

8 ТАҚЫРЫП. КОМПЛЕКСТІ ҚОСЫЛЫСТАР

Комплексті қосылыстар – құрамында комплекс бөлшектер бар химиялық заттар.

Қазіргі уақытта "комплексті бөлшек" түсінігі туралы қатаң анықтама жоқ.

Комплексті бөлшек – кристалдар немесе ерітіндіде өздігінен болуға қабілетті күрделі бөлшектер, олардан өздігінен бөлінуге қабілетті жай бөлекті көруге болады. Мысалы, мыстың гидраттанған ионы $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2\oplus}$ – комплексті бөлшек, ол ерітінділер және бірнеше кристаллогидраттарда болады, ол $\text{Cu}^{2\oplus}$ иондары және H_2O молекуласынан құралған, су молекулалары – нақты молекулалар, $\text{Cu}^{2\oplus}$ иондары көптеген мыс қосылыстары кристаллдарында кездеседі. Керісінше, $\text{SO}_4^{2\ominus}$ ионы комплексті бөлшек болмайды, бірақ $\text{O}^{2\ominus}$ ионы кристалл түрінде кезігеді, $\text{S}^{6\oplus}$ ионы химиялық жүйелерде болмайды. Басқа да комплексті бөлшектерге мысалы: $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2\oplus}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3\oplus}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2]$, $[\text{HgI}_4]^{2\ominus}$

Бұлармен қатар $\text{NH}_4^\oplus$ және $\text{H}_3\text{O}^\oplus$ иондары комплексті бөлшектерге $\text{H}^\oplus$. Кейде комплексті бөлшектерге донор-акцептор механизмімен түзілген химиялық күрделі заттарды жатқызады. Көптеген комплексті бөлшектерде, мысалы алюмокалилі квасцта $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$ комплексті бөлшекте $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3\oplus}$ Al және O атомдары өзара донор-акцептор механизммен түзілген, $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6]^\oplus$ комплексті бөлшекте электростатикалық (ион-дипольдық) әсер болады. Бұған дәлел – $[\text{NH}_4(\text{H}_2\text{O})_6]^\oplus$, су молекулалары және $\text{NH}_4^\oplus$ ионы өзара тек ион-дипольмен әсер етеді.

Комплексті қосылыстар – құрамында бір немесе бірнеше донорлы-акцепторлы байланыс болатын жоғары ретті қосылыстар.

Комплексті бөлшектер зарядтары бойынша катион, анион, және де бейтарап молекула болады. Комплексті қосылыстар химиялық заттардың әртүрлі топтарына жатады. (қышқыл, негіз, тұз). Мысалы: $(\text{H}_3\text{O})[\text{AuCl}_4]$ – қышқыл, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ – негіз, NH_4Cl және $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – тұздар. **Комплекстүзуші** – комплексті бөлшектегі орталық атом.

Комплекстүзуші – көбінесе оң зарядталған металл иондары, немесе комплекс түзуші элемент атомы, бірақ бұл и атом оттегі, азот, күкірт, йод және де басқа элементтер атомдары болуы мүмкін. Комплекстүзуші тотығу дәрежесі оң, теріс немесе нольге тең болады, комплекстік қосылыстан неғұрлым жай зат түзгенде ол өзгермейді.

Лигандалар – комплекстүзуші маңайындағы атомдар немесе бейтараптанған топ атомдар.

Лигандалар болып комплексті қосылыстар түзуші молекулалар (H_2O , CO , NH_3 т.б.), аниондар ($\text{OH}^\ominus$, $\text{Cl}^\ominus$, $\text{PO}_4^{3\ominus}$ и др.), және де сутегі катионы болуы мүмкін. Оларды *унидентатты* немесе монодентатты лигандалар (орталық атомның бір σ -байланыспен байланысуына сай), *бидентатты* (орталық атомның екі σ -байланыспен байланысуына сай), *тридентатты* т. б.

Координациялық саны (КС) – орталық атом мен лиганда арасындағы δ -байланыс саны.

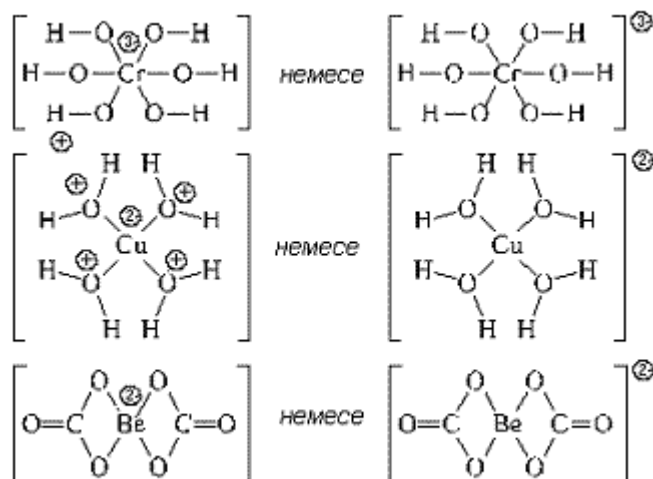
Егер лигандар унидентатты болса координациялық сан лигандар санына тең.

КС орталық атомның электрондық құрамына, тотығу дәрежесіне, орталық атом мөлшері және лигандар, комплексті қосылыстар түзілу жағдайы, температура және басқа да факторларға тәуелді. КС 2 ден 12 дейін мәнге ие болады. Көбінесе - алтыға, одан сирек –төртке тең болады.

Бірнеше орталық атомды комплекстік бөлшектер де кездеседі. **Комплексті қосылыстың ішкі сферасы**—лигандамен байланысқан орталық атом, яғни комплексті бөлшек.

Комплексті қосылыстың сыртқы сферасы – комплексті бөлшектермен иондық немесе молекулааралық, сутектік байланыспен байланысқан комплексті бөлшектердің қалған бөлшектері.

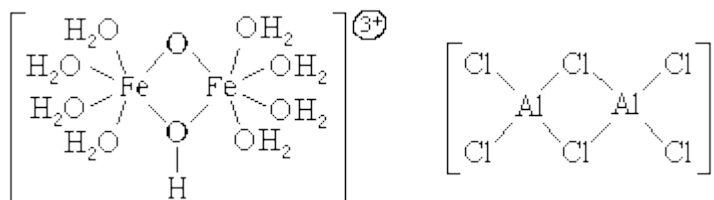
Комплексті бөлшектердің екі құрылымдық түрі қолданылады: орталық атом және лигандардың зарядын формальды көрсету немесе комплексті бөлшектің зарядын формальды көрсету:



Комплексті қосылыстар жіктелуі

Химиялық зат ретінде комплексті қосылыстар иондық (кейде *ионогенді* деп те атайды) және молекулярлық (*ионогенді емес*) деп бөледі. Иондық комплексті қосылыстар зарядталған комплексті бөлшекті – қышқыл, негіз, тұздардың иондары. Молекулярлық комплексті қосылыстар зарядталмаған комплексті бөлшектерден тұрады (молекула), мысалы: $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ немесе $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$ – бұлар негізгі топтардың кез-келгеніне жатқызу қиын. Комплексті қосылыстардың құрамындағы комплексті бөлшектер әртүрлі. Сондықтан комплексті қосылыстарды жіктеуде бірнеше белгілерін алып қарастырады: орталық атом саны, лиганда типі, координациялық сан және т.б.

Орталық атом санына қарай комплексті бөлшектер *бірядролы және көпядролы* болып бөлінеді. Көпядролы комплексті бөлшектердің орталық атомы өзара үздіксіз немес лиганда арқылы байланысады. Бұл екі жағдайда да орталық атом лиганда атомдарымен комплексті қосылыстардың бір ішкі сферасын құрайды:



Комплексті бөлшектердің лигандар типіне сай

1) *Аквакомплекс*тер, лигандасы су молекуласы болатын комплексті бөлшектер. Катиондық аквакомплексер неғұрлым $[M(H_2O)_n]^m\oplus$ тұрақты, аниондық аквакомплексер тұрақсыз. Барлық кристаллогидраттар аквакомплексты қосылыстарға жатады, мысалы:

$Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ шын мәнінде $[Mg(H_2O)_6](ClO_4)_2$;

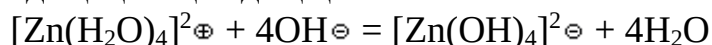
$BeSO_4 \cdot 4H_2O$ шын мәнінде $[Be(H_2O)_4]SO_4$;

$Zn(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$ шын мәнінде $[Zn(H_2O)_6](BrO_3)_2$;

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ шын мәнінде $[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$.

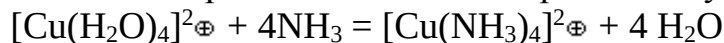
2) *Гидроксикомплекс*тер, лигандасы гидроксиль топтары болатын комплексті бөлшектер, комплексті бөлшектер гидроксид-иондар, мысалы: $[Zn(OH)_4]^{2\ominus}$, $[Cr(OH)_6]^{3\ominus}$, $[Pb(OH)_3]^\ominus$

Гидроксикомплексер аквакомплексерден түзіледі, катиондық қышқылдық қасиетті:



3) *Аммиакаттар*, лигандасы NH_3 тобы болатын комплексті бөлшектер (комплексті бөлшектер–аммиак молекуласы), мысалы: $[Cu(NH_3)_4]^{2\oplus}$, $[Ag(NH_3)_2]^\oplus$, $[Co(NH_3)_6]^{3\oplus}$.

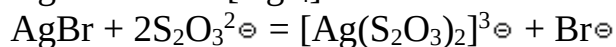
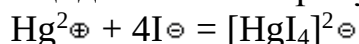
Аммиакаттар да аквакомплексерден алынуы мүмкін, мысалы:



Ерітіндідегі түсі көгілдірден ультракүлгін түске айналады.

4) *Ацидокомплекс*тер, лигандасы оттекті, оттекіз қышқыл қалдықтары болатын комплексті бөлшектер (комплексті бөлшектер – аниондар, мысалы: $Cl^\ominus$, $Br^\ominus$, $I^\ominus$, $CN^\ominus$, $S^{2\ominus}$, $NO_2^\ominus$, $S_2O_3^{2\ominus}$, $CO_3^{2\ominus}$, $C_2O_4^{2\ominus}$ т. б.).

Ацидокомплекс түзілуіне мысалы:



Соңғы реакция фотографияда күміс бромидімен реакцияға енген фотоматериалдарды өшіру үшін қолданылады (фотопенка, фотоқағазда күміс бромиді, фотографиялық эмульсияда тотықсызданбайды, сондықтан қолданылады.)

5) лигандасы сутегі атомы болатын комплексті бөлшектер екі түрлі топқа жіктеледі: *гидридті* комплекстер және *ониендік* қосылыстар құрамына кіретін комплекстер.

гидридті комплекстер – $[BH_4]^\ominus$, $[AlH_4]^\ominus$, $[GaH_4]^\ominus$ – акцептор орталық атом электрондары, ал донор – гидрид ионы. Сутегі атомының комплексте тотығу дәрежесі –1.

В ониендік комплекстерде орталық атом электрон доноры болады, ал акцептор – +1 тотығу дәрежелі сутегі атомы. Мысалы: $H_3O^\oplus$ немесе $[OH_3]^\oplus$ – оксоний ионы, $NH_4^\oplus$ немесе $[NH_4]^\oplus$ – аммоний ионы. Сонымен қатар аралас

иондар бар: $[N(CH_3)_4]^{\oplus}$ –тетраметиламмоний ионы, $[As(C_6H_5)_4]^{\oplus}$ – тетрафениларсоний ионы, $[OH(C_2H_5)_2]^{\oplus}$ –диэтилоксоний ионы және т. б.

6) *Карбонильді* комплекстер – лигандасы CO тобы болатын комплекстік бөлшектер мысалы: $[Cr(CO)_6]$, $[Fe(CO)_5]$, $[Ni(CO)_4]$ және т. б.

7) *Анионгалогенатты* комплекстер – $[I(I)_2]^{\ominus}$. типті комплекстер

Басқа да типті лигандалар бар.Мысалы–аква-гидроксокомплекс $[Zn(H_2O)_3(OH)]^{\oplus}$.

Комплексті қосылыстардың негізгі атаулары

Комплексті қосылыс формулалары кез-келген иондық қосылыстар сияқты құрастырылады: алдымен катион формуласы, сосын – анион формуласы.

Комплексті бөлшектер формуласы квадрат жақшада төмендегі ретпен жазылады: бірінші орында комплекстүзуші элемент символы, сосын – комплекстік катиондар лигандалар формулалары, одан кейін– комплекс бейтарап молекулалы лигандалар формулалары, кейіннен комплекс аниондар лиганда формулалары жазылады.

Комплексті қосылыстар аталуы кез-келген тұз негіз атауы сияқты аталады, (комплексті қышқылдар сутегі немесе оксоний тұздары деп аталады). Аталуына катион және анион атаулары кіреді.

Комплексті бөлшектер атауына комплекстүзуші атауы және лиганда атауы кіреді (аталуы формулаға сай, бірақ оңынан солға қарай) комплекстүзуші катиондарда элементтің қазақша атауы, ал аниондарда– латын атауы қолданылады.

8.1-Кесте-Көбірек таралған лигандалар атауы

H_2O – аква	$Cl^{\ominus}$ – хлоро	$SO_4^{2\ominus}$ – сульфато	$OH^{\ominus}$ – гидроксо
CO – карбонил	$Br^{\ominus}$ – бромато	$CO_3^{2\ominus}$ – карбонато	$H^{\ominus}$ – гидридо
NH_3 – аммин	$NO_2^{\ominus}$ – нитро	$CN^{\ominus}$ – циано	$NO^{\ominus}$ – нитрозо
NO – нитрозил	$O^{2\ominus}$ – оксо	$NCS^{\ominus}$ – тиоцианато	H^{+I} – гидро

8.2-Кесте- Комплексті катиондардың аталуы

$[Zn(H_2O)_4]^{2\oplus}$ – мырыштыңтетрааква ионы	$[Fe(H_2O)_5Cl]^{2\oplus}$ –темірдің(III) хлоропентааква ионы
$[Ag(NH_3)_2]^{\oplus}$ – күмістің (I) диаммин ионы	$[Al(H_2O)_4(OH)_2]^{\oplus}$ – алюминийдің дигидроксотетрааква ионы
$[Cr(H_2O)_6]^{3\oplus}$ – хромның(III) гексааквааионы	$[Co(NH_3)_5SO_3]^{\oplus}$ – кобальттің (III) сульфитопентааммин ионы

Комплексті анион аталуы:

$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2\ominus}$ – мырыштың тетрагидроксо-ионы

$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3\ominus}$ – ди(тиосульфато)аргентат(I)-ионы

$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3\ominus}$ – гексацианохромат(III)-ионы

$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^\ominus$ – тетрагидроксодиакваалюминат-ионы

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^\ominus$ – тетранитродиамминкобальтат(III)-ионы

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{CN})_5]^{3\ominus}$ – пентацианоакваферрат(II)-ионы