

Комплексті қосылыстар





(1866 – 1919)

Швед химигі
Альфред Вернер

Координациялық теорияның негізін қалаушы Швед химигі Альфред Вернер болды. А.Вернер координациялық теорияны ұсынған кезде әлі атомның құрылысы ашылмаған еді. Сондықтан ол ұсынған теория негізгі және қосымша валенттіліктің мәнін түсіндіре алмады.

1911 ж. құрамында көміртек атомы кездеспейтін, 40 жуық оптикалық белсенді молекулаларды синтездеді.

1913 г. Цюрих университетінің профессоры Вернерге ертеректе жасаған зерттеу нәтижелеріне байланысты Нобель сыйлығы берілді. Бұл теорияны орыс ғалымдары Л.А.Чугаев, И.И.Черняев және А.А.Гринберг еңбектерінде толықтырды.

Комплексті қосылыстардың қолданылуы:

- Полимерлер синтездеуде катализатор ретінде қолданылады;
- атмосфералық азотты байланыстыру үшін қолданылады;
- синтетикалық жуғыш заттарды алу үшін;
- металдар коррозиямен күресу үшін;
- лак пен бояғыш заттарды алу үшін;



Комплексті қосылыстар әдетте ашық түсті келеді

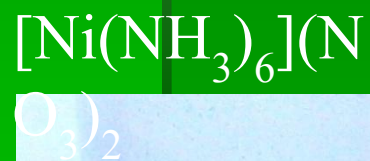
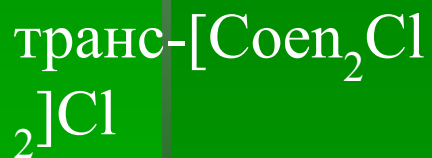
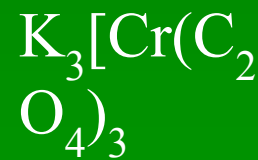
Гемоглобин – қанға қызыл түс береді;

хлорофилл –

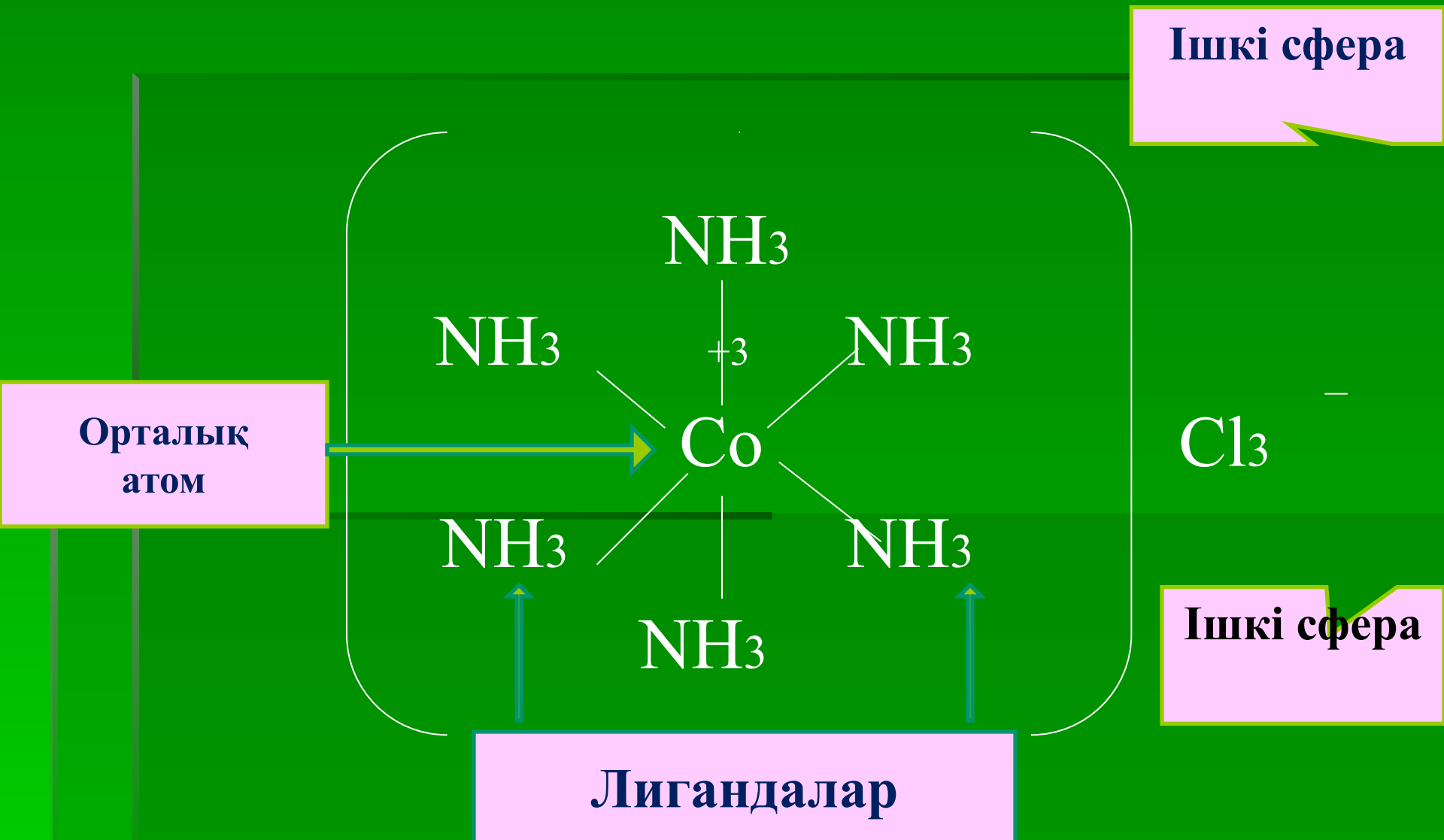
өсімдіктерге жасыл түс береді;

– бұл комплексті қосылыстар.



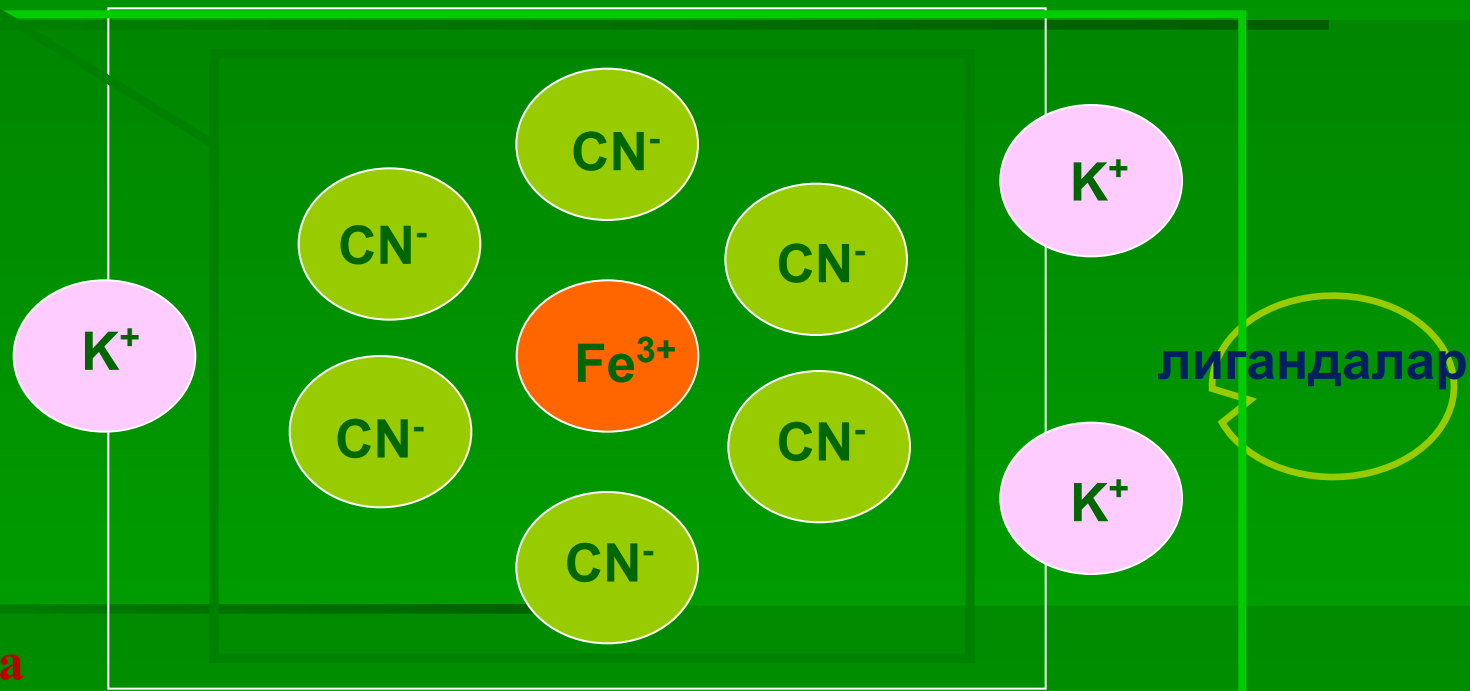


Комплекстер құрылысы

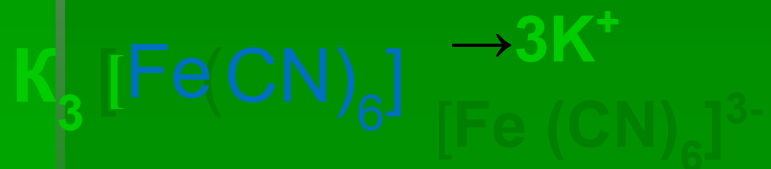


Комплекстер құрылысы

Ішкі сфера



Ішкі сфера



Комплекстүзуші ион

- Калий гексацианоферраты (III)

Комплексті қосылыстар дегеніміз бұл қалыпты жағдайда әрқайсысы дербес түрде кездесе алатын, анағұрлым қарапайым ауыстырылмайтын бөлшектердің (атомдар, иондар немесе молекулалар) әрекеттесуі нәтижесінде түзілетін күрделі қосылыстар.



Комплексті қосылыстар, немесе жай комплекстер, деп біз комплексті иондарды және комплексті молекулаларды атаймыз.

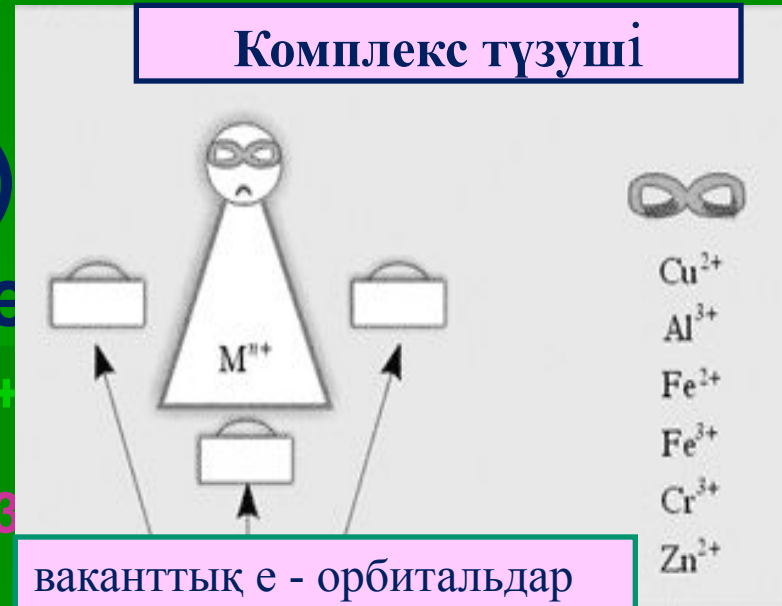
Координациялық теорияның негізгі

қағидалары

1) Комплексті қосылыстарда оң зарядты ортада орналасқан атомның (металл) комплекс түзушінің -орны зор. Комплекс түзуші (орталық катион) - ваканттық е - орбитальдары бар металл катионы.

Катиондар:

- металдар (d-элементтер): Cu^{+2} , Co^{+3} , Fe^{+3} , Hg^{+2} және
- (p-элементтер сирек): Al^{+3}
- (бейметалдар кейде): B^{+3}



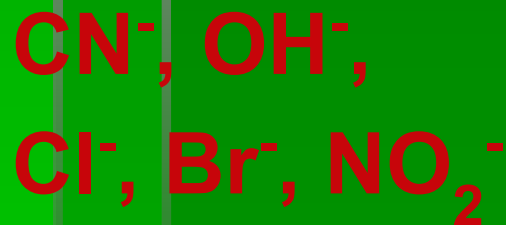
Координациялық теорияның негізгі қағидалары

2.Комплекс түзушінің айналасында бөлінбеген электрон жұптары бар теріс зарядты иондар немесе бейтарап молекулалар - **лигандалар** орналасады.

Молекулалар:

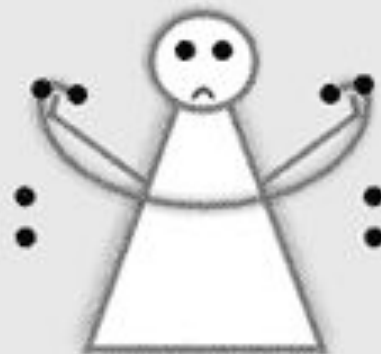


Аниондар:



Лигандалар

Бөлінбеген электрон жұптары



H_2O – аква

NH_3 – аммин

OH^\ominus – гидроксо

CN^\ominus – циано

Cl^\ominus – хлоро

тағы басқа галогендер

Координациялық теорияның негізгі қағидалары

3. Координация саны – комплекс түзуші қоса алатын лигандар саны.

Координация саны –

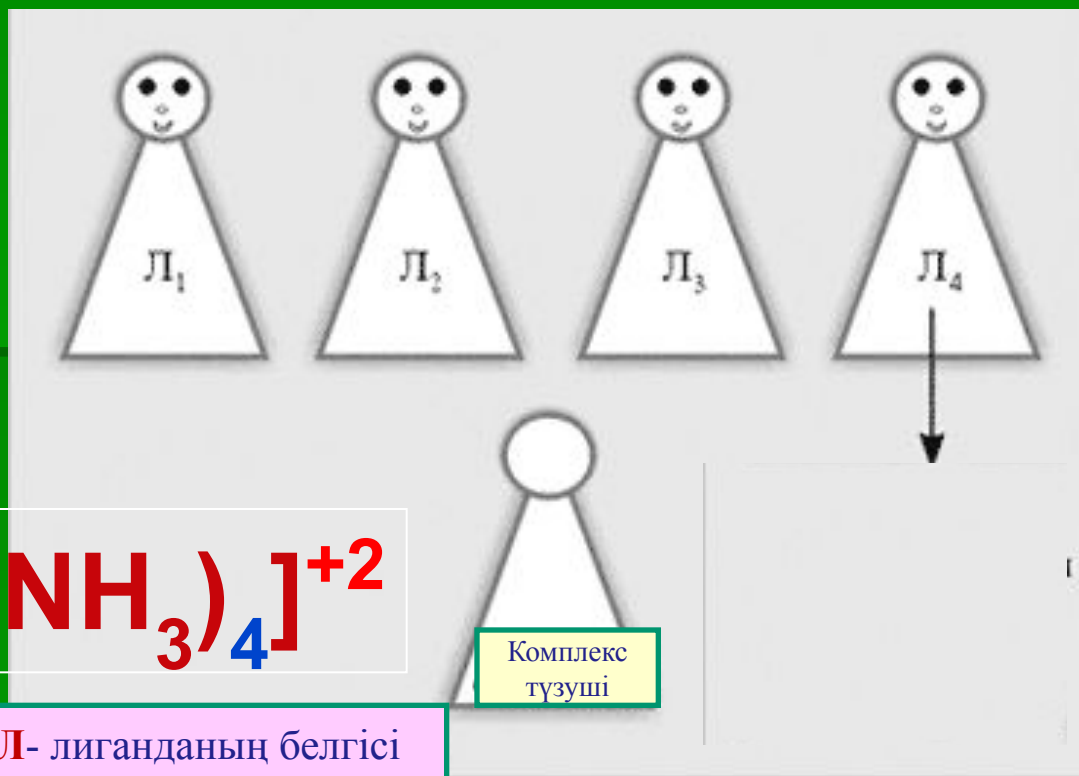
орталық ионға
қарағанда 2 еседей
көп болады

+1 (2)

+2 (4, 6)

+3 (6, 4)

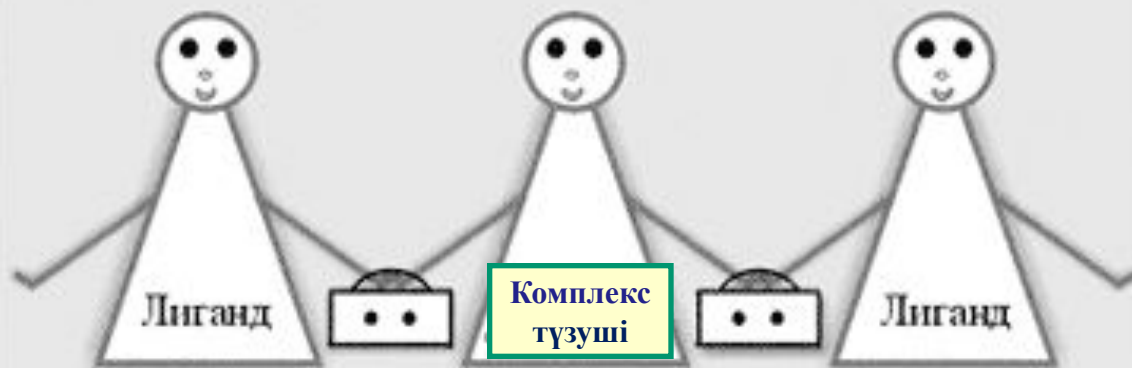
+4 (8, 6)



Координациялық теорияның негізгі қағидалары

4.Комплекс түзуші мен лигандалар комплекстің ішкі сферасын құрайды. Ішкі сфераға сыймай сыртта тұратын иондар – комплексті қосылыстың сыртқы сферасын түзеді. Ішкі сфераны сыртқы сферадан квадрат жақшаның көмегімен бөледі.

Комплекс ионның ішкі сферасы



Донорлы- акцепторлы байланыс



Ішкі сфераның
жиынтық
зарядын қалай
анықтауға
болады?

Комплекстің ішкі сферасындағы әрбір лиганданың орын саны - лиганданың **координациялық сыйымдылығы** деп аталады.

Монодентанты лигандалар – координациялық сыйымдылығы = 1 Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , NH_3 және т.б.

Бидентантты лигандалар – координациялық сыйымдылығы = 2

SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ және т.б. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$

Полидентантты лигандалар – лигандалардың координациялық сыйымдылығы 3,4,6.

Комплексті ион мен комплекс түзушінің зарядын анықтау.

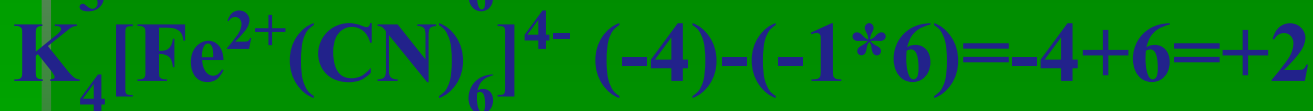
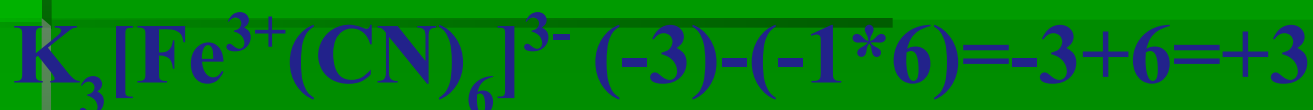
Комплексті қосылыс молекуласының заряды болмайды, яғни электрбейтарап бөлшек болып табылады.

Егер лиганда болып молекула табылатын болса, онда комплексті ионның заряды комплекс түзушінің зарядына тең болады.

Егер лиганда болып молекула және ион табылатын болса, онда комплексті ионның заряды комплекс түзуші мен лигандалардың зарядтарының алгебралық қосындысына тең болады.

Комплексті ионның заряды арқылы комплекс түзушінің зарядын есептеуге болады.

Ол үшін барлық лигандалардың зарядын ескеру қажет:



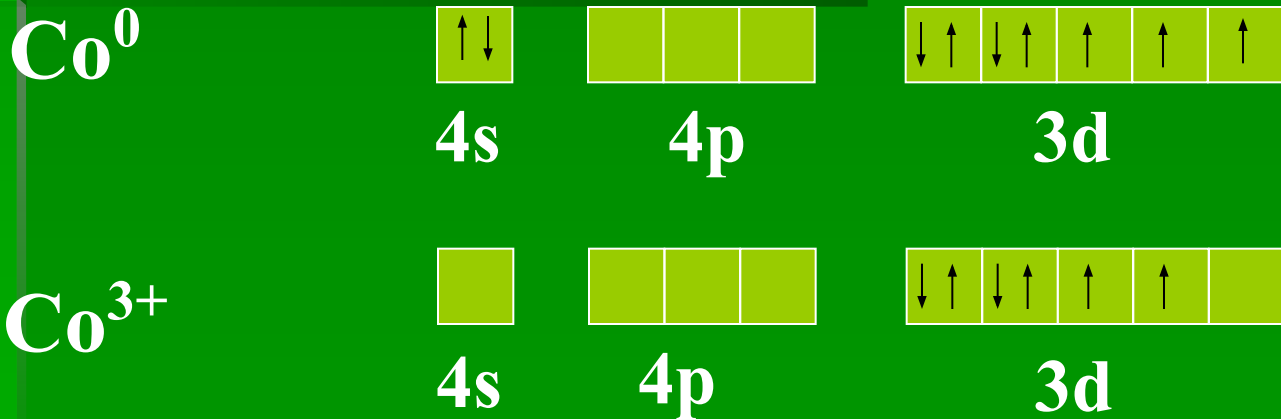
Комплекс түзуші ионның тотығу дәрежесін анықтау.



Комплексті қосылыстардың құрылысы

Аяқталмаған d – деңгейшесі бар қосымша топша металдарынан түзілген координациялық қосылыстарда:

Валенттік байланыс әдісі (ВБ) донорлық-акцепторлық механизм арқылы комплекс иондар түзілетіні анықталды. Комплексті ионның түзілуін d –металдары үшін s-, p-, d- және f- деңгейшедегі вакантты орбитальдар арқылы түсіндіруге болады.



Комплексті қосылыстардың құрылысы

Қазіргі кезде комплекс қосылыстарындағы химиялық байланысты мына үш түрлі теория түсіндіреді: валенттік байланыс әдісі; кристалл өрісі теориясы; молекулалық орбитальдар әдісі. Бұл теориялар комплекс қосылыстарының құрылысын, қасиетін түсіндіруде бір-бірін толықтырып тұрады.

Валенттік байланыс (ВБ) әдісі негізінде жұп ортақ электрондар көмегімен және көбінесе донорлық-акцепторлық механизм арқылы комплекс иондар түзілетіні алынады.

Осы әдіс көмегімен көптеген комплекс қосылыстарының түзілуі, олардың магниттік қасиеттері, координациялық санның мәні жақсы түсіндіріледі. Осы әдіс арқылы комплекс қосылыстарға түсінікті анықтама берілген.

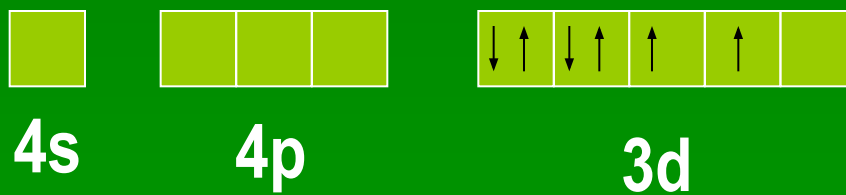
Комплексті қосылыстардың құрылысы

Кристалл өрісі теориясы бойынша комплекс түзуші ион мен лигандалар арасында ионаралық не ион - дипольдік және электрстатикалық тартылыс күштері арқылы байланыс түзіледі. Бұл теория комплекс қосылыстарының оптикалық қасиеттерін жақсы түсіндіреді, ал ковалентті байланысы бар болған кезде қиыншылыққа кезігеді.

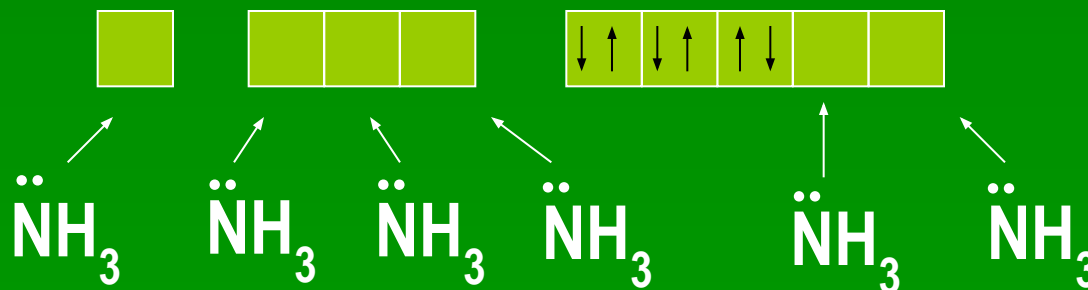
Молекулалық орбитальдар әдісі комплекс түзуші мен лигандаларды біртұтас алып қарастырады. Комплекстің қасиеті ядролармен электрондардан тұратын жүйе математикалық есептеу жолымен анықталады. Ядролар сыртында электрондар байланыстырушы және босандатқыш орбитальдар бойымен атомдық орбитальдардың сызықтық комбинациясы негізінде орналасады.

Комплексті қосылыстардың құрылысы

Ішкі комплексті қосылыстарда берік байланыс түзілуі үшін электрондарды жұптастыру арқылы екі d-орбитальді босату тиімді болады:



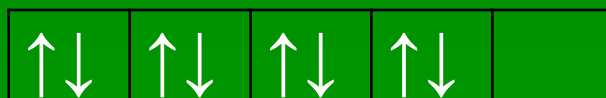
Кобальт атомының бос орбитальдары, аммиак молекуласындағы азот атомдарының бөлінбеген электрон жұптары үшін ваканция болып табылады. Комплексті қосылыстағы ішкі координациялық сфераның түзілуі төмендегіше орындалады:



Валентті байланыс әдісі

Комплекстің түрі	Октаэдрлі	Тетраэдрлі	Квадратты	Сызықтық
гибридтелу типі	d^2sp^3 , sp^3d^2	sp^3	dsp^2	sp

Pt^{2+}



$5d$



$6s$



$6p$

$[Pt(NH_3)_4]^{2+}$



$5d$



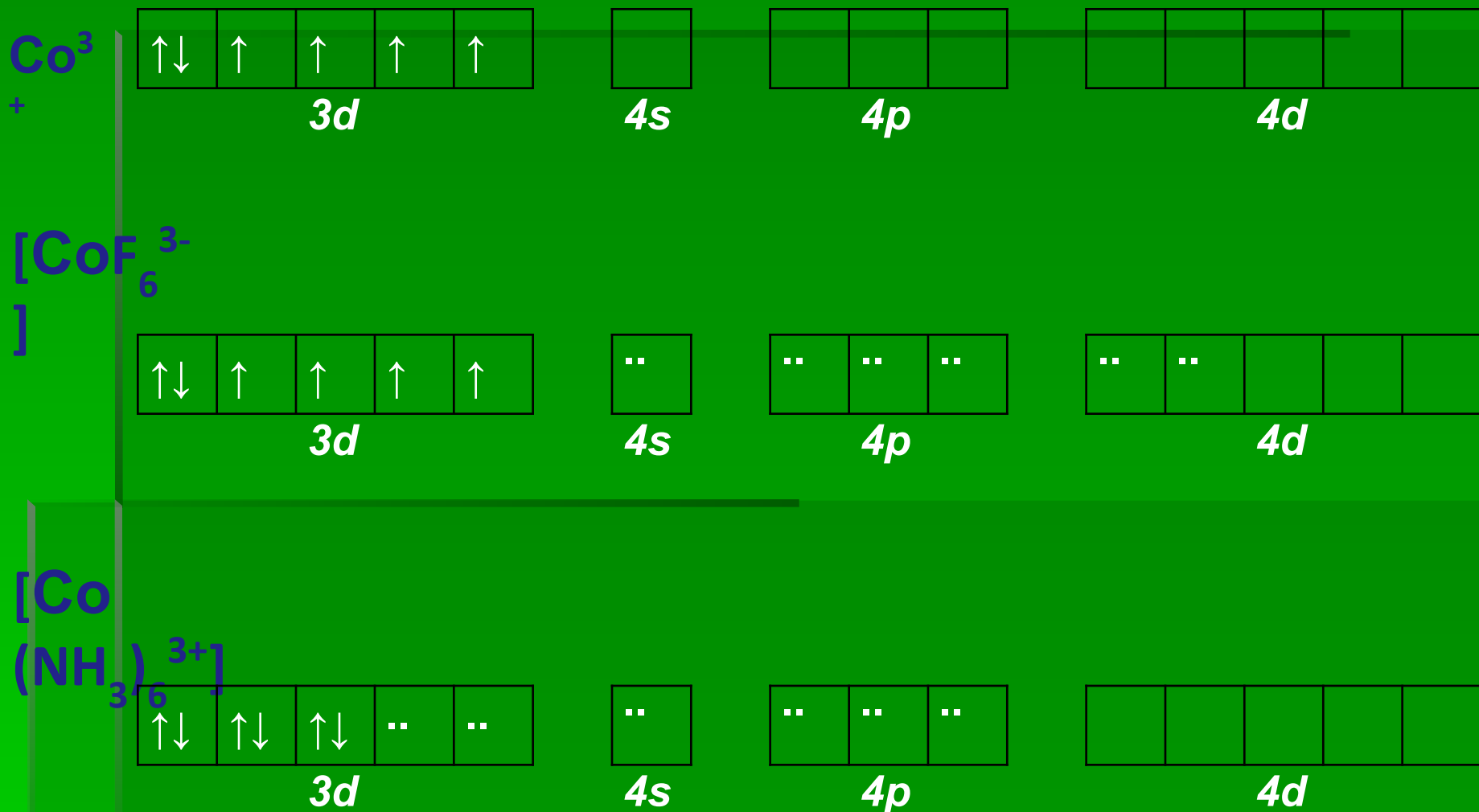
$6s$



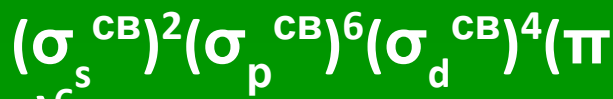
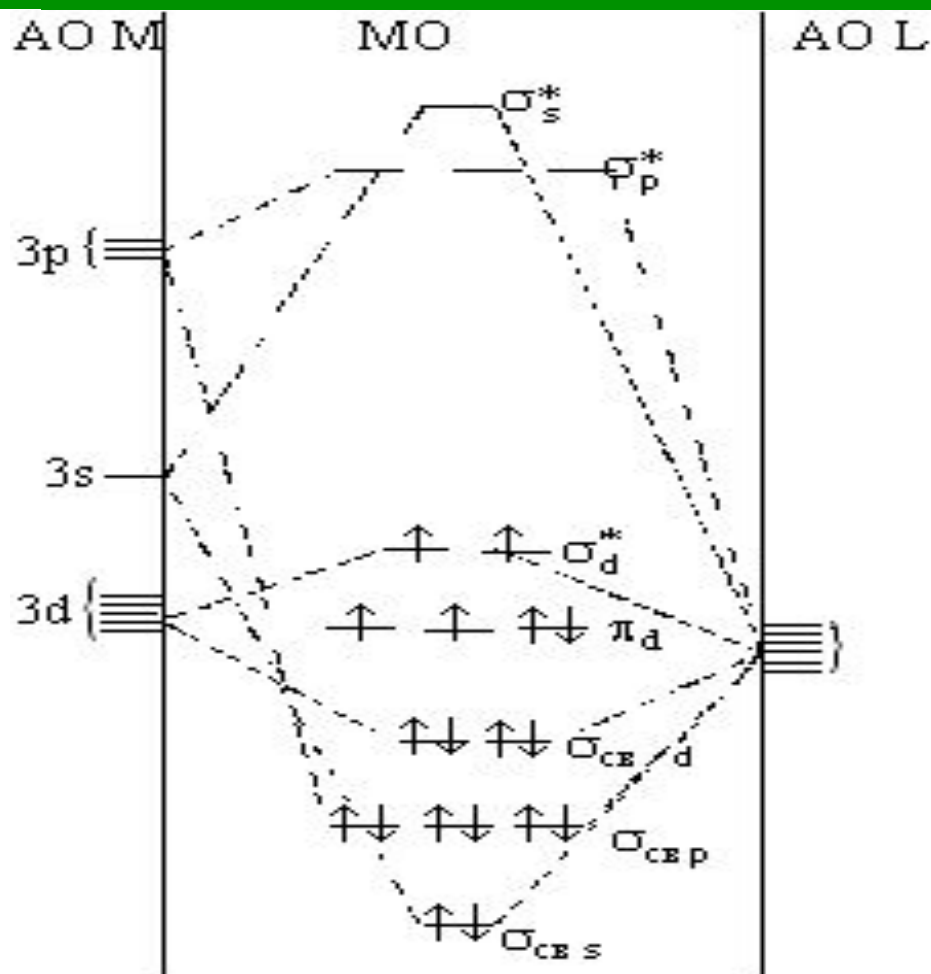
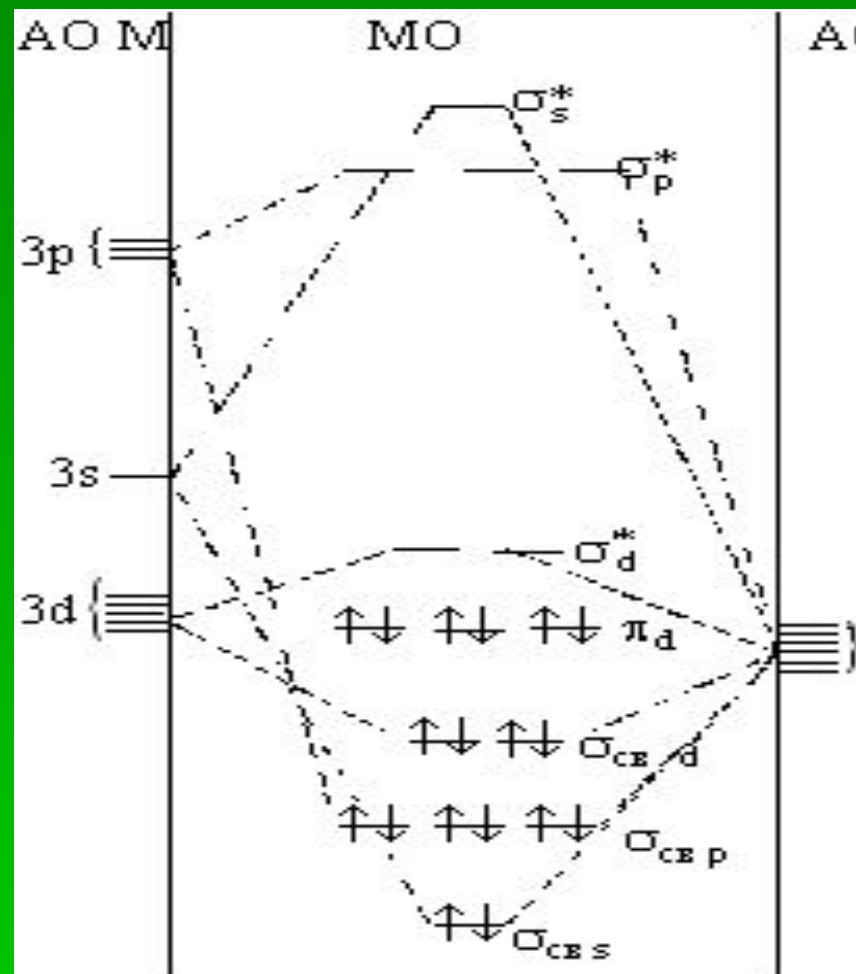
$6p$

dsp^2

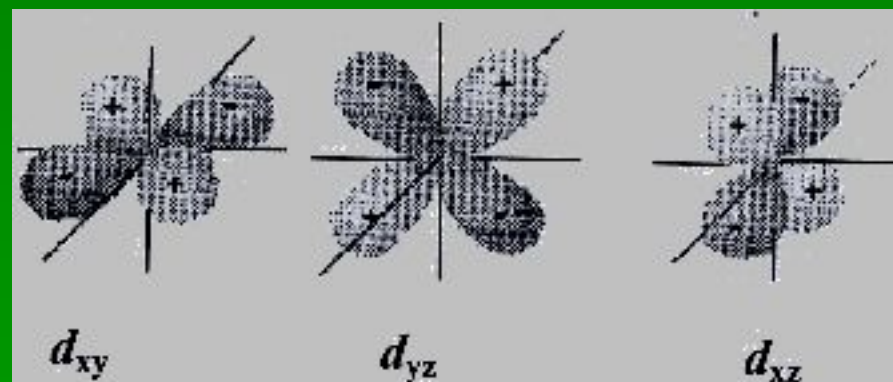
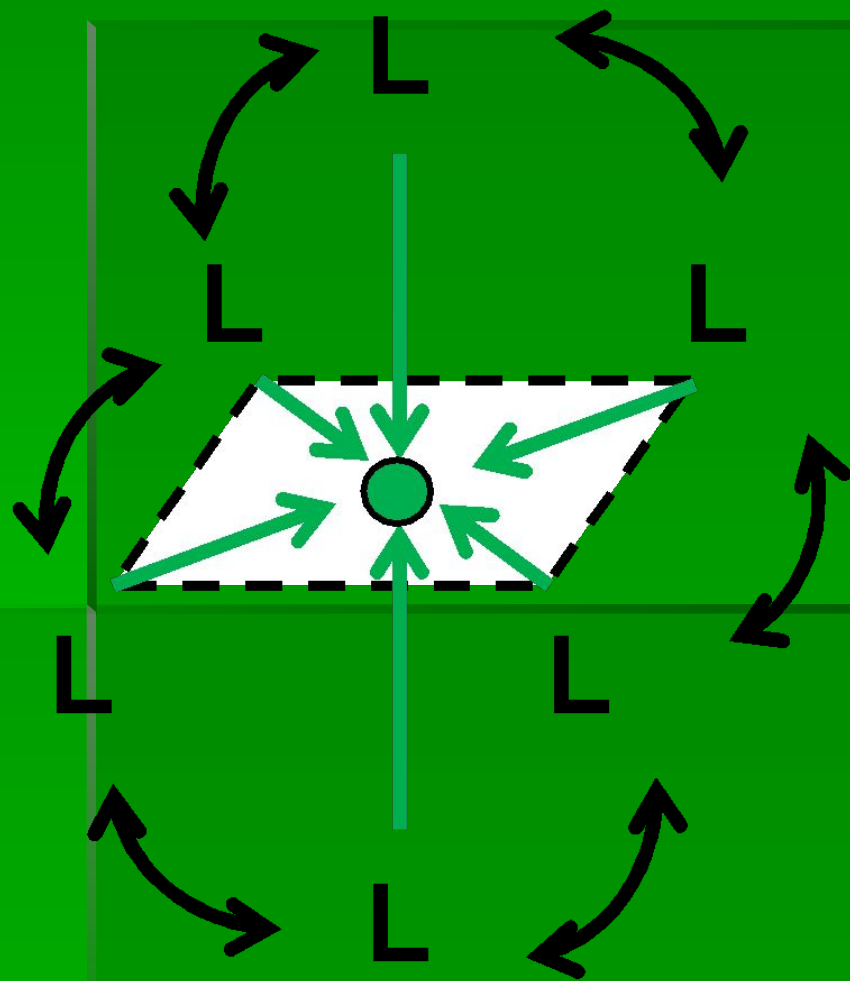
Валентті байланыс әдісі



Co³⁺ комплекстері үшін MO әдісі



Кристалдық өріс теориясы



Комплексе қосылысындағы изомерия

Заттардың сандық және сапалық құрамы бірдей, бірақ қасиеттері әртүрлі болатын құбылысты изомерия деп атайды. Изомерия құбылысы комплекс қосылыстарына да тән. Мұндай изомерияның бірнеше түрі кездеседі: геометриялық, оптикалық, гидраттық, ионизациялық және басқа. Геометриялық изомерия комплекс құрамындағы лигандалардың өзара орналасуына байланысты. Егер лигандалар біріне - бірі жақын орналасса – *цис*, қарама-қарсы орналасса *транс* изомер болады.

Егер комплексті қосылыста су молекулалары болса, оның ішкі және сыртқы сферада орналасуына қарай әртүрлі гидратты изомерия болады.

Комплексе қосылыстарында қышқыл қалдықтарының ішкі және сыртқы сферада орналасуына байланысты ионизациялық изомерия болады.

Комплекстер изомериясы

құрылымды

Кеңістік

Тұздық

Координа-
циялық

Оптикалы

Геометриял

Ионизациялық

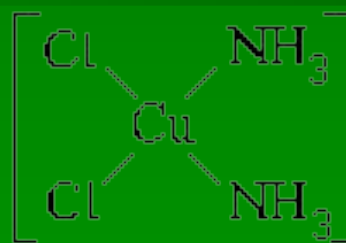
Қ

ЫҚ

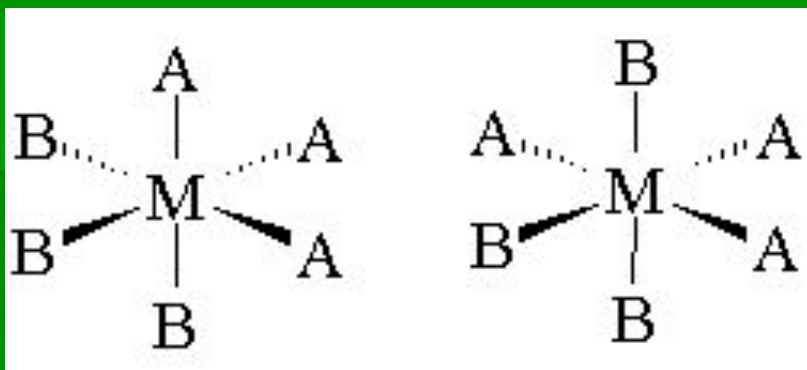
Геометриялық изомерия



транс-изомер

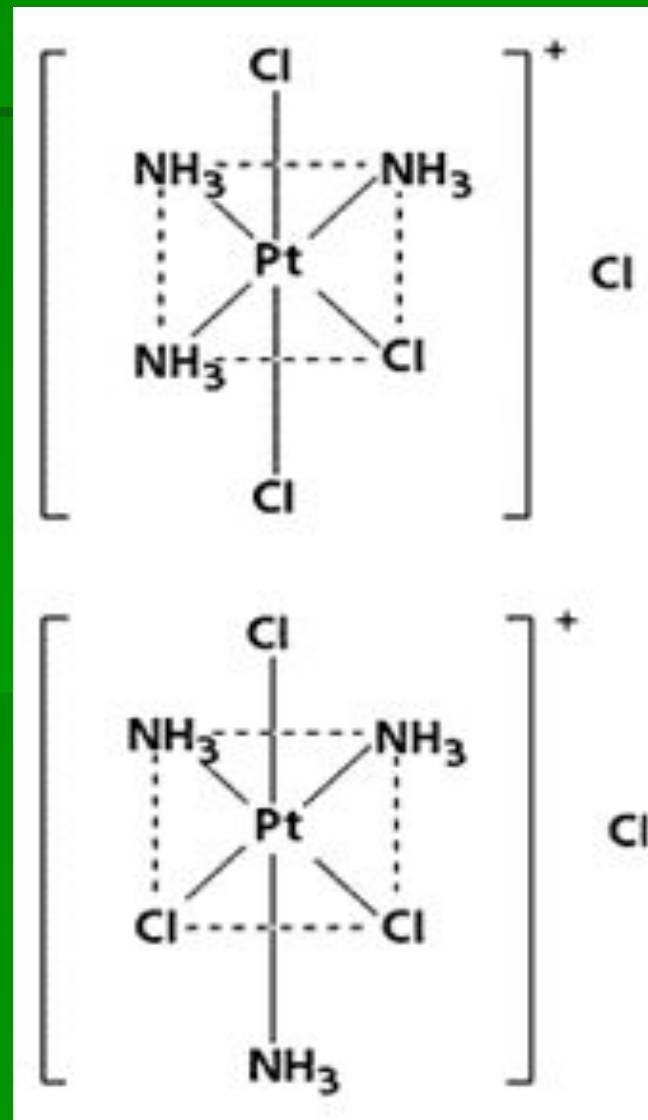


цис-изомер

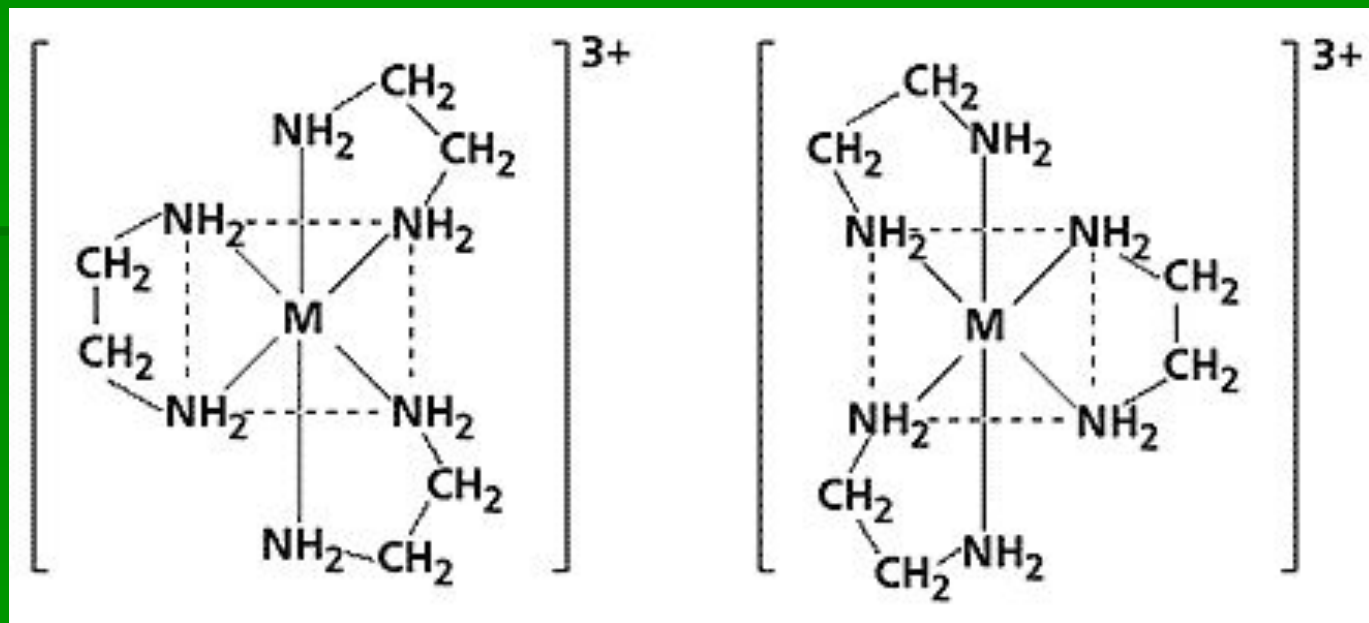
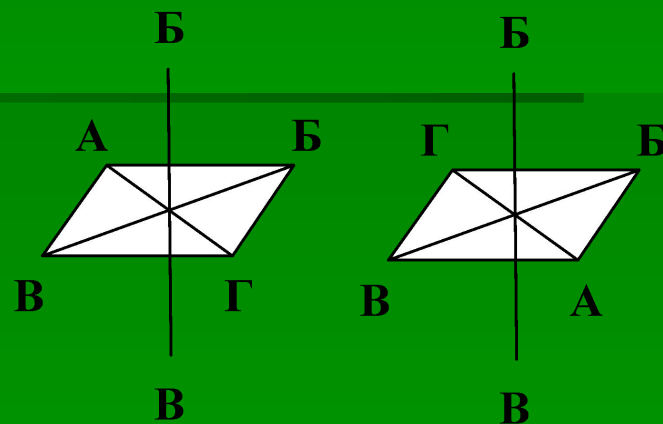
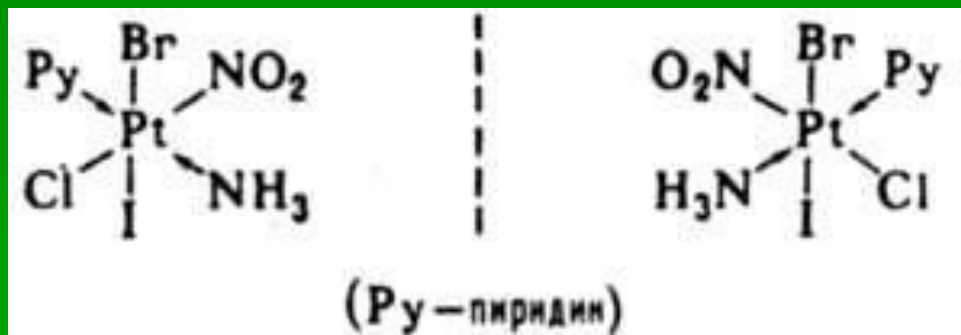


гран-
изомер

ос-
изомер



Оптикалык изомерия



Ионизациялық изомерия

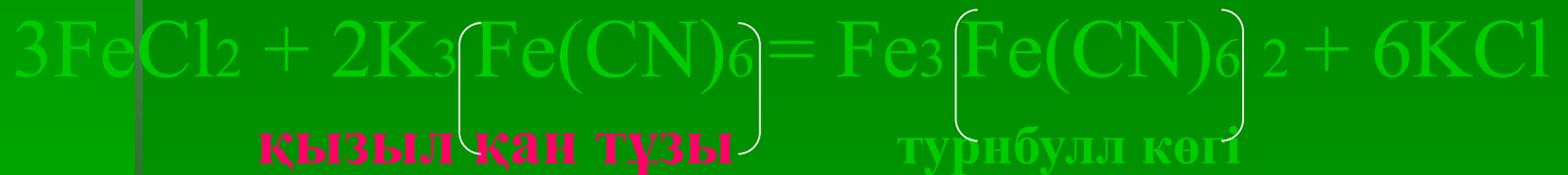
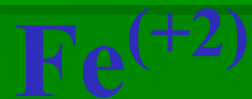
$[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$	күлгін
$[\text{CoSO}_4(\text{NH}_3)_5]\text{Br}$	қызыл

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	көгілдір-күлгін
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{H}_2\text{O}$	қанық-жасыл
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2](\text{H}_2\text{O})_2$	ашық -жасыл
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3](\text{H}_2\text{O})_3$	қызыл

Координациялық изомерия

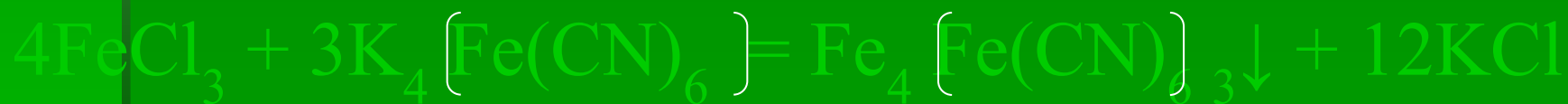
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ және $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$
- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$ және $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$

Темір катиондарына сапалық реакция





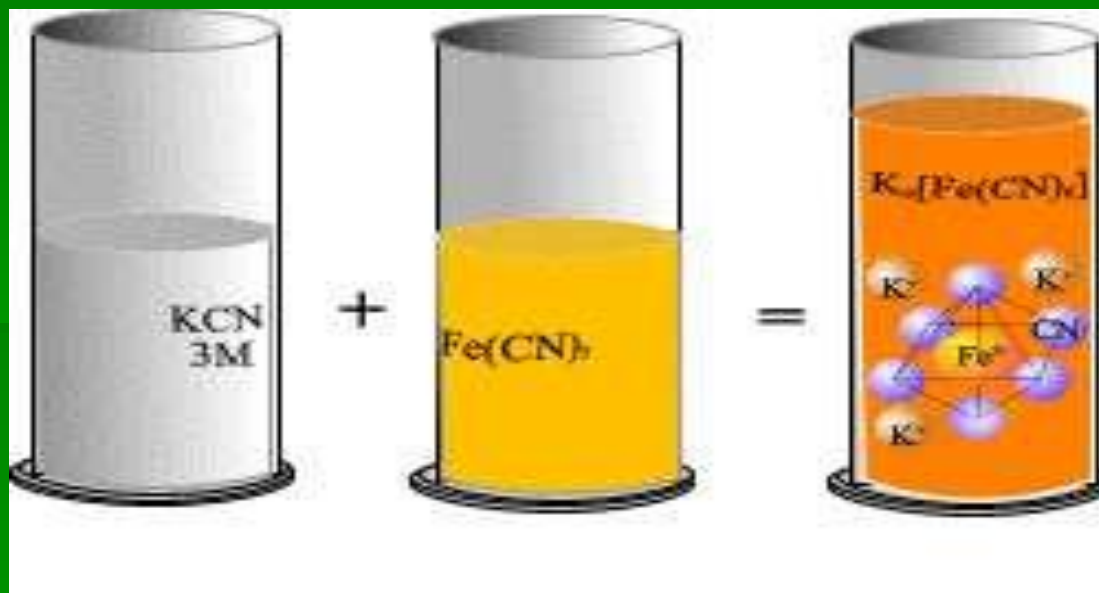
$\text{Fe}^{(+3)}$



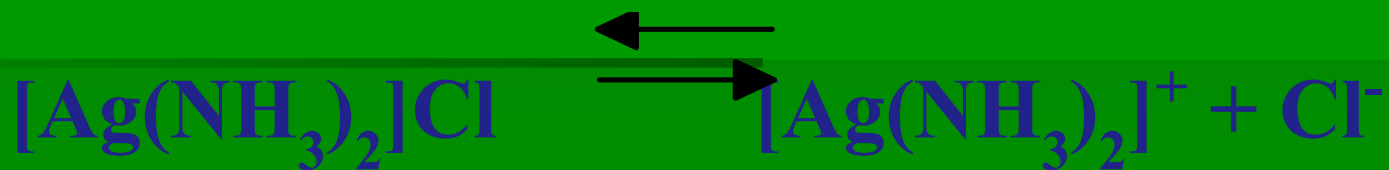
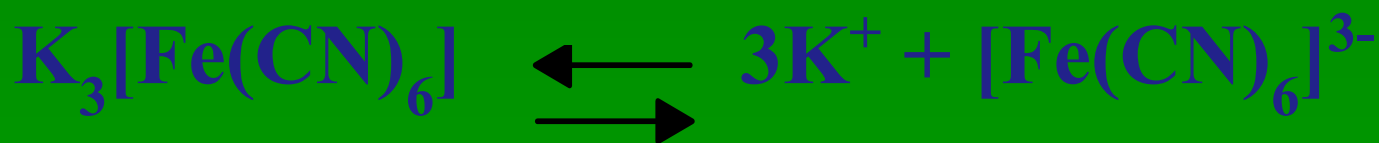
сары қан тұзы — берлин көгі



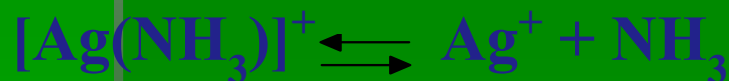
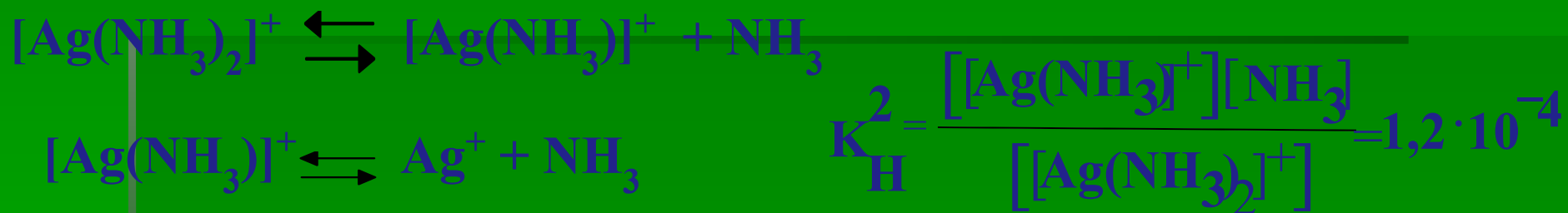
қызыл — қан тұзы



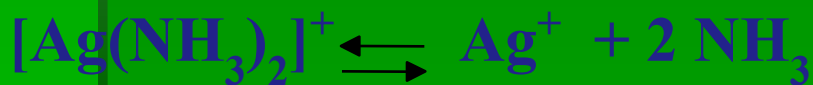
Сыртқы сфера бойынша комплексті қосылыстардың диссоциациясы (біріншілік диссоциация)



**Ішкі сфера бойынша комплексті қосылыстардың
диссоциациясы
(екіншілік диссоциация)**

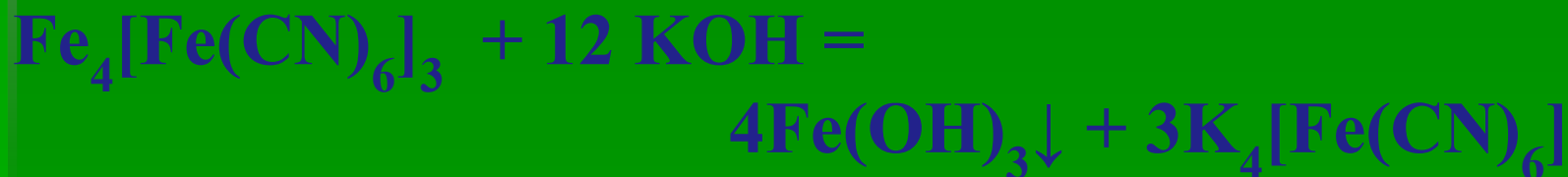
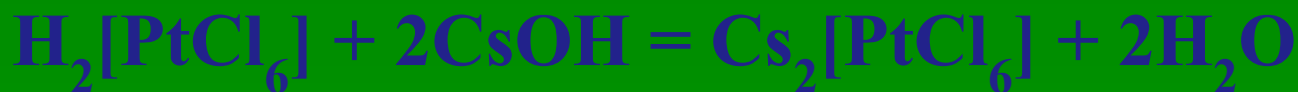
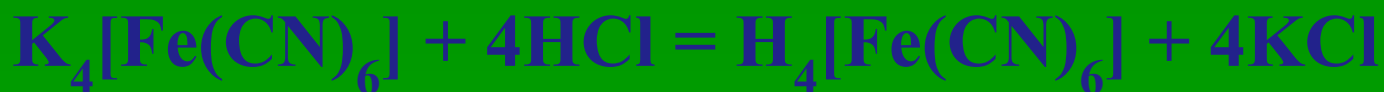
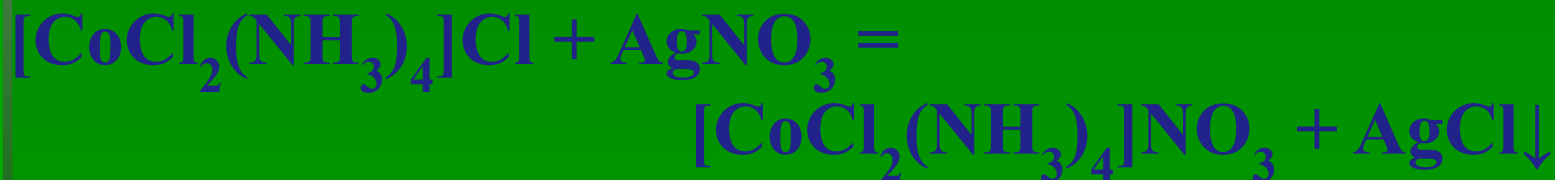
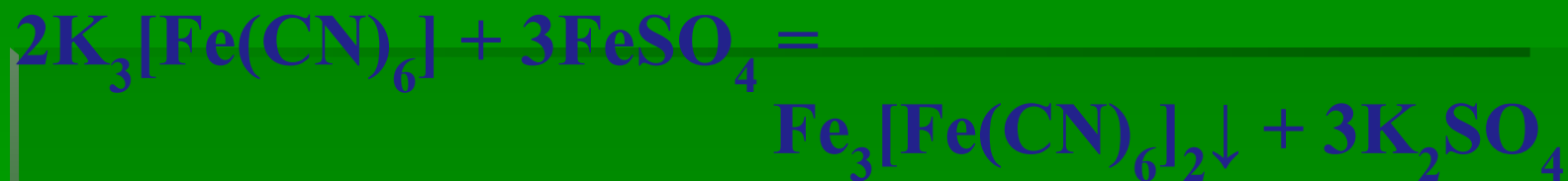


$$K_{\text{H}}^1 = \frac{[\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+} = 4,8 \cdot 10^{-4}$$

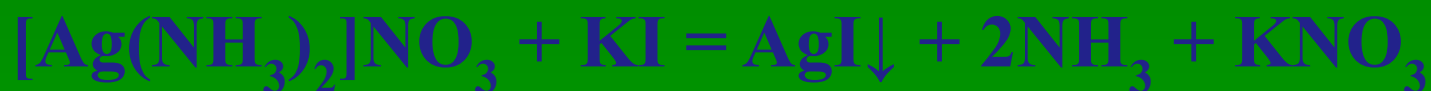


$$K_{\text{уст}} = \frac{1}{K_{\text{H}}} \cdot K_{\text{H}}^{\text{жалпы}} = \frac{[\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 5,8 \cdot 10^{-8}$$

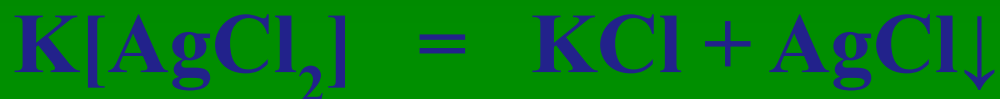
Сыртқы сфера бойынша комплексті қосылыстар реакциясы



1. Аз еритін қосылыстардың түзілуі



2. Араластыру

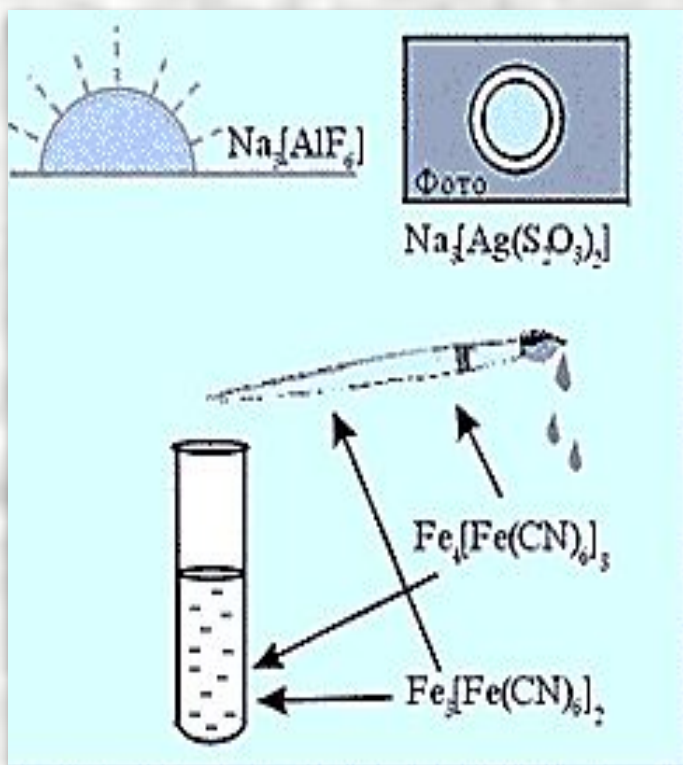


3. Қыздыру

t^0



Комплексті қосылыстардың жіктелуі

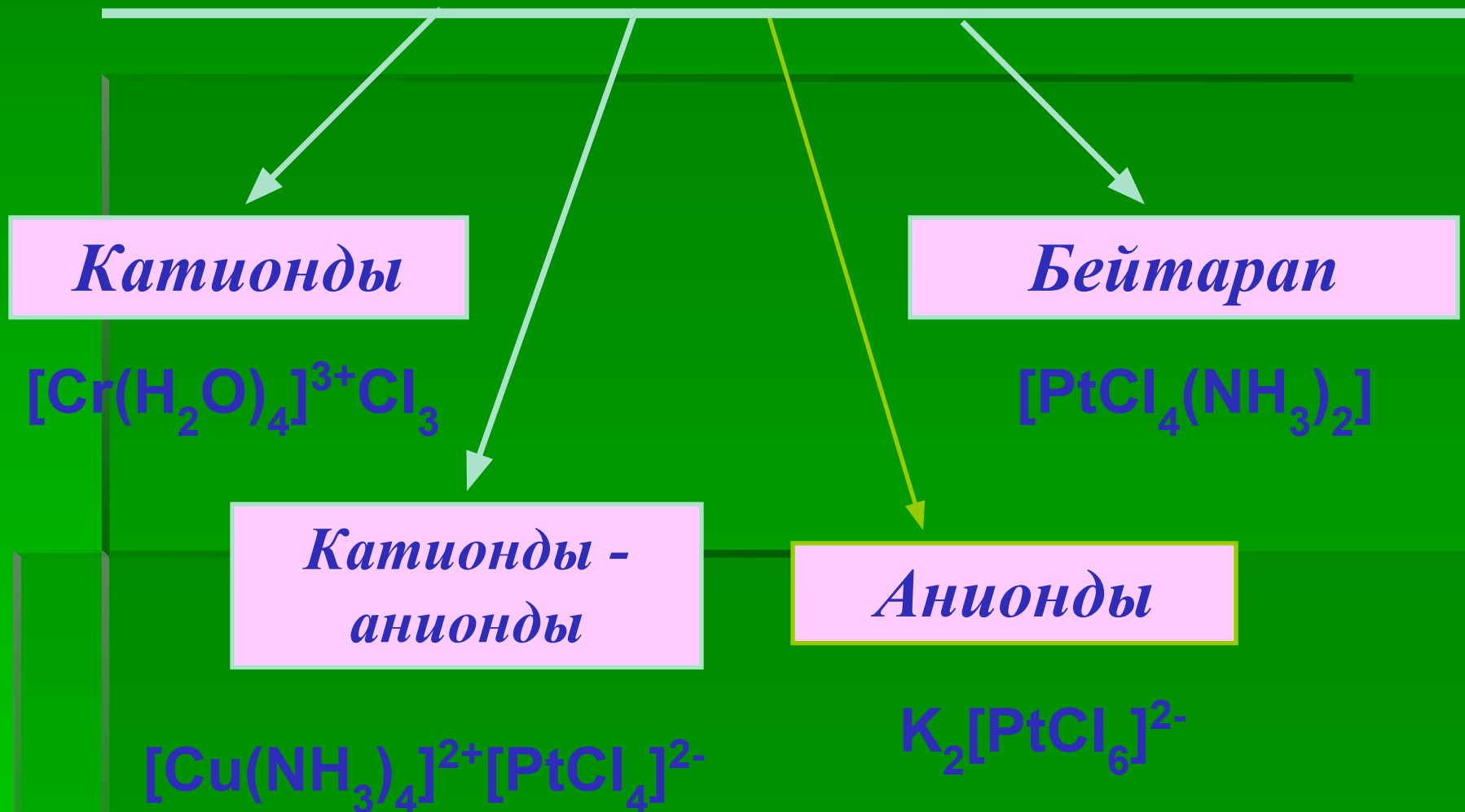


комплекстің зарядына байланысты

лигандалардың түрлеріне байланысты

сыртқы сфераның құрамына байланысты

Комплекстің зарядына байланысты жіктеу



Сыртқы сфераның құрамына байланысты

жіктеу

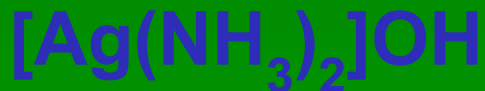
Қышқылдар



Тұздар



Негіздер



Бейэлектролиттер



Аквокомплекстер.

Олардың құрамындағы лигандалар су молекулалары болады. Кей аквокомплекстер құрамындағы су молекулалары сыртқы сферада болуы мүмкін. Олар кристалданған кезде құрамына су молекулалары да кіреді. Алайда, су молекуласы қыздырғанда бөлініп кетеді.

Ациодокомплекстер.

Олардың құрамындағы лигандалар қышқыл қалдықтары болып табылады. Кейбір қышқылдарды комплекс түрінде көрсетуге болады. Гидросокомплекстерді де осы типке қосады.

Аммиакаттар және амминаттар.

Комплексе ион құрамында аммиак не амминдер болады. Амминдер әртүрлі болады.

Көпядролы комплекстер қосылыстар.

Құрамына екі немесе одан да көп бір элемент не әртүрлі элемент-комплекс түзуші кіреді. Ол-комплекс түзушілер бір-бірімен топтар көмегімен байланысады.

Циклді немесе хелат-комплекс қосылыстар.

Ішкі сферада лигандалар цикл түзеді.

Лигандаларға байланысты жіктеу

Аквакомплексдер



Ацидокомплексдер



Аралас



Аминокомплексдер



Комплексті қосылыстардың номенклатурасы мен аталуы

Комплексті қосылыстарды атау ережесі:

1. Бірінші катион, сонан соң анион атауы аталады. Комплекс атауы бір сөз болып жазылады.
2. Комплексті атағанда алдымен лигандаларды санайды (алфавиттің алғашқы әріптерімен сонан соң, орталық атомды атайды.
3. Бейтарап лигандаларды өзгеріссіз атайды; теріс зарядталған лигандалар үшін «о» жалғауы жалғанады.
4. Егер комплексте бірдей лигандалар саны бірнеше болса, онда олардың атауының алдына сәйкес келетін грек сандарын қолданады;
5. Комплекс түзушінің заряды комплекстің зарядына байланысты.
 - 5.1. Бейтарап және катионды комплекс үшін – атау септігі
 - 5.2. Анионды комплекс үшін - латын тілінде («ат») жұрнағы жалғанады.

КОМПЛЕКСТІ ҚОСЫЛЫСТАРДЫҢ НОМЕНКЛАТУРАСЫ

САНАҚ бойынша
АТАУЫ:

- 2- ди-
- 3- три-
- 4- тетра-
- 5- пента-
- 6- гекса-

ЛИГАНДАНЫҢ
АТАУЫ:

- H_2O - аква
- NH_3 - амин
- CO - карбонил
- OH^- - гидроксо-
- $(\text{CN})^-$ - циано
- $(\text{NO}_2)^-$ - нитро
- F^- , Cl^- , Br^- , I^- - фторо-, хлоро-,
бromo-, йодо-

КОМПЛЕКСТІ ҚОСЫЛЫСТАР НОМЕНКЛАТУРАСЫ

КОМПЛЕКСТІ АНИОНДАР АТАУЫ:

Fe^{+3} - феррат

Cu^{+2} - купрат

Ag^{+} - аргентат

Au^{+3} - аурат

Hg^{+2} - меркурат

Zn^{+2} - цинкат

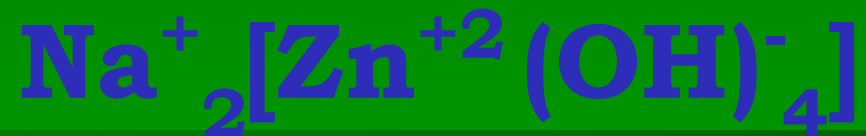
Al^{+3} - алюминат

Комплекс түзушінің
латынша атауына
байланысты

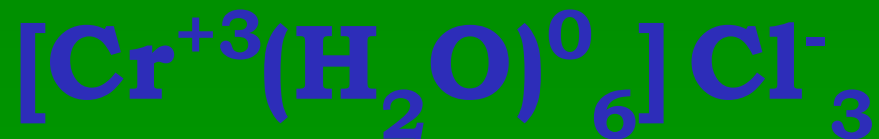
ат

жұрнағын жалғау
арқылы түзіледі

КОМПЛЕКСТІ ҚОСЫЛЫСТАРДЫҢ НОМЕНКЛАТУРАСЫ



натрийдің тетрагидроксицинкаты



хромның (III) гексааквахлориді



калийдің тетрайодо (II) меркураты

КОМПЛЕКСТІ ҚОСЫЛЫСТАРДЫҢ АТАУЫ



натрийдің гексафтороалюминаты

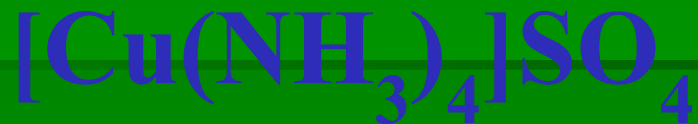


натрийдің тетрагидроксоалюминаты



калийдің гексацианоферраты (II)

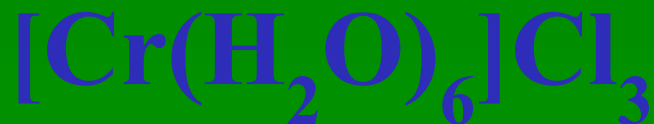
КОМПЛЕКСТІ ҚОСЫЛЫСТАРДЫҢ АТАУЫ



мыстың (II) тетрааминсульфаты



күмістің диамминхлориді



хромның (III) гексааквахлориді

ЗАТТАРДЫҢ ФОРМУЛАСЫН ҚҰРАСТЫРУ

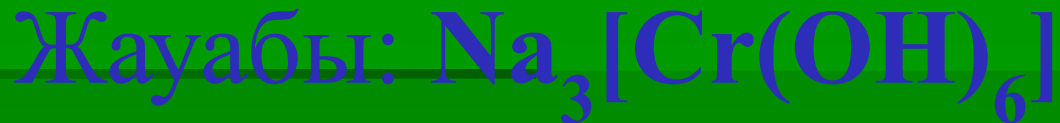
Калийдің гексахлороплатинаты (IV)



Кобальттың (III) хлоронитротетрааммино нитраты



Натрийдің гексагидроксохроматы (III)



Никель (II) гексааммино нитраты



Қорытынды:

- **Комплексті қосылыстар** – құрамына комплексті иондар кіретін күрделі заттар.
- **Комплексті ион** – бұл d-металдар мен лигандалардан тұратын иондар.
- **Лиганда** – d-металмен донорлы-акцепторлы байланыс түзетін комплексті ионның құрамына енетін молекула немесе ион.
- **Координациялық сан** – комплексті ионның құрамына енетін лигандалар саны.

Қолданылған әдебиеттер

- Ж.Шоқыбаев. «Бейорганикалық және аналитикалық химия»
- Н.С. Ахметов. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 2003. С. 107-113.
- Чернобельская Г.М. Методика обучения химии в средней школе. М.: ВЛАДОС, 2000.
- Учебная программа по дисциплине «Общая и неорганическая химия». 2001. 19 с.
- М.И. Сафарова. Общая и неорганическая химия в схемах и таблицах. Ч.1. Теоретические основы неорганической химии. Учебное пособие. Саратов. СВРХБЗ. 2006. С. 80.

Интернет желісі