

*ქ. გიორგაძე, მ. რუსია, მ. გვერდწითელი*

კომპლექსნაერთია ქიმიის თეორიული  
საფუძვლები  
(ელექტრონული აღნაგობა, სტერეოქიმია,  
რეაქციის მექანიზმები)



თბილისის  
უნივერსიტეტის  
ბაიოქიმიის  
კათედრა

2010

ნაშრომი წარმოადგენს დამხმარე სახელმძღვანელოს ქიმიკოს-მაგისტრებისათვის. წიგნში განხილულია კოორდინაციულ ნაერთთა ქიმიის ისეთი მნიშვნელოვანი თეორიული საკითხები, როგორცაა: იზომერიის ტიპები, ელექტრონული აღნაგობა, რეაქციათა მექანიზმები და სხვ.

რედაქტორი:

აკად. გ. ცინცაძე

რეცენზენტი:

პროფ. ჯ. კერესელიძე

*ავტორები ემდღიერებიან ქალბატონ ნანა მაჭარაძეს  
კრებულის ტექნიკური მომზადებისათვის.*

## წინასიტყვაობა

ნაშრომი წარმოადგენს მოკლე კურსს და გამიზნულია დამხმარე სახელმძღვანელოდ ქიმიის დეპარტამენტის მაგისტრატურის სტუდენტებისათვის. წიგნის გამოსაყენებლად აუცილებელია კოორდინაციული ქიმიის საწყისების, ფიზიკური და ქვანტური ქიმიის ზოგიერთი ფუნდამენტალური საკითხის ცოდნა. განხილულია კოორდინაციული ქიმიის ისეთი მნიშვნელოვანი თეორიული საკითხები, როგორცაა: კოორდინაციულ ნაერთთა ელექტრონული აღნაგობის თანამედროვე კონცეფციები, იზომერიის ტიპები, კომპლექსნაერთთა თერმოდინამიკის ელემენტები, უმნიშვნელოვანესი ტიპის რეაქციათა მექანიზმები.

ავტორები შეეცადნენ შეძლებისდაგვარად კომპაქტურად, მარტივად და სტუდენტებისათვის ხელმისაწვდომად წარმოედგინათ საკმაოდ ვრცელი თეორიული მასალა. ამასთანავე, შედარებით უფრო მათემატიზირებული საკითხები დანართშია გატანილი.

ასეთი ტიპის ნაშრომი ქართულად პირველად გამოდის, ამიტომაც ნაკლოვანებებისაგან არაა დაზღვეული. ავტორები მადლიერებით მივიღებთ შენიშვნებს და რჩევებს.

## შესავალი

სტუდენტი-მაგისტრანტი ბაკალავრიატში გაეცნო კომპლექსნაერთთა ქიმიის საწყისებს. მიუხედავად ამისა, შეხსენების მიზნით, საჭიროდ მივიჩნიეთ მოგვეყვანა ქიმიის ამ დარგში გამოყენებული ძირითადი ტერმინების განმარტებები.

ტერმინი *კომპლექსური ნაერთი* – გერმანელ მეცნიერს *ვილჰელმ ოსტვალდს* ეკუთვნის. 1889 წელს მან წამოაყენა წინადადება, რომ იმ ნაერთებისათვის, რომლებიც ვალენტურად გაჯერებული და თავისთავად მდგრადი ნაერთების შეერთებით მიიღებოდა, ეს სახელი ეწოდებინათ (ამ ნაერთებს სხვადასხვა დროს სხვადასხვა სახელით მოიხსენიებდნენ: მოლეკულური ნაერთები, მაღალი რივის ნაერთები და ა.შ.). მას შემდეგ ეს ტერმინი მტკიცედ დამკვიდრდა მეცნიერებაში.

ამ ტერმინით მოიაზრება უამრავი ნაერთი, მათ შორის უმარტივესი  $[\text{NH}_4]^+$ -იონი და ამავე დროს ასობით და ზოგჯერ ათასობით ატომის შემცველი რთული ნაერთებიც. კომპლექსებს მიეკუთვნება დიდი ხნის წინ მიღებული მეტალთა კათიონების ჰიდრატები, ამიაკატები და, ამავე დროს, არც თუ ისე დიდი ხნის წინ მიღებული ტუტე მეტალების კომპლექსები მაკროციკლურ ლიგანდებთან, ე.წ. კრაუნთერებთან. კომპლექსებია ბიოლოგიური და ფიზიოლოგიური თვალსაზრისით უმნიშვნელოვანესი ნაერთები: ქლოროფილი, ჰემოგლობინი, ვიტამინი B<sub>12</sub>, მრავალი ფერმენტი და ა.შ. ქიმიურ ელემენტთა უმრავლესობა ადამიანის ორგანიზმში სწორედ კომპლექსნაერთთა

სახით არსებობს. კომპლექსები წარმატებით გამოიყენებიან ანალიზურ ქიმიაში, კატალიზის პროცესებში, რადიოქიმიაში და ა.შ. კომპლექსნაერთთა ქიმიას გააჩნია უზარმაზარი პერსპექტივები. თავიდან ის ითვლებოდა არაორგანული ქიმიის ერთ-ერთ შემადგენელ ნაწილად, რამდენადაც, ნაერთები, რომლებიც კლასიკურ კომპლექსებს წარმოადგენენ, სინთეზირებულია არაორგანული ლიგანდების საფუძველზე. შემდეგ მიღებული იქნა უამრავი კომპლექსი ორგანული და ელემენტ-ორგანული ლიგანდებით. ამჟამად კომპლექსნაერთთა ქიმია ქიმიური მეცნიერების სრულიად დამოუკიდებელ და მნიშვნელოვან ნაწილს შეადგენს.

კომპლექსების განსხვავებულ სახეობას წარმოადგენს მრავალბირთვიანი კომპლექსები, რომლებშიც მეტალის ატომები ერთმანეთთან უშუალოდ არიან ბმული. ასეთ მრავალბირთვიან კომპლექსებს *კლასტრები* უწოდეს. ისინი ჩვეულებრივი მონობირთვიული კომპლექსებისაგან სრულიად განსხვავებული ნაერთებია. კვლევის თანამედროვე მეთოდების გამოყენებამ ცხადყო, რომ მათ მიმართ კოორდინაციული ნაერთების შესახებ არსებული თეორიების გამოყენება შეუძლებელია. ამიტომ კლასტრების ქიმია ახალ, დამოუკიდებელ დარგად ჩამოყალიბდა. ამ ნაერთების გამოყენების პერსპექტივა იმდენად მრავალმხრივია, რომ მათი რეალიზაციის გზების ძიებაში ბუნებისმეტყველების თითქმის ყველა დარგის სპეციალისტია ჩართული.

საერთოდ კომპლექსური ნაერთის ისეთი განმარტება, რომელიც ყველა მის წარმომადგენელს მოიცავს, არ არსებობს. მაგრამ უმრავლესობისათვის სამართლიანია შემდეგი განმარტე-

ბა: *კომპლექსურია ნაერთი*, რომელიც როგორც კრისტალურ, ისე გახსნილ მდგომარეობაში შეიცავს დამოუკიდებლად არსებობის უნარის მქონე რთულ ანუ კომპლექსურ იონებს. შეიძლება კომპლექსური ფრაგმენტის მუხტი ნულის ტოლიც იყოს (ნეიტრალური კომპლექსი):  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  და ა.შ.

კომპლექსურ ნაერთებს ადრე მხოლოდ იმ მოლეკულურ ნაერთებს უწოდებდნენ, რომლებიც კომპლექსური იონების საკმაოდ მაღალი მდგრადობით ხასიათდებოდა, ხოლო ნაკლებად მდგრადი, ხსნარში ადვილადდისოცირებადი ნაერთები, ორმაგ მარილებად განიხილებოდა. შემდგომში ტერმინმა – *კომპლექსური ნაერთი* – ტრანსფორმაცია განიცადა. ამჟამად ორმაგ მარილებს განიხილავენ, როგორც ნაკლებადმდგრად კომპლექსურ ნაერთებს.

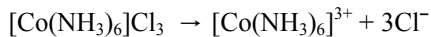
კომპლექსური ნაერთის ცენტალურ ელემენტს კომპლექსწარმომქმნელი წარმოადგენს, რომელიც ძირითადად მეტალის კატიონია, თუმცა, შეიძლება მეტალის ნეიტრალური ატომიც იყოს და ზოგჯერ – არამეტალის ატომიც:  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ,  $[\text{Fe}(\text{CO})]_5$ ,  $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ ,  $\text{H}[\text{BF}_4]$  და ა.შ.

კომპლექსურ იონს ქმნის კომპლექსწარმომქმნელთან დაკავშირებული საპირისპირო ნიშნის იონები ან ნეიტრალური მოლეკულები, რომელთაც *ლიგანდებს* (ადენდებს) უწოდებენ. კომპლექსურ ნაერთებში კომპლექსწარმომქმნელსა და ლიგანდს შორის მინიმუმ ერთი ქიმიური ბმა მაინც უნდა იყოს დონორულ-აქცეპტორული მექანიზმით წარმოქმნილი.

კომპლექსწარმოქმნელს ახასიათებს გარკვეული კოორდინაციული რიცხვი (*პრ*), რომელიც განისაზღვრება ბმების იმ საერთო რიცხვით, რომელიც დამყარებულია კომპლექსწარმოქმნელსა და ლიგანდებს შორის. ყველაზე ხშირად გავრცელებული პრ-ებია 4 და 6, თუმცა მისი მნიშვნელობა სხვაც შეიძლება იყოს. პრ-ის მინიმალური მნიშვნელობა ორის ტოლია. მაგ.:  $[Ag(NH_3)_2]OH$ , სადაც ვერცხლის პრ ორის ტოლია,  $[La(H_2O)_9](NO_3)_3$ -ში ლანთანის კოორდინაციული რიცხვი 9-ის ტოლია და ა.შ.

კომპლექსწარმოქმნელი მასთან დაკავშირებულ საპირისპირო ნიშნის იონებთან (მაგ.  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $OH^-$ ,  $CN^-$ ,  $CNS^-$  და ა.შ.) ან ნეიტრალურ მოლეკულებთან ერთად (ამიაკი, ჰიდრაზინი, ეთილენდიამინი და ა.შ.) ქმნის კომპლექსური ნაერთის რთულ, ე.წ. კომპლექსურ ნაწილს ანუ *შიგა კოორდინაციულ სფეროს*, რომელიც კომპლექსის ბირთვს წარმოადგენს. კომპლექსის ბირთვი შეიძლება იყოს ნეიტრალური, დადებითი ან უარყოფითი მუხტის მატარებელი:  $[Co(NH_3)_3Cl_3]^0$ ,  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ,  $[PtCl_4]^{2-}$ .

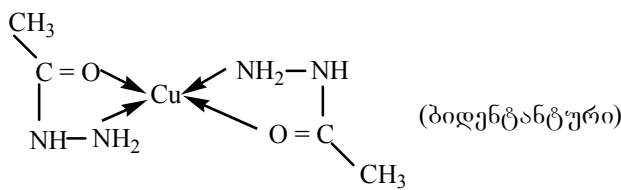
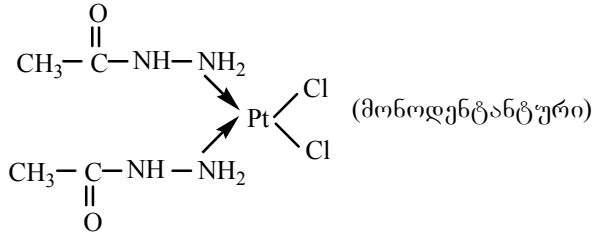
როდესაც კომპლექსის ბირთვი მუხტის მატარებელია, კომპლექსნაერთს აქვს გარე სფეროც. მაგ.:  $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ , ბირთვსა და გარე სფეროს შორის კავშირი იონურია და წყალხსნარში ადვილად დისოცირდება:



ლიგანდის მოლეკულაში არსებული დონორული ატომების რიცხვი, რომლის საშუალებითაც იგი კომპლექსწარმოქმნელს უკავშირდება, განსაზღვრავს მის *კოორდინაციულ ტევადობას*

ანუ **დენტატობას\***. არსებობს მონო-, დი-, ტრი- და პოლიდენტატური ანუ ამბიდენტატური ლიგანდები. ყველაზე გავრცელებული მონოდენტატური ლიგანდებია:  $\text{NH}_3$  და  $\text{H}_2\text{O}$ , ბიდენტატურია – ეთილენდიამინი ( $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$ ), ტრიდენტატურია – დიეთილენტრიამინი – ( $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$ ) და ა.შ. (ვარსკვლავით აღნიშნულია დონორული ატომები).

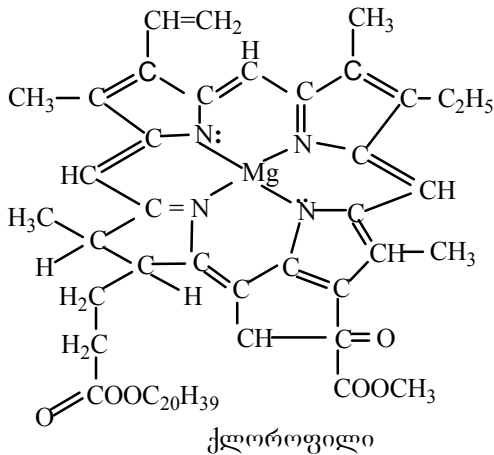
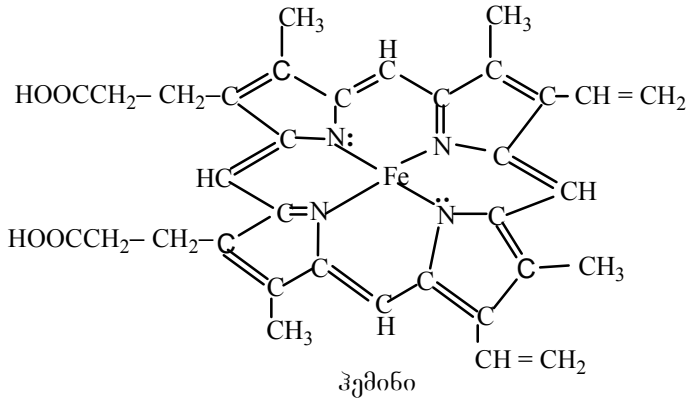
აღსანიშნავია, რომ პოლიდენტატურ ლიგანდს უნარი აქვს შეასრულოს სხვადასხვა დენტატურობის ლიგანდის როლი. ასე, მაგალითად, აცეტილჰიდრაზინს შეუძლია შეასრულოს როგორც ბიდენტატური, ისე მონოდენტატური ლიგანდის ფუნქციაც. ქვემოთ მოყვანილია შესაბამისი მაგალითები:

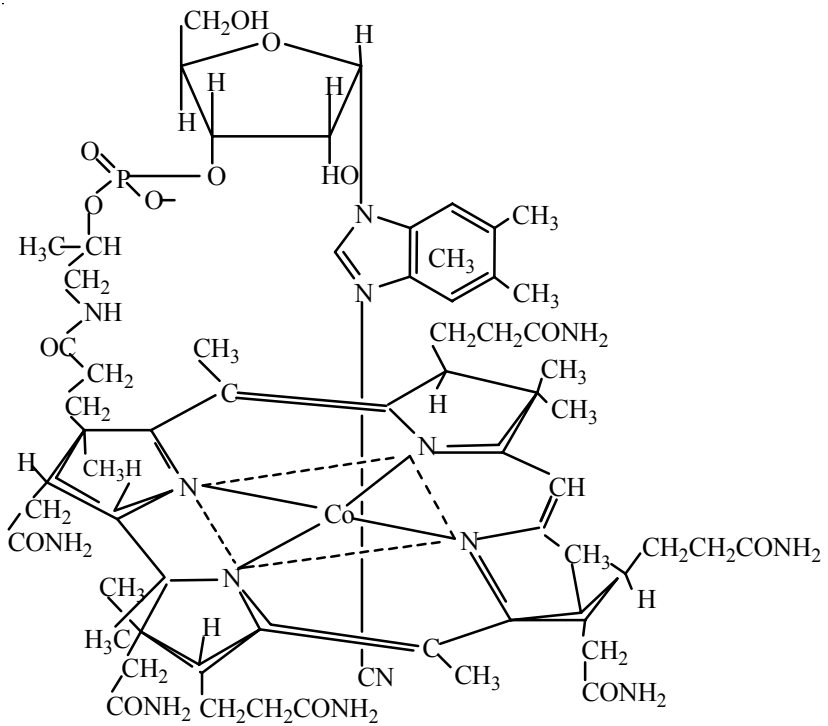


\* „დენტა“ ლათინურად ნიშნავს კბილს.



კოორდინაციული ნაერთები ზოგჯერ ძალზე რთული ად-  
ნაგობისაა. საილუსტრაციოდ მოყვანილია ბიოლოგიურად  
მეტად მნიშვნელოვანი სამი კომპლექსი: ჰემინი – ოთხკოორ-  
დინაციული რკინის კომპლექსი, ქლოროფილი – ოთხკოორდი-  
ნაციული მაგნიუმის კომპლექსი და ციანოკობალამინი  
(ვიტამინი B<sub>12</sub>) – ექვსკოორდინაციული კობალტის კომპლექსი:





ციანოკობალამინი

# 1. კომპლექსნაერთთა ელექტრონული აღნაგობა (ქიმიური ბმის ბუნება კომპლექსნაერთებში)

კოორდინაციულ ნაერთთა აღნაგობის პირველ მწყობრ თეორიულ მოძღვრებას წარმოადგენს *კოორდინაციული თეორია*, რომელიც XIX საუკუნის 90-იანი წლების დასაწყისში შეიმუშავა ალფრედ ვერნერმა. ამ თეორიამ კომპლექსნაერთთა ქიმიაში შეასრულა იგივე დომინანტური როლი, რაც მისეილ ბუტლეროვის აღნაგობის თეორიამ ორგანულ ქიმიაში.

ვერნერის კოორდინაციული თეორია ემყარება პოსტულატს, რომ ატომებს, ძირითადის გარდა, აქვთ დამატებითი, ანუ თანაური ვალენტობაც და სწორედ თანაური ვალენტობის გაჯერება ხდება კომპლექსური ნაერთების წარმოქმნისას. ამასთან, თუ მეტალთა კატიონების ძირითადი ვალენტობის გაჯერება ხდება მხოლოდ უარყოფითად დამუხტული იონებით, თანაური ვალენტობის გაჯერება შეიძლება მოხდეს როგორც უარყოფითი იონებით, ისე ნეიტრალური მოლეკულებით.

დღეისათვის კომპლექსნაერთთა ელექტრონული აღნაგობის განხილვა ძირითადად ხდება სამი თეორიული მოძღვრების – ვალენტური ბმების მეთოდის, კრისტალური ველის თეორიისა და მოლეკულური ორბიტალების მეთოდის ფარგლებში. მათ შორის ქრონოლოგიურად პირველია ვალენტური ბმის (ვბ) მეთოდი, რომელიც კომპლექსებისათვის პირველად *პოლინგმა* გამოიყენა.

## 1.1. ვალენტური ბმის მეთოდი

ვალენტური ბმის მეთოდი ემყარება დაშვებას, რომ მოლეკულის შემადგენელი ყოველი ორი ატომი ერთმანეთთან დაკავშირებულია ელექტრონული წყვილით, რომელიც ლოკალიზებულია ამ ორ ატომს შორის და, აქედან გამომდინარე, ბმები ორცენტრიანია.

ამ თეორიის მიხედვით კომპლექსნაერთების წარმოქმნა კომპლექსწარმოქმნელსა (ლევისის მჟავა – ელექტრონული წყვილების აქცეპტორი) და ლიგანდებს (ლევისის ფუძე – ელექტრონული წყვილების დონორი) შორის დონორულ-აქცეპტორული ურთიერთქმედების ხარჯზე მიმდინარეობს. ბმა ხორციელდება აქცეპტორის თავისუფალი ორბიტალებისა და დონორული ატომების ელექტრონული წყვილებით დასახლებული ორბიტალების გადაფარვით.

კომპლექსწარმოქმნელის ვაკანტური ორბიტალები (რომლებიც ბმების წარმოქმნაში მონაწილეობენ) ძირითადად ენერგეტიკულად არაეკვივალენტური არიან და ბმის წარმოქმნისას ჰიბრიდიზაციას განიცდიან. მიღებული ჰიბრიდული ორბიტალები ერთმანეთისაგან მხოლოდ სივრცითი ორიენტაციით განსხვავდებიან. ჰიბრიდიზაციის ტიპი განსაზღვრავს კომპლექსწარმოქმნელის კოორდინაციულ რიცხვს და მიღებული კომპლექსის გეომეტრიას.

ცხრილ 1-ში მოცემულია ჰიბრიდიზაციის ძირითადი ტიპები და შესაბამისი კონფიგურაციები.

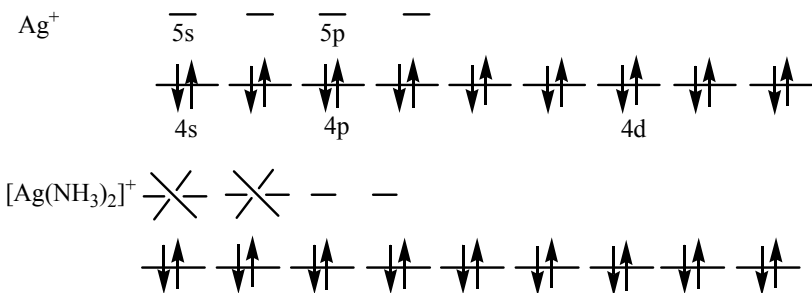
ჰიბრიდიზაციის ზოგიერთი ტიპი და კომპლექსნაერთთა  
კონფიგურაცია

კოორდინაციული რიცხვი	ჰიბრიდიზაციის ტიპი	კონფიგურაცია	მაგალითი
2	sp, dp	წრფივი	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+, \text{ICl}_2^-$
3	$\text{sp}^2, \text{dp}^2, \text{sd}^2$	ტრიგონალური ბრტყელი	$\text{ClF}_3$
4	$\text{sp}^3, \text{sd}^3,$	ტეტრაედრული	$\text{PBr}_4^+, \text{PCl}_4^+$
	$\text{sp}^2\text{d}, \text{d}^2\text{p}^2$	ტეტრაგონალური ბრტყელი	$[\text{PtCl}_4]^{2-}, [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
5	$\text{nsnp}^3\text{nd}$	ტრიგონალური ბიპირამიდა	$\text{Fe}(\text{CO})_5$
6	$\text{sp}^3\text{d}^2$	ოქტაედრი	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}, [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
	$\text{spd}^4, \text{d}^5\text{p}$	ტრიგონალური პრიზმა	$\text{MoS}_2$ პოლიმერული
8	$\text{sp}^3\text{d}^4$	დოდეკაედრი	$\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_6]$

ავსხნათ ვალენტური ბმების მეთოდით რამდენიმე კომპლექსის წარმოქმნა.



$\text{Ag}^+$ -იონის ელექტრონული კონფიგურაცია თავისუფალ მდგომარეობაში ასეთია:

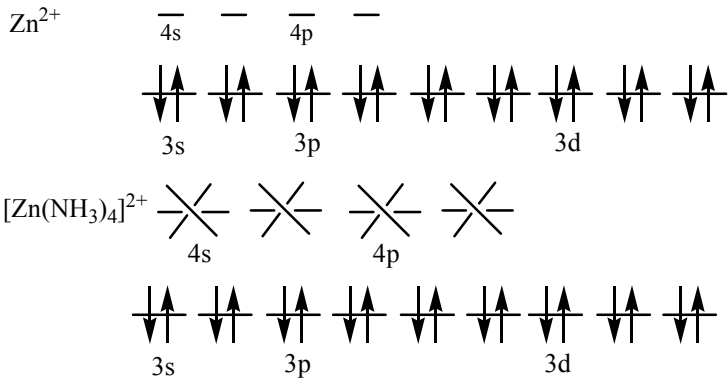


ამ შემთხვევაში აღვნიშნავთ აქვს ცენტრალური ატომის s და p ორბიტალების ჰიბრიდიზაციას ( $sp$ -ჰიბრიდიზაცია), რასაც შეესაბამება კოორდინაციული რიცხვი 2 და კომპლექსის წრფივი აღნაგობა.

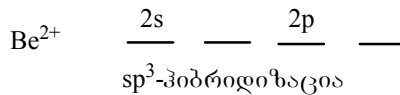
ოთხის ტოლი კოორდინაციული რიცხვის შემთხვევაში, კომპლექსნაერთს შეიძლება ჰქონდეს ტეტრაედრული ან ბრტყეული კვადრატის ფორმა. განვიხილოთ ამონიუმის იონის წარმოქმნა. ამიაკში აზოტი იმყოფება  $sp^3$ -ჰიბრიდულ მდგომარეობაში, რომელსაც შეესაბამება ტეტრაედრის წვერობისკენ მიმართული ოთხი ჰიბრიდული ორბიტალი, რომელთაგან ერთ-ერთზე განლაგებული წყვილი ელექტრონის ხარჯზე ამიაკის აზოტი იერთებს  $H^+$ -იონს, ამონიუმის იონის –  $[NH_4]^+$  წარმოქმნით. ამ ნაწილაკს ტეტრაედრის ფორმა აქვს. ასეთივე აღნაგობა აქვს  $[BF_4]^-$ -იონსაც, რომელშიც ელექტრონული წყვილების დონორი  $F^-$ -იონებია, ხოლო აქცეპტორი –  $sp^3$ -ჰიბრიდულ მდგომარეობაში მყოფი ბორის ატომი.

იგივე გეომეტრიული კონფიგურაცია აქვს *თუთიის ქვეჯგუფის ელემენტების* ზოგიერთ კომპლექსს, მაგალითად,  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ ,  $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ ,  $[HgI_4]^{2-}$  და ა.შ.

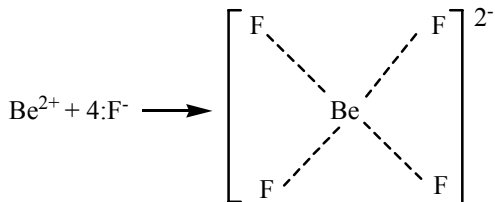
$Zn^{2+}$ -იონს ვაკანტური აქვს 4s და 4p ორბიტალები, რომლებიც განიცდიან  $sp^3$ -ჰიბრიდიზაციას, რის შედეგადაც მიიღება ტეტრაედრის წვეროებისაკენ მიმართული, ენერგეტიკულად ეკვივალენტური ოთხი ორბიტალი, რომლებზეც ხდება ლიგანდის ელექტრონული წყვილების ჩასახლება. აქედან გამომდინარე, აღნიშნულ კომპლექსურ იონს ტეტრაედრული აღნაგობა აქვს:



$[BeF_4]^{2-}$ -ტეტრაედრული იონის წარმოქმნა შეიძლება შემდეგი სქემით წარმოვადგინოთ:



$\text{Be}^{2+}$ -იონს აქვს თავისუფალი 2s- და 2p-ორბიტალები. ისინი წარმოადგენენ იმ ოთხი ელექტრონული წყვილის აქცეპტორს, რომელსაც იძლევა ფთორიდ-იონები:



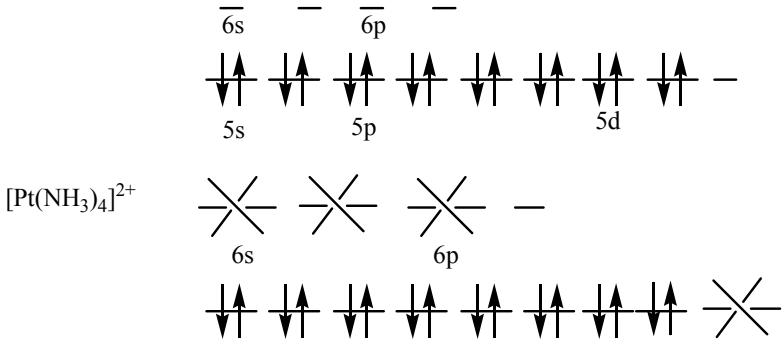
$[\text{BeF}_4]^{2-}$  კომპლექსური იონის ტეტრაედრული აგებულება განპირობებულია ბერილიუმის ვალენტური ორბიტალების  $sp^3$ -ჰიბრიდიზაციით.

შედარებით მტკიცე ბმები წარმოიქმნება, როცა ჰიბრიდიზაციაში მონაწილეობს d-ორბიტალები, ამიტომ d-ელემენტები ტიპური კომპლექსწარმომქმნელებია. d-ორბიტალების ჰიბრიდიზაციაში მონაწილეობისათვის აუცილებელია ცენტრალურ ატომს ჰქონდეს თავისუფალი, ნაწილობრივ თავისუფალი ან არაგაწყვილებული ელექტრონებით შევსებული d-ორბიტალები.

განვიხილოთ ზოგიერთი d-ელემენტის (რომელთაც d-ორბიტალებიდან ელექტრონებით შევსებული აქვთ ოთხი) კომპლექსები ოთხის ტოლი კოორდინაციული რიცხვით. ისინი ლიგანდთა ელექტრონებისათვის იყენებენ  $(n-1)d$ , ns; ხოლო np-ორბიტალებიდან ორს, ე.ი. ადგილი აქვს კომპლექსწარმომქმნელის  $dsp^2$ -ორბიტალების ჰიბრიდიზაციას. მაგალითად, განვიხილოთ კომპლექსი  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .



**Pt<sup>2+</sup>-ის ელექტრონული კონფიგურაცია**



**dsp<sup>2</sup>-ჰიბრიდიზაცია**

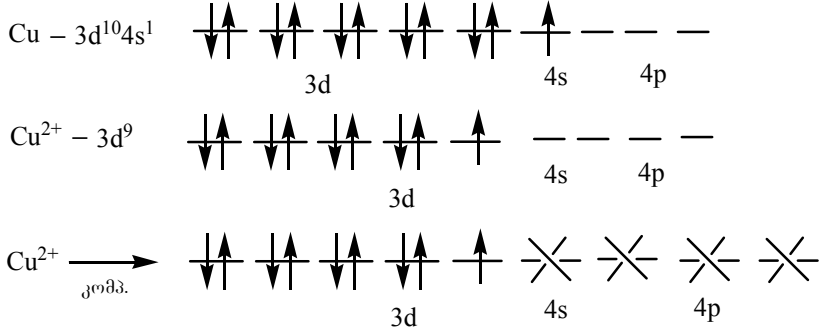
აღნიშნული ტიპის ჰიბრიდიზაციას შეესაბამება კვადრატული ტოპოლოგია, ლიგანდები განლაგებულია კვადრატის წვეროებში. კომპლექსი დიამაგნიტურია (არ გააჩნია გაუწყვილებელი ელექტრონები).

კომპლექსის მაგნიტური თვისებები განისაზღვრება ორბიტალებზე ელექტრონების ჩასახლების ხასიათით – გაუწყვილებელი ელექტრონების არსებობის შემთხვევაში კომპლექსი პარამაგნიტურია, არარსებობისას – დიამაგნიტური.

პირველი მწკრივის გარდამავალი მეტალების იონებისათვის მიღებულია კორელაციური ფორმულა, რომელიც ერთმანეთთან აკავშირებს გაუწყვილებელი ელექტრონების რიცხვს და ამ მეტალის შემცველი კომპლექსის მაგნიტურ მომენტს ( $\mu$ ):

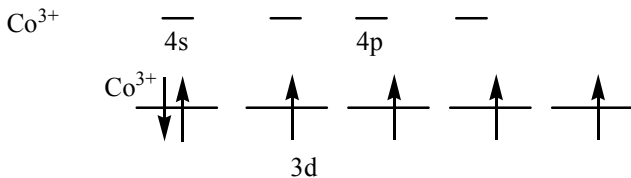
$$\mu = \sqrt{n_x(m_x + 2)}$$

მაგ.  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  კომპლექსს, ვალენტური ბმის მეთოდის მიხედვით გააჩნია შემდეგი ელექტრონული კონფიგურაცია:



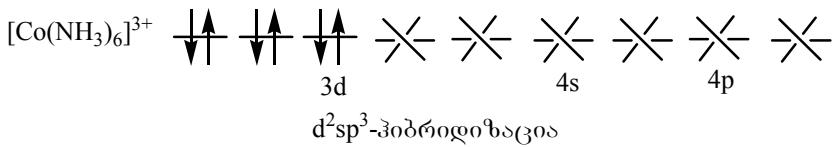
ამრიგად, კომპლექსს გააჩნია ერთი გაუწყვილებელი ელექტრონი და ფორმულის მიხედვით მაგნიტური მომენტი  $\mu=1,79$ . ექსპერიმენტულად განსაზღვრული  $\mu=1,89$ . აქედან გამომდინარე, თანხვედრა დამაკმაყოფილებელია.

ექვსის ტოლ კოორდინაციულ რიცხვს შეესაბამება ოქტაედრული აღნაგობა. განვიხილოთ კომპლექსი, რომელიც ოქტაედრულია და დიამაგნიტური.  $\text{Co}^{3+}$ -ს არაადგზნებულ მდგომარეობაში შეესაბამება ელექტრონული კონფიგურაცია:

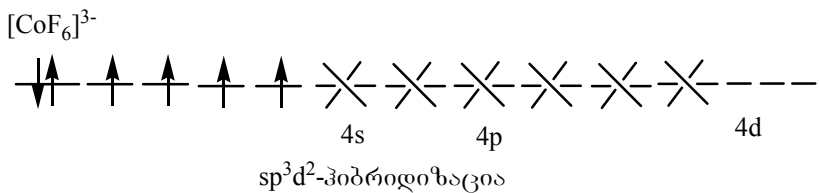


ლიგანდთა ოქტაედრული განლაგებისათვის საჭიროა  $\text{Co}^{3+}$ -იონის 3d-ქვედონიდან ორი ორბიტალის გამონთავისუფ-

ლება, რაც შეიძლება მიღწეულ იქნას ორი საშუალებით: 1) 3d-ორბიტალიდან ორი ელექტრონის ენერგეტიკულად უფრო მაღალ 4s-, 4p-ორბიტალებზე გადაყვანით ან 2) 3d-ორბიტალებზე ელექტრონების გაწვევით. ენერგეტიკულად უფრო ხელსაყრელი აღმოჩნდა მეორე შემთხვევა. მართლაც, მიღებული კომპლექსი აღმოჩნდა დიამაგნიტური, რაც ექსპერიმენტით დადასტურდა.



დადგენილია, რომ  $\text{Co}^{3+}$ -ის ყველა ოქტაედრული კომპლექსი არაა დიამაგნიტური. მაგალითად, ოქტაედრული კომპლექსი  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  პარამაგნიტურია. მასში შენარჩუნებულია გაუწვევილებული ელექტრონები.



მოყვანილი მაგალითებიდან ცხადია, რომ ერთი და იგივე კომპლექსწარმოქმნელის შემთხვევაში ლიგანდის ბუნებიდან გამომდინარე, კომპლექსი შეიძლება იყოს პარამაგნიტური ან დიამაგნიტური.

ვალენტური ბმის მეთოდი ამ მოვლენის ასახსნელად ასეთ გამოსავალს პოულობს: კომპლექსები დაიყო ორ ჯგუფად:  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  ტიპის კომპლექსები მიეკუთვნა იონურს, ხოლო  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  – კოვალენტურს.

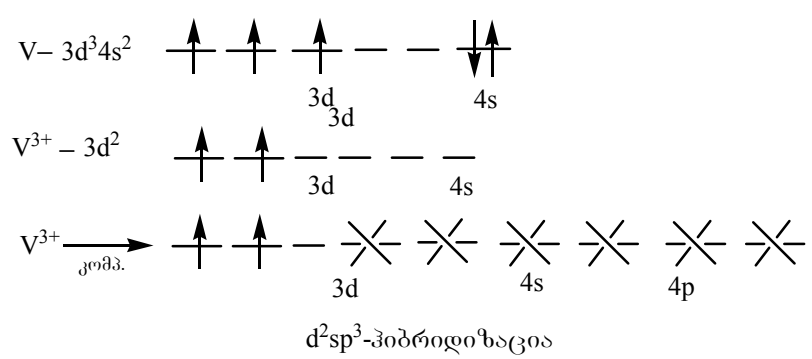
იონურ კომპლექსებში არ ხდება ლიგანდისა და მეტალთა იონების ორბიტალების გადაფარვა. ამ დროს მეტალსა და ლიგანდს შორის ადგილი აქვს მხოლოდ ელექტროსტატიკურ ურთიერთქმედებას. ასე რომ, კომპლექსწარმოქმნელის ელექტრონული კონფიგურაცია ამ შემთხვევაში ცვლილებას არ განიცდის. აქედან გამომდინარე, თუ თავისუფალ იონში იყო გაუწყვილებელი ელექტრონები, კომპლექსში ხდება მათი შენარჩუნება.

მაგრამ ზოგიერთი კომპლექსის აღნაგობის ასხნა ამ მიდგომით არ ხერხდება. მაგალითად, აღმოჩნდა, რომ  $\text{Ni}(\text{II})$ -ის ყველა ოქტაედრული კომპლექსი პარამაგნიტურია, ამავე დროს, ყველა მათგანის „იონურისათვის“ მიკუთვნება შეუძლებელია, რადგან  $\text{Ni}^{2+}$ -ის ბევრი კომპლექსი კინეტიკურად „ინერტულია“ – ლიგანდების მიმოცვლა ძნელად მიმდინარეობს. ამიტომ ასეთი კომპლექსნაერთებისთვის აუცილებელია დონორულ-აქცეპტორული ურთიერთქმედების გათვალისწინება.

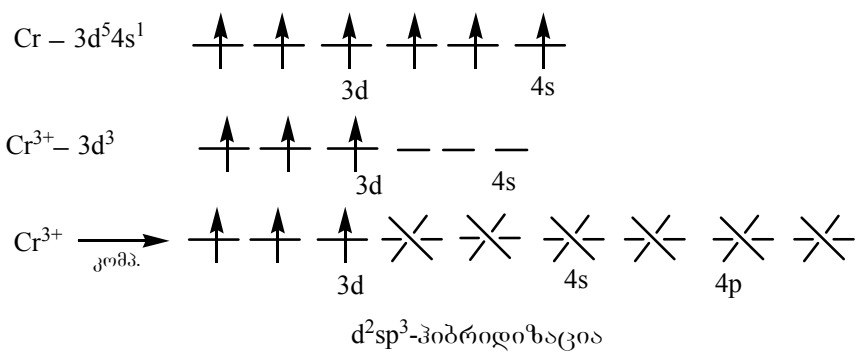
ვალენტური ბმების მეთოდით ასეთი შემთხვევებისთვის შემოტანილია შიგა და გარეორბიტალური კომპლექსების ცნება. ერთი და მეორეც წარმოიქმნება დონორულ-აქცეპტორული ურთიერთქმედებით, იმ განსხვავებით, რომ ერთ შემთხვევაში კიბრიდიზაციაში მონაწილეობს  $(n-1)d$  ორბიტალები (შიგაორბი-

ტალური), მეორე შემთხვევაში კი nd ორბიტალები (გარეორბიტალური), რომელთაც შიგა d-ორბიტალებთან შედარებით მაღალი ენერგია აქვთ.

აღმოჩნდა, რომ გარე d-ორბიტალების ჰიბრიდიზაციით მიღებული კომპლექსები ლაბილურია (ადვილად გარდაიქმნებიან), ხოლო შიგა d-ორბიტალური ჰიბრიდიზაციის დროს განასხვავებენ ორ შემთხვევას: 1. კომპლექსი ლაბილურია, თუ ბმის წარმოქმნაში არმონაწილე რომელიმე d-ორბიტალი ვაკანტურია; 2. კომპლექსი ინერტულია, თუ ბმის წარმოქმნაში არმონაწილე ყველა d-ორბიტალი შევსებულია (თითო-თითო ან წყვილი ელექტრონით). მაგალითად,  $V^{3+}$ -ის კომპლექსები ლაბილურია, რადგან მის ელექტრონულ კონფიგურაციაში ერთი d-ორბიტალი ვაკანტურია:



მეორეს მხრივ,  $Cr^{3+}$ -ის კომპლექსები ინერტულია, რადგან ყველა d-ორბიტალი შევსებულია (თითო ელექტრონით):



ამგვარად, კომპლექსნაერთთა რეაქციისუნარიანობის ამაღლებას ხელს უწყობს გარე d-ორბიტალური ჰიბრიდიზაცია და ვაკანტური d-ორბიტალების არსებობა. განხილული მაგალითებიდან ნათელია, რომ შპ მეთოდი კომპლექსნაერთთა ფარდობითი რეაქციისუნარიანობის პროგნოზირების საშუალებას იძლევა.

აღმოჩნდა, რომ მკვეთრად გამოხატული ელექტროდონორული ლიგანდების შემთხვევაში, კომპლექსწარმოქმნის პროცესში შესაძლებელია კომპლექსწარმოქმნელის გაუწყვილებელი ელექტრონების გაწყვილება და დაბალსპინური კომპლექსების წარმოქმნა, მაგ.,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ . ელექტროაკცეპტორული ლიგანდების შემთხვევაში ელექტრონების გაწყვილება არ ხდება, რის გამოც მიიღება მაღალსპინური კომპლექსები, მაგ.  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ .

აღსანიშნავია, რომ ვალენტური ბმების მეთოდს კომპლექსური ნაერთების ზოგიერთი თვისების ასსნა არ შეუძლია. ეს მეთოდი ვერ ხსნის კომპლექსების შთანთქმის სპექტრებს, ვერ ითვალისწინებს კომპლექსწარმოქმნელსა და ლიგანდს შორის

π-დატიური ურთიერთქმედების შესაძლებლობას (რომელიც მნიშვნელოვნად ზრდის კომპლექსის მდგრადობას), საერთოდ ვერ ხსნის „სენდვიჩური“ და ზოგიერთი სხვა რთული კომპლექსის აღნაგობას და ა.შ.

## 12. კრისტალური ველის თეორია

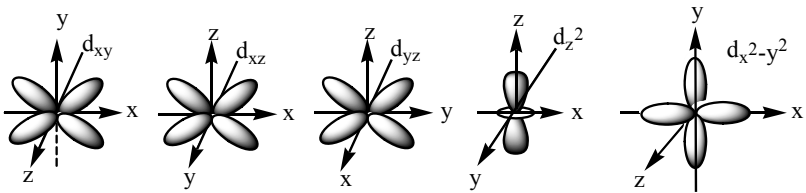
კრისტალური ველის თეორია ემყარება ცენტრალურ იონსა და ლიგანდებს შორის ურთიერთქმედების ელექტროსტატიკურ ხასიათს. ამ თეორიის მიხედვით, კომპლექსწარმოქმნელსა და ლიგანდს შორის ბმა იონური ან იონ-დიპოლურია. ეს თეორია ითვალისწინებს ცენტრალური იონის d-ორბიტალების განსხვავებულ სივრცით განლაგებას და, აქედან გამომდინარე, მათი ენერგიების განსხვავებულად შეცვლას ლიგანდის ორბიტალების ურთიერთქმედების შედეგად.

კრისტალური ველის ქვანტური თეორია თავდაპირველად შემუშავებულია ჰ. ბიოტეს მიერ კრისტალური ნივთიერების თვისებების შესასწავლად და სახელწოდებაც აქედან მიიღო. შემდგომ აღმოჩნდა, რომ ეს თეორია თანაბრად მისაღებია გეომეტრიულად სიმეტრიულად განლაგებულ, ელექტრულად ურთიერთმოქმედ ნაწილაკებისაგან აგებული ნებისმიერი სისტემისათვის, როგორცაა, მაგალითად, კომპლექსური იონები.

ეს თეორია არ ითვალისწინებს ლიგანდების ზომებს და ელექტრონულ აღნაგობას. ლიგანდები ამ შემთხვევაში განიხილება, როგორც წერტილოვანი უარყოფითი მუხტები ან დიპო-

ლები, რომლებიც სივრცეში ისე ორიენტირდებიან, რომ მათ შორის არსებული ურთიერთგანზიდვის ენერგია მინიმალური იყოს. ექვსის ტოლი კოორდინაციული რიცხვის შემთხვევაში ეს პირობა ლიგანდების ოქტაედრული განლაგებისას მიიღწევა, ხოლო 4-ის ტოლი პრ-ის შემთხვევაში – ტეტრაედრული ან კვადრატული განლაგებისას.

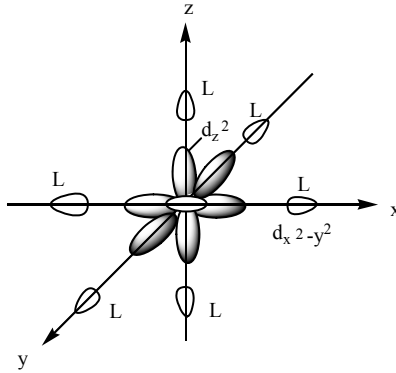
გარდამავალი მეტალების d-ელექტრონები განაწილებულია (პაულის პრინციპის და ჰუნდის წესების შესაბამისად) ერთი და იმავე ღონის ხუთ d-ორბიტალზე ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  და  $d_{yz}$ ), რომლებიც თავისუფალ ატომში ან იონში ენერგეტიკული თვალსაზრისით ტოლფასია. ისინი ერთმანეთისაგან მხოლოდ სივრცითი ორიენტაციით განსხვავდებიან. d-ორბიტალებიდან სამი:  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  და  $d_{yz}$ , განლაგებულია დეკარტის სამგანზომილებიან კოორდინატთა სისტემაში კოორდინატთა ღერძებს შორის,  $d_{z^2}$  – z-ღერძის გასწვრივ,  $d_{x^2-y^2}$  – x და y კოორდინატთა ღერძების გასწვრივ.



ასეთ ორბიტალებს გადაგვარებულს უწოდებენ. თუ წარმოვიდგენთ, რომ ლიგანდები ქმნიან თანაბარი განაწილების სფერულ ელექტროსტატიკურ ველს, რომლის ცენტრშიც ცენტრალური იონია, მაშინ d-ორბიტალების ენერგია, ლიგანდების



განმზიდავი ძალის მოქმედებით, ერთნაირად შეიცვლება ისე, რომ მათი გადაგვარებულობა არ მოიხსნება – ყველა  $d$ -ორბიტალი რჩება ენერგეტიკულად ტოლფასი. სხვა მდგომარეობასთან გვაქვს საქმე, როცა იონი ლიგანდების ოქტაედრულ, ტეტრაედრულ ან სხვა ტიპის გარემოცვაშია (ნაკლებ სიმეტრიულში, ვიდრე სფერული). ამ შემთხვევაში, სხვადასხვანაირად ორიენტირებული  $d$ -ორბიტალების მიმართ ლიგანდთა ველის გავლენა განსხვავებულია და, შესაბამისად, მათი ენერგიებიც განსხვავებულად იცვლება – ისინი აღარ იქნება ენერგეტიკულად ტოლფასი – ასეთ პირობებში გადაგვარებულობა იხსნება. ლიგანდების ოქტედრული გარემოცვისას  $d$ -მეტალების იონთა ორბიტალები, რომლებიც ოქტაედრის ღერძების გასწვრივ არის მიმართული, რომლის წვეროებშიც ლიგანდებია, განიცდიან უფრო მეტ ელექტროსტატიკურ ურთიერთქმედებას, ვიდრე ის  $d$ -ორბიტალები ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  და  $d_{yz}$ ), რომლებიც ამ ღერძებს შორის არსებული კუთხის ბისექტრისას გასწვრივაა ორიენტურებული (იხ. ნახ. 1,  $L$ -ით აღნიშნულია ლიგანდები,  $O$  – მათი შესაბამისი ორბიტალი).



ნახ. 1.

ლიგანდების ოქტაედრული ველი

$d_{x^2-y^2}$  და  $d_{z^2}$  ორბიტალების ენერგია ოქტაედრულ კომპლექსებში აღმოჩნდება უფრო მაღალი, ხოლო  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  და  $d_{yz}$  ორბიტალების კი – უფრო დაბალი იმ ენერგიასთან შედარებით, რომელიც მათ აქვთ გადაგვარებულ მდგომარეობაში, ე.ი. თუ სფერული სიმეტრიის ველში გარდამავალი მეტალის ატომის ან იონის ყველა ხუთი  $d$  ორბიტალი ენერგიით ერთნაირია, ოქტაედრულ ველში ისინი ორი განსხვავებული ენერგიის მქონე ჯგუფად იყოფა: ენერგეტიკულად ხელსაყრელი  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  და  $d_{yz}$  ორბიტალები, რომლებსაც აღნიშნავენ  $t_{2g}$ -თი და ორი ენერგეტიკულად არახელსაყრელი ორბიტალი –  $d_{x^2-y^2}$  და  $d_{z^2}$ , რომელსაც  $e_g$ -თი აღნიშნავენ.

$t_{2g}$  და  $e_g$  (იხ. დანართი 2) ორბიტალების ენერგიათა სხვაობას **გახლეჩის ენერჯიას** უწოდებენ და აღნიშნავენ  $\Delta$ -თი. მისი ექსპერიმენტული განსაზღვრა კომპლექსური ნაერთის შთანთქ-

მის სპექტრის საფუძველზე ხდება. ოქტაედრული კომპლექსებისათვის, იონური ლიგანდების შემთხვევაში,  $\Delta$ -ს განსაზღვრა შეიძლება შემდეგი ფორმულით:

$$\Delta \approx \frac{5eqa^4}{3r^2}$$

სადაც:  $e$  – ელექტრონის მუხტია,  $q$  – იონის მუხტი,  $a$  – d-ელექტრონების მანძილი ატომბირთვამდე,  $r$  – მანძილი იონის ცენტრსა და ლიგანდების ცენტრებს შორის.

ნეიტრალური ლიგანდების შემთხვევაში:

$$\Delta \approx \frac{5e\mu a^4}{r^6}$$

სადაც:  $\mu$  – ლიგანდის დიპოლური მომენტი.

$\Delta$ -ს სიდიდის მიხედვით ლიგანდების განლაგება რიგში ასეთია:



ამ რიგს *სპექტროქიმიური რიგი* ეწოდება.

აღმოჩნდა, რომ ოქტაედრულ კომპლექსებში გახლეჩის ენერგია  $t_{2g}$  ორბიტალებზე მყოფი თითოეული ელექტრონისათვის, გადაგვარებული ორბიტალების ენერგიასთან შედარებით,  $3/5 \Delta$  ოქტ. დაბალია, ხოლო  $e_g$  ორბიტალებზე  $2/5 \Delta$  ოქტ. მაღალი.

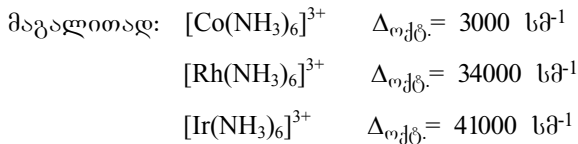
$\Delta$ -ს მნიშვნელობა დამოკიდებულია კომპლექსის კონფიგურაციაზე, ლიგანდისა და კომპლექსწარმოქმნელის ბუნებაზე. კომპლექსის სხვადასხვა სივრცით კონფიგურაციას  $\Delta$ -ს განსხვავებული მნიშვნელობა შეესაბამება.

ლიგანდთა ტეტრაედრული გარემოცვისას  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  და  $d_{yz}$  ორბიტალები ლიგანდთა ველის უფრო ძლიერ გავლენას განიცდიან, ვიდრე  $d_{x^2-y^2}$  და  $d_{z^2}$  ორბიტალები. ამიტომ ელექტრონებს  $e_g$  ორბიტალებზე უფრო დაბალი ენერგია აქვთ, ვიდრე  $t_{2g}$  ორბიტალებზე. ამასთან, ტეტრაედრული გარემოცვისას გახლეჩის ენერგიის მნიშვნელობა, ოქტაედრულთან შედარებით, დაბალია. თუ ლიგანდები და მათი დაშორება კომპლექსწარმოქმნელისგან ერთნაირია, ტეტრაედრული გარემოცვის  $\Delta$ -ს მნიშვნელობა ოქტაედრულის  $4/9$ -ს შეადგენს ( $\Delta_{ტეტრ.} = 4/9 \Delta_{ოქტ.}$ ). ტეტრაედრულ კომპლექსნაერთებში  $t_{2g}$ -ქვედონის თითოეული ელექტრონის ენერგია  $2/5 \Delta_{ტეტრ.}$ -ით უფრო მაღალია, ხოლო  $e_g$ -ზე  $3/5 \Delta_{ტეტრ.}$ -ით უფრო დაბალია (ხუთჯერ გადაგვარებულ მდგომარეობასთან შედარებით).

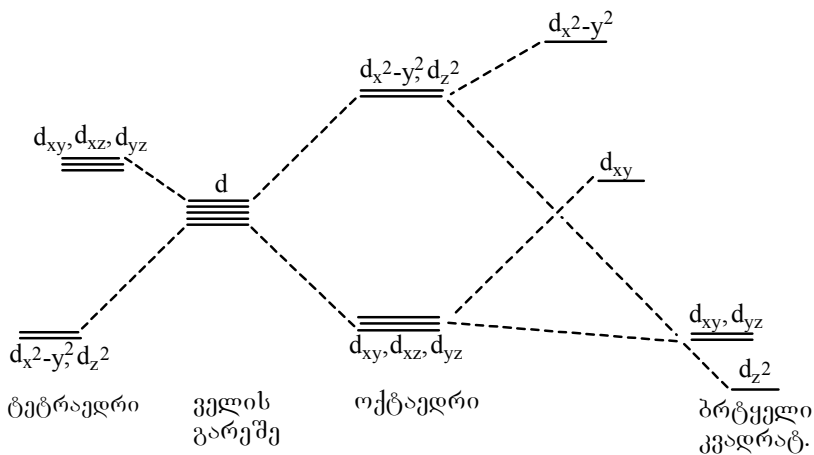
გახლეჩის ენერგია გარდამავალ მეტალთა ჟანგვის ხარისხის ზრდასთან ერთად იზრდება, რამდენადაც ჟანგვის ხარისხის ზრდასთან ერთად ცენტრალურ იონსა და ლიგანდს შორის მანძილი მცირდება და ურთიერთქმედება ძლიერდება.

გარდა ამისა, გახლეჩის ენერგია იზრდება  $3d$ -,  $4d$ -,  $5d$ -მომართულებით. გარდამავალ მეტალებში, პერიოდის ნომრის ზრდასთან ერთად,  $\Delta$ -ს სიდიდე  $30$ - $35\%$ -ით იზრდება. ეს გამოწვე-

ვეულისა d-ორბიტალების სივრცითი გაწევილობის ზრდით, რაც აძლიერებს ლიგანდებთან ურთიერთქმედებას (ტოპოლოგია უფრო ხელსაყრელი ხდება).



ნახ. 2-ზე მოცემულია ცენტრალური იონის d-ორბიტალების ენერგეტიკული გახლეჩა სხვადასხვა სიმეტრიის ველში:



ნახ. 2

ცენტრალური იონის d-ორბიტალების ენერგეტიკული გახლეჩა სხვადასხვა სიმეტრიის ველებში

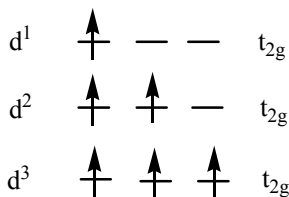
კრისტალური ველის თეორია საკმაოდ მარტივად და თვალსაჩინოდ ხსნის კომპლექსთა მაგნიტურ თვისებებს, შთანთქმის სპექტრებსა და რიგ სხვა მახასიათებლებს. ამისთვის საჭიროა ლიგანდების ველში მოქცეული ცენტრალური იონის d-ორბიტალებზე ელექტრონების განაწილების ცოდნა. ეს უკანასკნელი დამოკიდებულია გახლეჩის ენერგიისა ( $\Delta$ ) და იმ ენერგეტიკულ დანახარჯს ( $\rho$ ) შორის თანაფარდობაზე, რაც საჭიროა ელექტრონების გასაწყვილებლად.

როცა ერთი და იგივე ორბიტალის ელექტრონების განზიდვის ენერგია გახლეჩის ენერგიაზე მაღალია (სუსტი ველის შემთხვევა), მაშინ ორბიტალები თანდათან შეივსება თითო ელექტრონით და შემდეგ დაიწყება გაწყვილება. ამ შემთხვევაში მიიღება მაღალ-სპინური, პარამაგნიტური კომპლექსები. ძლიერი ველის შემთხვევაში ( $\Delta > \rho$ ), ჯერ ბოლომდე ივსება დაბალი ენერგიის ორბიტალები – ოქტაედრულ კომპლექსებში და მხოლოდ ამის შემდეგ დაიკავებს ელექტრონი მაღალი ენერგიის ორბიტალებს. შედეგად მიიღება დიამაგნიტური, დაბალ-სპინური კომპლექსები.

ცენტრალური იონის ელექტრონული სტრუქტურებისა და სპექტროქიმიურ რიგში ლიგანდების მდებარეობის მიხედვით, კომპლექსწარმოქმნა დაკავშირებულია სხვადასხვა სიდიდის ენერგიის მოგებასთან. ამ ენერგიას *კრისტალური ველის სტაბილიზაციის ენერგიას* (კვსე) უწოდებენ. სტაბილიზაციის მიღწევა ხდება ლიგანდთა ველით გახლეჩილი მოცემული დონის

ნაკლები ენერგიის ქვედონეზე ცენტრალური ატომის ელექტრონების განთავსებით.

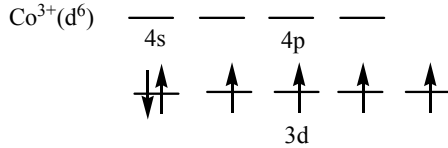
განვიხილოთ ლიგანდთა ოქტაედრულ გარემოცვაში მყოფი ცენტრალური იონის d-ელექტრონების განაწილება. ელექტრონები, პირველ ყოვლისა, დაიკავებს ნაკლები ენერგიის  $t_{2g}$ -ორბიტალებს:



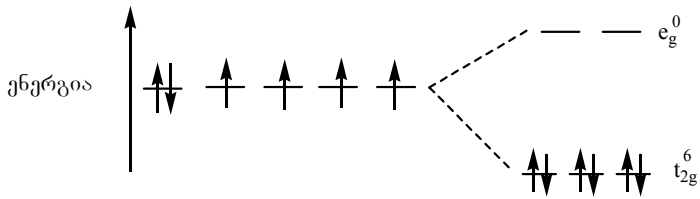
ელექტრონები, ჰუნდის წესის შესაბამისად, რჩება გაუწყვილებელი. ამასთან, ელექტრონების რიცხვის ზრდასთან ერთად, კრისტალური ველის სტაბილიზაციის ენერგია იზრდება ( $t_{2g}^1, t_{2g}^2, t_{2g}^3$ ).

$d^4$  კონფიგურაციის შემთხვევაში, მეოთხე ელექტრონს ორი შესაძლებლობა აქვს. ლიგანდთა ძლიერი ველის შემთხვევაში ( $\Delta > p$ ) გაგრძელდება  $t_{2g}$  ორბიტალებზე ელექტრონების ჩასახლება, ე.ი. მოხდება ელექტრონთა გაწყვილება (არ მოხდება ელექტრონის გადასვლა ენერგეტიკულად არახელსაყრელ  $e_g$  ორბიტალებზე). კვსმ მომდევნო ელექტრონების რიცხვის ზრდასთან თანდათან გაიზრდება  $t_{2g}^6$ -მდე. ამ დროს  $e_g$  ვაკანტურია და კვსმ არის მაქსიმალური (კვსმ =  $12/5 \Delta_{\text{ოქტ}}$ ). ეს არის ძლიერი ლიგანდის ოქტაედრულ ველში ენერგიის ყველაზე მაღალი მოგების შემთხვევა.

$\text{Co}^{3+}$  თავისუფალ იონში d-ელექტრონების განაწილება ასეთია:



გამოთვლილია, რომ  $\text{Co}^{3+}$ -იონში ერთი და იგივე ორბიტალების ელექტრონ-ელექტრონის განზიდვის ენერგია 252 კჯ/მოლის ტოლია, ხოლო 3d-ორბიტალების გახლეჩის ენერგია ამიაკის მოლეკულების ოქტაედრულ ველში – 265 კჯ/მოლისა ( $\Delta > \rho$ ).



განხილული კომპლექსი დაბალსპინური და დიამაგნიტურია, მაგრამ  $d^6$ -ის ზემოთ d-ელექტრონების რიცხვის ზრდისას, ისინი იძულებული არიან დაიკავონ ენერგეტიკულად არახელსაყრელი  $e_g$  ორბიტალები, რაც იწვევს კრისტალური ველის სტაბილიზაციის ენერგიის შემცირებას, ხოლო თუ  $e_g$  მთლიანად შეივსება ( $e_g^4$ ), ეს ენერგია, ცხადია, ნულის ტოლი გახდება:

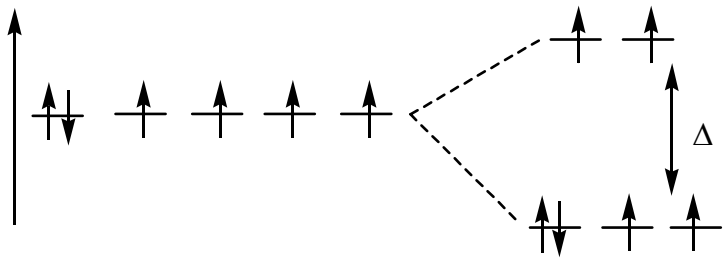
$$\begin{array}{ll} t_{2g}^6 & \text{კვსმ} = 2/5 \Delta_{\text{ოქტ}} \cdot 6 = 12/5 \Delta_{\text{ოქტ}} \\ e_g^4 & \text{კვსმ} = 3/5 \Delta_{\text{ოქტ}} \cdot 4 = 12/5 \Delta_{\text{ოქტ}} \end{array}$$



(ე.ი. მოხდება ენერგიების კომპენსირება და ჯამი ნულის ტოლი გახდება).

სუსტი ველის ლიგანდების ოქტაედრული გარემოცვისას ( $\Delta < \rho$ ), მეოთხე d-ელექტრონი, რომელსაც არა აქვს ორბიტალზე მყოფი ელექტრონის განზიდვის დასაძლევად საჭირო ენერგია, იკავებს ერთ-ერთ  $e_g$  ორბიტალს და ამით ამცირებს კრისტალური ველის სტაბილიზაციის ენერგიას ( $t_{2g}^3, d_g^1$ ). მეხუთე d-ელექტრონის შემთხვევაში ( $d_g^2$ ) მოხდება d-ორბიტალების სანახევროდ შევსება –  $t_{2g}^3, e_g^2$  და კვსმ გახდება ნულის ტოლი.

განვიხილოთ კომპლექსი  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ . 3d-ორბიტალების გახლეჩის ენერგია F-იონების ოქტაედრულ ველში 156 კჯ/მოლის ტოლია (ე.ი.  $\rho > \Delta$ ).



კომპლექსში რეალიზდება  $t_{2g}^4 e_g^2$  კონფიგურაცია. ამასთანავე, კომპლექსში თავისუფალ იონთან შედარებით გაუწყვილებელი ელექტრონების რიცხვი არ შეცვლილა. აქედან გამომდინარე,  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  კომპლექსი მაღალსპინური და პარამაგნიტურია.

როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ,  $\text{Co}^{3+}$  ( $d^6$ ) იონის (ძლიერ ოქტაედრულ ველში)

$$\text{კვსმ} = 12/5 \Delta_{\text{ოქტ.}}$$

$\text{Co(II)}$ -ის კვსმ =  $2/5 \Delta_{\text{ოქტ.}} \cdot 6 - 3/5 \Delta_{\text{ოქტ.}} = 9/5 \Delta_{\text{ოქტ.}}$  ე.ი. უფრო ნაკლებია. ასეთივე ელექტრონული კონფიგურაცია აქვს  $\text{Ni(III)}$ -ს ( $d^7$ ).

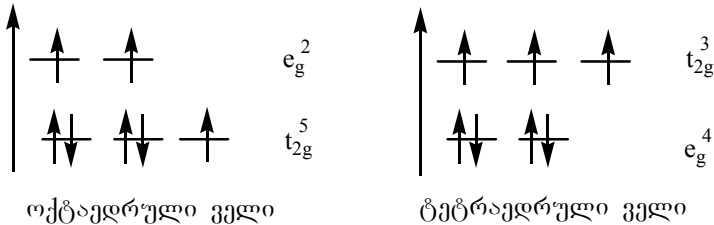
კრისტალური ველის სტაბილიზაციის ენერჯის დაბალ მნიშვნელობებს ლაბილური კომპლექსები შეესაბამება და პირიქით.

კრისტალური ველის თეორიის მიხედვით ოქტაედრული კომპლექსები ენერგეტიკული თვალსაზრისით უფრო ხელსაყრელია, ვიდრე ტეტრაედრული. თუმცა არის შემთხვევები, როცა ორივე კონფიგურაციის წარმოქმნას დაახლოებით ერთნაირი ალბათობა აქვს.

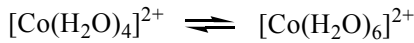
განვიხილოთ  $\text{Co(II)}$ -ის კომპლექსები.  $d$ -ელექტრონების განაწილება ლიგანდთა სუსტი ოქტაედრული ველის შემთხვევაში შემდეგნაირად ხდება  $t_{2g}^5 e_g^2$ , ტეტრაედრულში  $e_g^4 t_{2g}^2$ .

$$\text{კვსმ (ოქტ.)} = 2/5 \Delta_{\text{ოქტ.}} \cdot 5 - 3/5 \Delta_{\text{ოქტ.}} \cdot 5 = 4/5 \Delta_{\text{ოქტ.}}$$

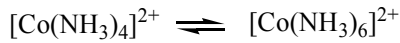
$$\text{კვსმ (ტეტრ.)} = 3/5 \Delta_{\text{ტეტრ.}} \cdot 4 - 2/5 \Delta_{\text{ტეტრ.}} \cdot 3 = 6/5 \Delta_{\text{ტეტრ.}}$$



რამდენადაც  $\Delta_{ტეტრ.} = 4/9 \Delta_{ოქტ.}$   $6/5 \Delta_{ტეტრ.} = 6/5 \cdot 4/9 \Delta_{ოქტ.} = 3/5 \Delta_{ოქტ.}$   
ამ ენერგიათა მნიშვნელობები დაახლოებით ერთნაირია –  $3/5 \Delta_{ოქტ.}$  და  $4/9 \Delta_{ოქტ.}$  ამიტომ Co(II)-ის კომპლექსებში (სუსტი ველი) ადგილი აქვს ამ ორი ფორმის წონასწორული ნარევის წარმოქმნას:



ასევეა ამიაკურ კომპლექსებშიც:



Ni(II)-ის ( $d^8$ ) ძლიერი და სუსტი ოქტაედრული ველის შემთხვევაში, ელექტრონების ერთნაირი განაწილებაა  $t_{2g}^6 e_g^2$ . თუმცა კვადრატული სიმეტრიის ძლიერ ველში, სუსტ ველთან შედარებით, ენერგიის დამატებით მოგებას აქვს ადგილი (იმასთან დაკავშირებით, რომ კვადრატული სიმეტრია d-ორბიტალების გადაგვარებულობის დამატებით მოხსნას იწვევს).

აქედან გამომდინარე, თუ  $Ni^{2+}$ -იონი მოხვდება ძლიერი ველის ლიგანდების გარემოცვაში, რომელთა მოქმედებისას მიღებული გახლენის ენერგია აკომპენსირებს  $e_g$  ქვედონეზე ელექტრონების გაწყვილებისათვის საჭირო ენერგიას, კვადრატული კონფიგურაცია, შესაძლებელია, ყველაზე ხელსაყრელი აღმოჩნდეს. კრისტალური ველის თეორიით შესაძლებელია კომპლექსთა არა მარტო მაგნიტური თვისებების, არამედ მათი სპეციფიკური შეფერილობის ახსნაც. მაგალითად,  $Ti^{3+}$ -იონს აქვს ერთი d ელექტრონი ( $d^1$ ), რომელიც ნორმალური (არააღზნებული) მდგომარეობისას იმყოფება ერთ-ერთ d-ორბიტალზე.

კრისტალური ველის თეორიის თანახმად,  $d^1$  ელექტრონი ოქტაედრულ კომპლექსში  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , დაიკავებს დაბალი ენერჯიის  $t_{2g}$  ორბიტალს. გარკვეული ენერჯიის ( $\Delta=238$  კჯ/მოლი) დახარჯვით შესაძლებელია მისი ალგუნება და გადაყვანა  $e_g$  ორბიტალზე. ამ გადასვლის დროს შთანთქმული ენერჯიის შესაბამისი სინათლის ტალღის სიგრძე არის 500 ნმ, რაც განაპირობებს  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  კომპლექს-იონის იისფერ შეფერვას. ასეთი განხილვა გასაგებს ხდის  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  და  $\text{Cd}^{2+}$  იონების მიერ უფერო კომპლექსების წარმოქმნას. ამ იონებს აქვთ  $d^{10}$  კონფიგურაცია – როცა ყველა  $d$ -ორბიტალი შევსებულია, ასე რომ, ელექტრონების გადასვლა  $t_{2g}$ -დან  $e_g$ -ზე შეუძლებელია.  $\text{Cu}^{2+}$ -იონი კი შეფერილ კომპლექსებს წარმოქმნის, რამდენადაც მას  $d^9$  კონფიგურაცია აქვს და ამის გამო არსებობს  $t_{2g}$ -დან  $e_g$ -ზე ერთი ელექტრონის გადასვლის შესაძლებლობა.

კრისტალური ველის თეორიის გამოთვლითი მეთოდები მოიცავს სიმეტრიისა და ჯგუფთა თეორიის მათემატიკურ აპარატს. ამ ურთულესი მასალის ზოგიერთი ასპექტი მოყვანილია დანართში №1.

კრისტალური ველის თეორია ხშირ შემთხვევაში საშუალებას იძლევა აიხსნას კომპლექსების სტერეოქიმია და მათი ზოგიერთი თვისება (სპექტრული კანონზომიერებანი, მაგნიტური თვისებები და სხვ.) ამ თეორიის ძირითადი ნაკლია ის, რომ კომპლექსწარმოქმნელი იონისა და ლიგანდების ელექტრონული სტრუქტურა განიხილება იზოლირებულად და მათ შორის ურთიერთქმედებათა მთელი ერთიანობა მოდელირდება რო-

გორც წერტილოვანი მუხტების ურთიერთქმედება. ეს ნაკლი გამოსწორდა მოლეკულური ორბიტალების მეთოდში.

### 1.3. მოლეკულური ორბიტალების მეთოდი

*მოლეკულური ორბიტალების მეთოდი* (მ<sup>0</sup>-მეთოდი) დღეისათვის ქიმიური სისტემების და, მათ შორის, კომპლექსნაერთთა ელექტრონული სტრუქტურის აღწერის ყველაზე უფრო სრულყოფილ თეორიულ მოძღვრებას წარმოადგენს, თუმცა მისი გამოყენება მნიშვნელოვან გამოთვლით სირთულეებთანაა დაკავშირებული.

კოორდინაციული ნაერთების აღწერისას შენარჩუნებულია *მ<sup>0</sup>-მეთოდის* ცენტრალური დებულება – ბმა კომპლექსურ ნაერთებში ხორციელდება მრავალცენტრიანი მოლეკულური ორბიტალების საშუალებით, რომლებიც ერთმანეთთან აკავშირებს სისტემაში შემავალ ყველა ატომს.

კომპლექსური ნაერთის მოლეკულური ორბიტალი  $\Psi$  ზოგადად ასე ჩაიწერება:

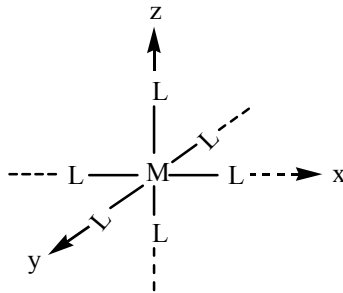
$$\Psi = a\Psi_0 + b\Phi$$

სადაც:  $\Psi_0$  – ცენტრალური იონის ატომური ორბიტალია, ხოლო  $\Phi$  – ლიგანდების სისტემის მოლეკულური ორბიტალი (*ე.წ. ჯგუფური ორბიტალი*).  $\Phi$  ტოლია ლიგანდების ატომური ორბიტალების წრფივი კომბინაციისა:

$$\Phi = \sum_{i=1}^n c_i \phi_i$$

მოლეკულური ორბიტალების აგებისას გადამწყვეტი როლი ენიჭება საწყისი ატომური ორბიტალების სიმეტრიას. რადგან ამ საკითხის დეტალური ანალიზი მოითხოვს ჯგუფთა თეორიის მათემატიკური აპარატის გამოყენებას (იხ. დანართი 1), მოგვყავს მხოლოდ თვისობრივი წარმოდგენები ოქტაედრული  $ML_6$  კომპლექსისათვის (რომლებიც არ შეიცავენ  $\pi$ -ბმას).

ნახ. 3-ზე მოყვანილია  $ML_6$  ოქტაედრული კომპლექსის განლაგება დეკარტის სამგანზომილებიან კოორდინატთა სისტემაში:



ნახ. 3.

### $ML_6$ ოქტაედრული კომპლექსის განლაგება დეკარტის სამგანზომილებიან კოორდინატთა სისტემაში

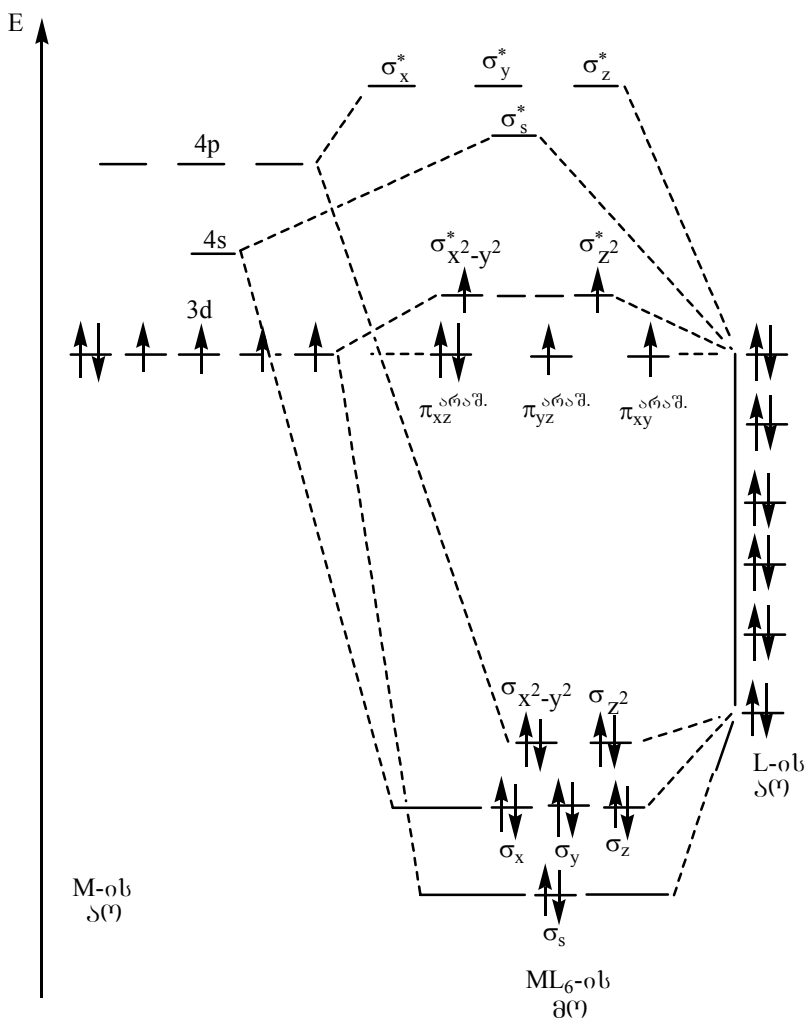
ნახ. 3-დან ნათელია, რომ  $d_z^2$  ორბიტალი ურთიერთქმედებს ექვსივე ლიგანდის (ჯგუფური) ორბიტალთან. ამასთანავე, იმ ლიგანდების ორბიტალებს, რომლებიც განლაგებულია z-ის გასწვრივ, მოლეკულურ ორბიტალში უფრო მაღალი წვლილი შეაქვთ (იხ. დანართი 2).  $d_{x^2-y^2}$  ორბიტალი ურთიერთქმედებს

მხოლოდ  $x$  და  $y$  კოორდინატთა ღერძის გასწვრივ განლაგებული ლიგანდების ორბიტალებთან.  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  და  $d_{zx}$  არ ურთიერთქმედებენ ლიგანდების ორბიტალებთან. ოქტაედრულ კომპლექსებში (სადაც არ რეალიზდება  $\pi$ -ბმა), მათ გააჩნიათ არაშემაკავშირებელი ორბიტალების ბუნება და ლოკალიზებული არიან მეტალის ცენტრალურ ატომზე.

$s$ -ორბიტალი, სფერული სიმეტრიის გამო, ერთნაირად მოქმედებს ექვსივე ლიგანდის ორბიტალებთან. თითოეული  $p$ -ორბიტალი ( $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ) მოქმედებს მხოლოდ იმ ორი ლიგანდის ორბიტალებთან, რომლებიც შესაბამისი კოორდინატთა ღერძის გასწვრივ არიან განლაგებული.

ამგვარად,  $ML_6$  ოქტაედრულ კომპლექსს ( $\pi$ -ბმების გარეშე), ძირითად მდგომარეობაში აქვს შვიდი ენერგეტიკული დონე: სამი მაკავშირებელი, ერთი არამაკავშირებელი და სამი – გამთიშავი.

ნახ. 4-ზე მოცემულია მაღალსპინური ოქტაედრული  $ML_6$  კომპლექსის –  $[CoF_6]^{3-}$ -ის მოლეკულურ-ორბიტალური დიაგრამა:

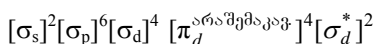


ნახ. 4.

მაღალსპინიანი ოქტაედრული  $ML_6$  კომპლექსის –  $[CoF_6]^{3-}$   
 მოლეკულურ-ორბიტალური დიაგრამა

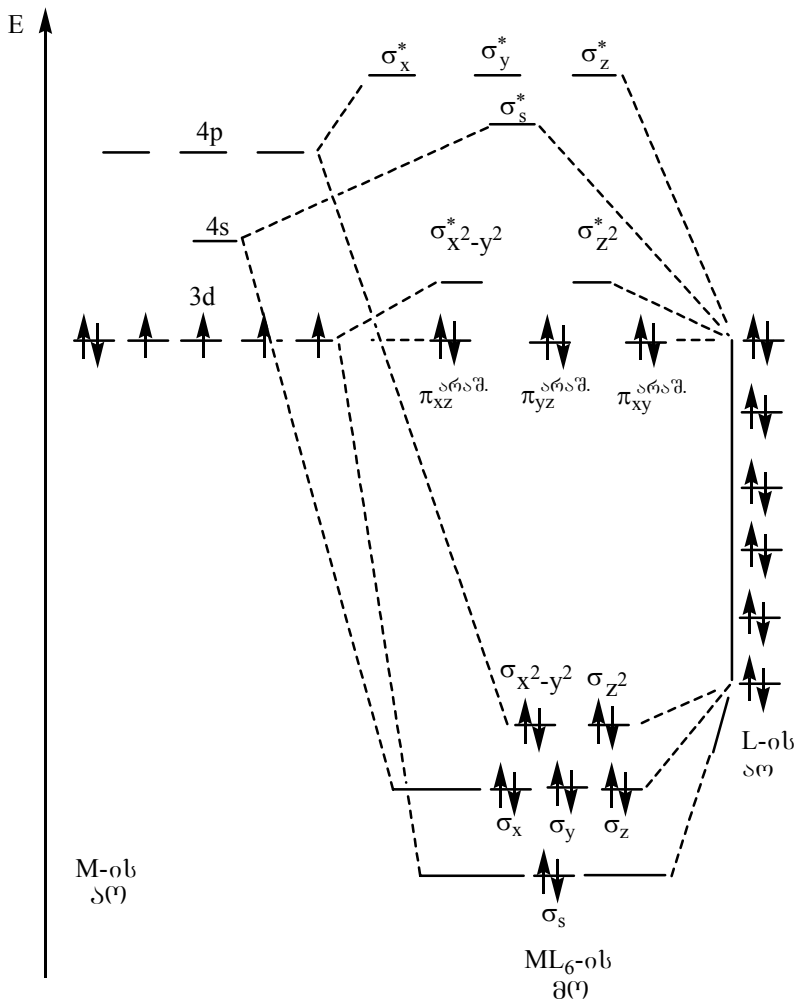


ამგვარად,  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  კომპლექსში 12 ელექტრონი განლაგებულია მაკავშირებელ ორბიტალებზე, 4 – არამაკავშირებელზე და 2 – გამთიშავზე. მისი შემოკლებული ორბიტალური ჩანაწერი იქნება:



( $\pi_d$ -თი აღნიშნულია არამაკავშირებელი  $\pi_{xz}$ ,  $\pi_{yz}$ ,  $\pi_{xy}$  ორბიტალები).

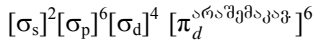
ნახ. 5-ზე მოცემულია დაბალსპინიანი ოქტაედრული  $\text{ML}_6$  კომპლექსის –  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -ის მოლეკულურ-ორბიტალური დიაგრამა:



ნახ. 5.

დაბალსპინიანი ოქტაედრული  $ML_6$  კომპლექსის –  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$   
 მოლეკულურ-ორბიტალური დიაგრამა

ამგვარად,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  კომპლექსში 12 ელექტრონი განლაგებულია შემაკავშირებელ ორბიტალებზე, 6 – არამაკავშირებელზე. ამგვარად, მისი შემოკლებული ორბიტალური ჩანაწერი იქნება:



როდესაც ოქტაედრულ  $\text{ML}_6$  კომპლექსში წარმოიქმნება  $\pi$ -ბმებიც, შესაბამის დიაგრამას კიდევ უფრო რთული სახე ექნება.

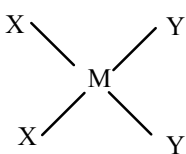
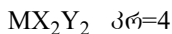
ზოგჯერ მოლეკულურ-ორბიტალურ დიაგრამაზე  $\sigma_s$  და  $\sigma_s^*$  ორბიტალები აღინიშნება როგორც  $\alpha_{1g}$  და  $\alpha_{1g}^*$ ;  $\sigma_p$  და  $\sigma_p^*$  ორბიტალები – როგორც  $t_{1u}$  და  $t_{1u}^*$ ;  $\sigma_d$  და  $\sigma_d^*$  ორბიტალები – როგორც  $e_g$  და  $e_g^*$ ;  $\pi_d$  ორბიტალები – როგორც  $t_{2g}$  (იხ. დანართი 2).

## 2. იზომერიის ტიპები კომპლექსნაერთებში

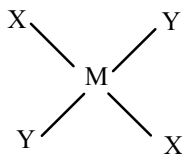
კოორდინაციულ ნაერთებში არჩევენ ე.წ. **ჰეშმარიტ იზომერიას**, რომლის დროს შიგა კოორდინაციული სფეროს შემადგენლობა და ლიგანდები უცვლელია (მათ მიეკუთვნება: გეომეტრიული, ოპტიკური, კონფორმაციული, ბმების) და **ფსევდო-იზომერიას**, რომლის დროს შიგა კოორდინაციული სფეროების შემადგენლობა ან ლიგანდები იცვლება (ლიგანდური, კოორდინაციული, იონიზაციის).

## 2.1. ჭეშმარიტი იზომერია

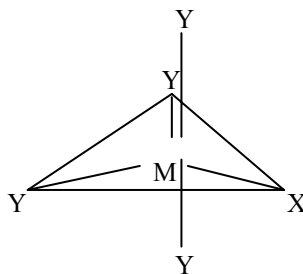
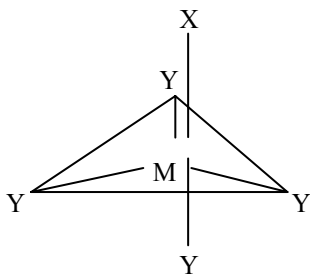
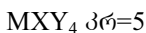
გეომეტრიული (სივრცითი) იზომერია განპირობებულია შიგა კოორდინაციულ სფეროში სხვადასხვა ლიგანდის განსხვავებული განლაგებით. მაგალითად, თუ ყველა ლიგანდი მონოდენტატურია და კოორდინაციული რიცხვია 4,5 ან 6, გვაქვს:



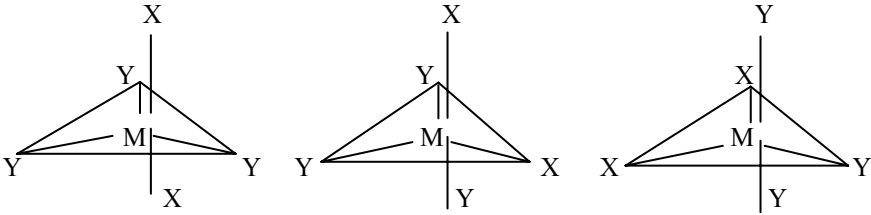
ცის-



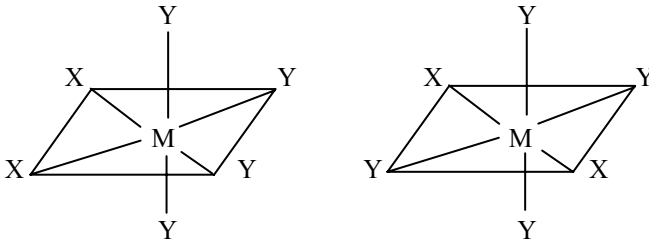
ტრანს-



$MX_2Y_3$  ძრ=5



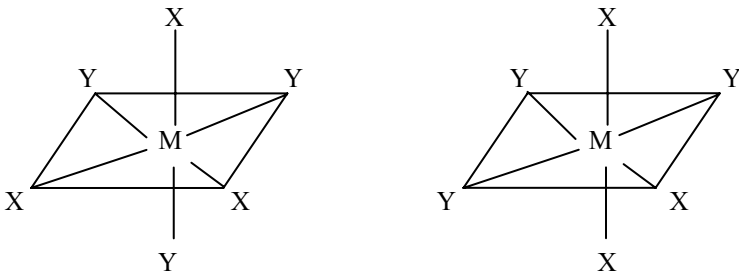
$MX_2Y_4$  ძრ=6



ცის-

ტრანს-

$MX_3Y_3$  ძრ=6

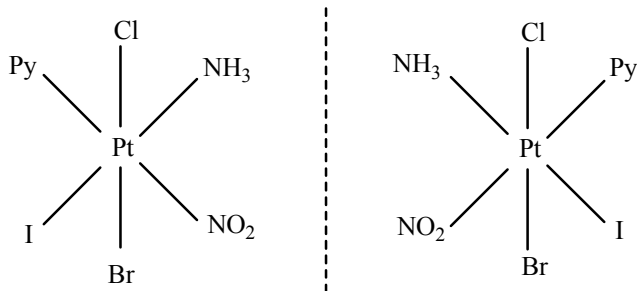


ცის-(წახსნაგოვანი)

ტრანს-(მერიდიანალური)

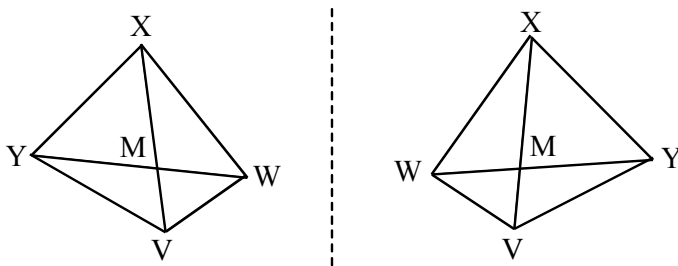
### ოპტიკური იზომერია

თუ ოქტაედრულ კომპლექსში ექვსივე მონოდენტატური ლიგანდი განსხვავებულია  $MX_1X_2X_3X_4X_5X_6$ , შესაძლებელია 15 გეომეტრიული იზომერის არსებობა, რომელთაგან თითოეული წარმოქმნის 2 ოპტიკურ იზომერს (ანტიპოდს). მაგალითად:

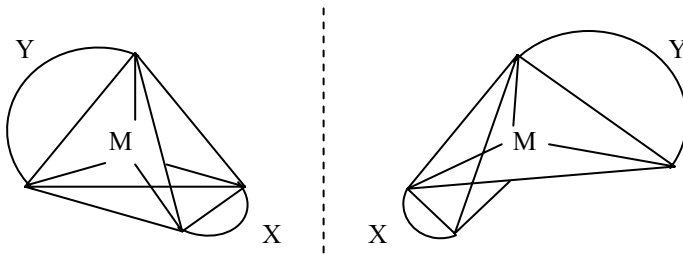


სადაც Py – პირიდინია

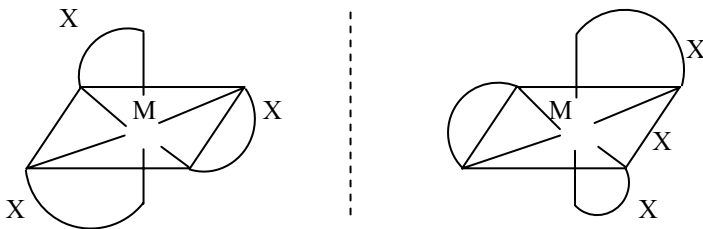
ტეტრაედრული სტრუქტურა, სადაც ოთხივე მონოდენტატური ლიგანდი განსხვავებულია  $MX_1Y_1V_1W_1$ :



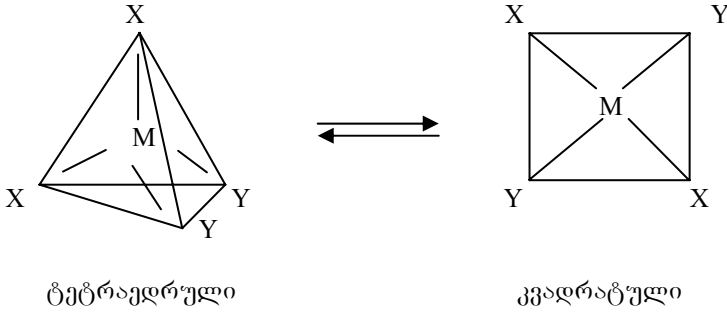
ტეტრაედრული სტრუქტურა, სადაც ორი ბიდენტატური ლიგანდი განსხვავებულია  $MX_2Y_2$ :



ოქტაედრული კომპლექსები, სადაც სამი ერთნაირი ბიდენ-ტატური ლიგანდია  $M(XX)_3$ :



**კონფორმაციული იზომერია** – ამ დროს ხდება კოორდინაციული პოლიედრის ფორმის შეცვლა, მაგალითად, ტეტრაედრი გადადის კვადრატში (როგორც წესი, ეს პროცესი რეალიზდება ფიზიკური პირობების შეცვლით – ტემპერატურა, წნევა):

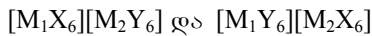


**ბმების იზომერიის** დროს იცვლება მონოდენტატური ლიგანდის მეტალთან ბმის ცენტრი (ატომი). ამ დროს, ლიგანდს უნდა გააჩნდეს ორი ან მეტი არაექვივალენტური დონორული ცენტრი. მაგალითად,  $\text{NCS}^-$ -ს შეუძლია კოორდინირება N ან S ატომით;  $\text{NO}_2^-$ -ს N ან O ატომით და ა.შ.

## 2.2. ფსევდო-იზომერია

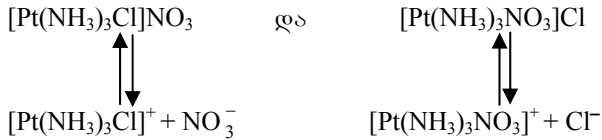
**ლიგანდური იზომერია** განპირობებულია იზომერული ლიგანდების არსებობით (მაგ.: – ბუტილი და იზობუტილი).

**კოორდინაციული იზომერია** განპირობებულია კომპლექსურ კატიონში და ანიონებში ლიგანდების განსხვავებული განაწილებით. მაგალითად:



**იონიზაციური იზომერია** განპირობებულია ერთნაირი შედგენილობის ორი კომპლექსური ნაერთის უნარით დისოცირდეს სხვადასხვა იონად, მაგალითად:



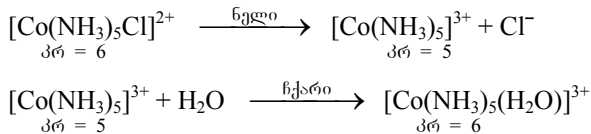


### 3. კოორდინაციული ნაერთების უმთავრესი ტიპის ქიმიური რეაქციები და მათი მემქანობები

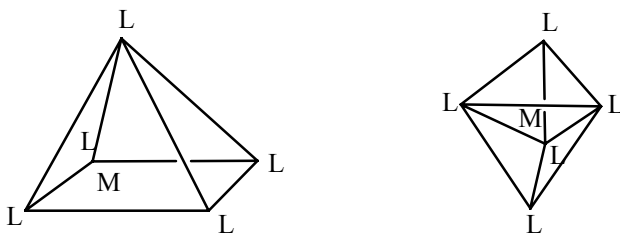
#### 3.1. ჩანაცვლების რეაქციები

ლიგანდების ჩანაცვლების პროცესები მიეკუთვნება ნუკლეოფილურ რეაქციებს. ისინი წარიმართება ორი განსხვავებული მექანიზმით: დისოციაციურით –  $S_N1$  და ასოციაციურით –  $S_N2$ .

$S_N1$  – მექანიზმით ჩანაცვლებისას პროცესი წარიმართება ასინქრონულად: ამოსავალი კომპლექსის დისოციაციის ნელი პირველი სტადია, რომელსაც მოსდევს ახალი ჯგუფის სწრაფი კოორდინირება. ასე რომ, პირველ (ნელ) სტადიაზე ადგილი აქვს ცენტრალური იონის კოორდინაციული რიცხვის შემცირებას. მაგალითად:



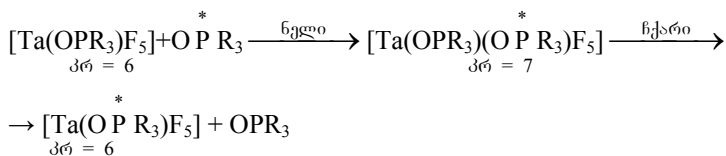
ოქტაედრული აღნაგობის კომპლექსების დისოციაციური მექანიზმის სტერეოქიმია ვარაუდობს ტეტრაგონალურ-პირამიდული ან ტრიგონალურ-ბიპირამიდული გეომეტრიის მქონე შუალედური ნაერთის წარმოქმნას.



ტეტრაგონალურ-პირამიდული ტრიგონალურ-ბიპირამიდული

ბოლო წლების ქვანტურ-ქიმიურმა გამოთვლებმა (მათი სირთულის გამო ამ ნაშრომში ისინი ვერ განიხილება) აჩვენა, რომ ინტერმედიატის გეომეტრიული სტრუქტურა დამოკიდებულია M-ის და L-ის ელექტრონულ ბუნებაზე.

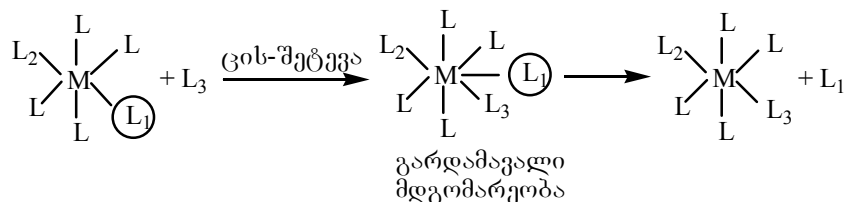
$S_N1$  – მექანიზმით, ჩანაცვლება წარიმართება სინქრონულად, შუალედური კომპლექსის ნელი წარმოქმნით, სადაც ადგილი აქვს ცენტრალური იონის კოორდინაციული რიცხვის გაზრდას. მაგალითად:



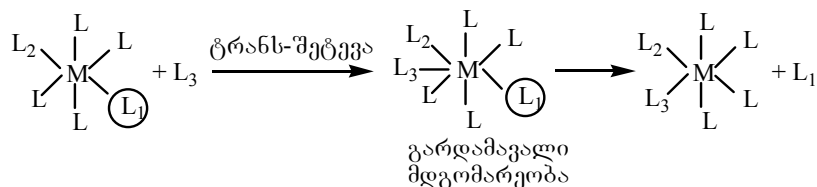
მიხნეულია, რომ ოქტაედრული კომპლექსისათვის გარდა-მაგალი პეპტაკოორდინაციული მდგომარეობის წარმოქმნა შეიძ-

ლება მოხდეს ორი განსხვავებული სტერეოქიმიური გზით: ცის-შეტევით და ტრანს-შეტევით.

**ცის-შეტევის** შემთხვევაში, შემომავალი ჯგუფი უტევს წამავალი ჯგუფის მიმართ ცის-მდგომარეობას:



**ტრანს-შეტევის** შემთხვევაში, შემომავალი ჯგუფი უტევს წამავალი ჯგუფის მიმართ ტრანს-მდგომარეობას:

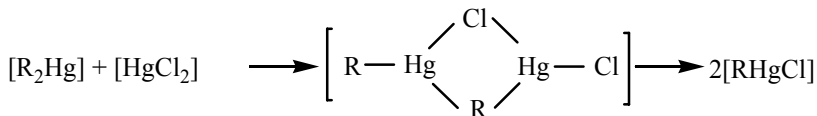


რაც შეეხება გარდამავალი მდგომარეობის გეომეტრიას (განსხვავებით მისი ტოპოლოგიისაგან), მასზე საბოლოო ერთიანი შეხედულება დღეისათვის არ არსებობს.

### 3.2. ლიგანდების ურთიერთგადანაწილების რეაქციები

ეს პროცესები წარიმართება როგორც ერთიდაიგივე, ისე განსხვავებული ცენტრალური ატომების შემცველ ლიგანდებს შორის. S<sub>N</sub>1 და S<sub>N</sub>2 მექანიზმების გარდა, მათ ახასიათებთ ე.წ. ოთხცენტრიანი მექანიზმი (ქვაზი-პერიციკლური მექანიზმი), რომლის დროსაც ორი კომპლექსი სინქრონულად ცვლის ლი-

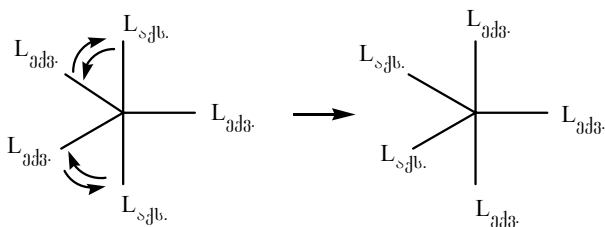
განდებს (ოთხცენტრიანი გარდამავალი მდგომარეობის გაფლით):



ამ მექანიზმის ფაქიზი ნიუანსები ამჟამად შესწავლის პროცესშია (მას იკვლევენ როგორც კვანტური კინეტიკის, ასევე ტოპოლოგიური ქიმიის პოზიციიდან).

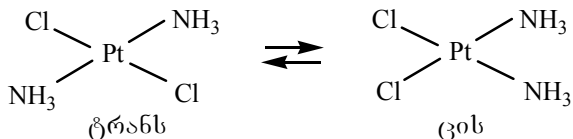
### 3.3. შიდამოლეკულური მიმოცვლის რეაქციები

ამ რეაქციების სპეციფიკას წარმოადგენს ის, რომ ისინი შეიძლება წარიმართოს ლიგანდებს და ცენტრალურ იონს შორის ქიმიური ბმების გაწყვეტის გარეშე. შედარებით დეტალურად ისინი შესწავლილია ტრიგონალური ბიპირამიდის გეომეტრიის მქონე კომპლექსებისათვის (სადაც ისინი მაღალი სიჩქარით მიმდინარეობენ). ერთ-ერთი ალტერნატიული მექანიზმია **ფსევდობრუნვა** – აქსიალური (აპიკალური) და ეკვატორიალური ლიგანდების ურთიერთშეცვლა (ეს პროცესი ბმების გაწყვეტის გარეშე რეალიზდება):

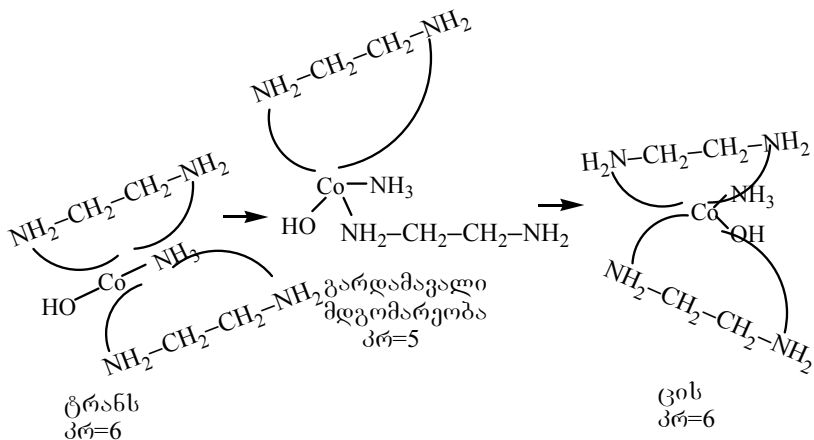


### 3.4. კომპლექსების იზომერიზაციის რეაქციები

მონოდენტატური ლიგანდების შემთხვევაში ეს პროცესები შეიძლება წარიმართოს როგორც დისოციაციური  $S_N1$  მექანიზმით, ასევე ლიგანდების ცენტრალურ ატომთან ბმების გაწყვეტის გარეშე. მაგალითად:



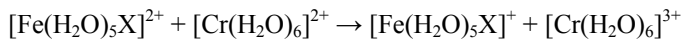
ბიდენტატური (ხელატური) ლიგანდების შემცველი კომპლექსების იზომერიზაცია მიმდინარეობს შიდამოლეკულური  $S_N1$  ასინქრონული მექანიზმით, ხელატური ციკლის გახსნით (გარდამავალ მდგომარეობაში ცენტრალური იონის კრ მცირდება). მაგალითად:



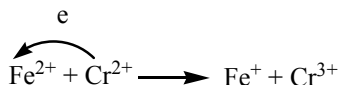
(ამ დროს ბიდენტატური  $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$  ლიგანდი „გადადის“ მონოდენტატურში).

### 3.5. კომპლექსური ნაერთების რედოქსი რეაქციები

ამ რეაქციათა შორის განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია ე.წ. გარესფერული რედოქს-პროცესები, რომელთა დროს შიდა კოორდინაციული სფერო უცვლელი რჩება, არ წარმოიქმნება შუალედური სტრუქტურები. ეს პროცესი „სუფთა“ ელექტრონის გადატანის რეაქციებს წარმოადგენს. მაგ.:



ამ პროცესის ფიზიკური მექანიზმი მარტივად ასე გამოისახება:



ამ მექანიზმზე თანამედროვე შეხედულება შემუშავდა რეაქციის ქვანტურ-მექანიკური კინეტიკის წარმოდგენების შუქზე, სადაც დადგენილია, რომ ელექტრონის გადატანა ხდება ე.წ. გვირაბული მექანიზმით – როგორც ამბობენ, ელექტრონი განიცდის აქტივაციის ბარიერქვეშა ტუნელირებას (უფრო დაწვრილებით ამ საკითხის გარშემო იხ. დანართი 3).

## დანართი 1

სიმეტრიის წერტილოვანი ჯგუფები და ჯგუფთა თეორიის ელემენტები

სიმეტრია სხეულის თვისებაა შეუთავსდეს თავის თავს გარკვეული, ე.წ. სიმეტრიის ოპერაციის შედეგად.

**სიმეტრიის ელემენტები.** არსებობს სიმეტრიის სამი ელემენტი: სიმეტრიის ღერძი, სიმეტრიის სიბრტყე და სიმეტრიის (ინვერსიის) ცენტრი.

**სიმეტრიის ღერძი** ეწოდება სხეულში გამავალ წარმოსახვით წრფეს, რომლის გარშემო სხეულის გარკვეული კუთხით შემობრუნებისას სხეული შეუთავსდება თავის თავს. სიმეტრიის ღერძს C სიმბოლოთი აღნიშნავენ.

**სიმეტრიის სიბრტყე** ეწოდება სხეულში გამავალ ისეთ წარმოსახვით სიბრტყეს, რომელიც სხეულს ყოფს ორ – ერთმანეთის სარკისებრ გამოსახულების მსგავს ნაწილად.

**სიმეტრიის (ინვერსიის) ცენტრი** ეწოდება ისეთ წარმოსახვით წერტილს სხეულის შიგნით, რომელზეც გატარებული ნებისმიერი წრფე, მისგან ორივე მხარეს, გადაკვეთს სხეულის იდენტურ წერტილებს.

**სიმეტრიის ოპერაციები** ეწოდება იმ მოქმედებებს მოცემულ სხეულზე, რომელთა შედეგად სხეული თავის თავს უთავსდება. არჩევენ სიმეტრიის ოპერაციების სამ ტიპს: ბრუნვა (Cn), სიბრტყეში არეკვლა (σ), „არასაკუთარი“ ბრუნვა და ბრუნვის ღერძისადმი პერპენდიკულარულ სიბრტყეში ერთდროული არეკვლა (Sn).

**ბრუნვის ოპერაცია – (Cn<sup>m</sup>),** n – გვიჩვენებს, რამდენჯერ შეუთავსდება სხეული თავის თავს 360<sup>0</sup>-ზე შემობრუნებისას.

მას სიმეტრიის ოპერაციის რიგი ეწოდება. იმ კუთხეს, რომელითაც შემობრუნებისას სხეული თავის თავს უთავსდება, ბრუნვის ელემენტარული კუთხე ეწოდება.  $C_2$ -თვის ის  $180^\circ$ -ის ტოლია,  $C_3$ -თვის –  $120^\circ$ -ის,  $C_4$ -თვის –  $90^\circ$ -ის და ა.შ.  $C_4^1$  – ნიშნავს, რომ სხეული შემობრუნდა  $90^\circ$ -ით,  $C_4^2$  –  $180^\circ$ -ით,  $C_4^3$  –  $270^\circ$ -ით,  $C_4^4$  –  $360^\circ$ -ით. აღნიშნავთ, რომ  $C_n^n$  წარმოადგენს უძრაობის ექვივალენტურ ოპერაციას (მობრუნებას  $0^\circ$ -ით):

$$C_n^n = E$$

**არეკვლის ოპერაცია –  $\sigma$ .**  $\sigma_h$  – აღნიშნავს არეკვლას პორიზონტალურ სიბრტყეში (იმ სიბრტყეში, რომელიც ყველაზე მაღალი რიგის სიმეტრიის ღერძის მართობულია).  $\sigma_v$  აღნიშნავს სიმეტრიის ღერძზე გამავალ ვერტიკალურ სიბრტყეებში არეკვლას.  $\sigma_d$  აღნიშნავს კუთხეების ბისექტრისებზე გამავალ ვერტიკალურ სიბრტყეებში არეკვლას.

**არასაკუთარი ბრუნვის ოპერაცია –  $S_n$**  წარმოადგენს სიმეტრიის ორი ოპერაციის ნამრავლს:

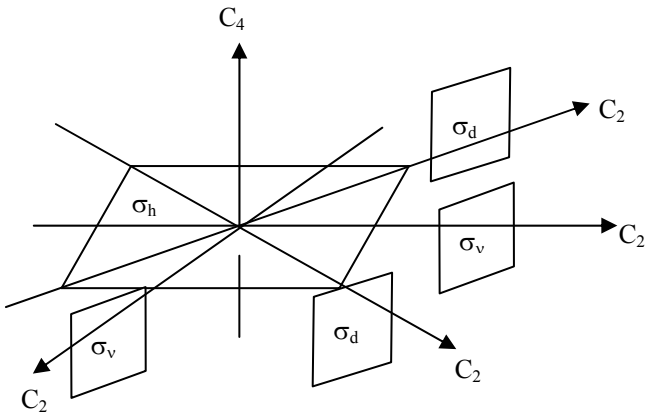
$$S_n = S_n \sigma_h$$

$S_2$ -ს აღნიშნავენ სიმბოლოთი:

$$i = C_2 \sigma_h$$

სხეულის დამახასიათებელ სიმეტრიის ოპერაციების ერთობლიობას **სიმეტრიის წერტილოვანი ჯგუფი** ეწოდება (სახელწოდება ასახავს იმ ფაქტს, რომ სიმეტრიის ნებისმიერი ოპერაციის შედეგად სხეულის ერთი წერტილი მაინც უძრავი რჩება). განვიხილოთ კვადრატის სიმეტრიის ოპერაციები:






ამგვარად, კვადრატს გააჩნია ერთი ჰორიზონტალური სიბრტყე –  $\sigma_h$ , ორი ვერტიკალური  $\sigma_v$  სიბრტყე, ორი ვერტიკალური  $\sigma_d$  სიბრტყე, ოთხი  $C_2$  სიმეტრიის მეორე რიგის ღერძი და ერთი  $C_4$  სიმეტრიის მეოთხე რიგის ღერძი. სიმეტრიის ზემოთ ჩამოთვლილი ელემენტები წარმოქმნის სიმეტრიის წერტილოვან ჯგუფს და იგი  $D_{4h}$ -ით აღინიშნება:

$$D_{4h}(C_4, 4C_2, 2\sigma_v, 2\sigma_d, \sigma_h)$$

ცხრილი 2

წერტილოვანი ჯგუფები, მათი სიმეტრიის ელემენტები და კონკრეტული ნივთიერებები

წერტილოვანი ჯგუფი	სიმეტრიის ოპერაციები	კონკრეტული ნივთიერებები	წერტილოვანი ჯგუფი	სიმეტრიის ოპერაციები	კონკრეტული ნივთიერებები
$C_1$	–	C, F, Cl, Br, I	$D_{2h}$	$2C_2, 2\sigma_v, \sigma_h$	$N_2O_4$ (ბრტყელია)
$C_2$	$C_2$	$H_2O_2$	$D_{3h}$	$C_3, 3C_2, 3\sigma_v, \sigma_h$	$BCl_3$ (ბრტყელია)
$C_{2h}$	$C_2, \sigma_h$	ტრანს- $C_2H_2Cl_2$	$D_{4h}$	$C_4, 4C_2, 4\sigma_v, \sigma_h$	$[PtCl_4]^{2-}$ (ბრტყელია)
			$D_{5h}$	$C_5, (S_5), 5C_2, 5\sigma_v, \sigma_h$	
$C_{2v}$	$C_2, 2\sigma_v$	$H_2O$	$D_{\infty h}$	$C_{\infty}, \infty C_2, \infty \sigma_v, \sigma_h$	$CO_2$
$C_{3v}$	$C_3, 3\sigma_v$	$NH_3$	$D_{2d}$	$3C_2, 2\sigma_d, S_4$	$H_2C=C=CH_2$
$C_{4v}$	$C_4, 4\sigma_v$	$[Cu(NH_3)_5]^{2+}$	$T_d$ (ტეტრაედრი)	$6S_4, 3C_2, 8C_3, 6\sigma_d$	$CH_4$ (ტეტრაედრული)
$C_{\infty v}$	$C_{\infty}, \infty \sigma_v$	HCl	$O_h$ (ოქტაედრი)	48 სიმეტრიის ოპერაცია	$[PtCl_6]^{2-}$ (ოქტაედრული)

სიმეტრიის  $D_{4h}$  წერტილოვან ჯგუფს ეკუთვნის, მაგალითად,  $[PtCl_4]^{2-}$  კომპლექსი. ცხრილ 2-ში მოყვანილია ზოგიერთი მნიშვნელოვანი წერტილოვანი ჯგუფი, მისი სიმეტრიის ოპერაციები და კონკრეტული ნივთიერებები (იგულისხმება, რომ უმოძრაობის ოპერაციას  $E$  შეიცავს ყველა წერტილოვანი ჯგუფი).

საზგასმით უნდა აღინიშნოს, რომ მოლეკულის მიკუთვნება სიმეტრიის ამა თუ იმ წერტილოვანი ჯგუფისათვის ძალზე ღირებულ ინფორმაციას იძლევა ამ მოლეკულის შესახებ (არსებობს ამ პრობლემის გადაჭრის სპეციალური კომპიუტერული პროგრამა). ასე მაგალითად, სიმეტრიის რიცხვის (სიმეტრიის ოპერაციების ჯამის) საფუძველზე შეიძლება აპრიორულად შევაფასოთ, თუ შესაძლო ალტერნატიული იზომერებიდან, რეაქციის შედეგად რომელი იზომერი რა რაოდენობით მიიღება. ეს ფაქტი ეყრდნობა სტატისტიკურ წარმოდგენებს, რომლის მიხედვითაც, წარმოქმნილი იზომერების ფარდობითი რაოდენობა, ამ იზომერების სიმეტრიის რიცხვების უკუპროპორციულია. მოლეკულის სიმეტრიის ელემენტების ცოდნა საშუალებას იძლევა აპრიორულად განისაზღვროს, იქნება თუ არა იგი ოპტიკურად აქტიური. კერძოდ, თუ მოლეკულა შეიცავს  $S_n$  სიმეტრიის ღერძს, ცალსახად შეიძლება ითქვას, რომ იგი ვერ იარსებებს ოპტიკური იზომერების (მარჯვნივ მბრუნავი და მარცხნივ მბრუნავი ფორმების) სახით. დიდია ამ ინფორმაციის ღირებულება სპექტროსკოპიაშიც.

განვიხილოთ სიმეტრიის ოპერაციების „გამრავლება“. სიმეტრიის ზოგიერთი ოპერაცია კომუტატურია, ე.ი. მნიშვნელობა არ აქვს ოპერაციების თანმიმდევრობას:

$$C_2\sigma_v = \sigma_v C_2$$

ზოგიერთი ოპერაცია არაკომუტატურია:

$$C_3\sigma_v \neq \sigma_v C_3$$

არსებობს ე.წ. „გამრავლების ტაბულა“ წერტილოვანი ჯგუფებისათვის. მაგ.  $C_{2v}$  ჯგუფისათვის მას შემდეგი სახე აქვს:

	E	$C_2$	$\sigma_v'$	$\sigma_v''$
E	E	$C_2$	$\sigma_v'$	$\sigma_v''$
$C_2$	$C_2$	E	$\sigma_v''$	$\sigma_v'$
$\sigma_v'$	$\sigma_v'$	$\sigma_v''$	E	$C_2$
$\sigma_v''$	$\sigma_v''$	$\sigma_v'$	$C_2$	E

სიმეტრიის პრობლემების შესწავლისას გამოიყენება უმაღლესი მათემატიკის დარგი – *ჯგუფთა თეორია*. წიგნის მოცულობა და დანიშნულება საშუალებას არ იძლევა დაწვრილებით შეეჩერდეთ ამ ულამაზესი თეორიის მძლავრ მათემატიკურ აპარატზე. მოგვყავს მხოლოდ ჯგუფის მათემატიკური განმარტება (სიმეტრიის პოზიციიდან).

იმისათვის, რომ მოცემული სიმრავლე ჯგუფს წარმოადგენდეს, უნდა შესრულდეს ოთხი პირობა:

1. ორი ნებისმიერი სიმეტრიის ოპერაციის ნამრავლი უნდა წარმოადგენდეს ამ ჯგუფში შემავალ სიმეტრიის ოპერაციას;

2. ჯგუფი უნდა შეიცავდეს სიმეტრიის „ერთეულ“ ოპერაციას, რომელზე გამრავლებაც არ ცვლის სიმეტრიის ნებისმიერ ოპერაციას;
3. უნდა შესრულდეს ასოციატივობის კანონი სიმეტრიის სამი ოპერაციის ნამრავლისათვის;
4. სიმეტრიის ყოველი ოპერაციისათვის უნდა არსებობდეს ისეთი „შებრუნებელი“ ოპერაცია, რომ მათი ნამრავლი მოლეკულას უცვლელს ტოვებდეს.

თუ დავაკვირდებით გამრავლების ტაბულას  $C_{2v}$  წერტილოვანი ჯგუფისათვის, დავრწმუნდებით, რომ ოთხივე ზემოთმოყვანილი პირობა დაცულია, კერძოდ,  $C_2$  ოპერაციისა და  $\sigma_v'$  ოპერაციის ნამრავლი იძლევა  $\sigma_v''$  (რომელიც შედის ამ ჯგუფში):

$$C_2 \sigma_v' = \sigma_v''$$

ჯგუფი შეიცავს სიმეტრიის „ერთეულოვან“ ოპერაციას E-ს.

$$EC = C; E\sigma = \sigma$$

სრულდება ასოციატივობის კანონი:

$$C_2 \sigma_v' \sigma_v'' = (C_2 \sigma_v') \sigma_v'' = C_2(\sigma_v' \sigma_v'') = E$$

დაკმაყოფილებულია მეოთხე პირობაც:

$$C_2 = \overline{C_2} = E$$

( $C_2 - 180^\circ$ -ით ბრუნვაა საათის ისრის მიმართულებით,  $\overline{C_2} -$  საათის ისრის საწინააღმდეგოდ). ამგვარად, წერტილოვანი ჯგუფი წარმოადგენს ჯგუფს უმაღლესი მათემატიკის პოზიციიდანაც.

## დანართი 2

ოქტაედრულ  $ML_6$  კომპლექსურ ნაერთში არსებული  
მოლეკულური ორბიტალების ანალიზური ფორმა

შემაკავშირებელი ორბიტალები

$d_{1y}$ -ორბიტალი

$$\Psi_s = \alpha s + \sqrt{\frac{1-\alpha^2}{6}}(\sigma_x + \sigma_x^- + \sigma_y + \sigma_y^- + \sigma_z + \sigma_z^-)$$

$t_{1u}$ -ორბიტალები

$$\Psi_{p_x} = \alpha p_x + \sqrt{\frac{1-\alpha^2}{2}}(\sigma_x - \sigma_x^-)$$

$$\Psi_{p_y} = \alpha p_y + \sqrt{\frac{1-\alpha^2}{2}}(\sigma_y - \sigma_y^-)$$

$$\Psi_{p_z} = \alpha p_z + \sqrt{\frac{1-\alpha^2}{2}}(\sigma_z - \sigma_z^-)$$

$e_g$ -ორბიტალები

$$\Psi d_{z^2} = \alpha d_{z^2} + \sqrt{\frac{1-\alpha^2}{12}}(2\sigma_z + 2\sigma_z^- - \sigma_x - \sigma_x^- - \sigma_y - \sigma_y^-)$$

$$\Psi d_{x^2-y^2} = \alpha d_{x^2-y^2} + \sqrt{\frac{1-\alpha^2}{4}}(\sigma_x + \sigma_x^- - \sigma_y - \sigma_y^-)$$

## გამთიშავი ორბიტალები

$e_g^*$ -ორბიტალები

$$\Psi_{d_{z^2}} = \sqrt{1-\alpha_1^2} d_{z^2} - \frac{\alpha_1}{\sqrt{12}} (2\sigma_z + 2\sigma_z^- - \sigma_x - \sigma_x^- - \sigma_y - \sigma_y^-)$$

$$\Psi_{d_{x^2-y^2}} = \sqrt{1-\alpha_1^2} d_{x^2-y^2} - \frac{\alpha_1}{2} (\sigma_x + \sigma_x^- - \sigma_y - \sigma_y^-)$$

$\alpha_{1g}^*$  -ორბიტალები

$$\Psi_s = \sqrt{1-\alpha_1^2} S - \frac{\alpha_1}{\sqrt{6}} (\sigma_x + \sigma_x^- + \sigma_y + \sigma_y^- + \sigma_z + \sigma_z^-)$$

$t_{2u}^*$  -ორბიტალები

$$\Psi_{p_x} = \sqrt{1-\alpha_1^2} p_x - \frac{\alpha_1}{\sqrt{2}} (\sigma_x - \sigma_x^-)$$

$$\Psi_{p_y} = \sqrt{1-\alpha_1^2} p_y - \frac{\alpha_1}{\sqrt{2}} (\sigma_y - \sigma_y^-)$$

$$\Psi_{p_z} = \sqrt{1-\alpha_1^2} p_z - \frac{\alpha_1}{\sqrt{2}} (\sigma_z - \sigma_z^-)$$

როდესაც კომპლექსში  $\pi$ -ბმები არ წარმოიქმნება,  $d_{xy}$ -,  $d_{xz}$ - და  $d_{yz}$ -ორბიტალები წარმოადგენენ არაშემაკავშირებელ ორბიტალებს და აღინიშნებიან როგორც  $t_{2g}$ .

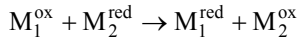
\* - სიმბოლო ნიშნავს ერთხელ გადაგვარებულ (ე.ი. გადაუგვარებელ) ორბიტალს,  $e$  - ორჯერ გადაგვარებულს,  $t$  - სამჯერ გადაგვარებულს;  $g$  და  $u$  გერმანული სიტყვების gerade და ungerade პირველი ასოებია და ნიშნავს სიმეტრიის ოპერაციის - ინვერსიისადმი სიმეტრიულობას და ასიმეტრიულობას (იხ. დანართი 1).

### დანართი 3

#### პოლარულ არეში მიმდინარე ელექტრონის გადატანის (მიმოცვლის) პროცესის კვანტური კინეტიკის ზოგიერთი განტოლება

ქვემოთ განხილულია პოლარულ გამსხნელში მიმდინარე გარესფერული რედოქს-რეაქციებისათვის კვანტური კინეტიკის ფარგლებში მიღებული ზოგიერთი ფორმულა.

კომპლექსნაერთებს შორის მიმდინარე გარესფერული რედოქს-რეაქციები პირობითად ასე შეიძლება ჩაიწეროს:



სადაც:  $M_{1,2}$  – კომპლექსური იონებია.

ზოგადად, ამ ტიპის რეაქციების სინქარის მუდმივას აქვს შემდეგი სახე:

$$k = \exp(-\sigma) \frac{\omega_{ef}}{2\pi} \exp\{-[v_e^r + 9E_s + \Delta G_0 + v_e^p - v_e^r]^2 / 4E_s\} / kT \Delta V$$

სადაც:  $\sigma = 0,02E_s/kT$  ტუნელირების ფაქტორია,  $\sigma$  – ტრანსმისიული კოეფიციენტი,  $\omega_{ef}$  – გამსხნელის პოლარიზაციის ფლუქტუაციის ეფექტური სინქარე ( $\omega_{ef} = 10^{13}$ );  $\Delta V$  – სარეაქციო მოცულობა;  $v_e^r$  და  $v_e^p$  – კულონის ტიპის ურთიერთქმედების თავისუფალი ენერგია  $M_1$ -სა და  $M_2$ -ს შორის პოლარულ გამსხნელში, საწყის და საბოლოო მდგომარეობაში;  $\Delta G_0$  – რეაქციის თავისუფალი ენერგია (ჯიბსის იზობარულ-იზოთერ-



მული პოტენციალი).  $E_s$  – გამსხნელის რეორგანიზაციის ენერგია,  $k$  – ბოლცმანის მუდმივა;  $T$  – აბსოლუტური ტემპერატურა.

ეს გამოსახულება შეიძლება ჩაიწეროს რეაქციის აბსოლუტური სიჩქარეების თეორიაში მიღებული ფორმითაც:

$$k = \kappa \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right)$$

გამსხნელის რეორგანიზაციის ენერგიის გამოთვლა შესაძლოა სხვადასხვა მოდელურ მიახლოებაში. მეტალური სფეროების უმარტივეს მოდელში მას ასეთი სახე აქვს:

$$E_s = \left(\frac{a}{2} + \frac{b}{2} - \frac{1}{R}\right) \left(\frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon_s}\right)$$

სადაც:  $a$  და  $b$  მეტალური სფეროების ეფექტური რადიუსებია,  $R$  – მანძილი ამ სფეროების ცენტრებს შორის,  $\epsilon_0$  და  $\epsilon_s$  – ვაკუუმი და სტატიკური დიელექტრიკული შეღწევაა.

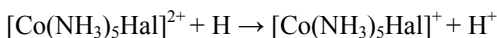
აღნიშნული ფორმულების ამ წიგნში წარმოდგენას ერთადერთი მიზანი აქვს – მკითხველს აჩვენოს ის სირთულეები, რომლებიც ამ პროცესის თეორიულ შესწავლასთანაა დაკავშირებული, დაარწმუნოს, თუ ფიზიკისა და მათემატიკის რაოდენ დრმა ცოდნა სჭირდება ქიმიკოს-თეორეტიკოსს.

## დანართი 4

### [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Hal]<sup>2+</sup>-სა და წყალბადატომს შორის მიმდინარე რედოქს-რეაქციების მათემატიკურ-ქიმიური შესწავლა ფსევდო-რნბ-მატრიცების მეთოდით

კოორდინაციული ნაერთების და მათი ქიმიური რეაქციების ინტენსიური შესწავლა წარმოებს მათემატიკურ-ქიმიური პოზიციიდანაც.

შესწავლილია რედოქსი რეაქციები კობალტის კატიონურ კომპლექსს – [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Hal]<sup>2+</sup> (სადაც Hal ≡ F, Cl, Br, I) და წყალბადატომს შორის:



ამგვარად, ამ დროს ხდება ელექტრონის გადატანა წყალბადატომიდან კომპლექსურ კატიონზე:

ცხრილში 3 მოყვანილია ამ პროცესებისათვის ექსპერიმენტულად განსაზღვრული რეაქციის სიჩქარის მუდმივების ათობითი ლოგარითმების – lgk-ს მნიშვნელობები:

ცხრილი 3

ნაერთი	lgk	ნაერთი	lgk
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> F] <sup>2+</sup>	6,04	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Br] <sup>2+</sup>	8,66
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Cl] <sup>2+</sup>	7,84	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> I] <sup>2+</sup>	9,52

ამ პროცესის მათემატიკურ-ქიმიური ანალიზი ჩატარებულია ფსევდო-რნბ-მატრიცების ( $\overline{\text{რნბ}}$ ) მეთოდის ფარგლებში. ფსევდო-რნბ-მატრიცის დიაგონალური ელემენტებია მოლეკუ-

ლაში შემაჯავალი ქიმიური ელემენტის რიგობრივი ნომრები და მოლეკულის სხვადასხვა სტრუქტურულ ფრაგმენტში შემაჯავალი ქიმიური ელემენტების რიგობრივი ნომრების ჯამი, არადიაგონალურია – ქიმიურ ბმათა ჯერადობები.

კობალტის კატიონური კომპლექსისათვის შერჩეულია უმარტივესი მოდელი:

$$A - B$$

სადაც: A აღნიშნავს  $[Co(NH_3)_5]$ -ს, B – ჰალოგენატომს. ამ მოდელის შესაბამისი ფსევდო-რნბ-მატრიცაა:

$$\begin{vmatrix} Z_A & 1 \\ 1 & Z_B \end{vmatrix}$$

სადაც:  $Z_A$  აღნიშნავს A ფრაგმენტში შემაჯავალი ატომების რიგობრივი ნომრების ჯამს:

$$Z_A = \sum Z_A$$

$Z_B$  – შესაბამისი ჰალოგენის რიგობრივი ნომერია.

კომპიუტერზე, უმცირესი კვადრატების მეთოდის გამოყენებით, აგებულია კორელაციური განტოლება:

$$|gl| = 4,29 \lg(\Delta_{\frac{r}{66}}) - 5,93$$

კორელაციის r კოეფიციენტი ტოლია  $r = 0,997$ . ამგვარად, ჯაფეს კრიტერიუმით, ადგილი აქვს „ბრწყინვალე“ კორელაციას. ასე რომ,  $\lg(\Delta_{\frac{r}{66}})$  შეიძლება გამოიყენოთ ამ ტიპის კომპლექსური ნაერთების კინეტიკური სპეციფიკის მახასიათებელ ტოპოლოგიურ ინდექსად (მოლეკულურ დესკრიპტორად).

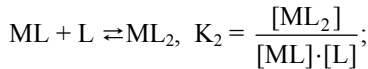
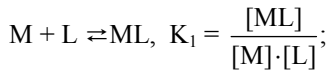
## დანართი 5

### ხელატური ეფექტი

ტერმინით „*ხელატური ეფექტი*“ აღინიშნება ისეთი კომპლექსური სისტემის შედარებით ამადლებული მდგრადობა, რომელიც შეიცავს შიდაკომპლესურ ერთ ან რამდენიმე რგოლს (ციკლს).

კომპლექსების მდგრადობა ხასიათდება მათი *სტაბილურობის (წარმოქმნის) მუდმივებით*.

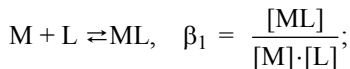
კომპლექსის წარმოქმნა და დისოციაცია ხდება საფეხურებრივად და მათ ახასიათებს წარმოქმნის (სტაბილურობის) საფეხურებრივი მუდმივები (K).

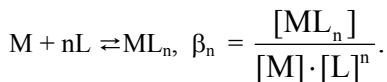
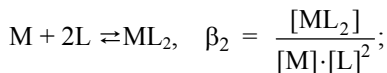


-----



არსებობს წარმოქმნის (სტაბილურობის) სრული მუდმივები ( $\beta$ ):

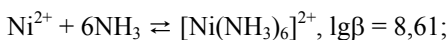




K და β კონსტანტებს შორის არსებობს შემდეგი თანაფარდობა:

$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \dots K_n.$$

დავუბრუნდეთ *ხელატურ ევენტს*. თუ შევადარებთ ნიკელის კომპლექსის სტაბილურობის სრულ მუდმივებს სხვადასხვა ამინთან: ამიაკთან – NH<sub>3</sub> (მონოდენტატური), ეთილენდიამინთან – NH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – NH<sub>2</sub> (ბიდენტატური), დიეთილენტრიამინთან – NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> ( ტრიდენტატური):



$$\lg\beta = 18,28;$$



ენახავთ, რომ შიდაკომპლექსური ციკლების წარმოქმნა მასტაბილიზებულ გავლენას ახდენს კოორინაციულ ნაერთზე.

ამ მოვლენას მარტივი თერმოდინამიკური ახსნა აქვს. როგორც ცნობილია, წონასწორობის კონსტანტა ჯიბსის პოტენციალთან (იზობარულ-იზოთერმულ პოტენციალთან) დაკავშირებულია გამოსახულებით:

$$\Delta G_0 = -RT \ln K$$

ამასთან,

$$\Delta G_0 = \Delta H_0 - T \Delta S_0.$$

ექსპერიმენტულად დადგინდა, რომ  $\Delta H_0$ -ის მნიშვნელობებს შორის სხვაობა, სხვადასხვა დენტატურობის მქონე ლიგანდებს შორის მცირეა. ამგვარად, ხელატური ეფექტი დაკავშირებულია ენტროპიულ ფაქტორთან. ეს ფაქტი მარტივად შეიძლება ავსნათ. როდესაც ლიგანდის ატომები შეადგევენ კომპლექსის კოორდინაციულ სფეროში (საუბარია წყალხსნარებზე), ისინი აძევენ წყლის მოლეკულებს (მეტადის კატიონები წყალხსნარებში მეტ-ნაკლებად ჰიდრატირებულია). მონოდენტატური ლიგანდის ერთი მოლეკულა, ანაცვლებს წყლის ერთ მოლეკულას – ამგვარად, მოლეკულების საერთო რიცხვი სისტემაში ამ შემთხვევაში უცვლელი იქნება. ბი- და ტრიდენტატური ლიგანდების შემთხვევაში, ჩაინაცვლება წყლის ორი ან სამი მოლეკულა, ასე რომ, სისტემაში „თავისუფალი“ მოლეკულების საერთო რიცხვი იზრდება. სწორედ ეს იწვევს სისტემის მოუწესრიგებლობის ხარისხის – ენტროპიის ზრდას.

## დანართი 6

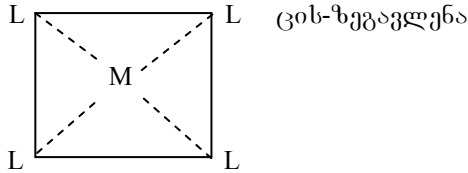
### ლიგანდების ურთიერთზეგავლენა

#### ტრანს-ზეგავლენა

ტერმინით „ლიგანდების ურთიერთზეგავლენა“ აღინიშნება  $M$  ცენტრალურ ატომთან კოორდინირებული  $L$  ლიგანდების თვისებების შეცვლა (ან  $M-L$  ქიმიური ბმის ბუნების ცვლილება),  $ML_n$  კოორდინაციულ ნაერთში ერთი (ან რამოდენიმე)  $L$  ლიგანდის  $L'$ -ით შეცვლით. ეს გავლენა გამოწვეულია ლიგანდების ურთიერთქმედებით ან უშუალოდ, ან ცენტრალური ატომის საშუალებით. ლიგანდების ურთიერთზეგავლენა თავს იჩენს ჩანაცვლების რეაქციათა სიჩქარის შეცვლაში (კინეტიკური ეფექტი), ან  $M-L$  ქიმიური ბმის მახასიათებლების (სიმტკიცე, სიგრძე და სხვ.) შეცვლაში.

$ML_n$  ნაერთიდან  $ML_{n-m}L'_m$  ნაერთზე გადასვლისას,  $L'$  ლიგანდის გავლენა ხშირად უფრო მეტია ისეთ  $L$  ლიგანდზე, რომელიც  $L-M-L'$  ფრაგმენტში წრფივად განლაგებული ( $\angle LML'=180^\circ$ ). ასეთ მოვლენას **ტრანს-ზეგავლენა** ეწოდება. თუ  $L'$  ლიგანდის გავლენა უფრო ძლიერია ისეთ  $L$  ლიგანდზე, რომელიც  $L-M-L'$  ფრაგმენტში მართი კუთხითაა განლაგებული ( $\angle LML'=90^\circ$ ), ადგილი აქვს **ცის-ზეგავლენას**. ეს ორი ეფექტი (კვადრატული კომპლექსის შემთხვევაში) ქვემოთაა წარმოდგენილი:

## ტრანს-ზეგავლენა



ტრანს-ზეგავლენა უფრო ძლიერად ვლინდება. იგი პირველად აღმოაჩინა ი. ჩერნიაევმა 1926 წელს, პლატინის კვადრატული კონფიგურაციის კომპლექსებში (ლიგანდის რეაქციისუნარიანობის გაზრდა  $\text{NO}_2^-$  ჯგუფის გავლენით). მიჩნეულია, რომ ტრანს-ზეგავლენა წარმოადგენს ძირითად ფაქტორს, რომელიც მოქმედებს კოორდინაციულ ნაერთთა რეაქციისუნარიანობაზე. დღეისათვის ტრანს-ზეგავლენის მექანიზმზე ერთიანი შეხედულება არ არსებობს.



## ლიტერატურა

1. Ф. Бассоло, З. Джонсон. Химия координационных соединений. Москва, „Мир”, 1966.
2. К. Ленгфорд, Г. Грей. Процессы замещения лигандов. Москва, „Мир”, 1969.
3. Ю.Н. Кукушкин. Реакционная способность координационных соединений. Ленинград, „Химия”, 1987.
4. Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. Современная неорганическая химия. I часть. Москва, „Мир”, 1969.
5. Э. Картмелл, Г.В.А. Фоулс. Валентность и строение молекул. Москва, „Химия”, 1979.
6. З.З. Догондзе. Квантовая теория химических реакций в полярной жидкости. Москва, „Знание”, сер. хим., 4, 1973.
7. Г. Джаффе, М. Орчин. Симметрия в химии. Москва, „Мир”, 1967.
8. К. С. Краснов. Молекулы и химическая связь. Москва, „Высшая школа”, 1984.
9. N.A. Akhmetov. General and Inorganic Chemistry. Moscow, „MTR”, 1983.
10. V. Kask, I.D. Rawn. General Chemistry. Oxford, WCB, 1993.
11. Г. Цинцадзе. Смешанные псевдогалогенидо-аминные соединения некоторых металлов. Тбилиси, „Мецნიერება”, 1971, 107с.
12. Г. Цинцадзе. Координационные соединения металлов с азот- и кислородосодержащими лигандами - производными алифатического, ароматического и гетероциклического ряда. Тбилиси, 2008.

13. ც. მახათაძე, მ. ცინცაძე, ა. მამულაშვილი. კოორდინაციული ქიმიის საფუძვლები (დამხმარე სახელმძღვანელო), “ტექნიკური უნივერსიტეტი”, თბილისი, 2008.
14. რ. მაჩხოშვილი. კოორდინაციული ქიმიის შესავალი. თბილისი, „განათლება“, 1995.
15. მ. გვერდწითელი, ჯ. კერესელიძე, ლ. ტულუში. ქიმიური ბმები. თბილისი, თსუ გამომცემლობა, 1999.
16. თ. ლობჯანიძე, მ. გვერდწითელი. იზომერია ორგანულ და კომპლექსურ ნაერთებში. თბილისი, „უნივერსალი“, 2009.
17. გ.ნ. ჩაჩავა, მ.ი. გვერდწითელი, გ.გ. ჩაჩავა. ზოგიერთი არაორგანული და კომპლექსური ნაერთის ალგებრულ-ქიმიური შესწავლა. თბილისი, თსუ გამომცემლობა, 1991.

## შინაარსი

წინასიტყვაობა .....	3
შესავალი .....	4
1. კომპლექსნაერთთა ელექტრონული აღნაგობა .....	11
1.1 ვალენტური ბმების მეთოდი .....	12
1.2 კრისტალური ველის თეორია .....	23
1.3. მოლეკულური ორბიტალების მეთოდი .....	37
2. იზომერიის ტიპები კოორდინაციულ ნაერთებში .....	43
2.1. ჭეშმარიტი იზომერია .....	44
2.2. ფსევდო იზომერია .....	48
3. კოორდინაციული ნაერთების უმთავრესი ტიპის რეაქციები და მათი მექანიზმები .....	49
3.1. ჩანაცვლების რეაქციები .....	49
3.2. ლიგანდების ურთიერთგანაწილების რეაქციები .....	51
3.3. შიდამოლეკულური მიმოცვლის რეაქციები .....	52
3.4. კომპლექსების იზომერიზაციის რეაქციები .....	52
3.5. კომპლექსური ნაერთების რედოქს რეაქციები .....	53

## დანართი

1. სიმეტრიის წერტილოვანი ჯგუფები და ჯგუფთა თეორიის ელემენტები .....	54
2. ოქტაედრულ $ML_6$ კომპლექსურ ნაერთში არსებული მოლეკულური ორბიტალების ანალიზური ფორმა .....	62
3. პოლარულ არეში მიმდინარე ელექტრონის გადატანის პროცესების ქვანტური კინეტიკის ზოგიერთი განტოლება .....	64

4.	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Hal] <sup>2+</sup> -სა და წყალბადატომს შორის მიმდინარე რედოქსი რეაქციების მათემატიკურ-ქიმიური შესწავლა ფსევდო-რნბ-მატრიცების მეთოდით .....	66
5.	ხელატების ეფექტი .....	68
6.	ლიგანდების ურთიერთგავლენა. ტრანს-ზეგავლენა	71
	<b>ლიტერატურა</b> .....	<b>73</b>