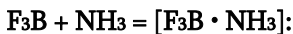
Մագնեզիումի ու **հողալկալիական մետաղների** իոնները ալկալիական մետաղների իոնների նման կրաոն-եթերների և կրիպտանոնների հետ առաջացնում են կայուն կոմպլեքսներ, ընդ որում՝ այդ դեպքում նույնպես նկատվում է կատիոնի ու լիգանդի խոռոչների չափսերի համապատասխանության հետ կապված ընտրողականություն:

Հարկ է նշել, որ երկրորդ խմբի տարրերի կոմպլեքսային միացությունների քիմիան ակտիվորեն զարգանում է: Նկատելիորեն աճել են **O-** և **N-** դոնորային, առաջին հերթին՝ ամիդային ալկոքսիդային և երկկետոնատային լիգանդների հետ առաջացրած կոմպլեքսների ուսումնասիրությունները: Դրանց նկատմամբ հետաքրքրությունը բացատրվում է նրանով, որ հողալկալիական մետաղների **ալկոքսիդներն ու երկկետոնատները** բավականին հեշտությամբ կարող են անցնել գազային ֆազ և օգտագործվում են նուրբ թաղանթների նստեցման համար:

13-ՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

13-րդ խմբի բոլոր տարրերն առաջացնում են կոմպլեքսային միացություններ՝ կատարելով կոմպլեքսագոյացնողի դեր:

Չբաժանված էլեկտրոնային զույգերով լիզանդները բորի ազատ 2p օրբիտալների համար էներգապես ձեռնտու են: **Բորի** կոմպլեքս միացություններն առաջանում են բորի հալոգենիդների ու ամոնիակի փոխազդեցությամբ, օրինակ՝



Բորի կոմպլեքսային միացությունների թվին են պատկանում նաև քառաֆտորբորատներում ու բորհիդրիդներում առկա քառանիստային կառուցվածքով $[\text{BF}_4]^-$ և $[\text{BH}_4]^-$ անիոնները:

Կարելի է կոմպլեքս միացություն համարել նաև բորաթթվի ջրային լուծույթում գոյություն ունեցող $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ քառահիդրօքսոկոմպլեքսը և վերջապես բորի հիդրիդները՝ չնայած դրանց բարդ կառուցվածքին ու բազմակենտրոն կապերի առկայությանը:

Թվարկված բոլոր կոմպլեքսային միացություններում պահպանվում են էլային միացության կովալենտային կապերը (օրինակ՝ BF_3 -ում $\text{B} - \text{F}$ կապերը), և ավելացվում է դոնորակցեպտորային մեկ կապ: Այդպես՝ $[\text{F}_3\text{B} \cdot \text{NH}_3]$ -ում բորի ու ազոտի ատոմների միջև առաջանում է մեկ դոնորակցեպտորային կապ: Նման կոմպլեքս միացություններում չկա B^{3+} լիցքով իոն, հետևաբար չկան նաև իոնային կապեր: Քանի որ դոնորակցեպտորային կապերն իրենց բնույթով կովալենտային են, ապա բորի կոմպլեքսային միացությունները պետք է դասվեն այն կոմպլեքսների շարքին, որոնցում գերակշռում է կենտրոնական ատոմի ու լիզանդների միջև կովալենտային կապը:

Ի տարբերություն բորի՝ **ալյումինի** ու **գալիումի** M^{3+} իոնները՝ որպես կոմպլեքսագոյացողներ, լիզանդներին կոորդինացնում են իոն-իոնային կամ իոն-դիպոլային փոխազդեցությունների հաշվին՝ չնայած նրան, որ երբեմն պարտադիր է նաև կովալենտային կապի ներդրումը:

Ենթադրվում է, որ **Al–Ti** շարքում ամենաուժեղ կոմպլեքսագոյացնողը պետք է լիներ Al^{3+} -ը, որովհետև այն ունի ամենափոքր շառավիղը և լիցքի ամենամեծ խտությունը: Սակայն այդ շարքում M^{3+} իոնի շառավղի մեծացմանը զուգընթաց կոմպլեքսագոյացնող հատկությունը ոչ թե թուլանում, այլ ուժեղանում է, և կոմպլեքսային միացությունների կայունությունը կտրուկ մեծանում է: Այդ փաստը հաստատված է, օրինակ, **կոմպլեքսոնատների՝** $[M^{III}(E\bar{C}P\bar{P})]$ -ի (E $\bar{C}P\bar{P}$ էթիլեն երկամին քառաքացախատ իոն) կայունությունների լոգարիթմական արժեքներով.

M^{3+}		Al^{3+}	Ga^{3+}	In^{3+}	Tl^{3+}
$lgK_{կայ}$	16,3	20,3	25,0	37,0	

Կոմպլեքսային միացությունների շարքում կայունության հաստատունի արժեքը Al^{3+} -ից Tl^{3+} աճում է, ընդ որում՝ թալիումի համար կոմպլեքսոնատի կայունությունը յուրահատուկ է, և այդ կարգի միացություններում այն զիջում է միայն Co^{3+} -ի կոմպլեքսոնատին: Կոմպլեքս միացությունների կայունության աճը Al^{3+} - Tl^{3+} շարքում, թվում է, անկանոն է: Իրոք, որպես կենտրոնական իոն և նախավերջին շերտում ազնիվ գազերի էլեկտրոնային կառուցվածք ունեցող M^{2+} իոն պարունակող կոմպլեքսային միացությունների կայունություն ուղիղ համեմատական է $1/R$ արժեքին, օրինակ՝ 2-րդ խմբի տարրերի $[M^{II}(E\bar{C}P\bar{P})]^{-2}$ կոմպլեքսների համար ստացվում են հետևյալ արժեքները.

M^{2+}		Be^{3+}	Mg^{2+}	Sr^{2+}
	Ba^{2+}		Ra^{2+}	

$lgK_{կայ}$		9,2	8,8	10,7
	7,9		7,1:	

Երևում է, որ նշած արժեքի կախվածությունից դուրս է մնում միայն կալցիումի կոմպլեքսոնատի $lgK_{կայ}$ արժեքը, որը (ռենտգենակառուցվածքային անալիզի ուսումնասիրությունների տվյալների հիման վրա) բացատրվում է կենտրոնական Ca^{2+} իոնի ու լիգանդի՝ EDP^{4-} կառուցվածքային յուրահատուկ համապատասխանությամբ: Սակայն ընդհանրապես կենտրոնական ատոմ-լիգանդ իոնային կապի բնույթով կոմպլեքսային միացությունների համար որքան փոքր է M^{2+} իոնի շառավիղը, այնքան կայուն է կոմպլեքսոնատը:

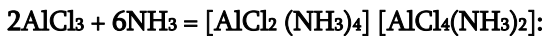
Այսպիսով՝ Al^{3+} - Tl^{3+} շարքում, $1/R(M^{3+})$ արժեքից $lgK_{կայ}$ -ի կախվածության անկանոն ընթացքի պատճառը պայմանավորված է M^{3+} - լիգանդ, ոչ էլեկտրաստատիկ փոխազդեցության աճով: Հետանցումային տարրերի համար, որոնց թվին են պատկանում նաև գալիումի ենթախմբի տարրերը, լրացուցիչ բևեռացման արդյունքի շնորհիվ, որն ավելի ուժեղ է արտահայտված թալիումի մոտ, կոմպլեքսային միացություններում կապի էներգիան աճում է:

Ալյումին (III)-ը գործնականորեն կայուն կոմպլեքսներ է առաջացնում գրեթե բոլոր անօրգանական լիգանդների հետ:

Բազմադենտատային օրգանական լիգանդների հետ ալյումինի առաջացրած կոմպլեքսային միացություններից հարկ է նշել մոլեկուլային կառուցվածք ունեցող β երկվետոնների ածանցյալները, օրինակ՝ **ացետիլացետոնատը**՝ $[Al(AcAc)_3]$: Այն գազ-ֆազ է անցնում $100\text{ }^{\circ}C$ -ից բարձր ջերմաստիճանում, որի շնորհիվ օգտագործվում է տրանսպորտային ռեակցիաների ու գազ ֆազից Al_2O_3 -ի թաղանթապատման համար, ինչպես նաև գազային քրոմատագրությունում:

Կոմպլեքսային միացություններում Al^{3+} կատիոնը ավելի մեծ չափով հակված է կապ առաջացնելու «կոշտ» թթվածնի, քան «փափուկ» ազոտի (կամ ծծմբի) հետ: Բնութագրական է, որ հիմքի ավելցուկում հեշտ լուծվող ալյումինի (III) հիդրօքսիդը ամոնիակի հետ ջրի առկայությամբ չի փոխազդում ($\text{Al}^{3+} - \text{NH}_3$ կապը $\text{Al}^{3+} - \text{O}^{2-}$ կապի համեմատ մրցունակ չէ): Այդ պատճառով, եթե աղերի լուծույթներից պետք է քանակապես նստեցնել $\text{Al}(\text{OH})_3$, ապա որպես OH^- իոնների աղբյուր օգտագործվում է հիդրատացված ամոնիակը: Նստվածքագոյացնողի ավելցուկում $\text{Al}(\text{OH})_3$ -ը չի լուծվում, իսկ ամոնիակի մոլեկուլները ջրի ավելցուկի առկայությամբ ի գործու չեն մտնել ալյումին (III)-ի կոորդինացիոն ոլորտ:

Անջուր միջավայրում ալյումինի ամոնիակային կոմպլեքս կարելի է ստանալ հետևյալ ռեակցիայով.



Գալիումի ենթախմբի տարրերը առաջացնում են +3 օքսիդացման աստիճանով այնպիսի կոմպլեքս միացություններ, որոնցում կենտրոնական ատոմի կոորդինացման թիվը կարող է լինել 4, 5 և 6, օրինակ՝ գալիումը ֆտորի հետ առաջացնում է $[\text{GaF}_6]^{3-}$ ութանիստային անիոն պարունակող ֆտորիդային կոմպլեքսներ, իսկ չափսերով մեծ քլորի, բրոմի և յոդի իոնների հետ՝ $[\text{GaX}_4]^-$ քառանիստային իոններ պարունակող կոմպլեքսներ:

Ինդիումի ու թալիումի $[\text{MCl}_6]^{3-}$ և $[\text{MBr}_6]^{3-}$ ութանիստային կոմպլեքսներն ավելի կայուն են, քան քառանիստայինները: Այսպիսով՝ իրականացվում է կոմպլեքս միացության կայունության, բաղադրության ու կառուցվածքի կախվածությունը կենտրոնական իոնների և լիգանդների կառուցվածքային համապատասխանությունից: Համեմատաբար փոքր գալիումի ատոմի համար ավելի կայուն են ֆտորիդային կոմպլեքսները, իսկ չափերով մեծ ինդիումի ու թալիումի համար՝ քլորիդային և բրոմիդային կոմպլեքսները:

Ինդիումի ու թալիումի ութանիստային և քառանիստային կոմպլեքսներից բացի՝ ստացված են նաև հինգ կոորդինացման թվով անիոնային կոմպլեքսներ, օրինակ՝ $(\text{R}_4\text{N})_2[\text{MCl}_5]$, (R -ը՝ ալկիլ ռադիկալ): Նման կոմպլեքսներում մետաղի ատոմը գտնվում է բուրգի կենտրոնում, իսկ քլորի ատոմները՝ գագաթներում: Միայն **թալիում (III)-ին** են բնութագրական **երկմիջուկային** կոմպլեքսային իոնները, ինչպիսին է եզրերով շփվող երկու ութանիստերից կազմված $[\text{Tl}_2\text{Cl}_6]^{3-}$ իոնը:

Գալիումի ենթախմբի տարրերը կայուն կոմպլեքսներ են առաջացնում ազոտ, ծծումբ, հալոգեններ պարունակող լիգանդների հետ: Սակայն հայտնի են նաև թթվածնադոնորային լիգանդներ պարունակող կոմպլեքսային միացություններ: Այսպես՝ այդ տարրերը օրգանական թթուների (թրթնջկաթթու, գինեթթու և այլն) և β -երկկետոնների հետ առաջացնում են ջրային լուծույթներում կայուն կոմպլեքս միացություններ:

Խելատային կոմպլեքսներ առաջացնող լիգանդների (կուպֆերոն, 8-օկտիլինոլին և այլն) հետ առաջացրած կոմպլեքսներում M(III) -ի կոորդինացիոն թիվը վեց է: Որպես կանոն դրանք ջրում վատ են լուծվում, իսկ օրգանական լուծիչներում՝ լավ:

Ավելցուկով վերցրած ալկալիական մետաղների աղերի ջրային լուծույթներում TlX -ը առաջացնում է $[\text{TlX}_2]^-$ ու $[\text{TlX}_3]^{2-}$ կոմպլեքսային անիոններ: Լուծույթներից հաջողվել է անջատել $\text{Cs}[\text{TlBr}_2]$ ու $\text{Cs}_2[\text{TlBr}_3]$ բաղադրություններով կոմպլեքս միացություններ: Սակայն այլ մետաղների կամ Tl(III) հալոգենիդների հետ կոմպլեքսագոյացման ռեակցիաներում Tl(I) իոնը զբաղեցնում է կոմպլեքս միացության արտաքին ոլորտը, այսինքն՝ դրա կոմպլեքսագոյացնող հատկությունը թույլ է արտահայտված: Օրինակ կարող է լինել $\text{TlI}_3[\text{Tl}^{\text{III}}\text{Cl}_6]$ կոմպլեքսը:

14-ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ԴՐՈՒՄՆԵՐԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ածխածնի կոորդինացման հնարավորությունները սահմանափակվում են դրա չորս կովալենտ կապ առաջացնելու հատկությամբ: Նույնիսկ ֆտորի հետ (ամենահայտնի միադենտատային լիգանդն է) առաջացրած միացությունում ածխածնի կոորդինացման թիվը չի գերազանցում չորսն այն դեպքում, երբ սիլիցիումի համար հայտնի է $[\text{SiF}_6]^{2-}$ կոմպլեքսային իոնը: Այնուամենայնիվ, կոմպլեքս միացությունների քիմիայում ածխածնի դերը շատ զգալի է, քանի որ հսկայական քանակությամբ ածխածնի անօրգանական (CO_3^{2-} , CO , CN^- , $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$) և օրգանական (ամինաթթուներ, կարբոնաթթուներ, ամիններ և այլն) միացությունները կոմպլեքսաներում կատարում են լիգանդի դեր:

Սիլիցիումը տիպիկ կոմպլեքսագոյացնող տարր չէ: Դրա մոտ ուժեղ են արտահայտված ոչ մետաղական հատկությունները, այդ պատճառով առավելապես իրեն շրջապատում է կովալենտ կապով թթվածնի ատոմներով, որոնք սիլիցիումն ու թթվածինը պոլիմերային միացություններում միավորում են զուլի կամ ժելի ձևով: Տարրերից միայն ամենաէլեկտրաբացասական ֆտորը կարող է սիլիցիումի կոորդինացման ոլորտից դուրս մղել թթվածինը՝ առաջացնելով վերը նշված հեքսաֆտորոսիլիկատ անիոնը: Բացի դրանից՝ սիլիցիումի համար հայտնի են միացություններ, որոնց կարելի է դիտարկել որպես կոմպլեքս միացություններ: Դրանց թվին են պատկանում տարաբազմամիացությունները, օրինակ՝ **սիլիցիում վոլֆրամական թթուն** ($\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$) և դրա աղերը, որոնցում սիլիցիումը կատարում է հետերոատոմի դեր:

Գերմանիումն անօրգանական ու օրգանական լիգանդների հետ առաջացնում է մեծ թվով կոմպլեքս միացություններ:

Գերմանիումի բաժնում նշված ($M_2[GeX_6]$ ու ($M_2[Ge(OH)_6]$ միացություններից բացի՝ հայտնի են ազոտ, ֆոսֆոր, թթվածին, ծծումբ պարունակող լիգանդների հետ գերմանիումի շատ կոմպլեքս միացություններ, օրինակ՝ **գերմանաթթնջկաթթուն** ($H_2[Ge(C_2O_4)_3]$), որը ստացվում է՝ GeO_2 -ը թթնջկաթթվում լուծելով: Հայտնի են նաև դրա աղերը:

Ի տարբերություն սիլիցիումի (IV), ինչպես նաև ածխածնի (IV) միացությունների, որոնց գերակշռող մասում պարունակվում են միայն չորս կովալենտային կապեր, գերմանիումի (IV) կոմպլեքսներում շատ հաճախ իրականացվում է **6** կոորդինացման թիվը:

Անագի կոմպլեքսագոյացման ունակությունը բացատրվում է հիդրոքստանագատների, հիդրոքստանագիտների, հալոգենանագատների ու հալոգենաանագնիտների գոյությամբ, բացի դրանից՝ անագը՝ որպես մետաղ, դոնորային թթվածնի, ազոտի, ֆոսֆորի, ծծմբի և այլ ատոմներ պարունակող բոլոր միադենտատային ու բազմադենտատային լիգանդների հետ առաջացնում է տարբեր կայունությամբ կոմպլեքս միացություններ:

Անագը կարող է տարաբազմամիացություններում կատարել կենտրոնական ատոմի դեր, օրինակ՝ հայտնի է $[SnMo_{12}O_{40}]^{4-}$ անիոնը:

Անագի (IV) կոմպլեքսային միացությունները լիգանդների հետ մեծ էլեկտրաստատիկ փոխազդեցության ու լրացուցիչ բևեռվածության շնորհիվ ավելի կայուն են, քան անագի (II) կոմպլեքսային միացությունները:

Կապարի կոմպլեքսային միացությունները բազմաթիվ են: Կապարի (IV)-ը ավելի ուժեղ կոմպլեքսագոյացող է, քան կապար (II)-ը, որը պայմանավորված է Pb^{4+} -ի մեծ լիցքով ու փոքր շառավղով, բացառություն են կազմում միայն Pb^{4+} -ի այն

կոմպլեքս միացությունները, որոնց բաղադրության մեջ մտնում են հեշտ օքսիդացող լիգանդներ (**Br**, **I** և այլն):

Կապարի (IV) և (II) կոմպլեքսներում կոորդինացման թվի մեծ արժեքը ցույց է տալիս կապար-լիգանդ զգալի իոնային կապի բնույթը, օրինակ՝ քառակիս-ացետիլացետոնատում (**Pb(AcAc)₄**) կապարի կոորդինացման թիվը 8 է:

Կապարն իր կոմպլեքսագոյացնող հատկությամբ նման է անագին, այսպես՝ **Pb²⁺**-ի և **Sn²⁺**-ի կոմպլեքսոնատներն ունեն մոտ կառուցվածք (**կ.թ. = 7**) և մեծ կայունություն:

Մնացած երկարժեք տարրերի (դրանք, ի տարբերություն **Pb²⁺**-ի և **Sn²⁺**-ի, լրացուցիչ բևեռվածության հատկություն չունեն) նման կոմպլեքսոնատներն անկայուն են: Դա ցույց է տալիս կոմպլեքսագոյացման ժամանակ լիգանդների հետ անագի ու կապարի բևեռացնող փոխազդեցության կայունացնող դերը:

15-ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ԴՐՈՒՄՆԵՐԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ոչ մետաղները (**ազոտ, ֆոսֆոր և արսեն**) մասնակցում են կոմպլեքսագոյացմանը՝ զլխավորապես գտնվելով լիզանդների բաղադրության մեջ: Այսպես՝ կոորդինացման քիմիայում մեծ նշանակություն ունեն կոմպլեքս միացությունները, որոնք՝ որպես լիզանդներ, պարունակում են ազոտի միացություններ, այն է՝ կոմպլեքս ամիակատներ, նիտրատներ, նիտրիտներ, ցիանիդներ, հիդրազինի ածանցյալներ, ինչպես նաև կոմպլեքս միացություններ՝ պոլիդենտատային լիզանդներով, ինչպիսիք են՝ ամինաթթուները կամ այնպիսի կոմպլեքսները, որոնք դոնորային թթվածնի ատոմների հետ միաժամանակ պարունակում են ազոտադոնորային ատոմներ: Ազոտ պարունակող լիզանդներով կոմպլեքս միացություններից ամենակարևորները դիտարկվել են մետաղների կոմպլեքսագոյացմանը նվիրված բաժիններում:

Ֆոսֆորը նույնպես առաջացնում է լիզանդներին հատուկ հատկություններով շատ միացություններ: Օրինակ՝ գործնական նշանակություն ունեն այնպիսի կոմպլեքս միացություններ, որոնք որպես լիզանդ պարունակում են թթուների եթերներ (եռբութիլ ֆոսֆատով կոմպլեքսները օգտագործվում են լուծահանման ժամանակ), ինչպես նաև ֆոսֆինի ու ֆոսֆինօքսիդի ածանցյալները:

Արսեն պարունակող կոմպլեքս միացությունները իրենց թունավորության պատճառով քիչ են ուսումնասիրված և գրեթե չունեն օգտագործման բնագավառ:

Անտիմոնն ու բիսմուտը օժտված են մետաղական հատկություններով, հանդես են բերում ուժեղ բևեռացնող և համապատասխան կոմպլեքսագոյացնող հատկություններ: Մասնավորապես, անտիմոնի թթվածին ու ծծումբ պարունակող միացություն-

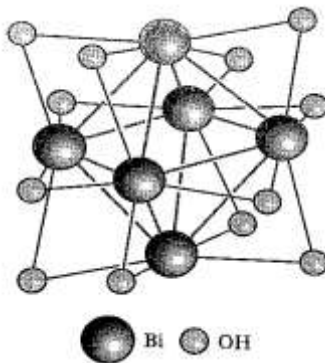
ների երկդիմությունը պայմանավորված է կոմպլեքսագոյացմամբ:

Բիսմութի (III)-ի աղերը ստացվում են՝ ինչպես մետաղական բիսմութը օքսիդիչ թթուներում լուծելով, այնպես էլ օքսիդի կամ հիդրօքսիդի չեզոքացմամբ: Ջրային լուծույթում բիսմութի աղերը հեշտությամբ փոխարկվում են **օքստաղերի**, որի պատճառով դրանք լուծում են ոչ թե ջրում, այլ համապատասխան թթվում: $[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ իոնը կայուն է միայն ուժեղ թթվային միջավայրում, արդեն **pH 2-4** դեպքում այն հիդրոլիզվում է՝ փոխարկվելով վեց միջուկանի կատիոնի՝ $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{6+}$.



Տարբեր անիոնների հետ պինդ վիճակում ստացված են դրանց աղերը՝ $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$:

$[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{6+}$ իոնն ունի բարձր համաչափություն (սիմետրիա): Բիսմութի ատոմները տեղավորված են իրար հետ **օքս-** և **հիդրօքս** կամրջակներով միացված ութանիստի գազաթներում (Նկ. 11):



Նկ. 11. $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{6+}$ իոնի կառուցվածքը

Անտիմոնի և բիսմութի միացությունների հեշտ հիդրոլիզվելը բացատրվում է դրանց առաջացրած ակվաիոններում կապերի կովալանտային բնույթով: Ակվաիոնները կոմպլեքս միացություններ են, դրանցում լիզանդ է ջուրը:

Անտիմոնի ու բիսմութի նմանատիպ միացությունների (օրինակ՝ ացետատների) համադրումը ցույց է տալիս, որ անտիմոնից բիսմութին անցման ժամանակ մեծանում է հիմնային հատկությունը: Ենթադրվում է, որ Sb^{3+} -ի համեմատ Bi^{3+} -ի ավելի մեծ շառավիղը բիսմութի ավելի թույլ կոմպլեքսագոյացման հատկության պատճառ է: Սակայն բիսմութի միացություններում ավելի ուժեղ է արտահայտված բևեռացման լրացուցիչ երևույթը, որը մեծացնում է դոնորային ատոմների լիզանդների հետ կովալենտ կապերը: Այդ պատճառով էլ հակադարձ ազդող գործոնների համադրության հետևանքով անտիմոնի ու բիսմութի կոմպլեքսագոյացման հատկությունները քիչ թե շատ հնարավոր չէ կանխատեսել: Շատ բան կախված է կենտրոնական իոնների ու լիզանդների բևեռացման հատկանիշների հարաբերակցությունից:

ԿՈՄՊԼԵՔՍԱԳՈՅԱՑՈՒՄԸ 16-ՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐԵՐԻ ՍԱՄՆԱԿՑՈՒԹՅԱՄԲ

Պարբերական համակարգի 16-րդ խմբի տարրերը արտաքին էլեկտրոնային մակարդակում ունեն **6**-ական էլեկտրոն, որը մոտ է ազնիվ գազերի տեսակի **8** էլեկտրոնային թաղանթի լրացմանը: Ըստ արժեքային կապերի եղանակի, եթե հաշվի չառնվի դեռևս չկազմավորված **d** թաղանթների օգտագործման հնարավորությունը, ի վիճակի են ընդունելու միայն մեկ էլեկտրոնային զույգ: Արտաքին էլեկտրոնային մակարդակում էլեկտրոնների մեծ թվի ատկայությունը խոչընդոտում է այդտեղ դոնորային զույգ էլեկտրոնների տեղադրմանը, քանի որ առաջանում է միջէլեկտրոնային վանման մեծ աճ, ինչն իր հերթին պատճառ է դառնում ատոմի չափսի մեծացման: Այսպիսով՝ **16**-րդ խմբի կենտրոնական ատոմին (ակցեպտորին) դոնոր ատոմի (կամ իոնի) էլեկտրոնային զույգի փոխանցման միջոցով կոմպլեքսագոյացումը շատ դժվարանում է: Սակայն հայտնի են այնպիսի կոմպլեքս միացություններ, որոնցում **16**-րդ խմբի տարրերի ատոմները կատարում են կենտրոնականի դեր: Կոմպլեքս միացությունները, որտեղ **թթվածինը** կատարում է լիգանդները կոորդինացնող կենտրոնական ատոմի դեր, բավականին շատ են: Դրանցից են՝ ծերացման ենթարկված հիդրօքսիդները, թույլ թթուների աղերի հիդրոլիզի արգասիքները (օրինակ՝ երկաթի (III) ացետատի) և այլն: $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_7$ -ի նման միացություններում կենտրոնական ատոմը կատարում է էլեկտրոնային զույգերի դոնորի դեր, մինչդեռ ըստ կոորդինացման քիմիայի՝ կենտրոնական ատոմի ու լիգանդի միջև դոնոր-ակցեպտոր դերերը պետք է բաշխվեն հակառակ ձևով: Դերերի այդպիսի «փոխակերպումը», իհարկե, պայմանավորված է թթվածնի արժեքային թաղանթում էլեկտրոնների մեծ խտությամբ:

Քալկոգենները, ունենալով թթվածնի համեմատ ավելի մեծ ատոմի չափսեր, փոքր էլեկտրաբացասականություն և ազատ **d** օրբիտալներ, ավելի հաճախ են կենտրոնական ատոմի դերում մասնակցում կոմպլեքսագոյացմանը: Այդպիսի կոմպլեքս միացությունների թվին են պատկանում ծծմբի ենթախմբի տարրերի հեքսահալոգենիդները, ինչպես նաև տելուրական թթուն, որի $[\text{Te}(\text{OH})_6]$ բանաձևը թույլ է տալիս դա դասել հիդրօքսոկոմպլեքսների շարքին: Բայց և այնպես, կոմպլեքսագոյացման մեջ 16-րդ խմբի տարրերը հիմնականում կատարում են **լիգանդի** դեր: **Թթվածին** պարունակող բոլոր բարդ միացությունները, սկսած պարզ թվացող ջրից և վերջացրած սպիտակուցներով ու նուկլեինաթթուներով, ընդունակ են տեղավորելու թթվածնի դոնոր ատոմների էլեկտրոնային գույգերը որպես կենտրոնական ատոմ հանդես եկող ավելի էլեկտրադրական մետաղ-տարրերի օրբիտալներում՝ առաջացնելով դոնորակցեպտորային կապ: Այնպիսի անօրգանական թթվածին դոնորային ատոմով լիգանդները, ինչպիսիք են՝ NO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} և այլ օքսոանիոնները, կոորդինացվում են մետաղ տարրերի (ակցեպտոր) կողմից՝ դոնորակցեպտորային կապի առաջացման հաշվին: Ծծումբ պարունակող լիգանդները, այդ թվում՝ սուլֆատ ու սուլֆիտ անիոնները, նույնպես մասնակցում են կոմպլեքսագոյացմանը: Լիգանդի հատկություններով է օժտված նաև թիոմիզանյութը (թիոածխաթթվի երկամիդր)՝ $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$: Հարկ է նշել նաև թիոաղերը, որոնք առաջանում են մետաղների բազմալիցք կատիոնների կողմից սուլֆիդային ծծմբի կոորդինացման հետևանքով, օրինակ՝ թիանազատ իոնները՝ $[\text{SnS}_3]^{2-}$:

Որպես լիգանդ կարող է հանդես գալ անցման շարքի մետաղների կոմպլեքս միացությունների մեջ կենտրոնական ատոմի կողմից թթվածնի կամ ծծմբի ատոմների միջոցով միատեղա-

կալված կամ երկտեղակալված ծծմբային գազը, օրինակ՝ $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8 (\mu - \text{SO}_2)_2]$:

Սելենը և **տելուրը** լիզանդի դեր կատարում են SeO_4^{2-} և TeO_3^{2-} անիոնների ձևով:

Բնական է, որ 16-րդ խմբի ամենածանր ու «ամենամետաղ» **պոլոնիումն** ավելի քիչ է ընդունակ լինելու լիզանդի դոնորային ատոմ, և այն ավելի հակված է ցուցաբերելու կենտրոնական ատոմի դեր: Սակայն ինչպես պոլոնիումի քիմիան, այնպես էլ դրա կոորդինացիոն քիմիան քիչ է ուսումնասիրված:

ԿՈՄՊԼԵՔՍ ՀԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐ

X⁻ հալոգենիդ իոնները պատկանում են թույլ դաշտի լիգանդների թվին: Ավելի հաճախ հալոգենիդ իոնները ցուցաբերում են միադենտատություն, սակայն կան շատ միացությունների օրինակներ, որտեղ **X⁻** իոնները ցուցաբերում են կամրջակային դեր (ֆունկցիա), հետևաբար երկդենտատային են: Մի շարք դեպքերում դրանց դենտատությունն ավելի բարձր է:

Եթե կոմպլեքսային միացության մեջ գերիշխում է կենտրոնական իոնի ու **X⁻** լիգանդի միջ կապի իոնային տեսակը, ապա կայուն կոմպլեքսային միացություն առաջացնում է **F⁻** իոնը (կատիոն-լիգանդ առավել ուժեղ էլեկտրաստատիկ փոխազդեցության հետևանքով): **F⁻** իոնների փոքր չափսերի պատճառով ֆտորիդային կոմպլեքսները պարունակում են կենտրոնական ատոմի բարձր կոորդինացման թիվ ունեցող անիոններ, օրինակ՝ **Cs⁺** [**CeF₇**]³⁻, որտեղ ցերիումը խիստ էկրանացված է **F⁻** իոններով: Այդպիսի կոմպլեքս միացությունները, որպես կանոն, ունեն կղզիական կառուցվածք, որն օժանդակում է ֆտորիդային կոմպլեքսում կոմպլեքս առաջացնող տարր-մետաղների անկայուն բարձր օքսիդացման աստիճանների կայունացմանը:

Եթե կենտրոնական ատոմը (իոնը) ունի «փափուկ» էլեկտրոնային թաղանթ, ապա բնեռային փոխազդեցության արդյունքում առավել կայուն են ստացվում **յոդիդային** կոմպլեքս միացությունները: Ճիշտ է, այստեղ կան սահմանափակումներ, որոնք կապված են յոդիդ իոնի ուժեղ վերականգնիչ հայտության հետ. «չափազանց ուժեղ» բնեռվածության արդյունքը կարող է առաջացնել **J⁻** իոնից դեպի կենտրոնական իոն էլեկտրոնի անդարձելի անցում՝ դրանով իսկ իջեցնելով կենտրոնական իոնի օքսիդացման աստիճանը (հիշեք **Cu^{II}** և **Tl^{III}** անկայուն յոդիդները):

$\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ տեսակի ոչ մետաղ տարրերի կոմպլեքսի հալոգենիդները կամ ուժեղ բևեռացնող ազդեցությամբ օժտված մետաղ-տարրերի կոմպլեքսի հալոգենիդները (օրինակ՝ $\text{H}_2[\text{TiCl}_6]$ և $\text{H}_2[\text{PbCl}_6]$) կարևոր նշանակություն ունեն պատրաստուկների քիմիայում: Մասնավորապես դրանք թույլ են տալիս պահպանել կենտրոնական իոնները հիդրոլիզից և պոլիմերացումից ու հնարավոր են դարձնում դրանց հետ աշխատել ջրային լուծույթներում:

Կենտրոնական իոնի ու լիգանդի կապի մեջ **կովալենտային** ներդրումը հաճախ բնորոշում է կոմպլեքսային միացության կայունությունը: Օրինակ՝ Al^{III} և Ga^{III} կոմպլեքս **քլորիդները** իրենց կայունությամբ շատ տարբերվում են: Չնայած Ca^{3+} -ի շառավիղը էականորեն ավելի մեծ է, քան Al^{3+} -ինը, ավելի կայուն է $[\text{CaCl}_4^-]$ -ը, քան $[\text{AlCl}_4^-]$ -ը: Այստեղ իր դերն է խաղում հետանցումային տարրի՝ **Ga**-ի ատոմների էլեկտրոնային թաղանթների «փափկությունը», առաջանում է **Ga - Cl** կապի մեջ էական կովալենտ կապի ներդրումը, որը բարձրացնում է, **Al - Cl** իոնական կապի բնույթի համեմատ, դրա ամրությունը:

Հալոգենիդային կոմպլեքսի միացությունները հաճախ օտագործվում են անօրգանական միացությունների սինթեզի և մաքրման տեխնոլոգիայում:

Այսպես՝ **քլորիդային** կոմպլեքս միացությունների կայունության տարբերությունը թույլ է տալիս բաժանել Al^{III} և Ga^{III} խառնուրդները իոնափոխանակային աշտարակների վրա, որոնք ընտրողաբար կլանում են Al^{III} -ը և Ga^{III} -ը: Բաժանումը հնարավոր է և կատիոնիտների և անիոնիտների վրա: Կատիոնիտի վրա ավելի լավ է կլանվում (սորբվում) համեմատաբար քիչ կոմպլեքսավորված Al^{3+} -ը, անիոնիտի վրա՝ $[\text{GaCl}_4^-]$ -ը:

11-ՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Կոմպլեքսագոյացումը շատ բնորոշ է 11-րդ խմբի տարրերին, և շատ դեպքերում դրանք կայունանում են անկայուն օքսիդացման աստիճաններում:

Պղնձի խմբի՝ +1 օքսիդացման աստիճան ունեցող տարրերի համար, որոնք **(n-1)d¹⁰** պարփակ էլեկտրոնային թաղանթ ունեցող **M⁺** կատիոններ են, կարելի է կանխատեսել չգունավորված դիամագնիսական կոմպլեքսային միացությունների գոյությունը: Դրանք առաջանում են լիզանդների էլեկտրոնային զույգերի և կենտրոնական միալիցք կատիոնի արտաքին ազատ **ns**, **np** ու **nd** օրբիտալների դոնորաակցեպտորային փոխազդեցության հաշվին: Դա ենթադրում է կոմպլեքսային միացությունների ցածր թերմոդինամիկական ու կինետիկ կայունություն:

Իրոք, պղնձի խմբի՝ +1 օքսիդացման աստիճանով բոլոր տարրերի համար հայտնի են **[MX₂]**- հալոգենիդային, **[M(NH₃)₂]⁺** ամոնիակային ու **[M(S₂O₃)₂]³⁻** թիոսուլֆատային կոմպլեքսային միացություններ: Դրանք անգույն են, ունեն գծային կառուցվածք (կենտրոնական իոնի օրբիտալների **sp** հիբրիդացում, **կ. թ. = 2**) և տարբերվում են կայունությամբ: Համեմատաբար նվազ կայուն պղնձի (**I**) կոմպլեքսների լուծույթներն օդում արագ օքսիդանում են, ինչը հնարավորություն է տալիս դրանք (օրինակ՝ **[Cu(NH₃)₂]⁺**) օգտագործելու թթվածնի խառնուրդից ազոտի ու ազնիվ գազերի մաքրման համար՝ կոմպլեքսի լուծույթով դրանք պղպջակավորելով:

Ամոնիակային կոմպլեքսների համեմատ ավելի կայուն են ցիանիդային կոմպլեքսները: Ի տարբերություն գծային կառուցվածք ունեցող արծաթի և ոսկու ածանցյալների՝ **երկցիանա-կուպրատ (I)** իոնները ակալիական մետաղների **M[Cu(CN)₂]**

անջուր կոմպլեքսներում պարույրաձև կառուցվածքով պոլիմերներ են, որոնցում, ի հաշիվ CN^- իոնների երկդենտատության, պղնձի (I) կ. թ. = 3:

CuSO_4 -ի 10 %-անոց լուծույթով SO_2 -ի հոսք անցկացնելիս առաջանում է $\text{Cu}^{\text{II}}[\text{Cu}^{\text{I}}\text{SO}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ աղի կարմիր նստվածք, որում որպես անիոն հանդես է գալիս $[\text{CuSO}_3]^-$ կոմպլեքս իոնը:

Հայտնի են նաև այլ (2-ից տարբեր) լիգանդներով կոմպլեքսային միացություններ: **Պղնձի (I)** համար դրանք են՝ $[\text{ML}]^-$, որտեղ $\text{L} = \text{SO}_3^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $[\text{ML}_3]^+$, որտեղ $\text{L} = \text{SO}_3^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; Cl^- ; Br^- ; I^- ; SCN^- , $[\text{ML}_4]^{2+}$, որտեղ $\text{L} = \text{CN}^-$; SCN^- : **Արծաթի (I)** համար հայտնի են ռոդանիդային կոմպլեքսները՝ $[\text{Ag}(\text{SCN})_n]^{(n-1)-}$, որտեղ $n = 2; 3; 4; 6$, 2 և 6 լիգանդ պարունակող նիտրիդային կոմպլեքսային միացությունները, ինչպես նաև $\text{M}^{\text{II}}[\text{AgF}_3]$ կոմպլեքսները, որտեղ $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}; \text{Mn}; \text{Cu}; \text{Ni}$:

+2 օքսիդացման աստիճանով կոմպլեքսային միացությունները բնութագրական են պղնձին: **Երկարժեք պղինձն** ուժեղ կոմպլեքսագոյացնող է: Հայտնի են դրա՝ տարբեր լիգանդներով հարյուրավոր կոմպլեքսային միացություններ: Cu^{2+} «փոքրիկ» կատիոնի շարժուն էլեկտրոնային թաղանթի և համեմատաբար մեծ լիցքի շնորհիվ պղինձը (II) առաջացնում է պղինձ-լիգանդ քիմիական կապի տարբեր տեսակներով ու կոորդինացիայի բազմազան ձևերով կոմպլեքսային միացություններ: Լիգանդի հետ պղնձի (II) կապը, կախված լիգանդի բնույթից, այս կամ այն չափով կարող է լինել իոնային կամ համարժեքային, իսկ կայունությունը՝ տատանվել լայն սահմաններում:

Կառուցվածքով ամենասովորական և բոլորին հայտնի պղնձի (II) կոմպլեքսը $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ -ն է, որի տեսքով պղինձը (II) առկա է իր աղերի ջրային լուծույթներում: Այն լուծույթին տալիս է երկնագույն երանգ, կառուցվածքն ունի աղավաղված ութանիստի տեսք, ինչը, ըստ Յան-Թելլերի երևույթի, բնորոշ է d^9

ուրվագծին, իսկ Cu^{2+} -ի և H_2O -ի կապերը առանցքային ուղղությամբ զգալիորեն թուլացած են: Պղնձի (II) կոմպլեքսներում ութանիստ կոորդինացիայի յանթելլերային աղավաղվածությունը մեծանում է, երբ մեծանում է լիգանդի ուժը, հետևաբար որքան ուժեղ է լիգանդը, այնքան մեծ է պղնձի (II) կոմպլեքսների հակումը՝ վերածվելու աղավաղված ութանիստի՝ ընդհուպ քառակուսու կամ ճզմված քառանիստի փոխարկվելը:

Որպես օրինակ կարող են ծառայել պղնձի (II) կոմպլեքսային **ամփակատները**, որոնք առաջանում են ջրային լուծույթներում **հեքսաակվաիոնի** ($[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ կազմում H_2O -ն աստիճանաբար NH_3 -ով փոխարինելու հետևանքով: Հայտնի է, որ այդ փոխարկումն արագ ընթանում է մինչև այն պահը, երբ առաջանում է **քառաամփակատ** ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$): Եթե առանցքային կոորդինատի վրա տեղակայված է ավելի թույլ դաշտի լիգանդ (ջուր), կամ եթե այնտեղ ընդհանրապես լիգանդ չկա, ապա NH_3 -ի հետագա միացումը Cu^{2+} -ին նպատակահարմար չէ, քանի որ համակարգի էներգիան փոքր է: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ բաղադրությամբ ամոնիակային կոմպլեքսում ամոնիակով չտեղակալված H_2O -ի երկու մոլեկուլների կապը Cu^{2+} -ի հետ այնքան թույլ է, որ այն կարելի է անտեսել: Այդ պատճառով պղնձի (II) քառաամփակատի բաղադրությունը սովորաբար ներկայացվում է $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ բանաձևով:

Պղնձի (II) խելատային, ինչպես նաև **ռչ խելատային** կոմպլեքսներին բնութագրական է չորս, առավելագույնը հինգ դոնորային ատոմների կոորդինացումով սահմանափակվելու ձգտումը:

Պղնձի (II) կոորդինացման թվի փոքրացումը, ի տարբերություն պարբերությամբ դրան հարևան մետաղական տարրերի, որպես կանոն, պայմանավորված չէ տարածական բարդություններով: Այսպես, եթե ութանիստ շրջապատման Cu^{2+} իոնի շառա-

վիդը **0,073** նմ է, ապա **Co²⁺** և **Ni²⁺** իոնների շառավիղները համապատասխանաբար **0,074** և **0,069** նմ են, որոնք շատ մոտ են **Cu²⁺**-ի շառավիղի արժեքին: Դրան զուգահեռ՝ **Cu²⁺**, **Co²⁺** և **Ni²⁺** կոմպլեքսների բաղադրություններն ու կառուցվածքներն էապես տարբերվում են: Օրինակ կարող են ծառայել դրանց՝ տարբեր լիգանդներով այն կոմպլեքսային միացությունները, որոնք պարունակում են խելատային **ացետիլացետոնատային** ու **Օ-ֆենանտրոլինային** ցիկլեր (**[Co(AcAc)₂ • Phen** և **[Ni(AcAc)₂ • Phen**): Դրանք ունեն ութանիստ կառուցվածք: Նման փորձնական պայմաններում պղինձը (**II**) առաջացնում է **[Cu(AcAc) • Phen • (OH₂)]⁺NO₃⁻** բաղադրությամբ կոմպլեքս, որում ֆենանտրոլինի ու ացետիլացետոնատային լիգանդի դոնորային ատոմները տեղակայված են հարթ քառակուսու գագաթներում, իսկ **Cu²⁺**-ի կոորդինացման ոլորտը լրացնում է **H₂O** մոլեկուլը: Այսպիսով՝ այդ միացության՝ որպես պղնձի (**II**) կոորդինացման բազմանիստի մեջ հանդես է գալիս քառանկյուն բուրգը, այսինքն՝ կենտրոնական ատոմի **կ. թ. = 5** և ոչ թե **6**, ինչպես կոբալտի (**II**) և նիկելի (**II**) կոմպլեքսներում:

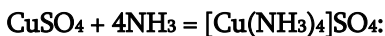
Պղնձի (**II**) միացությունները երբեմն առաջացնում են ութանիստ կոմպլեքսներ, որոնցից է ոչ միայն վերոհիշյալ հեքսաակվաիոնը՝ (**[Cu(OH₂)₆]²⁺**, այլ նաև թույլ դաշտ ունեցող լիգանդներով մեծաթիվ այլ կոմպլեքսներ: Օրինակ՝ ութանիստ կառուցվածք ունի **էթիլեներկամին քառաացետատը (Na₂[Cu(էԵՔԱ)] • 3H₂O)**, որում կոմպլեքսոնը փակվում է 5 հնգանդամ խելատային ցիկլերով (1 էթիլեներկլիամինային ու 4 «գլիցինային»)՝ **Cu²⁺** իոնի շուրջ առաջացնելով կոորդինացման բազմանիստ՝ կազմված ազոտի 2 ու կարբոքսիլային խմբերի թթվածնի 4 ատոմներից:

Հետաքրքիր է, որ **էԵՔԱ⁴⁻**-ի **1 կոմպլեքսոնատ** իոնը կարող է կոմպլեքսում կապել պղնձի (**II**) **2** ատոմ: Այդ դեպքում էթիլեներկամինային խելատային ցիկլը բացվում է, և առաջանում է

«հանտելային» կառուցվածք, որտեղ պղնձի (II) երկու ատոմները համարժեք դիրքերում են:

[Cu₂(ԷԵՔՍ)]-ի մեջ պղնձի (II) ատոմների կոորդինացման ոլորտը հագեցած չէ: Իրականում այն լրանում է H₂O-ի ու հարևան մոլեկուլի կարբօքսիլային խմբի թթվածնի հաշվին: Այսինքն՝ [Cu₂(ԷԵՔՍ)] • 4H₂O կոմպլեքսոնատում Cu²⁺-ի յուրաքանչյուր ատոմի կոորդինացման թիվը դառնում է 5 (կոորդինացման բազմանիստ՝ քառանկյունային բուրգ):

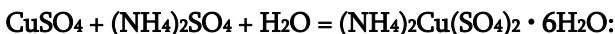
Պղնձի (II) միացությունների օրինակով հեշտ է տեսնել, որ, «**իրական**» կոմպլեքսների համեմատ, կրկնակի աղերի կայունությունն ավելի ցածր է: Այսպես, **պղնձի (II) սուլֆատի** ու ամոնիակի ջրային լուծույթի փոխազդեցության ժամանակ սպիրտի ավելացումը հանգեցնում է պղնձի **քառամինսուլֆատի** ([Cu(NH₃)₄SO₄]) բյուրեղացման.



Քիչ լուծվող CuS-ի առաջացման հետևանքով (ԼՄ = 6,3 • 10⁻³⁶) այդ կոմպլեքսը հեշտությամբ քայքայվում է ծծմբաջրածնով.



բայց այն կայուն է հիմքերի հանդեպ, քանի որ Cu(OH)₂-ը շատ ավելի լավ է լուծվում, քան պղնձի սուլֆիդը: Միննույն ժամանակ այն լուծույթներից, որոնք պարունակում են համարժեք քանակությամբ պղնձի ու ամոնիումի սուլֆատներ, բայց չեն պարունակում սպիրտ, բյուրեղանում է **կրկնակի** աղ.



Նշված միացությունը հեշտությամբ քայքայվում է ոչ միայն ծծմբաջրածնով, այլ նաև ալկալիով: Իրոք, դրա ջրային լուծույթին ալկալի ավելացնելիս անմիջապես նստում է **պղնձի (II) հիդրօքսիդ**, այսինքն՝ [Cu(SO₄)₂]²⁻ սուլֆատային կոմպլեքսն ավելի ան-

կայուն է, քան $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -ը: Ուշագրավ է, որ սպիրտային միջավայրում ուժեղանում է պղնձի (II) կոմպլեքսագոյացման հակումը:

Շատ կայուն է **պղնձի (II) ցիանիդային կոմպլեքսը** ($\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4]$), որի լուծույթներից չի նստում ո՛չ հիդրօքսիդը, ո՛չ էլ սուլֆիդը:

Բարձր կայունություն ունեն նաև երկարժեք պղնձի այն կոմպլեքսային միացությունները, որոնցում որպես լիգանդ հանդես են գալիս **օրթոդոական** ու **օրթոտելուրական** թթուների անիոնները ($\text{Na}_6[\text{Cu}(\text{HIO}_6)_2] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ և $\text{Ba}_2[\text{CuTeO}_6]$):

Արծաթը (II) ալկալիական ու հողալկալիական մետաղների հետ առաջացնում է **ֆտորիդային** կոմպլեքսներ ($\text{M}[\text{AgF}_3]$ և $\text{M}[\text{AgF}_4]$), որոնց անիոններն ունեն քառակուսու տեսք:

Ոսկու (II) կոմպլեքսներ չեն սինթեզվել: Վալենտային էլեկտրոնների բարձր շարժունակության հետևանքով ոսկու դեպքում ցայտուն արտահայտված են Յան-Թելլերի երևույթն ու լրացուցիչ բևեռացումը: Եթե ոսկու (II) կոմպլեքսագոյացումն իրականանար, ապա ոսկու երկլիցք կատիոնը, ունենալով $5d^9$ էլեկտրոնային ուրվագիծ, կառաջացներ այնքան ուժեղ ձգված կոորդինացման ութանիստով կոմպլեքսային միացություն, որ էներգիապես ավելի շահավետ կլիներ էլեկտրոնային խտության վերաբաշխումը, այսինքն՝ անհամամասնացումը.



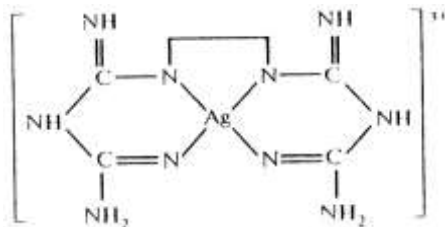
Պղինձը (III) ուժեղ կոմպլեքսագոյացնող է, ինչը պայմանավորված է Cu^{3+} կատիոնի շատ արդյունավետ բարձր լիցքով ու ցածրսպինային քառակուսային կոմպլեքսների առաջացնելու համար բարենպաստ $3d^8$ էլեկտրոնային ուրվագծով: Սակայն Cu^{III} արժեքային վիճակը կայունանում է այն ժամանակ, երբ կարողանում է հակադրվել պղնձի ուժեղ օքսիդացնող հատկությանը:

Օրինակ՝ նկարագրված են $\text{Na}_5[\text{Cu}(\text{HIO}_6)_2] \cdot 3,8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_5[\text{Cu}(\text{H}_2\text{TeO}_6)_2] \cdot 11,5\text{H}_2\text{O}$ դիամագնիսական, ինչպես նաև քառակուսի $\text{Cs}[\text{CuF}_4]$ ու ութանիստ անիոն պարունակող պարամագնիսական $\text{Cs}_3[\text{CuF}_6]$ կոմպլեքսները: Պղնձի (III) պերյոդատային ու տելուրատային լիգանդներով կոմպլեքսների կառուցվածքում կան երկուական ութանիստ խմբեր ($[\text{HIO}_6]$ կամ $[\text{H}_2\text{TeO}_6]$), որոնք իրար կապված են պղնձի ատոմի միջոցով (երկուական $\text{Cu} - \text{O}$ կապ յուրաքանչյուր ութանիստի հետ): Հինգերորդ կապն առաջանում է պղնձի ու ջրի մոլեկուլի միջև, որը գտնվում է պղնձի (III) կոորդինացման բազմանիստի՝ քառանկյուն բուրգի գագաթում:

Եռարժեք պղնձի պերյոդատային ու տելուրատային միացություններն ունեն ուժեղ արտահայտված օքսիդիչ հատկություններ և թթվային միջավայրում անջատելով թթվածին՝ փոխարկվում են երկարժեք պղնձի ածանցյալների:

Արծաթը (III) պղնձի (III) նման կայունանում է այնպիսի կոմպլեքսային միացություններում, որոնցում լիգանդը ունակ է դիմակայելու արծաթի (III) ուժեղ օքսիդացնող ազդեցությանը: Դրանք են $\text{K}_5[\text{Ag}(\text{HIO}_6)_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ և $\text{Na}_5[\text{Ag}(\text{H}_2\text{TeO}_6)_2] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ դիամագնիսական կոմպլեքսները և քառակուսային ուրվագծով անիոններով խիստ խոնավածուծ $\text{K}[\text{AgF}_4]$ ու $\text{Cs}[\text{AgF}_4]$ կոմպլեքսները:

Հայտնի են նաև արծաթի (III)՝ N-դոնորային լիգանդներով կոմպլեքսային միացությունները, որոնցից է, օրինակ, ջրային լուծույթներում կալիումի պերօքսոսուլֆատի առկայությամբ էթիլենի երկբիգուանիդինի հետ առաջացող կոմպլեքսը:



Ոսկու (III) կոմպլեքսները բազմաթիվ են, և քանի որ դրանք օքսիդավերականգնման տեսանկյունից ու ջերմապես ավելի կայուն են, քան ջրային լուծույթներում ուժեղ հիդրոլիզվող հասարակ աղերը, այդ պատճառով ունեն լայն կիրառություն:

Ոսկու (III) ամենամատչելի կոմպլեքսային միացությունը քլորաջրածնական կամ քառաքլորոսկյա ($\text{H}[\text{AuCl}_4]$) թթուն է: Հայտնի են նաև դրա բրոմիդային ու յոդիդային նմանակները, ինչպես նաև $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ բյուրեղային նյութը, որը 200°C -ից բարձր ջերմաստիճաններում քայքայվում է՝ առաջացնելով ոսկու (III) քլորիդ, քլորաջրածին ու ջուր: Հայտնի են այդ թթվի՝ ալկալիական մետաղների հետ առաջացրած աղերը ($\text{M}[\text{AuCl}_4]$), ընդ որում՝ ցեզիումի միացությունը ջրում դժվարալուծ է: Այդ կոմպլեքսների, ինչպես նաև բրոմիդային ածանցյալների անիոններն ունեն քառակուսու տեսք:

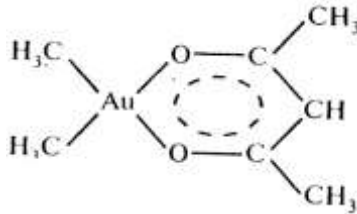
Հայտնի են նաև ալկալիական մետաղների ու **ոսկու (III)** ֆտորիդային ($\text{M}[\text{AuF}_6]$), սուլֆատային ($\text{M}[\text{Au}(\text{SO}_4)_2]$), նիտրատային ($\text{M}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$), ագետատային ($\text{M}[\text{Au}(\text{CH}_3\text{COO})_4]$) և կոմպլեքսային այլ միացություններ:

Ինչպես **պղնձի (III)** և **արծաթի (III)**, այնպես էլ **ոսկու (III)** համար ստացվել են պերյոդատային ($\text{Na}_5[\text{Au}(\text{HIO}_6)_2] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$) և տելուրատային ($\text{Na}_5[\text{Au}(\text{H}_2\text{TeO}_6)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) կոմպլեքսները:

Շատ բարձր կայունություն ունեն ոսկու (III) **ռոդանիդային** ($\text{H}[\text{Au}(\text{SCN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}[\text{Au}(\text{SCN})_4]$) ու ցիանիդային ($\text{H}[\text{Au}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_4]$) կոմպլեքսները:

Հայտնի են **ոսկու (III)**՝ թթվածնային ու ազոտական դոնորային օրգանական լիգանդների հետ առաջացրած մեծ թվով կոմպլեքսային միացություններ, օրինակ՝ խառը լիգանդային **ֆենանտրոլինային** կոմպլեքսը ($[\text{Au}(\text{phen})\text{Cl}_2]\text{Cl}$):

Գոյություն ունեն նաև խառը լիգանդային կոմպլեքսային միացություններ, որոնք **երկմեթիլոսկու** և **β -երկկետոնների** ածանցյալներ են: Օրինակ՝ հայտնի է **երկմեթիլոսկու ացետիլացետոնատը** ($(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{AcAc})$).



Սա կարելի է դիտարկել որպես մետաղական օրգանական միացություն՝ $[\text{Au}(\text{CH}_3)_3]$ եռմեթիլ ոսկու ածանցյալ, որում մեկ մեթիլ ռադիկալը փոխարինված է ացետիլացետոնատ իոնով առաջացած վեցանդամ իւելատային ցիկլով: Նշված միացությունը գազային վիճակի է անցնում համեմատաբար ցածր ջերմաստիճանում, և քանի որ այն սկսում է քայքայվել 140°C -ում, հնարավոր է դառնում գազային ֆազից ոսկու բարակ թիթեղի ստացումը, որն օգտագործվում է սարքաշինության մեջ և միկրոէլեկտրոնիկայում:

Կոմպլեքսային միացություններում **ոսկին (III)** ավելի հաճախ ունի **4** կոորդինացման թիվ, ինչը բնորոշ է d^8 էլեկտրոնային ուրվագծով Ni^{2+} , Pd^{2+} և Pt^{2+} կոմպլեքսագոյացողներին:

Քառարժեք պղինձը արձանագրված է միայն ութանիստ անիոնով կոմպլեքսային ֆտորիդներում, օրինակ՝ $\text{Cs}_2[\text{CuF}_6]$ -ում, որն առաջանում է պղինձի՝ ավելի ցածր օքսիդացման աստիճանով ֆտորիդային կոմպլեքսների վրա ֆտորօքսիդիչների ազդեցության ժամանակ.



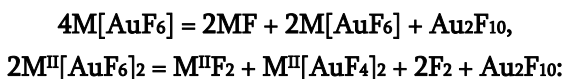
Յեզիումի ֆտորիդի ավելցուկի դեպքում **արծաթի (III)** ֆտոր-կոմպլեքսի վրա մոլեկուլային ֆտորով ազդելիս առաջանում է **Cs₂[AgF₆]** միացությունը, որը կարելի է համարել **արծաթի (IV)** ածանցյալ: Սակայն ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ այդ միացությունը դիամագնիսական է, այդ պատճառով ավելի ճիշտ կլինի այն ներկայացնել որպես **Ag (III)**-ի և **Ag (V)**-ի խառը կոմպլեքս (**Cs[Ag^{III}_{0,5}Ag^V_{0,5}F₆]**): Այդ կոմպլեքսում **Ag (V)**-ի առկայությունը ապացուցելու համար սինթեզվել է կոմպլեքս, որում **Ag (III)**-ը փոխարինվել է դիամագնիսական **Ga (III)**-ով: Ստացված միացությունը (**Ca[Ga^{III}_{0,5}Ag^V_{0,5}F₆]**), բնականաբար, նույնպես դիամագնիսական է, ինչը դարձել է դրա բաղադրության մեջ **Ag (V)**-ի առկայության ապացույց:

Մինչև **340°C** տաքացնելիս **Cs₂[AgF₆]** կոմպլեքսից անջատվում է **F₂**, և այն փոխարկվում է **արծաթի (III)** ածանցյալի.



Ոսկու (V) կոմպլեքսային միացություններից հայտնի են **R⁺[AuF₆]⁻** բաղադրությամբ **ֆտորոաուրատները** (**R⁺ = O₂⁺, NO⁺**) և կրիպտոնի ու քսենոնի ֆտորիդներ պարունակող կատիոններ, օրինակ՝ **[K₂F]⁺**-ը: Սինթեզվել են նաև **M[AuF₆]** (**M = Li – Cs**) և **M^{II}[AuF₆]** (**M^{II} = Mg – Ba**) ֆտորոաուրատներ (**V**):

Անկախ արտաքին ոլորտի կատիոնի բնույթից՝ ֆտորոաուրատները սկսում են քայքայվել **110°C**-ում.



Պղնձի կոմպլեքսային միացությունները կիրառվում են գալ-վանատեխնիկայում, գյուղատնտեսության մեջ որպես ֆունգիցիդներ (վնասակար սնկերը ոչնչացնող նյութեր) ու միկրոպարարտանյութեր, ներկերի գունանյութ, տարբեր քիմիական գործընթացներում՝ որպես կատալիզատորներ, կաշվի մշակման համար և այլն: Շվեյցերի ազդանյութը ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_3$) օգտագործվում է պղնձամիակային մանրաթելի արտադրության մեջ:

Արծաթի ու **ոսկու** կոմպլեքսներն օգտագործվում են տեխնոլոգիական կարևորագույն գործընթացներում (գտում (աֆինաժ)), լուսանկարչության մեջ, միկրոէլեկտրոնիկայում, ինչպես նաև անօրգանական ու օրգանական սինթեզում:

12-ՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՑԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ցինկի խմբի տարրերի M^{2+} իոնները դրսևորում են կոմպլեքսային միացություններ առաջացնելու բուռն ձգտում, ընդ որում՝ տարբեր լիգանդների հետ առաջացրած կոմպլեքսները սնդիկի ամենակայուն միացություններն են:

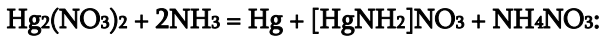
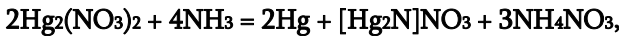
Համարժեքային կապի էական ներդրման շնորհիվ 12-րդ խմբի տարրերի կոմպլեքսային միացությունները շատ ավելի կայուն են, քան հողալկալիական մետաղների համապատասխան կոմպլեքսային միացությունները: Օրինակ՝ հողալկալիական մետաղների կոմպլեքսային քլորիդներն այնքան անկայուն են, որ դժվարությամբ են հայտնաբերվում այն դեպքում, երբ նույնիսկ կադմիումը (12-րդ խմբի տարրերից ամենաթույլ բևեռացնողը) ունի նման միացություններ, որոնք անջատվում են պինդ վիճակում:

M^{2+} իոններն ունեն d^{10} էլեկտրոնային թաղանթ, այդ պատճառով դրանց առաջացրած կոմպլեքսային միացությունների՝ բյուրեղային դաշտով կայունացումն արդյունավետ չէ (բյուրեղային դաշտի տեսություն): Սակայն այդպիսի կոմպլեքսային միացություններ գոյություն ունեն, և դրանցից շատերը կայուն են:

Ցինկի խմբի տարրերի կոմպլեքսային միացությունների կառուցվածքային քիմիան որոշվում է դրանք առաջացնող ատոմների չափսերով, էլեկտրաստատիկ ուժերով ու կապերի համարժեքությամբ: M^{2+} իոնի չափսերի մեծացման հետևանքով **վեց** կոորդինացման թիվն ավելի հավանական է **կադմիումի**, քան թե **Zn^{2+}** -ի միացություններում: Բայց և այնպես ցինկի՝ **վեց** կոորդինացման թվով կոմպլեքսային միացություններ հայտնի են, **չորս** կոորդինացման թիվը հաճախ դրսևորվում է կադմիումի միացություններում: **Սնդիկի (II)** գծային կառուցվածքով կոմպ-

լեքսներին բնորոշ է **երկու**, իսկ քառանիստային կոմպլեքսներին՝ **չորս** կոորդինացման թիվը: Չնայած 12-րդ խմբի տարրերից սնդիկի ատոմի ու իոնների չափսերն ամենամեծն են, դրան լիզանդների ութանիստային կոորդինացիան այնքան էլ բնորոշ չէ:

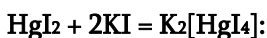
Մնդիկի (I) համար կոմպլեքսագոյացումը բնութագրական չէ, քանի որ նույն լիզանդի հետ սնդիկի (**II**) միացությունների ավելի մեծ կայունությունը հանգեցնում է **սնդիկի (I)** անհամամասնացման: Այսպես, **Hg₂(NO₃)₂**-ի վրա **NH₃**-ի խիտ լուծույթով ազդելիս զուգահեռ ընթանում են ռեակցիաներ, որոնց ժամանակ առաջանում են մետաղական **սնդիկ** ու **սնդիկի (II)** կատիոնային կոմպլեքսներ.



Ցինկի խմբի տարրերի կոմպլեքսային միացությունների մեծ մասը պատկանում է **անիոնային** կոմպլեքսների թվին: Դրանցից են, օրինակ, բոլոր հալոգենների՝ **M[ՅX₃]**, **M₂[ՅX₄]** բաղադրությամբ կոմպլեքսները և **M₄[ՅX₆]**-ը (**M**-ը ակալիական մետաղն է, իսկ **Յ**-ն՝ **Cd** կամ **Hg**): **Կադմիումի** ու **սնդիկի** հալոգենիդային կոմպլեքսային միացությունների կայունությունն աճում է **CI**-ից **I**-ին անցնելիս: **[ZnX₄]²⁻** կոմպլեքսներից առավել կայուն է **յոդիդայինը**, ամենաքիչը՝ **բրոմիդայինը**: **[ՅX₄]²⁻** կոմպլեքսների ջրային լուծույթների համար որոշված կայունության հաստատունները ցինկից կադմիումին անցնելիս համեմատաբար քիչ են աճում (**3-6** կարգ), իսկ սնդիկին անցնելիս՝ խիստ շատ (**13-24** կարգ):

[CdCl₄]²⁻ անիոնները **M₂[CdCl₄]** պինդ միացություններում կազմում են ընդհանուր գազաթներով միացած ութանիստերի շերտեր, **[CdCl₃]**-ը՝ **Na[CdCl₃]**-ում ընդհանուր ութանիստերի սյունակներ, իսկ **[CdI₃]**-ը՝ **Rb[CdI₃]**-ում քառանիստերի շղթաներ: Այսպիսով՝ միևնույն տարրաչափական բաղադրությամբ կոմպ-

լեքսային միացություններում դրանց բյուրեղային կառուցվածքը կարող է տարբեր լինել, և, ընդհակառակը, տարբեր տարրաչափական բաղադրությամբ կոմպլեքսային միացությունների կառուցվածքային հատվածները կարող են նույնը լինել: Այստեղ նշանակալի դեր ունեն արտաքին ոլորտի կատիոնի չափսերը: Ինչպես նշվել է, **սնդիկի (II) յոդիդի** վառ կարմիր նստվածքի վրա ավելցուկով վերցված կալիումի յոդիդ ավելացնելիս առաջանում է անգույն կալիումի **քառայոդամերկուրատ (II)**.



$[\text{HgI}_4]^{2-}$ իոնի գունագույնը լինելը հասակորեն կարելի է բացատրել նրանով, որ $[\text{HgI}_4]^{2-}$ իոնում տեղի է ունենում I^- իոնների ավելի թույլ բևեռացման խոտորում, քանի որ Hg^{2+} -ի ազդեցությունն այստեղ տարածվում է I^- -ի չորս իոնների, այլ ոչ թե երկուսի վրա, ինչպես HgI_2 -ի դեպքում: Այդուհանդերձ, նման բացատրությունն ինչ-որ առումով այնքան էլ ճիշտ չէ, քանի որ, ինչպես նշվել է, կարմիր HgI_2 -ի կառուցվածքային միավորը նույնպես $[\text{HgI}_4]$ քառանիստն է, որտեղ կան չորս միատեսակ (կամրջակային) **Hg—I** կապեր, որոնցից յուրաքանչյուրի երկարությունը **0,278** նմ է, որը նշանակալիորեն մեծ է գծային մոլեկուլում նույն կապի երկարությունից (գոլորշիներում՝ **0,257** նմ): HgI_2 -ի վառ գունավորումը սովորաբար բացատրում են I^- -ից դեպի Hg^{2+} լիցքի տեղափոխմամբ:

12-րդ խմբի տարրերը լիգանդ-անիոնների հետ առաջացնում են կոմպլեքսներ՝ **ցիանիդային՝ $\text{M}_2[\text{C}(\text{CN})_4]$, ռոդանիդային՝ $\text{M}_2[\text{Zn}(\text{SCN})_4]$ ու $\text{M}_2[\text{C}(\text{SCN})_4]$** (կադմիումի և սնդիկի համար), **թիոսուլֆատային՝ $\text{M}_2[\text{C}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$** (սնդիկի ու կադմիումի համար), **$\text{K}_4[\text{Cd}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$ ու $\text{K}_6[\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]$, և օքսալատային՝ $\text{M}_2[\text{C}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$** : Ցինկի և կադմիումի համար հայտնի են **շենիտների** տեսակի կրկնակի աղեր՝ $\text{M}_2[\text{C}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, սնդիկի համար՝ կրկնակի

սուլֆատներ՝ $K_2SO_4 \cdot 3HgSO_4 \cdot 2H_2O$: Ինչպես նշվել է, սնդիկն ունակ է առաջացնելու կոմպլեքսներ սուլֆիդ իոնների հետ, օրինակ՝ $K_2[HgS_2] \cdot 5H_2O$:

Ցինկի խմբի տարրերը կատիոնային կոմպլեքսներ են առաջացնում չեզոք լիգանդների, մասնավորապես ամոնիակի հետ: $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ իոնի կայունությունը երկու կարգով բարձր է $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ իոնի կայունությունից: Կադմիումը կարող է առաջացնել ամոնիակով ավելի հարուստ կոմպլեքսներ, օրինակ՝ $[Cd(NH_3)_6]^{2+}$, բայց դրանք պակաս կայուն են: Ամոնիակային կոմպլեքսների առաջացման հետևանքով ցինկի ու կադմիումի հիդրօքսիդները լուծվում են ամոնիակի ջրային լուծույթում:

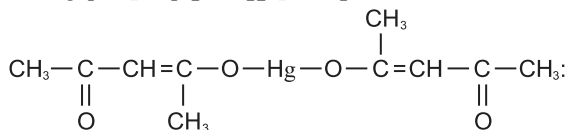
Ամոնիակի հետ յուրահատուկ կերպով է փոխազդում **երկարժեք սնդիկը**: Hg^{2+} -ը շատ ուժեղ բեռնացնող ազդեցության հետևանքով օրգանական միացություններում առաջացնում է **ածխածին-ազոտ** կապի նման **սնդիկ-ազոտ** համարժեքային կապ (օրինակ՝ **ամիններում**):

Ջրային լուծույթներում, կախված պայմաններից, սնդիկի հալոգենիդների ու ամոնիակի փոխազդեցության ժամանակ առաջանում են տարբեր բաղադրություններով միացություններ: Հայտնի են նաև սնդիկի՝ այլ բաղադրությամբ ամոնիակային կոմպլեքսներ՝ $[Hg(NH_3)_4](ClO_4)_2$ և $[Hg(NH_3)_4]SO_4$:

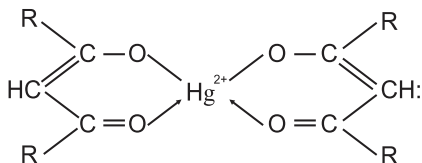
Սնդիկի՝ ազոտ պարունակող միացությունների կառուցվածքային ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ դրանցում **Hg – N** կապ պարունակող բոլոր չորս տեսակի կոմպլեքսային միացություններն էլ հայտնի են.

1. $[H_3N-Hg-NH_3]^{2+}$ կղզակային իոններ՝ $[Hg(NH_3)_2]X_2$ -ում,
2. $-NH_2-Hg-NH_2-Hg-$ շղթաներ՝ $[HgNH_2]X$ -ում,
3. $Hg_3(NH_2)$ շերտեր՝ Hg_2NHBr_2 -ում,
4. եռաչափ հիմնականաբաններ՝ $[Hg_2N]X$ -ում:

12-րդ խմբի տարրերի չեզոք կոմպլեքսային միացություններից ուշագրավ են **β-երկկետոնատները**, օրինակ՝ **ացետիլացետոնատները** ($[\text{Z}(\text{AcAc})_2]$): Ի տարբերություն խելատային կառուցվածք ունեցող ցինկի ու կադմիումի **երկկետոնատների՝ սնդիկն** առաջացնում է **Hg – O** համարժեքային կապ պարունակող բաց կառուցվածքով կոմպլեքսներ.



Ըստ երևույթին, բաց կառուցվածքով **սնդիկի (II) β-երկկետոնատում Hg – O** համարժեքային կապի առաջացման էներգիան զգալիորեն ավելի մեծ է, քան այն էներգիան, որն անջատվում է վեցանդամ օդակների առաջացման ժամանակ խելատային երևույթի հետևանքով.



18-րդ խմբի կոմպլեքս միացությունները

Մինթեզվել են ազնիվ գազերի մեծ թվով **ֆտորիդային** ու **օքսիֆտորիդային կոմպլեքսներ**: Ընդ որում՝ քսենոնի ատոմները կարող են մտնել և՛ կատիոնային, և՛ անիոնային կոմպլեքսների, մինչդեռ կրիպտոնի ատոմները՝ միայն կատիոնային կոմպլեքս միացությունների (ԿՄ) բաղադրության մեջ:

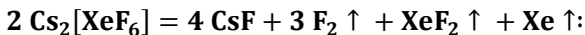
Կատիոնային կոմպլեքսները $[\text{XeF}]^+$, $[\text{Xe}_2\text{F}_3]^+$, $[\text{XeF}_3]^+$, $[\text{XeF}_5]^+$, $[\text{Xe}_2\text{F}_{11}]^+$, $[\text{XeO}_2\text{F}]^+$, $[\text{XeOF}_3]^+$, $[\text{XeOF}_5]^+$, ինչպես նաև $[\text{KrF}]^+$ և $[\text{Kr}_2\text{F}_3]^+$, կայունանում են տարբեր տարրերի անիոններով, հիմնականում արսենի ու ծարիրի անիոնային ֆտորիդային կոմպլեքսներով, օրինակ՝ $[\text{SbF}_6]^-$ (երբեմն $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$): Արսենի ու ծարիրի անիոնային ֆտորիդային կոմպլեքսների հետ փոխազդեցությունը կայունացնում է ազնիվ գազերի ոչ կայուն վալենտային վիճակը դրանց ֆտորիդային և օքսիֆտորիդային կոմպլեքսներում: Օրինակ, եթե KrF_2 -ը հեշտությամբ քայքայվում է և պայթում, ապա $[\text{KrF}][\text{SbF}_6]$ տիպի միացությունները բավականին կայուն են:

$[\text{XeF}]^+$ կատիոնային ֆտորիդային կոմպլեքսի գոյությունը քսենոնի ֆտորոպլատինատում՝ $\text{Xe}[\text{PtF}_6]_n$ (առաջին անգամ ստացվել է Բարտլետտի կողմից), դիտարկվում է որպես $[\text{XeF}][\text{PtF}_6]$ և $[\text{XeF}][\text{Pt}_2\text{F}_{11}]$ -ի խառնուրդ:

Հայտնի են այլ կոմպլեքսային անիոնների հետ Xe^{+n} կատիոնների միացություններ: Դրանք են՝ $\text{Xe}_2[\text{SiF}_6]$, որը քայքայվում է 20 °C-ում, $\text{Xe}[\text{MF}_6]$ ($\text{M}=\text{Pd}, \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Sb}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Ta}$), ինչպես նաև $\text{Xe}[\text{OTeF}_5]_n$ (որտեղ $n=2, 4, 6$) կոմպլեքսային միացությունները և այլն:

Անիոնային ֆտորիդային ու օքսիֆտորիդային կոմպլեքսները՝ $[\text{XeF}_5]^-$, $[\text{XeF}_6]^{2-}$, $[\text{XeF}_7]^-$, $[\text{XeF}_8]^{2-}$, $[\text{XeOF}_3]^-$, $[\text{XeO}_2\text{F}_3]^-$ և $[\text{XeOF}_5]^-$, կայունանում են ցեզիումի ու տետրաալկիլամոնիումի

խոշոր, քիչ բևեռայնացնող կատիոններով: Այսպես, $\text{Cs}_2[\text{XeF}_6]$ -ը քսենոնի հայտնի միացություններից ջերմապես ամենակայունն է: Այն քայքայվում է միայն 600°C -ում՝



Ավելի քիչ են հայտնի քսենոնի կոմպլեքս միացություններ՝ Xe-C կապով: Դա նախևառաջ պլազմայում ստացված պինդ $\text{Xe}(\text{CF}_3)_2$ -ն է, որը արագ քայքայվում է սենյակային ջերմաստիճանում: Ավելի կայուն են $[\text{XeC}_6\text{F}_5]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{F}]^-$ և $[\text{XeC}_6\text{H}_4\text{R}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R})_x\text{F}_{4-x}]^-$, որտեղ $\text{R} = \text{m} - \text{F}, \text{n} - \text{F}, \text{m} - \text{CF}_3, \text{n} - \text{CF}_3, x = 0, 1, 2$:

Առանձնակի հետաքրքրություն են ներկայացնում Xe-Xe կապ պարունակող կոմպլեքսները: Դրանք մուգ կանաչ $\text{Xe}_2^+\text{Sb}_4\text{F}_{21}^-$ բաղադրությամբ բյուրեղներ են, որոնք ստացվում են -30°C ջերմաստիճանում HF և SbF_5 -ի խառնուրդում քսենոնի և $[\text{XeF}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ -ի փոխազդեցությամբ: -143°C ջերմաստիճանում ռենտգենկառուցվածքային անալիզի միջոցով որոշված Xe-Xe կապի երկարությունը Xe_2^+ կատիոնում ($3.087 \text{ \AA}$) հայտնի տարր-տարր կապերից ամենաերկարն է (օրինակ՝ Re-Re կապի երկարությունը $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ -ում $3.041 \text{ \AA}$ է):

Քսենոնի կատիոնային ու անիոնային կոմպլեքսների երկրաչափությունը համապատասխանում է Գիլլեպսի մոդելին: Այսպես, $[\text{XeF}_3]^+$ կատիոնն ունի T -նման կառուցվածք, իսկ $[\text{XeF}_5]^+$ կատիոնն ունի քառակուսի բուրգի ձև: Առանձնահատուկ կառուցվածք ունի $[\text{XeF}_5]^-$ իոնը: Այն հարթ հնգանկյուն է, որը հնգանկյուն երկբուրգի մասնաբաժին է (AX_5E_2 բանաձևով), որում չընդհանրացված էլեկտրոնային զույգերը գտնվում են առանցքային դիրքերում: Վերջինն ապահովում է նվազագույն ստերիկ արգելակում: $[\text{XeF}_8]^{2-}$ անիոնն ունի քառակուսի անտիպրիզմայի կառուցվածք՝ չնայած չընդհանրացված էլեկտրոնային զույգի

ներկայությանը, որը, սակայն, ստերեոքիմիապես դառնում է իներտ: Հավանաբար ութ կապող էլեկտրոնային զույգերի առկայությունը ստիպում է չընդհանրացված էլեկտրոնային զույգին անցնել վալենտային շերտից դեպի ներքին s -օրբիտալ, ինչպես, օրինակ, տեղի է ունենում $[\text{BrF}_6]^-$ -ի դեպքում:

$[\text{XeF}]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ տիպի կոմպլեքսներն առաջանում են միջուկային ռեակտորներից հեռացող գազերում առկա ազնիվ գազերի ռադիոակտիվ իզոտոպների կլանման գործընթացում: Այսպիսով՝ ազնիվ գազերի ԿՄ-ը հեռանկարային են և կարող են ունենալ գործնական կարևոր նշանակություն:

ԱԿՏԻՆՈՒԴՆԵՐԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ակտինիումն ու **ակտինոիդներն** իրենց բնորոշ բոլոր օքսիդացման աստիճաններում ինչպես մոնոդենտատային, այնպես էլ բազմադենտատային լիզանդների հետ առաջացնում են կոմպլեքսային միացություններ:

Ակտինոիդների M^{3+} կատիոնների կոմպլեքսային միացությունները նման են լանթանոիդների համապատասխան կոմպլեքսային միացություններին: Կարելի է ենթադրել, որ ակտինոիդների (III) շարքում ակտինոիդային սեղմման հետևանքով կոմպլեքսային միացությունների կայունությունն ատոմային համարի աճին զուգահեռ պետք է մեծանա: Սակայն եղած փորձարարական տվյալները բավարար չեն՝ դա ապացուցելու համար: Իրոք, չնայած չեզոք ատոմների էլեկտրոնային թաղանթների նման ուրվագծերին՝ ոչ միատեսակ իոնային շառավիղների ու էլեկտրոնային կառուցվածքի պատճառով մի շարք լանթանոիդների և ակտինոիդների կոմպլեքսագոյացման ունակությունը կարող է տարբեր լինել:

Եթե ակտինոիդների (III) կոմպլեքսային միացությունները գոյություն ունենային M^{3+} **կատիոն-լիզանդ** իոնային կապի հաշվին, ապա M^{3+} -ի ավելի մեծ իոնային շառավղի հետևանքով դրանք կլինեին նվազ կայուն, քան լանթանոիդների (III) կոմպլեքսային միացությունները: Սակայն քանի որ ակտինոիդների մեծ մասի f էլեկտրոնները մասնակցում են քիմիական կապի առաջացմանը, հետևաբար բացառված չէ, որ կոմպլեքսագոյացմանը մասնակցում են նաև արժեքային ուժեր, ինչը կարող է հանգեցնել կոմպլեքսային միացությունների կայունության աճին:

Th⁴⁺ – Cm⁴⁺, ինչպես M^{3+} շարքում, գործում է ակտինոիդային սեղմումը, հետևաբար M^{4+} լիզանդ իոնային կապով կոմպլեք-

սային միացությունների կայունությունն այդ շարքում **Th**-ից դեպի **Cm** պետք է աճի: Կան այդ ենթադրությունը հաստատող անուղղակի տվյալներ: Օրինակ՝ հայտնի է, որ **Th⁴⁺** – **U⁴⁺** – **Np⁴⁺** – **Pu⁴⁺** շարքում **M⁴⁺** միացությունների հիդրոլիզը միատեսակ պայմանների դեպքում ուժեղանում է: Քանի որ հիդրոլիզի աստիճանն ու կոմպլեքսային միացությունների կայունությունը կախված են լիգանդի բևեռացումից (հիդրոլիզի դեպքում՝ **M⁴⁺**-ի կոորդինացման ոլորտ թափանցած **H₂O**-ի մոլեկուլներից), հետևաբար ակտինոիդների կոմպլեքսային միացությունների կայունությունը պետք է աճի **M⁴⁺**-ի իոնային շառավիղների նվազմանը զուգընթաց:

Ուրանի (VI և IV) կոմպլեքսները կարևոր դեր են կատարում ուրանային հանքանյութերի մշակման ժամանակ: Ուրանիլի սուլֆատը և ուրանիլի նիտրատն օգտագործվում են հանքանյութի նախնական վերամշակման գործընթացում ուրանի խտացման համար: Կարբոնատային (**(NH₄)₄[UO₂(CO₃)₃]** կոմպլեքսի առաջացումը թույլ է տալիս ուրանիլ իոնը պահել հիմնային լուծույթում.



Թորիումը (IV) այդ նույն պայմաններում առաջացնում է թորիումի հիդրօքսիդի (**Th(OH)₄**) նստվածք, ինչը լուծում է **Th**-ի և **U**-ի բաժանման խնդիրը:

4-րդ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Լինելով անցումային տարրեր՝ **Ti**-ը, **Zr**-ը և **Hf**-ն ունեն դոնոր-բակցեպտորային կապերի կամ մոլեկուլային օրբիտալների առաջացման համար պիտանի ազատ **d** օրբիտալներ: Կոմպլեքսային միացություններում 4-րդ խմբի տարրերից **տիտանն** ունի **4** կամ **6** կոորդինացման թիվ, իսկ **ցիրկոնիումն ու հաֆնիումը**՝ ավելի բարձր (**6, 7** և **8**):

Ti – Hf շարքում, պայմանավորված իոնային շառավղի փոփոխմամբ, ամենակայունը **տիտանի** կոմպլեքսային միացություններն են:

Առավել ուսումնասիրված են **ցիրկոնիումի ու հաֆնիումի** խառնուրդների բաժանման համար վաղուց օգտագործվող այս տարրերի ֆտորիդային կոմպլեքսները: Օրինակ՝ հայտնի են ցիրկոնիումի ու հաֆնիումի ալկալիական մետաղների (ԱՄ) **ֆտորիդների** հետ առաջացրած հետևյալ բաղադրություններով ֆտորիդային կոմպլեքսները՝ **(ԱՄ)₄[MF₆]**, **(ԱՄ)₃[MF₇]** և այլն:

4-րդ խմբի տարրերը կոմպլեքսային միացություններ են առաջացնում ոչ միայն **հալոգենիդ**, այլ նաև **սուլֆատ**, **նիտրատ**, **ռողանիդ**, **օքսալատ** և այլ իոնների հետ:

Լավ ուսումնասիրված են և գործնականում կիրառվում են **պոլիդենատատային լիգանդներով՝ կոմպլեքսոններով ու կարբոնաթթուներով**, կոմպլեքսային միացությունները:

Վերջին ժամանակներում սկսել են կիրառվել ցնդելիությամբ և թերմոդինամիկական կայունությամբ օժտված **ցիրկոնիումի (IV)** խելատային կոմպլեքսները **երկդենատատային լիգանդների՝ β-երկկետոնների** հետ:

Կոորդինացիոն հագեցվածության շնորհիվ կոմպլեքսն ունի մոլեկուլային կառուցվածք և արդեն **100-200 °C**-ում ցնդում է:

Պայմանավորված այդ հատկությամբ՝ այն օգտագործվում է խորանարդային ZrO_2 -ի թաղանթներ ստանալու այն մակերևույթներին, որոնք ագրեսիվ միջավայրերի ու բարձր ջերմաստիճանների հետևանքով առաջացող կերամաշումից պաշտպանվելու կարիք ունեն:

Տիտանը **+3** և **+2** օքսիդացման աստիճաններում նույնպես առաջացնում է կոմպլեքսային միացություններ, օրինակ՝ **$\text{K}_2[\text{Ti}(\text{CN})_4]$** , **$\text{K}[\text{TiF}_4]$** , **$\text{Na}_3[\text{TiF}_6]$** , **$\text{K}_3[\text{TiCl}_6]$** և այլն:

4-րդ խմբի մյուս տարրերը ցածր օքսիդացման աստիճաններում անկայուն են, այդ պատճառով դրանց կոմպլեքսային միացությունները քիչ են ուսումնասիրված:

5-ՐԴ ԽՄԲԻ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

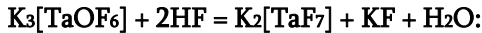
Ինչպես մյուս անցումային տարրերը, այնպես էլ 5-րդ խմբի մետաղները, ընդունակ են առաջացնելու ԿՄ-ներ: Սակայն ջուր պարունակող համակարգերում $+5$ օքսիդացման աստիճանում կոմպլեքսագոյացումը ուղեկցվում է տարբեր բաղադրությամբ իզոպոլի միացությունների փոխարկմամբ: Իսկ $+4$, $+3$ և $+2$ օքսիդացման աստիճանով տարրերի համար ԿՄ-ների առաջացումը բարդանում է միաժամանակ ընթացքող օքսիդացման հետևանքով:

Վանադիումի (V), նիոբիումի (V) ու տանտալի (V) կոմպլեքսագոյացումը բարդանում է նաև թթվածնի հետ արժեքական շատ ամուր կապի առկայությամբ. դա 5-րդ խմբի տարրերի **«քիմիական դոմինանտությունն»** է (գերիշխող հատկանիշ): Մասնավորապես, MO_2^+ կատիոնները ու MO_4^{3-} (կամ MO_3^-) անիոնները պոլիմերային իզոպոլիմիացությունների մեջ միացնող $\text{M} - \text{O}$ կապերի կայունությունը հակազդում է ջրային միջավայրում «սովորական» լիգանդների՝ SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Cl^- , NO_3^- և այլնի հետ կոմպլեքսագոյացմանը: Սակայն հայտնի են $[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{3-}$ բաղադրությամբ անիոնային ԿՄ-ներ, որոնցում, ինչպես և VO_2NO_3 տիպի աղերում, վանադիում (V)-ը գտնվում է վանադին իոնի տեսքով (նման կառուցվածք ունի հավասարաէլեկտրոնային MoO_2^{2+} իոնը):

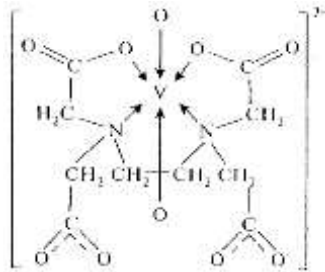
Միայն F^- իոններ պարունակող խիտ լուծույթների կամ հալույթների ազդեցությամբ է հնարավոր վանադիումի (V), նիոբիումի (V) ու տանտալի (V) թթվածնային միացությունները փոխարկել կոմպլեքսային **ֆտորիդների** կամ **օքսոֆտորիդների**:

Ֆտորիդներում կամ օքսոֆտորիդներում $\text{M} - \text{O}$ կապը $\text{M} - \text{F}$ կապով (լրիվ կամ մասնակի) փոխարինելը հնարավոր է O^{2-} և F^-

իոնների շառավիղների, ինչպես նաև թթվածնի ու ֆտորի էլեկտրաբացասականության արժեքների մոտիկության հետևանքով, օրինակ՝ տանտալի (V) օքսոֆտորիդից կոորդինացման ոլորտից թթվածնի լրիվ դուրսմղումը տեղի է ունենում պլավիկյան (HF) թթվի ազդեցության դեպքում.



Գոյություն ունեն նաև վանադիումի (V) կոմպլեքսային միացությունները պոլիդենտատային լիգանդների հետ, օրինակ՝ թթվային միջավայրում **էթիլենեկամինքառաքացախաթթվի (H₄(էԵՔՍ))** հետ փոխազդեցության ժամանակ առաջանում է **խելատային** կառուցվածքով $[\text{VO}_2(\text{էԵՔՍ})]^{3-}$ կոմպլեքսոնատը.



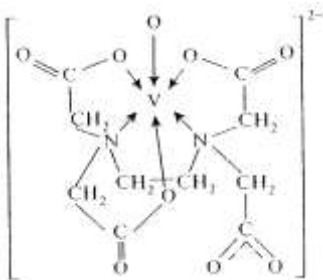
Ըստ երևույթին, խելատային երևույթը (էֆեկտ) փոխարինում է այն էներգետիկ կորուստներին, որոնք առաջանում են օքստանիոնային վանադատներին մեջ V – O կապը վանադիում (V) – կոմպլեքսոնատ իոն կապով փոխարինվելիս: Այնուհանդերձ, $[\text{VO}_2(\text{էԵՔՍ})]^{3-}$ կոմպլեքսոնատում պահպանվում է VO_2^+ վանադին իոնի խմբավորումը: Այսպիսով՝ նույնիսկ **H₄(էԵՔՍ)**-ի պես հզոր հեքսադենտատային կոմպլեքսոնն ի վիճակի չէ վանադիումի (V) շրջապատից դուրս մղել թթվածնի բոլոր ատոմները:

5-րդ խմբի տարրերը +5-ից ցածր օքսիդացման աստիճաններում նույնպես առաջացնում են տարբեր բաղադրություններով ու կայունություններով ԿՄ-ներ: Այսպես, **վանադիում (IV)**-ի հա-

մար հայտնի են VO^{2+} -ներ, որոնցում վանադիումը սովորաբար գտնվում է **վանադիլ** իոնի (VO^{2+}) ձևով, այլ ոչ թե V^{4+} կատիոնի: Միայն պինդ ֆազային եղանակով ստացված **հալոգենիդային** կոմպլեքսներում վանադիլի թթվածինը լիովին տեղակալված է հալոգենով՝ առաջացնելով $(\text{VO})_2[\text{VF}_6]$, $(\text{VO})_2[\text{VCl}_6]$ բաղադրությամբ VO^{2+} -ներ: Սովորական պայմաններում, օրինակ, ջրային լուծույթներում, VO^{2+} խմբավորումը լիովին կայուն է և չի քանդվում ոչ մի լիգանդով:



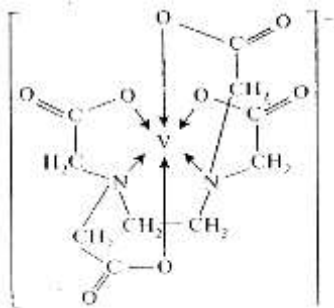
Միննույն ժամանակ ջրի մոլեկուլները վանադիումի կոմպլեքսային պենտաակվա իոնում $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ հեշտությամբ տեղակալվում են տարբեր լիգանդներով, մասնավորապես այս կամ այն դենտատության կոմպլեքսոնատ իոններով: Ենթադրվում է, որ $\text{H}_4(\text{ԷԵՔՍ})$ -ի հետ կայուն խելատային կոմպլեքսում վանադիում (IV)-ը կոորդինացնում է կոմպլեքսոնի **6** դոնորային ատոմներից միայն **5**-ը:



Այսպիսով՝ նույնիսկ պոլիդենտային լիգանդների հետ կոմպլեքսագոյացումը թույլ չի տալիս դուրս մղել վանադիլային խմբի թթվածինը և փոխարինել թթվածնի այն դոնորային ատոմով, որը մնում է չկապված $\text{H}_4(\text{ԷԵՔՍ})$ ացետոխմբում:

V^{3+} ու V^{2+} իոնները նույնպես ընդունակ են կոմպլեքսագոյացման, ընդ որում, քանի որ V^{3+} իոնի վրա դրական լիցքի խտու-

թյունը ամենամեծն է, և համապատասխանաբար առավել ուժեղ է արտահայտված լիգանդի էլեկտրաստատիկ փոխազդեցությունը կենտրոնական ատոմի հետ, **V³⁺-ը վանադիումի կատիոնային ձևերից** (VO_2^+ , VO^{2+} , V^{3+} , և V^{2+}) ամենաուժեղ կոմպլեքսագոյացնողն է: Հատկապես իոնային փոխազդեցությունը առավել հաճախ կարևոր դեր ունի թույլ ու միջին դաշտերի լիգանդներով առաջացած կոմպլեքսների կայունության մեջ: Դա վերաբերում է նաև պոլիդենտատային լիգանդների հետ **V³⁺**-ի կոմպլեքսներին: Վանադիում (III)-ը, ի տարբերություն վանադիում (V)-ի և (IV)-ի, կոորդինացնելով **H₄(էԵՔԱ)** վեցադենտատային լիգանդը, օգտագործում է դրա բոլոր դոնորային հնարավորությունները՝ առաջացնելով **[V(էԵՔԱ)]⁻** ութանիստային կոմպլեքս:



V³⁺-ի կոմպլեքսոնատի կայունությունը էապես բարձր է, քան **V⁴⁺** ու **V⁵⁺** կոմպլեքսոնատներինը: Չնայած **V³⁺**-ը ուժեղ վերականգնիչ է, **+3** օքսիդացման աստիճանը դրա առաջացրած ամուր կոմպլեքսներում կայունանում է, և այս ձևով պաշտպանված վանադիում (III)-ի հետ կարելի է աշխատել նույնիսկ ջրային միջավայրում առանց վանադիումի օքսիդացման աստիճանի էական փոփոխության:

Վանադիում (III)-ի կոմպլեքս միացությունները համեմատաբար լավ են ուսումնասիրված: Օրինակ՝ նկարագրված են $(\text{UO})_3[\text{V}_2\text{O}_4]_3$, $\text{K}_3[\text{V}(\text{CN})_6]$, $(\text{UO})_3[\text{V}(\text{NCS})_6]$, $(\text{UO})_3[\text{VF}_6]$ և այլն:

Ստացվել են $MV(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ($M = NH_4^+, Rb^+, Cs$ և Tl^+) բաղադրությամբ մանուշակագույն շիբեր, որոնք բավականին մեծ խտությունների ժամանակ կայուն են օդի թթվածնի ազդեցության հանդեպ:

Վանադիում (II)-ի համար ջրային լուծույթներից պինդ վիճակում անջատված են $(UU)_2SO_4 \cdot VSO_4 \cdot 6H_2O$ բաղադրությամբ մանուշակագույն կրկնակի աղեր, որոնք համեմատաբար դժվարալույծ են և օքսիդացման հանդեպ ավելի կայուն են, քան $VSO_4 \cdot nH_2O$ -ը: Ենթադրվում է, որ ջրային լուծույթներում գոյություն ունեն V^{2+} -ի ացետիլացետոնատներ, սակայն պինդ վիճակում դրանց անջատման փորձերը հանգեցնում են V^{2+} -ի օքսիդացմանը V^{3+} -ի: Օքսիդավերականգնման տեսանկյունից (V^{2+} -ի փոքր լիցք, մեծ շառավիղ) միանգամայն կայուն են հիդրոլիզի հանդեպ:

Նիոբիում (IV)-ի ու տանտալ (IV)-ի կոմպլեքսները քիչ են ուսումնասիրված դրանց օքսիդավերականգնման անկայունության պատճառով:

6-ԲԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ԿՈՍՊԼԵՔՍ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

6-րդ խմբի տարրերը առաջացնում են բազմաթիվ կոմպլեքս միացություններ: Քրոմի կոմպլեքս միացությունները հայտնի են նրա բոլոր օքսիդացման աստիճանների համար (0-ից մինչև +6), ընդ որում՝ քրոմը (III) պարբերական համակարգի տարրերի շարքում ամենաուժեղ կոմպլեքսագոյացնողներից մեկն է: Դրան նպաստում են Cr^{3+} -ի փոքր չափերն ու բարձր արդյունարար լիցքը, ինչով պայմանավորված է Cr^{III} լիգանդ կապի էլեկտրաստատիկ բաղադրիչը: Քրոմ (III)-ը ընդունակ է գործնականում հայտնի բոլոր լիգանդների հետ առաջացնելու կոմպլեքս միացություններ: Կախված լիգանդների դոնորակցեպտորային ուժից, դրանց երկրաչափությունից, «փափկությունից» (այսինքն՝ բևեռացման ունակությունից), կայունությունից ու դենտատությունից՝ այդպիսի կոմպլեքս միացությունների ամրությունն ու կայունության հաստատունները փոխվում են շատ լայն սահմաններում:

Սովորաբար կոմպլեքսային միացություններում Cr (III)-ի կոորդինացման թիվը հավասար է 6-ի, իսկ կոորդինացման բազմանիստը **ութանիստ** է կամ իրար միացված **ութանիստեր**՝ $\text{Cr}_3[\text{CrF}_6]$, $\text{Rb}_2[\text{CrF}_5]$, $\text{Cr}_3[\text{Cr}_2\text{Cl}_9]$: $[\text{Cr}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ իոնում $[\text{CrCl}_6]$ ութանիստերը միացած են ընդհանուր կողով, այսինքն՝ քրոմի երեք ատոմները կամրջակային են: Արդյունաբար մագնիսական մոմենտի արժեքը (3,77 մ.բ.) վկայում է երեք չզույգավորված էլեկտրոնների առկայության մասին:

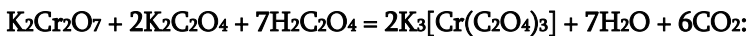
Քրոմի (III) $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ -ի **ակվաիոններ** պարտադիր գտնվում են ջրային լուծույթներում, որտեղ, որպես կանոն, իրականացվում են կոմպլեքսագոյացման ռեակցիաները: Ակվակոմպլեքսները հիդրոլիզի գործընթացների պարտադիր մասնակիցներ են,

ինչը բարդացնում է քրոմ (III)-ի քիմիան: Լուծույթներում հիդրո-
լիզի ու կոմպլեքսագոյացման գործընթացները, ըստ էության, գու-
գակցված են, քանի որ այս կամ այն ուժեղ բևեռացնողի(այս
դեպքում Cr^{3+} իոնի) ազդեցության տակ ջրի հիդրոլիտիկ ճեղքմա-
նը նախորդում է ջրի մոլեկուլների կոորդինացումը՝ $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$
հեքսաակվաիոնների առաջացումը:

$[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ ութանիստ հեքսաակվա իոնը ջրային լուծույթ-
ները ներկում է մանուշակագույն, միևնույն ժամանակ Cr (III)-ի
ինչպես բյուրեղական, այնպես էլ լուծված աղերի մեջ շատ են
հիդրատացված միացություններ, որոնք ներկված են կանաչ
գույնով: Մասնավորապես կարելի է ստանալ քլորային քրոմի
հեքսահիդրատի կառուցվածքով իրարից տարբերվող երկու
կանաչագույն ձևափոխություն:

Ինչպես նշվել է, **քրոմ (III)**-ը առաջացնում է կոմպլեքսային
միացություններ գործնականորեն բոլոր հայտնի լիգանդների,
այդ թվում՝ նաև **ամոնիակի** հետ: Այսպես, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ **ամիակատ-**
ների կամ փոփոխական բաղադրությամբ (կախված ազդանյու-
թերի մոլային հարաբերությունից) $[\text{Cr}(\text{OH})_{6-x}(\text{NH}_3)_x]^{3-6+x}$ պարու-
նակող մանուշակագույն լուծույթների առաջացումը պատճառ է
նրա, որ աղերի ջրային լուծույթներից քրոմ (III)-ը ամոնիակով
 $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot aq$ -ի տեսքով լրիվ չնստի:

Հետաքրքիր ֆիզիկական հատկություններով է օժտված **կա-**
լիումի եռօքսալատ քրոմատ (III)-ը ($\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$), որը
առաջանում է կալիումի երկքրոմատի (օքսիդիչ) և կալիումի
օքսալատի(վերականգնիչ) ու թրթնջկաթթվի (լիգանդ) փոխազ-
դեցության ժամանակ.

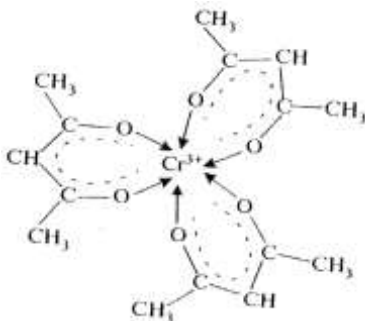


Բյուրեղական $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ -ին բնորոշ է **պլեոխրոիզմը**
(գույնի փոփոխությունը կարմիրից մինչև կանաչ). անիզոտրոպ
բյուրեղների հատկությունը՝ սպիտակ լույսի տակ տարբեր

ուղղություններով (օրինակ՝ անցնող ու անդրադարձող լույսի տակ) դրանք դիտարկելու ժամանակ ունենալ տարբեր գույներ:

Cr (III)-ի կոմպլեքսային միացություն է նաև **օքտացետատը** ($[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{CH}_3\text{COO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$), որի կատիոնի մեջ $[\text{OCr}_3]$ եռանկյան յուրաքանչյուր կողի երկայնքով տեղադրված են երկու կամրջակային ացետատային խմբեր, իսկ ջրի յուրաքանչյուր մոլեկուլ կոորդինացվում է քրոմի ատոմներից մեկի կողմից: Այսպիսով՝ թթվածնի կենտրոնական ատոմներից, չորս CH_3COO^- խմբերի չորս թթվածնային ատոմներից ու ջրի մոլեկուլի թթվածնի ատոմից կազմված է քրոմի (III) երեք ատոմներից յուրաքանչյուրի ութանիստ շրջապատը:

Քրոմի (III) կոմպլեքսային միացություններից գործնականորեն հետաքրքիր է մինչև **200° C** տաքացնելիս ցնդող երեք վեցանդամ խելատային օդակ պարունակող տրիսացետիլացետոնատը (**Cr(AeAe)₃**).



Cr³⁺ իոնի շուրջը ձևավորվում է իրենից քիչ աղավաղված թթվածնային ութանիստ ներկայացնող կոորդինացման բազմանիստ:

Քրոմի ավելի բարձր օքսիդացման աստիճանների կոմպլեքսային միացությունները պակաս կայուն են և այնքան էլ բազմազան չեն, ինչպես **Cr (III)**-ի կոմպլեքսային միացությունները:

Հայտնի են, օրինակ, ֆտորիդային կոմպլեքսները ($\text{Cs}[\text{Cr}^{\text{IV}}\text{F}_5]$, $\text{Cs}_2[\text{Cr}^{\text{IV}}\text{F}_6]$ և շատ խոնավածուծ $\text{Cs}[\text{Cr}^{\text{V}}\text{F}_6]$)-ը: Քրոմ (VI)-ի կոմպլեքսագոյացմանը խանգարում են ոչ միայն նրա ուժեղ օքսիդիչ հատկությունները (շատ լիզանդներ օքսիդանում են), այլև նրա հետ համարժեքորեն կապված թթվածնի ատոմներով Cr (VI)-ի էկրանացումը, օրինակ՝ CrO_4^{2-} իոնում թթվածնի չորս ատոմները: Լիզանդների համար դժվար է հաղթահարել, ըստ էության, «ամենահզոր» լիզանդներից մեկը՝ թթվածնի մրցակցությունը, և դուրս մղել նրան քրոմի կոորդինացման ոլորտից:

Քրոմ (II)-ը համեմատաբար փոքր լիցքի ու մեծ չափերի պատճառով թույլ կոմպլեքսագոյացնող է: Սակայն այն առաջացնում է ինչպես **կատիոնային**, այնպես էլ **անիոնային** կոմպլեքսային միացություններ: Կատիոնային կոմպլեքսային միացությունների օրինակներ կարող են հանդիսանալ բարձրսպինային $[\text{Cr}(\text{dipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ ցածրսպինային (2 չզույգված էլեկտրոն) $[\text{Cr}(\text{dipy})_3]\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ կոմպլեքսները, իսկ անիոնայինի օրինակ՝ բարձրսպինային $(\text{UU})[\text{CrX}_3]$ կոմպլեքսները, որոնցում անիոնները ընդհանուր կողերով $[\text{CrX}_6]$ ութանիստերի շղթաներ են և ցածրսպինային՝ $\text{K}_4[\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

Քրոմի (II)-ի կոմպլեքսագոյացումը բարդանում է մինչև քրոմ (III) դրա օքսիդացման պատճառով:

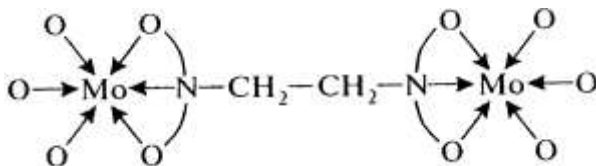
Քրոմի վիճակը $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ կարբոնիլում համապատասխանում է կենտրոնական ատոմի **գրոյական** օքսիդացման աստիճանին: Սակայն ռենտգենաէլեկտրոնային սպեկտրոսկոպիայի եղանակը այդ միացության մեջ քրոմի ատոմի վրա գրանցում է զգալի դրական լիցք, որը նույնիսկ ավելի բարձր է, քան Cr_2O_3 -ում ու $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3$ -ում քրոմի ատոմի վրա: Այսպիսով՝ կարբոնիլում $\text{Cr} - \text{CO}$ քիմիական կապը միաժամանակ պարունակում է իոնային ու համարժեքային ներդրում, ընդ որում՝ գերակշռում է էլեկտրո-

նային խտության տեղաշարժ քրոմից ածխածնի օքսիդի վրա (π-դատիվային փոխազդեցություն):

Պարզագույն $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ կարբոնիլից բացի՝ ստացված են քրոմի անիոնային կոմպլեքսներ, որոնք որպես լիզանդ պարունակում են CO ՝ $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$, $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$, ինչպես նաև խառը լիզանդային կոմպլեքսներ, օրինակ՝ $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{C}_6\text{H}_6)]$ և $\text{K}_2[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{CN})_2]$:

Մոլիբդենն ու վոլֆրամը կոմպլեքսային միացություններ առաջացնում են բոլոր օքսիդացման աստիճաններում (0-ից +6):

Կոմպլեքսների բաղադրության մեջ Mo^{VI} -ն ու W^{VI} -ը, որպես կանոն, մտնում են $[(\text{Mo}, \text{W}), \text{O}^{6-2n}]$ օքսոխմբերի տեսքով: Այդպիսի խմբեր կան π-կոմպլեքսներում, օրինակ՝ $[\pi - \text{C}_5\text{H}_5]\text{MoO}_2\text{C}_2$, ինչպես նաև $\text{Na}_4[(\text{MoO}_3)_2\text{E}^-\text{E}^-\text{U}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ տեսակի կոմպլեքսնատում, որի կառուցվածքը պատկերվում է հետևյալ գծապատկերով.



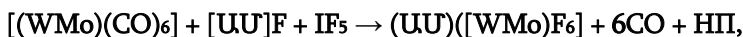
Որոշ կոմպլեքսային միացություններում օքսոխմբերը օքսոկամրջակով միավորված են երկչափներում:

Այսպիսով՝ նույնիսկ կոմպլեքսնատների նման ամենահզոր պոլիդենտատային լիզանդներով չի հաջողվում ամբողջովին քանդել մոլիբդատներին և վոլֆրամատներին բնորոշ Mo -ի ու W -ի կապը թթվածնի հետ: Հետևաբար Mo^{VI} -ի ու W^{VI} -ի կոմպլեքսազդեցման առանձնահատկությունն այն է, որ կոմպլեքսի բաղադրության մեջ մտնում են ոչ թե Mo^{6+} և W^{6+} , այլ $[\text{MoO}_2^{2+}]$ կամ $[\text{WO}_2^{2+}]$ օքսոկատիոնները, նույնիսկ MoO_3 ու WO_3 անհիդրիդները:

Օքսոկատիոններում (կամ օքստանիոններում) **Mo**-ին ու **W**-ին շրջապատող թթվածնի ատոմների թվի պակասելու չափով, այսինքն՝ **Mo**-ի և **W**-ի օքսիդացման աստիճանի փոքրանալով՝ դրանց կոմպլեքսագոյացնող հատկությունը աճում է, քանի որ այս դեպքում մեծանում են **Mo**-ի ու **W**-ի ատոմների վրա դրական արդյունավետ լիցքը, նաև (**Mo**,**W**) - լիգանդ կապի իոնային բաղադրիչը: Այդ պատճառով կարելի է ենթադրել, որ առավել կայուն կլինեն **Mo^{III}** ու **W^{III}** կոմպլեքսները: Սակայն **Mo^{III}**-ի և **W^{III}**-ի (ինչպես նաև **Mo**-ի ու **W**-ի **+6**-ից պակաս օքսիդացման աստիճանով այլ վիճակները) վիճակը օքսիդավերականգնման տեսանկյունից անկայուն է: Բացի այդ՝ այդ կատիոններով կոմպլեքսների հակումը հիդրոլիզի նկատմամբ աճում է:

Մոլիբդենի ու վոլֆրամի տարբեր օքսիդացման աստիճաններով կոմպլեքսային միացություններից պետք է նշել հալոգենիդային կոմպլեքսները, որոնցում կենտրոնական իոնի կոորդինացման թիվը հավասար է քրոմի կոորդինացման թվին կամ գերազանցում է այն, օրինակ՝ **Rb[M^{VI}F₇]**, **K₂[M^{VI}F₈]**, **K₃[M^VF₉]**, **K₂[M^{IV}Cl₆]**, **K₃[M₂^{III}Cl₉]** և այլն: Քրոմի համեմատ կոորդինացման թվերի բարձր արժեքները պայմանավորված են **Mo**-ի և **W**-ի ատոմների ավելի մեծ չափսերով:

Կոմպլեքսագոյացումը նկատելիորեն կայունացնում է **Mo**-ը և **W**-ը **+4** և **+5** օքսիդացման աստիճաններում: Այսպես, սինթեզված ու ուսումնասիրված են **օկտացիանիդները** (**[Mo^{IV}(CN)₈]⁴⁻** և **[Mo^V(CN)₈]³⁻**: Կայուն են նաև համապատասխան ֆտորիդային կոմպլեքսները, որոնք ստացվում են հեքսակարբոնիլներից հետևյալ ռեակցիայով.



որտեղ **HII**-ն չկայունացված արգասիքներ են:

Հետաքրքիր է, որ ի տարբերություն $[\text{Cr}_2^{\text{III}}\text{Cl}_9]^3-$ -ի՝ մոլիբդենի (III) ու վոլֆրամի (III) նույնանման բաղադրությամբ կոմպլեքսային միացություններն ունեն արդյունաբար մագնիսական մոմենտի ցածր արժեքներ (~ 18 . մ. Բ): Մետաղ-մետաղ կապի առկայությունը կայունացնում է դրանց արժեքական վիճակը և հանգեցնում է $\mathbf{M} - \mathbf{M}$ հեռավորության նշանակալի փոքրացման՝ չնայած նրան, որ $\mathbf{Mo}$ -ի ու $\mathbf{W}$ -ի ատոմների չափերը ավելի մեծ են, քան քրոմինը: $[\text{Cr}_2\text{Cl}_9]^3-$ -ում $\mathbf{Cr} - \mathbf{Cr}$ կապի երկարությունը հավասար է 0,310 նմ, $[\text{Mo}_2\text{Cl}_9]^3-$ -ում $\mathbf{Mo} - \mathbf{Mo}$ կապինը՝ 0,265 նմ, իսկ $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^3-$ -ում $\mathbf{W} - \mathbf{W}$ կապինը՝ 0,240 նմ, ինչը շատ ավելի փոքր է, քան այդպիսի հեռավորությունը մետաղական վոլֆրամում (0,280 նմ):

$\mathbf{Mo}^{\text{III}}$ -ի կոմպլեքսային միացությունները սովորաբար սինթեզվում են մոլիբդատների վերականգնմամբ (հաճախ էլեկտրաքիմիական): Եթե $\mathbf{Mo}^{\text{VI}}$ -ի վերականգնումը իրականացվի աղաթթվային միջավայրում, ապա կառաջանա լուծույթին կարմիր գույն տվող $[\text{MoCl}_6]^3-$ կոմպլեքսը: Երկդենտատային ազոտ-դոնորային լիգանդ, օրինակ՝ օրթոֆենանտրոլինը (**phen**) և α , α' - դիպիրիդիլ (**dipy**), ներմուծելիս ստացվում են $[\text{Mo}(\text{phen})_3]\text{Cl}_3$ և $[\text{Mo}(\text{dipy})_3]\text{Cl}_3$ կոմպլեքսներ, որոնք օքսիդացման նկատմամբ ավելի կայուն են, քան ելային կոմպլեքսը: Ցածր օքսիդացման աստիճանում գտնվող տարր-մետաղների կատիոնների վրա **phen**-ի և **dipy**-ի կայունացնող ազդեցությունը բացատրվում է այդ լիգանդների ակցեպտորային ընդունակությամբ: Եթե օգտագործվում են π -ակցեպտորային հատկություններով օժտված լիգանդներ, որոնց թվին են պատկանում CO , CN^- , NO^+ և այլն, ապա նմանատիպ արդյունք է դիտվում նաև $\mathbf{Mo}$ -ի և $\mathbf{W}$ -ի ավելի ցածր (0, +1 և +2) օքսիդացման աստիճանների կոմպլեքսների սինթեզման ժամանակ: Այսպես, ստացվում են $\text{K}_4[\text{Mo}^{\text{I}}(\text{CN})_5(\text{NO})]$ և $\text{K}[\text{Mo}^{\text{I}}(\text{CO})_5\text{X}]$ կոմպլեքսները (X – հալոգեն):

Օքսիդացման ցածր աստիճաններում **Mo**-ի ու **W**-ի կայունացման մեկ այլ եղանակ է **Mo – Mo** կամ **W – W** կապերով միացությունների ստացումը:

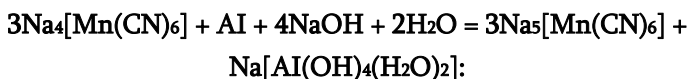
M – M կապով կոմպլեքս միացությունների թվին են պատկանում **մոլիբդենի ագետատը** ($[\text{Mo}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2$), որը կարբոնատթուների այլ ածանցյալների նման ստացվում է՝ համապատասխան թթվով ազդելով մոլիբդենի կարբոնիլի վրա: Չնայած մոլիբդենին ոչ բնորոշ **+2** օքսիդացման աստիճանին՝ կարբոնատթուների աղերը՝ Mo^{II} -ի կարբոքսիլատները, շատ կայուն են:

ՅՈԹԵՐՈՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐԲԵՐԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Երկու էներգետիկական մակարդակների վրա 7 արժեքային էլեկտրոնների առկայության շնորհիվ 7-րդ խմբի տարրերը առաջացնում են կոմպլեքսային միացություններ, որոնցում փոփոխվում են կենտրոնական ատոմ-լիգանդ կապի տեսակն ու կենտրոնական իոնի օքսիդացման աստիճանը: Այդ դեպքում հաճախ կամպլեքսագոյացումը կայունացնում է անկայուն արժեքական վիճակը:

Մանգանին բնորոշ չէ դրական մեկարժեքային վիճակը, սակայն հայտնի են **հեքսացիանո (I)** կոմպլեքսները:

Փոշի ալյումինով, Դևարդի համահավաքով կամ նատրիումի ամալգամով $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ -ի մանուշակագույն հիմնային լուծույթի վրա ջրածնի միջավայրում 22°C -ից ցածր ջերմաստիճանում ազդելիս ստացվում է դեղնադարչնագույն լուծույթ, որից բյուրեղանում է անգույն $\text{Na}_5[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ -ը.



Թույլ դաշտի լիգանդների հետ **մանգան (II)**-ը առաջացնում է ցածր կայունությամբ կոմպլեքսային միացություններ: Նկատելի է, որ դեր են խաղում Mn^{2+} իոնի ու լիգանդի թույլ էլեկտրաստատիկական փոխազդեցությունը և Mn^{II} -լիգանդ կապում շատ ցածր համարժեքական ներդրումը: Սակայն Mn^{II} -ի կոմպլեքսային միացությունների թիվը շատ մեծ է, և դրանք ունեն շատ կարևոր դեր մանգանի քիմիայում: Այսպես, գործնականորեն բոլոր ջուր պարունակող համակարգերում մանգանը գտնվում է **հեքսաակվակոմպլեքսի** ($[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ ձևով: Այդ իոնը առկա է ջրային լուծույթ-

ներում և մտնում է շատ բյուրեղահիդրատների բաղադրության մեջ, օրինակ՝ $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:

Որպես կանոն, **մոնոդենտատային** լիզանդների հետ Mn^{II} -ի կոմպլեքսները ունեն ցածր կայունություն, բայց և այնպես հալոգենիդային կոմպլեքսներն ($\text{K}_4[\text{MnCl}_6]$, $\text{Cs}_3[\text{MnBr}_5]$, $(\text{UO})_2[\text{MnCl}_4]$) անջատված են պինդ վիճակում:

Բնական է, որ **բազմադենտատային** կոմպլեքսները, որոնցից ավելի լավ ուսումնասիրված են **կոմպլեքսոնատները** և **β -երկկետոնատները**, մոնոդենտատային կոմպլեքսների համեմատ ավելի կայուն են:

Խելատային երևույթի հետևանքով Mn^{II} -ի կոմպլեքսը $\text{H}_4[\text{ԷԵՔՍ}]$ -ի հետ բավականին կայուն է: Հետաքրքիր է, որ չնայած համեմատական բարձր կայունությանը՝ կոմպլեքսոնատներում, որպես կանոն, պահպանվում է կենտրոնական իոնի բարձրապինային վիճակը, և այդ պատճառով լիզանդի հետ կապը կրում է իոնային բնույթ:

Մետաղ-լիզանդ կապի իոնային բնույթի նշաններից մեկը, կախված լիզանդի երկրաչափությունից, կենտրոնական իոնի կոորդինացման թվի փոփոխությունն է: Այսպես, էթիլեներկամին **քառացետատում** ($[\text{Mn}(\text{ԷԵՔՍ}(\text{H}_2\text{O}))_2]^{2-}$ Mn^{II} -ի կոորդինացման թիվը սովորական 6-ի փոխարեն 7 է ԷԵՔՍ^{4-} -ի թթվածնի չորս ատոմների ու երկու ատոմ ազոտի, ինչպես նաև ներուլորտային ջրի թթվածնի ատոմի հաշվին: Կոորդինացման թվի այդ «ոչ ստանդարտ» արժեքը նշանակում է 6-ի հավասար դետանտություն ունեցող ԷԵՔՍ^{4-} -ի իդեալական ութանիստայինի համեմատ կոմպլեքսի համաչափության (սիմետրիա) իջեցում: Սակայն եթե լիզանդի հետ կենտրոնական իոնի կապը կրում է նկատելի աստիճանի համարժեքային բնույթ, ապա սիմետրիայի իջեցում չի նկատվում:

Ավելի փոքր կոորդինացման թվով, քան վեցն է, Mn^{II} -ի միացություններ սովորաբար առաջանում են լիգանդների «պահանջարկներին» համապատասխան: Օրինակ՝ մանգանի (II)-ը **5** կոորդինացման թիվ ունի եռդենտատային պոլիամինների կոմպլեքսներում: Սակայն **4** կոորդինացման թվով քառանիստային համաչափությունով կոմպլեքսները կայուն են միայն պինդ վիճակում կամ ոչ բևեռային լուծիչներով առաջացած լուծույթներում:

Մանգանի (II)-ի **քառանիստային (բարձրապինային)** կոմպլեքսների օրինակ են **քառահալոգենամանգանատներ (II)-ը** ($[\text{MnCl}_4]^{2-}$), որոնք կայունանում են արտաքին ոլորտային մեծ չափերով ու ցածր լիցքով կատիոններով:

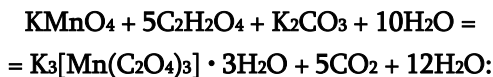
Մանգանի (II) ցածրապինային կոմպլեքսներից ավելի հայտնի են **հեքսացիանոմանգանատ (II)-ը** ($[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$), նաև լիգանդների մի մասը այդ իոնում ավելի ուժեղ դաշտի լիգանդներով (օրինակ՝ **NO**) տեղակալման արգասիքները:

Միայն ուժեղ դաշտի լիգանդներում Mn^{II} -ի ցածրապինային վիճակի կայունացումը բացատրվում է նրանով, որ Mn^{2+} -իոնի շատ կայուն, կիսով չափ լրացված **$3d^5$** թաղանթի էլեկտրոնների զույգավորման համար պահանջվում է էներգիայի շատ մեծ **ծախս (285 կՋ/մոլ)**:

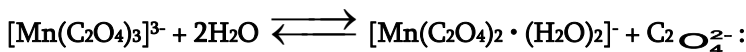
Մանգանի (III)-ը ավելի ուժեղ կոմպլեքսագոյացնող է, քան **Mn (II)-ը**:

Mn^{III} -ի կոմպլեքսների սինթեզը, որպես կանոն, իրականացվում է համապատասխան լիգանդի առկայությամբ կալիումի պերմանգանատով Mn^{II} -ի օքսիդացմամբ: Այսպես, կալիումի եռօքսալատմանգանատի (III) սինթեզման ժամանակ նախ կալիումի պերմանգանոտը թրթնջկաթթվով վերականգնում են մինչև Mn^{II} , այնուհետև՝ պոտաշով լուծույթը հիմնայնացնելուց հետո,

աստիճանաբար պինդ KMnO_4 ավելացնելով Mn^{II} -ը, օքսիդանում է Mn^{III} -ի.



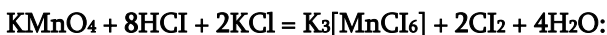
Նշված կոմպլեքսի մուգ կարմրամանուշակագույն բյուրեղները մթության մեջ 20°C -ում կայուն են երկար ժամանակ: Շատ նոսր լուծույթներում դրա կարմրամանուշակագույն երանգը մեկ օքսալատային լիգանդը ակնթարթորեն ջրի երկու մոլեկուլներով փոխարինվելու հետևանքով դառնում է դեղնադարչնագույն, ինչը կոմպլեքսի շարժունակության վկայությունն է.



Mn^{III} -ի կոմպլեքս միացությունները **բարձրապինային** են, որպես կանոն, դրանք ութանիստային են:

Բայց և այնպես հայտնի են նաև Mn (III) -ի **ցածրապինային** կոմպլեքս միացություններ, օրինակ՝ $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ -ը, որը պարունակում է ութանիստային հեքսացիանոմանգանատ անիոնը: Միայն CN^- -ի նման հզոր լիգանդի հետ կոմպլեքսագոյացումը կարող է փոխհատուցել Mn^{III} -ի **3d** արժեքական էլեկտրոնների զուգավորման էներգիայի ծախսերը: Բերված կոմպլեքսային միացությունը կարելի է ստանալ՝ $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ -ը օդի թթվածնով օքսիդացնելով կամ MnCO_3 -ի և KCN -ի խառնուրդի վրա H_2O_2 -ով ազդելով:

Թթվային միջավայրում անկայուն մանգանի +3 օքսիդացման աստիճանի կայունացմանը հասնում են MF_3 -ում և $(\text{UO})[\text{MnF}_4]$, $(\text{UO})_2[\text{MnF}_5]$ ու $(\text{UO})_3[\text{MnF}_6]$ կոմպլեքսներում: Ստացված են նաև $(\text{UO})_2[\text{MnCl}_5]$ ու $(\text{UO})_3[\text{MnCl}_6]$ կոմպլեքսային քլորիդները.



Այդպիսով տարրաչափական **բրոմիդային** ու յոդիդային կոմպլեքսներ գոյություն չունեն: **I⁻** և **Br⁻** իոններն ուժեղ օքսիդիչ ազդեցություն ունեցող **Mn³⁺**-իոնի հետ անհամատեղելի են:

Մանգանի (III)-ը կայունանում է նաև մարջանակարմիր ցեզիումի մանգանային բուրեղային շիբում (**CsMn(SO₄)₂ • 12H₂O**), որը հալվում է **40 °C**-ում, իսկ ջուր ավելացնելիս հիդրոլիզվում է՝ առաջացնելով **Mn₂O₃ • xH₂O**:

Փոքրաթիվ են **մանգանի (IV)** կոմպլեքսները: Ստացված են միայն ֆտորիդային, քլորիդային ու ցիանիդային կոմպլեքսները: Կայուն են բյուրեղական պերյոդատները (**(UO₂)[MnIO₆]**):

Տեխնեցիումի կոմպլեքս միացությունները քիչ են ուսումնասիրված, իսկ **ռենիումը** առաջացնում է կոմպլեքսներ օքսիդացման աստիճանների ավելի լայն շրջանակում, քան մոլիբդենը: Այսպես, **ֆտորիդային** կոմպլեքսներ ստացված են **+4**-ից **+7** օքսիդացման բոլոր աստիճանների համար (**K[ReF₈]**, **K₂[ReF₆]**, **K[ReF₇]** և **K[ReF₆]**):

Ռենիումը առաջացնում է **ցիանիդային կոմպլեքսներ** (**K₂[Re(CN)₈]**, **K₃[Re(CN)₈]** և այլն): Բացի այդ՝ ռենիումի համար (որոշ դեպքերում նաև տեխնեցիումի) բնորոշ են միացություններ, որոնց կոորդինացման ոլորտի մեջ հալոգենիդ ու ցիանիդ իոններից բացի մտնում են նաև օքսիդ-իոններ:

Մանգանի կոմպլեքսային միացությունները օգտագործվում են որպես կատալիզատորներ, օրինակ՝ մանգանի (III) **β** երկկետոնատները պոլիմերացման գործընթացի կատալիզատորներ են:

8-10-ԸՆԴ ԽՄԲԵՐԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍՅՈՒՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Երկաթի եռյակի տարրերի կոմպլեքս միացությունները (ԿՄ): Այդ տարրերը, լինելով անցումային տարրեր, տիպիկ կոմպլեքսագոյացնողներ են:

Ոչ լիովին ձևավորված d-էլեկտրոնային ենթամակարդակի առկայությունը հնարավոր է դարձնում կենտրոնական ատոմի ինչպես ցածրսպինային, այնպես էլ բարձրսպինային վիճակները, հետևաբար ԿՄ-ները կարող են լինել **և՛ ներոլորտային, և՛ արտաոլորտային**: Բացի այդ՝ M^{3+} ու M^{2+} կատիոնների փոքր չափսերը օժանդակում են կենտրոնական իոնների և լիգանդների միջև բավականին ամուր իոնական կապի առաջացմանը (իոն-իոնային ու իոն-դիպոլային փոխազդեցություն): Այս ամենը լիգանդների բազմազանության հետ մեկտեղ (մոնոդենտատային, բազմադենտատային, թույլ ու ուժեղ դաշտի և այլն) հնարավոր է դարձնում գործնականորեն անսահմանափակ թվով տարբեր բաղադրությամբ և հատկություններով ԿՄ-ի սինթեզը:

Երկաթի եռյակի տարրերը առաջացնում են կայուն ԿՄ-ներ՝ գտնվելով **M(II)** ու **M(III)** արժեքային վիճակներում: ԿՄ-ի առաջացումը կայունացնում է քիչ կայուն օքսիդացման աստիճաններում միացությունները (**+2** երկաթի համար, **+3** կոբալտի և նիկելի համար):

+2 օքսիդացման աստիճանով ԿՄ-երը: M(II) կոմպլեքսների համար, որպես կանոն, բնորոշ են 4 և 6 կոորդինացման թվերը (ԿԹ): ԿԹ = 6-ի դեպքում կոորդինացման բազմանիստ է **ութանիստը** կամ **քառանկյուն երկբուրգը** (աղավաղված ութանիստ): ԿԹ = 4 կոմպլեքսների համար, որոնք առաջացել են թույլ դաշտի լիգանդներով, կոորդինացման բազմանիստն ունի քառանիստ

համաչափություն (այլ ոչ թե քառակուսի, ինչը բնորոշ է ուժեղ դաշտի լիգանդներով ԿՄ-ների համար):

Տվյալ համաչափական բաղադրության միևնույն լիգանդների հետ բարձրալիսային կոմպլեքսների համար Fe^{II} -ից Ni^{II} -ին անցման ժամանակ տեղի է ունենում կոմպլեքսների թերմոդինամիկական կայունության աճ: Դա բացատրվում է պարբերությունում միատեսակ լիցքավորված իոնների d-էլեկտրոնների աճով:

Արժեքական կապերի եղանակի դիրքերից միատեսակ կոմպլեքսների մոտ Fe^{II} -ից Ni^{II} անցնելիս պետք է աճի ոչ միայն թերմոդինամիկական, այլ նաև կինետիկական կայունությունը (իներտությունը), չնայած բոլոր արտաքին օրբիտալային կոմպլեքսները, որոնք 3d-մակարդակի վրա ունեն չորսից (երկաթի համար) մինչև երկու (նիկելի համար) չզույգավորված էլեկտրոններ, պետք է մնան անկայուն: Մոլեկուլային օրբիտալների եղանակի տեսանկյունից այդ կոմպլեքսների անկայունությունը բացատրվում է փխրեցնող օրբիտալների վրա չզույգված էլեկտրոնների առկայությամբ: Իրոք, օրինակ, ամոնիակային կոմպլեքսների ($[\text{M}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$) ջերմային կայունությունն ու հիդրոլիզի հանդեպ կայունությունը աճում են երկաթից նիկել: Այսպես, անջուր պայմաններում ստացված $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -ը քիչ կայուն է, իսկ ջրով ակնթարթորեն քայքայվում է.



Այն դեպքում, երբ **կոֆալտի** կոմպլեքսը կարելի է ստանալ ամոնիակ ու ամոնիումի աղի ավելցուկ պարունակող ջրային լուծույթում, իսկ ջրային լուծույթում **նիկելի** նման կոմպլեքսը սինթեզելու համար նույնիսկ չի պահանջվում ամոնիումի աղի ավելցուկ:

M^{2+} -ի մոնոդենտատային լիգանդների հետ առաջացրած բարձրալիսային ութանիստային կոմպլեքսներին են պատկա-

նում $[M(H_2O)_6]^{2+}$ **ակվաիոնները**, **հալոգենիդ իոններով** YU -ները, օրինակ՝ $(UO)_2[FeF_4]$, ինչպես նաև $(UO)_4[M(NCS)_6]$ **ռոդանիդային** կոմպլեքսները:

Բազմադենտատային լիգանդներով ութանիստային կոմպլեքսներ են, օրինակ, կոբալտի և նիկելի **կոմպլեքսոնատներն** ու **β -երկկետոնատները**: Երկաթի (II)-ը բազմադենտատային լիգանդներով կոմպլեքսներում անկայուն է, քանի որ օդի թթվածնով ու ջրով արագ օքսիդանում է՝ անցնելով թերմոդինամիկորեն կայուն Fe^{III} YU -ների:

B -երկկետոնատներից պարզագույնները՝ **ացետիլացետոնատները**, ջրային լուծույթից նստում են $[M(AcAc)_2 \cdot 2H_2O]$ ութանիստ կառուցվածքով բյուրեղահիդրատների տեսքով: Այդ միացությունները, ինչպես նաև $[M(AcAc)_2L]$ բաղադրությամբ ութանիստ կոմպլեքսները, որտեղ $L = \text{dipy}$ (2,2'-երկպիրիդիլ) և **phen** (1,10-ֆենանտրոլին) ունեն խելատային կառուցվածք ու կայուն են, մասնավորապես որոշակի ջերմաստիճաններում ($\sim 200^\circ C$) ընդունակ են վակուումում ցնդելու, ինչը թույլ է տալիս դրանք օգտագործել, կոբալտի ու նիկելի խառնուրդները բաժանել չափաբաժանման ցնդման եղանակով:

Թույլ դաշտի լիգանդներով առաջացած քառանիստային կառուցվածքով բարձրսպինային **քառահալոգենիդային** կոմպլեքսներ են $(UO)_2[FeCl_4]$, $(UO)_2[CoX_4]$ ($X = F, Cl$ և Br), ինչպես նաև՝ $(UO)_2[NiBr_4]$: Հայտնի են նաև երկաթի ու կոբալտի YU -ներ, որոնք պարունակում են քառանիստ ռոդանիդ անիոն $[M(NCS)_4]^{2-}$:

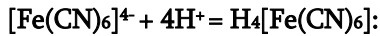
Ուժեղ դաշտի լիգանդները թույլ դաշտի լիգանդների նման M^{2+} իոնների հետ առաջացնում են կենտրոնական ատոմի տարբեր YU -երով կոմպլեքսներ: Այսպես, լավ հայտնի են **հեքսացիանոֆեռատներ** (II) (նախկին անվանումը՝ ֆեռոցիանիդ): Դրանք պարունակում են $[Fe(CN)_6]^{4-}$ անիոն, այդ թվում՝ նաև **արյան**

դեղին աղը ($K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$) ու հեքսացիանտերկաթային թթուն ($H_4[Fe(CN)_6]$):

Արյան դեղին աղը ջրում լավ լուծվող, շիկացնելիս քայքայվող դեղին բյուրեղական նյութ է.

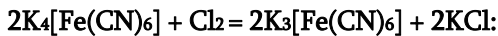


Թթվային լուծույթներում հեքսացիանտֆեռատ (II) իոնը չի քայքայվում, այլ փոխանակման ռեակցիայի շնորհիվ փոխարկվում է համապատասխան թթվի՝

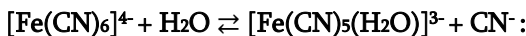


Հեքսացիանտերկաթային թթուն անգույն բյուրեղային նյութ է, ջրային լուծույթում ցուցաբերում է բավականին ուժեղ թթվային հատկություններ: $[Fe(CN)_6]^{4-}$ անիոնը տարբեր կատիոնների հետ առաջացնում է վատ լուծվող միացություններ ($Ba_2[Fe(CN)_6]$, $K_2Ca[Fe(CN)_6]$ և այլն):

Լուծույթներում Fe^{2+} իոնի հետ փոխազդեցության ժամանակ նստում է $K_2Fe[Fe(CN)_6]$ -ի սպիտակ նստվածք, իսկ Fe^{3+} իոնների հետ՝ «բեռլինյան լաջվարդի» կապույտ նստվածք: Օքսիդիչների ազդեցությամբ արյան դեղին աղը փոխարկվում է **արյան կարմիր աղի**.



$[Fe(CN)_6]^{4-}$ իոնը ցածրապինային, կինետիկորեն իներտ է (անգործունյա), այդ պատճառով դանդաղ է ենթարկվում իոնափոխանակության.



Արյան դեղին աղի կինետիկական իներտությունը դրա ոչ թունավոր լինելու գլխավոր պատճառն է:

Արժեքային կապերի եղանակի տեսանկյունից կոմպլեքսի իներտությունը բացատրվում է նրանով, որ այն ներօրբիտալային ցածրապինային է (կինետիկական կայունությունը պայմանավորված է ազատ 3d-օրբիտալների բացակայությամբ, ինչպես նաև կենտրոնական ատոմի 3d-օրբիտալների ցածր էներգիայով. այդ օրբիտալները օգտագործվում են կոմպլեքսի վեց d^2sp^3 հիբրիդային օրբիտալների առաջացման համար): Պետք է նշել, որ Fe^{II} -ի d^6 -էլեկտրոնային կառուցվածքը բարենպաստ է (օպտիմալ) ութանիստային ներոլորտային կոմպլեքսների առաջացման համար.

3d 4s

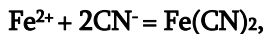
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	xx	xx
----------------------	----------------------	----------------------	----	----

xx

xx	xx	xx
----	----	----

d^2sp^3 հիբրիդացում

Լաբորատորիայում արյան դեղին աղը ստացվում է՝ Fe^{II} -ի աղերի լուծույթի վրա աստիճանաբար կալիումի ցիանիդ ավելացնելով, ընդ որում՝ նախ անջատվում է $Fe(CN)_2$ -ի դեղնագույն նստվածք.



հետո նստվածքը լուծվում է «նստեցնողի» ավելցուկում.

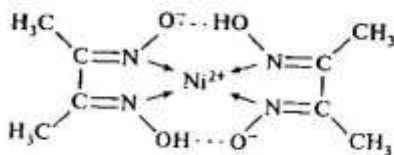


Լուծույթի գոլորշիացման կամ սառեցման ժամանակ բյուրեղանում է $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ բյուրեղահիդրատը:

Կոբալտ (II)-ը ցիանիդ իոնի հետ առաջացնում է կայուն, արտաքին ոլորտում քառաակիլամոնիումի կատիոնով բյուրեղական կոմպլեքս ($(R_4N)_5[Co(CN)_5]$), որտեղ անիոնը քառանկյուն բուրգ է (կենտրոնական ատոմի $\varphi_{\text{Թ}} = 5$):

Նիկելի (II) $\Psi\theta = 4$ ցածրսպինային կոմպլեքսների համար, օրինակ՝ $(\text{UO})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, առավել բնորոշ է քառակուսային համագործակցումը:

Նիկելի (II) բոլոր քառակուսային կոմպլեքսներն ունեն դեղնակարմիր-վարդագույն երանգ և դիամագնետիկ են: Վերջինս ցույց է տալիս չզույգված էլեկտրոնների բացակայությունը, այսինքն՝ դրանք ցածրսպինային, շատ կայուն $\Psi\theta$ -ներ են: Քառակուսային (ցածրսպինային դիամագնիսական) կոմպլեքսի մեկ այլ օրինակ է **նիկելի (II) երկմեթիլգլիօքսիմատը** կամ **երկացետիլերկօքսիմատը**.



Նշված կոմպլեքսն առաջին անգամ սինթեզվել է Լ. Ա. Չուգանի կողմից: Նիկելի երկմեթիլգլիօքսիմատի կարմիր (նոսր լուծույթներում՝ կարմիր գունավորում) նստվածքի ստացման «**Չուգանի ռեակցիան**» $=\text{N}-\text{OH}$ խմբավորումներում երկմեթիլգլիօքսիմի պրոտոնը Ni^{2+} իոնով փոխանակման մեջ է: Նիկելի երկմեթիլգլիօքսիմատի շատ ցածր լուծելիությունը ջրում օգտագործվում է այդ մետաղի որակական ու քանակական որոշման համար:

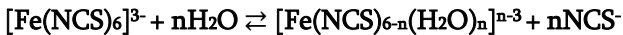
Մեծ նշանակություն ունի երկաթի եռյակի տարրերի կոմպլեքսագոյացումը կենսալիզանդների, մասնավորապես պորֆիրինային հատվածներ պարունակող սպիտակուցների հետ: Հատկապես կարևոր է **հեմոգլոբինը**, երկաթ պարունակող սպիտակուցային մոլեկուլը, որը կենդանիների ու մարդու օրգանիզմներում կատարում է թթվածնի փոխանցողի դեր:

Կոբալտի (II) և որոշ չափով նիկելի (II) պորֆիրինային կոմպլեքսները նույնպես մասնակցում են մետաբոլիզմի գործըն-

թացներին, մասնավորապես կոբալտի պորֆիրինային կոմպլեքսը կենսականորեն անհրաժեշտ վիտամին **B12**-ն է:

+3 օքսիդացման աստիճան: ԿՄ-ների առաջացնելու ժամանակ **M(III)**-ների համար բնորոշ են **6**-ի ու **4**-ի հավասար կոորդինացման թվերը:

Երկաթ (III) թույլ դաշտի լիգանդների հետ առաջացնում է ութանիստային ու քառանիստային կոմպլեքսներ: Հայտնի են նաև թույլ դաշտի լիգանդների հետ բարձրապինային արտաօրբիտալային կոմպլեքսներ, օրինակ՝ **ֆտորիդային ԿՄ-ներ** (**(UO)[FeF4]**, **(UO)₂[FeF5]**), որոնց կառուցվածքում համապատասխանաբար առկա են **[FeF6]**-ի ութանիստերի շերտեր կամ շղթաներ, մոնոմերային ութանիստ պարունակող **(UO)₂[FeF6]** ու **(UO)₂[FeF5(H2O)]** կոմպլեքսներ, ինչպես նաև քառանիստային անիոններով ԿՄ-ներ, օրինակ՝ **(UO)[FeCl4]**: Անջատված է մուգ կարմիր գույնի բյուրեղական **K₃[Fe(NCS)₆] • 2H₂O** միացությունը: **[Fe(NCS)]³⁻** անիոնը ջրային լուծույթներում նշանակալի աստիճանով դիսոցվում է.



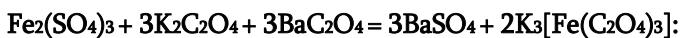
Հեքսառոդանոֆեռատ (III)-իոնի կայունության ընդհանուր հաստատունի լոգարիթմը հավասար է **3,2** (հաջորդական հաստատունների լոգարիթմների արժեքները նվազում են **3**-ից մինչև **-1**):

Կանաչ **կալիումի եռօքսալատոֆեռատ (III)-ը** (**K₃[Fe(C₂O₄)₃] • 3H₂O**) հետաքրքիր է նրանով, որ լույսի ազդեցության տակ (սկսած **λ < 490** նմ), ի հաշիվ **C₂O₄²⁻** իոնների մինչև **CO₂** օքսիդացման, քանակապես վերականգնվում է.



Բյուրեղական կալիումի եռօքսալատոֆեռատ (III)-ը ստացվում է երկաթի (III) սուլֆատի, կալիումի ու բարիումի օքսալատ-

ների փոխազդեցությունից ստացված լուծույթի (BaSO_4 -ը անջատելուց հետո) գոլորշիացմամբ.



Ի տարբերություն մոնոդենտատային կոմպլեքսների՝ խելատ առաջացնող լիգանդների հետ առաջացրած կոմպլեքսները շատ կայուն են: Դեր է խաղում խելատային գործոնը: Օրինակ՝ շատ կայուն են երկաթի (III) ԿՄ-ները β -երկետոնատների հետ: Դրանցից պարզագույնը **եռացետիլացետոնատը** ($[\text{Fe}(\text{AcAc})_3]$) տաքացնելիս ցնդում է առանց քայքայման: Դրա մոլեկուլում առկա է երեք վեցանդամ խելատային օղակ: Անկախ նրանից, որ դա պատկանում է բարձրապինային միացություններին, իրեն պահում է ինչպես մոլեկուլային կառուցվածքով միացություն: Fe^{III} -լիգանդ կապի իոնային բաղադրիչը էկրանացվում է լիգանդի ածխաջրածնային ռադիկալների կողմից, որի արդյունքում միացության համար բնորոշ է միայն շատ թույլ միջմոլեկուլային փոխազդեցությունը: Դրանով են բացատրվում այդ նյութի՝ քիչ բևեռային լուծիչներում լուծվելու ու հեշտ ցնդելու ($t \sim 150^\circ\text{C}$) հատկությունները:

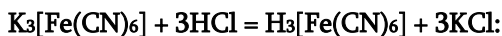
Բարձրապինայինների թվին են պատկանում նաև **երկաթի կոմպլեքսները կոմպլեքսոնների** հետ, օրինակ՝ $(\text{UO})[\text{Fe}(\text{E}_6\text{FU})]$: Էթիլեներկամինքառաացետատ անիոնը (E_6FU^{4-}) այդ կոմպլեքսներում, որպես կանոն, վեցադենտատային է: Սակայն նշված կոմպլեքսում Fe^{3+} -ի $\text{CF} = 7$, քանի որ E_6FU^{4-} -ի ազոտի երկու և թթվածնի 4 ատոմներից բացի՝ ԿՄ-յան ներքին ոլորտում կա նաև ներոլորտային հիդրատային թթվածնի ատոմ: Մասնավորապես արտաքին ոլորտում նատրիում կատիոն պարունակող երկաթի կոմպլեքսոնատը չոր վիճակում համապատասխանում է $\text{Na}[\text{Fe}(\text{E}_6\text{FU})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ բանաձևին:

Գերակշռող համարժեքական կապով կոմպլեքսների համար $\text{ԿԹ} = 7$ բնորոշ չէ:

Ութանիստ համաչափության ուժեղ դաշտում առաջացած ԿՄ-ները պետք է լինեն ավելի կայուն, քան թույլ դաշտի լիգանդներով կոմպլեքսները:

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ իոնի մոտ հնարավոր է Յան-Թելլերի գործոնի թույլ արտահայտություն, ինչը հանգեցնում է ութանիստի աղավաղման: Դրանով էլ հավանաբար բացատրվում է այդ իոնի կինետիկական կայունությունը $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ իոնի համեմատությամբ՝ չնայած վերջինիս թերմոդինամիկական ցածր կայունությանը: Դրա հետևանքով, ի տարբերություն արյան դեղին աղի, արյան կարմիր աղը թունավոր է: Արժեքական կապերի եղանակի տեսանկյունից, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -ի հետ համեմատած, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ի մեծ անկայունությունը կարելի է բացատրել երկաթի (III) ԿՄ-ում չզույգված էլեկտրոնի առկայությամբ:

Արյան կարմիր աղի ու աղաթթվի խիտ լուծույթների փոխազդեցությունից ստացվում է **հեքսացիանտերկաթաթթու (III)**.

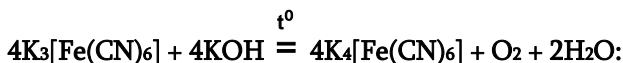


Ջրային լուծույթում այդ թթուն դիսոցման երեք աստիճաններում ցուցաբերում է ուժեղ թթվի հատկություններ, իսկ պինդ վիճակում դարչնագույն բյուրեղներ են:

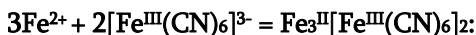
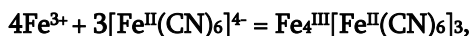
Արյան կարմիր աղը ուժեղ օքսիդիչ է, հատկապես ակտիվ է գործում հիմնային միջավայրում, օրինակ՝ մետաղական վոլֆրամը արյան կարմիր աղով հեշտ օքսիդանում է՝ վոլֆրամատ անիոնի ձևով անցնելով լուծույթ.



KOH-ի լուծույթի հետ 1:1 հարաբերությամբ $K_3[Fe(CN)_6]$ -ը տաքացնելիս **Fe(III)**-ը վերականգնվում է **Fe(II)**-ի, և անջատվում է թթվածին.



Կարմիր արյան աղի լուծույթի և **Fe(III)** աղերի լուծույթների փոխազդեցությունն ուղեկցվում է կանաչադարչնագույն երանգավորման առաջացմամբ, իսկ **Fe(II)** աղերի լուծույթներինը՝ կապույտ նստվածքի (կամ կապույտ լուծույթի, եթե այն նոսր է): Դրա համար **Fe(II)** ու **Fe(III)** հեքսացիանոֆեռատները օգտագործվել են՝ համապատասխանաբար **Fe(III)** և **Fe(II)** միացությունները հայտնաբերելու համար: Երկար ժամանակ ենթադրվում էր, որ քիմիական որակական անալիզի ընթացքում արյան դեղին ու արյան կարմիր աղերի և երկաթի (III) ու երկաթի (II) աղերի փոխազդեցության հետևանքով առաջացած կապույտ նյութերն ունեն տարբեր բաղադրություն. Fe^{III} պարունակող համակարգում առաջանում է, այսպես կոչված, **բեռլինյան լաջվարդ** ($Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3$), իսկ Fe^{II} -ի համակարգում՝ **տուրնբուլյան կապույտ** ($Fe_3^{III}[Fe^{III}(CN)_6]_2$).



Սակայն γ -ռեզոնանսային սպեկտրադիտարկման տվյալներից հետևում է, որ այդ երկու միացությունները նույնն են. $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot 6H_2O$ հիդրատացված կոմպլեքսը, որը պարունակում է բարձրալինային **Fe(III)** ու ցածրալինային **Fe(II)** 4:3 հարաբերությամբ:

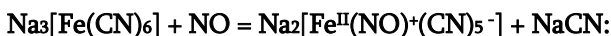
Բեռլինյան լաջվարդից ու տուրնբուլյան կապույտից բացի՝ հայտնի է նաև կապույտ «**լուծելի բեռլինյան լաջվարդ**

($K[Fe^{III}Fe^{II}(CN)_6]$)», որի առաջացումը կարելի է ներկայացնել հետևյալ ռեակցիաներով՝



Երկաթի հեքսացիանիդները առաջարկվում է օգտագործել ՀՀՏ-երի խառնուրդների չափագատման նստեցման եղանակով բաժանման համար, իսկ հեքսացիանիդի ածանցյալը՝ **նատրիումի նիտրոպրուսիդը** ($Na_2[Fe(NO)(CN)_5] \cdot 2H_2O$ մուգ կարմիր բյուրեղներ), սուլֆիդ ու սուլֆիտ իոնների ազդանյութ է, որոնց առկայությունը համապատասխանաբար առաջանում են մանուշակագույն ու կարմիր երանգներ:

Նատրիումի նիտրոպրուսիդը կարելի է ստանալ՝ $Na_3[Fe(CN)_6]$ -ի վրա ազոտական թթվով ազդելով կամ, օրինակ, հետևյալ ռեակցիայով.



Կոբալտը +3 օքսիդացման աստիճանում ունի d^6 -էլեկտրոնային ուրվագիծ, որը կարող է առաջացնել շատ կայուն ցածր-սպինային Co^{3+} -ներ: Կոբալտ (III)-ը կոմպլեքսագոյացման առաջատարն է: Կոբալտ (III)-ի համար սինթեզված են մի քանի հազար Co^{3+} -ներ:

Միայն թույլ դաշտում Co^{3+} իոնը պահպանում է բարձրսպինային վիճակը, ինչը բնորոշ է Co^{3+} չգրգռված իոնին: Այդպիսի իոններ պարունակվում են կոբալտ եռարժեք հեքսաֆտորկոբալտատներում ($(\text{UO})_3[\text{CoF}_6]$ երկնագույն բյուրեղներ), որոնց բարձր-սպինային բնույթը հաստատվում է հաշվարկայինին մոտ փորձնական որոշված մագնիսական մոմենտի արժեքով ($\mu_B = 4,3 \text{ BM}$): Սակայն արդեն միջին դաշտի լիգանդները (օրինակ՝ NH_3) Co^{3+} -ի հետ առաջանում են դիամագնիսական ցածրսպինային Co^{3+} -ներ,

այսինքն՝ տեղի է ունենում Co^{3+} -ի կատիոնի էլեկտրոնների զույգավորում:

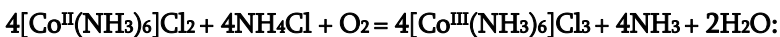
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -ամիակատի կայունությունը շատ ավելի բարձր է, քան $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ պարամագնիսական կոմպլեքսինը:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ իոններ պարունակող պինդ միացությունների ջերմային դիսոցումը սկսվում է միայն $\sim 200^\circ\text{C}$ -ում: Այդ իոնը կայուն է խիտ H_2SO_4 -ի հանդեպ: Ծծմբական թթվով NH_3 -ի չեզոքացման բացակայությունը վկայում է այդ ԿՄ-ի իներտության մասին, ինչը կարելի է բացատրել նրանով, որ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -ը ներօքսիդալային կոմպլեքս է:

Կոմպլեքսագոյացումը կտրուկ փոխում է Co(III) -ի օքսիդավերականգնիչ բնութագրերը:

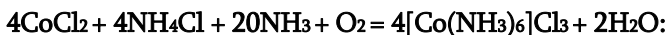
Եթե հիդրատների համար $E^\circ([\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}/[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}) = 1,8 \text{ Վ}$, ապա ամիակատների համար $E^\circ([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+})$ -ն կազմում է ընդամենը $0,1 \text{ Վ}$: Ահա թե ինչն է, հեքսաակվակոբալտ (II) իոնի հետ համեմատած, հեքսաամինոկոբալտ (II) իոնի ավելի մեծ վերականգնիչ հատկության և $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ իոնի շատ թույլ օքսիդիչ հատկությունների պատճառը: Այսպիսով՝ նույնիսկ միջին դաշտի լիզանդները կայունացնում են Co(III) -ի միացությունները:

Co^{III} -ի ամիակային կոմպլեքսի ստացման պատրաստուկային եղանակներից է NH_4Cl -ի ավելցուկի առկայությամբ Co^{II} -ի ամիակային լուծույթի հազեցումը օդի թթվածնով.



Նշված եղանակով սինթեզված Co^{III} -ի հեքսաամիակատը (կամ հեքսաամինը) ունի նարնջագույն երանգ: Ենթադրվում է, որ NH_4Cl -ի դերը լուծույթում լիզանդի ամիակի բարձր կոնցենտրացիան ապահովելու և միջավայրը չեզոքին մոտ պահելու մեջ (թափարգելային լուծույթ-բուֆեր) է:

Սովորաբար $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ -ը ստանում են՝ կատալիզատորի առկայությամբ (ակտիվացած ածուխ) լուծույթով անընդհատ օդի մղման պայմաններում կոբալտի (II) որևէ աղի լուծույթի վրա ամոնիակով ազդելով:



Եթե օքսիդացման գործընթացի ժամանակ չօգտագործվի կատալիզատոր, ապա կառաջանա ալ կարմիր $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$:

Օդի թթվածնով $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ -ը օքսիդացնելիս հնարավոր է առաջանան նաև թթվային միջավայրում թթվածնի անջատումով $\{[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]_2(\text{O}_2)^{2-}\}^{4+}$ **պերօքսիդային իոն** պարունակող, դարչնագույն ներկված միացություններ, ինչպես նաև **գերպերօքսիդային** $\{[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5](\text{O}_2)^-\}^{5+}$ իոն պարունակող կանաչ պարամագնիսական միացություններ:

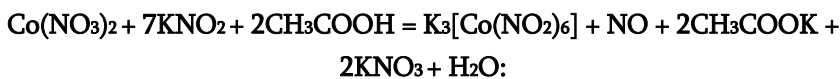
Հայտնի են ամոնիակի հետ Co^{III} -ի մեծ թվով տարբեր բաղադրություններով ու գույներով կոմպլեքսներ, օրինակ՝ կարմիր $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$, կանաչ **տրանս**- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, մանուշակագույն **ցիս**- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ և այլն:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_3$ կոմպլեքսն ունի ուժեղ հիմնային հատկություններ:

Կոբալտը առաջացնում է **կոորդինացիոն իզոմերներ**, օրինակ՝ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ և $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]^+[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^-$, որոնցում կոմպլեքսային կատիոնի ու անիոնի կենտրոնական ատոմը նույնն է, իսկ երկու լիգանդները (ամոնիակ և նիտրիտ-իոն) տարբեր ձևով են բաշխված կատիոնի ու անիոնի միջև: Դա հնարավոր է կոբալտ (III)-ի ԿՄ-յան կինետիկական արգելակման շնորհիվ: Երկար ժամանակ չի հաստատվում հավասարակշռություն, որը ուղեկցվում է կատիոնային ու անիոնային ԿՄ-ների բաղադրության միջինացմամբ:

Շատ մեծ է ուժեղ դաշտի լիգանդների հետ Co^{III} -ի առաջացրած ԿՄ-ների կայունությունը: Օրինակ՝ $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ կոմպլեքսը կառուցվածքով համանման է $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -ին: Նշված կոմպլեքսի վրա թթուներով ազդելիս կարելի է ստանալ $\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ թթվի անգույն բյուրեղներ: Ջրային լուծույթում դա եռիմն ուժեղ թթու է:

Հետաքրքրական են նաև մեկլիցք և երկլիցք կատիոնների միացությունները **հեքսանիտրիտոկոբալտատ (III)** ($[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$) անիոնների հետ, ընդ որում՝ կալիումի, ցեզիումի, ամոնիումի և արծաթի աղերը ջրում վատ են լուծվում, իսկ նատրիումի, մագնեզիումի ու բարիումի աղերը՝ լավ: Այդ կոմպլեքսներում կոբալտի $\text{ԿԹ} = 6$: $(\text{UO})_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ կոմպլեքսները ստացվում են Co^{II} -ի միացությունների օքսիդացմամբ, օրինակ՝



$\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ վատ լուծվող նստվածքի առաջացումը օգտագործվում է լուծույթում K^+ իոնների հայտնաբերման համար:

Նիկել (III)-ն այնքան ուժեղ օքսիդիչ է, որ միայն շատ քիչ թվով լիգանդներ, որոնք կայուն են օքսիդացման հանդեպ և կարող են դրա հետ առաջացնել ԿՄ-ներ: Օրինակ կարող են ծառայել մանուշակագույն, օդում կայուն ութանիստ անիոնով հեքսաֆտորիդային կոմպլեքսները $((\text{UO})_3[\text{NiF}_6])$, սակայն դրանք քայքայվում են ջրով:

Օքսիդացման այլ աստիճաններ: Երկաթի եռյակի տարրերի օքսիդացման այլ աստիճանով առաջացրած ԿՄ-ներից ուշագրավ են կարբոնիլները, որոնցից պարզագույններն ունեն հետևյալ բաղադրությունները՝ $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ և $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$: Չնայած այդ միացություններում կենտրոնական ատոմի զրոյական օքսիդացման աստիճանին՝ դրա կապը ածխածնի հետ շատ կայուն է:

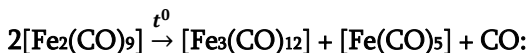
Երկաթի մոնոմերային կարբոնիլը ($[\text{Fe}(\text{CO})_5]$) ստացվում է $150\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ -ում 100 մթն ճնշման տակ նուրբ մանրացված երկաթի ու CO -ի անմիջական փոխազդեցությամբ: Երկաթի կարբոնիլը դեղին, հեշտ ցնդող ($t_{\text{հալ}} = 20\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{եռ}} = 103\text{ }^\circ\text{C}$), շատ թունավոր հեղուկ է: Օդի հետ առաջացնում է պայթուցիկ խառնուրդներ: $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ -ի մոլեկուլը կառուցված է ինչպես եռանկյուն բուրգ: Հիմքերի սպիրտային ու ջրային լուծույթների հետ փոխազդում է՝ առաջացնելով հիդրիդային կոմպլեքս:



Մետաղական նատրիումի հետ փոխազդեցությունը հանգեցնում է քառակարբոնիլֆեռատի (-2) առաջացման.



Երկաթի հեղուկ կարբոնիլը ուլտրամանուշակագույնով ճառագայթելիս փոխարկվում է դեղնաոսկեգույն երկմիջուկային կարբոնիլի ($[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$) բյուրեղների: $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ -ի մոլեկուլը կառելի է պատկերացնել որպես **Fe-Fe** կապով ընդհանուր կողմ ունեցող երկու ութանիստ (CO -ի երեք խմբերը կամրջակային են): $100\text{ }^\circ\text{C}$ -ում այն քայքայվում է՝ փոխարկվելով $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ -ի և եռանկյունային կարբոնիլային կլաստերի.



Պինդ նյութում $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ -ի մոլեկուլը կարելի է դիտարկել որպես $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ -ի կամրջակային CO խմբերից մեկի $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ -ով տեղակալման արդյունք, ընդ որում՝ երկաթի երրորդ ատոմը գտնվում է առաջին երկուսից միևնույն հեռավորության վրա, այսինքն՝ երկաթի երեք ատոմները գտնվում են հավասարակողմ եռանկյան գագաթներում: Ջերմային տեսանկյունից կայուն են:

Արժեքական կապերի եղանակի դիրքից $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ -ի կայունությունը պայմանավորված է հինգ դոնոր ակցեպտորային կա-

պերի առաջացմամբ (երկաթի արժեքական էլեկտրոնների զույգավորման հետևանքով ներքին օրբիտալների դատարկման արդյունքում).

$\text{Fe}^0_{\text{զրգռ. } 3d \ 4s}$

$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$
----------------------	------------	------------	------------	------------

$\uparrow\downarrow$

--	--	--

$\text{Fe}^0_{\text{զրգռ. } [\text{Fe}(\text{CO})_5]\text{-ում}}$

$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	xx
----------------------	----------------------	----------------------	----------------------	------

xx

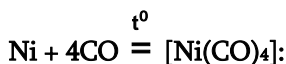
xx	xx	xx
------	------	------

5 մոլեկուլ CO -ի էլեկտրոնները

Ենթադրվում է, որ CO -ի յուրաքանչյուր մոլեկուլ երկաթի ատոմի հետ ընդհանուր օգտագործման համար տրամադրում է ածխածնի ատոմի երկու էլեկտրոն: Իրականում երկաթի կարբոնիլներում քիմիական կապը չի սահմանափակվում դոնոր-ակցեպտորային փոխազդեցությամբ, այլ ներառում է նաև π -դատիվային կապ, ինչպես վերը դիտարկված Fe(II) և Fe(III) հեքսացիանիդների օրինակում: π -դատիվային կապի շնորհիվ կարբոնիլներում երկաթի ատոմի վրա արդյունաբար լիցքը (0) ոչ թե բացասական է, այլ դրական:

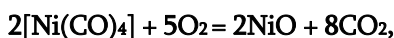
Կոբալտը չի առաջացնում միամիջուկ կարբոնիլ: Մետաղի փոշու CO -ի հետ փոխազդեցության ժամանակ ($150\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$, ճնշումը $2.5\cdot 10^7$ Պա) առաջանում են կարբոնիլային կլաստերի $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ նարնջակարմիր բյուրեղներ: $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ մոլեկուլը պարունակում է **Co-Co** կապ և կարող է ներկայացվել ընդհանուր կոդով երկու եռանկյուն՝ երկբուրգի տեսքով, այսինքն՝ ունի նույն կառուցվածքը, ինչ $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ -ը, բայց առանց մեկ CO կամրջակային խմբի: Թույլ տաքացման ժամանակ փոխարկվում է **սև քառամիջուկային** $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ կլաստերի:

Նիկելի քառակարբոնիլը ($[\text{Ni}(\text{CO})_4]$) կարբոնիլային դասի առաջին սինթեզված նյութն է: Այն ստացվել է մանր կտրտված նիկելի և CO -ի փոխազդեցությամբ.



Նիկելի քառակարբոնիլը անգույն, թունավոր հեղուկ է ($t_{\text{տ}} = 40^\circ\text{C}$): $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ -ի մոլեկուլը ունի քառանիստ կառուցվածք: Նիկելի ատոմի ու կարբոնիլային խմբի ածխածնի միջև կապը իրականանում է դոնոր-ակցեպտորային և π -դատիվային փոխազդեցության հաշվին: Նիկելի կարբոնիլում բոլոր CO -խմբերը եզրային են, ինչն էլ պայմանավորում է կոլյակային կառուցվածքն ու համապատասխանաբար այդ միացության հեշտ ցնդելիությունը:

Օդում հեշտ օքսիդանում է.



իսկ հեղուկ ամոնիակում ալկալիական մետաղները դրան վերականգնում են մինչև $[\text{Ni}_5(\text{CO})_{12}]^{2-}$ և $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ կարբոնիլային կլաստերների.



$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ -ի թունավորությունն ու սովորական պայմաններում գոլորշու բարձր ճնշումը բարդացնում են այդ միացության գործնական կիրառությունը, չնայած այն պիտանի է բարձր մաքրության նիկելի ստացման, մասնավորապես գազային ֆազից նիկելի թաղանթային ծածկույթների նստեցման համար (Ni -ի ու CO -ի քայքայվում է թույլ տաքացման ժամանակ):

Ածխածնի (II) օքսիդը՝ որպես ուժեղ դաշտի լիգանդ, մտնում է խառը լիգանդային կոմպլեքսների բաղադրության մեջ, օրինակ՝ $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2]$, $\text{K}_2[\text{Co}(\text{CO})(\text{CN})_3]$ և $[\text{Ni}(\text{CO})_n(\text{PF}_3)_{4-n}]$, որոնցում կենտրոնական ատոմներն ունեն օքսիդացման ցածր աստիճան: Այն կարող է լինել 0-ից տարբեր, եթե լիգանդներից մի մասն ունի

բացասական լիցք, ինչը ամեն դեպքում չի փոխում կարբոնիլային ԿՄ-ներում կապի համարժեքային բնույթը:

Կոբալտն ու նիկելը առաջացնում են **ցիանիդային կոմպլեքսներ** ցածր օքսիդացման աստիճաններում՝ $K_3[Co^I(CN)_4]$ և $K_4[Ni^0(CN)_4]$:

Նիկելի (IV)-ի համար ստացված են կարմիր գույնի դիամագնիսական կոմպլեքսներ $(UO)_2[NiF_6]$, որոնք ուժեղ ֆտորօքսիդիչներ են, ինչպես նաև նատրիումի և կալիումի $(UO)[NiIO_6] \cdot nH_2O$ բաղադրությամբ աղերը: Դրանց բյուրեղական կառուցվածքում պարունակվում է $[NiO_6]$ և $[IO_6]$ ութանիստեր:

Պլատինոիդների կոմպլեքսային միացությունները: Կոմպլեքսագոյացման հակումով պլատինային մետաղներին զիջում են նույնիսկ երկաթի եռյակի տարրերը: Պլատինային տարրերի էլեկտրոնային թաղանթները լիզանդների դոնորային ատոմների հետ համարժեքային կապ առաջացնելու համար օժտված են բավականին փափկությամբ: Դրա հետևանքով պլատինոիդների կոմպլեքսների նշանակալի մասը նույնիսկ թույլ դաշտի լիզանդների հետ (օրինակ՝ հալոգենիդ իոնների հետ) ցածրսպինային է:

Պլատինային տարրերն առաջացնում են տարբեր տեսակների ԿՄ-ներ.

- **կատիոնային՝** ջրի, ամոնիակի, ամինների և նման այլ մոնոդենտատային չեզոք լիզանդների հետ,

- **անիոնային՝** մոնո կամ երկդենտատային լիզանդների հետ (ուժեղ ու թույլ թթուների անիոններ) և բազմադենտատային լիզանդների հետ խելատային կոմպլեքսներ,

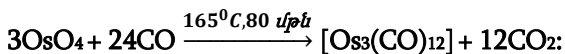
- **չեզոք՝** այնպիսի մոնո- կամ երկդենտատային լիզանդների հետ, ինչպիսիք են ածխածնի (II) օքսիդը, եռակիլ- և եռֆենիլ-ֆոսֆինը և այլն:

Զրոյական օքսիդացման աստիճան պլատինային տարրերը ցուցաբերում են **կարբոնիլներում**, որոնք պարբերական համա-

կարգում եռյակ առաջացնող ամեն մի խմբի պլատինային տարրի համար տարրաչափությամբ, կառուցվածքով ու հատկություններով նույնն են: Այսպես, **8-րդ խմբի պլատինային** մետաղները իրենց թեթև նմանակի նման (երկաթ) առաջացնում են ցնդող հեղուկներ՝ $[\text{Ru}(\text{CO})_5]$ ու $[\text{Os}(\text{CO})_5]$ կարբոնիլներ:

Պարզ կարբոնիլների հետ մեկտեղ ռութենիումն ու օսմիումը առաջացնում են տարատեսակ կարբոնիլային **կլաստերներ**, որոնք բարձրակարգ բորանների նման ենթաբաժանվում են կլոդաձանցյալների, նիդոաձանցյալների ու արեխնոաձանցյալների:

Եռմիջուկային օսմիումի կարբոնիլը ստացվում է՝ ավտոկլավում քառօքսիդը CO -ի միջավայրում տաքացնելով.



Բազմամիջուկային կլաստերները ջերմապես ավելի կայուն են, քան պարզ կարբոնիլները: Օդում դրանք կայուն են, իսկ տաքացնելիս քայքայվում են, օրինակ՝ օսմիումի դեղին բյուրեղական եռմիջուկային կարբոնիլը 210°C -ում քայքայվում է՝ առաջացնելով տարբեր կլաստերների խառնուրդ, որում գերակշռում է հեքսամերը $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]$:

9-րդ խմբի պլատինային տարրերը կոբալտի նման ձևավորում են **M-M** կապ պարունակող հեշտահալ բյուրեղային դիմերային կարբոնիլներ ($[\text{M}_2(\text{CO})_8]$): Ռոդիումն ու իրիդիումը նույնպես առաջացնում են կլաստերային կարբոնիլներ, որոնք հաճախ պարունակում են մի քանի տասնյակ մետաղի ատոմներ, օրինակ՝ $[\text{Rh}_{14}(\text{CO})_{25}]^4-$:

Ի տարբերություն նիկելի՝ **10-րդ խմբի պլատինային տարրեր պալադիումն ու պլատինը** $[\text{M}(\text{CO})_4]$ կարբոնիլներ չեն առաջացնում: Սակայն պալադիումի և պլատինի համար սինթեզված են բազմաթիվ խառը լիգանդային կարբոնիլային կոմպլեքսներ:

+2 օքսիդացման աստիճանը ավելի բնորոշ է **պալադիումի և պլատինի** կոմպլեքսային միացություններին, որոնք բազմաթիվ քառակուսային համաչափությամբ շատ կայուն կոմպլեքսներ են: Դրանց թվում են ամոնիակով $[M(NH_3)_4]^{2+}$ և հալոգենիդ-իոններով $[MX_4]^{2-}$ կոմպլեքսները (ֆտորիդ իոնի «կոշտության» պատճառով ֆտորիդային ածանցյալները ստացվում են միայն պալադիումի համար), ինչպես նաև խառը լիգանդային կոմպլեքսները ($[Pt(NH_3)_nCl_{4-n}]^{n-2}$): Ավելի կայուն են քառացիանոպալադատ (II) և քառացիանոպլատինատ (II) անիոնները: Քառացիանոպլատինային թթուն ($H_2[Pt(CN)_4] \cdot 5H_2O$) ստացվում է բյուրեղային վիճակով: Ջրային լուծույթում այն ցուցաբերում է ուժեղ թթվի հատկություն: Պալադիումի (II) և պլատին (II)-ի համար ստացվում են օքսալատային ($[M(C_2O_4)]$) և ռոդանիդային ($[M(SCN)_4]^{2-}$) կոմպլեքսները:

+3 օքսիդացման աստիճանը ավելի բնորոշ է 8-րդ և 9-րդ խմբերի պլատինային տարրերի կոմպլեքսներին, որոնցում, որպես կանոն, կենտրոնական ատոմի կոորդինացման թիվը 6 է: Մնացածների հետ որպես լիգանդ հանդես են գալիս հալոգենիդ-իոնները և ամոնիակը (մի շարք տարրերի համար ստացվում են ներքին ոլորտում ինչպես ամոնիակ, այնպես էլ հալոգենիդ-իոններ պարունակող խառը կոմպլեքսներ), օքսալատ- և ռոդանիդ-իոններ (**Ru**-ի, **Rh**-ի և **Ir**-ի համար) և ցիանիդ-իոններ (**Rh**-ի և **Ir**-ի համար):

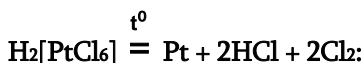
Բոլոր պլատինային տարրերը առաջացնում են կոմպլեքսային միացություններ, որոնցում դրանք ցուցաբերում են **+4 օքսիդացման աստիճան**: Դրանք հիմնականում ութանիստային համաչափությամբ կոորդինացման բազմանիստ ունեցող ցածրալիգանդային կոմպլեքսներ են (հալոգենիդային, ամիակատային և խառը լիգանդային): Օքսալատ-իոնը բոլոր այդ կոմպլեքսները վերականգնում է մինչև պլատինի (II) ածանցյալներ:



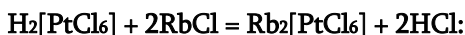
Պլատինի (IV) կոմպլեքսների ստացման ընդհանուր եղանակ է երկարժեք կոմպլեքսների օքսիդացումը, օրինակ՝



Պլատինքլորաջրածնական (հեքսաքլորապլատինային) թթուն ($\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$) պլատինի (IV) կոմպլեքսների թվում ամենակարևոր գործնական նյութն է, որը հիմնականում օգտագործվում է պլատինի այլ միացություններ ստանալու համար, իսկ թթուն ստացվում է՝ **Pt**-ը արքայաջրում լուծելով: Դրա լուծույթը դեղին է, իսկ պինդ վիճակում նման է կարմրադարչնագույն բյուրեղների: Մինչև **600 °C** տաքացնելիս տեղի է ունենում պլատինի անջատումով ջերմատարրալուծում.



Չնայած այդ թթվի բազմալիցք կատիոնների աղերը լուծվում են ջրում, միալիցք կատիոնները (**K⁺**, **Rb⁺**, **Cs⁺** և **NH₄⁺**) $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ անիոնի հետ առաջացնում են դժվարալուծ աղեր, այդ պատճառով պլատինքլորաջրածնական թթուն օգտագործվում է ծանր ալկալիական մետաղների համար որպես ազդանյութ.



Պլատինային տարրերին +5 օքսիդացման աստիճանը բնորոշ է $[\text{MF}_6]^-$ անիոն պարունակող ֆտորիդային կոմպլեքսներին, այդ թվում՝ $\text{O}_2[\text{PtF}_6]$ և $[\text{XeF}][\text{PtF}_6]$:

Ակնհայտ է՝ **+6 օքսիդացման աստիճանը** բնորոշ է **ռութենիումի ու օսմիումի** կոմպլեքսներին: Գործնականում բոլոր կոմպլեքսային միացությունները խառը լիզանդային են և հալոգենիդ-, ցիանիդ- և այլ անիոնների հետ պարունակում են թթվածնի ատոմներ, օրինակ՝ $(\text{UU})_4[\text{OsO}_4\text{F}_2]$, $(\text{UU})_2[\text{OsO}_2\text{F}_4]$, $(\text{UU})_2[\text{OsO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ և այլն, այսինքն՝ **օքսոկոմպլեքսներ** են:

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՑԱՆԿ

1. Աղամյան Ռ. Խ., Անօրգանական քիմիա (երկու հատորով), Երևան, ԵՊՀ հրատ., 2020-2021:
2. Գրիգորյան Ս. Վ., Ընդհանուր քիմիա, Երևան, 2002:
3. R. C. Barber et al., Discovery of the transfermium elements, Pure and Applied Chemistry, 1993.
4. Ахметов Н. С., Общая и неорганическая химия, М.: «Высшая школа», 2003.
5. Добрынина Н. А., Бионеорганическая химия, МГУ, М., 2007.
6. Карапетянц М. Х., Дракин С. И., Общая и неорганическая химия, М.: «Химия», 1992.
7. Киселев Ю. М., Добрынина Н. А., Химия координационных соединений, М.: «Академия», 2007.
8. Костромина Н. А., Кумок В. Н., Скорик Н. А., Химия координационных соединений, М., 1990.
9. Коттон Ф., Уилкинсон Дж., Современная неорганическая химия, в 3 т., М.: «Мир», 1969.
10. Кукушкин Ю. Н., Химия координационных соединений, М.: «Высшая школа», 1985.
11. Машковский М. Д., Лекарственные средства, ч. 2, М., 1986.
12. Неорганическая химия, в 2 т., Ю. Д. Третьяков, М. И. Мартиненко, А. Н. Григорев, А. Ю. Цивадзе, М.: «Академия», 2007.
13. Неорганическая химия, в 3 т. Ю. Д. Третьяков, А. А. Дроздов, В. П. Зломанов, Г. Х. Мазо, Ф. М. Слиридонов, М.: «Академия», 2004.
14. Нестеров А. А., Бикишев Э. А., Теория химического строения и свойства веществ, М., 2008.

15. Неудачина Л. К., Лакиза Н. В., Химия координационных соединений, М., 2017.
16. Реми Г., Курс неорганической химии, в 2 т., М.: «Иностранная литература», 1963.
17. Скопенко В. В., Цивадзе А. Ю., Савранский Л. И., Гарновский А. Д., Координационная химия, М., 2007.
18. Сид Дж. В., Этвуд Дж. Л., Супрамолекулярная химия, М., 2007.
19. Сыркин В. Г., Карбонилы металлов, М.: «Химия», 1983.
20. Третьяков Ю. Д., Неорганическая химия в трех томах, т. 1, Физико-химические основы неорганической химии, М.: «Академия», 2004.
21. Угай Я. А., Общая и неорганическая химия, М.: «Высшее шк.», 1997.
22. Фомин В. Н., Применение сэндвичевых комплексов переходных металлов в электронике и в катализе, М., 2007.
23. Химическая энциклопедия в пяти томах, т. 2, М., 1990.
24. Химическая энциклопедия, в 5 т., М.: «Российская энциклопедия», 1988-1999.
25. Чистяков Ю. В., Основы бионеорганической химии, М.: «Химия», 2007.

Բովանդակություն

ԱՌԱՋԱԲԱՆ.....	3
ԿՈՄՊԼԵՔՍ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆՈՒԹԱԳԻՐԸ	5
ԼԻԳԱՆԴՆԵՐ	7
ԿՈՄՊԼԵՔՍ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՆՎԱՆԱԿԱՐԳՈՒՄԸ	15
ԿՈՄՊԼԵՔՍ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԴԱՍԱԿԱՐԳՈՒՄԸ.....	18
ԿՈՄՊԼԵՔՍ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԻԶՈՄԵՐԻԱ.....	23
ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԿԱՊԵՐԻ ԲՆՈՒՅԹԸ ԿՈՄՊԼԵՔՍ	
ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐՈՒՄ	27
Արժեքային կապերի եղանակ.....	27
Բյուրեղային դաշտի տեսություն.....	30
Մոլեկուլային օրբիտալների եղանակ.....	41
ԿՈՄՊԼԵՔՍ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԹԵՐՄՈԴԻՆԱՄԻԿԱԿԱՆ	
ԵՎ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ԿԱՅՈՒՆՈՒԹՅՈՒՆԸ.....	44
ԿՈՄՊԼԵՔՍ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ.....	49
ԿՈՄՊԼԵՔՍ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ	
ՕՔՍԻԴԱՎԵՐԱԿԱՆԳԼՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ.....	51
ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ԿԱՐԲՈՆԻԼՆԵՐ	53
ԿԵՆՍԱՄԵՏԱՂՆԵՐ	62
ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ԿԱՌՈՒՅՎԱԾՔ ՈՒՆԵՅՈՂ	
ԴԵՂԱՄԻՋՈՑՆԵՐ	64
ԿՈՄՊԼԵՔՍ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԿԻՐԱՌՄԱՆ	
ՈԼՈՐՏՆԵՐԸ.....	71
Զրածինը կոմպլեքսային միացություններում	76
Երկրորդ խմբի տարրերի կոմպլեքս միացությունները	79
13-ԴՆ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ	
ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ	82
14-ԴՆ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ....	87
15-ԴՆ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ....	90

ԿՈՄՊԼԵՔՍԱԳՈՅԱՑՈՒՄԸ 16-ՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐԲԵՐԻ	
ՍԱՄՆԱԿՑՈՒԹՅԱՄԲ.....	93
ԿՈՄՊԼԵՔՍ ՀԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐ.....	96
11-ՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐԲԵՐԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ	
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ	98
12-ՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐԲԵՐԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ	
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ	109
18-րդ խմբի կոմպլեքս միացությունները	114
ԱԿՏԻՆՈՒԴՆԵՐԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ..	117
4-ՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐԲԵՐԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ	
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ	119
5-ՐԴ ԽՄԲԻ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ	
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ	121
6-ՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐԲԵՐԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ....	126
ՅՈԹԵՐՈՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐԲԵՐԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍ	
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ	134
8-10-ՐԴ ԽՄԲԵՐԻ ՏԱՐԲԵՐԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ	
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ	139
ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՑԱՆԿ	160

ԵՐԵՎԱՆԻ ՊԵՏԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ

ԳՈՀԱՐ ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, ՌՈԲԵՐՏ ԱԴԱՄՅԱՆ
ԱՐՄԵՆ ՄԱՐՏԻՐՅԱՆ

ԿՈՄՊԼԵՔՍ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

Հրատ. պատասխանատու խմբագիր՝ Լ. Հովհաննիսյան
Համակարգչային ձևավորումը՝ Կ. Չալաբյանի
Կազմի ձևավորումը՝ Ա. Պատվականյանի
Հրատ. խմբագրումը՝ Մ. Հովհաննիսյանի

Տպագրված է «ՔՈՓԻ ՓՐԻՆԹ» ՍՊԸ-ում:
Ք. Երևան, Խորենացի 4-րդ նրբ., 69 տուն

Ստորագրված է տպագրության՝ 20.07.2023:
Չափսը՝ 60x84 ¹/₁₆: Տպ. մամուլը՝ 10.25:
Տպաքանակը՝ 100:

ԵՊՀ հրատարակչություն
ք. Երևան, 0025, Ալեք Մանուկյան 1
www.publishing.ysu.am