

В.Г. Юсупов, М.Т. Тониев, Н.А. Парпиев

КООРДИНАЦИОН БИРИКМАЛАР КИМЁСИ

*Ўзбекистон Республикаси Олий ва ўрта махсус таълим
вазирлиги Олий Ўқув қўрилловининг қилми ва қилми технологияси
иктасосликлари бўйича таълим оловатган талабълар учун дарс-
лик сифатида рухсат этган*

ТОШКЕНТ-“Университет”-1996

Такризчилар: кимё фанлари доктори, профессор Х.Т. Шарипов
кимё фанлари доктори, профессор О.Ф. Ходжаев

Бош муҳаррир: кимё фанлари доктори, профессор В.Г.Юсупов

М У Н Д А Р И Ж А

СЎЗ БОШИ	6
--------------------	---

I. БОБ.

КООРДИНАЦИОН БИРИКМАЛАР КИМЁСИГА КИРИШ

1.1. Координацион кимёнинг асосий тушунчалари	7
1.2. Координацион бирикмаларнинг номенклатураси	11
1.3. Координацион бирикмаларнинг классификацияси	14

II. БОБ.

КООРДИНАЦИОН БИРИКМАЛАРДА КИМЁВИЙ БОҒНИНГ ТАБИАТИ. КОМПЛЕКСЛАРИНИНГ ГЕОМЕТРИК КОНФИГУРАЦИЯЛАРИ

2.1. Молекуляр симметрия	16
2.2. Координацион бирикмаларнинг конфигурациялари	20
2.3. Кристалл майдон назарияси	29
2.4. Валент боғланиш усули	33
2.5. Молекуляр орбитал усули	36

III. БОБ.

КООРДИНАЦИОН БИРИКМАЛАРДА ИЗОМЕРИЯ ТУРЛАРИ

3.1. Геометрик изомерия	56
3.2. Оптик изомерия	58
3.3. Структур изомерия	59
3.4. Конформацион изомерия	61
3.5. Боғ изомерияси	62
3.6. Изомериянинг қолган турлари	65

IV. БОБ.

КООРДИНАЦИОН БИРИКМАЛАРНИ ФИЗИК УСУЛЛАР ЁРДАМИДА ЎРГАНИШ

4.1. Спектроскопиянинг умумий асослари	67
4.2. Электрон спектроскопия	69
4.2.1. Металл ионларида электронларнинг ўзаро таъсири ва термлар	74
4.2.2. Эркин ионларда сини-орбитал ўзаро таъсир	77
4.2.3. Лигандларнинг металл ионларини <i>d</i> -орбиталлар энергиясига таъсири	80
4.2.4. Ян-Теллер эффекти	83
4.2.5. <i>dⁿ</i> -конфигурацияли металл ионлари комплексларининг электрон спектрлари	83
4.3. Тебраниш спектроскопияси	93

4.4. Магнетизм	101
4.5. Электрон парамагнит резонанс (ЭПР) спектроскопияси	109
4.6. Ядро магнит резонанс (ЯМР) спектроскопияси	123
4.7. Ядро квадрупол резонанс (ЯКР) спектроскопияси	141
4.8. Мессбауэр спектроскопияси	142
4.9. Дифракцион усуллар	152

V. БОБ.

КОМПЛЕКС БИРИКМАЛАРНИНГ АСОСИЙ ТУРЛАРИ

5.1. Металл-ионлари ва лигандларнинг электрон тузилишга ва "қаттиқ", "юмшоқлигига" қараб турларга бўлиниши	156
5.2. σ - ва π -донорли лигандларнинг координацион бирикмалари	159
5.3. Металларнинг π -акцепторли лигандлар билан комплекс бирикмалари	165
5.4. π -комплекслар	174
5.5. Металларнинг полидентат лигандлар билан ҳосил қилган комплекслари	182
5.6. Кўп ядроли комплекс бирикмалар	193

VI. БОБ

КОМПЛЕКС БИРИКМАЛАРНИНГ ЭРИТМАЛАРИДА МУВОЗАНАТЛАР

6.1. Комплекс ҳосил бўлиш термодинамикаси	197
6.2. Мувозанатларнинг босқичма-босқич табиати	199
6.3. Эритмада аралаш лигандли комплексларнинг барқарорлиги	201
6.4. Гомоген ва гетероген эритмаларда комплекс бирикмаларнинг концентрацияларини аниқлаш	204
6.5. Комплексларнинг барқарорлигига таъсир этувчи факторлар. Ирвинг-Вильямс қатори	209

VII. БОБ.

КООРДИНАЦИОН БИРИКМАЛАРНИНГ КИСЛОТА-АСОС ВА ОКСИД-ЛАНИШ-ҚАЙТАРИЛИШ ХОССАЛАРИ

7.1. Координацион бирикмаларнинг кислота ва асосли хусусиятлари ва уларга ҳар хил факторларнинг таъсири	210
7.2. Координацион бирикмаларнинг оксидланиш-қайтарилиш реакциялари	212
7.3. Координацион бирикмаларнинг оксидланиш-қайтарилиш потенциалларига лигандлар табиатининг таъсири	215
7.4. Координацион бирикмаларнинг фотохимёвий оксидланиш-қайтарилиш реакциялари	219

VIII. БОБ.

КООРДИНАЦИЯ ҚАВАТИДАГИ ЛИГАНДЛАРНИНГ РЕАКЦИОН ХОССАЛАРИ

8.1. Координация жарағида бўзи анорганик лигандларнинг реакцион хоссалари	221
---	-----

8.2. Координацияга учраган баъзи органик моддаларнинг реакция хоссалари	223
8.3. Қаттиқ ҳолатда кечадиган термик реакциялар пайтида лигандларнинг кимёвий ўзгаришлари	231
8.4. Темплат синтез	235

IX БОБ.

КООРДИНАЦИОН БИРИКМАЛАР РЕАКЦИЯЛАРИНИНГ МЕХАНИЗМЛАРИ. ЛИГАНДЛАРНИНГ ЎЗАРО ТАЪСИРЛАШУВИ

9.1. Расмий кинетиканинг асосий тушунчалари	244
9.2. Координацион қобиқда лиганд алмашиш реакцияларининг классификация ва механизмлари	246
9.3. Транс-таъсир этиш қонунияти	251

X.БОБ.

КООРДИНАЦИОН БИРИКМАЛАРНИНГ ҚЎЛЛАНИЛИШИ

10.1. Координацион бирикмаларнинг аналитик кимёда қўлланилиши	261
10.2. Координацион бирикмаларнинг кимё технологиясида қўлланилиши	262
10.3. Металлкомплексли катализ	263
10.4. Буёқлар ва пигментлар	263
10.5. Биологик системалар учун координацион бирикмаларнинг аҳамияти	269
10.6. Тиббиётда координацион бирикмаларнинг қўлланилиши	280
ИЛОВА	287
ФЙДАЛАНИЛГАН АДАБИЁТЛАР	295
ҚЎШИМЧА АДАБИЁТЛАР	295

СУЗ БОШИ

Координацион бирикмалар кимёси жуда тез ривожланаётган фанлар жумласига киради. Бу фан анорганмик кимё фанининг ривожланиши натижаси ўлароқ, у замонавий органик, аналитик, биологик ва физикавий кимё фанлари билан узвий боғланган. Координацион бирикмалар кимёси ютуқлари кимё технологиясида, биологияда, тиббиётда ва саноатнинг хилма-хил тармоқларида кенг қўлланилмоқда.

Республикада бир қатор янги университетларнинг очилиши ва уларда координацион бирикмалар кимёси фанининг ўрганилиши, қолаверса бу фан бўйича ўзбек тилида бирорта дарслик йўқлиги сабабли, бундай китобга бўлган эҳтиёж тобора аниқ сезилмоқда. Ушбу зарурат туфайли ёзилган қўлингиздаги дарсликда координацион бирикмалар кимёсининг асосий тушунчалари, қонда ва қонуниятлари баён ва таҳлил этилган. Координацион бирикмаларнинг тузилиши ва хоссаларини ўрганиш ҳозирги замон физик усулларисиз, умуман, мумкин эмас. Шунинг учун физик усулларни назарий асослари, қўлланадиган асбобларнинг ишлаш принциплари ва олинган натижаларнинг тадбиқи мисоллар билан ёритилган. Шу билан бирга координацион бирикмаларнинг асосий кимёвий хоссалари, улар иштирокида борадиган жараёнларнинг механизмлари ва координацияга учраган алоҳида лигандларнинг реакцион қобилияти дарсликда кенг ёритилган. Охириги бобда координацион бирикмаларнинг биологик тизимлардаги аҳамияти ва турли соҳаларда қўлланиши келтирилган. Шунинг учун дарсликдан баъзи бошқа фанларни (масалан, аналитик кимё, металлорганик кимё, биоанорганик ва биоорганик кимё, биологик кимё фанларини) ўрганишда ҳам фойдаланиш мумкин.

Мазкур дарслик кимё фанлари докторлари, профессорлар В. Г. Юсупов (Андижон Давлат тиббиёт институти), М. Т. Тошев (Бухоро озиқ-овқат ва енгил саноат технологияси институти) ва Ўз.РФАнинг академиги, профессор Н. А. Парпиев (Тошкент кимё-технология институти) томонларидан кўп йиллар давомида ўқилган маърузалари асосида ёзилган.

Ушбу қўлингиздаги дарслик ўзбек тилида биринчи марта ёзилгани учун айрим камчиликлардан холи эмас. Шу билан бирга дарслик билан яқиндан танишиб чиққан мутахассис ва китобхонлардан дарслик тўғрисидаги фикр ва мулоҳазаларини бизга ёзиб юборишларини сўраймиз.

Муаллифлар

1. БОБ.

КООРДИНАЦИОН БИРИКМАЛАР КИМЁСИГА
КИРИШ

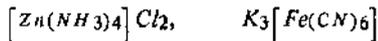
1.1. КООРДИНАЦИОН КИМЁНИНГ АСОСИЙ ТУШУНЧАЛАРИ

Координацион (комплекс) бирикмалар аорганик бирикмаларнинг энг катта ва хилма-хил синфини ташкил этади. Одатда бундай бирикмалар оддий молекулаларни, молекулалар ва ионларни, ионларни ўзаро бирикиши натижасида содир бўлиб, қаттиқ, суюқ ва баъзида газ ҳолатида барқарор бўла олади. Заррачаларнинг ўзаро реакцияга киришуви одатда комплекс ҳосил бўлиш деб айтилади.

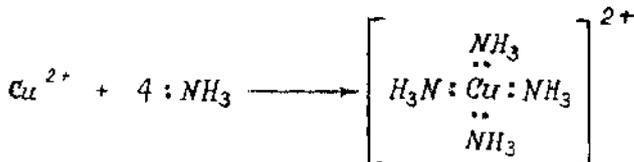
Комплексе бирикмалар ва координацион бирикмалар терминлари кўп ҳолларда синоним каби ишлатилади. Лекин умумий ҳолда комплекс бирикмалар тушунчаси координацион бирикмалар тушунчасидан кенгроқ маънода ишлатилади. Шунга қарамай жаҳон фан адабиётида координацион бирикмалар, кўпинча комплекс бирикмалар деб ҳам номланади.

Координацион бирикмаларнинг хоссаларини ва тузилишларини координацион назария яхши тушунтиради. Бу назарияни швейцар кимёгари А. Вернер 1893 йилда яратган. Координацион назарияга биноан ҳар қандай комплекс ион ёки молекула икки ҳисмдан иборат. Заррачанинг геометрик марказида жойлашган ион комплекс ҳосил қилувчи ёки марказий ион деб аталади. Бу ион атрофида жойлашиб у билан боғланган молекулалар ёки унга нисбатан қарама-қарши зарядланган ионлар лигандлар ёки баъзида аддендлар деб ҳам аталади.

Марказий ион ва унга бевосита боғланган лигандлар комплексни ички координацион сферасини ҳосил қилади. Координацион формулаларни ёзишда ички координацион сфера квадрат қавсга олинади. Марказий ион билан бевосита боғланмаган ионлар ва молекулалар квадрат қавснинг ташқарисига ёзилади. Масалан:



Марказий атомга лигандлар икки марказли, σ -, π - ва δ - боғлар орқали ва кўп марказли боғлар орқали бирикиши мумкин. Икки марказли ядро-лиганд боғлар донор лигандлар орқали ҳосил бўлади. Одатда металл-лиганд орасида боғ ҳосил бўлса, бундай σ -боғ донор-акцептор боғдай кўрсатилади. Лиганднинг эркин электрон жуфтима металл атоми билан умумлаштирилади. Бунда марказий металл акцептор, лиганд эса донор вазифасини бажаради. Бунга мис (II) билан аммиак молекулалари орасидаги комплекс мисол бўлиши мумкин:



Марказий атом вазифасини ҳар хил s -, p -, d -, ва f - элементлар бажариши мумкин. Лекин ҳозирги пайтгача энг кўп ўрганилган координацион бирикмаларнинг таркибида d - ва f - элементлар бор.

Лигандлар тури жуда ҳам кўп. Барча анорганик анионлар, жуда кўп анорганик бирикмалар ва деярли ҳамма таркибида гетероатом (N , O , S , P ва бошқа) бор органик бирикмалар лиганд вазифасини бажариб, металл билан координацион боғларни ҳосил қила оладилар. Шунинг учун олинган координацион бирикмаларнинг сони жуда катта.

Маълумки, металлоорганик бирикмаларда бевосита металл-углерод боғлар бор. Бундай боғни углеводород радикали (масалан, C_3H_7) билан металл атоми таркибидаги жуфтсиз электронларнинг қўшилиши натижасида ҳосил бўлади деб тушунтирса бўлади. Аммо формал нуқтаи назардан боғни металл-катион ва $:C_3H_7^-$ анион биригиб ҳосил қилмоқда деб ҳам тушунтирса бўлади. Бунда металл акцептор, $:C_3H_7^-$ ион эса жуфт электрони бўлгани учун донор бўлади. Демак, кўп тарқалган металлоорганик бирикмаларни ҳам координацион бирикмалар синфига киритиш мумкин.

σ -Донор лигандлардан ташқари π -акцептор лигандлар ҳам мавжуд. Бундай лигандларга углерод(II) оксиди (CO), изоцианидлар (CNR), фосфор(III) галогенидлари (PF_3 , $X=F, Cl$) ва учфенилфосфин (PPH_3) мисол бўлади.

Координацион сон деб, марказий атом билан лигандлар орасида ҳосил бўлган σ -боғлар сонларига айтилади. Лигандлар табиатига қараб марказий атом билан битта ёки ундан кўп координацион боғлар ҳосил қила оладилар. Лигандларнинг бундай хоссаси дентатлик деб номланади.

Баъзи координацион бирикмаларда марказий атом ва лиганд ўртасидаги боғ икки марказли бўлмай, кўп марказли бўлади. Масалан, дибензолхром $Cr(C_6H_6)_2$ ёки ферроцен $Fe(C_5H_5)_2$ да марказий ядро-лиганд орасидаги боғлар кўп марказли. Шунинг учун бундай бирикмаларда марказий атомнинг координацион сонини ва лигандларнинг дентатлигини аниқлаб бўлмайди.

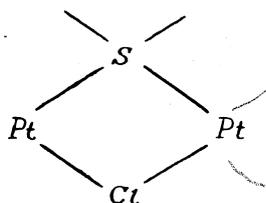
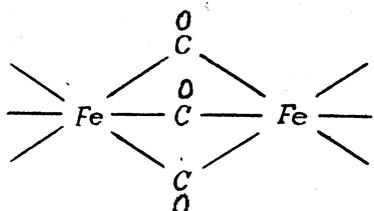
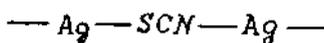
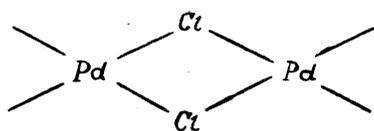
Баъзи ҳолатларда эса координацияга учраган лиганднинг қўш боғи формал нуқтаи назарда донор атомнинг эквиваленти деб ҳисобланиб, бундай бирикмаларда дентатлик ва координацион сон тушунчалари ишлатилади.

А. Вернер ва бошқа координацион назарияни ривожлантирган олимлар фикрига кўра, маълум металллар ўзларига хос координацион сонга эга, комплексларнинг тузилишлари эса хилма-хил бўлмай, маълум шаклли ва симметрияли бўлади. Масалан, $Cr(III)$, $Co(III)$, $Pt(IV)$ ионларнинг координацион сфералари доим октаэдрик шаклига, $Pt(II)$ ва $Pd(II)$ ионларининг координацион сфералари эса албатта квадрат шаклига эга бўлади.

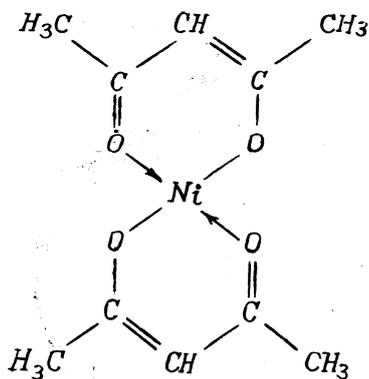
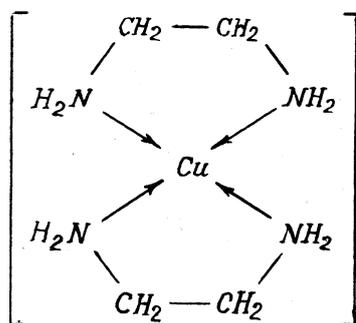
Умуман металлларнинг координацион сонлари 2 дан 9 гача бўлиши мумкин. Лигандларнинг дентатликлари уларнинг табиатига қараб катта чегарада ўзгаради, аммо энг кўп бирдан олти дентатликка эга бўлган лигандлар учрайди. Агар лигандларнинг дентатликлари бирдан кўп бўлса, бундай лигандлар умумий ҳолда полидентат лигандлар деб номланади.

Лигандлар комплекси бирикмаларда нейтрал ёки ионланган шаклда бўлиши мумкин. Нейтрал монодентат лигандлардан кўп учрайдиганларга сув, аммиак, аминлар, учфенилфосфин (PPH_3), иккиметилсульфоксид ($(C_2H_5)_2SO$), иккиметилформамид ($(C_2H_5)_2NCO$), углерод(II) оксиди (CO), киради. Монодентат ион ҳолатда бўлган лигандлардан галогенид-ионлар (F^- , Cl^- , Br^- , I^-) ва H^- , CN^- , SCN^- , NO_3^- , NO_2^- , N_3^- , $RCOO^-$, SO_4^{2-} ионлар айниқса кўп координацион бирикмаларнинг таркибига киради.

Монодентат лигандлар иккита ёки учта марказий металл атоми билан бараварига боғланиб уларнинг координацион жойларини тўлдирга олиши мумкин, яъни металлларни бир-бири билан боғлайдиган кўприкларни ҳосил қилиши мумкин.



Полидентат лигандларнинг молекулаларида координацияга учрайдиган атомларнинг сони 2 га тенг бўлса, бундай лигандлар икки ёки бидентат лигандлар деб номланади, 3, 4, 5, 6 га тенг бўлса уч-(тер-), тўрт-(тетра-), беш-(пента-), олти-(гекса-) дентатли лигандлар деб номланади. Одатда бундай лигандлар металл атрофида беш-ёки олти аъзоли қўршов ҳосил қилади ва хелат бирикмалар деб номланади. Масалан:



Хелатли бирикмалар жуда кўп тарқалган ва улар кейинги бобларда чуқурроқ кўриб чиқилади.

Координацион кимёда "валентлик" термини деярли ишлатилмайди. Бунинг сабаби шуки, бу термин кўп маъноли бўлиб ноаниқликка олиб келади. Масалан, формал нуқтаи назардан " polyvalent " бўлган Fe ва Ca металлари $Fe(CO)_5$ ва $[Ca(NH_3)_6]^{2+}$ бирикмаларда лигандлар билан 5 ва 6 боғ ҳосил қиладилар. Ҳозирги замонда маъноси аниқроқ бўлган "оксидланиш даражаси", "ковалентлик" ва "координацион" сон терминлари қўлланади.

Марказий атомнинг оксидланиш даражасини аниқлаш учун комплекс заррачанинг зарядидан лигандларнинг зарядлари йиғиндисини айириш керак. Ички ва ташқи координацион сферада жойлашган заррачаларнинг умумий заряди доим нолга тенг, чунки координацион бирикма умумий ҳолда электронейтрал бўлиши шарт.

Комплекс заррачанинг заряди ташқи сферада жойлашган ионлар заря-

дининг йиғиндисига тенг бўлиб, ишоралари қарама-қарши бўлади. Масалан, $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ комплекс бирикмада комплекс заррачанинг заряди +2 га тенг, чунки ташқи сферада иккита заряди -1 га тенг хлор аниони бор. Аммиак нейтрал молекула. Шунинг учун бу бирикмада никельнинг оксидланиш даражаси +2 га тенг. Иккинчи мисол $-K_2[Co(NCS)_4]$. Бу бирикмада комплекс заррачанинг заряди -2 га тенг, чунки ташқи сферада иккита заряди +1 га тенг калий ионлари бор. Роданид йонини заряди -1 га тенг. Тўртта роданид йонининг заряди - 4 га тенг. Демак, кобальтнинг оксидланиш даражаси $-2-(-4)=+2$ га тенг.

Агар координацияга учраган лиганднинг заряди ўзгарувчан бўлса, унда марказий атомнинг оксидланиш даражасини топиш қийин бўлади. Бундай лигандларнинг атомларида битта ёки иккита эркин электрон бўлади (молекула-радикал). Масалан, азот(II) оксиди NO координацион бирикмаларда нейтрал NO , мусбат зарядланган NO^+ ёки манфий зарядланган NO^- ҳолатларда бўлиши мумкин ва шунга қараб марказий атомнинг оксидланиш даражаси ўзгаради. Бундай ҳолат яққол калий нитропруссид $K_2[Fe(CN)_5NO]$ комплексиди учрайди. Бу бирикмада NO нейтрал бўлса Fe^{3+} бўлади, NO^+ бўлса, Fe^{2+} бўлади, NO^- бўлса, Fe^{4+} бўлади. Текширишларга кўра, бу бирикмада NO^+ ва Fe^{2+} , яъни темир энг кичик оксидланиш даражани намойиш қилаяпти. Бунинг сабаби Fe^{2+} ва NO^+ орасида қўшимча π - боғ ҳосил бўлишида: металл π - электронларни бериб лиганд шу электронларни ўзига тортади ва модданинг мустақамлиги кучаяди.

Кўп ядроли комплексларда, яъни агар молекулада бир нечта марказий атом бўлса, мураккаб ва қизиқ вазиятлар содир бўлади. Масалан брутто-формуласи Cs_2AuCl_3 бўлган бирикманинг молекуласида иккита бир-биридан кескин фарқ қиладиган олтин иони бор: бу бирикма координацион сони 2 тенг бўлган $AuCl_2^-$ комплекс заррачадан ва координацион сони 4 тенг бўлган $AuCl_4^-$ комплекс заррачадан иборат. Комплекснинг брутто-формуласини тўғрироқ ёзилиши $Cs_2[AuCl_2][AuCl_4]$ бўлиб, унда оксидланиш даражалари +1 ва +3 тенг бўлган икки тўр олтин иони бор.

Комплекс бирикмаларда марказий атомни оксидланиш даражасининг қиймаги бутун сон бўлиши шарт эмас. Масалан, уч ядроли $Mn_3O(Pu)_3(CH_3COO)_6$ комплекс бирикмада ҳар қайси марганец атомини оксидланиш даражаси +2,66 га тенг, чунки иккита Mn^{2+} ва битта Mn^{4+} ионлар орасидаги электрон алмашиш ҳодисаси жуда тез бўлиб, улар ўртача оксидланиш даражасини намойиш қилади.

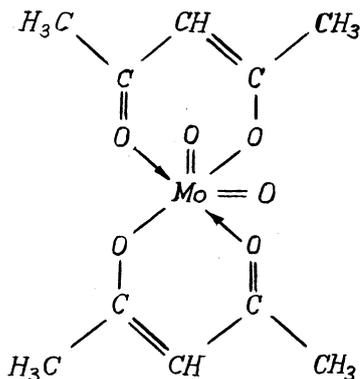
Баъзи d -элементларнинг оксидланиш даражалари кенг миқёсда ўзгаради. Масалан, марганец $KMnO_4$ да +7, $[Mn(CO)_4]^{3-}$ эса -3 тенг оксидланиш даражасига эга.

Комплекс бирикмаларда марказий атомнинг координацион сонини аниқлаш учун физик-кимёвий усуллар ёрдамида чуқур изланиш ишларини олиб бориш керак, бунда фақат бирикманинг брутто-формуласи етарли бўлмайди. Масалан, $MgBr_2 \cdot 6Pu$ формулага қараб магнийнинг координацион сонини айтиб бўлмайди. Изланишлар натижасида бирикмада ички координацион сферада иккита бром аниони ва тўртта пиридин молекуласи борлиги аниқланади. Марказий атомнинг координацион сонини аниқ билиш учун модданинг кристалл ҳолатдаги структурасини аниқлаш керак ёки бир нечта физик ва физик-кимё усулларни ишлатиш лозим (IV боб).

Агар комплекс бирикма эритмада бўлса, марказий атомнинг координацион сонини топиш янада қийинлашади, чунки рентгеноструктур анализини кўпинча ишлатиб бўлмайди. Бундай ҳолатларда кўпинча электрон спектро-

скопия, инфрақизил спектроскопия (ИК-спектроскопия) ва ядро магнит резонанс (ЯМР) усуллари қўлланади. Кўрсатилган усуллари қўллашнинг асосий йўли олинган спектралари назарий томонлама исботлаш ёки уларни экстраполяция усули билан координацион сони аниқ бўлган металлларнинг комплекслари спектрлари билан солиштиришдан иборат.

Комплекс бирикмаларда марказий атомнинг координацион сони ва оксидланиш даражаси тушунчаларидан ташқари унинг ковалентлиги деб номланган тушунча ҳам катта аҳамиятга эга. Марказий ковалентлиги деб, у лигандлар билан ҳосил қилган умумий боғларнинг сонига айтилади. Демак, агар ҳосил бўлган боғлар фақат σ - боғлар бўлса, унда марказий атомнинг ковалентлиги ва координацион сони бир хил бўлади. Масалан, $K_3[Fe(CN)_6]$ ва $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$ бирикмаларда темирнинг ва хромнинг координацион сони ҳам, ковалентлиги ҳам 6 га тенг. Икки марказли боғнинг карралиги бирга тенг бўлса, бундай боғ одатда σ - боғ деб номланади, агар боғнинг карралиги икки ёки ундан катта бўлса, σ -боғдан ташқари π - ёки δ - боғлар ҳам ҳосил бўлади. Шунинг учун марказий атомнинг ковалентлиги унинг координацион сонига тенг ёки ундан катта бўлади. Масалан, қуйидаги молибден(VI) нинг ацетилацетон билан бирикмасида



молибден атомининг координацион сони 6 га тенг, ковалентлиги эса 8 га тенг.

1.2. КООРДИНАЦИОН БИРИКМАЛАРНИНГ НОМЕНКЛАТУРАСИ

Ҳозирги вақтда координацион бирикмаларни номлаш учун кимё бўйича халқаро иттифоқ ишлаб чиққан номенклатура ишлатилади (ИЮПАК номенклатураси).

Координацион заррчанинг формуласини ёзишда, марказий атом (ёки атомлар) биринчи навбатда ёзилади, ундан сўнг ионли ва ниҳоят нейтрал лигандлар кўрсатилади. Бир турли лигандлар бўлса, улар формуланинг биринчи атоми қандай алфавит қаторда жойлашса, шундай қилиб келтирилади. Масалан, комплексда H_2O , SO_4^{2-} , NO_3^- , OH^- ва ҳоказо заррчалар бўлса, улар фақат шу қаторда ёзилади, чунки лотин алфавити *H*, *S*, *N*, *O* қаторда жойлашган бўлади. Фақат *C* ва *H* дан иборат лигандлар бўлса, углерод атоми камроқ бўлган радикал аввал айтилади, масалан, метил (CH_3) этилдан (C_2H_5) аввал, пропил (C_3H_7) бутилдан (C_4H_9) аввал ва ҳоказо.

Гетероатомли органик бирикмалар улардаги атомларнинг алфавит ка-

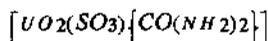
торда жойлашишига қараб ўқилади, аммо углерод билан водород биринчи ўқилади. Агар комплекс бирикмада бир хил атоми бор молекулалар бўлса, унда формуладаги биринчи атомларнинг сони камроқ бўлган лиганд айтилади. Масалан, SO_4^{2-} ион $S_2O_3^{2-}$ иондан аввал ёзилиб, аввал ўқилади. Молекулаларда ёзилган биринчи атомлар сони бир хил бўлса, унда иккинчи атомнинг сони кичикроқ бўлган лиганд аввал ўқилади ва ҳоказо. Масалан, комплекс бирикмада SO_3^{2-} ва SO_4^{2-} ионлар бўлса, унда биринчи лиганд иккинчидан аввал ўқилади. Худди шундай аммиак (NH_3) гидразин (N_2H_4) дан аввал, нитрит ион (NO_2^-) нитрат (NO_3^-) иондан аввал ўқилади.

Координацион бирикманинг формуласини ёзишда, илгари айтилгандек, координацион заррача квадрат қавс билан ташқи координацион сферадан ажратилади. Ички сферادا молекулалар бўлса, уларни юмалоқ қавс билан бир-биридан ажратилади.

Масалан:



$[UO_2(CO_3)(H_2O)]_2 \cdot 2H_2O \quad K_3[Fe(CN)_6]$
Юмалоқ қавс ёгарли бўлмаса, қўшимча фигурали қавс ишлатилади:



Бу ерда $CO(NH_2)_2$ – мочевина

Координацион заррачанинг зарядини кўрсатиш учун унинг уқилишидан сўнг юмалоқ қавсда рим рақами билан заряди кўрсатилади; табиийки биринчи усулда ишора қўлланилмайди ва иккинчи усулда кўрсатилади.

Мисоллар: $K_2[PdBr_6]$ – калий гексабромопалладат (IV), ёки калий гексабромпалладат(2+); $[Fe(NH_3)_6]Cl_2$ – гексаамминтемир (II) хлорид, ёки гексамминтемир(2+) хлорид.

Координацион заррачани номлашда, аввал алфавит қаторда анионли, нейтрал лигандлар ва охирида марказий атом номланади.

Комплекс катионлар ва нейтрал молекулаларга алоҳида қўшимчалар қўйилмайди.

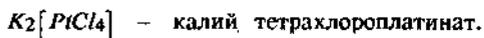
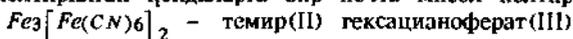
Комплекс анионларнинг охирида "ат" суффикси қўшилади. Анионли лигандларнинг охирига "о" суффикси қўшилади.

Масалан, SO_4^{2-} ион "сульфато" деб ўқилади, PO_4^{3-} ион "фосфато" деб ўқилади ва ҳоказо. Аммо баъзида "ид" суффикси билан тугатиладиган анионли лигандларни номланишида "ид" ўрнига "о" суффикси қўйилади

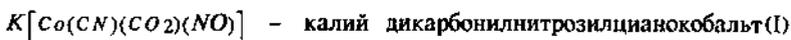
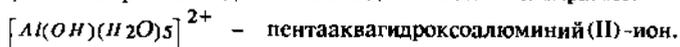
Мисоллар:

Анион	Лиганд	Формула
Фторид	Фторо-	F^-
Хлорид	Хлоро-	Cl^-
Бромид	Бромо-	Br^-
Оксид	Оксо-	O^{2-}
Пероксид	Пероксо-	O_2^{2-}
Гидроксид	Гидроксо-	HO^-
Гидропероксид	Гидропероксо-	HO_2^-
Гидросульфид	Меркапто-	HS^-

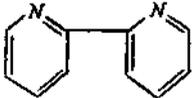
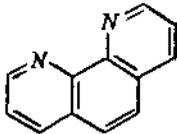
Келтирилган қоидаларга бир нечта мисол келтирамиз:



Одатда координацион бирикмаларда H_2O "аква", NH_3 "аммин", NO "нитрозил", CO "карбонил" деб номланади. Мисол келтирамиз:

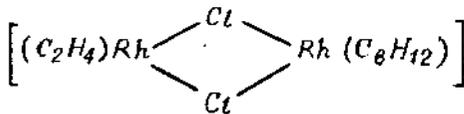


Агар комплекс бирикмада мураккаб формулага эга органик лигандлар бўлса, уларнинг қисқартирилган ёзувлари ишлатилади. Баъзи кўп тарқалган бундай лигандларнинг қуйидаги қисқартирилган ёзувлари қўлланилади:

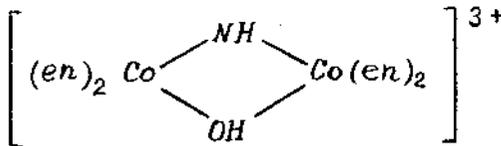
Тўлиқ ўқилиши	Формула	Қисқа ёзуви
Пиридин		<i>Py</i>
Этилендиамин	$H_2N - CH_2 - CH_2 - NH_2$	<i>en</i>
Ацетилацетон	$H_3CCOCH_2COCH_3$	<i>H acac</i>
2,2 - бипиридил		<i>bipy</i>
1,10 фенантролин		<i>phen</i>
Этилендиаминтетраасирка кислотани дианиони	$\begin{matrix} ^-OOC - CH_2 - N - CH_2 - CH_2 - N < CH_2 - COO^- \\ HOOC - CH_2 - & & & CH_2 - COOH \end{matrix}$	<i>ЭДТА</i>
Ацетат-ион	CH_3COO^-	<i>Ac</i>
Мочевина	$H_2N - CO - NH_2$	<i>ur</i>
Диметилсульфоксид	$(CH_3)_2SO$	<i>DMCO</i>
Диметилформамид	$(CH_3)_2NCHO$	<i>DMFA</i>

Агар металл тўйинмаган углеводородлар билан комплекс бирикма ҳосил қилса, бундай комплексларни номлашда лиганднинг олдида η (эта) ҳарфи қўйилади, Масалан: - $[Ni(C_5H_5)NO]$ нитрозил (η - циклопентадиенил) никель.

Кўп ядроли комплексларда металлларнинг атомлари бир-бири билан кўприк вазифасини бажараётган атомлар ёки группалар билан боғланган бўлсалар, бундай лигандларнинг олдида " μ " ҳарфи қўйилади ва бу ҳарф икки томонлама дефис билан чегараланади. Мисоллар:

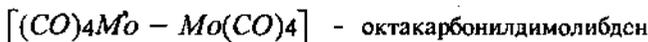
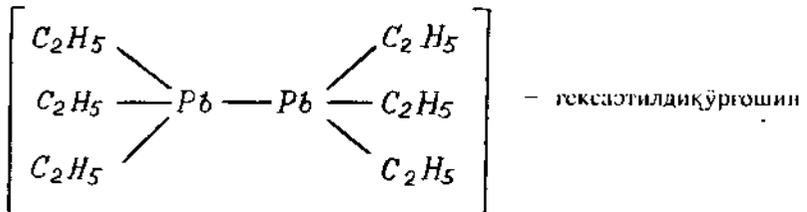


ди - μ - хлоро-(η -1,5-циклооктадиен)
(η - этилен) диродий



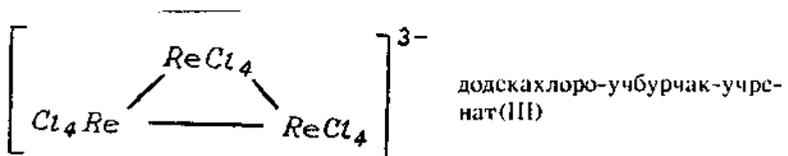
бис(этилендиамин)-
кобальт(III)- μ -имидо-
 μ -гидроксобис (этилен-
диамин) кобальт(III).

Бевосита металл-металл боғи бор координацион бирикмаларни номлашда иккита усул ишлатилади. Биринчи усулда аввал лигандларнинг умумий сони, кейин лиганднинг номи, сўнгра "ди" қўшимча ва ниҳоят марказий атомнинг номи келтирилади. Мисоллар:



Иккинчи усулда номланиш аввал "бис" қўшимчадан бошланади, кейин молекуланing ярми номланади. Бунда юқорида келтирилган кўрғошиннинг бирикмаси эса бис (учэтилкўрғошин), молибденнинг бирикмаси эса бис (тетракарбонилмолибден) деб ўқилади.

Бир-бири билан боғланган иккитадан кўп марказий атоми бор координацион бирикмалар кластерлар деб айтилади. Кластернинг геометрик шаклини белгилашда "учбурчак", "квадро", "тетраэдро", "октаэдро" сўзлари қўланилади. Масалан:



1.3. КООРДИНАЦИОН БИРИКМАЛАРНИНГ КЛАССИФИКАЦИЯСИ

Комплекс заррачанинг зарядига қараб координацион бирикмалар катионли, анионли ва нейтрал комплексларга бўлинади. Катионли комплексларда комплекс заррачанинг заряди мусбат бўлади. Масалан,

$[Al(H_2O)_6]Cl_3$ ва $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$ бирикмаларда $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ ва $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ комплекс заррачаларнинг зарядлари тегишли тартибда +3 ва +2 га тенг. Одатда бундай бирикмаларда лиганд вазифасини нейтрал молекулар (H_2O , NH_3 ва бошқа) бажаришади.

Анионли комплексларда заррачанинг заряди манфий бўлади. Масалан, $K_2[PtCl_4]$ ва $Na_3[AlF_6]$ бирикмаларда $[PtCl_4]^{2-}$ ва $[AlF_6]^{3-}$ заррачаларнинг зарядлари -2 ва -3 га тенг. Одатда анионли комплексларда лигандлар манфий зарядга эга бўлади. (Cl^- , F^- , SO_4^{2-} ва ҳоказо).

Нейтрал комплексларнинг заряди нолга тенг бўлади. Бундай комплекслар нейтрал марказий атомга молекулар бирикканда (масалан, $[Fe(C_5H_5)_2]$ -ферроцен, $[Cr(C_6H_6)_2]$ -добензолхром), ёки мусбат зарядланган марказий ионга манфий зарядланган лигандлар бирикканда (масалан, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, $[Cu(acac)_2]$) ҳосил бўлади. Шундай қилиб электронейтрал комплексларда ташқи координацион сфера бўлмайди.

Координацион бирикмаларнинг сони, турлари, тузилишлари ва ҳоссалари жуда кўп ва хилма-хил бўлгани учун келтирилган классификация, албатта, етарли эмас. Умумий ҳолда комплекс бирикмаларни марказий атомларнинг координацион сонига, оксидланиш даражасига ёки уларнинг электрон конфигурациясига қараб классификация қилиш ҳам мумкин. Лекин бундай усуллар ҳозирги замонда одатда ишлатилмай, кўпинча уларнинг тузилишларига қараб классификация қилинади. Бу усул ёрдамида ҳамма координацион бирикмалар 5 катта синфга бўлинади:

1. Молекуляр, монодентат лигандлари бор комплекслар (аквакомплекслар, аммиакатлар, аминатлар, карбониллар).

2. Ионли лиганд тутган комплекслар (ацидокомплекслар).

3. Халқали, яъни, кўп дентат лигандлари бор комплекслар (хелатлар, ички комплекс бирикмалар).

4. Бир нечта марказий атомлари бор (кўп ядроли) комплекслар.

5. Координацияга лигандларнинг π^* -орбиталлари қатнашадиган комплекслар. Бундай бирикмаларга алкенли комплекслар, сэндович бирикмалар, карбониллар, цианидлар ва нитрозиллар киради.

Комплекс бирикмаларнинг бу синфлари V - бобда кўриб чиқилади.

И. БОБ.

КООРДИНАЦИОН БИРИКМАЛАРДА КИМЁВИЙ БОҒНИНГ ТАБИАТИ. КОМПЛЕКСЛАРНИНГ ГЕОМЕТРИК КОНФИГУРАЦИЯЛАРИ

Координацион бирикмаларда кимёвий боғланишнинг табиатини чуқур тушунтириш учун квант механикаси қўлланади. Умумий ҳолда бу фан ҳар қандай бирикманинг геометрик шакллари, энергетик сатҳларини ва спектрал хоссаларини назарий томондан ҳисоблаш имконини беради. Кўп атомли молекулалар учун ушбу ҳисоблашлар анчагина мураккаб бўлганлиги сабабли замонавий координацион кимёда ҳисоблашларнинг анчагина соддароқ усуллари қўлланилади: валент боғланиш (ВБ) усули, кристалл майдон назарияси (КМН), лиганд майдон назарияси (ЛМН) ва молекуляр орбиталлар (МО) усули.

Координацион назариянинг ривожланиш жарасни билан бир вақтнинг ўзида Льюис ва Сиджвик назарияси, яъни кимёвий боғланишни жуфт электрон ҳосил бўлиши билан тушунтирса бўлади деган назария пайдо бўлди. Бу назария координацион бирикмаларга қўлланилди ва координацион боғни донор-акцептор боғ деб тушунтириб, акцептор хоссани марказий металл, донор хоссани эса унга бириккан лигандлар намойиш қилади деган назария яратилди. Бу назарияни яратилишига Полинг айниқса катта ҳисса қўшди. Назарияга ВБ методи деб ном берилди.

Ван Флск, Бете ва бошқа олимлар томонидан кристалл майдон назариясини яратилди. Бу назария ВБ методидан кескин фарқ қилади. КМН да лигандлар нуқтавий зарядга ёки нуқтавий диполга эга деган модель қўлланади. МО методига эса металл-лиганд боғланишнинг табиатини чуқурроқ тушунтириш учун металл орбиталлари билан лиганд орбиталлари бир-бирини қоплайди деган тушунча қўлланилади.

Бундан кўришиб турибдики, КМН ва МО усуллари кимёвий боғнинг табиатини тушунтиришда бир-биридан кескин фарқ қиладиган физикавий асосларга суянишади. Лекин шунга қарамай бу усуллар орасида узвий боғланиш мавжуд, чунки ҳар иккала усулда ҳам математик равишда комплекснинг симметрия хоссаларидан фойдаланилади. КМН боғни фақат электростатик нуқтаи назар асосида тушунтириб унинг қисман ковалентлигини умуман ҳисобга олмайди. Лекин бундай катта камчилигига қарамай бу метод ёрдамида координацион бирикмаларни электрон тузилишларига оид барча параметрларини осон ҳисоблаб чиқарса бўлади. МО методи эса боғнинг ковалентлигини тўла назарда тутишига қарамай, унга асосланган ҳисоблар жуда мураккаб. Металл-лиганд боғни ковалентлигини ҳисобга олиш учун КМН га баъзи қўшимча эмпирик параметрлар киритилади. ДМН юқорида келтирилган назарияларни умумлаштирилган ҳолда ишлатилади.

Шундай қилиб координацион бирикмалардаги кимёвий боғнинг табиатини тушунтириш учун бир нечта назариядан фойдаланилади. Бу назарияларнинг ҳаммаси комплекснинг симметриясига ва геометрик конфигурациясига чуқур асосланган, шу сабабга кўра назарияларни кўриб чиқишдан аввал симметрия элементлари ва комплексларда учрайдиган геометрик шакллар билан қисқача танишиб чиқамиз.

2.1. МОЛЕКУЛЯР СИММЕТРИЯ

Молекула симметрияга эга деганда, унинг маълум қисмларини ўзгартирганда, у ўзи билан ҳеч қандай фарқ қилмайдиган ҳолатга ўтишига айтилади. Жойларини ўзгартириш мумкин бўлган молекуланинг қисмлари сим-

метрия буйича эквивалент деб аталади. Молекуланинг эквивалент қисмларини бир бирига келтириш симметрия операциялари деб номланади. Симметрия операциялари тўртта:

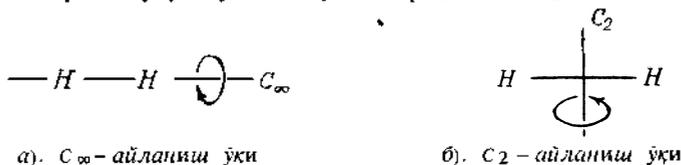
1. Молекуладан ўтган ўқ атрофида $2\pi/n$ бурчакка айлантириш. Бу операция C_n билан белгиланади. Агар бу операцияни n марта такрорлангилса, молекула ҳамма ҳолатлардан ўтиб ўзининг аввалги ҳолатига қайтади.

2. Молекуладаги ҳамма атомларни ундан ўтган текисликдаги акси. Бу операцияни акси деб номланади ва σ -ҳарфи билан белгиланади.

3. Молекуладан ўтган ўқ атрофида $2\pi/n$ бурчакка бурилиш ва атомларнинг бурилишига перпендикуляр бўлган текисликда акс этиш. Бундай симметрик операция S_n билан белгиланади ва ойна-айланиш ўқи деб номланади.

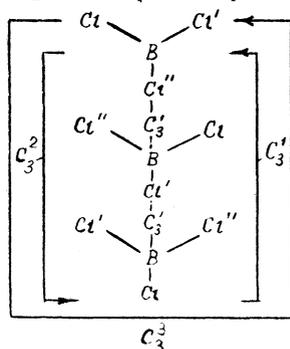
4. Атомларнинг молекула марказидаги акси. Бу операция инверсия деб номланади ва i ҳарфи билан белгиланади.

Юқорида келтирилган симметрия операцияларини аввал содда молекулаларда кўриб чиқамиз. Водород молекуласида иккита водород атомидан ўқ ўтказсак ва ўқни айлантурсак, унда ўқ неча мартабга айланишига қарамай водород атомлари ўз жойларини умуман ўзгартирмайди. Демак, бунда $n = \infty$ ва симметрия операциясини C_∞ билан белгиланади (1а - расм). Молекула боғининг ўртасидан унга перпендикуляр ўқ ўтказсак ва бу ўқнинг атрофида молекулани 180° га айлантурсак, унда у ўз аввалги ҳолига қайтади. (1б - расм). Шунинг учун бу симметрия операциясини C_2 билан белгиланади.

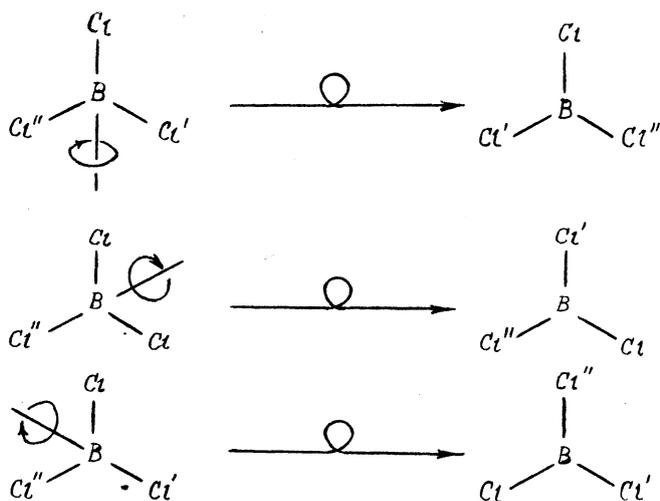


1-расм. H_2 молекуласида C_∞ ва C_2 ўқлар.

BCl_3 молекуласининг марказидан молекулага перпендикуляр ўқ ўтказамиз. Бу ўқ атрофида молекулани ҳар 120° айлантирганимизда икки марта эквивалент ориентациялар содир бўлади (2-расм). Дастлабки ҳолат билан бирга учта эквивалент ҳолат бўлади. Бу молекулада ўқнинг даражаси учга тенг, чунки дастлабки ҳолатга қайтиш учун, уни уч марта 120° айлантириш керак. Бензол молекуласини олсак, унда унинг марказидан ўтган ўқ олтинчи даражали ўқ ҳисобланади, чунки бу ўқ атрофида олти марта 60° айлантириш олгита эквивалент ориентацияга олиб келади. BCl_3 молекуласида C_3 симметрия операциядан ташқари учта 3-расмда кўрсатилган C_2 симметрия операцияни мавжуд.

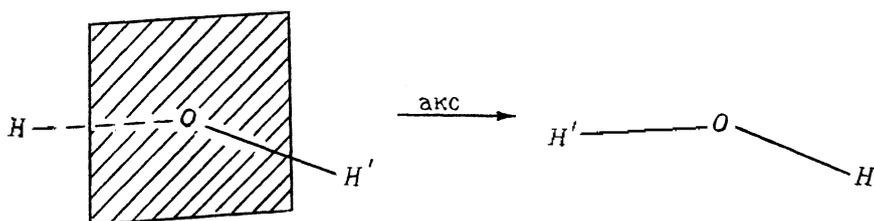


2-расм. Учинчи тартибли ўқ атрофида BCl_3 молекуласининг айланиши



3-расм. BCl_3 молекуласининг учта иккинчи тартибли (C_2) ўқлари атрофида айланиш натижалари.

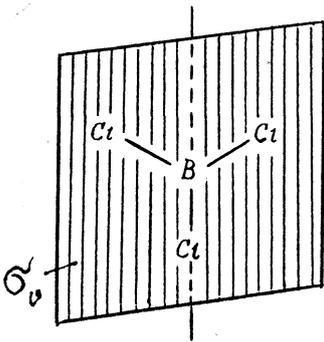
Молекулада кўзгу акси операцияси бўлиши учун унда албатта акс текислиги бўлиши керак. Акс текислиги албатта молекуладан ўтади. Кўзгу операциясини бажариш учун молекуладан бирорта текислик ўтказиш керак. Кейин исталган атомдан шу текисликка перпендикуляр чизиқ ўтказиб ҳудди шу масофага чизиқни тескари томонга чўзиб атомни ўша ерга жойлаштириш керак. Агар бундай операциядан кейин эквивалент конфигурация содир бўлса, бу текислик учун симметрия текислиги содир бўлади. 4-расмда сув молекуласи учун кўзгу текислигидаги акси кўрсатилган.



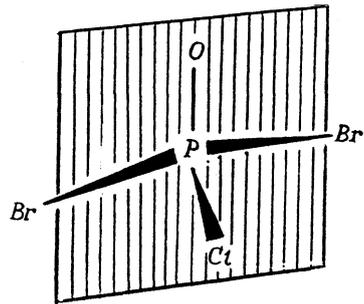
кўзгу текислиги

4-расм. H_2O молекуласини кўзгу текислигида (σ) акс операцияси.

Айланиш ўқи симметрия текислигида жойланиши ҳам, жойланмаслиги ҳам мумкин. Масалан, BCl_3 молекуласида C_2 айланиш ўқи σ_v кўзгу текислиги билан битта текисликда жойлашган (5-расм). σ текислик битта бор ва битта хлор атомларидан ўтган. Тетраэдрик тузилишга эга бўлган $POBr_2Cl$ молекуласида эса айланиш ўқи бўлмаётган битта фосфор, кислород ва хлор атомларидан ўтган кўзгу текислиги мавжуд (6-расм).



5-расм. BCl_3 молекуласидаги кўзгу текислиги.

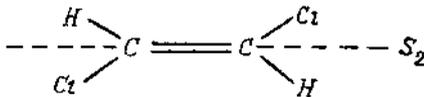


6-расм. $POBr_2Cl$ молекуласидаги кўзгу текислиги.

S_n симметрия операцияси кўзгуда акс эттириб айланиш симметрия операцияларини амалга оширишдан иборат. S ҳарфни тагида кўрсатилган n белги $2\pi/n$ бурчакка айланишни кўрсатади. Агар молекулада C_n ўқи ва унга перпендикуляр σ кўзгу акс текислиги бўлса, у молекулада S_n симметрия операцияси мавжудлигини кўрсатади. 7-расмда симметрия операцияси транс-дихлорэтиленда кўрсатилган. S тагидаги 2 белги молекула 180° га айланилигини кўрсатади.

Тетраэдрик шаклга эга бўлган метан молекуласи тўртинчи даражали кўзгу-айланиш ўқига эга бўлади ва унинг симметрия операциясини S_4 белги билдиради.

Инверсия i операциясига эга молекулаларга квадрат тузилишга эга бўлган XeF_4 ва бензол мисол бўла олади.



7-расм. Транс-дихлорэтиленда S_2 симметрия операцияси.

Биринчи мисолда ксенон атоми симметрия марказида жойлашган, ундан акс этган фтор атомлари эквивалент структураларга олиб келади. Бензол молекуласининг симметрия маркази бўш, уни ҳеч қандай атом эгаллаш олмайди.

Координацион бирикмаларни тузилишларини ўрганишда қўлланиладиган ва қўриб чиқилган симметрия операцияларидан ташқари нуқтавий гуруҳ деб аталган тушунча ҳам катта аҳамиятга эга. Нуқтавий гуруҳ деб молекула устида олиб бориш мумкин бўлган симметрия операцияларнинг йиғиндисига айтилади.

C_n билан белгиланган нуқтавий гуруҳга фақат n даражали ўқ апрофида айланмадиган симметрия операциясига эга бўлган молекулалар киради. Масалан, сув молекуласи C_{2v} нуқтавий гуруҳга киради, чунки у C_2 айланиш ўқи ва иккита вертикал текисликка эга (C тагидаги v белги вертикал текисликни қисқа ёзилиши).

Агар молекулада C_n симметрия операциясидан ташқари n та C_2 ўқ бўлса ва бу ўқлар C_n га перпендикуляр бўлишса, унда бу молекула D_n билан белгиланган нуқтавий гуруҳга киради.

Демак, D_n нуқтавий гуруҳ C_n нуқтавий гуруҳга қараганда каттароқ симметрияга эга. Агар D_n нуқтавий гуруҳга эга бўлган молекулада C_n ўққа

нисбатан горизонтал акс текислиги мавжуд бўлса, бу молекуланинг симметрияси ундан ҳам юқори бўлган D_{nh} нуқтавий гуруҳга киради. Масалан, юқорида кўриб чиқилган BCl_3 молекула D_{3h} нуқтавий гуруҳга киради. Агар D_n молекулада асосий C_n ўқда жойлашган σ_d текисликлар бўлса, аммо унга перпендикуляр C_2 ўқлар бўлмаса, молекуланинг нуқтавий гуруҳи D_{nd} билан белгиланади.

Баъзи кўп тарқалган нуқтавий гуруҳлар, уларнинг симметрия элементлари ва уларга мисоллар 1-жадвалда кетирилган.

1-жадвал

Баъзи кенг тарқалган нуқтавий гуруҳларда симметрия элементлари

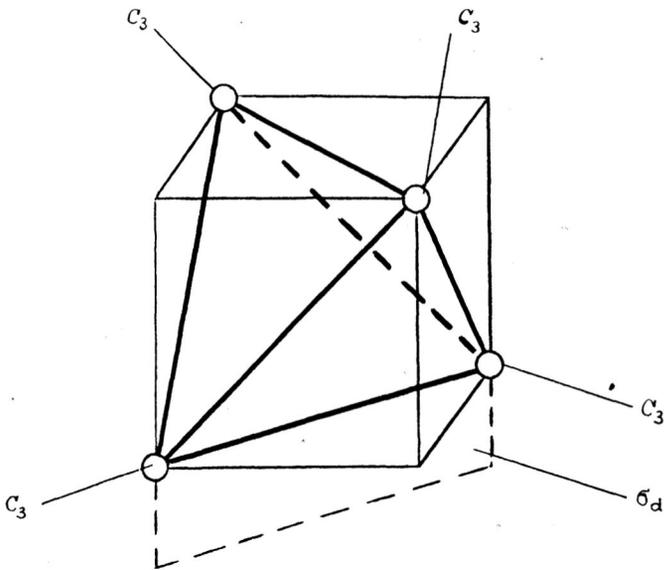
Нуқтавий гуруҳ	Симметрия элементлари	Мисоллар
C_1	Симметрия йўқ	$SiBrClFJ$
C_2	Битта C_2 ўқ	H_2O
C_{nh}	Битта n даражали ўқ ва унга перпендикуляр бўлган горизонтал σ_h текислик	<i>транс</i> - $C_2H_2Cl_2$
C_{2v}	Битта C_2 ўқ ва σ_v иккита текислик	$H_2O, SiCl_2Br_2, SO_2Cl_2$
C_{3v}	Битта C_3 ўқ ва учта σ_v текислик	$NH_3, CH_3Cl, POCl_3$
D_{2h}	Учта ўзаро перпендикуляр C_2 ўқ иккита σ_v текислик, битта σ_h текислик ва симметрия маркази.	N_2O_4 (текис)
D_{3h}	Битта C_3 ўқ, учта C_2 га перпендикуляр ўқ, учта σ_v текислик ва битта σ_h текислик.	BCl_3
D_{2d}	Учта C_2 ўқ, иккита σ_d текислик ва битта S_4 (C_2 ўқлардан биттаси билан битта текисликда жойлашган)	$H_2C=C=CH_2$
T_d	Учта бир бирига перпендикуляр C_2 ўқ тўртта C_3 ўқ, олтита σ_d текислик ва учта S_4 .	$CH_4, SiCl_4$
O_h	Тўртта C_3 ўқ, учта C_4 ўқ, учта текислик, олтита σ_d текислик ва симметрия маркази	$[PtCl_6]^{2-}$

Симметрияси жуда катта бўлган тетраэдр (T_d) ва октаэдр шакллари координацион бирикмаларда жуда кўп учрайди. 8-расмда тетраэдрни бир нечта асосий симметрия элементлари кўрсатилган. Буларга C_3 - ўқлар (тўртта), C_2 - ўқлар (учта), учта σ_h текислик ва олтита σ_d текисликлар киради. 9-расмда октаэдрни биттадан C_3 , C_4 , σ_h ва σ_d симметрия элементлари кўрсатилган.

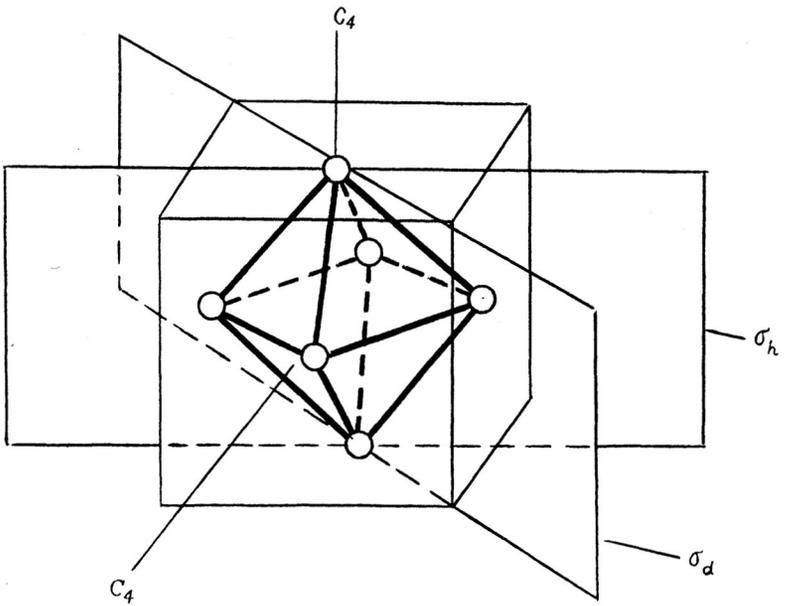
2.2. КООРДИНАЦИОН БИРИКМАЛАРНИНГ КОНФИГУРАЦИЯЛАРИ.

Барча координацион бирикмаларни ички координацион сфераларнинг тузилишларини юқорида кўриб чиқилган нуқта гуруҳлар билан белгиласа бўлади.

Марказий ионнинг координацион сонини ортиб боришига қараб молекулаларнинг конфигурацияларини, уларни қайси симметрия гуруҳига киришини кўриб чиқамиз ва уларга мисоллар келтирамиз. Марказий ионни "o" билан белгилаймиз, лигандларни эса "a" белги билан кўрсатиб уларга a, o, c, d, e, f, g, h, i қўшимча белгилар киритамиз.



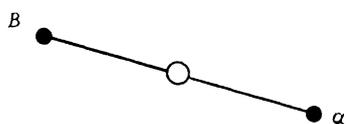
8-расм. Тетраэдр шаклининг бир неча асосий симметрия элементлари.



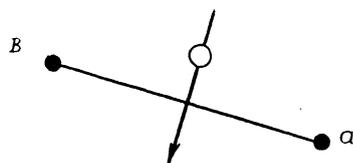
9-расм. Октаэдр шаклининг бitta C_3 , C_4 , σ_h ва σ_d симметрия элементлари.

Марказий ионнинг координацион сони 2 га тенг

Бундай комплекслар икки хил тузилишга эга бўлишлари мумкин (қавсларда симметрия группаси кўрсатилган):



Тўғри чизиқли шакл ($D_{\infty h}$)

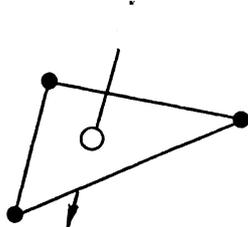


Бурилган шакл (C_{2v})

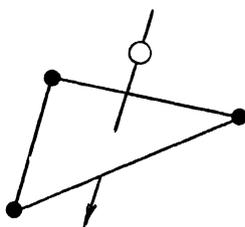
Марказий ионнинг координацион сони 2 га тенг бўлган комплекс бирикмалар баъзи $Ag(I)$, $Au(I)$, $Cu(I)$ ва $Hg(II)$ ионлар комплексларида учрайди. Одатда улар тўғри чизиқ шаклига эга бўладилар. Масалан, $[AgO_2]^{3-}$, $[CuCl_2]^-$, $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[AuCl]^-$, $[Hg(CN)_2]$ комплекслари тўғри чизиқ шаклига эга бўлиб $D_{\infty h}$ симметрия группасига кирадилар. Бурилган шакл координацион бирикмалар ичида деярли учрамайди.

Марказий ионнинг координацион сони 3 га тенг

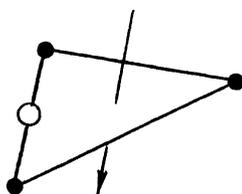
Умумий ҳолда бундай координацион сонга учта конфигурация тўғри келиши мумкин:



Тўғри учбурчак (D_{3h})



Марказий ион юқорида жойлашган тригонал пирамида (C_{3v})

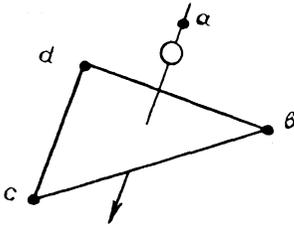


Тенг ёнли учбурчак (C_{2v})

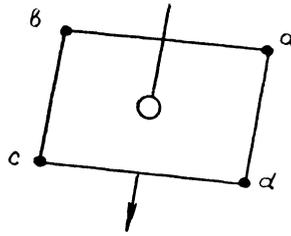
Барча атом оғирлиги кичик элементларнинг (масалан, борнинг) бирикмаларидан ташқари 3 га тенг булган координацион сон билан ифодаланувчи комплекс бирикмалар жуда кам учрайди. Тўғри учбурчакли конфигурация Na_4CoO_3 нинг $[CoO_3]^{4-}$ координацион сферасида, $[(CN)_3S]^+$ $[HgI_3]^-$ бирикмалардаги $[HgI_3]^-$ координацион сферасида учрайди. Тригонал пирамида K_4PbO_3 таркибидаги $[PbO_3]^{4-}$ координацион сферасида вужудга келади. Тенг ёнли учбурчак конфигурация координацион бирикмалар таркибида ҳозиргача аниқланмаган.

Марказий ионнинг координацион сони 4 га тенг

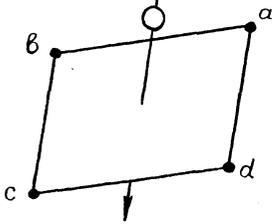
Бундай координацион сон учун тўртта конфигурация бўлиши мумкин:



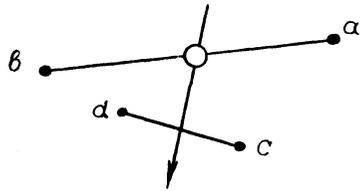
Тетраэдр (T_d)



Квадрат (D_{4h})

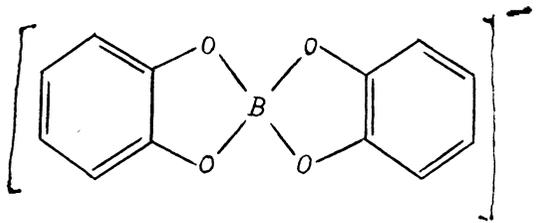
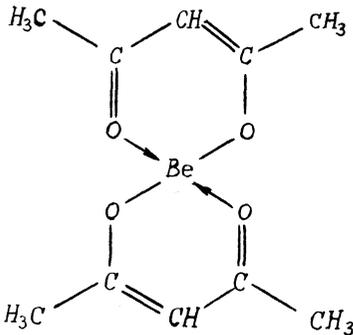


Тетрагоналі піраміда
(C_{4v})



"Кўрсатғич" конфигурация
(C_{2v})

Марказий ионнинг координацион сони 4 га тенг бўлган координацион бирикмалар кенг тарқалган. Тетраэдрик тузилишли бирикмалар p -элементларнинг комплекс бирикмалари ичида айниқса кўп. Одатда Be^{2+} , B^{3+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} ионлари манфий зарядли монодентат лигандлар билан тетраэдрик тузилишга эга бўлган комплекс заррачаларни ҳосил қиладилар: BeF_4^{2-} , BF_4^- , BBr_4^- , $ZnCl_4^{2-}$, $ZnBr_4^{2-}$, $Zn(CN)_4^{2-}$, $Cd(CN)_4^{2-}$ ва $Hg(CN)_4^{2-}$. Be^{2+} ва B^{3+} бидентат органик лигандлар билан ҳам тетраэдрик тузилишга эга бўлган комплексларни ҳосил қиладилар. Масалан:



Бу комплексларда тетраэдр шаклини мустаҳкамлиги марказий ионларни тетраэдр равишда жойлашган S_p^{3-} -орбиталлари комплекс ҳосил қилишда қатнашиши билан ва электростатик нуқтан назардан тетраэдр шакли энергетик жиҳатдан координацион сони 4 га тенг бўлган бирикмалар учун барқарор бўлиши кераклигидан келиб чиқади. d -элементларнинг комплексларида ҳам тетраэдрик тузилиш учраб туради. Масалан,

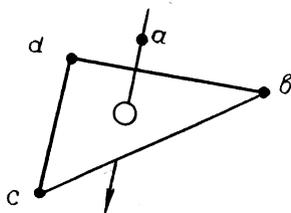
$FeCl_4^-$, $CoCl_4^{2-}$, $CoBr_4^{2-}$, CoI_4^- , $Co(NCS)_4^{2-}$ ва бошқа комплекс анионлар тетраэдрик тузилишга эга.

Квадрат конфигурация баъзи металлларнинг комплекслари учун жуда хосдир. Масалан, $Rb(I)$, $Ir(I)$, $Pt(II)$, $Pd(II)$, $Au(III)$, $Ni(II)$ ва $Cu(II)$ жуда кўп лигандлар билан координацион сони 4 га ва квадрат тузилишга эга бўлган комплекс бирикмаларни ҳосил қилади. Бу комплексларни квадрат тузилишга эга бўлишига ички координацион сферани зарядининг ишораси деярли таъсир қилмайди. Масалан, $Pt(II)$ қуйидаги бешта бир-биридан заряди билан фарқ қиладиган комплексларида квадрат конфигурацияни сақлаб қолади: $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$, $[Pt(NH_3)_3Cl]^+$, $[Pt(NH_3)_2]^{0}$, $[Pt(Py)Cl_3]^-$, $[PtCl_4]^{2-}$

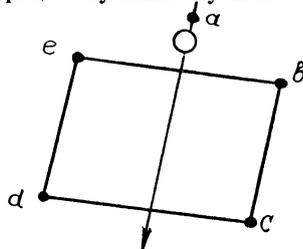
Тетрагонал пирамида комплексларида тетраэдр ва квадрат конфигурацияларга нисбатан камроқ учрайди. Унда марказий ион тўртта лигандларнинг текислигига нисбатан юқорида жойлашган бўлади. Масалан, SnC_2O_4 (қалай оксалати) бирикмасида қалай атоми тўртта координацияга учраган кислород атоми текислигидан юқорида жойлашган. "Кўрсаткич" конфигурацияни SF_4 молекуласининг тузулишида кўриш мумкин.

Марказий ионнинг координацион сони 5 га тенг.

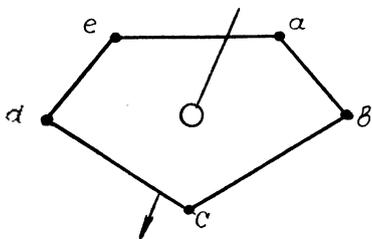
Бундай ҳолда умуман тўртта конфигурация бўлиши мумкин:



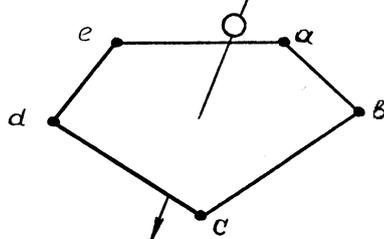
Тригонал бипирамида (D_{3h})



Тетрагонал пирамида (C_{4v})



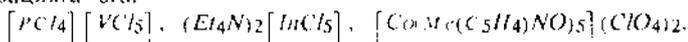
Бир тек исли беш бурчак (D_{5h})



Металл атоми юқорида жойлашган пентагонал пирамида (C_{5v})

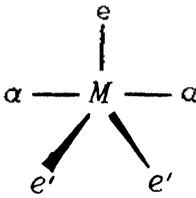
Бешта лиганд битта текисликда жойлашганда улар бир-бирига фазовий таъсир этиш ва кучли электрон таъсири (бир-бирини итариш) натижасида бир текисликда етган беш бурчак ва металл атоми юқорида жойлашган пентагонал пирамида тузилишлари деярли учрамайдилар. Беш координацияли бирикмалар одатда тригонал бипирамида, ёки тетрагонал пирамида, ёки уларнинг оралиқ тузилишларига эга бўладилар.

Тригонал бипирамида тузилиши даврий системанинг V группасида жойлашган металлмасларнинг ($M=P, As, Sb; X=Ph, C_6H_4CH_3, OPh$) умумий формула MX_5 га эга бирикмаларда учрайди. Қуйидаги d -элементи бор координацион бирикмаларда ҳам молекулалар тригонал бипирамида конфигурацияга эга:

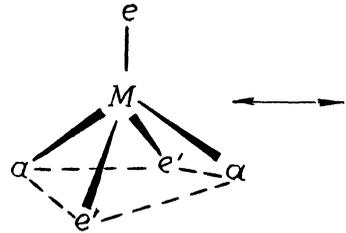


Тетрагонал пирамида конфигурацияси $[MnCl_5]^{2-}$, $[Co(CN)_5]^{3-}$, $[Ni(CN)_5]^{3-}$ комплекс заррачаларда учрайди. Тригонал бипирамида ва тетрагонал пирамида структураларнинг оралиқларида бўлган конфигурация $[Fe(CO)_5]$, $[Ni(phen)_3]$, $[Mn(CO)_5]$, $[Co(NH_3)_6]$, $[CdCl_5]$ бирикмаларда темир, марганец ва кадмийнинг координатсион заррачаларида учрайди.

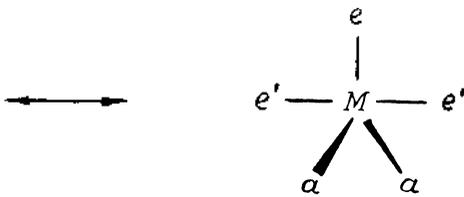
Умумий ҳолда тригонал бипирамида ва тетрагонал пирамида структуралар орасида энергетик фарқ жуда кичик (уларнинг бир-бирига ўтиш энергияси ≈ 20 кж/моль атрофида). Шунинг учун эритмаларда бу структуралар бир-бирига осон ўтадилар. Конфигурацион ўзгаришни содир бўлиши учун бирикмада боғлар орасидаги бурчакларнинг ўзгариши кифоя. Улар 10-расмда кўрсатилган.



Тригонал бипирамида
($aMa = 180^\circ$, $eMe = 120^\circ$)



Квадрат пирамида
($120^\circ \leq aMa = eMe \leq 180^\circ$)



Тригонал бипирамида
($aMa = 120^\circ$, $eMe = 180^\circ$)

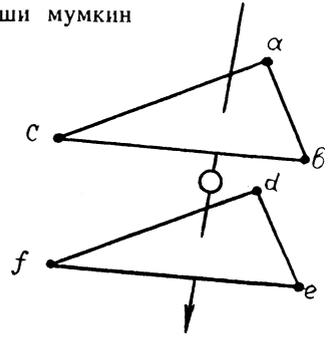
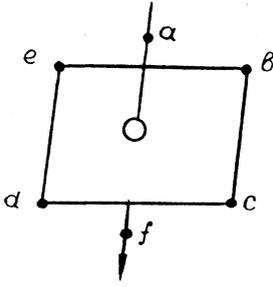
10-расм. Ионнинг координатсион сони 5 га тенг бўлган комплексларда конфигурацияларнинг бир-бирига ўтиши.

Битта тригонал-бипирамидали структура квадрат-пирамида структура орқали иккинчи тригонал-бипирамида структурага ўтиши мумкин. Натижада аксиал ҳолатда жойлашган лигандлар (a) экваториал жойни эгаллайдилар, иккинчи экваториал жойни эгаллаган лигандлар (e') эса аксиал жойларни эгаллашади. Бундай конфигурацион ўзгаришлар эритмада жуда тез бориши-ЯМР-спектроскопия усули билан аниқланган. Масалан, PF_5 ни ^{19}F ЯМР спектрида бешта фтор атомини эквивалентлиги топилган. Бунинг сабаби кўрсатилган конфигурацион ўтишлар натижасида экваториал ва аксиал ҳолатларда жойлашган фтор атомларини тез-тез алмашиб туришида (алмашмаган пайтда экваториал ва аксиал фтор атомларидан ЯМР-спектрада ҳар хил сигнал кўтиш керак).

Марказий ноннинг координатсион сони 6 га тенг.

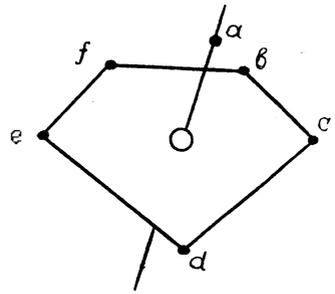
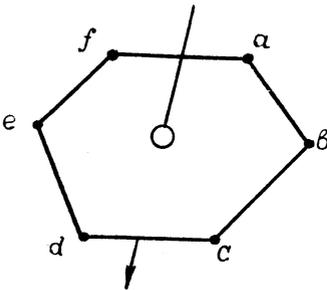
Бу координатсион сонга октаэдрик (O_h), тетрагонал бипирамида (D_{4h}), тригонал призма (D_{3h}), бир текислик олтти бурчак (D_{6h}) ва пентагонал

пирамида (C_{5v}) конфигурациялар тўғри келиши мумкин



Октаэдр (O_h)
тетрагонал бипирамида (D_{4h})
тригонал антипризма (D_{3d})

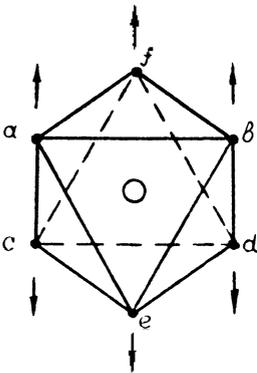
Тригонал призма (D_{3h})



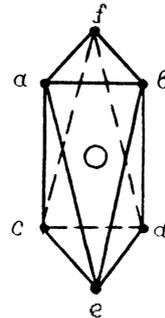
Бир текислик олтибурчак (D_{6h})

Пентагонал пирамида (C_{5v})

Марказий ионнинг координацион сони 6 га тенг булган комплекс бирикмалар жуда кўп тарқалган бўлиб, улар одатда октаэдрик шаклда бўлишади. Лекин бир текислик олти бурчак конфигурациядан ташқари қолган учта конфигурация ҳам учраб туради. Идеал октаэдрик шаклга $[InCl_6]^{3-}$ ва $[PtCl_6]^{2-}$ комплекс ионлар эга. Одатда металлларнинг ва лигандларнинг табиатига қараб октаэдр конфигурация тригонал антипризма ёки тетрагонал бипирамида конфигурацияларига ўтиши мумкин. Октаэдр учинчи даражали симметрия ўқи бўйича чўзилса ёки қисқарса у тригонал антипризмага ўтади. Масалан:

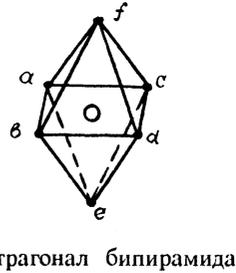
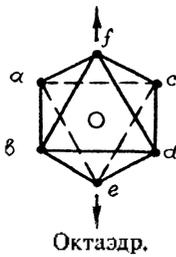


Октаэдр (O_h)



Тригонал антипризма (D_{3d})

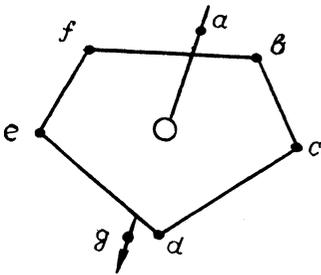
Агар октаэдр тўртинчи тартибли симметрия ўқи бўйича чўзилса ёки қисқарса, унда у тетрагонал бипирамида шаклига ўтади:



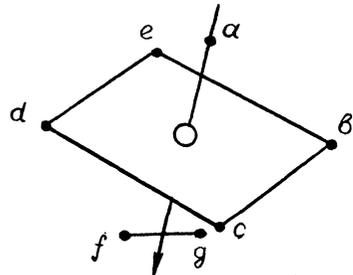
Тетрагонал бипирамида структурага кўп олти координационли мис(II) комплекслари эга. Масалан: $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$, $[Cu(en)_3]^{2+}$. Тригонал призма конфигурацияга молибден, вольфрам ва ренийнинг баъзи бирикмалари эга. Бир текислик олтибурчак конфигурация умуман учрамайди, чунки олтига лигандлар бир-биридан кучли электрон ва фазовий итарилишадилар. Пентагонал пирамида конфигурацияси $Sb(III)$ нинг дифинилдитиофосфинат $Sb(Ph_2PCS_2)_3$ бирикмасида амалга ошади.

Марказий ионнинг координацион сони 7 га тенг.

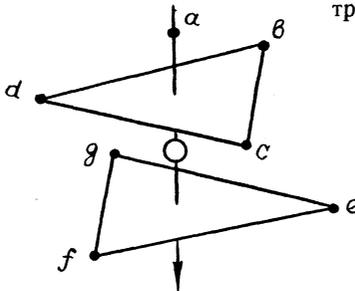
Бундай координацион сон учун учта геометрик конфигурация маълум:



Пентагонал бипирамида.
(C_{2v})



Бир телпакли тригонал призма (C_{2v})

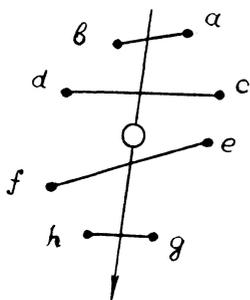


Бир телпакли октаэдр (C_{3v})

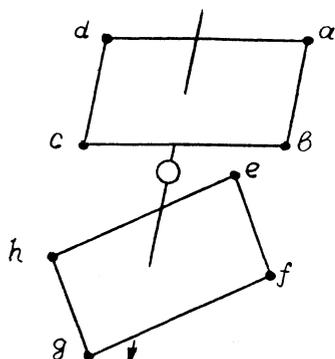
Пентагонал бипирамида шакли $[VO_2F_3]^{3-}$, $[UF_7]^{3-}$, $[ZnF_7]^{3-}$ ва $[HfF_7]^{3-}$ комплекс ионларда амалга ошади, бир телпакли тригонал призма конфигурацияга мисол $[NbF_7]^{2-}$, бир телпакли октаэдр конфигурацияга мисоллар $[W(CO)_4BF_3]^-$, $[NbOF_6]^{3-}$.

Марказий ионнинг координацион сони 8 га тенг.

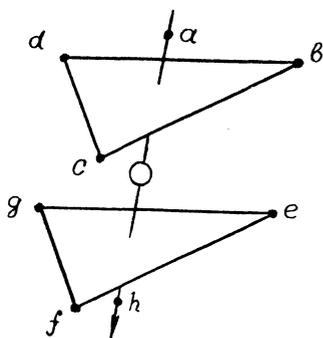
Бундай координацион сонга 5 та ҳар хил конфигурациялар тўғри келиши мумкин:



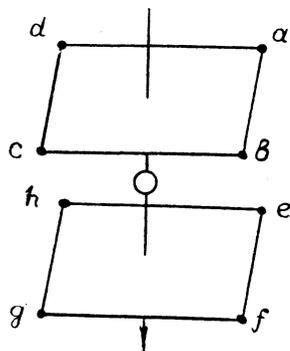
Учбурчак қирраларга эга додекаэдр (D_{2d}).



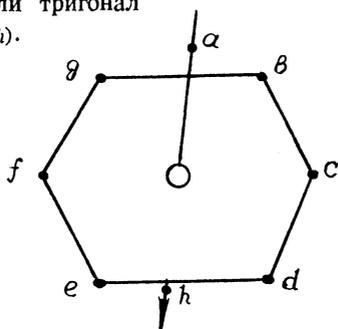
Архимед антипризмаси. (D_{4d})



Икки телпакли тригонал призма (D_{3h}).



Куб (O_h).



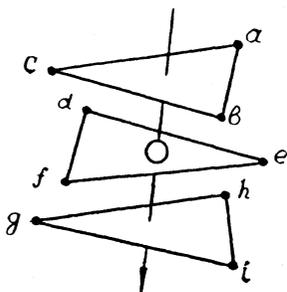
Гексагонал бипирамида (C_{6h}).

Кўрсатилган конфигурацияларга биттадан мисол келтираемиз:

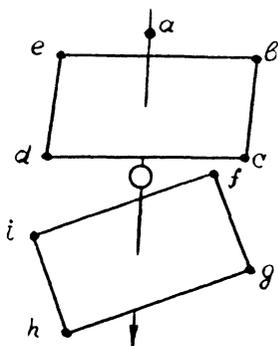
$[Ca(H_2O)_8]^{2+}$ (учбурчак қирраларга эга додекаэдр), $[Sr(H_2O)_8]^{2+}$ (Архимед антипризмаси), $Th(уса)4$ (икки телпакли тригонал призма), $[U(NCS)_8]^{4-}$ (куб), $[NbO_2(CH_3COO)_3]^{2-}$ (гексагонал бипирамида)

Марказий ионнинг координацион сони 9 га тенг.

Бундан координацион сонга эга бўлган моддаларнинг комплекс бирикмалари икки хил конфигурацияга эга бўлишлари мумкин:



Тригонал биантипризма (D_{3h}).

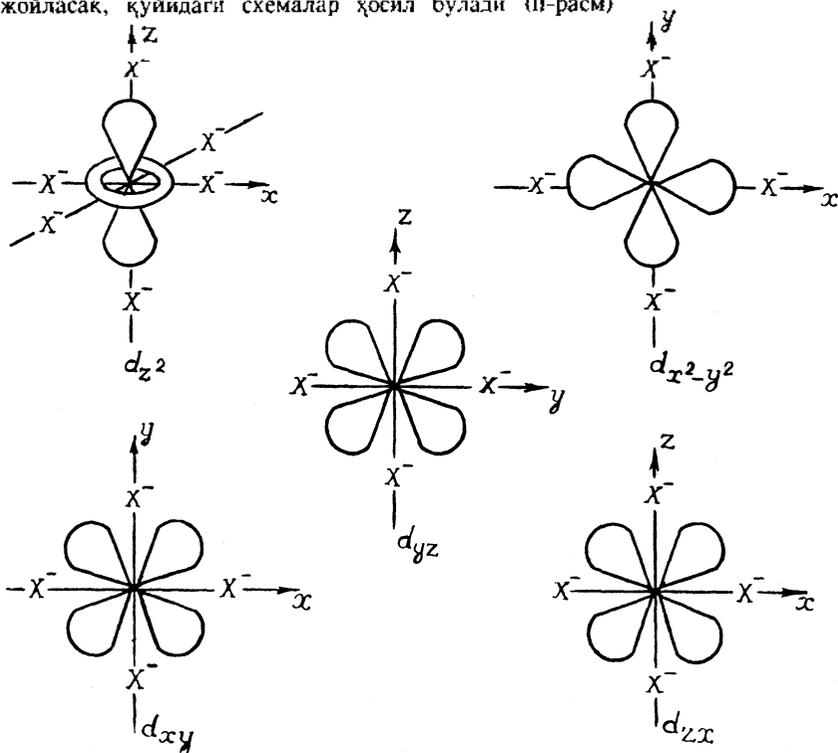


Бир телпакли квадрат антипризма (C_{4v})

Биринчи конфигурацияга $[XeH_9]^{2-}$, $[Nd(H_2O)_9]^{3+}$ бирикмалар, иккинчи конфигурацияга эса $[Sn_9]^{4-}$ мисол бўла оладилар.

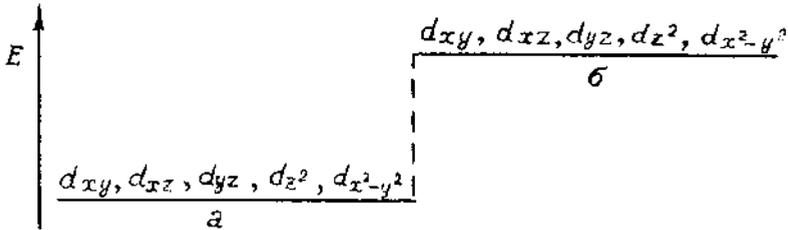
2.3. КРИСТАЛЛ МАЙДОН НАЗАРИЯСИ.

Кристалл майдон назарияси комплекс бирикма ҳосил бўлишида марказий ион билан лигандлар ўртасида фақатгина электростатик таъсир (мусбат (M) ва манфий зарядли ионлар (L) таъсири) мавжуд, бу таъсир пайтида лиганднинг электростатик майдонни комплекс ҳосил қилувчи ион электронларининг энергетик ҳолатига ҳам таъсир кўрсатади, деган тасаввурга асосланган. Маълумки, d - орбиталлар фазода 5 турга бўлинадилар. Агар биз октаэдр координата системаси олсак ва x, y, z - ўқларга биттадан X^- лигандларни жойласак, қуйидаги схемалар ҳосил бўлади (II-расм)



II-расм. Октаэдр манфий зарядланган лигандларнинг (X^-) октаэдрик майдонда жойланиши ва бешта d -орбиталларнинг шакллари.

Агар марказий ион эркин ҳолатда бўлса, яъни унга лигандлар бирикмаган бўлсалар, унга энергетик жиҳатдан шу нонда бўлган электронларнинг фарқи бўлмайди (12а-расм). Агар марказий ионга боғланган лигандлар (X^-) гипотетик ҳолда бир текис электростатик майдон ҳосил қилсалар, ҳосил бўлган заррачада электрон - электрон итариш ҳодисасига кўра системанинг энергияси ортади, лекин 5 та орбиталларнинг энергиялари бир хил бўлиб қолади (12б-расм).



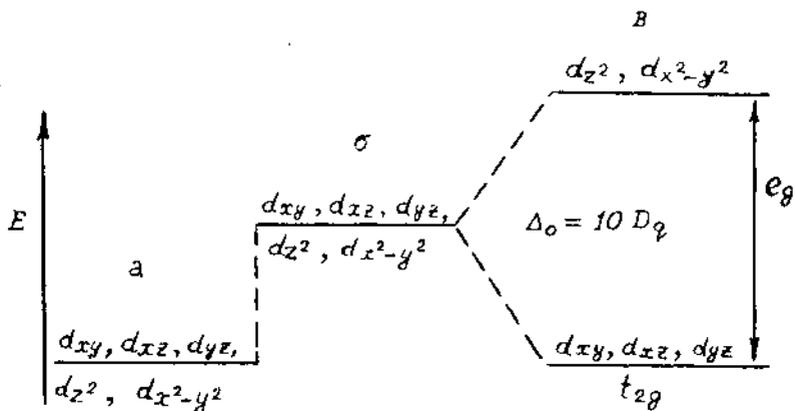
12-расм. Марказий ионнинг d -орбиталларининг энергетик ҳолатлари: а-эркин ион; б-гипотетик сферик майдондаги ион.

Ҳақиқатда эса орбиталларнинг фазода жойланиши ва кўриниши ҳар хил бўлгани учун, улар марказий ионнинг электронлари билан итарув кучлари ҳар хил бўлади. Фараз қилайлик, марказий ионда жуфтлашган электронлардан ташқари битта жуфтлашмаган электрон бор (масалан, $Ti(III)$, $V(IV)$ ионлари). Ионнинг эркин ҳолатида бу электрон 5 та орбиталда бир хил имконият билан жойланиши мумкин. Аммо олтига X^- -лиганд x , y , z -ўқлари бўйича металлга яқинлашса, унда вазият ўзгаради, чунки d -орбиталларнинг шакллари ва йўналишларига қараб марказий металл электрони лигандларнинг электронларидан ҳар хил куч билан итарила бошлайди. Албатта, электрон лигандлардан узоқроқ бўлган орбиталларда жойлашишга интилади. d_z^2 ва $d_{x^2-y^2}$ -орбиталлар бевосита лигандлар (X^-) томонга қаратилган ва лигандларга энг яқин жойлашган орбиталлар. Шунинг учун бу орбиталларда электрон жойлашмайди. d_{xy} -, d_{yz} -, d_{zx} - орбиталларнинг қанотлари лигандларнинг оралиғига жойлашган бўлади, шунинг учун бу орбиталларда жойлашган марказий ионнинг электрони лигандларнинг электронларига nisbatan камроқ итарилади. Натижада d -орбиталлар октаэдрик майдонда энергетик жиҳатдан парчаланадилар: d_{xy} -, d_{xz} - ва d_{yz} -орбиталларнинг энергияси d_z^2 -ва $d_{x^2-y^2}$ -орбиталлар энергиясига кўра пасаяди (13-расм).

Учта энергетик жиҳатдан эквивалент бўлган d_{xy} -, d_{yz} - ва d_{xz} -орбиталлар t_{2g} - орбиталлар деб белгиланади, иккита энергетик жиҳатдан эквивалент d_z^2 ва $d_{x^2-y^2}$ -орбиталлар эса e_g - орбиталлар деб белгиланади. t_{2g} - орбиталларнинг энергияси t_{2g} - орбиталлар энергиясидан катта. Бу орбиталлар энергиясининг фарқи Δ , ёки $10Dq$ деб белгиланади. Энергетик жиҳатдан парчаланмаган орбиталларга nisbatan (гипотетик сферик майдондаги ионнинг энергияси). e_g - орбиталар 3.5Δ га кўп, t_{2g} - орбиталлар эса 2.5Δ га кам бўлади.

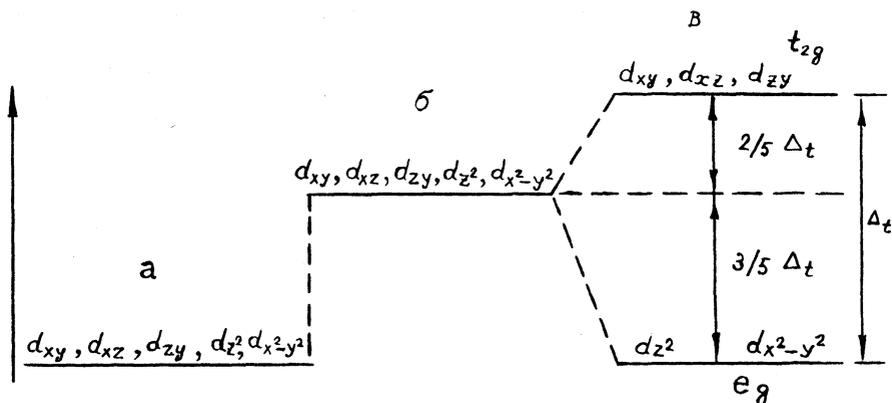
Умуман ҳар қандай энергетик парчаланish натижасида энергия ўзгаришларининг алгебраик йиғиндиси нольга тенг бўлади.

Энди тетраэдрик конфигурацияда d -орбиталларнинг парчаланishини кўриб чиқамиз. Бу конфигурацияда d_z^2 ва $d_{x^2-y^2}$ орбиталларнинг энергетик жиҳатдан d_{xy} -, d_{yz} - ва d_{xz} - орбиталларга қараганда бирқаторлиғи ортади.



13-расм. Марказий ион орбиталларининг энергетик ҳолатлари: а-эркин ион; б-гипотетик сферик майдондаги ион; в-лигандларнинг октаэдрик майдонидаги ион.

чунки биринчи иккита орбитал тетраэдрнинг тўртта жойини эгаллаган лигандларнинг орбиталларидан узоқроқ жойлашган бўладилар ва электрон-электрон итариш кучлари камроқ бўлади. Тетраэдрик конфигурация майдонида *d*-орбиталларнинг таркибий қисмларга бўлиниши 14-расмда кўрсатилган.



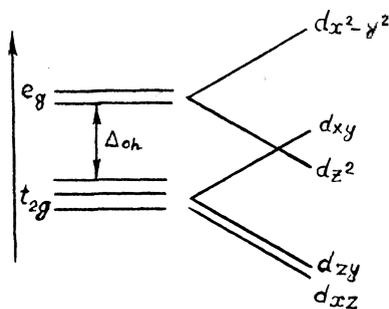
14-Расм. Марказий ион *d*-орбиталларининг энергетик ҳолатлари: а-эркин ион; б-гипотетик сферик майдондаги ион; в-лигандларнинг тетраэдрик майдонидаги ион.

Октаэдрик майдондаги *d*-орбиталларнинг таркибий қисмларига бўлиниш энергияси Δ_0 ва тетраэдрик майдонда шу орбиталларнинг таркибий қисмларга бўлиниш энергияси Δ_t орасида қуйидаги боғланиш бор (катионлар ва ионлар бир хил бўлса ва катион-анион масофалар бир хил бўлсалар): $\Delta_t = 4/9 \cdot \Delta_0$.

Демак, тетраэдрик майдонда содир бўлган *d*-орбиталларнинг таркибий қисмларга бўлиниш энергияси (Δ_t) тахминан октаэдрик майдонда содир бўлган шу орбиталларнинг таркибий қисмларга бўлиниш энергияси (Δ_0) ярмига тенг бўлади.

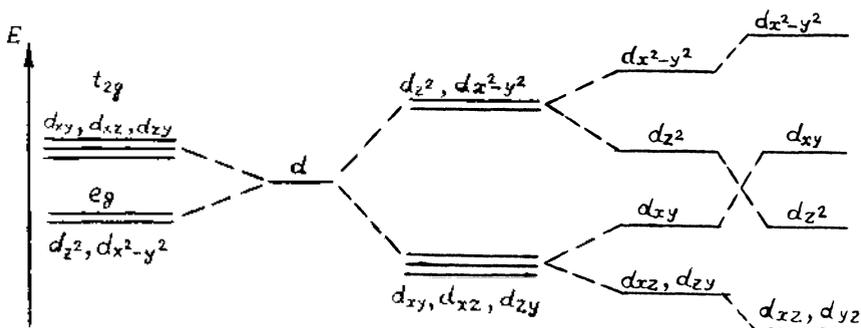
Энди *d*-орбиталларни тетрагонал бузилишга эга бўлган октаэдрик майдонда ва квадрат майдонда қандай таркибий қисмларга бўлинишини кўриб чиқамиз. Октаэдр тузилишга эга бўлган MX_6 (*M*-металл, *X*-лиганд) комплекси олиб марказий металдан иккита бир-бирига транс-ҳолатда жойлашган

(масалан, z - ўқда жойлашган) лигандни металлдан узоқлаштираемиз. Қолган тўртта $M-X$ масофа ўзгармай турсин. Натижада d -орбиталлар орасида янги энергетик фарқлар пайдо бўлади. Биринчидан, октаэдрик майдонда иккита бир хил энергияга эга бўлган d_z^2 ва $d_{x^2-y^2}$ - орбиталларнинг энергиялари бир-биридан фарқ қила бошлайди. d_z^2 -орбиталларнинг энергияси камаяди, чунки z - ўқда жойлашган лиганд металлдан узоқланиши натижасида унда бўлган электронлар d_z^2 -орбиталдаги электронлар билан камроқ итарилади ва энергетик жиҳатдан ютуқ пайдо бўлади. Иккинчидан d_{xz} ва d_{yz} - орбиталлар z - ўқда жойлашган лигандларга d_{xy} - орбиталларга нисбатан яқинроқ жойлашганлари учун уларнинг шу лигандлар марказий атомдан узоқлашган сари мустаҳкамлиги d_{xy} - орбиталга нисбатан ортади, энергиялари пасаяди. Октаэдрни кўриб чиқилган тетрагонал бузилиши натижасида содир бўладиган t_g - ва e_g - орбиталларнинг энергетик жиҳатдан парчаланиши 15-расмда кўрсатилган.



15-расм. Октаэдр конфигурацияни тетрагонал бузилиши натижасида содир бўладиган d -орбиталларнинг энергетик парчаланиши.

16-расмда d - орбиталларнинг ҳар хил симметрияга эга бўлган комплексларда парчаланиши кўрсатилган. Агар октаэдрик конфигурацияли комплексда z - орбиталларда жойлашган лигандларни биттаси тетрагонал бузилиш натижасида марказий металлдан чексиз узоқлашса, унда квадрат - пирамида конфигурация содир бўлади, иккала лиганд марказий металлдан чексиз узоқлашса квадрат конфигурация содир бўлади (16-расм.). Квадрат-пирамида конфигурацияда d_z^2 -орбиталнинг энергияси d_{xy} -орбиталнинг энергиясидан катта, квадрат конфигурацияда эса одатда d_z^2 -орбиталнинг энергияси d_{xy} -орбиталнинг энергиясидан ҳам кичик бўлади (16-расм).



Тетраэдр Бўш нон Октаэдр Квадрат пирамида Квадрат пирамида

16-Расм. d -орбиталларнинг ҳар хил симметрияга эга комплексларда энергетик парчаланиши.

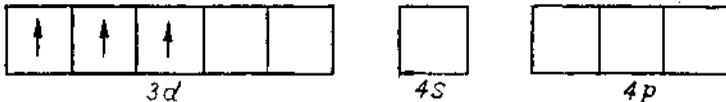
Куриб чиқилган кристалл майдон назариясининг асослари комплекс бирикмаларнинг магнит хоссаларини изоҳлашда ва уларнинг электрон спектрларини тушунтиришда катта ёрдам беради (IV-боб). Бу назария координацион бирикмаларни рангини уларнинг $d-d$ -электрон қобиқчалар орасида ўтиш жараёни билан яхши тушунтира олади. Аммо кристалл майдон назариясининг камчиликлари ҳам бор. Бу назария металл-лиганд орасида кучли ковалент табиатга эга бўлган боғлар учун қўлланганда катта хатолар пайдо бўлади. Бунинг сабаби шундан иборатки, кристалл майдон назарияси боғлар табиатини фақат электростатик нуқтани назардан кўриб чиқади, уларнинг ковалентлик табиати эса умуман эътиборга олинмайди.

2.4. ВАЛЕНТ БОҒЛАНИШ УСУЛИ

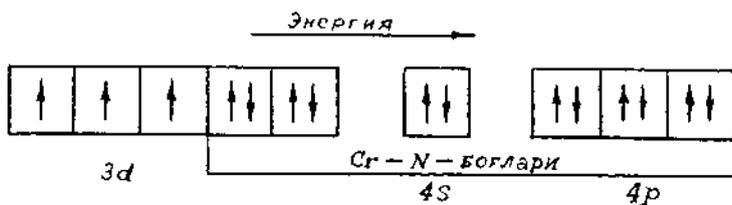
Валент боғланиш усулида кимёвий боғнинг ҳосил бўлиши Льюис назарияси бўйича изоҳланади, яъни заррачалар орасида боғланишнинг юзага келиши жуфтлашмаган электронларнинг жуфтланиши натижасида, масалан $A^+ + B^- \rightarrow A : B$ (ковалент боғ), ёки электрон жуфтини донор бўлган атом, молекула ёки иондан акцептор бўлган марказий металлга бериш натижасида, масалан $A : + B^- \rightarrow A : B$ (донор-акцептор боғ) пайдо бўлади деб қаралади. Масалан, октаэдрик конфигурацияга эга бўлган комплексларнинг ҳосил бўлишини, бу усул кўйидагича тушунтиради.

Олтита лигандларнинг ҳар биттаси донор вазифасини бажариб марказий металлга жуфт электронларни беради. Ун иккита электронларни қабул қилиш учун металл атомида олтида бир-бирига эквивалент бўлган σ -орбиталлар бўлиши керак. Бундай орбиталлар бўлиши учун атомдаги s -, p_x -, p_y -, p_z -, $d_{x^2-y^2}$ -, d_{z^2} - орбиталлар бир бири билан гибридланиб (аралашиб), d^2sp^3 -гибридланган орбиталларни ҳосил қилади. Бу орбиталларнинг фазовий йўналиши октаэдр шаклга мос бўлади ва уларнинг олтига томони бир-бирдан фарқ қилмайди. Олтита жуфт электронлари бор лигандлар металлнинг d^2sp^3 -гибридланган октаэдр шаклга эга бўлган олтига буш орбиталар билан олтига донор-акцептор боғини ҳосил қилади. Бошқа координацион сон ва геометрик конфигурацияга эга бўлган комплекс бирикмаларнинг ҳосил бўлиши ҳам марказий ионнинг орбиталарини ҳар хил гибридланиш турларига эга бўлишидан келиб чиқади. (2-жадвал).

Энди валент боғланиш усули ёрдамида бир нечта комплексларнинг тузилишини кўриб чиқамиз. Хром(III) иони олтига аммиак молекула билан бирикиб $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ комплекс ионни ҳосил қилади. Хром (III) ионининг электрон конфигурацияси $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3d^3$. $3d$ -орбиталларда жойлашган учта электрон, Хунда қондасига биноан жуфтлашмаган ҳолда бўлади. $3d$ -орбиталдан кейин жойлашган, энергетик жиҳатдан юқорида бўлган $4s$ - ва $4p$ -орбиталлар бундай:



Демак, бу орбиталларга аммиак молекулаларини жуфт электронлари жойлаши мумкин. Шундай қилиб, Хунда қондасини назардан тутиб $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ комплекс ионнинг ҳосил бўлишини валент боғланиш усули билан қўйидаги диаграмма ёрдамида кўрсатиш мумкин:



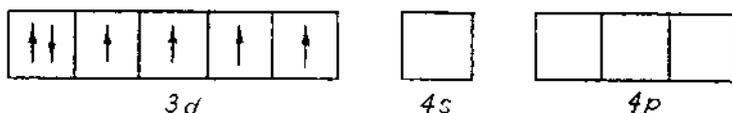
Бу диаграммадан олтига, илгари аммиак молекуласида бўлган жуфт электронлар хром(III)-ионини d^2sp^3 -орбиталларини эгаллагани кўриниб турибди. $3d$ -орбиталда учта жуфтлашмаган электрон бўлгани учун модда парамагнит бўлиши керак. Ҳақиқатда, тажрибадан $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ бирикмани парамагнит хоссага эга эканлиги аниқланган.

2-жадвал

Валент боғланиш усулидан келиб чиқадиган комплексларнинг геометрик шакллари

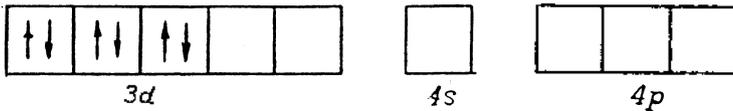
Металлнинг координацион сони	Марказий ион орбиталларининг гибридланиши	Комплекснинг геометрик шакли
2	sp, dp p^2, ds, d^2	Чизикли Бурчакли
3	sp^2, dp^2, d^2s, d^3 dsp	Тўғри учбурчак Нотўғри учбурчак
4	sp^3 ёки d^3s dsp^2	Тетраэдр Квадрат
5	$sp^3d_z^2$ $sp^3d_x^2-y^2$	Тригонал бипирамида Квадрат пирамида
6	$sp^3d_{xy}d_{xz}$ $sp^3d_{xy}d_{xz}$	Октаэдр Тригонал призма
7	$sp^3d_z^2d_x^2-y^2d_{xy}$	Пентагонал бипирамида

Энди $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ионини ҳосил бўлишини кўриб чиқамиз. Ҳунд қондасига биноан $1s^22s^22p^63s^23d^5$ электрон конфигурацияга эга кобальт (III) ионида тўртта жуфтлашмаган электрон бор:

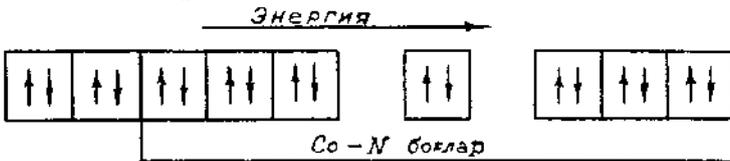


Бу диаграммадан кўриниб турибдики, аммиак молекулаларининг олтига жуфт электронларини тўртта жуфти $4s$ - ва $4p$ -орбиталларда жойланиши мумкинлигига қарамай қолган иккита жуфти бевосита $3d$ - орбиталларга жойлаша олмайди. Уларнинг жойланиши учун иккита имконият бор. Биринчиси $3d$ -орбиталлардаги тўртта жуфтлашмаган электронлар бир-бири билан жуфт-

лашиб иккита бўш орбитал ҳосил қилади:

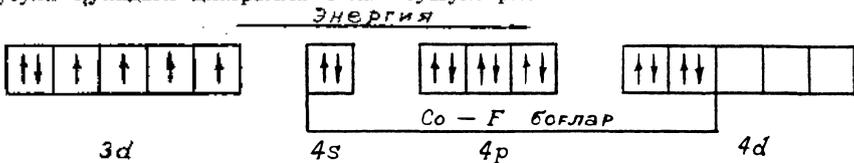


Бундай ҳолат амалга ошиши учун албатта энергия сарфланиши керак. Бундай энергия жуфтлаштириш энергияси деб номланади. Иккинчи имконият-тўртта $3d$ - орбиталлардаги жуфтлашмаган электронлардан иккитасини кўзгалтириб энергетик жиҳатдан баяндроқ жойлашган $4d$ - ёки $5s$ - орбиталларга ўтказиш ва натижада $3d$ - орбиталларда керакли бўлган иккита орбитални бўшатиш. Энергетик жиҳатдан биринчи имконият осонроқ амалга ошади. Шунинг учун $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ионини валент боғланиш усули бўйича электрон тузилиши қуйидагича бўлади:

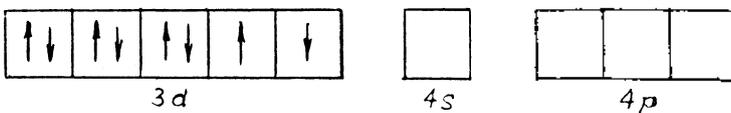


Демак, валент боғланиш усулига кўра ионда $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ҳамма электронлар жуфтлашган ва модда диамагнит хоссага эга бўлиши керак. Ҳақиқатда, тажрибалар $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ҳамма бирикмаларни диамагнитлик хоссага эга эканлигини кўрсатади.

Аммо оксидланиш даражаси $3+$ га тенг бўлган кобальтнинг баъзи комплекслари парамагнит хоссага эга. Бундай ҳолатни тушунтириш учун валент боғланиш усули, боғ ҳосил бўлишда $4d$ -орбиталларни қатнашишига йўл қўяди. Масалан, $[CoF_6]^{3-}$ ионнинг парамагнитлигини валент боғланиш усули қуйидаги диаграмма билан тушунтиради:

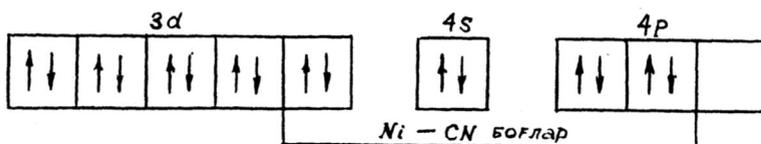


Кобальт(III) ионининг октаэдрик шаклга эга бўлган комплекс бирикмаларида содир бўла оладиган вазиятлар координацион сони тўртга тенг бўлган бошқа d -ионларнинг бирикмаларида ҳам учраб туради. Масалан, $[Ni(CN)_4]^{2-}$ диамагнит, $[NiCl_4]^{2-}$ эса парамагнит ҳолда учрайди. Бу ионларнинг магнит хоссаларини валент боғланиш усули қуйидагича тушунтиради. Никель(II) ионининг электрон конфигурацияси $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8$:



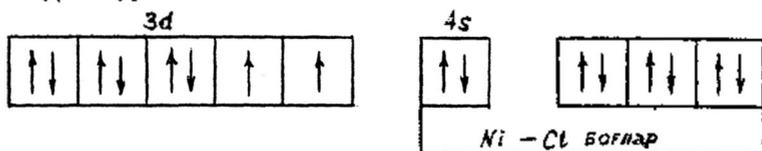
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$ -ион ҳосил бўлганидек $[Ni(CN)_4]^{2-}$ ион ҳосил бўлишида $3d$ - орбиталларда жойлашган иккита электрон жуфтлашади, тўртта жуфт CN^- -лигандларнинг электронларидан бир жуфти бўшаган битта $3d$ - орбиталга.

бир жуфти $4s$ - орбиталга ва икки жуфти $4p$ - орбиталга жойлашади:



Марказий никель иони dsp^2 - гибридланган ҳолатда бўлиб, комплекс ион квадрат тузилишга эга бўлиб қолади ва диаграммадан кўриниб тургандек диамагнит ҳолатда бўлади. Тажриба валент боғланиш усулидан келиб чиққан натижаларни тўғрилигини исбот қилади.

$[NiCl_4]^{2-}$ - ионининг ҳосил бўлиши $[Ni(CN)_4]^{2-}$ - ионининг ҳосил бўлишидан кескин фарқ қилади. Юқорида кўриб чиқилган $[CoF_6]^{3-}$ ионининг ҳосил бўлишига ўхшаб $[NiCl_4]^{2-}$ иони пайдо бўлиши учун ички $3d$ -орбиталларда жойлашган иккита жуфтлашмаган электрон комплекс ион ҳосил бўлишида қатнашмайди. Тўртта хлор ионларининг тўртта жуфт электронлари никельнинг бўш $4s$ - ва $4p$ - орбиталларида, тўғрироқ айтганда, тўртта sp^3 -гибридланган орбиталларда жойланишади. Шунинг учун ҳам $[NiCl_4]^{2-}$ - иони тетраэдр конфигурацияга эга бўлади. Ионнинг парамагнит хоссаси диаграммадан яққол кўринади:



Шундай қилиб, металлнинг лигандлар билан комплекс ҳосил қилишида $3d$ -орбиталлар ёки қатнашади, ёки қатнашмайди. Ички $3d$ -орбиталлар қатнашса, бунда ҳосил бўладиган гибридланиш турлари ички гибридланиш деб номланади, комплекслар эса ички орбитал комплекслар деб номланадилар. Акс ҳолда, яъни $3d$ -орбиталлар комплекс пайдо бўлишида қатнашмаса, ташқи гибридланиш содир бўлади ва ташқи орбитал деб номланадиган комплекслар ҳосил бўлади. Кўриб чиқилган валент боғланиш усулининг асосидан қуйидаги хулосага келиш мумкин. Одатда валент боғланиш усули комплекс бирикмаларни геометрик конфигурациясини ва магнит хоссаларини олдиндан айта олади (2-жадвал). Бу натижалар тажрибаларда текширилиб тўғри эканлиги аниқланган.

Валент боғланиш усулини асосий камчилиги шундан иборатки, бу усулда фақат комплексларнинг асосий ҳолатлари кўриб чиқилади, металл-лиганд боғни ҳосил бўлишида фақат боғловчи орбиталлар назарда тутилади. Комплекс бирикмаларни қўзғалган ҳолатларини валент боғланиш усули тушунтира олмагани учун у бу бирикмаларнинг ўта муҳим спектрал хоссаларини изоҳлай олмайди.

2.5. МОЛЕКУЛЯР ОРБИТАЛ УСУЛИ

Молекуляр орбитал (МО) усулига кўра металл ва лигандлар орбиталарининг симметриялари бир-бирига тўғри келса, орбиталлар бир-бирини қоплайди ва кимёвий боғ ҳосил бўлади. Орбиталлар бир-бирини беркитмайдиган ҳолатда ион боғланиш, тўлиқ қоплаганда ковалент боғланиш, қисман қоплаганда ковалент боғланиш ҳосил бўлади. Демак, бу усулнинг асоси кимёвий боғланишнинг турларини тушунтиради.

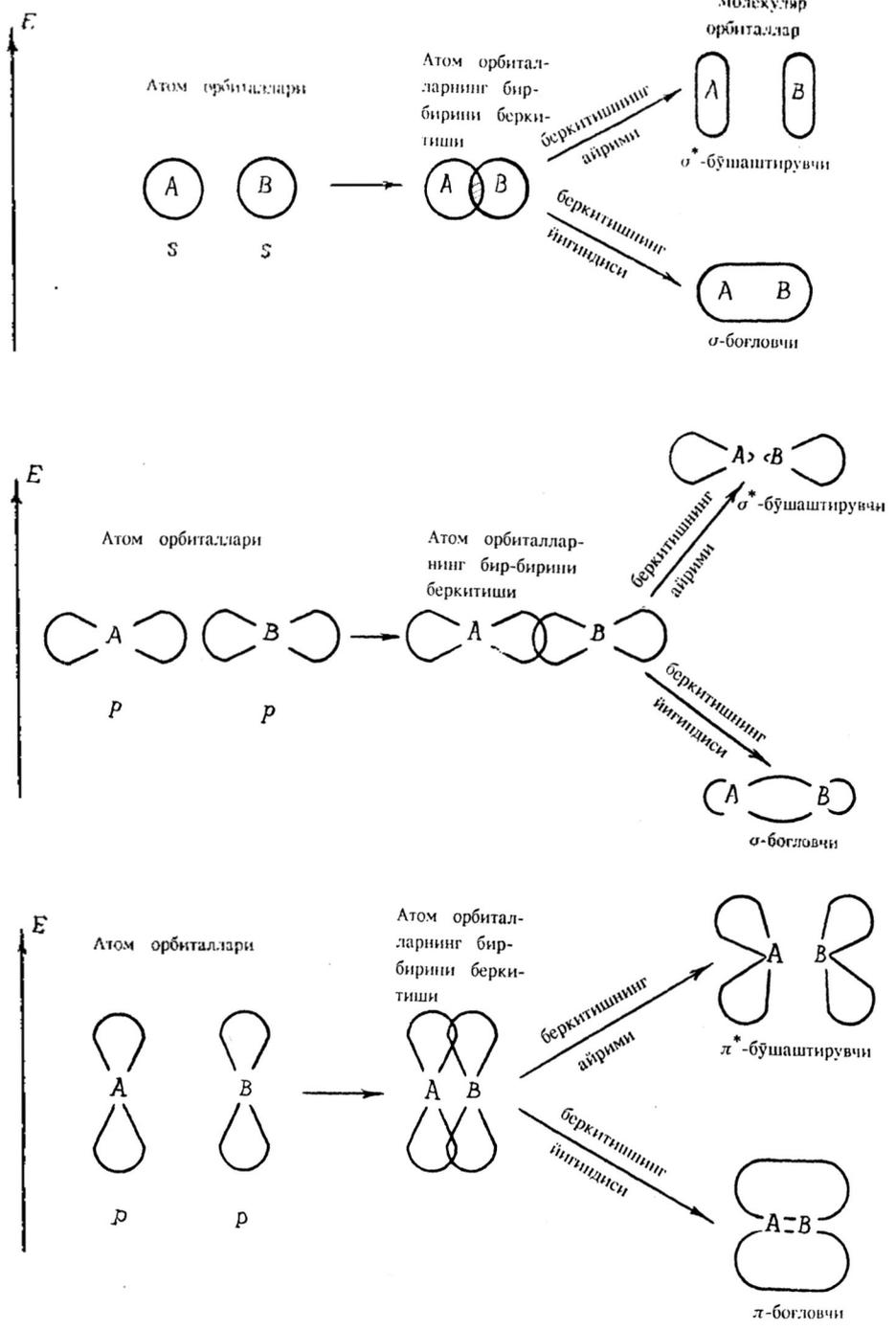
МО усулини комплекс бирикмаларда қўллаш учун одатда диаграмма чи-зилади. Вертикал ўқ орбиталларнинг энергиясини кўрсатади. Қанчалик орби-талнинг энергияси катта бўлса, у диаграммада шунча баланд жойлашган бўлади. Орбиталлар горизонтал чизиқ билан изоқланади. Кимёвий боғнинг табиатини таҳлил қилишда одатда фақат МО орбиталларнинг валент гуруҳи кўрилиб чиқилади, яъни энергетик жиҳатдан юқори бўлган электронлари бор орбиталлар ва энг кичик энергияга эга бўлган бўш орбиталлар эътиборга олинади. Атом орбиталнинг валент гуруҳи, яъни валент электронлар ва у-ларга энергетик жиҳатдан яқин жойлашган бўш орбиталлар кўриб чиқилади. Атом орбиталларнинг бир-бирини беркитиш натижасида боғловчи ва бўшаш-тирувчи МО ҳосил бўлади. 17-расмда баъзи МО дастлабки s - ва p - орбитал-лардан ҳосил бўлиши кўрсатилган.

АО қанчалик кучли бир-бирини беркитса, боғловчи МО энергетик жи-ҳатдан шунча мустақкам бўлади, атомларнинг ядролари купроқ яқинлашади. 17-расмдан кўриниб турибдики, боғловчи МО да электрон булут ядролар орасида жойлашади, бўшаштирган МО да эса электрон булут ядролардан ташқари фазода жойлашади. Шунинг учун бўшаштирувчи орбиталда ядролар бир-биридан узоқлашади.

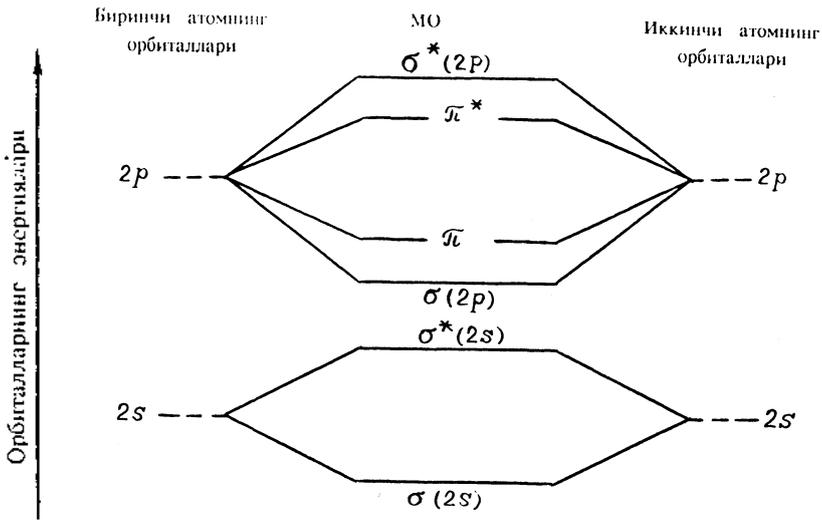
Кимёвий боғланиш ҳосил бўлиши учун боғловчи МО да электронлар сони бўшаштирувчи МО га нисбатан кўпроқ бўлиши шарт. АО бир-бирини беркитиш усулига қараб, улардан ҳосил бўлган молекуляр орбиталлар σ -, π - ва δ - орбиталларга бўлинадилар. Бундай боғлар билан баравар бўшаштирувчи σ^* , π^* ва δ^* МО ҳосил бўлади ва уларнинг сони σ , π ва δ МО га одатда тенг бўлади. МО усулида икки марказли боғлардан ташқари кўп марказли боғларни ҳам изоқласа бўлади.

МО электронлар билан тўлиш пайтида аввал энергетик жиҳатдан қулай орбиталларга электронлар жойлашадилар. Бунда Ҳунд қондасига биноан энер-гетик жиҳатдан бир хил молекуляр орбиталларда электронларнинг спинлари бир-бирига параллель бўлишлари шарт.

Энди комплекс бирикмалардаги кимёвий боғларни МО усули билан ту-шунтиришдан аввал бир неча содда икки атомдан ҳосил бўлган молекула-ларни ва ионларни МО тузилишини кўриб чиқамиз. Бу заррачалар (N_2 , O_2 , F_2 , CO , NO , CN^-) кўп комплекс бирикмаларга лиганд сифатида қатнашади ва уларнинг МО усули бўйича тушунтириш комплекс бирикма-ларнинг МО диаграммаларини тузишда катта ёрдам беради. Кўриб чиқилаётган лигандларнинг атомлари даврий системани иккинчи даврида жойлашганлари учун уларнинг валент l қобиғида битта s - ва учта p - орбитал (p_x -, p_y , p_z -) бор. Агар молекула ёки ион ҳосил қилаётган атомларни z - ўқи бўйича жойласак, унда атомларнинг s - ва p_z - орбиталлари тўртта молекуляр σ - орбитал ҳосил қиладилар (иккита σ - боғловчи ва иккита σ^* - бўшаштирувчи), p_x - ва p_y - орбиталлар эса тўртта молекуляр π - орбиталларни ҳосил қиладилар (иккита π - боғловчи ва иккита π^* -бўшаштирувчи). s - орбиталлар энергетик жиҳатдан p_z -орбиталлардан пастда жойлашганлари учун улар ҳосил қилган σ (σ^*) молекуляр орбиталлардан энергетик жиҳатдан пастроқда жойлашганлар, аммо p_x - ва p_y - орбиталлар энергетик жиҳатдан бир хил бўлганлари учун улардан ҳосил бўлган иккита π -МО бир хил энергияга эга бўлади ва улардан юқорироқ жойлашган иккита π^* -МО- ҳам бир хил энергияга эга бўлади. 18-расмда иккинчи даврида жойлашган атомлардан молекулалар содир бўлиш учун АО дан МО ҳосил бўлишини умумий соддалаштирилган усули кўрсатилган.



17-расм. Боғловчи ва бушаштирувчи МО ҳосил бўлиши.



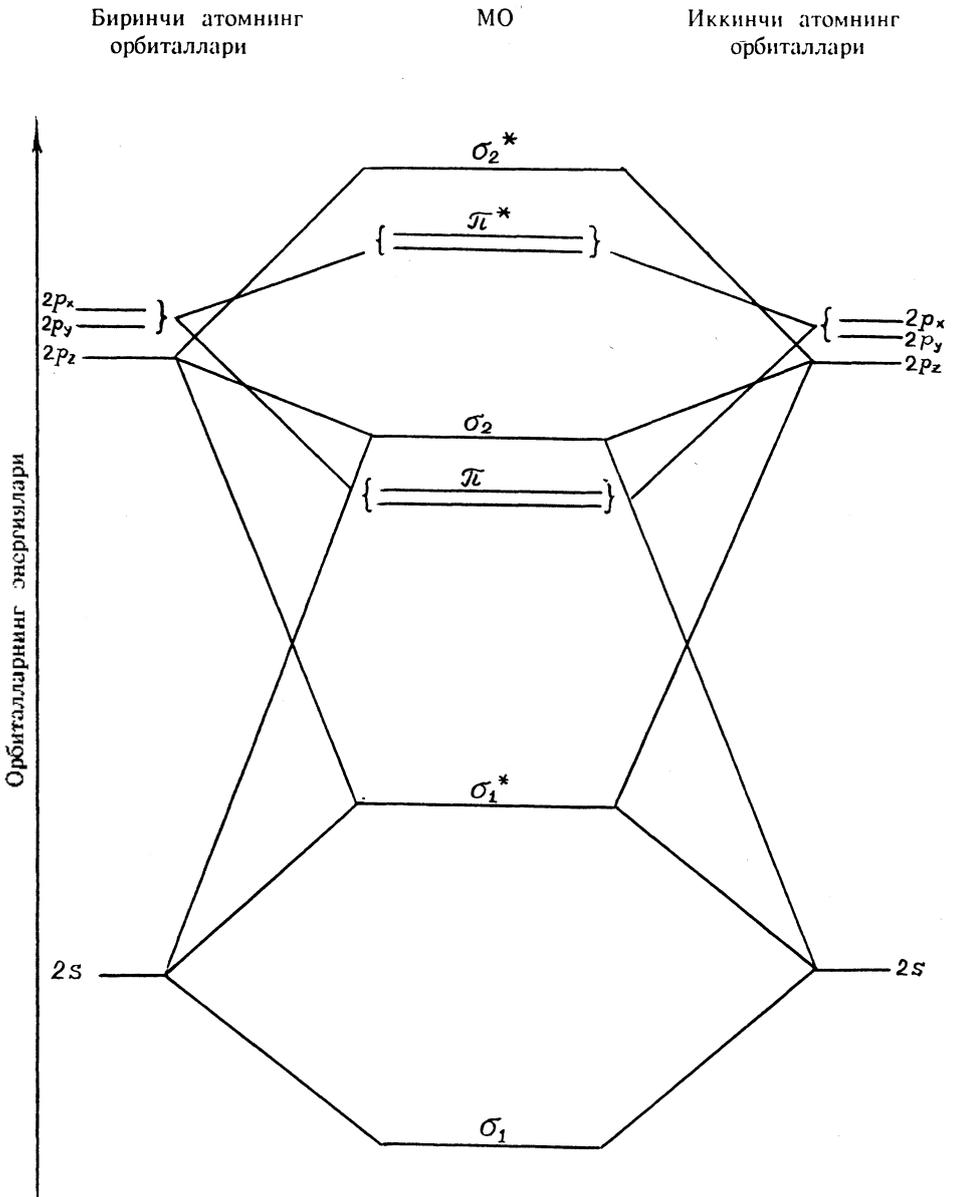
18-расм. Иккинчи даврда жойлашган атомлардан ташкил топган молекулаларнинг (N_2 , O^2 , F^2 ва ҳоказо) МО ҳосил бўлишини акс эттирувчи соддалаштирилган схемаси.

Аmmo 18-расмда кўрсатилган диаграмма битта амални эътиборга олгани йўқ. Бу диаграммани тузишда s -орбиталларда жойлашган электронлар ўзаро ва p_z -орбиталларда жойлашган электронлар эса ўзаро таъсирлашади деган фараз ишлатилган. Лекин симметрия жиҳатдан рухсат берилган ҳар хил орбиталларни ўзаро таъсирини кўриб чиқмаслик хатога олиб келади. Ҳақиқатда, s ва p -орбиталлар бир-бирига билан қоплашадилар ва натижада (19-расмда кўрсатилган) $\sigma(2s)$ - ва $\sigma^*(2s)$ -молекуляр орбиталлар фақат атомларнинг $2s$ -орбиталларидан эмас, балки қисман, $2p$ -орбиталлардан ҳам ташкил топганлар. Ҳудди шундай $\sigma(2p)$ - ва $\sigma^*(2p)$ -молекуляр орбиталлар фақат атомларнинг $2p_z$ -орбиталларидан эмас, балки қисман $2s$ -орбиталларидан ҳам ташкил топганлар. Шунинг учун МО диаграммасини тузиш пайтида МО га қайси АО дан ҳосил бўлган белги қўйилмайди. Иккинчидан, атомларнинг s - ва p -орбиталлари ўзаро таъсир қилишлари натижасида молекуляр боғловчи σ -орбиталнинг энергияси пасаяди, бўшаштирувчи σ^* -орбиталнинг энергияси эса кўтарилади. Одатда σ^* -орбиталнинг энергиясини ориши учун шундай натижага олиб келадики, унинг энергияси π -боғловчи МО энергиядан кўтарилиб кетади. Демак, s - ва p -орбиталларнинг бир-бирига таъсирини назарда тутсак, 19-расмда келтирилган ҳақиқатга яқинроқ диаграмма келиб чиқади. Бу расмда келтирилган схема тажрибада топилган натижаларга тўғри келади. Масалан, азот молекуласида молекуляр орбиталларининг энергиялари қўйидагича (энергиялар электронвольтта (эв) келтирилган $1 \text{ эв} = 96,5 \text{ кдж/моль}$):

Орбитал	σ_1	σ_1^*	π	σ_2	π^*	σ_2^*
Энергия, эв	-39,5	-18,7	-17,1	-15,6	-7,0	-3,8

Молекуладаги боғнинг қарралиги паст ва юқори орбиталларда жойлашган

электронлар сонини фарқининг ярмига тенг. Масалан, N_2 молекуланинг электрон конфигурацияси $(\sigma_1)^2 (\sigma_1^*)^2 (\pi)^4 (\sigma_2)^2$ бўлгани учун боғнинг



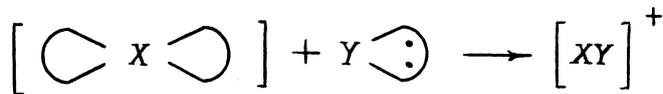
19-расм. Иккинчи даврда жойлашган атомлардан молекулалар содир бўлаётганда молекулаларнинг ҳосил бўлиш диаграммаси.

карралиги 6:2=3 га тенг, O_2 молекуланинг электрон конфигурацияси $(\sigma_1)^2(\sigma_1^*)^2(\pi)^4(\sigma_2)^2(\pi^*)^2$ бўлгани учун боғнинг карралиги 4:2=2 га тенг. Бўшаштирувчи π^* - орбиталда иккита X унд қондасига биноан жуфтлашмаган электрон бўлгани учун O_2 молекуласи парамагнит хоссага эга ва бирадикалдир. Гетеробиядролн молекулаларга NO мисол бўлса, унинг биринчи электрони бўшаштирувчи π^* - орбиталда жойлашган бўлади. Шунинг учун бу молекула ҳам парамагнит, уни одатда молекула-радикал деб номланади.

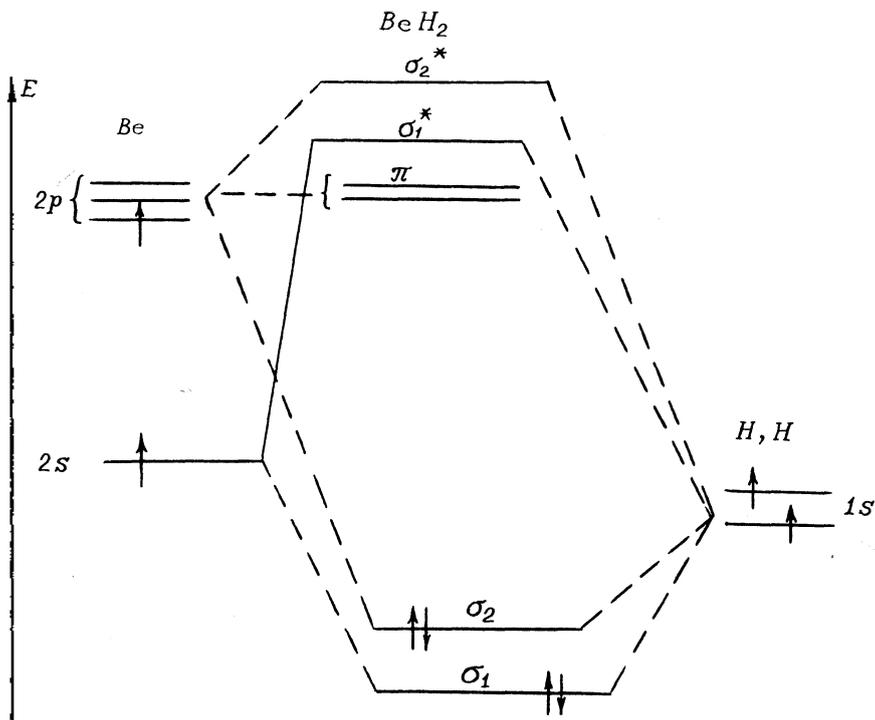
Энди MO усулини комплекс бирикмаларга қўлаймиз. Мисол таъриқасида аввал энг содда BeH_2 бирикмасини кўриб чиқамиз. Бу бирикмани қўзғалган $1s^2 2s^1 2p^1$ -электрон конфигурациясига эга нейтрал бериллий атомидан иккита $1s^1$ - электрон конфигурациясига эга бўлган водород атомидан ҳосил бўлган деб, ҳам (20-расм) $1s^2$ - электрон конфигурациясига эга $Be(II)$ иони ва иккита $1s^2$ - электрон конфигурацияга эга гидрид H^- -ионидан ҳосил бўлган деб ҳам ҳисобласа бўлади (21 расм). Иккинчи фаразда $Be(II)$ катиони акцептор, иккита H^- -ионлар эса донор вазифаларни бажарадилар, демак моддани комплекс бирикма деб ҳисобласа бўлади. Бериллий ионининг $2s$ - ва $2p$ - орбиталлари иккита H^- -ионининг $1s$ - орбиталлари билан ўзаро таъсир қилиб, иккита боғловчи бўлмаган (π) орбиталларни ташкил қилади. Боғловчи эмас орбиталлар атом орбиталлар бир-бирига умуман таъсир қилмаган пайтда ҳосил бўлади. Иккала фаразда ҳам тўртта электрон иккита боғловчи орбиталларда жойлашган бўлади (20 ва 21-расмлар), ҳосил бўлган молекуляр орбиталларни бир-биридан ҳеч қандай фарқи бўлмайди.

Демак, ҳамма $X Y_n$ умумий формулага эга бўлган бирикмаларни X^{n+} ва Y^- ионларидан ҳосил бўлган комплекс бирикмалар деб ҳисобласа бўлади ва марказий атомнинг лигандлар билан боғланишини тушунтириш учун оддий молскулаларда кўриб чиқилган MO усулини қўллаш мумкин.

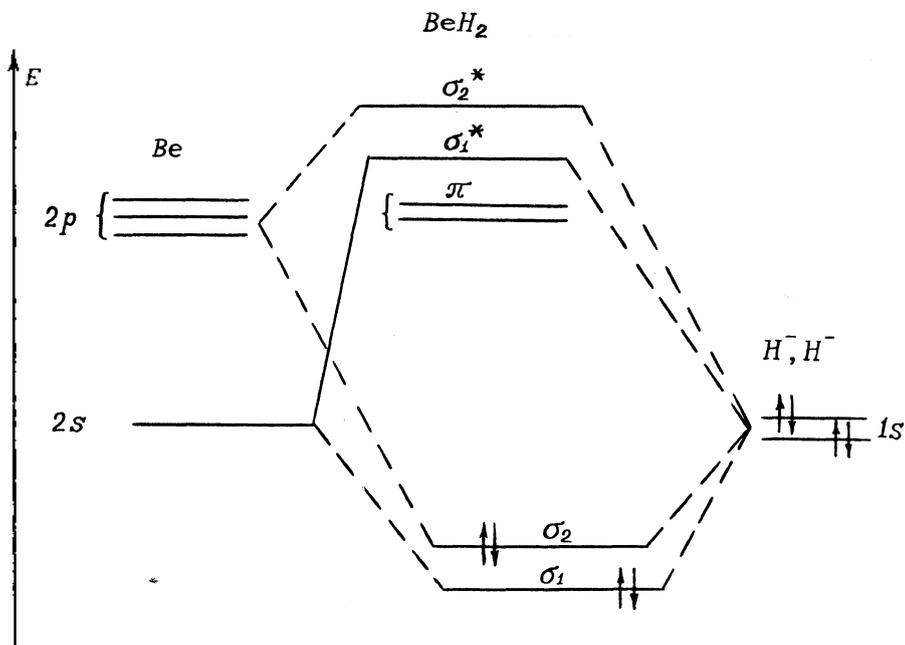
Энди юқорида кўриб чиқилган кристалл майдон назарияси ва MO усули ёрдамида кимёвий боғни тушунтиришларни бир-бирига солиштириб чиқамиз. Мисол таъриқасида иккита sp - орбитали ва битта электрони бор марказий металл иони X^+ ва битта орбитал ва унда жуфт донорли электронлари бор Y лигандни кўриб чиқамиз. Бу мисолда металл иони акцептор вазифасини, лиганд эса донор вазифасини бажаришади ва уларнинг бирикиши қуйидаги схема билан ифодаланади (нуқталар билан электронлар белгиланган):



Бўш ҳолатдаги X^+ - ионида иккита гибридлашган SP -орбиталларнинг энергиялари (X_1, X_2) бир хил, лекин Y лиганднинг жуфт электронларига яқинлашганда, улар энергияси камроқ X_2^- орбиталга ва энергияси каттароқ X_1^+ -орбиталга бўлинади. Кристалл майдон назариясига биноан металлдаги электрон X_2^- орбитални эгаллайди, чунки бунда Y лиганднинг жуфт электрони билан камроқ итарилади. Натнжада электронни X_2^- орбиталдан X_1^+ - орбиталга ўтиши кристалл майдон назариясида $10Dq$ га тўғри келади. MO усулига биноан лиганд Y марказий атом X га яқинлашганда X нинг Y томонга қараган орбитали Y нинг орбитали билан ўзаро таъсир қилиб боғ-



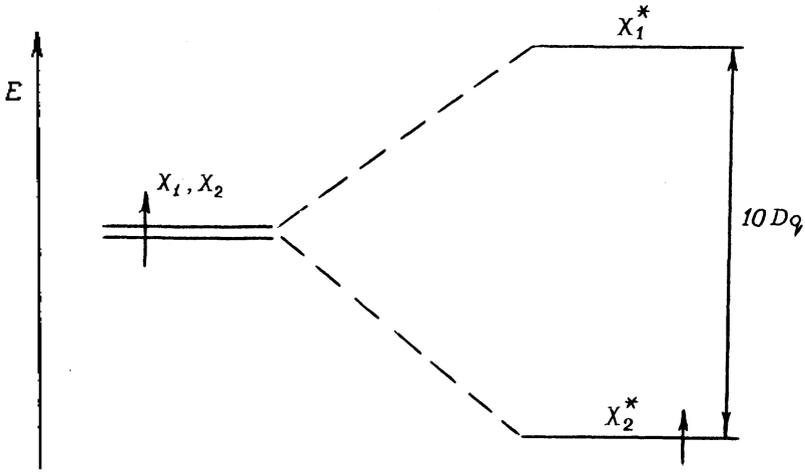
20-расм. Be ва H атомлардан ҳосил бўлган BeH_2 ning молекуляр орбиталлар диаграммаси.



21-расм. $Be(II)^+$ ва H^- - ионларидан ҳосил бўлган BeH_2 ning молекуляр орбиталлар диаграммаси.

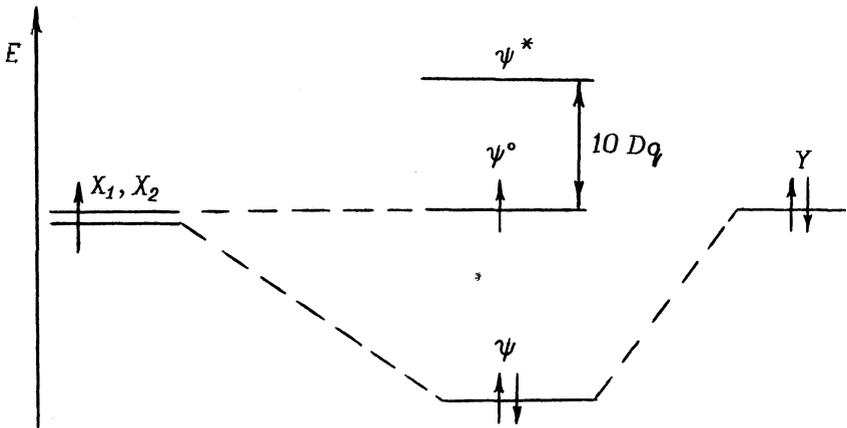
ловчи (ψ) ва бўшаштирувчи (ψ^*) молекуляр орбиталлар ҳосил бўлади:

$$\psi = X_1 + Y; \quad \psi^* = X_1 - Y$$



22-расм. Кристалл майдон назариясига биноан марказий ион X^+ нинг sp - орбиталларининг лиганд Y майдонида парчаланиш схемаси

Боғловчи орбиталда иккала электрон жойлашади. Марказий атомнинг лигандга қарама-қарши жойлашган орбитали (X_2) лиганднинг орбитали билан ўзаро таъсир қилмайди, шунинг учун бу орбиталда битта электрон жойлашиб, у боғловчи бўлмаган орбитал бўлиб қолади (ψ^0)¹. Натижада металлнинг битта электрони ва лиганднинг иккита электрони 23-расмда кўрсатилгандек МО ҳосил қилади.

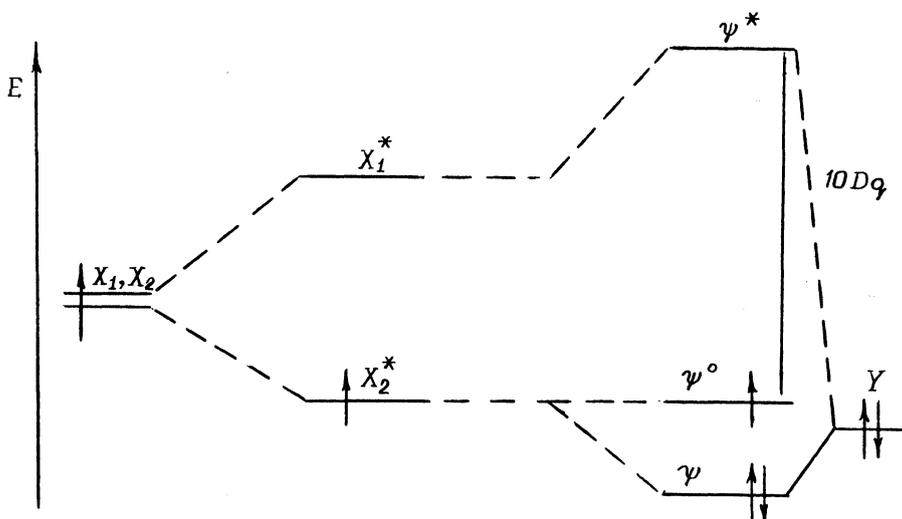


23-расм. Марказий металл (X) ва лиганд (Y) орасида ҳосил бўлган фақат ковалент боғви МО усулини билан изоҳлаш схемаси.

Молекуляр орбиталлар қўйидагича ёзилади: $\psi^2(\psi^0)^1(\psi^*)^0$.

Жуфтлашмаган электронни боғловчи эмас ψ^0 -орбиталдан бўшаштирувчи ψ^* -орбиталга ўтиш энергияси $10Dq$ га тўғри келади.

Шундай қилиб, сифат томондан кристалл майдон назарияси билан МО усули кимёвий боғни тушунтиришда бир-бирига яқин натижа беришади. Парчаланиш энергияси $10Dq$ марказий атом ва лиганд билан ўзаро таъсир қилиш кучига тўғри келади, уларга тўғри пропорционаллар. Кристалл майдон назариясида кимёвий боғ фақат электростатик кучлар орқали ҳосил бўлади деган дастлабки фараз бор. Бу назарияда боғнинг ковалентлиги умуман назарда тутилмайди ва марказий атом электронларининг энергияси лиганд электронларининг энергиясидан юқори бўлади. МО усулида эса фақат ковалент боғ ҳосил бўлиш пайтида марказий атом ва лиганднинг энергиялари бир хил бўлади деган фараз ишлатилади. (24-расм). Лекин Y лиганднинг электрманфийлиги камайса, X_2 - орбиталнинг энергияси пасаяди. Сабаби шундан иборатки, бунда X^+ -ион билан Y лигандда бўлган иккита электрон орасидаги энергетик жиҳатдан фойдали тортишув кучи кўпаяди. Натижада 24-расмда кўрсатилган диаграмма келиб чиқади.



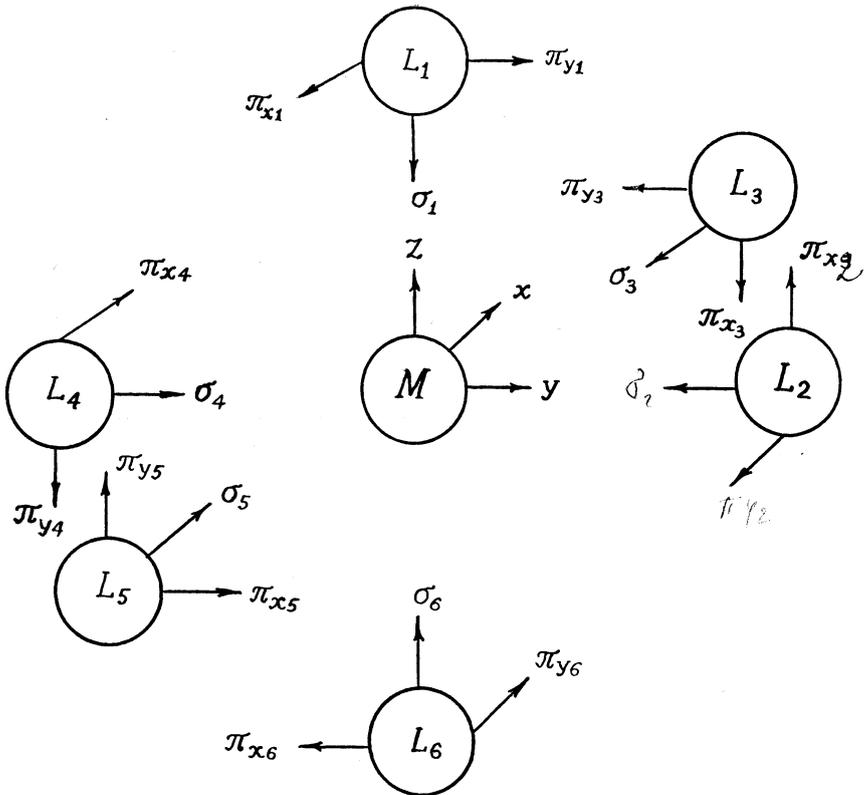
24-расм. Марказий ион (X) ва (Y) лиганд орасида катта ионли табиатта эга бўлган боғни МО усули билан изоҳлаш схемаси.

Бу диаграмма МО усули билан ҳам ковалент, ҳам қисман ионли бўлган металл X ва лиганд Y орасидаги кимёвий боғланиш содир бўлишини тушунтиради. Демак, бу диаграмма кристалл майдон назарияси билан МО усулини умумлаштириш йўлини кўрсатади.

Албатта, юқорида биз энг сода комплекс бирикмани МО усули ёрдамида кўриб чиқдик. Бундай бирикмаларнинг ҳосил бўлишида (масалан, кўриб чиқилган VeH_2) фақат учта электрон қатнашади. Мураккаб комплекс бирикмаларнинг ҳосил бўлишида, албатта, кўпроқ ва ҳар хил орбиталларда жойлашган электронлар қатнашади. Масалан, октаэдрик тузилишга эга бўлган $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ комплекс катионида $Co(III)$ нинг $3d$ -, $4s$ -, $4p$ - орбиталлари ва олтига аммиак молекулаларининг олтига sp^3 -гибридланган ва жуфт электронлари бор орбиталлари қатнашади. Бундан ташқари боғларни ҳосил қиладиган электронлар сони ҳам кескин кўпаяди. $Co(III)$ нинг олтига d -электрони (унинг ташқин $3d$ -электрон қаватида олтига электрон бор) ва

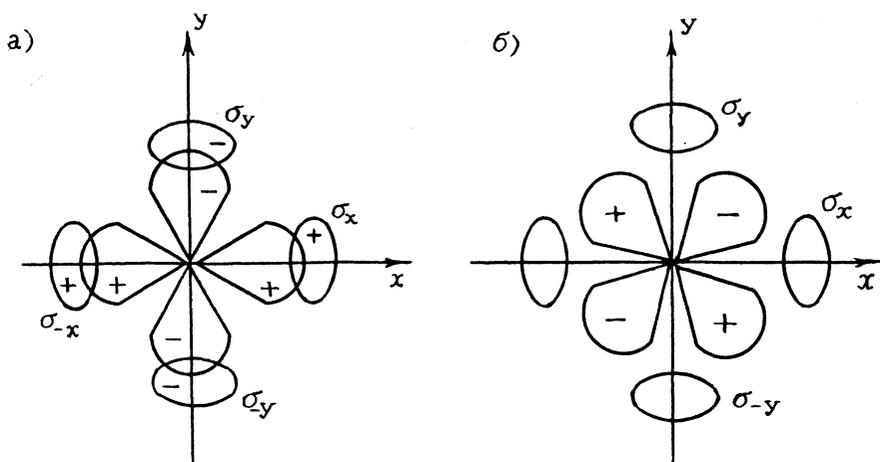
олтита аммиак молекуласининг ўн иккита электрон молекуляр орбиталларни ҳосил қилишда қатнашади.

Бундай комплексларни МО усулида кўриб чиқишда симметрия билан лигандларнинг қайси орбиталлари бир-бирини беркитиб боғлар ҳосил қилиш мумкинлигини, қайси орбиталлар эса бир-бирини беркита олмай боғлар ҳосил қила олмаслигини аниқлаш катта ёрдам беради ва биринчи кўринишда жуда мураккабга ўхшаган масалани осонлаштиради. Умумий ҳолатда октаэдрик комплексда олтита лиганд (L_1-L_6) марказий металл билан олтита σ - боғни ($\sigma_1-\sigma_6$) ва ўн иккита π - боғни ($\pi_{x_1}-\pi_{x_6}$, $\pi_{y_1}-\pi_{y_6}$) ҳосил қилиши мумкин (25-расм).

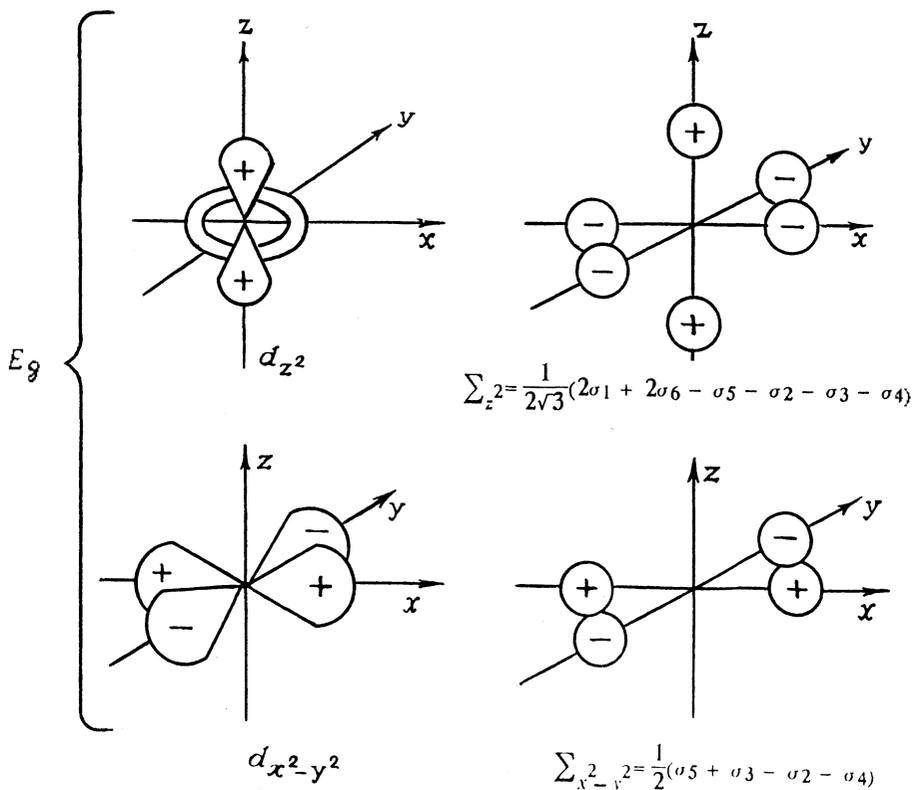


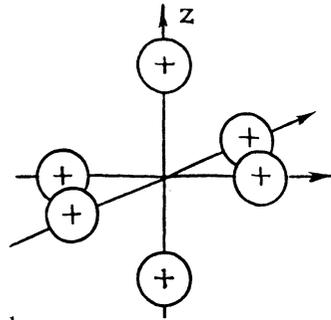
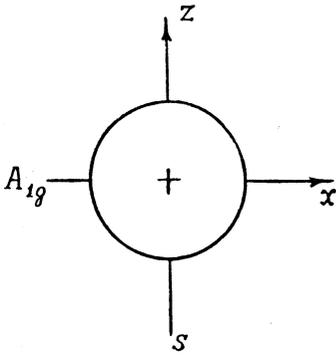
25-расм. Октаэдрик комплексда лигандларнинг жойланиши ва маълум бир жойда ҳос координаталар тузуми.

Металлнинг $3d$ -орбиталларидан иккитаси, $3d_z^2$ ва $3d_{x^2-y^2}$ лигандларнинг орбиталлари томонга бевосита қарашган, шунинг учун бу орбиталлар лигандларнинг орбиталлари билан σ - боғларни ҳосил қилишлари мумкин (26-расм). Қолган учта $3d_{xy}$ -, $3d_{yz}$ - ва $3d_{zx}$ - орбиталлар лигандларнинг ўртасида йўналган, шунинг учун улар лигандлар билан σ - боғларни ҳосил қилаолмайди (26-расм). Лигандларнинг атом орбиталларидан (σ) гуруҳли орбиталлар (Σ) нормаллаштирилган кўпайтмалар ёрдамида 27-расмда курсатилгандек тузилади (лигандларнинг орбиталларини белгилари 25-расмдан олинган).

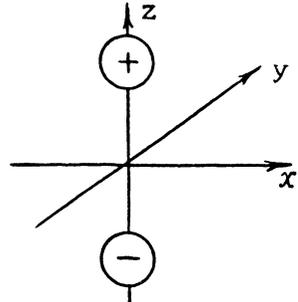
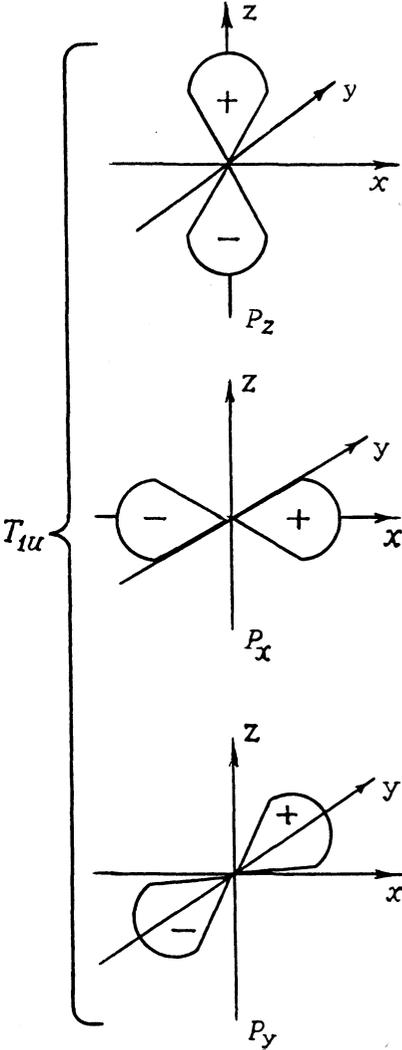


26-расм. $d_{x^2-y^2}$ -орбитални (а) ва d_{xy} -орбитални (б) xy -текис-лигида лигандларнинг σ -орбиталлари билан бир-бирига таъсир этиши (а) ва этмаслиги (б).

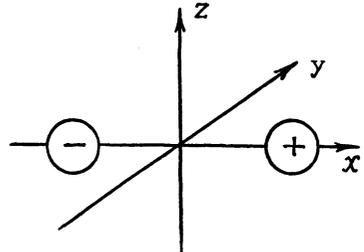




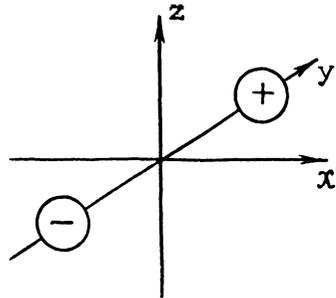
$$\sum_a = \frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$$



$$\sum_z = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 - \sigma_6)$$



$$\sum_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_5 - \sigma_3)$$

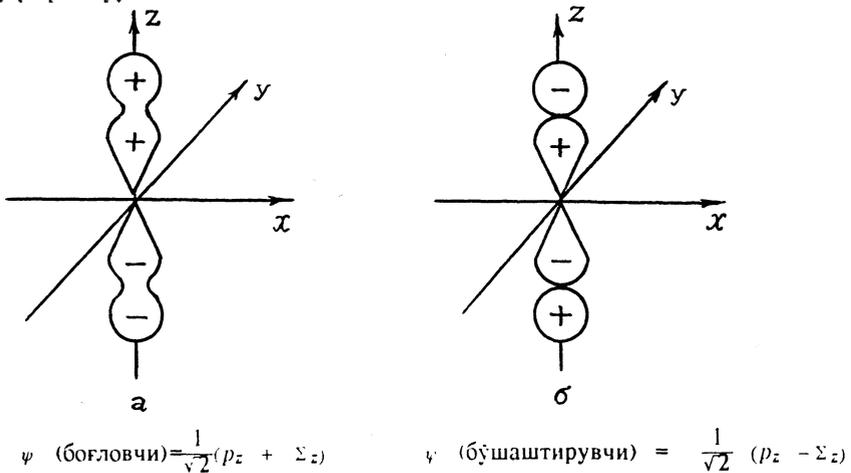


$$\sum_y = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2 - \sigma_4)$$

27-расм. Бир хил симметрияга эга металлнинг атом ва лигандларнинг гуруҳли орбиталлари (σ - орбиталларнинг белгилари 25-расмда кўрсатилган).

27-расмнинг чол томонда A_{1g} , E_g ва T_{2u} белгилар орбиталларнинг симметриясини кўрсатадилар. Бу белгилар гуруҳлар назариясидан олиниб металллар, лигандлар ва улардан ҳосил бўлган молекуляр орбиталларнинг қайси симметрия турларига киришларини кўрсатади. A_{1g} -белги донм ҳамма симметрия амаллари молекуляр системага қўллаганда тўлиқ симметрияга эга бўлган ягона орбитални билдиради. E_g -белги билан иккита бир-бирига эквивалент, лекин фазода ҳар-хил йўналишга эга бўлган орбиталларни билдиради. T_{1u} -белги эса учта эквивалент лекин фазода ҳар-хил йўналишга эга бўлган орбиталларни белгилайди. A_{1g} , E_g ва T_{1u} белгиларнинг тагидаги g ва u рақамлари орбиталларнинг симметрия марказига нисбатан (инверсия амалига нисбатан) симметрияга эга, эки эга эмаслигини кўрсатади. Агар орбитал инверсия амали натижада ўз ишорасини ўзгартирмаса, унга g (қисқартирилган ва жуфт маънога эга немис сузи *gerade* дан олинган) белгиси берилади. Агар орбитал инверсия амали натижасида ўз ишорасини ўзгартирса, унга u (*ungerade* - тоқ эмас) белгиси берилади.

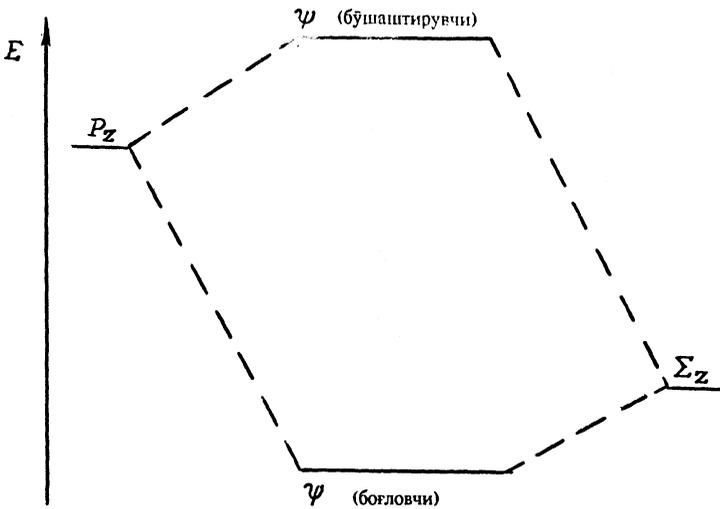
Энди комплекс молекуланing молекуляр орбиталларини тузиш учун металлнинг атом орбиталлари билан ўзаро симметрия қоидаларига тўғри келадиган лигандларнинг гуруҳли орбиталларини қоплашишларини кўриб чиқишимиз керак. Илгари кўриб чиқилган содда молекулаларнинг МО тузилишига ўхшаб металл-лигандлар орбиталларини ўзаро қоплашишида иккита вазиятни ҳисобга олиш керак. Биринчи вазият орбиталларнинг энг кичик манфий қоплашишига тўғри келади ва бўшаштирувчи МО ҳосил бўлишига олиб келади. Масалан, металлнинг p_z -орбитали билан лигандларнинг Σ_z -орбитали 28-расмда кўрсатилгандек ψ (боғловчи) ва φ (бўшаштирувчи) МО ни ҳосил қилади. Дастлабки p_z - ва Σ_z -орбиталларнинг энергиялари одатда ҳар хил бўлади. 29-расмда p_z - ва Σ_z -орбиталларнинг ва улардан ҳосил бўлган φ (боғловчи) ва ψ^* (бўшаштирувчи) орбиталларнинг сифатли равишда энергетик фарқлари кўрсатилган.



28-расм. p_z - ва Σ_z -орбиталлардан ҳосил бўлган боғловчи ва бўшаштирувчи орбиталларнинг шакллари.

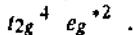
Кўрсатилган мисолга ўхшаб металлнинг қолган орбиталлари симметрия қоидаларига тўғри келадиган лигандларнинг гуруҳланган орбиталлари билан ўзаро бирикиб комплекс бирикманing боғловчи ва бўшаштирувчи МО ҳосил қилади. 30-расмда металл ва лигандлар орасида фақат σ -боғлар бўлганда ҳосил бўладиган МО ни энергетик сатҳлари кўрсатилган. Бу расмдан фой-

даланиб ҳар қандай металл-лиганд орасида σ - боғлар бор октаэдрик комплексини МО ни тузиш мумкин. Масалан, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ комплексининг электрон формуласи қуйидагича ёзилади: $a_{1g}^2 t_{1u}^6 e_g^4 t_{2g}^6$. Олтита $Co(III)$ нинг d -электрон ва олтита аммиак молекулаларнинг ўн иккита электрони учта боғловчи (a_{1g} , t_{1u} , e_g) ва битта боғ ҳосил қилмайдиган (t_{2g}) МО га жойлашади. Демак, орбиталларда ток электрон бўлгани учун комплекс диамагнит табиатга эга (тажриба ҳам комплекснинг диамагнитлигини кўрсатади). Электрони t_{2g} -орбиталдан e_g^* -орбиталга сакраб ўтиши учун $10Dq$ энергия сарфланиши керак. Демак, МО усулида электрон орбиталларининг иккига бўлиниши кристалл майдон назариясидан келиб чиққан орбиталларнинг парчаланишига тўғри келади.



29-расм. Боғловчи ва бўшаштирувчи орбиталларнинг энергетик фарқлари

Агар энди $[CoF_6]^{3-}$ комплекс бирикмани олсак, унда t_{2g} ва e_g^* орбиталларнинг энергиялари бир-бирига жуда яқин (10 жуда кичик). Шунинг учун бу комплексда юқори энергиялик МО қуйидагича ёзилади:

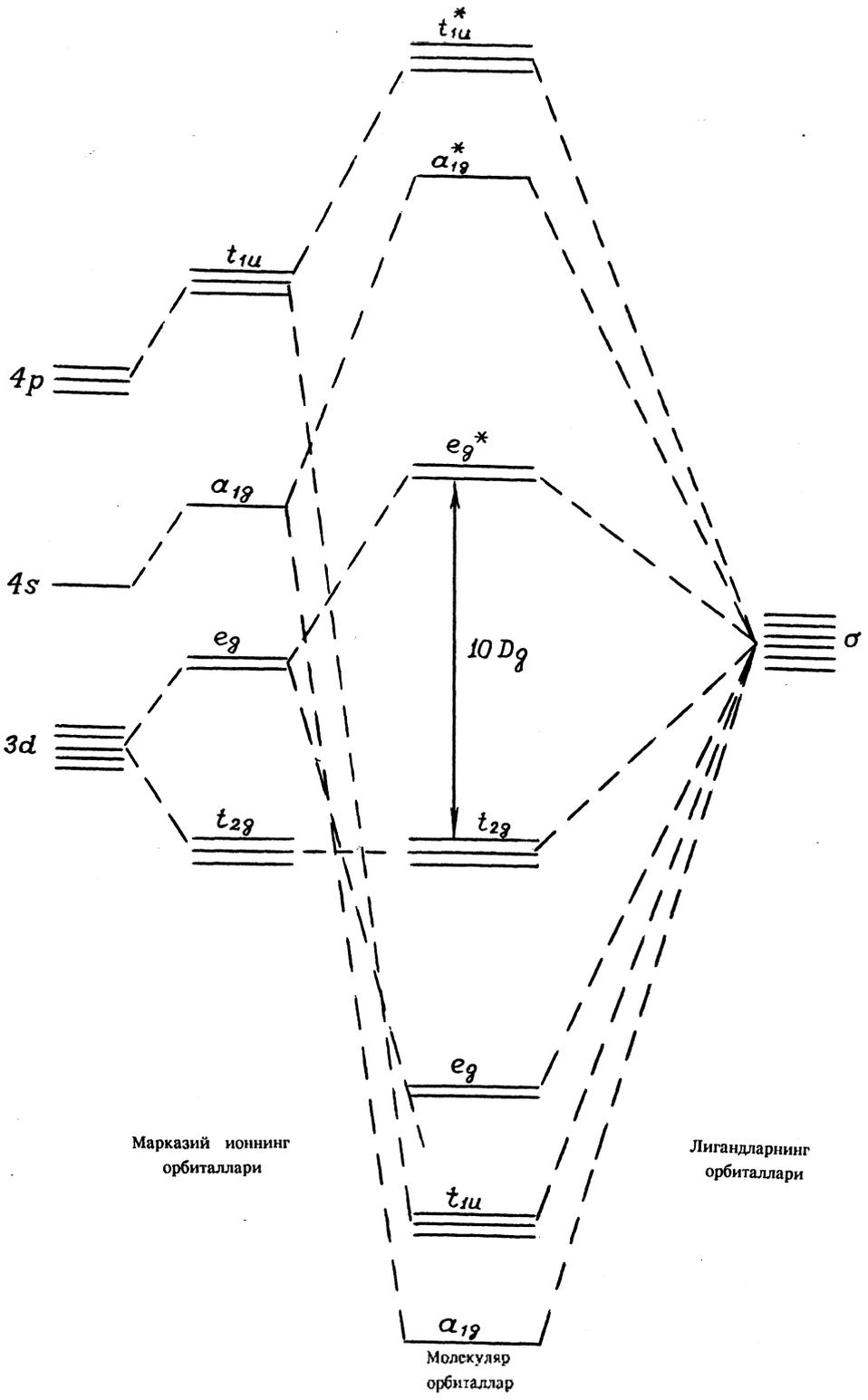


Ҳунд қондасига биноан e_g^* -орбиталда иккита электрон жуфтлашмаган бўлади ва натижада комплекс бирикма парамагнит хоссага эга бўлади ва бу хулоса тажрибага тўғри келади.

Демак, октаэдрик комплекслар учун МО усули уларнинг магнит ва спектрал хоссаларини тушунтиради.

Агар комплекс ҳосил қилаётган лигандларнинг бўш ёки электронлари бор π -орбиталлари бўлса, унда комплекс бирикманинг МО ни тузишда металл лиганд орасида π -боғланишни ҳосил бўлишини ҳисобга олиш керак.

Металл билан π - боғланишда лигандларнинг уч хил орбитали қатнашиши мумкин: σ - боғ ўқига перпендикуляр p -орбиталлар, d -орбиталлар ва қўзғалган ҳолатдаги π^* -орбиталлар (31-расм).

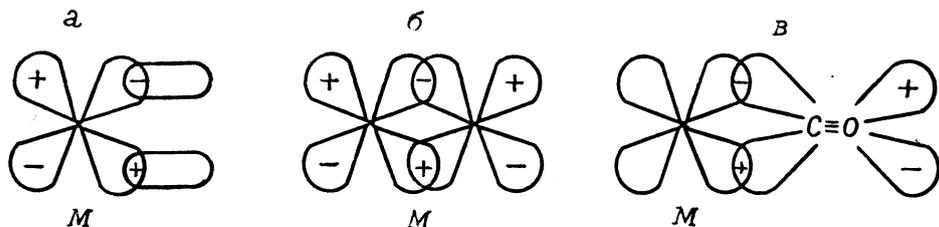


Марказий ионнинг
орбиталлари

Лигандларнинг
орбиталлари

Молекуляр
орбиталлар

30-расм. Октаэдрик комплекслар учун молекуляр орбиталларнинг энергетик диаграммаси (π -боғсиз)



31-расм. Марказий ионнинг (М) d -орбиталлари билан лигандларнинг p -орбиталлари (а), d -орбиталлари (б) ва π^* -молекуляр орбиталлари орасидаги π -боғланишнинг ҳосил бўлиш схемаси.

Энг содда ҳолатда ҳар қайси лиганда иккита бир-бирига ўзаро перпендикуляр π -орбиталлар бўлиши мумкин (27-расм). Октаэдрик комплекда π -орбиталлар сони $6 \times 2 = 12$ га тенг. Гуруҳлар назариясига биноан бу орбиталлар тўртта турга бўлинади. Ҳар бир турга кирган орбиталларнинг энергиялари бир хил бўлади ва улар T_{1g} , T_{2g} , T_{1u} ва T_{2u} симметрия синфларига мансуб бўлади. T_{1g} ва T_{2u} синфига кирган орбиталлар ҳеч қачон металл билан боғ ҳосил қилмайди, чунки металлда уларга симметрия жиҳатдан мос келадиган орбиталлар йўқ. T_{1u} -орбиталлар металлнинг p -орбиталлари билан π -боғни ҳосил қилиши мумкин, чунки металлнинг p -орбиталлари ҳам T_{1u} симметрия синфига кирилади.

Демак, металлнинг p -орбиталлари ҳам σ -, ҳам π -боғланишларида қатнашиши мумкин. 3-жадвалда октаэдрик комплекслар учун металл орбиталарига симметрия бўйича тўғри келадиган лигандлар орбиталларнинг нормаллашган комбинациялари келтирилган (бу жадвалдаги қисман маълумот 27-расмда ҳам келтирилган).

Металлнинг p -орбиталлари лиганд билан кучли σ -боғлар ҳосил қилгани учун улар жуда бўш π -боғларни ҳосил қилади. Шунинг учун T_{2g} -симметрия гуруҳига кирган лиганднинг орбиталлари металлнинг шу симметрияли d_{xz} -, d_{xy} -, d_{yz} -орбиталлари билан кучли π -боғланишни ҳосил қилади. Нажижада π -боғланишнинг эътиборга олган умумий МО диаграммасида (32-расм) $t_{2g}(\pi)$ -орбиталнинг энергияси $t_{1u}(\pi)$ -орбиталнинг энергиясидан пастроқда жойлашади. 32-расмда лигандларнинг π^* -орбиталлари металл билан МО ни ҳосил қилиши ҳам кўрсатилган.

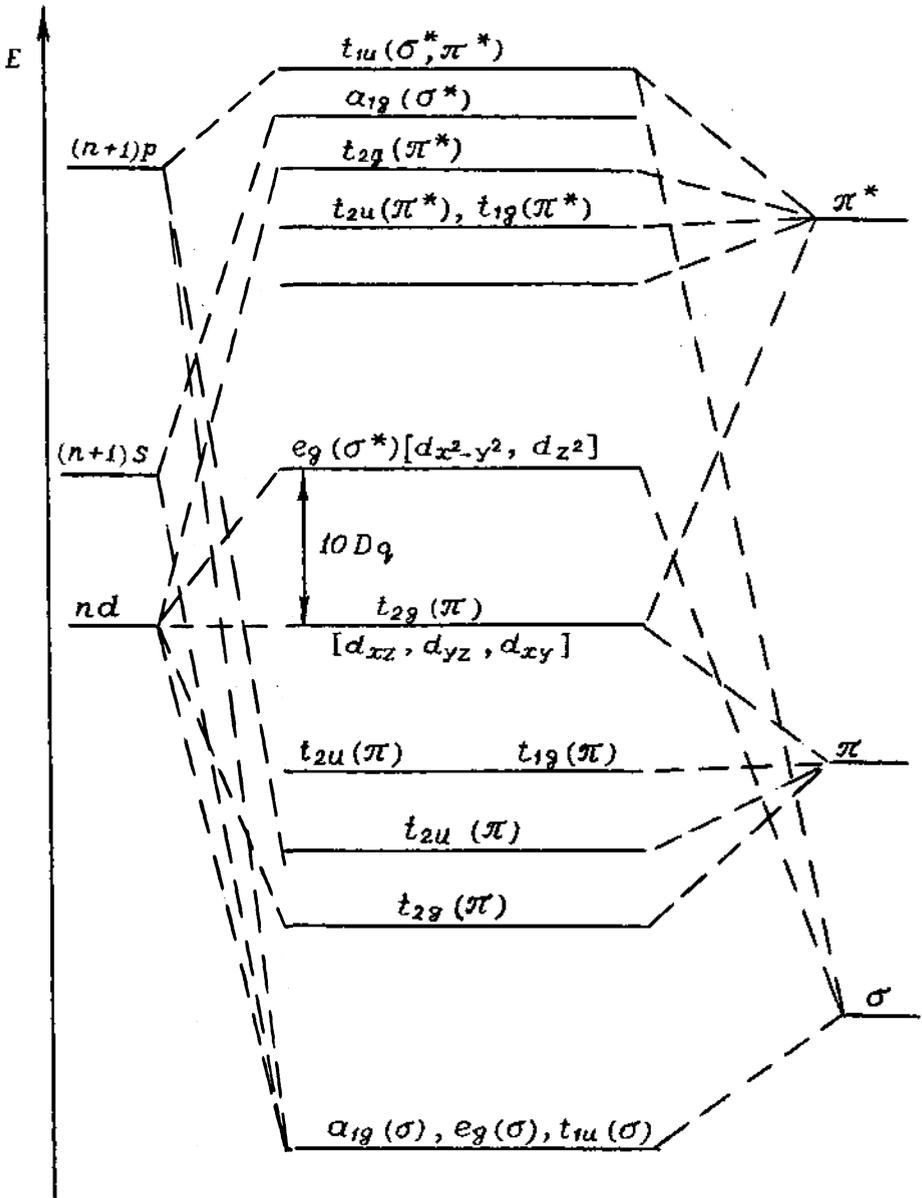
3-жадвалдан октаэдрик комплекслар учун 27 валент МО борлиги кўриниб турибди. Бу МО 32-расмда кўрсатилган гуруҳларга бўлинади: олтига σ -МО ($a_{1g}(\sigma)$, $a_{1g}(\sigma^*)$, $e_g(\sigma)$, $e_g(\sigma^*)$), олтига π -М ($e_{2g}(\pi)$, $t_{2g}(\pi^*)$), олтига боғловчи эмас $t_{2u}(\sigma)$ орбиталлар $t_{1g}(\pi)$ ва, нихоят, тўққизта $t_{1u}(\sigma)$ ва $t_{1u}(\pi)$ орбиталлар.

Энди 32-расмда кўрсатилган диаграммани бир неча π -боғланиши бор комплекс бирикмаларда қўлаб кўраимиз. Юқорида $[CoF_6]^{3-}$ комплексининг МО ни ҳосил бўлишини фақат σ - боғлар ҳосил бўлиши нуқтаи назаридан кўриб чиқдик. Бу комплекда π -боғланиш кобальтнинг t_{2g} - орбиталлар (d_{xy} -, d_{yz} -, d_{xz} -) билан фторнинг гуруҳлашган $t_{2g}(2p)$ орбиталлар орасида ҳосил бўлади. Фторнинг электр манфийлиги кобальтга нисбатан катта бўлгани учун унинг $2p$ -орбиталлари энергетик диаграммада Со(III)нинг орбиталарига нисбатан пастроқда жойлашган бўлади. Шунинг учун ҳосил бўлган π -боғловчи орбитал кўпроқ фторнинг орбиталларининг табиатига эга бўлади, π^* -бўшаштирувчи орбитал эса кўпроқ Со(III) орбиталларнинг табиатига эга бўлади (33-расм). Электронлар аввал π -МО га, кейин эса π^* -МО жойлашади. π - боғланиш e_g -орбиталларнинг энергиясига таъсир қилмагани учун $10Dq$ энергия қиймати камаяди (33-расм).

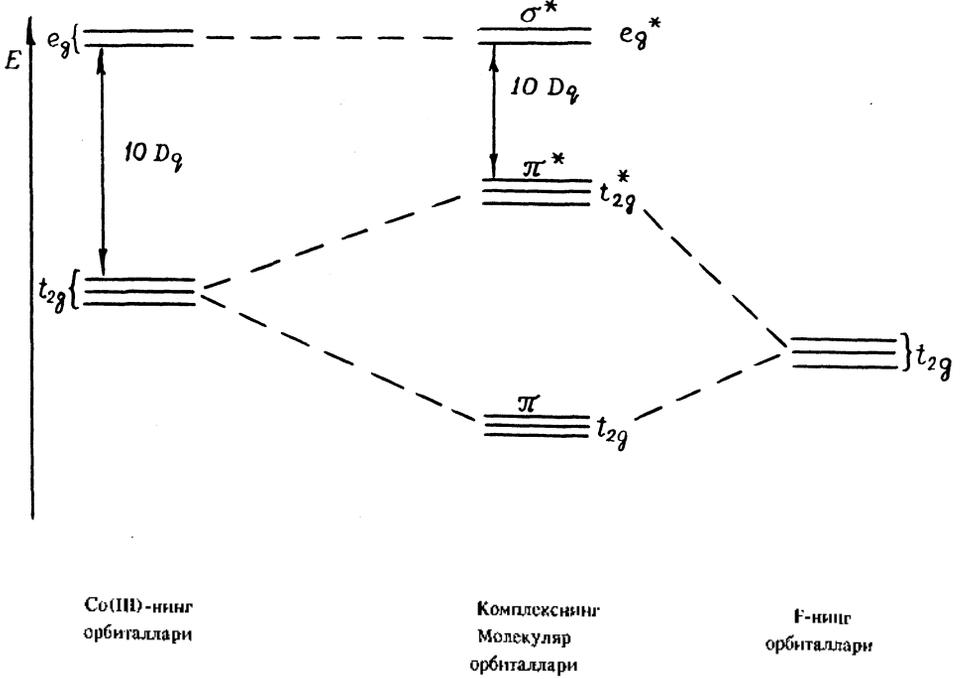
Октаэдрик комплекслар учун металл иони орбиталлари билан лигандлар орбиталлари орасидаги мунтазам ҳамоҳанглик

Орбиталнинг тури	Металл ионининг орбиталлари	Лигандлар орбиталларининг қоидалаштирилган ҳамоҳангликлари
$a_{1g}(\sigma)$	s	$\frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$
$e_g(\sigma)$	d_z^2	$\frac{1}{2\sqrt{3}}(2\sigma_1 + 2\sigma_6 - \sigma_5 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4)$
	$d_x^2 - y^2$	$\frac{1}{2}(\sigma_5 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4)$
$t_{1u}(\sigma, \pi)$	p_x	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_5 - \sigma_3); \frac{1}{2}(\pi_{y2} + \pi_{x1} - \pi_{x4} - \pi_{y6})$
	p_y	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2 - \sigma_4); \frac{1}{2}(\pi_{x2} + \pi_{x5} - \pi_{y3} - \pi_{y6})$
	p_z	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 - \sigma_6); \frac{1}{2}(\pi_{y5} + \pi_{x2} - \pi_{x3} - \pi_{y4})$
$t_{2g}(\pi)$	d_{xy}	$\frac{1}{2}(\pi_{y5} + \pi_{x1} + \pi_{x3} + \pi_{y6})$
	d_{yz}	$\frac{1}{2}(\pi_{y2} + \pi_{y1} + \pi_{y4} + \pi_{x6})$
	d_{xy}	$\frac{1}{2}(\pi_{x5} + \pi_{y2} + \pi_{y3} + \pi_{x4})$
$t_{2u}(\pi)$	-	$\frac{1}{2}(\pi_{y2} - \pi_{x1} - \pi_{x4} + \pi_{y6})$
	-	$\frac{1}{2}(\pi_{x5} - \pi_{y1} - \pi_{y3} + \pi_{x6})$
	-	$\frac{1}{2}(\pi_{y5} - \pi_{x2} - \pi_{x3} + \pi_{y4})$
$t_{1g}(\pi)$	-	$\frac{1}{2}(\pi_{y5} - \pi_{x1} + \pi_{x3} - \pi_{y6})$
	-	$\frac{1}{2}(\pi_{x3} - \pi_{y6} + \pi_{y5} - \pi_{x1})$

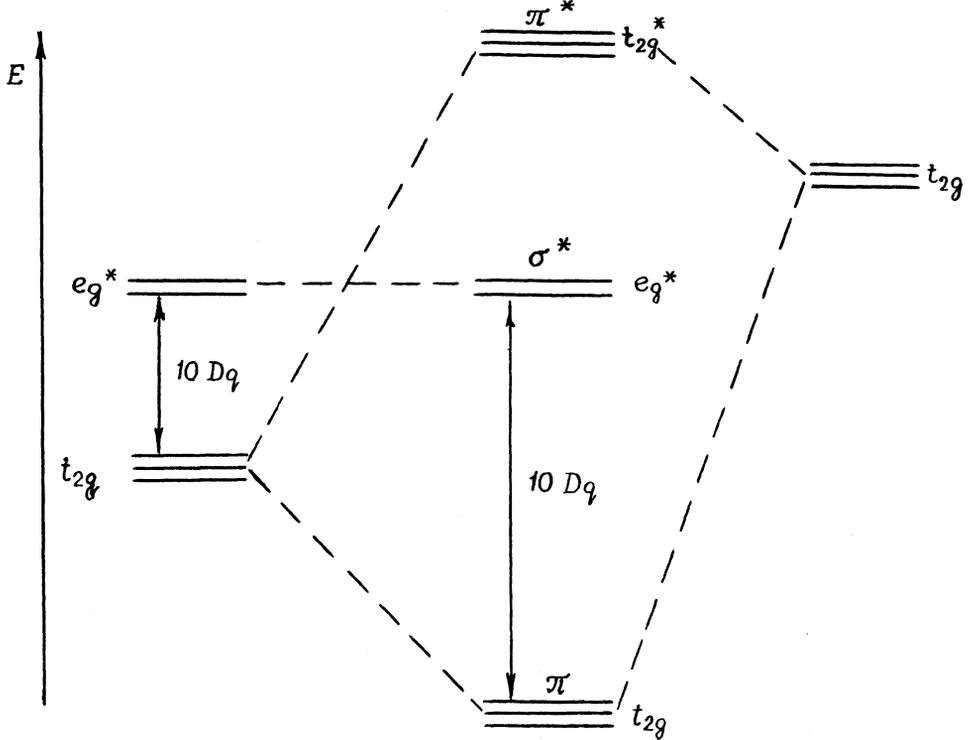
Энди марказий металлнинг PR_3 ва R_2S (R - углеводород радикал) типли лигандлар билан π -боғланишни кўриб чиқамиз. Бу молекулаларда фосфор ёки олтингугурт атомлари металл билан σ -боғ ҳосил қилганидан сўнг бўш $3d$ -орбиталларини сақлаб қолишади. Натижада бу орбиталлар металлдан электрон зичлигини қабул қилишлари мумкин (π -боғланишни ҳосил қилиш пайтида). Шунинг учун энергетик жиҳатдан лигандларнинг $3d$ -орбиталлари металлнинг $3d$ -орбиталларига нисбатан юқорида жойлашган. Натижада 34-расмда кўрсатилган вазият содир бўлади. Агар энди 33-расм билан 34-расмни бир-бирига солиштирсак, қўйидаги хулосага келишимиз мумкин. Комплекс бирикмаларнинг магнит ва спектрал хоссаларига бевосита таъсир қилаётган $10Dq$ -қиймат металл билан боғланаётган лиганднинг табиатига бевосита боғлиқ бўлади. Баъзи лигандлар (масалан кислород, фтор), $10Dq$ қийматини кич-райтириб юборадилар, баъзилари эса (PR_3 , R_2S , CO) бу қийматни катталаштириб юборадилар. Бу MO усулидан бевосита келиб чиқадиган натижа комплексларнинг кейинги бобларда кўриб чиқилган хоссаларини тушин-



32-расм. Октаэдрик комплексларни умумий МО диаграммаси (π - ва π^* - орбиталлар эътиборга олинган).



33-расм. $[CoF_6]^{3-}$ комплексда π - боғланишнинг ҳосил бўлиш схемаси.



34-расм. Металл билан π -акцепторли лигандлар (PR_3 , R_2S , CO) орасидаги π -боғланиш ҳосил бўлишини энергетик диаграммаси.

тириб беради. Юқорида МО усули симметрияси энг юқори бўлган октаэдрик комплекслар учун қўлланилади. Бошқа шаклли комплексларга МО усулини қўллашда қийинчиликлар пайдо бўлади. Бунинг сабаби, комплекснинг симметрияси пасайиши билан МО диаграммаси мураккаблашиб боради ва уни изоқлашда қийинчиликлар вужудга келади. Масалан, тетраэдрик шаклга эга бўлган комплексларга учта p -орбитал ва учта d -орбитал (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}) битта симметрия синфига кириб бир-бирига таъсир қилиши мумкин. Натижада мураккаб, изоқлашга қийин бўлган натижалар келиб чиқади.

III. БОБ.

КООРДИНАЦИОН БИРИКМАЛАРДА ИЗОМЕРИЯ ТУРЛАРИ

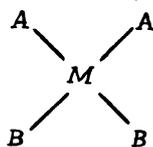
Бир хил таркибга эга бўлган, лекин ҳар хил тузилишли бирикмалар изомерлар деб айтилади. Координацион бирикмаларнинг бир неча изомерия турлари мавжуд:

1. Геометрик изомерия.
2. Структур изомерия.
3. Оптик изомерия.
4. Конформацион изомерия.
5. Координацион изомерия.
6. Сольват (гидрат) изомерия.
7. Ионизацион изомерия.
8. Боғ изомерияси.

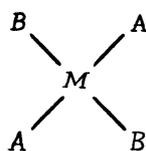
Изомерия ҳодисаси катта аҳамиятга эга, чунки изомерлар бир-биридан физикавий, кимевий ва бошқа хоссалари билан фарқ қилади. Ҳозирга қадар ўрганилган комплекс бирикмаларнинг сони жуда кўп бўлиш сабаблардан бири улардаги изомерия ҳодисасидир.

3.1. ГЕОМЕТРИК ИЗОМЕРИЯ

Координацион бирикмаларда геометрик изомерия ҳодисаси вужудга келиши учун биринчи шарт-марказий атом боғланган лигандлар ҳар хил бўлиши керак. Иккинчи шарт-марказий атом маълум координацион сонга, комплекс эса маълум тузилишга эга бўлиши керак. Масалан; марказий атом координацион сони 3 га тенг бўлса (тажрибада жуда кам учрайдиган ҳодиса), унда лигандлар ҳар хил бўлсалар ҳам, геометрик изомерия ҳодисаси содир бўла олмайди. Марказий атомнинг координацион сони 4 га тенг бўлганда одатда тетраэдрик ва квадрат тузилишларга эга бўлган комплекслар ҳосил бўлади. Тетраэдрик тузилишга эга бўлган комплексда геометрик изомерия ҳодисаси умуман содир бўлмайди. Квадрат ва октаэдрик шаклга эга бўлган комплексларда эса геометрик изомерия жуда кўп учрайди. Бир текисликда жойлашган квадрат MA_2B_2 комплекс бирикма (M -металл, A , B -лигандлар) текисликда икки хил тузилишга эга бўлиши мумкин:



Цис- (C_{2v})



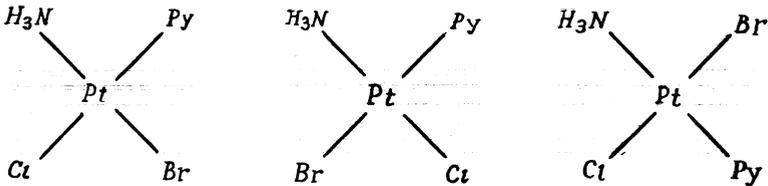
Транс- (D_{2h})

Демак, цис- ва транс- изомерлар A ва B лигандларнинг металл атомига нисбатан жойлашиши билан фарқ қилади. Бунда M -лиганд боғнинг табиати ва комплекснинг конфигурацияси (квадрат) сақланиб қолади. Агар лигандга энг яқин жойлашган иккита лиганд ҳар хил бўлса - транс - изомер ҳосил бўлади. Квадрат тузилишга эга бўлган комплексларнинг цис-изомерлари C_{2v} -симметрия синфига, транс-изомерлари эса D_{2h} -симметрия синфига киради.

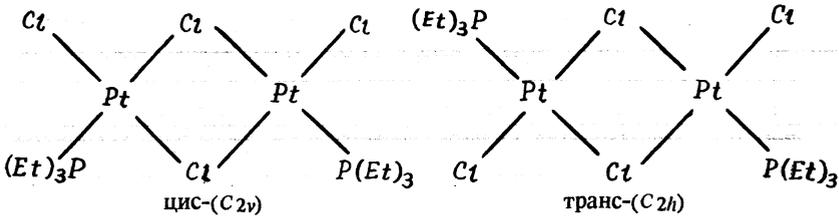
Умумий ҳолда келтирилган цис-транс-изомерияга мисол қилиб $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ бирикмани кўрсатиш мумкин. Бу бирикмани цис- ва транс-

изомерлари алоҳида ажратиб олинган ва уларнинг ранглари, эрувчанликлари, диполь моментлари, реакция хоссалари ва олиш усуллари ҳар хиллиги ис-
бот қилинган. Масалан, цис-изомер тўқ сариқ рангли, 100 г сувда 0,25 г
модда эрийди, концентланган H_2SO_4 билан кўк рангли эритма ҳосил қилади.
Транс-изомер эса оқ-сарик рангга эга, 100 г сувда фақат 0,037 г модда
эрийди, H_2SO_4 билан хусусиятли ранг бермайди. Бундан ташқари, цис-
диамминдихлор платина(II) комплексни кучли рақ касаллигига қарши хосса-
си топилган ва у ҳатто медицинада қўлланилади, транс-диамминдихлор пла-
тина(II) комплекс эса умуман биологик активликка эга бўлмайди.

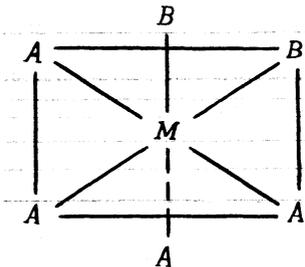
Марказий металлга боғланган лигандларнинг турлари кўпайиши билан
геометрик изомерлар сони ортиб боради. Квадрат тузилишга эга бўлган
комплексларда тўртгала лиганд ҳар хил бўлса (MABCD - турли комплекслар),
унда геометрик изомерлар сони учта бўлади. Масалан, $[Pt(NH_3)_2Py_2ClBr]$ тар-
кибли комплекснинг учта геометрик изомерлари соф ҳолда ажратишиб олинган:



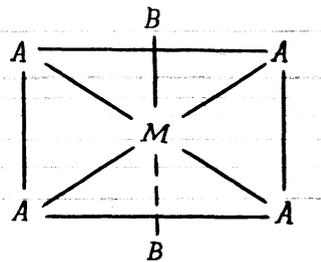
Цис-транс-изомерия бир текисликда жойлашган иккита марказий атом
кўприк ёрдамида боғланган комплекс бирикмаларда ҳам учрайди:



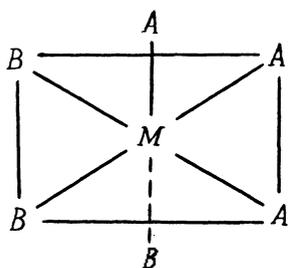
Октаэдрик комплексларда бир нечта цис-транс-изомерия турлари
учрайди. MA_4B_2 ва MA_3B_3 таркибли комплекслар эса энг кўп тарқалган
ва уларнинг ҳар бири цис- ва транс-изомер тузилишларга эга бўлиши
мумкин:



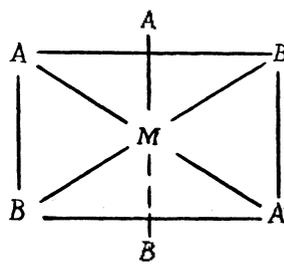
цис (C_{2v})



транс (D_{4h})

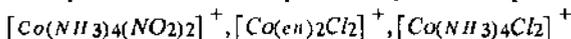


цис (C_{3v})



транс (C_{2v})

MA_4B_2 таркибли комплексларда цис-транс-изомерия ҳодисаси

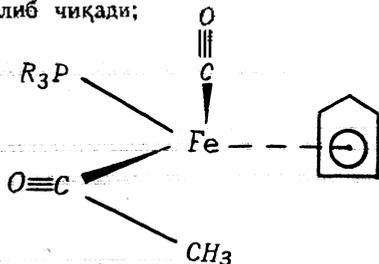


комплекс катионларда рўй бериши аниқланган, MA_3B_3 таркибли комплексларда эса цис - транс - изомерия $[Co(NH_3)_3(H_2O)_3]^{3+}$ комплекс катион ва $[Co(NH_3)_3(OH)_3]$ нейтрал комплексда борлиги аниқланган.

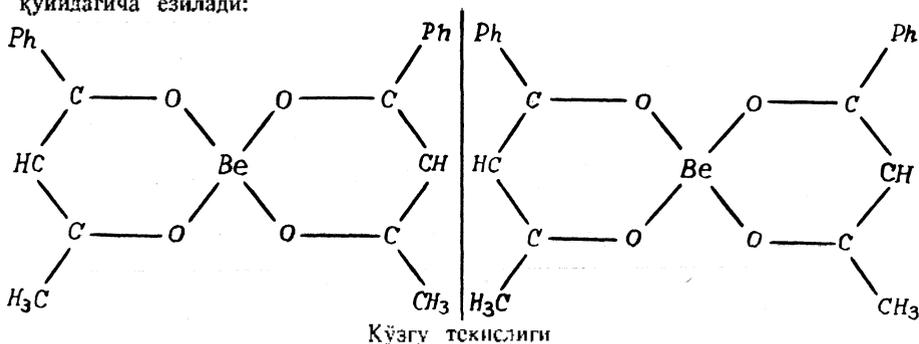
Октаэдрик комплексларда металлга боғланган лигандларнинг тури ортиб бориши билан цис- ва транс - изомерларнинг сонлари кескин ортиб боради. Агар металлга олтига ҳар хил лиганд боғланган бўлса, унда изомерлар сони 15 га тенг бўлади.

3.2. ОПТИК ИЗОМЕРИЯ

Агар комплекс молекуласида симметрия текислиги бўлмаса, у ҳолда бу молекула ни фазода ҳар қандай буришлар натижасида аввалги ҳолатга келтириб бўлмайди. Бундай комплекс бирикмалар оптик изомерия ҳодисасини намоён қилади. Уларнинг молекуляр конфигурациялари фақат кўзгудаги акси олинганда аввалги ҳолатига қайтиб келади. Координацион бирикманинг оптик изомерияси умуман, молекуланing асимметриясидан, ёки лигандларнинг асимметриясидан келиб чиқади. Масалан, тетраэдрик шаклга эга қуйидаги комплекснинг оптик активлиги темирга тўртта ҳар хил лиганд бирикишидан келиб чиқади;

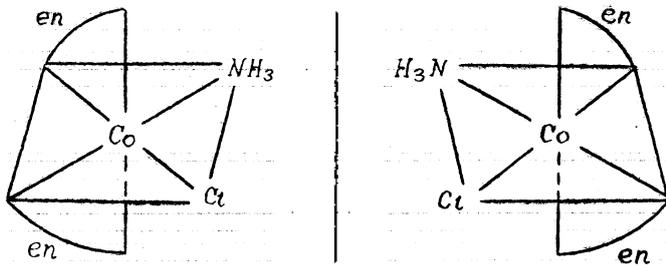


бериллийнинг эса бензоилацетон билан ҳосил қилган тетраэдрик тузилишга эга бўлган комплекс бирикмасининг оптик изомерияси иккита бир хил лиганд асимметрик бўлишидан келиб чиқади ва бу комплекснинг энантиомерлари қуйидагича ёзилади:



Кўзгу текислиги

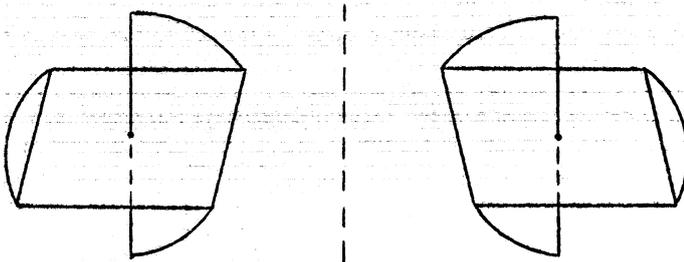
Октаэдрик комплексларда оптик изомерия ҳодисасини 1911 йилда Л. Вернер исботлаган. У цис- $[Co(en)_2(NH_3)Cl]$ х₂ бирикмани оптик изомерларга ажратди:



Кўзгу текислиги

Бундай комплексга ухшаш иккита бидентат ва иккита монодентат лиганди бор кобальт, хром, платина, родий, иридий ва бошқа комплекслари жуда кўп олиниб оптик изомерларга ажратилган.

Октаэдрик шаклга эга бўлган ва учта бир хил бидентат лиганди бор комплекслар ҳам оптик изомерия ҳодисасини намоён қилади:

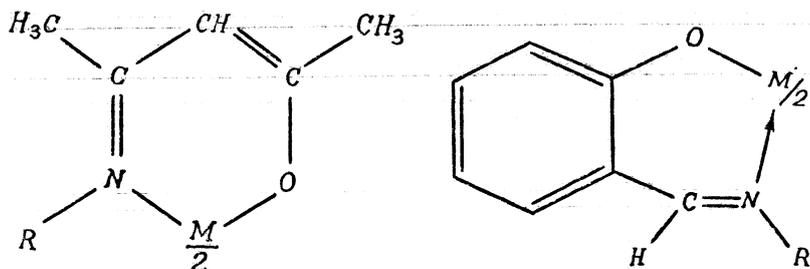


Кўзгу текислиги

Октаэдрик комплексларда оптик изомерия ҳодисасини содир бўлиши учун хелатли лигандлар бўлиши шарт эмас, аммо бундай комплексларда моддани оптик изомерларга бўлиш осонлашади, чунки хелатли лигандлар комплексни мустаҳкамлайди. Монодентат лигандли октаэдрик комплексларда оптик изомерия ҳосил бўлиши учун камида уч хил лиганд бўлиши керак. Демак, $[MA_2B_2C_2]$, $[MA_2B_2CD]$, $[M_2ABCDEF]$ ва ниҳоят, $[MAB_2CDEF]$ типли комплекслар оптик изомерларнинг аралашмаси ҳолида бўлса, изомерларни бир-биридан ажратиш қийин бўлади.

3.3. СТРУКТУР ИЗОМЕРИЯ

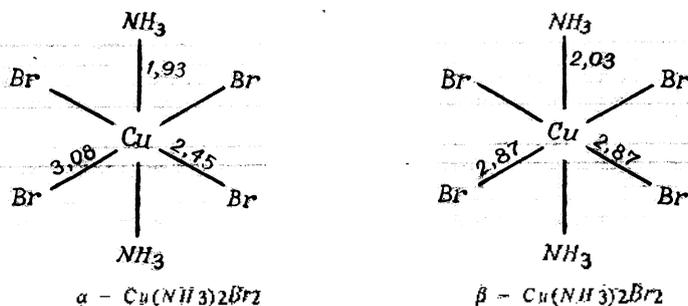
Агар бир хил лигандлардан ҳосил бўлган комплекс бирикма молекуласининг координацион сфераси ҳар хил конфигурацияга эга бўлса, бундай изомерия структур изомерия деб номланади. Масалан, никель(II) ва кобальт(II) икки дентат β -дикетон ёки саллицил альдегиди ва аминлардан ҳосил бўлган лигандлар (Шифф асослари) билан структур изомерия ҳодисасини намоён қиладиган қуйидаги умумий формулаларга эга бирикмаларни ҳосил қилади:



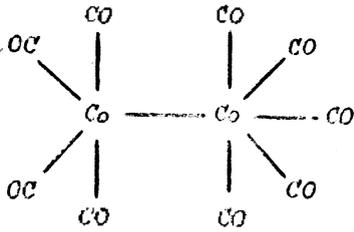
Биринчи формулада $M = Co$, $R = H$ бўлган бирикма қаттиқ ҳолатда квадрат-текис тузилишга эга (координацион сферани ҳосил қилган кобальт, иккита азот ва иккита кислород атомлари бир текисликда жойлашган), сувсиз эритмаларда эса (масалан, хлорформда, бензолда) бирикма квадрат-текис ва тетраэдр (иккита азот ва иккита кислород атомлари тетраэдр бурчакларида жойлашган) конфигурациялари аралашма ҳолда бўлади. Бу конфигурациялар спектрал ва магнит хоссалари бўйича бир-биридан кескин фарқ қилади. Масалан, иккинчи формулада $R = CH_3$ бўлса, унда бу бирикма диамагнит (квадраттекис конфигурация) ва парамагнит (тетраэдр конфигурация) моддалар аралашмаларидан иборат бўлади.

Комплекснинг битта полиморф шаклдан иккинчи полиморф шаклга ўтиши ҳам структур изомерияга олиб келиши мумкин. Масалан, Cs_2MnCl_4 α -ва β -полиморф шакллари иборат бўлиши мумкин. Биринчи шакл полимер $[MnCl_6]$ октаэдр тузилишга эга ҳалқалардан иборат, иккинчи шакл эса мономер $[MnCl_4]^{2-}$ тетраэдр шаклли ионлардан иборат.

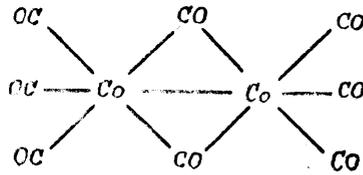
Кўп ҳолатларда структур изомерия ҳодисасига Ян-Теллер эффекти сабаб бўлади. Бу эффект IV бобда батафсил кўриб чиқилади. Кисқача қилиб айтганда Ян-Теллер эффектига кўра комплексни юқори симметрияли конфигурацияси энг кичик энергияга эга бўлмайди. Масалан, октаэдр комплексларда энг манфаатли конфигурация идеал октаэдр бўлмайди, комплекснинг мустақкам ҳолати атомларнинг бироз силжишидагина содир бўлади. Натижада комплекс бир нечта энергетик жиҳатдан бир-бирига яқин бўлган структур изомерларга эга бўлиб қолади. Бундай изомерлар мис(II) комплексларида кўп топилган. Масалан, октаэдр тузилишга эга қуйидаги структур изомерлар бир-биридан мис-азот ва мис-бром масофалари билан фарқ қилади (масофалар A^0 да берилган):



Металл карбонилларининг кўп ядролу комплексларида углерод(II) оксиди кўприк вазифасини бажаришига ёки бажармаслигига қараб структур изомерларга бўлинади. Бундай изомерияга $Co_2(CO)_8$ мисол бўлади:



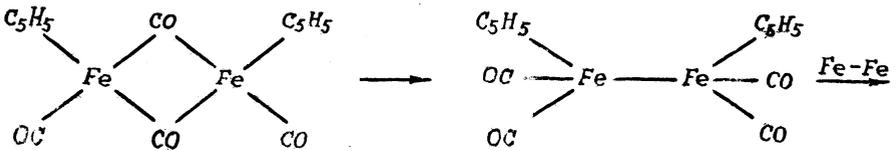
CO кўприк вазифасини
бажармайди



CO кўприк вазифасини
бажаради

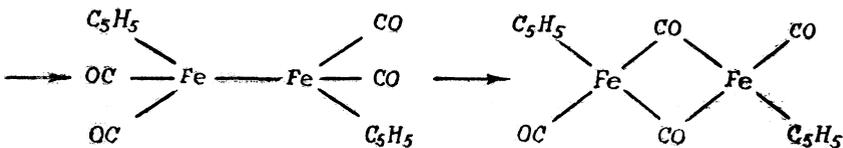
3.4. КОНФОРМАЦИОН ИЗОМЕРИЯ

Ион ёки молекуланing конформацияси деб атомларнинг баъзи боғлар атрофида бурилишлари ёки боғларнинг узунликлари ўзгариши натижасида ҳосил бўлган ҳар хил фазовий шаклларига айтилади. Конформацион изомерия айниқса, органик кимёда кўп учрайди. Координацион бирикмаларда конформацион изомерлар металл-лиганд боғ атрофида лиганднинг бурилиши натижасида пайдо бўлади, чунки бошқа металл билан боғланган лигандлар бурилишга халақит бериб ҳар хил энергияга эга конформацияларни ҳосил қилиши мумкин. Одатда ҳар хил конформацияларнинг энергиялари бир-биридан кам фарқ қилади, шунинг учун соф ҳолда конформацион изомерларни бир-биридан ажратиб олиш қийин бўлади. Геометрик изомерлар бир-бирига ўтиш пайтида бир нечта конформацион изомерларга айланади. Масалан, икки ядроли цис- $Fe_2(CO)_4(C_5H_5)_2$ комплекс транс-комплексга ўтиш учун иккита конформацияга айланади:



Цис-изомер

1-чи конформацион изомер



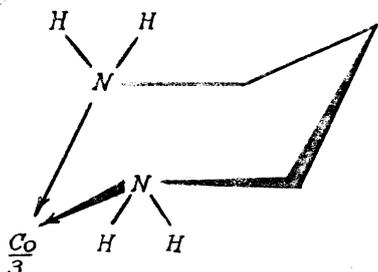
2-чи конформацион изомер

Транс-изомер

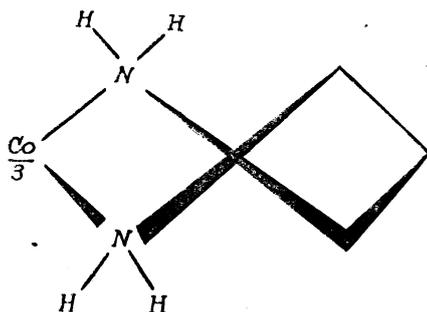
Конформацион изомерлар айниқса, хелатли комплекс бирикмаларда кўп учрайди. Бунинг сабаби-металл атрофида халқа пайдо бўлиш пайтида органик лиганднинг ҳар хил шакллари боғланиб қолади. Масалан, учта икки дентатлик пропилендиамин ($n_2CH_2CH_2NH_2$) $Co(III)$ - иони билан

$[Co(nH_2CH_2CH_2CH_2NH_2)]^{3+}$ комплексни ҳосил қилади ва бу комплекс эритмада иккита конформацияга эга бўлади. Биринчи конформацияда лигандлар "кресло" конфигурацияда, иккинчисида эса "твист" конфигурация-

сида бўлади:



Лиганд "кресло" конфигурацияда



Лиганд "твист" конфигурацияда

Лигандлари "кресло" конфигурацияда бўлган комплексларнинг конформери, лигандлари "твист" конфигурацияга бўлган комплекслар конфигурациядан энергетик жиҳатдан 2 кдж/моль га мустақкам.

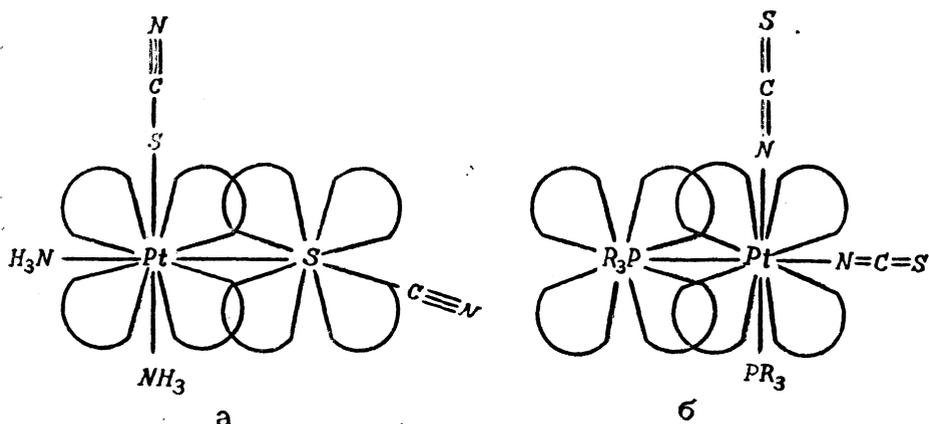
3.5. БОҒ ИЗОМЕРИЯСИ

Агар маълум лиганд металл билан ҳар хил атомлар орқали боғлана олса, боғ изомерияси содир бўлади. Биринчи бўлиб боғ изомериясини, координацион кимёга катта ҳисса қўшган олим Иёргенсен топди. У $[Co(NH_3)_5(NO_2)]Cl_2$ таркибига эга қизил ва сариқ изомерларни синтетик усул билан олиб, биринчисида NO_2^- - лиганд кобальтга азот орқали координацияга учраганини исботлади. Кислород орқали координацияга учраган комплекс нитрито-изомер, азот орқали координацияга учраган комплекс нитро-изомер деб номланади. Қизил рангли нитроизомер сариқ рангли нитро-изомерга қараганда беқарор бўлади. Шунинг учун у аста секин сариқ нитро-изомерга айланади. Бундай изомерланиш қиздирилганда ёки хлорид кислота таъсирида тезлашади.

NO_2^- -иондан ташқари CN^- , SCN^- , $SeCN^-$, NCO , $CONH_2$, $(CH_3)_2NCO$ ва бошқа ион ва молекулалар ёки ундан кўп донор атомлари орқали металлга боғланиб боғ изомериясини ҳосил қилади. Ҳар хил атомлари орқали металл билан боғлана оладиган лигандлар амбидент лигандлар деб номланади.

Албатта, боғ изомерияси ҳақиқатда содир бўлиши учун изомерлар энергетик жиҳатдан бир-бирига яқин бўлиши керак. Акс ҳолда фақат битта изомер олинади. Масалан, $Fe(III)$ роданид иони билан реакцияга киришганда, лиганд фақат азот орқали координацияга учрайди. $Fe(III)$ -ни ўрнига $Hg(II)$ -иони бўлса, роданид-ион симобга олтингургурт орқали боғланади. Баъзи металллар (кобальт, платина, никель) эса SCN^- - ион билан бараварига ёки олтингургурт, ёки азот орқали боғланган боғ изомерларига ҳосил қилади. Бундай изомерлар энергетик фарқ кам бўлгани учун ташқи муҳитни (эритувчи, температура ва бошқа) ўзгартириб туриб маълум изомерни кўпайишига ёки камайишига олиб келиш мумкин.

Амбидент лиганднинг металл билан маълум атом орқали координацион боғ ҳосил қилини кўп сабабларга боғлиқ (металлнинг табиати, комплексдаги бошқа лигандларнинг табиати, σ -боғдан ташқари π -боғлари бор ёки йўқлиги, синтез шароити ва бошқа). Бу сабабларни баъзиларини боғ изомерия ҳосил бўлиш-бўлмастлигига таъсирини қисқача танишиб чиқамиз. Қуйидаги расмда цис- $[Pt(NH_3)_2(SCN)_2]$ ва цис- $[Pt(PR_3)_2(NCS)_2]$ тузилишлари кўрсатилган.



35-расм. $\text{cis-}[Pt(NH_3)_2(SCN)_2]$ (а) ва $\text{cis-}[Pt(PR_3)_2(NCS)_2]$ (б) комплексларнинг тузилишлари. Комплексларда Pt биттадан лиганд билан σ -боғланишни ҳосил қилиши кўрсатилган.

Бу расмдан кўриниб турибдики, $\text{cis-}[Pt(NH_3)_2(SCN)_2]$ комплексда SCN^- -ионлар платина билан олтингурут орқали координацияга учраган, $\text{cis-}[Pt(PR_3)_2(NCS)_2]$ комплексда эса SCN^- ионлар платина билан азот орқали боғланган. Бундай натижаларни қуйидагича тушунтириш мумкин. Биринчи комплексда NH_3 молекулалари Pt билан π -боғланишни ҳосил қилмайди, SCN^- -ион олтингурут орқали Pt билан боғланади, чунки бунда қўшимча, энергетик жиҳатдан фойдали π -боғланиш ҳосил бўлади ($d\pi - P\pi$ -боғланиш). Иккинчи комплексда эса PR_3 молекулалари Pt билан π -боғланишни ҳосил қилади. Маълумки, битта металл атоми иккита табиати ҳар хил бўлган атомлар билан π -боғланишни ҳосил қилиши энергетик жиҳатдан қийин бўлади. Шунинг учун ҳам $\text{cis-}[Pt(PR_3)_2(NCS)_2]$ комплексда Pt атоми лигандлар билан азот орқали боғланган.

$NCSe^-$ -ионининг амбидентлик табиати NCS^- -иониникига ўхшайди. Масалан, $[Pd(SeCN)_4]^{2-}$ комплекс ионда фақат $SeCN$ ионлари бўлгани учун лигандлар палладий билан селен орқали координацияга учрайди. $Pd-Se$ боғ ҳам σ -, ҳам π -боғланишлардан иборат. Шу комплексда $SeCN^-$ -ионларни кучли π -акцепторли хоссага эга CO , PPh_3 лигандларга алмаштирилса, қолган $SeCN^-$ -ионларни координация усули кескин ўзгаради, яъни, координация селен атомининг ўрнига азот атоми орқали содир бўлади. Масалан, $\text{trans-}[Rh(CO)(PPh_3)_2(NCSe)]$ комплексда $NCSe^-$ родий атомига азот орқали боғланган.

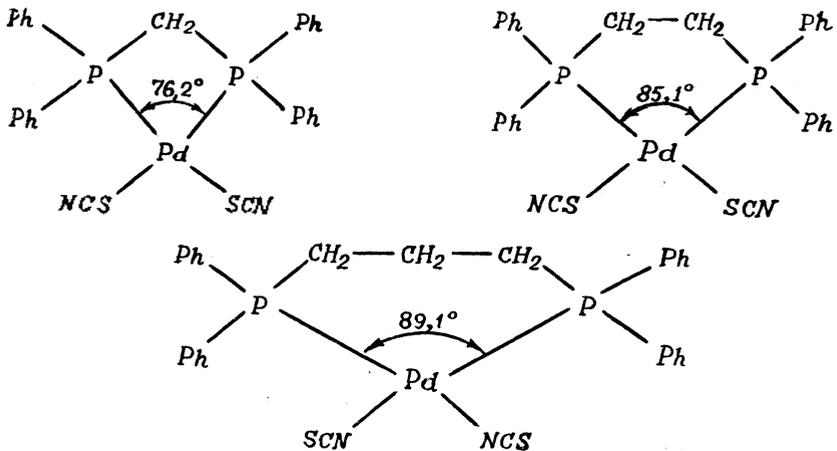
Қўшни лигандларнинг таъсиридан ташқари амбидент лигандларни маълум атом орқали металлга боғланиши фазовий факторларга ҳам боғлиқ. Фазода камроқ жой эгаллайдиган маълум атоми орқали координацияга учраган лиганд бошқа лигандлардан камроқ итарилади ва комплексдаги бу лиганд боғланиши энергетик жиҳатдан мустаҳкамроқ бўлади. Фазода кўп жой эгаллайдиган лигандларнинг координацияга учраши эса қийин бўлади. Масалан, NO_2^- -гурух металлга азот орқали координацияга учраганда у эгаллаган ҳажми α билан белгилаймиз, шу лигандни металл билан кислород орқали координацияга учраганда, у эгаллаган ҳажми β билан белгилаймиз (36-расм). Азот орқали координацияга учраганда ташқи иккита кислород атомининг

ҳажми α (36а-расм) албатта кислород орқали координацияга учраганда ташқи битта кислород атомининг эффектив ҳажми β дан (36-расм) катта.



36-расм. NO_2^- - гуруҳнинг азот-(а) ва кислород (б) орқали координацияга учраганда лигандларнинг фазода ҳар хил ҳажм эгаллаши ($\alpha > \beta$).

Шунинг учун бошқа шароитлар бир хил бўлганда NO_2^- - гуруҳнинг кислород орқали металлга координация қилишининг эҳтимоллиги каттароқ бўлади. Фазовий факторларни қайси боғ изомер ҳосил бўлишига таъсирини 37-расмда кўрсатилган учта бир бирга ўхшаш палладий(II) нинг комплексида яққол кўрса бўлади:



37-расм. NCS^- -лиганд ҳар хил боғланишга эга бўлган палладий(II) нинг комплекс бирикмаларининг тузилишлари

$Pd(II)$ тўртта координацияга учраган лигандлар билан текис квадрат тузилишга эга. Шунинг учун $P - Pd - P$ бурчакнинг ошиши қолган иккита NCS^- - лиганд учун камроқ жой қолдиради. Бурчак $76,2^0$ бўлганда NCS^- - ионларнинг иккита олтингугурт атомлари бемалол Pd атоми атрофида жойлашадилар, чунки ташқи $P - Pd - P$ бурчак ($360^0 - 76,2^0 = 283,8^0$) анча катта. Энди ҳалқага битта қушимча CH_2 - гуруҳ киритилса, ички $P - Pd - P$ бурчак анчагина ошиб ($85,1^0$), ташқи $P - Pd - P$ бурчак камаяди ($360^0 - 85,1^0 = 274,9^0$). Бу ҳажмнинг камайиши бевосита NCS^- - ионларнинг координациясига таъсир қилади: агар биринчи комплексда иккита олтингугурт атомлари координацияга учраган бўлса, иккинчи комплексда битта NCS^- - лиганд олтингугурт орқали, иккинчи

NCS^- - лиганд эса ҳажми кичикроқ бўлган азот орқали координацияга учрайди. Илҳоят, учинчи комплексда ташқи ҳажм янада камайгани учун иккала NCS^- - лиганд ҳам азот атомлари орқали координацияга учрайди. (37-расм).

Электрон факторлардан амбидент лиганднинг координацияга учраш усули бошқа координацияга учраган атомларнинг "қаттиқ" ва "юмшоқ" бўлишига боғлиқ бўлади. Агар лигандлар "қаттиқ" бўлсалар, унда амбидент лиганд ҳам "қаттиқ" атом орқали координацияга учрайди. "Қаттиқ" лигандларга

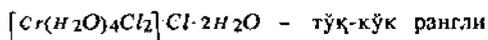
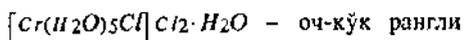
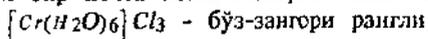
NH_3 , H_2O , F^- , Cl^- , ва бошқа лигандлар мисол бўла оладилар.

Масалан, $[Co(NH_3)_5(NCS)]^{2+}$, $[Rh(NH_3)_5(NCS)]^{2+}$ комплексларда "қаттиқ" аммиак молекулалари кобальт ва родий атомларини "қаттиқлигини" оширганлари учун NCS^- -ионлар "қаттиқ" азот атоми орқали координацияга учрайди. Агар лигандлар "юмшоқ" бўлса, унда амбидент лиганд ҳам "юмшоқ" атоми орқали координацияга учрайди. Масалан, CN^- , SCN^- , CO , PR_3 "юмшоқ" лигандлар синфига киради. Юқорида келтирилган кобальтнинг комплексиди бешта "қаттиқ" аммиак молекулаи бешта "юмшоқ" CN^- -ионига алмаштирадик, унда ҳосил бўлган $[Co(CN)_5(SCN)]^{3-}$ комплексиди SCN^- -- ион "юмшоқ" олтингугурт атоми орқали кобальтга боғланади.

3.6. ИЗОМЕРИЯНИНГ ҚОЛГАН ТУРЛАРИ

Юқорида кўриб чиқилган изомерия турларидан ташқари координацион бирикмаларда ионизацион, сольват (гидрат) ва координацион изомерия турлари мавжуд.

Ионизацион изомерия ионларнинг координацион сферани ички еки ташқи қисмларида жойлашганларидан келиб чиқади. Масалан, $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Br_2$ ва $[Pt(NH_3)_4Br_2]Cl_2$ комплекс бирикмаларидан ионизацион изомерлардир. Ионизацион изомерлар одатда бир-биридан физикавий ва кимёвий хоссалари бўйича кескин фарқ қилади. Масалан, тўқ қизил $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ комплекс бирикма ионлари билан оқ $BaSO_4$ чўкма ҳосил қилади, чунки комплексни ички ва ташқи сфераларга парчалаганда ҳосил бўлган SO_4^{2-} - ва Ba^{2+} - ион билан реакцияга киришади. Бу комплексга ионизацион изомер бўлган $[Co(NH_3)_5SO_4]Ba$ барий ионлари билан умуман реакцияга киришмайди, лекин комплекснинг сувли эритмасига $Ag(I)$ -ионлари қўшилса, сариқ рангли $AgBa$ чўкма ҳосил бўлади. Ионизацион изомерия ҳодисаси кўп комплекс бирикмаларнинг ички ва ташқи координацион сфералар таркибини аниқлашда катта ёрдам беради. Сольват изомерия этувчи молекулаларини ички ёки ташқи координацион сферада жойланишидан келиб чиқади. Эритувчи сифатида сув бўлса, гидрат изомерия содир бўлади. Гидрат изомерияга хром(III) нинг сув ва хлор лигандлари билан ҳосил қилган бир нечта комплексларни мисол қилиб келтирса бўлади:



Бу изомерларга H_2SO_4 таъсир қилинганда биринчи изомер сувни йўқотмайди (олтита сув молекуласи ички координацион сферада жойлашган), иккинчи изомер битта, учинчи изомер иккита ташқи координацион сферада жойлашган сув молекулаларини йўқотади. Ташқи сферада жойлашган Cl^- -ионларнинг сонини аниқлаш ҳам осон бўлади. Комплексларнинг I моль

эритмаларига $AgNO_3$ эритмасидан ортиқча миқдор қўшилганда 3,2 ва 1 моль $AgCl$ чўкмаси ҳосил бўлади.

Шундан, координацион изомерия таркибда комплекс катион ва комплекс анион бўлган бирикмаларда учраб уларда лигандларнинг бир-бири билан алмашиши натижасида созиб бўлади. Масалан, бинафша рангли $[Cu(NH_3)_4][PtCl_4]$ ва кўк рангли $[CuCl_4][Pt(NH_3)_4]$ комплекс бирикмалар координацион изомерлардир, чунки ўларнинг умумий таркиби бир хил бўлганига қарамай хлор ионлари ва аммиак молекулалари бир-бири билан алмашган.

IV. БОБ.

КООРДИНАЦИОН БИРИКМАЛАРНИ ФИЗИК
УСУЛЛАР ЁРДАМИДА ЎРГАНИШИ

4.1. СПЕКТРОСКОПИЯНИНГ УМУМИЙ АСОСЛАРИ

Нурланишлар турли хил бўлади. Масалан: оксидланаётган фосфорнинг нурланиши, газлардан электр ток ўтиш жараёнида вужудга келадиган нурланиш, иссиқлик нурланиши, қаттиқ жисملарни электронлар билан бомбардимон қилиш натижасида (рентген нурланиш) ва моддаларнинг радиоактив емирилиши жараёнида вужудга келадиган нурланиш (γ -нурлар) ва ҳоказо. Бу нурланишлар бир-биридан ўзларининг вужудга келишининг табиати билан ажралиб туради. Лекин ҳар қандай нурланиш жараёнида ҳам энергиянинг бирор тури нурланиш энергиясига айланади. Планкнинг квантлар ғоясига биноан жисملарнинг нурланиш энергиясини ютиш ва чиқариш жараёни узлукли равишда юз беради. 1905 йилда Эйнштейн ўзининг учта машҳур ишини матбуотда эълон қилди. Шулардан бири ташқи фотоэффектга оид эди. Эйнштейннинг сруғлик квантлари ҳақидаги ғоясига асосан сруғлик энергияга эга ва сруғлик тезлигида ҳаракат қилувчи квантлардан-фотонлардан иборатдир ва у фотонлар тарзида нурланади, тарқалади, ютилади, яъни у фотонлар сифатида мавжуддир. Тажрибалар кўрсатдики электромагнит нурланиш баъзан эса тўлқин (интерференция, дифракция, қўбланниш ва ҳоказо), баъзан зарра сифатида намоян бўлади (фотоэффект, комптон эффекти ва ҳоказо). 1924 йилларга келиб электромагнит нурланиш тўлқин-зарра дуализми умум қабул қилинган нуқтаи назарга айланган эди. Энергиянинг релятивистик ва квант ифодасидан фотон энергияси ва импульси билан сруғлик тўлқини ва частотаси ўртасидаги қуйидаги боғланишни аниқлаш мумкин:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

$$P = E/c = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

Бу ерда Планк доимийси $h = 6,623 \cdot 10^{-34}$ Ж·с. ν – сруғлик тўлқин частотаси (ўлчамлиги Гц). c – сруғлик тезлиги. λ – тўлқин узунлиги.

Тажрибаларда тўлқин узунлигини ўрнига кўп ҳолатларда тўлқин сони $\bar{\nu}$ ишлатилади:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \left(\frac{1}{c}\right) \cdot \nu$$

Маълумки, нурланаётган тўлқинларнинг узунликлари қанчалик кичик бўлса, тўлқин частотаси ва алоҳида олинган квантларнинг энергияси шунчалик катта бўлиб, тўлқин шкаласида қуйидагича жойлашади:

γ -нурлар > рентген нурлари > ультра бинафша нурлар > кўзга кўринадиган сруғлик нурлари > инфрақизил нурлар > радиотўлқин нурлар.

Электромагнит тўлқинларнинг бу хусусиятларига асосланиб моддаларнинг хоссаларини ўрганиш учун ҳар хил экспериментал усуллар ва ўлчов асбоблари яратилган. 4-жадвалда электромагнит тўлқинларнинг шкаласи ва уларга тегишли спектрларнинг номламини келтирилган.

γ -нурларнинг энергияси $10^5 \cdot 10^7$ эВ эки ундан анча катта қийматларга эга бўлиши мумкин. Шу сабабли γ -квантлар бевосита атом ядроси билан таъсирлашиб, уларни қўғалган ҳолатга олиб келади. γ -нурлар таъсирида ҳосил булган спектрлар γ -резонанс эки Мессбауэр спектрлари деб аталади. Рентген спектрлари асосида атомнинг яъки ядватида жойлашган электронларни

кўзголишларини ўрганади. Албатта, атомнинг ички қаватида жойлашган электронлар ядро билан кучли боғланган. Шунинг учун бу электронларни атомдан ажратиш учун 10^3-10^5 эв энергия сарфланиши керак. Бундай энергияга рентген нурлари эга. Атомнинг ташқи қаватида жойлашган электронлар ядро билан кучсизроқ боғланган бўлганликлари учун уларни бир энергетик ҳолатдан бошқа, ядродан узоқроқ энергетик ҳолатга ўтказиш учун камроқ, яъни $10-10^2$ эв энергия сарфлаш керак.

Бундай электрон ўтишларни кўзга кўринарли ва УБ соҳасида жойлашган оптик спектрларда кўриш мумкин. НК ва КС спектрлар ёрдамида молекулаларда атомларни маълум мувозанат ҳолат атрофида тебранишлари натижасида ҳосил бўлган тебраниш ҳолатлари орасидаги энергетик фарқлар ўрганилади. Айланма спектрлар молекулани фазода айланиши натижасида ҳосил бўлади. Молекуланинг айланиши натижасида ҳосил бўлган ҳар хил энергетик сатҳлар орасидаги фарқ жуда кичик бўлиб, $10^{-2}-10^{-5}$ эв ни ташкил этади. Бундай сатҳлар орасидаги энергетик ўтишларни узоқ НК ва микротўлқин спектр соҳаларида ўрганиш мумкин.

Электрон спин ва квант сонига эга бўлганлиги учун атом ва молекулаларда қўшимча энергетик сатҳлар мавжуд бўлади. Энергетик сатҳларнинг фарқи атомнинг массаси катталаниши билан ортиб боради (10^{-5} эв дан 10^{-2} эв гача). Бундай энергетик сатҳлар орасидаги ўтишларни ЭПР усули ёрдамида ўрганиш мумкин. Энг кичик фарқда эга энергетик сатҳлар атом ядросининг ўзига тегишли спинлари (ядро спинлари) бўлишидан келиб чиқади. Бундай даражалар орасидаги ўтишларни ЯМР ва ЯҚР усуллари ёрдамида ўрганилади. Одатда кичик энергетик сатҳлар орасидаги, магнит моментлари билан фарқ қиладиган ўтишлар, улардан каттароқ бўлган энергетик сатҳлар орасидаги ўтишларга таъсир қилади. Натижада юқорироқ энергетик сатҳлар орасидаги ўтиш натижасида ҳосил бўлган спектр чизиқлари қўшимча бўлишига учрайди. Бундай бўлишлар юқори нозик структура деб аталиб, ҳосил бўлган спектрлар эса мультиплетли спектрлар номи билан юритилади. Масалан, электрон ёки ядро спинлари фарқи натижасида ҳосил бўлган энергетик сатҳлар γ - резонанс, кўзга кўринарли ва УБ соҳасида кузатишган спектрларни қўшимча парчаланишига олиб келади. Магнит майдони таъсирида кўзга кўришган ва УБ соҳада жойлашган энергетик сатҳларнинг қўшимча бўлиниши Зееман эффекти деб аталади. Агар энергетик сатҳларнинг қўшимча бўлиниши электр майдонда ҳосил бўлса, бундай ҳолис Штарк эффекти деб номланади.

4.2. ЭЛЕКТРОН СПЕКТРОСКОПИЯ

Координацион бирикмалар марказий атомдан (одатда d - ёки f - элементдан) ва унга боғланган аорганик ёки органик молекулалардан иборат. Бундай бирикмаларнинг электрон спектрларида марказий атом билан боғланган $d-d$ ёки $f-f$ - электрон ўтишлардан келиб чиққан ютилиш чизиқлари, одатда спектрнинг кўзга кўринарли майдонда жойлашади. Лигандларнинг электрон ўтишлари эса УБ майдонда жойлашган бўлади. Шунинг учун координацион бирикманинг электрон спектрларини тушуниш учун ва металл лиганднинг қайси турни билан боғланганлигини билиш учун қисқача ҳолда аорганик ва органик лигандларнинг УБ спектрлари билан танишиб чиқиш керак.

Агар атомлардан бир гуруҳининг энергия ютиши маълум чегарада бўлиб молекуланинг бошқа қисмида жойлашган атомларга боғлиқ бўлмаса, бундай ютилиш ўзига хос ютилиш деб номланади. Спектрда ўзига хос ютилишларни мавжудлиги модалда маълум структуравий элементларнинг бор-

лигини кўрсатади.

Ютилиш энергиясидан ташқари, электромагнит нурланишнинг иккинчи катта аҳамиятга эга фактори унинг интенсивлигидир. Интенсивлик вақт бирлигида юза бирлиги орқали ўтадиган квантлар сонига тўғри пропорционалдор. Монохроматик нурнинг моддадан ўтиш пайтидаги интенсивлиги Бугер-Ламберт-Бер қонунини билан ифодаланади:

$$\lg \frac{I_0}{I} = k n l$$

Бу ерда: I_0 - моддага тушаётган нурнинг интенсивлиги;
 I - моддадан ўтган нурнинг интенсивлиги;
 n - модданинг мольлар сони;
 k - модда табиатига боғлиқ бўлган доимийлик.

$\lg \frac{I_0}{I}$ эритманинг муҳим кўрсаткичи бўлиб, оптик зичлик ёки экстинкция

(D) дейилади:
$$\lg \frac{I_0}{I} = D$$

Агар эритувчи текшириляётган тўлқин узунлигидаги нурни ютмаса, Бугер-Ламберт-Бер қонунини қуйидагича ёзиш мумкин:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot C \cdot l$$

Бу ерда:

l - эритманинг қалинлиги;
 C - эриган модданинг концентрацияси, моль/л;
 ϵ - ютилишнинг моль коэффициентини, яъни экстинкция коэффициентини (л/моль·см)

Экстинкция коэффициенти (ϵ) эритмага эритилган модданинг табиати ва ундан ўтаётган еруғлик нурининг тўлқин узунлигига боғлиқ бўлади.

Одатда спектрофотометрлар ёрдамида электрон спектрларини езишда абсцисса ўқига еруғлик нурининг тўлқин узунлиги (λ , нм), ёки тўлқин сони ($\tilde{\nu}$, см⁻¹) қўйилади, ордината ўқига эса оптик зичлик (D) ёки экстинкция коэффициенти ўзли логарифми ($\lg \epsilon$) қўйилган қўйилади. Кўп ҳолатларда УВ спектр битта кенг максимумга эга бўлган эгри чизикдан иборат бўлади.

Бугер-Ламберт-Бер қонундан фойдаланиб эритмада координацион бирикмалар концентрациясини аниқлаш усулларини кўриб чиқамиз. Масалан, эритмада икки хил комплекс бирикма (B ва C) бўлсин. Аввал алоҳида олинган эритмаларда B ва C моддаларнинг ϵ қийматлари аниқланади. Иккала модда ҳам иккитадан ютилиш чизиқларига (λ_1 ва λ_2) эга бўлсин.

λ_1 - тўлқин узунлигига мос келувчи ютилиш чизигининг интенсивлиги ҳар иккала модда учун катта қийматларга эга бўлиб, λ_2 тўлқин узунлигига тўғри келувчи ютилиш чизиқларининг интенсивлиги бир-биридан кескин фарқ қилган ҳолда, аралашмага мавжуд бўлган B ва C комплекс бирикмаларнинг концентрацияларини математик усул билан аниқлаш осон кўчади. Қуйидаги белгилашларни киритамиз:

- $\epsilon_{B\lambda_1}$, $\epsilon_{C\lambda_1}$ - λ_1 тўлқин узунлигига мос келадиган B ва C бирикмаларнинг экстинкция коэффициентлари;

- $\epsilon_{B\lambda_2}$, $\epsilon_{C\lambda_2}$ - λ_2 тўлқин узунлигига мос келадиган B ва C бирикмаларнинг экстинкция коэффициентлари;

- аралаш эритмада λ_1 тўлқин узунлигига мос келадиган оптик зичлигини A_1 билан, λ_2 мос келадиган оптик зичлигини эса A_2 билан белгилаймиз. Натижанда иккита тенгламани ёзишимиз мумкин:

$$A_1 = x \cdot \epsilon_{B\lambda_1} + y \cdot \epsilon_{C\lambda_1}$$

$$A_2 = x \cdot \epsilon_{B\lambda_2} + y \cdot \epsilon_{C\lambda_2}$$

Бу ерда x - B , y - C моддаларнинг моляр концентрациялари. Иккита тенгламада фақат x ва y номаълум булгани учун уларни ечиб, аралашмада B ва C моддаларнинг концентрацияларини топиш мумкин.

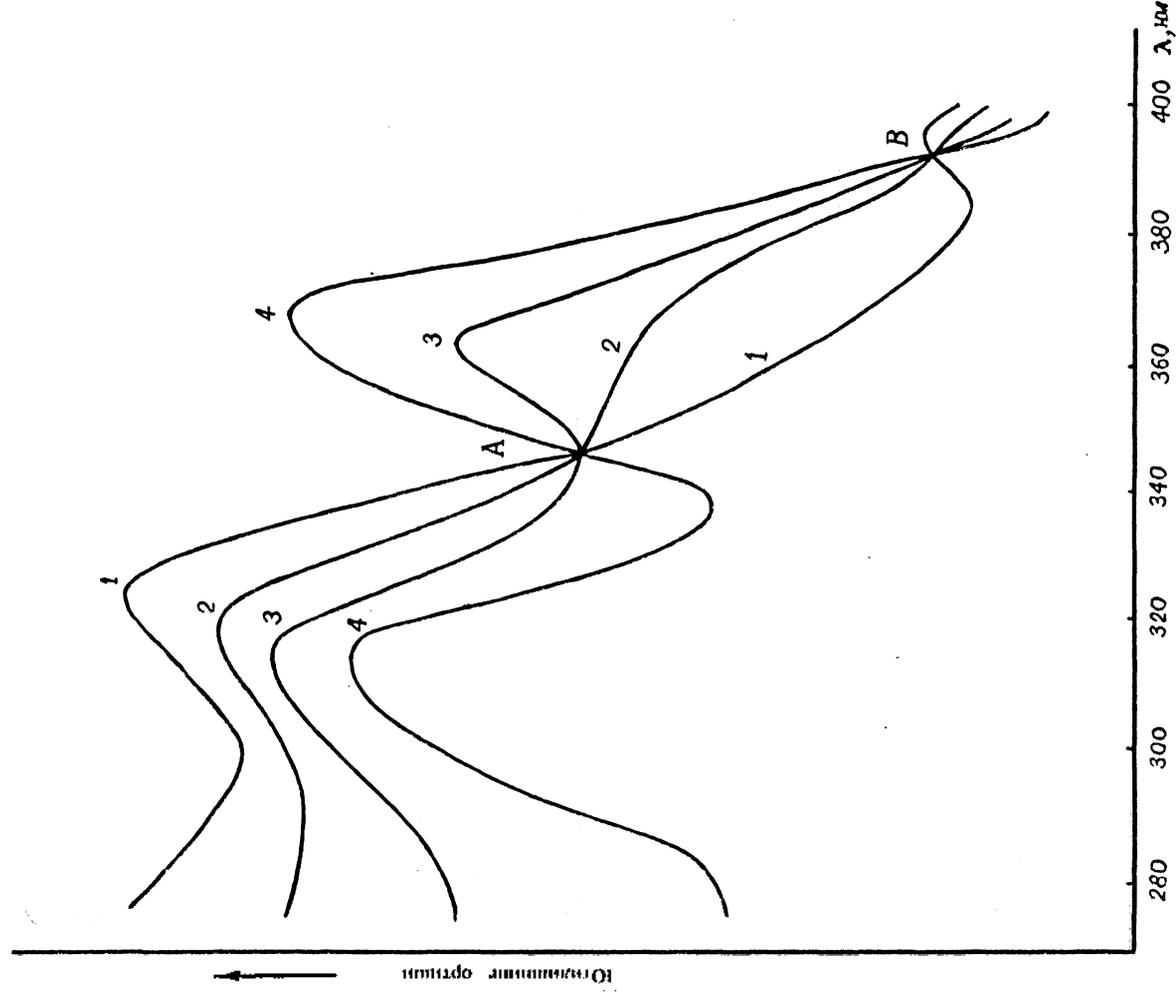
Агар иккита бир хил концентрацияга эга моддаларнинг ютилиш эгри чизиқлари бир-биридан ўтиб кетадиган бўлса, маълум тўлқин узунлигида бу моддаларнинг моляр экстинкция коэффициентлари бир-бирига тенг бўлади. Шу моддаларни умумий концентрациялари эритмада ўзгармай турса, унда ҳар биттасининг концентрацияси ўзгарса ҳам, бу тўлқин узунлигида ютылиш максимуми ўзгармайди. Математик равишда бу хулосани қуйидагича ифодалаш мумкин. Масалан, $A + B \rightarrow AB$ реакцияни оламиз. Бу реакция комплекс ҳосил бўлиш, ёки битта комплексдан иккинчи комплекс ҳосил бўлиш реакцияларига мисол бўлиши мумкин. A ва AB моддалар УБ майдонда нур ютади, B модда эса нур ютмасдан спектр бермайди деб фараз қиламиз. Агар A модданинг бошланғич концентрациясини бир хилда сақласак, унда B нинг концентрацияси ўзгарса ҳам A ва AB моддаларнинг умумий концентрациялари ўзгармайди. A ва AB моддаларга тегишли умумий оптик зичлик (D) қуйидаги формуладан топилади:

$$D = \epsilon_A \cdot [A] + \epsilon_{AB} \cdot [AB]$$

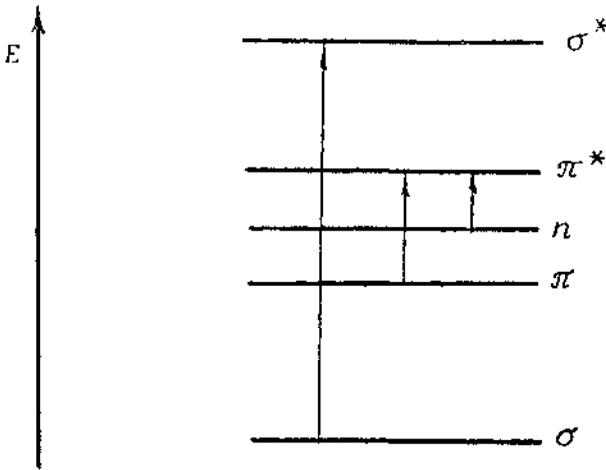
Демак, $\epsilon_A = \epsilon_{AB}$ ва $[A] + [AB] = \text{const}$ бўлган пайтда D ўзгармайди ва спектрда $[A]$ ва $[AB]$ ўзгарса ҳам A ва AB моддаларнинг спектрлари битта нуқтада бир-бири билан кесишади. Бундай нуқта (ёки нуқталар) изобестик нуқта деб номланади. Изобестик нуқталар сонига қараб, эритмада неча хил ўзига хос тузилишга эга бўлган координацион бирикмалар мавжудлигини ва уларнинг концентрацияларини аниқлаш мумкин бўлади. Мисол тариқасида 38 - расмда $Fe(DMA)(ClO_4)_3 \cdot LiCl$ системанинг N,N -диметилацетамид (ДМА) эритмасидаги электрон спектрлари кўрсатилган. 1, 2, 3 ва 4 эгри ютилиш чизиқлар $[LiCl] : [Fe(III)]$ нисбати 2,1:1; 2,6:1; 3,1:1 ва 4,1: :1 га тенг бўлган вазиятларга мос келади. Иккита изобестик нуқта (A ва B) борлиги эритмада икки хил комплекс заррача борлигини кўрсатади. Бу заррачалар - $FeCl_4^-$ ва $Fe(DMA)_4Cl^{2+}$ ионларидир.

Маълумки, электронлар атомларда ва молекулаларда аниқ энергияга эга орбиталарни эгаллаган. Атом орбиталарининг энергиялари бош, орбитал, магнит ва спин квант сонларининг йиғиндиси билан ифодаланади. Молекулалар эса молекуляр орбиталлар усули бўйича атом орбиталлардан тузилиб боғловчи ва бўшаштирувчи орбиталарни ҳосил қилади. σ - ва π - молекуляр орбиталларда электронларнинг спинлари қарама-қарши йўналишга эга ($\uparrow\downarrow$) ва бундай ҳолат асосий ҳолат бўлиб ҳисобланади. σ^* - ва π^* - молекуляр орбиталларда электронлар параллел спинларга ($\uparrow\uparrow$) эга ва бундай ҳолат қўзғалган ҳолат деб ҳисобланади. σ - ва π - электронлардан ташқари гетероатомларда (N , O , S ва бошқа) n - электронлар деб номланган эркин электронлар жуфти бўлади. 39-расмда органик моддалар молекуласида энергетик сатҳлар ва улардаги электрон спектрни ҳосил қиладиган электрон ўтишлар кўрсатилган.

Бу расмдан кўриниб турибдики, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ўтишини амалга ошириш учун катта энергия, яъни жуда кичик тўлқин узунликли ерувлик квантлари керак бўлади. Бундай ўтишларни рентген нурлари таъсирида амалга ошириш мумкин. Шунинг учун УБ спектрда $n \rightarrow \pi^*$ ва $\pi \rightarrow \pi^*$ ўтишлар амалий аҳамиятга эга.

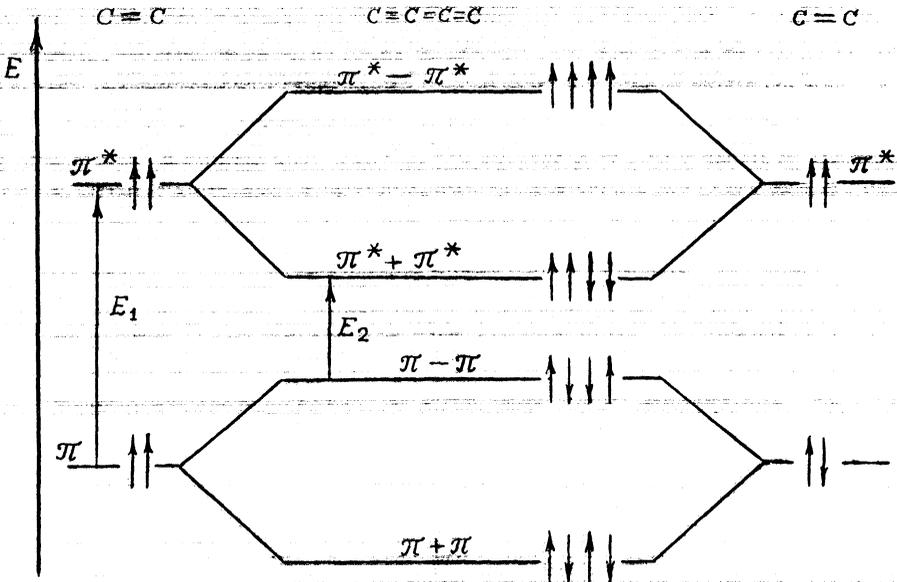


38-расч. $\text{Fe}(\text{DMAC})_4\text{Cl}_2 \cdot \text{LiCl}$ в КСl - иккинметиллацетамиддаги электрон спектри



39-расм. Қўзғатилган органик модда молекуласида содир бўладиган энергетик утишлар

Ажралган қўш боғли $C = C$ ва $C = N$ ва учламчи $C = C$ ва $C = N$ боғларда $\pi \rightarrow \pi^*$ утишлар 160 - 180 нм тўлқин узунлиги соҳасида бўлади. Кўп органик молекулаларда бир нечта қўшни жойлашган қўш боғлар бор (масалан, бутадиен -1,3, бензол ва бошқа). Бундай гуруҳлар спектрнинг маълум соҳасида электромагнит тўлқинларни ютали ва улар хромофор гуруҳлар деб номланади. Масалан, иккита $C = C$ боғ бир-бири билан боғланган бўлса, натижада уларнинг π - ва π^* - боғлари тўртта яъни $\pi + \pi$, $\pi - \pi$, $\pi^* + \pi^*$, $\pi^* - \pi^*$ боғларини ҳосил қилади (40-расм).



40-расм. Иккита қўш боғли $C = C$ таъсиридан келиб чиққан молекуляр орбиталларнинг диаграммаси

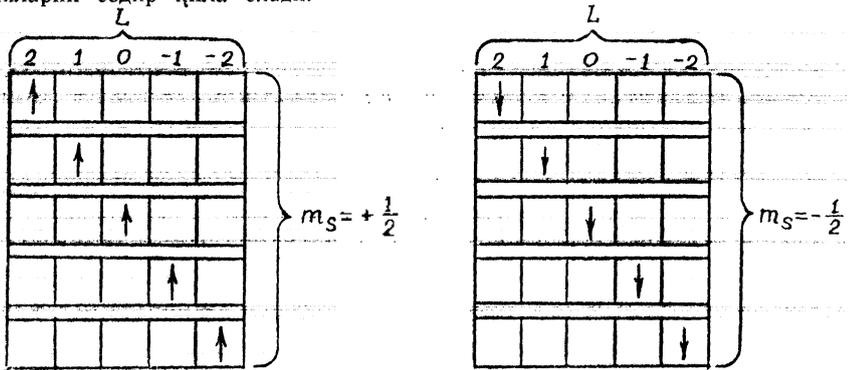
40-расмдан кўришиб турибдики. $>C=C=C<$ - системада юқори тўлган π - π орбиталдан пастки бўш $\pi^*+\pi^*$ - орбиталга электроннинг ўтиши учун сарфланадиган энергия (E_2) ҳолатда бўлган $C=C$ боғларда жойлашган электронларни қўзғатиш учун ($\pi \rightarrow \pi^*$) сарфланадиган (E_1) энергиядан анча кичик бўлади. Умуман қўш боғлар ортиши билан электрон спектрда ютилиш кичикроқ энергия соҳаларида, яъни, каттароқ тўлқин узунликларида содир бўлади.

УБ - спектрда асосий хромофорлар сифатида бир-бири билан боғланган $C=C$ - боғлар, карбонил гуруҳ ($C=O$), $C=C-C=O$ каби системалар, ароматик системалар кузатилади. Хромофорлар ёрдамида УБ - спектрда қараб модда молекуласида қандай структуравий элементлар борлигини аниқласа бўлади. Масалан, УБ - спектрда 200 - 900 нм чегарада ҳеч қандай ютилиш бўлмаса, юқорида кўрсатилган хромофор гуруҳлар текшириладиган бирикмада бўлмайди. Хромофор гуруҳнинг энергия ютиш максимуми унга боғланган бошқа атомларнинг табиатига қараб узун тўлқин томонга (батохром силжиш) ёки кичик тўлқин томонга (гипсохром силжиш) қараб ўзгаради.

Комплекс бирикмаларнинг электрон спектрларини тушуниш ва уларни изоҳлаб қўллаш учун тўртта қуйидаги эффектни билниш керак: металл ионларида электронларнинг ўзаро таъсирини, электронларнинг спин-орбитал ўзаро таъсирини, лигандларнинг металл ионларининг d - орбитал энергияларига таъсирини, Ян-Теллер эффектини. Шунинг учун d^n - конфигурацияли металл ионларининг комплексларининг электрон спектрларини кўриб чиқишдан аввал шу эффектларни кўриб чиқамиз.

4.2.1. МЕТАЛЛ ИОНЛАРИДА ЭЛЕКТРОНЛАРНИНГ ЎЗАРО ТАЪСИРИ ВА ТЕРМЛАР

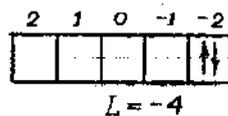
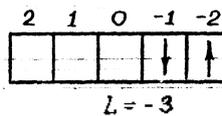
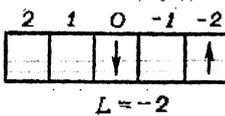
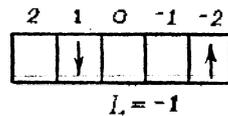
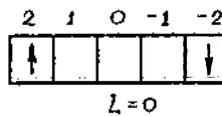
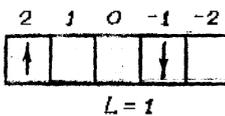
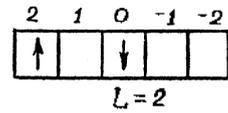
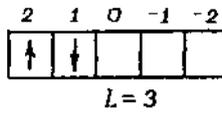
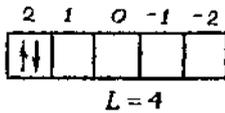
d^n - Конфигурацияли ионларда электрон-электрон ўзаро таъсир этишини энг содда d^1 - конфигурациядан бошлаймиз. Бу конфигурацияда битта электрон бор, шунинг учун унда электрон - электрон таъсир кучлари бўлмайди. Бу электрон 5 та d - орбиталда (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) ўнта усул билан жойлаша олади, демак ўнта микроҳолат конфигурацияларни содир қила олади:



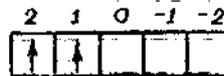
Кўрсатилган конфигурацияларни газсимон понда энергиялари бир хил, L нинг максимал қиймати иккита тенг бўлгани учун, электроннинг спин квант сони иккита қийматта ($+1/2$, $-1/2$) эга бўлиши мумкинлиги сабаблы ҳосил бўлган 10 та микроҳолат конфигурациялар 2D терм билан изоҳланади.

Энди d^2 -конфигурацияни кўриб чиқамиз. Иккита электроннинг мак-

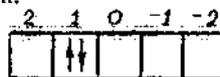
симал L қиймати 4 га тенг. Демак, умуман бундай ноллар учун бешта терм бўлиши мумкин (S , P , D , F , G). $L=4$ қиймат, фақат иккита электрон битта d - орбиталда жойлашганда ҳосил бўлади. Паули принципига биноан бу электронлар жуфтлашган бўлиши керак. Демак, S битта ноль қийматига эга ва терм 1G билан белгиланади. Бу терм қуйидаги 9 та микроконфигурациядан иборат:



F - терм L нинг максимал қиймати учга тенг бўлишига тўғри келади, иккита электрон Хундқоидашига биноан жуфтлашмаган бўлади:

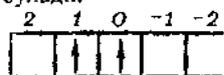


Иккита электрон $S = 1, 0, -1$, яъни учта умумий спин квант сонини ҳосил қилади. Шунинг учун терм 3F деб ёзилади. Бу термга ҳаммаси бўлиб 2F та микроконфигурация тўғри келади. Бу конфигурацияларни юқорида 1G терм учун тузилган конфигурацияларга ўхшаб тузса бўлади. D - термда L нинг максимал қиймати иккитга тенг бўлгани учун иккита электрон жуфтлашишга мажбур бўлади:



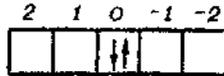
Демак, $S = 0$ ва термини ёзилиши 1D бўлади. Бу термга ҳаммаси бўлиб 5 та бир хил энергияли микроконфигурациялар тўғри келади.

P - термда L нинг максимал қиймати бирга тенг бўлгани учун электронлар жуфтлашмаган бўлади:



Демак, $S = 1, 0, -1$ га тенг бўлиши мумкин ва термини ёзилиши 3P бўлади.

Ниҳоят, S - термда $L=0$ ва иккита электрон мажбур ҳолда жуфтлашади:



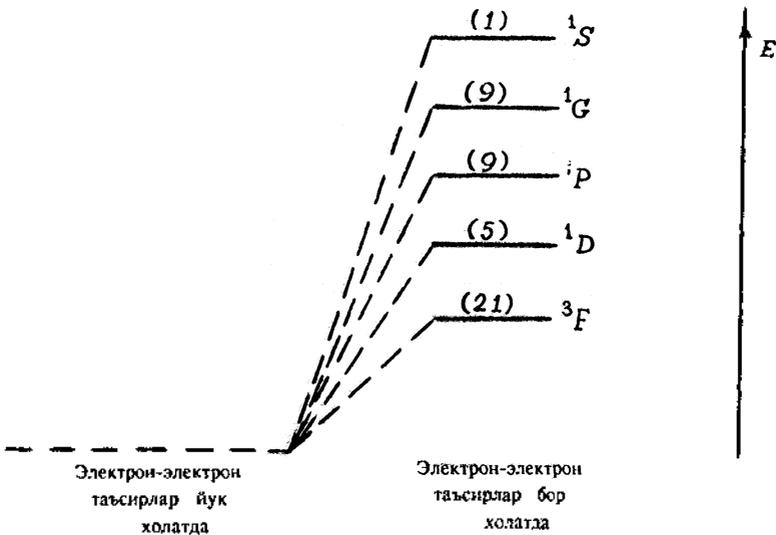
S битта ноль қийматга эга бўлгани учун терм 1S деб ёзилади. Унга фақат кўрсатилган битта микроконфигурация тўғри келади.

Шундай қилиб, d^2 - конфигурация 1S , 3P , 1D , 3F ва 1G термларга бўлинади. d^2 - конфигурация учун қўлланган операцияни ҳар қандай d^n -конфигурацияга ҳам қўллаш мумкин. Натижада 5-жадвалда кўрсатилган термлар келиб чиқади.

5-жадвал

Ҳар хил d^n - ионларнинг бўш термлари

n		Термлар
d^1	d^9	D^2
d^2	d^8	3F 3P 1G 1D 1S
d^3	d^7	4F 4P 2H 2G 2F 2D 2P
d^4	d^6	5D 3H 3G 3F 3D 3P 3P 1I 1G 1F 1D 1D 1S 1S
d^5		6S 4G 4F 4D 4P 2I 2H 2G 2G 2F 2F 2D 2D 2D 2P 2S



41 - расм. Газсимон d^2 -ионда электрон-электрон ўзаро таъсир натижасида ҳосил бўлган термларнинг энергетик жойла-ниши (қавсларда микроконфигурациялар сонни келтирилган)

5-жадвалдан кўришиб туришдики, d^1 - d^9 , d^2 - d^8 , d^3 - d^7 , ва d^4 - d^6 ионлар бир хил термлардан иборат. Бу натижа тешиқ форма-лизмга деб номланган қарашлар ёрдамида тушунтирилади. Масалан, d^1 кон-

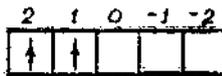
фигурацияни d^9 конфигурацияга эквивалент деб қараса бўлади, чунки d^9 -конфигурацияни битта электрони йўқ, яъни битта "тешиги" бор d^{10} -конфигурация деб ҳисобласа бўлади. Бу "тешик" битта электрон каби ўзини тутати, фақат электрондан фарқи шундаки, у энергияси юқори бўлган орбитални эгаллашга ҳаракат қилади. Худди шундай юқорида кўрсатилган электрон конфигурацияларни бир-бирига эквивалентлигини ва бир хил термлардан иборатлигини тушунтирса бўлади (5-жадвал). Бу жадвалда кўрсатилган термларни биттаси бўш газсимон ионнинг асосий энергетик ҳолатининг энг кичигига тўғри келади, қолган термлар эса ионнинг қўзғалган ҳолатларига тўғри келади. Масалан, d^2 -электрон конфигурацияга эга ион термларининг энергиялари 41-расмда кўрсатилгандек, нисбатида бўлади.

4.2.2. ЭРКИН ИОНЛАРДА СПИН-ОРБИТАЛ ЎЗАРО ТАЪСИР

Юқорида кўриб чиқилган эркин ионда электронларнинг ўзаро таъсир қилишидан ташқари ҳар қайси электроннинг спин моментининг магнит диполи (\vec{S}) унинг орбитал моменти (\vec{L}) билан ўзаро таъсирлашади. Бундай таъсир "спин-орбитал ўзаро таъсир" деб номланади. Спин-орбитал ўзаро таъсир электрон-электрон ўзаро таъсирга ўхшаб термларни парчаланшига олиб келади. Бу эффектни изоқлаш учун Рассел-Саундерс таъсир схемаси, яъни: $L \cdot S$, ёки $j \cdot j$ - таъсир схемаси қўлланилади. Агар электрон-электрон ўзаро таъсир кучлари термларни спин-орбитал таъсирга қараганда каттароқ энергетик парчаланшига олиб келса, унда биринчи усул қўлланади. $j \cdot j$ - схема эса тескари ҳолда, яъни спин-орбитал таъсир натижасида келиб чиққан термларнинг парчаланши электрон-электрон таъсир натижасида келиб чиққан термларнинг парчаланшидан каттароқ бўлган ҳолда қўлланилади. $j \cdot j$ схема $5d$ - ва f - элементларда термлар парчаланшини тушунтириш учун қўлланилади. Рассел-Саундерс схемаси эса каттароқ аҳамиятга эга бўлган $3d$ - металлларга ва уларнинг ионларига қўлланилади. Шунинг учун биз бу схемани чуқурроқ кўриб чиқамиз.

Атом ёки ионда ҳар қайси электроннинг орбитал бурчак моменти m_l бир-бири билан ўзаро таъсир қилиб умумий бурчак момент L ни ҳосил қилади. Электронларнинг спин моментларини умумий йиғиндис S билан белгиланади. Спин-орбитал ўзаро таъсир натижасида ҳосил бўлган бурчак момент J ҳарфи билан белгиланади. J квант сони $L-S$ дан $L+S$ гача қийматларга эга бўлади. Агар орбиталларнинг ярмидан ками электронлар билан тўлган бўлса, асосий терм учун J нинг минимал қиймати сатҳнинг энг кичик энергиясига мос келади. Агар орбиталнинг ярмидан кўли электронлар билан тўлган бўлса, унда J нинг максимал қиймати энергетик сатҳнинг энг кичик энергиясига тўғри келади. Агар мазкур орбиталнинг ярми электронлар билан тўлган бўлса, унда J фақат битта қийматга эга бўлади, чунки бунда $L=0$ тенг бўлади.

Юқорида айтилган фикрларга мисоллар келтираемиз. V(III) ионнинг асосий ҳолати (бу ерда ва кейин биз фақат ионнинг энг ташқи орбиталларини кўриб чиқамиз) катак диаграмма бўйича қуйидагича ёзилади:

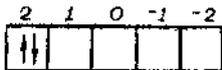


Бу диаграммадан бевосита L ва S қийматларини топсак бўлади. $L = +2 + 1 = +3$, $S = +1/2 + 1/2 = +1$. Қийматга 3 га тенг бўлгани учун терм F - ҳарфи билан белгиланади. Термнинг мультиплетлиги $2S+1$ формула орқали топилади ва $S = +1$ га тенг бўлган учун бу қиймат 3 га тенг.

Мультиплетлик, юқорида айтилгандек, терм чал томонининг юқорисига

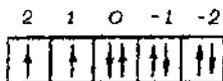
ёзилади: ${}^3F, J$ нинг қийматлари $|L-S|$ дан $|L+S|$ гача бўлган бутун сонлардан иборат. Демак, $V(III)$ иони учун $L=2, 3, 4$ га тенг бўлган қийматларни қабул қилади. Электронлар d -орбиталини ярмидан камини тўлдирганлари учун бу термга $J=2$ қиймат тўғри келади. Ёзилишида J нинг қиймати терми ўнг томонида, унинг пастида ёзилади. Демак, $V(III)$ ионини асосий терми 3F_2 ҳақида ёзилади ($L=3, S=1, J=4, 3, 2$).

Энди $V(III)$ ионининг қўзғалган ҳолатга мос келадиган термини ёзимиз. Бу ҳолатга қуйидаги каттак диаграмма мос келади:



Бу ҳолатда $L=+2+2=4$, (терм G ҳарфи билан ёзилади) $S=+1/2-1/2=0$, мультиплетлик $2S+1=2\cdot 0+1=1$. J қиймати $|4-0|$ дан $|4+0|$ гача ўзгаради, шундай қилиб, $V(III)$ ионининг терми 1G_4 кўринишида ёзилади ($L=4, S=0, J=4$).

$Ni(II)$ ионининг термини ёзиш усулини кўриб чиқамиз. Ионнинг энергетик ячсйкалар диаграммаси қуйидагича ёзилади:



Демак, бу ион учун $L=+2+1=3$; $S=+1/2+1/2=1$; $|L-S|=3-1=2$. $|L+S|=3+1=4$. $Ni(II)$ иониди d -орбиталнинг ярмидан кўпи электронлар билан тўлгани сабабли бу ион учун J нинг қиймати 4 га тенг бўлади. Натижада термининг ёзилиши 3F_4 бўлади.

Спин-орбитал ўзаро таъсир энергияси ξ (кси) ва λ (лямбда) параметрлар билан ифодаланлади. ξ - параметр ягона электронни спин-орбитал ўзаро таъсир энергиясини белгилайди. Демак, бу параметр термининг эмас, электроннинг микроҳолатини характерлайди. Параметр қуйидагича ифодаланлади:

$$\xi = \frac{z\sigma r^3 \cdot l^2}{2m^2 c^2} \langle r^{-3} \rangle$$

Бу ерда $\langle r^{-3} \rangle$ - электрондан ядрогача бўлган масофанинг, ўртача қиймати, m -электроннинг массаси, c - еруғлик тезлиги, $z\sigma r^3$ - ядронинг эффектив заряди.

λ термининг спин-орбитал хоссасини энергетик жиҳатдан ифодалайди. Энергетик жиҳатдан спин-орбитал ўзаро таъсирлашув $\lambda \cdot \vec{L} \cdot \vec{S}$ оператори билан аниқланади. λ ва ξ орасида қуйидаги боғланиш мавжуд:

$$\lambda = \pm \xi / 2S$$

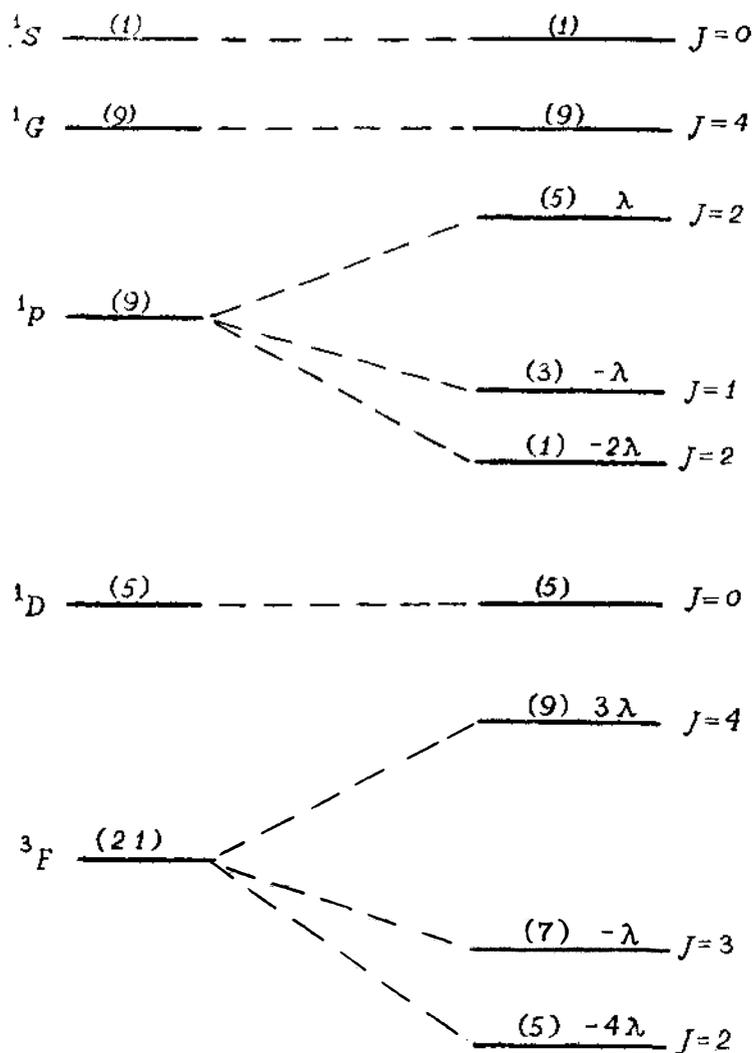
Спин-орбитал таъсир натижасида қўшимча парчаланган термлар орасидаги энергетик масофа қуйидаги формула билан топилади:

$$\Delta E_{j,j+1} = \lambda(j+1)$$

Масалан, $J=3$ ва $J=4$ бўлган иккита термининг энергетик фарқи бу формулага бинвоан 4λ га тенг бўлади.

Спин-орбитал таъсир натижасида термининг парчаланиши шундай бўладики, термининг ўртача энергияси доим сақланиб қолади.

Юқориди айўиб ўтилгандек, d^2 -газеимон ион электрон-электрон ўзаро таъсир натижасида 5 та термга бўлинади (41-расм). Энди бу ионга қўшимча спин-орбитал таъсирини кўриб чиқамиз. Ионнинг 3F асосий ҳолатига J нинг 4,3,2 қийматлари тўғри келади, бунда $J=2$ мос келадиган энергетик ҳолат энг кичик энергияга эга бўлади. Термининг тўлиқ белгиси 3F_2 .



42-расм. d^2 -конфигурациянинг электрон-электрон ва спин-орбитал ўзаро таъсирида парчаланиши

Қўзғалган 1D ҳолатда J фақат иккига тенг бўлади. 3P - ҳолат учун $J=0,1$ ва 2 сонларга тенг бўлиши мумкин. 1G учун $J=4$, 1S учун $J=0$. Спин-орбитал ўзаро таъсир натижасида ҳосил бўлган қўшимча термларнинг энергиялари қуйидаги формула ёрдамида топилади:

$$\frac{1}{2} \lambda [J(J+1) - L(L-1) - S(S+1)]$$

Демак, ҳар қайси термнинг энергияларини ҳисобласа бўлади (λ ўлчамида). Масалан, d^2 -конфигурациянинг асосий 3F_2 -терми учун бу формуладан қуйидаги қийматни топамиз:

$$\frac{1}{2} \lambda [2(2+1)] - 3(3+1) - 1(1+1) = -4\lambda.$$

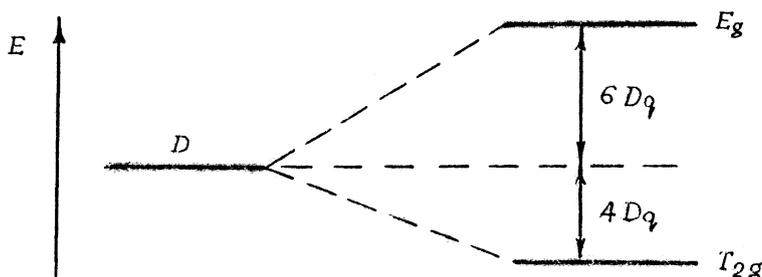
J нинг қолган қийматлари ва термлар учун худди шундай ҳисоблаш йўлини қўлласак, 42-расмда кўрсатилган d^2 -конфигурацияли ионнинг ҳам электрон-электрон ўзаро таъсир этиш натижасида, ҳам спин-орбитал ўзаро таъсир этиш натижасида ҳосил бўлган парчаланишлар диаграммасини чиқарсак бўлади ва спин-орбитал ўзаро таъсир этиш натижасидаги энергияларни λ қийматида кўрсатиш мумкин.

4.2.3 ЛИГАНДЛАРНИНГ МЕТАЛЛ ИОНЛАРИНИ d -ОРБИТАЛЛАР ЭНЕРГИЯСИГА ТАЪСИРИ

Координацион бирикмаларда d^n -конфигурацияга эга бўлган ионлар лигандларнинг электрон таъсирига учрайди. Натижада юқорида кўриб чиқилган термлар қўшимча ўз энергияларига кўра қуйидагича ейилади:

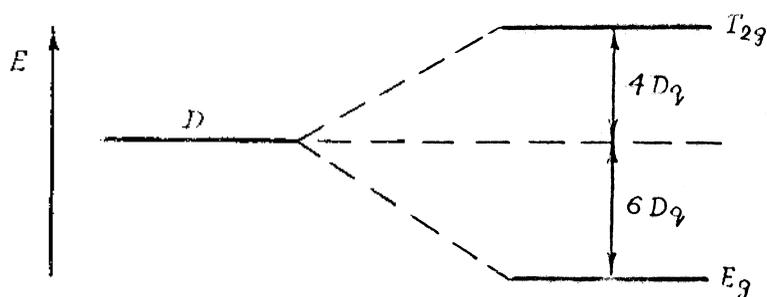
$$\begin{aligned} S &\rightarrow A_{1g} \\ P &\rightarrow T_{1g} \\ D &\rightarrow E_g + T_{2g} \\ F &\rightarrow A_{2g} + T_{1g} + T_{2g} \\ G &\rightarrow A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} \\ H &\rightarrow E_g + T_{1g} + T_{1g} + T_{2g} \\ J &\rightarrow A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} + T_{2g} \end{aligned}$$

Масалан, d^1 -конфигурацияли ионни оламиз. Бу конфигурацияга 2D терм тўғри келади. Ионни лигандларнинг октаэдрик майдонига жойласак, унда 2D терм $^2T_{2g}$ ($t_{2g}^1 e_g^0$ конфигурация) ва 2E_g ($t_{2g}^0 e_g^1$ конфигурация) ҳолатларига парчаланadi. Бу ҳолатларнинг фарқи шундаки, электрон t_{2g} -энергетик даражадан юқорироқ жойлашган e_g -даражага ўтади (43-расм):



43-расм. d^1 -электрон конфигурациядан ҳосил бўлган D -термининг октаэдрик майдонда парчаланиши.

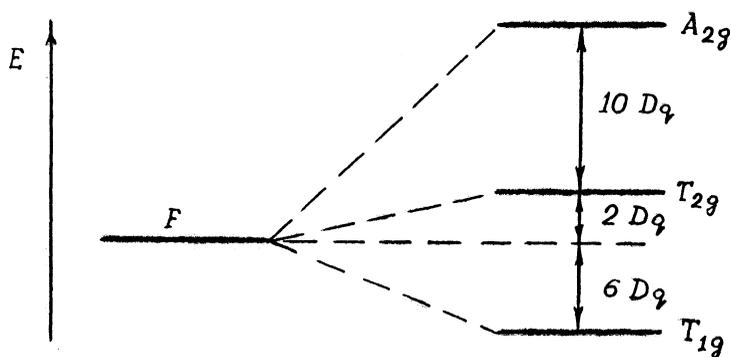
d^9 -электрон конфигурация учун 2D термининг парчаланиши 43-расмда кўрсатилган парчаланишнинг тескариси бўлади (44-расм):



44-расм. d^9 -электрон конфигурациядан ҳосил бўлган D -термин лигандларнинг октаэдрик майдонида парчаланиши.

d^6 -конфигурацияга тегишли D -терминнинг парчаланиши 43-расмда кўрсатилгандек, d^4 -конфигурацияни D -термин парчаланиши эса 44-расмда кўрсатилгандек бўлади.

Юқорида кўрсатилгандек, d^2 -конфигурацияни асосий термин 3F . Иккинчи энергияси юқорироқ термин 3P . Иккала термда электронлар жуфтлашмаган ҳолатда бўлади, шунинг учун бу термларни триплетли термлар деб номланади. 3F термин лигандларнинг октаэдрик майдонида ${}^3T_{1g}(F)$, ${}^3T_{2g}$ ва ${}^3A_{2g}$ ҳолатларга, 3P термин эса ${}^3T_{1g}$ ҳолатга айланади. d^2 -конфигурациядаги 3F термин бу ҳолатларга парчаланиши ва улар орасидаги энергетик фарқлар (Dq қийматида) 45-расмда кўрсатилган.

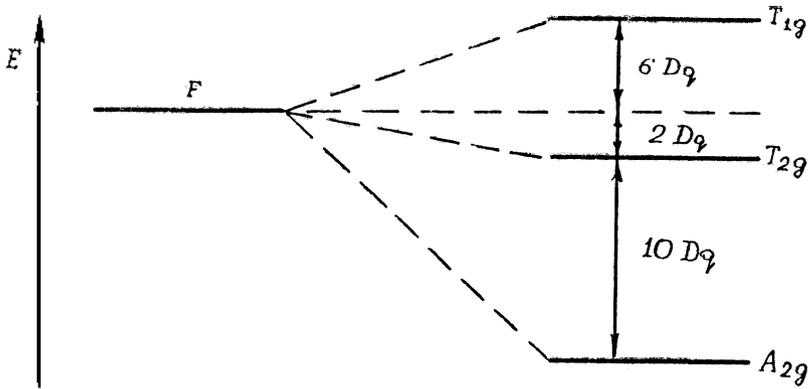


45-расм. d^2 -электрон конфигурациядан ҳосил бўлган F -терминнинг лигандлар октаэдрик майдонида парчаланиши

d^8 -электрон конфигурацияда 3F термин ҳолатларга парчаланиши 45-расмда кўрсатилгандан тескари бўлади (46-расм).

d^7 -конфигурацияга тегишли F -термин парчаланиши 45-расмда кўрсатилгандек, d^3 -конфигурацияга тегишли F -термин эса парчаланиши 46-расмда кўрсатилгандек бўлади. d^5 -конфигурацияга тегишли асосий ҳолатдаги 6S термин октаэдрик лиганд майдонида парчаланишга учрамайди.

Комплекс бирикмаларнинг электрон спектрларини изоҳлашда икки ҳолати эътиборга олиш керак. Биринчи ҳолатда металл ионидаги электронларнинг ўзаро таъриши кучлари, шу электронларни таъриши кучлари лигандларнинг электронларига нисбатан катта бўлади. Бу ҳол лигандларнинг кучсиз майдони деб номланади. Иккинчи ҳолатда тескари ҳолатида вужудга келади - металл ионларининг электронлари ва лиганднинг электронлари



46-расм. d^8 -электрон конфигурациядан ҳосил бўлган F -терминнинг лигандлар октаэдрик майдонида парчаланиши.

орасидаги итаришиш кучлари металл ионида бўлган электронларнинг ўзаро итаришиш кучларидан катта бўлади. Бу ҳол лигандларнинг кучли майдони дсб номланади.

6 -жадвалда октаэдрик комплексларни кучсиз ва кучли майдонда бўлган электрон конфигурациялари ва асосий ҳолатдаги терм ва спин сонлари келтирилган. Кучсиз майдонда электронлар иложи борича жуфтланмасликка ҳаракат қилади, натижада уларнинг умумий спин квант сонлари юқори бўлади. Кучли майдонда эса электронлар аввал кичик энергияга эга t_{2g} - орбитални тўлдиради ва ундан кейингина e_g -орбиталга ўтади. Натижада d^4 -, d^5 -, d^6 -, d^7 - конфигурацияли металл ионларининг комплекслари кучсиз ва кучли майдонда магнит хоссалари билан фарқ қилади.

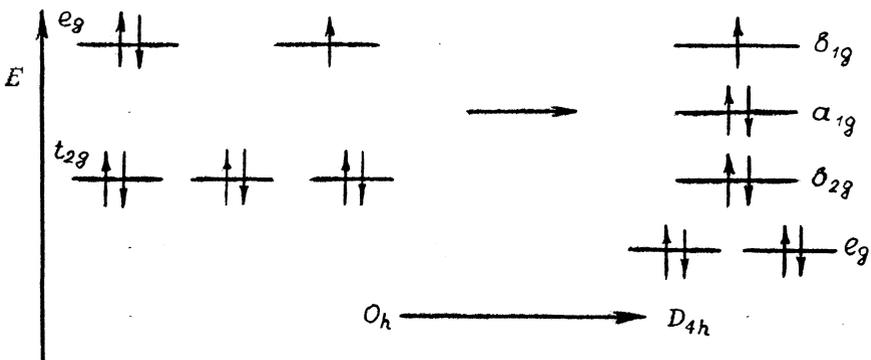
6-жадвал

Октаэдрик комплексларнинг электрон конфигурациялари ва асосий ҳолатлари

Кучсиз майдон				Кучли майдон		
Электронлар сони	электрон конфигурацияси	асосий	ҳолат	электрон конфигурацияси	асосий	ҳолат
		терм	спин		терм	спин
d^1	$(t_{2g})^1$	${}^2T_{2g}$	$\downarrow 2$	$(t_{2g})^1$	${}^2T_{2g}$	$\downarrow 2$
d^2	$(t_{2g})^2$	${}^3T_{1g}$	1	$(t_{2g})^2$	${}^3T_{1g}$	1
d^3	$(t_{2g})^3$	${}^4A_{2g}$	$3\downarrow 2$	$(t_{2g})^3$	${}^4A_{2g}$	$3\downarrow 2$
d^4	$(t_{2g})^3 (e_g)^1$	5E_g	2	$(t_{2g})^4$	${}^3T_{1g}$	1
d^5	$(t_{2g})^3 (e_g)^2$	${}^6A_{1g}$	$5\downarrow 2$	$(t_{2g})^5$	${}^2T_{2g}$	$\downarrow 2$
d^6	$(t_{2g})^4 (e_g)^2$	${}^5T_{2g}$	2	$(t_{2g})^6$	${}^1A_{1g}$	0
d^7	$(t_{2g})^5 (e_g)^2$	${}^4T_{1g}$	$3\downarrow 2$	$(t_{2g})^6 (e_g)^1$	2E_g	$\downarrow 2$
d^8	$(t_{2g})^6 (e_g)^2$	${}^3A_{2g}$	1	$(t_{2g})^6 (e_g)^2$	${}^3A_{2g}$	1
d^9	$(t_{2g})^6 (e_g)^3$	2E_g	$\downarrow 2$	$(t_{2g})^6 (e_g)^3$	2E_g	$\downarrow 2$
d^{10}	$(t_{2g})^6 (e_g)^4$	${}^1A_{1g}$	0	$(t_{2g})^6 (e_g)^4$	${}^1A_{1g}$	0

4.2.4. ЯН - ТЕЛЛЕР ЭФФЕКТИ

4.2.1 - 4.2.3 бўлимларда кўриб чиқилган эффектлардан ташқари комплекс бирикмаларнинг электрон структурасига ва электрон спектрларига таъсир қиладиган яна битта эффект мавжуд. Октаэдрик комплексларни тетрагонал чўзилиши ёки қисилиши Ян - Теллер эффектига олиб келади. Умумий ҳолда Ян - Теллер теоремасига биноан, агар молекуланing тузилиши чизийсимон бўлмаса ва унинг электрон ҳолати маълум бир хил энергияли орбиталлардан иборат бўлса, унда унинг симметрияси пасаяди, орбиталларнинг энергиялари қўшимча парчаланadi ва системанинг энергияси пасаяди. Бу эффектнинг таъсирини мис(II) ионида кўриб чиқамиз. Маълумки, бу иондаги 9 та d - электрон октаэдрик майдонда t_{2g} - ва e_g - орбиталларда жойлашган (6-жадвал). Молекулани октаэдрик симметриясидан (O_h) квадрат - тескис симметриясига (D_{2h}) тетрагонал бузилиш натижасида ўтиш пайтида системанинг энергияси пасаяди, t_{2g} - ва e_g - орбиталлар қўшимча парчаланadi:



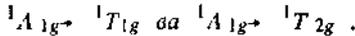
Бу ерда e_g - конфигурация b_{1g} ва a_{1g} конфигурацияларга бўлинади. Иккита электрон барқарор бўлган $a_{1g}(d_z^2)$ - орбиталда ва битта электрон барқарор бўлган $b_{1g}(d_{x^2-y^2})$ - орбиталда жойлашгани учун система умуман энергетик жиҳатдан барқарор бўлади. Орбиталларнинг энергетик жиҳатдан фақат шу тарзда жойланишини электростатик нуқтаи назардан тушунтириш мумкин. Маълумки, металнинг орбитали лиганд томонга йўналган бўлса, унинг энергияси катта бўлади ва лиганд металл томонга анчалик кўп яқинлашса, шунчалик металл орбиталининг энергияси ортади. Шунинг учун тетрагонал чўзилиш (иккита $M-L$ боғнинг z - ўқи бўйича узайиши ва қолган тўртта $M-L$ боғларнинг x ва y ўқлари бўйича қисқариши $b_{1g}(d_{x^2-y^2})$ - орбитални бсқарор қилиб $a_{1g}(d_z^2)$ - орбитални барқарорлигини таъминлайди. Тетрагонал қисил пайтида тескари ҳодиса бўлади - d_z^2 - орбиталнинг энергияси ортади, $d_{x^2-y^2}$ - орбиталнинг энергияси камаяди. Демак, Ян - Теллер эффектига биноан молекуланing симметриясини бузилиши натижасида энергия ютилади.

4.2.5. d^n - КОНФИГУРАЦИЯЛИ МЕТАЛЛ ИОНЛАРИ КОМПЛЕКСЛАРИНИНГ ЭЛЕКТРОН СПЕКТРЛАРИ

Юқорида келтирилган кристалл майдон назариясидан келиб чиққан натижалар комплекс бирикмаларнинг электрон спектрларини тушунтиришда

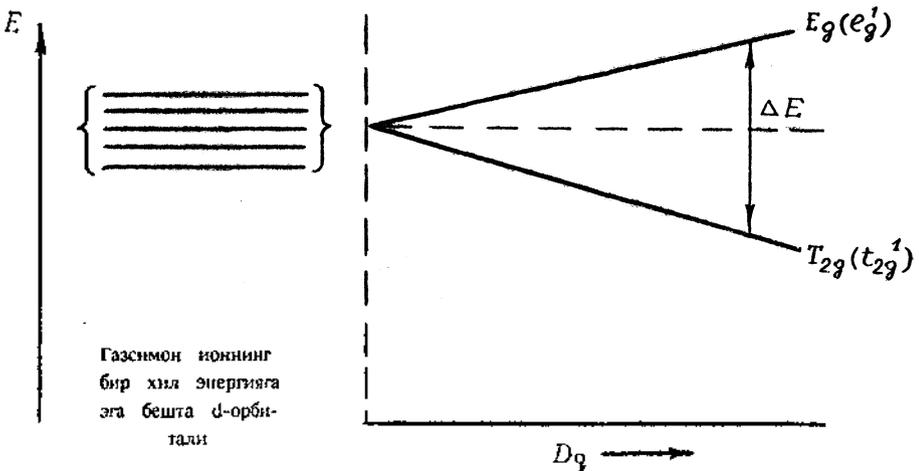
ва уларнинг электрон ва стереокимё тузилишларини аниқлашда катта ёрдам беради. Электрон спектр электронни битта ҳолатдан иккинчи қўзғалган ҳолатга ўтиши натижасида ҳосил бўлади. Электронларнинг ўтиши маълум танлаш қоидаларига бўйсунмади. Танлаш қоидаларига бўйсунмаган электрон ўтишлар таъқиқланган бўлади.

Биринчи қоида спинли танлаш қоидаси деб номланади. Бу қоидага биноан, агар электрон ўтиш пайтида спин ўзгарса ($\Delta S \neq 0$), бу ўтиш таъқиқланган бўлади. Демак, рухсатли электрон ўтиш мавжуд бўлиши учун комплекс бирикманинг спин ҳолати ўзгармаслиги керак. Масалан, кичик спинли (t_{2g})⁶ электрон конфигурацияга эга бўлган Co(III) нинг октаэдрик комплексларида электронлар битта синглет ${}^1A_{1g}$ термдан (6-жадвал) бошқа синглет ${}^1T_{1g}$ ва ${}^1T_{2g}$ термларга ўтиши мумкин:



Иккинчи қоида Лапорт бўйича танлаш қоидаси деб номланади. Бу қоидага биноан электрон битта ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтиши учун симметрия маркази бор комплексларда ҳолатни жуфтлиги ўзгариши керак. Масалан, $g \rightarrow u$ ва $u \rightarrow g$ ўтишлар (g - gerade (жуфт), u - ungerade (тоқ)) рухсатли, $g \rightarrow g$ ва $u \rightarrow u$ ўтишлар эса таъқиқланган ўтишлар бўлади. d - Орбиталлар жуфт симметрияга эга бўлганлиги учун ҳамма $d-d$ - ўтишлар формал нуқтай назардан таъқиқланган ўтишлар бўлади. Шунинг учун ҳам комплекс бирикмаларнинг электрон ўтиш жадаллиги кичик бўлади.

Тетраэдрик тузилишга эга бўлган комплексларда симметрия маркази бўлмагани учун, улар Лапорт бўйича танлаш қоидага бўйсунмаслиги мумкин. Натижада тетраэдрик комплексларда $d-d$ ўтишларнинг жадаллиги октаэдрик комплексларга қараганда анча катта бўлади.



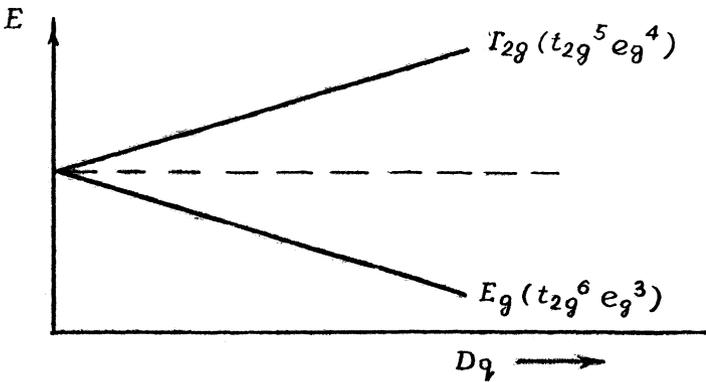
47-расм. d^1 -конфигурациянинг даражаларини октаэдрик майдонда парчаланиши.

Комплекс бирикмаларнинг электрон спектрларини тушунтиришни d^1 ва d^9 электрон конфигурацияга эга бўлган металл ионларининг комплексларидан бошлайдимиз. Комплекс ионнинг рангини берадиган $d-d$ - электрон ўтиш ва Dq (ионнинг октаэдрик майдонда ҳолатларга бўлиниш энергияси) орасидаги боғланишни Ti(III) ионининг (d^1 - конфигурация) октаэдрик ту-

зилишта эга булган $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ комплекси мисолида кўриб чиқамиз. Юқоридида айтилгандек, d^1 - конфигурация асосий ҳолатда 2D терм билан белгиланади. Октаэдрик майдонда бу терм ${}^2T_{2g}$ ва 2E_g ҳолатларга парчаланadi (47-расм).

Парчаланиш энергияси $10Dq$ ни ташкил қилади. Dq ни ортиши билан электрон ўтиш энергияси (ΔE) ҳам ортади. Бу расмда T_{2g} ва E_g чизиқларининг горизонтал чизиқ билан ҳосил қилган бурчак тангенси $-4Dq$ ва $+6Dq$ га тенг. Экспериментал электрон спектридан бевоқофта ютиш чизигининг частотасини, яъни $\Delta(\text{см}^{-1})$ ни топиш мумкин. Бу қиймат $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ комплексе учун 2000см^{-1} га тенг.

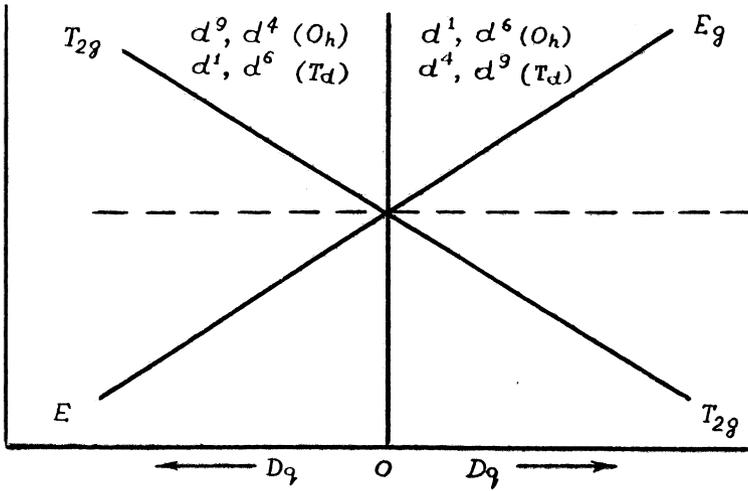
d^9 - электрон конфигурацияли ионларнинг энергетик диаграммаси d^1 - конфигурациянинг энергетик диаграммасига тескари (48 - расм). Демак, бундай ион комплексларининг E_g ва T_{2g} термларини октаэдрик майдонда Dq қиймати ортиши билан ΔE 48-расмда кўрсатилгандек ортади. Бу расмда E_g чизиқни ётиқлик бурчак тангенси $-6Dq$, T_{2g} - чизиқни ётиқлик бурчак тангенси эса $+4Dq$ га тенг.



48-расм. d^9 -конфигурацияни октаэдрик майдонда термларга Dq ортиши билан бўлиниши.

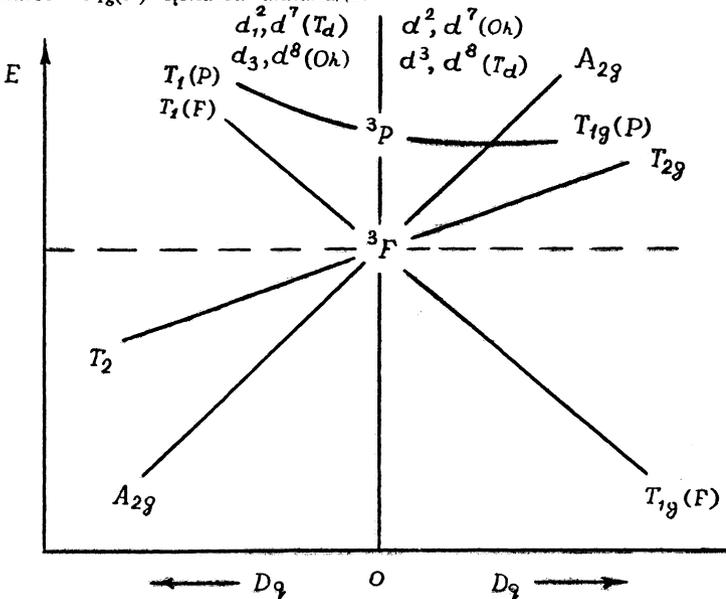
Юқоридида айтиб ўтилгандек, октаэдрик майдонда d^1 - ва d^6 -, d^4 - ва d^9 - конфигурацияли ионларни термларга бўлиниши бир хил бўлади. Тетраэдрик майдонда d^4 - ва d^9 - конфигурацияли ионлар пастда жойлашган T_{2g} ва юқоридида жойлашган E_g термларга парчаланадилар, d^1 - ва d^6 - конфигурацияли ионлар эса тескари, кам энергияли E_g ва кўпроқ энергияли T_{2g} - термларга парчаланadi. Бундай натижалар одатда Ортел диаграммалари ёрдамида яққол кўрсатилади (49 - расм).

Бу диаграммада ўнг томон октаэдрик шаклга эга d^1 -, d^6 - ва тетраэдрик шаклга эга d^4 - ва d^9 - комплекслар учун, чап томони эса октаэдрик шаклга эга d^4 -, d^9 - ва тетраэдрик шаклга эга d^1 - ва d^6 - комплексларга тегишли. Октаэдрик d^1 - ва d^9 -тетраэдрик комплекснинг бир хил диаграммага эга бўлиш сабаби шундаки, бу майдонларда d -орбиталларнинг энергетик парчаланиши қарама-қарши бўлади (49-расм).



49-расм. Юқори спинли d^{1-} , d^{4-} , d^{6-} ва d^{9-} комплексларнинг Орбел диаграммалари.

d^{2-} , d^{3-} , d^{7-} ва d^{8-} комплексларга тегишли Орбел диаграммаси 50-расмда келтирилган. Масалан, Юқорида кўрсатилгандек, (41 - расм), газсимон d^2 -конфигурацияли ион фақат иккита (3F ва 3P) триплет термдан иборат (қолган термлар синглет термлар). 3F - термнинг энергияси энг кичик. Dq қиймати ортиши билан 3F - терм $^3T_{1g}(F)$, $^3T_{2g}$ ва $^3A_{2g}$ ҳолатларга парчаланadi, 3P терм эса парчаланмайди ва фақат триплет $^3T_{1g}(P)$ ҳолатга айланади.

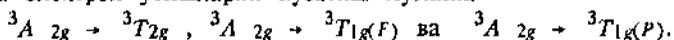


50-расм. Юқори спинли d^{2-} , d^{3-} , d^{7-} ва d^{8-} комплекслар учун Орбел диаграммаси.

Қаяслардаги F ва P белгилар газсимон ионлагги ҳолатларни қайси термлардан келиб чиқишини кўрсатади. Агар октаэдрик d^2 -ионнинг комплексини олсак (масалан, $V(III)$ - ионининг комплексини), унда Оргел диаграммасига кўра биз учта электрон ўтишни кузатишимиз керак:

${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}$, ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ ва ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3A_{2g}$. Учинчи электрон ўтиш икки электронли, яъни барабар иккита электрон асосий $(t_{2g})^2$ ҳолатдан қўзғалган $(e_g)^2$ ҳолатга ўтиши керак. Бундай ўтишни эҳтимоллиги жуда кичик бўлганлиги учун ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3A_{2g}$ ўтиш одатда электрон спектрларда кўринмайди ва, масалан, $[Y(II)6]^{3+}$ ионининг электрон спектрида фақат иккита, 17000 ва 24000 cm^{-1} да жойлашган ютиш чизиги бўлади. Биринчиси ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ иккинчиси эса ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ электрон ўтишларга тегишли бўлади.

Октаэдрик тузилишга эга бўлган $Ni(II)$ нинг комплекслари учун (d^8 - конфигурация) Оргел диаграммасига биноан (50-расмнинг чап томони) учта электрон ўтишларни кузатиш мумкин:



Ҳақиқатда, ҳамма $Ni(II)$ нинг октаэдрик комплексларининг электрон спектрларида учта ютиш чизиги мавжуд. Мисол тариқасида 7-жадвалда бир нечта $Ni(II)$ нинг октаэдрик комплексларини ютилиш чизикларини максимумлари ва уларнинг қайси ўтишларга тегишлилиги келтирилган.

7-жадвал

$Ni(II)$ нинг октаэдрик комплексларини электрон спектрларида ютилиш максимумлари

Лиганд	Электронларнинг ўтишлари		
	${}^3A_{2g} - {}^3T_{2g}$	${}^3A_{2g} - {}^3T_{2g}(F)$	${}^3A_{2g} - {}^3T_{2g}(P)$
H_2O	8500	15400	26000
NH_3	10500	17500	29200
$(CH_3)_2SO$	7730	12970	24040
$HC(O)N(CH_3)_2$	8500	13605(14900)	25000
$CH_3C(O)N(CH_3)_2$	7575	12740(14285)	23810

Комплекс бирикмаларнинг электрон спектрларини тулиқ тушунтириш учун Танабе - Сугано диаграммалари кенг қўлланади. Оргел диаграммаларига қараганда Танабе-Сугано диаграммаларида комплексларнинг кичик спин ҳолатлари кўринади. Бундай диаграммалар $E/B - 10Dq/B$ координаталарда ҳам кўринади. Бу ерда B - Рак параметрининг белгиси. Бу белги билан кўрсатиладиган параметр бўш ионда мавжуд бўлган термлар орасидаги энергетик фарқи кўрсатади ва одатда экспериментал усул билан эркин ионларнинг электрон спектрларидан топилади (8-жадвал).

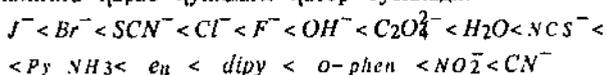
Танабе - Сугано диаграммасининг абсцисса ўқида асосий ҳолатнинг энергияси келтирилади, қолган ҳолатлар унга нисбатан тузилади. Танабе - Сугано диаграммалари $d^2 - d^8$ - конфигурациялар учун иловада келтирилган. Агар d^n - ион ҳам юқори спинли, ҳам кичик спинли бўлса, унда диаграмма икки қисмга вертикал чизик билан бўлинади. Иловадан кўриниб турибдики, бундай ҳолатлар d^4 -, d^5 -, d^6 - ва d^7 - конфигурацияларда бўлади. $Co(III)$ комплексларининг электрон спектрларини Танабе - Сугано диаграммаси ёрдамида изоҳлашни кўриб чиқамиз. $Co(III)$ нинг электрон кон-

Рак параметрининг (В, см^{-1}) баъзи d -ионлар учун қийматлари

Элемент	$M(\Pi)$	$M(\Psi)$
Титан	695	-
Ванадий	755	861
Хром	810	918
Марганец	860	965
Темир	917	1015
Кобальт	971	1065
Никель	1030	1115

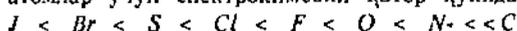
фигурацияси d^6 , 6-жадвалдан кўриниб турибдики, d^6 - конфигурацияда спин квант сони иккига тенг ${}^5T_{2g}$ асосий терм ва спин квант сони нолга тенг ${}^1A_{1g}$ асосий терм тўғри келади. Бу термлар диаграмма абсциссасини чап ва ўнг томонларида жойлашганлар. Электрон ўтишлар пайтида юқорида айтиб ўтилгандек, спин мультиплетлиги ўзгармаслиги керак. Демак, юқори спинли комплекслар учун фақат битта ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ электрон ўтишни кутишимиз керак. Ҳақиқатда, юқори спинли $[CoF_6]^{3-}$ комплекс ионни электрон спектрида фақат битта, 13000см^{-1} да жойлашган ютилиш доираси бор. Комплексни зангори ранги шу ютилишдан келиб чиқади. Кичик спинли комплекслар учун диаграммага кўра, иккита ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ ва ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ электрон ўтишларини кутиш керак. Ҳақиқатда, кичик спинли $[Co(en)_3]^{3+}$ ва $[Co(crO_4)_3]^{3-}$ комплексларнинг электрон спектрларида иккитадан ютиш доираси кузатилади. Биринчи комплекс сариқ рангли, унинг ютиш доираларининг максимумлари 21400 ва 16500см^{-1} да, иккинчи комплекс кўк рангли, унинг ютиш доираларининг максимумлари 8100 ва 7300см^{-1} да кузатилади.

Келтирилган мисолда ва 7-жадвалда келтирилган натижалардан лигандлар табиати ютилиш максимумларига ва d -орбиталларнинг парчаланиш энергиясига (Dq) бевосита таъсир қилиши кўриниб турибди. Металларни ҳар хил лигандлар билан ҳосил қилган комплексларини электрон спектрларини ўрганиш натижасида лигандлар d -орбиталларни қанчалик парчалаш кучига эга бўлганлигига қараб қуйидаги қатор тузилади:

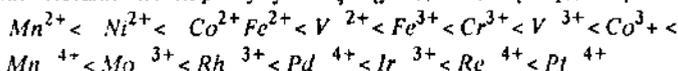


Бу қатор одатда "спектрохимёвий қатор" деб номланади. Бу қатор лигандларни Dq сини ошишига қараб тузилган, демак у малум металлни ҳар хил лигандлар билан ҳосил қилган комплексларини электрон спектрларида ютилиш максимумлари тахминан қасрда кутиш мумкин бўлади деган саволга жавоб беради.

Донор атомлар учун спектрохимёвий қатор қуйидагича бўлади:



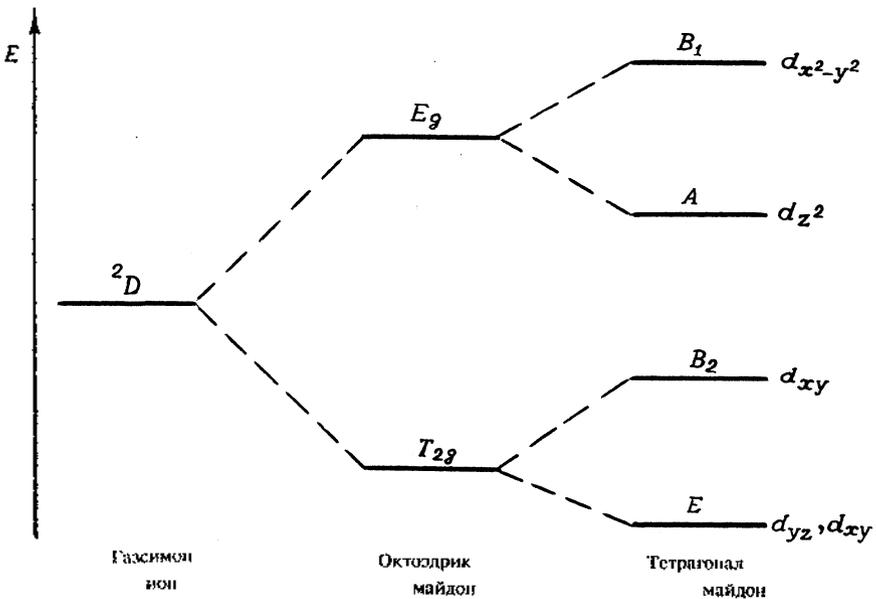
Ҳар хил металл ионлари учун Dq қуйидагича қаторда ортиб боради:



Демак, умумий ҳолда металл ионининг заряди орган сари Dq қиймати ҳам ортади. Икки зарядли ионлар учун $10Dq$ қиймати $7500-12500\text{ см}^{-1}$ чегарада, уч зарядли ионлар учун $14000 - 25000\text{ см}^{-1}$ чегарада бўлади.

Юқорида асосан октаэдрик тузилишга эга, бир хил лигандлардан иборат комплексларнинг электрон спектрларини изоқлашни кўриб чиқдик. Бошқа структурага эга (масалан, тетрагонал, тетраэдр) комплексларни электрон спектрларни тушуниб, уларга асосан комплексларни структурасини аниқлаш учун биринчи навбатда структурани металл ионининг ҳар хил энергетик ҳолатларига таъсир этишини кўриб чиқишимиз лозим.

Агар d^1 - комплексларни олсак, юқорида кўрсатилгандек уларнинг газ-симон ҳолатдаги 2D терми октаэдр майдонда E_g ва T_{2g} термларга парчаланadi. Октаэдрик майдон тетрагонал бузилишга учраса (масалан, олтига лиганддан биттаси ёки баравар иккитаси марказий иондан узоқлашса), E_g ва T_{2g} термлар ҳам парчалана бошлайди (51-расм). Демак, тетрагонал майдонда термлар сони кўпроқ бўлгани сабабли электрон ўтишлар биттадан (октаэдрик майдон) кўпроқ бўлиши керак. Шунинг учун ҳар хил лигандли октаэдрик комплексларда уларнинг тетрагонал бузилиши сабабли (масалан, транс $[Ti A_4 B_2]^{3+}$ да), квадрат пирамида ва квадрат тузилишга эга бўлган d^1 - комплексларда биттадан ортиқ ютилиш чизиқлари бўлиши керак.

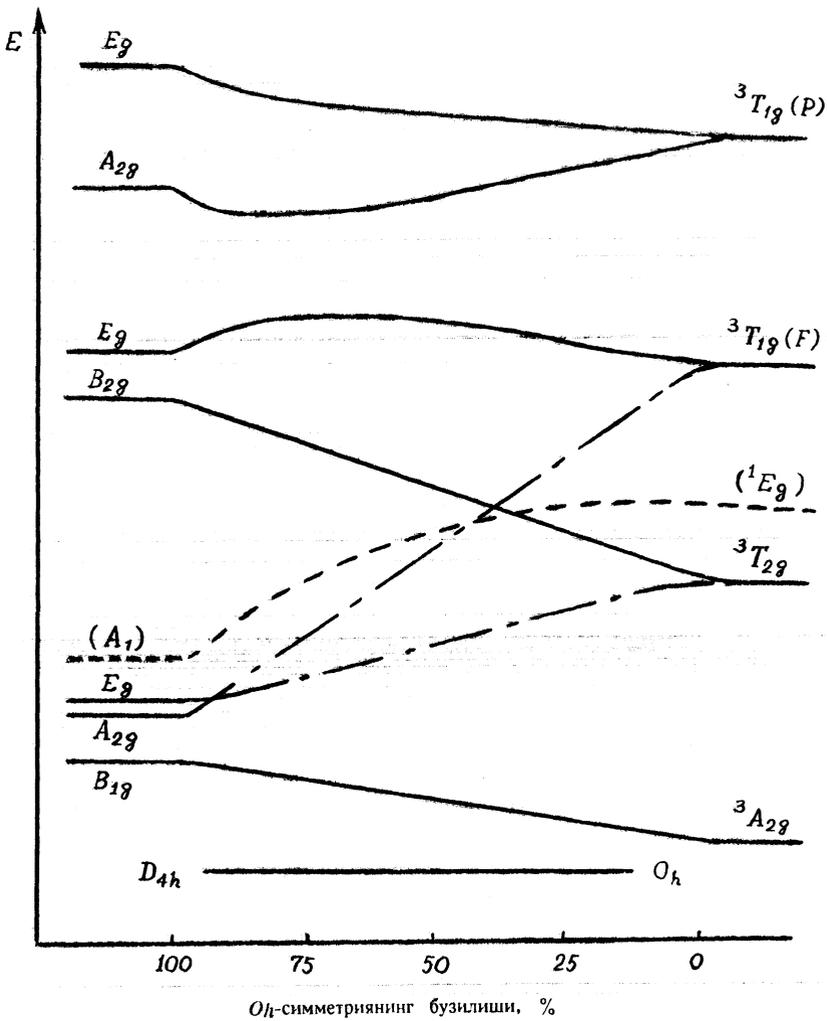
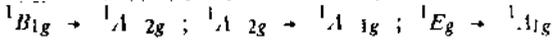


51-расм. d^1 -комплексларнинг октаэдрик ва тетрагонал майдонда парчалануш схемаси.

Энди тетрагонал бузилишни d^8 -конфигурацияга эга Ni(II) комплексларида кўриб чиқамиз. 52-расмнинг унғ томонида октаэдрик майдонга (O_h) тегишли энергетик даражалари, чап томонда эса текис квадрат майдонига (D_{4h}) тегишли энергетик даражалар тетрагонал бузилиш ортиши билан бир-бирига ўтишлари кўрсатилган.

Октаэдрик комплексда иккита транс-ҳолатда жойлашган лиганд билан металл орасидаги боғларнинг тўлиқ узилиши 100% ли тетрагонал бузилишга, яъни, текис квадрат комплексини ҳосил бўлишга олиб келади. Тетрагонал бузилиш пайтида кичик энергиянинг ҳолати триплетдан синглетга ўтади,

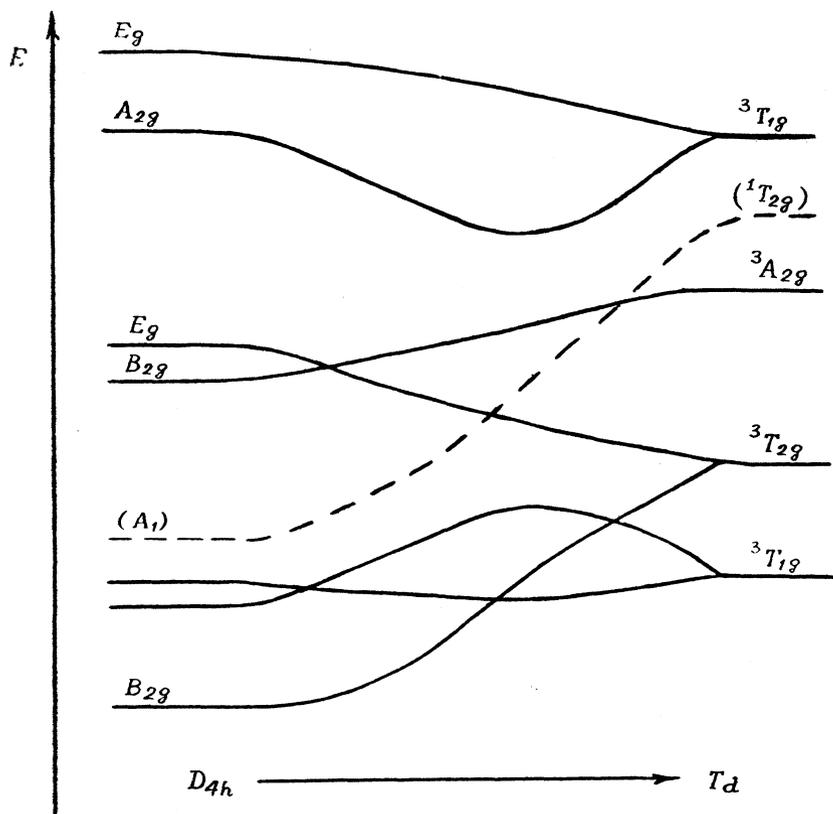
яъни комплекске диамагнит бўлиб қолади. Текис квадрат комплексларда қуйидаги электрон ўтишлар кузатилиши мумкин:



52-расм. Ni(II) комплексларида тетрагонал бузилишнинг энергетик даражаларга таъсири

Одатда квадрат текис тузилишга эга бўлган Ni(II) комплексларнинг электрон спектрларида битта, иккита ёки учта юқори жадалликка эга бўлган ютилишчи чизиқлари мавжуд ($\nu = 100-350$). Бу чизиқлар $14000-18000 \text{ см}^{-1}$ чегарада жойлашадилар. Демак, Ni(II) комплексларнинг октаэдрик ёки квадрат текис тузилишга эга бўлишини электрон спектрларидан аниқлаш мумкин.

Координацион сони тўртга тенг бўлган Ni(II) ning комплекслари квадрат текис тузилишдан ташқари тетраэдрик тузилишга ҳам эга бўлиши мумкин. D_{4h} -симметриядан T_d - ўтиш пайтида энергетик даражалар 53-расмда кўрсатилгандек ўзгаради.

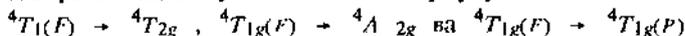


53-расм. D_{4h} - ва T_d - симметрияли комплексларнинг энергетик сатҳлари.

Тетраэдрик комплексларнинг электрон спектрларида ϵ янада катта бўлади, чунки тетраэдрда симметрия маркази бўлмайди. Бундай комплексларда одатда учта ютилиш чизиклари (ν_1 , ν_2 , ν_3) кутилади, улар ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_2(\nu_1)$, ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3A_2(\nu_2)$ ва ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$ (ν_3) электрон ўтишларга мос келади.

$Ni(II)$ ning тетраэдрик комплекслари парамагнит хусусиятга эга бўлади. Мисол тариқасида 54-расмда O_h , T_d - ва D_{4h} симметрияга эга комплексларнинг электрон спектрлари келтирилган. Октаэдрик, квадрат текис ва тетраэдрик тузилишга эга бўлган $Ni(II)$ комплексларини электрон спектрларига қараб бир-бирдан фарқ қилса бўлади.

$Co(II)$ ning октаэдрик ва тетраэдрик тузилишга эга бўлган комплексларини ҳам уларнинг электрон спектрларига қараб ажратиб мумкин. $Co(II)$ ning электрон конфигурацияси d^7 , одатда унинг октаэдрик комплекслари юқори спинли бўлади. Демак, Ордел диаграммасидан ёки Танабе-Сугано диаграммасидан бундай комплекслар учун



электрон ўтишларга тегишли учта ютилиш чизигини курсатиш мумкин.

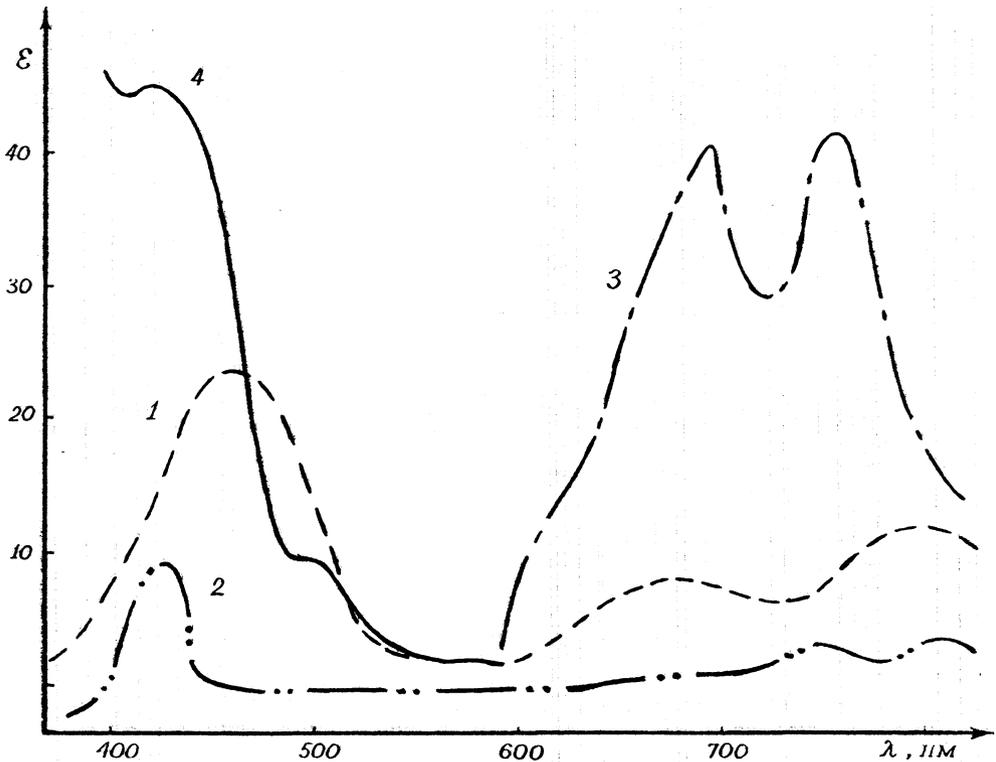
${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}$ ўтиш икки электронли бўлгани учун у одатда кузатишмайди. Октаэдрик тузилишга эга $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ комплекс ионида 20000

см^{-1} да жойлашган ютилиш чизиги ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ ўтишга, 8350 см^{-1} да жойлашган ютилиш чизиги эса ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}$ ўтишга тегишлидир. Ютилишларнинг экстинкция коэффициенти (ϵ) 2-5 ни ташкил этади.

Тетраэдрик юқори спинли $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ комплекси учун Орбел диаграммисига биноан учта электрон ўтишни кузатиш керак:



Биринчи ўтиш 15000 см^{-1} ($\epsilon = 600$), иккинчи ўтиш 520 см^{-1} ($\epsilon = 70$) ва учинчи ўтиш $3000-4500 \text{ см}^{-1}$ чегарада кузатилади. Учинчи ўтиш одатда ИК чизиклар тўлқин узунликлари оралиғида стади билан аралашиб кетади. Биринчи ва иккинчи ютилиш чизиклари бир нечта қўшимча чизикларга бўлинади. Бу натижа ҳолатларнинг спин - орбитал ўзаро таъсири натижасида келиб чиқади. Шундай қилиб, электрон спектрлардан октаэдрик ва тетраэдрик тузилишга эга бўлган Co(II) нинг комплексларини бир - бирдан осонгина фарқ қилиш имконияти мавжуд.



54-расм. Баъзи никель(II) нинг комплексларини электрон ютилиш спектрлари.

- 1 - $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{PO})_4(\text{ClO}_4)_2$ комплекс CH_3NO_2 эритмасида (D_{2d});
 - 2 - $\text{Ni}[(\text{CH}_3)_2\text{SO}]_6(\text{ClO}_4)_2$ комплекс $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ эритмасида (O_h);
 - 3 - NiCl_4^{2-} комплекс CH_3NO_2 эритмасида (T_d);
 - 4 - Ni(II) (иккиметилглиоксимат) $_2$ комплекс CHCl_3 эритмасида (D_{4h}).
- 3 эри чизикда $\epsilon / 5$ ни λ дан боғлилиги келтирилган.

Электрон спектрлар ёрдамида структуравий масалаларни ечишни бошқа ионларни комплекслари учун ҳам қўлласа бўлади. Ҳозирги замонда электрон спектрлар ҳаёт процессида катта аҳамиятга эга бўлган металлоферментларнинг тузилишини аниқлашда ҳам катта ёрдам беради. Бундай изланишларни амалга ошириш учун баъзида битта металл иккинчи, электрон спектри бой металлга алмаштирилади. Масалан, рухний кобальт(II)га алмаштирган карбоангидразани электрон спектри металл иони тетраэдри марказида жойлашганлигини кўрсатди. Эритрокуприн деб номланган таркибида мис(II) иони бор оқсилни электрон спектридан мис(II) тўртта азот атомлари билан боғланганлигини аниқлаган. Стеллацианин деб номланган оқсил таркибида мис(II) ионини кобальт(II) га алмаштирилиб ўрганилган, бу ҳолда Со(II) бирикмаларнинг электрон спектрларини изоҳлаш мис(II) бирикмаларнинг электрон спектрларини изоҳлашдан осонроқ бўлади. Натижада кобальт(II) ёки тетраэдр конфигурациянинг марказида жойлашганлиги, ёки комплекснинг координацион сони 5 га тенг бўлиши аниқланди. Бундан ташқари заряд ўтказиш чизигидан $Co-SR$ боғ борлиги ҳам аниқланди.

Фермент системаларда порфиринли комплексларнинг борлиги 25000 см^{-1} атрофида ютилиш чизигидан аниқланса бўлади. Бу ютилиш $n \rightarrow \pi^*$ ўтиш натижасида содир бўлади. Порфиринли комплексларнинг электрон спектрларида яна иккита кичик жадалликка эга ютилиш чизиқлари мавжуд. Бу ютилиш чизиқларининг асосида цитохромлар классификация қилинган.

4.3. ТЕБРАНИШ СПЕКТРОСКОПИЯСИ

Инфракизил чегарадаги квант энергиялари молекулаларда тебраниш ўтишлар энергиясига тўғри келади ($10^{-2}-10^{-1}$ эВ $100-1000\text{ см}^{-1}$). Бундай энергия қийматларида модданинг тузилиши ўзгармайди. Ўзгаришга молекуланинг тебраниш ва айланиш харакатлари учрайди ва натижада тебраниш-айланиш спектрлар ҳосил бўлади. Молекуланинг маълум ўқ атрофида айланиши одатда ютилиш чизигининг парчаланишига олиб келмай уни кенгайтиради. Шунинг учун ИК спектрлар фақат тебраниш спектрлари деб номланади. Тебраниш ва айланиш энергетик ўтишларини ютилиш спектрларида (ИК спектрлар), тарқалиш спектрларида ва комбинацион сочилиш спектрларида кўриш мумкин.

Модданинг ИК спектрига олинган учун унинг диполь momenti ўзгариши керак, КС спектрига олиш учун молекуланинг қутбланувчанлиги ўзгариши керак. ИК ва КС спектрлар бир-бирини тўлдирадилар, чунки уларда танлаш қоидалари ҳар хил бўлади.

ИК ва КС спектрларни координацион бирикмаларда қўллаш усулларини кўриб чиқишдан аввал бу усулларни қисқа ҳолда назариясини кўриб чиқамиз. Икки атоми АВ молекула А ва В массага эга бўлган соққага ўхшаш ўзаро пружина оралиги боғланган система деб қабул қиламиз. А ва В соққалар мувозанат ҳолатдан Δr масофага узоқлаштирилганда уларни мувозанат ҳолатга қайтарувчи f куч ҳосил бўлади ва бу куч Δr га тўғри пропорционал бўлади:

$$f = -k \cdot \Delta r$$

Бу ерда $\Delta r = r - r_{\text{мув}}$, r - соққалар орасидаги масофа, $r_{\text{мув}}$ - мувозанат пайтадаги соққалар орасидаги масофа, k - системанинг куч доимийси.

Кўриб чиқилган система гармоник осциллятор модели деб номланади. Гармоник осцилляторнинг потенциал энергияси қуйидаги формула билан ифодаланади:

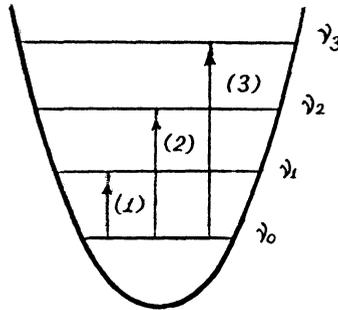
$$V = \frac{1}{2} \cdot k \cdot (\Delta r)^2$$

Бу тенглама график усулда чизилса симметрик парабола ҳосил бў-

лади. Квант механикасига кўра, ҳар бир молекула аниқ энергетик сатҳларга эга бўлади:

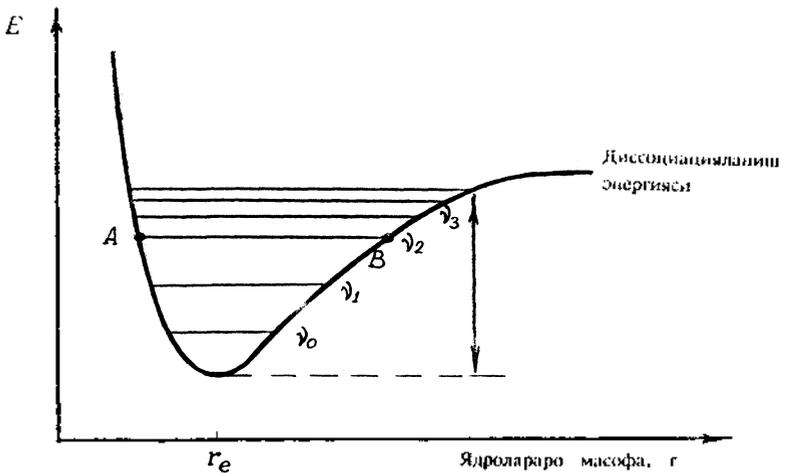
$$E_\nu = h\nu \left(\nu + \frac{1}{2} \right)$$

Бу ерда E_ν — ν - ҳолатдаги энергия, $\nu=0,1,2,\dots$ — тебраниш квант сони, ν — ($\Delta\nu=1$) ҳолатлар орасидаги энергетик ўтишга тегишли частота. Демак, параболада бир нечта квант сонларига тегишли энергетик сатҳлар ҳосил бўлади (55-расм).



55-расм. Гармоник осцилляторнинг бир маромдаги тебраниш ҳолатлари.

Аmmo ҳақиқатда учрайдиган икки атомли молекулаларнинг потенциал энергияларини эгри чизиқлари тўғри парабола билан ифодаланмайди ва уларда тебраниш энергиялар сатҳлари орасидаги масофа бир хил бўлмайди ва у аста-секин камайиб боради (56-расм).



56-расм. Икки атомли молекула учун Морзе энергетик эгри чизиғи.

Энергетик сатҳларнинг бир-бирига яқинлашиб бориши молекуланинг кўпроқ ангармоник тебранишларга учрашини кўрсатади. Ангармоник тебра-

нишлар деб чўзилган молекула ўзининг илгари ҳолатига қайтмайдиган тебранишларга айтилади.

ИК спектрларда иккита танлаш қондаси бор. Биринчи танлаш қондасининг маъноси шундан иборатки, ИК нурланиш энергиясини ютиши учун молекула тебраниш пайтида ўзининг диполь моментини ўзгартириши керак. Иккинчи танлаш қондасига биноан нурланишнинг ютилиши пайтида фақат $\Delta v = +1$ га тенг энергетик ўтишлар содир бўлади. Шунга кўра кўпинча молекулалар оддий температурада ю тебраниш ҳолатига эга бўлганликлари сабабли $v_0 \rightarrow v_1$ энергетик ўтишлар содир бўлиши керак. 55-расмда бу ўтишга (1) белги қўйилган. Айтилган ўтишга тўғри келган энергиянинг частотаси асосий частота деб номланади. Қондага биноан гармоник осциллятор схемасида (55-расм) (2) ва (3) белгилари ўтишлар таъқиқланади. Аммо, кўпинча молекулалар, гармоник осциллятордан фарқ қилганлиги сабабли, бу ўтишлар ҳам кузатилади $v_0 \rightarrow v_2$ ва $v_0 \rightarrow v_3$ ўтишлар: иккинчи ва учинчи обертон деб номланади. Иккинчи обертоннинг жадаллиги асосий ўтишнинг жадаллигидан ўн барабар кичик, учинчи обертоннинг жадаллиги эса асосий ўтишнинг жадаллигидан одатда юз барабар кичик бўлади.

Асосий частотанинг куч доимийлигини қуйидаги формула билан ҳисоблаш мумкин:

$$\Delta E = \left(\frac{h}{2\pi} \right) \cdot \left(\frac{k}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Бу ерда ΔE - v_0 ва v_1 орасидаги энергетик фарқ; μ - келтирилган масса, А ва В атомлардан иборат молекула учун μ қуйидаги формуладан топилади:

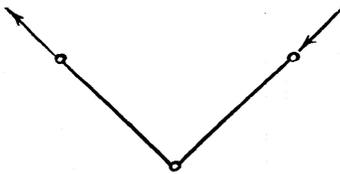
$$\mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}$$

h - Планк доимийси; k - куч доимийси.

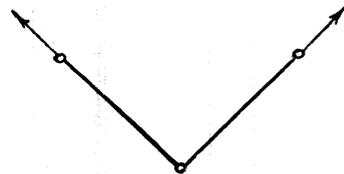
Кўп атомли системада мураккаб тебранишларни бир нечта нормал тебранишлар йиғиндиси деб қабул қилса бўлади. N - атомли молекулада нормал тебранишлар сони $3N - 6$ га тенг. Бир ўқда жойлашган молекулада эса нормал тебранишлар сони $3N - 5$ формула билан топилади.

Одатда тебранишлар икки турга бўлинади: чўзилиш, яъни валент тебранишлар ва букилиш (деформацион) тебранишлар. Валент тебранишлар ν ҳарфи билан, бир текисликда содир бўладиган деформацион тебранишлар δ ҳарфи билан, бир текисликда бўлмаган деформацион тебранишлар эса π ҳарфи билан белгиланади. Бу белгиларнинг таъғига as (асимметрик) ва s (симметрик) индекслар қўйилади.

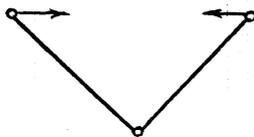
57-расмда валент ва деформацион тебранишларнинг турлари келтирилган.



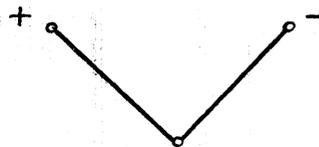
асимметрик



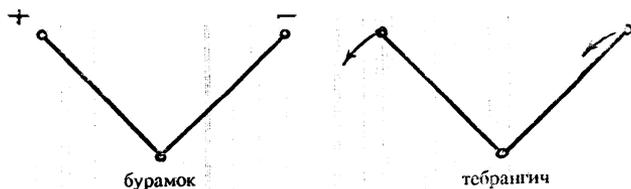
симметрик



кайчиқсимон



эллиптиқсимон



57-расм. Тебранишларнинг турлари: α - валент тебранишлар, δ - деформацион тебранишлар; "+" ва "-" белгилар билан текисликка перпендикуляр бўлган тебранишлар кўрсатилган

Ҳар бир модда ўзига хос тўлқин узунлигидаги сруғлик нурларини ютиш хусусиятига эга бўлганлиги туфайли ИК спектрда кузатиладиган ютилиш чизиқларининг жойланиши ва ва уларнинг жадаллигига қараб модда тузилиши урганилади. Молекула тебраниш пайтида унинг диполь momenti қанчалик кўп ўзгарса, ютилиш чизигининг жадаллиги шунчалик катта бўлади. Ҳар хил электрманфийликка эга бўлган атомлардан иборат молекула катта жадалликка эга ютилиш чизиқларини беради. Атомларнинг электрманфийликлари бир хил бўлса, унда ютилиш чизигининг жадаллиги кичик бўлади. Масалан, C - N, C - O, C = O, C = N - боғларга тегишли ютилиш чизиқларининг жадалликлари катта, C - C боғни эса ютилиш чизиги кичик жадалликка эга. Ютилиш чизигининг жадаллигини кўрсатиш учун қуйидаги сифатли белгилар ишлатилади: ж.к. (жуда кучли), к. (кучли), ўр.к. (ўртача кучли), кс. (кучсиз).

ИК спектрда кузатилган ютилиш чизиқларининг частоталарини маълум боғларга тегишли эканликларини умумий ҳолда координат анализи ёрдамида тўлиқ таҳлил қилиш мумкин. Аммо бундай усул фақат ЭҲМ ёрдамида бажарилиши мумкин ва кўп вақт талаб қилади. Шунинг учун ИК спектрларни таҳлил қилишда кўпроқ тебраниш спектрлари назарияси, жуда кўп моддаларнинг олинган ва изоҳланган спектрлари ва эмпирик усуллар қўлланади. Эмпирик усул молекулаларда маълум "гуруҳли частоталар" мавжудлигига асосланади. Бу частоталарнинг мавжудлигига асосан тебранаётган боғ сабаб бўлиб, молекуланинг олган қисми унга жуда кам таъсир қилади. Гуруҳнинг жадаллик ютилиш чизиқлари характеристик ютилиш чизиқлари деб номланади. 9 - жадвалда бир нечта кўп тарқалган кимёвий гуруҳларнинг характеристик частоталарининг чегаралари келтирилган.

Комплекс бирикмаларнинг тебраниш спектрлари юқори частотали ($4000-650 \text{ см}^{-1}$) ва кичик частотали ($650-50 \text{ см}^{-1}$, узоқ ИК майдон) майдонларга бўлинади. Юқори частотали майдонда лиганднинг характеристик частоталари ишлатилади (масалан, ва бошқа гуруҳлар). ИК спектрнинг кичик частотали майдонида бевосита металл - лиганд боғларга тегишли ютилиш чизиқлари кўринади. Бу ютилишларни аниқлаш катта аҳамиятга эга, чунки уларга M - L қараб боғнинг куч доимийликларини ҳисобласа бўлади. Лекин кўп ҳолатларда M - L боғга тегишли ютилиш чизиқларини топиш қийин масала бўлади, $650 - 50 \text{ см}^{-1}$ чунки майдонда лигандларнинг деформацион ва тебранма тебранишларига тегишли ютилиш чизиқлари бўлади. M -L боғга тегишли ютилиш чизиқларини аниқлашда металлнинг бошқа изотопларини ишлатиш ёрдам беради.

Баъзи кўл тарқалган гуруҳларнинг характеристик частоталари

Частота чегаралари, ν	Спектрал информация
3600-2500	C, O, N, S билан боғланган H атомлар, бу боғларга тегишли ν .
2400-2100	$\nu(C \equiv C), \nu(C \equiv N), \nu(N \equiv N), \nu(C-D), \nu(D-D), \nu(P-H), \nu(Si-H)$
2200-1900	$\nu(C=C=C), \nu(C=C=O), \nu(C=C=N), \nu(N=C=S)$
1850-1600	$\nu(C=O), \nu(C=N), \nu(N=O), \nu_{as}(NO_2), \nu(C=NR_2)$
1650-1450	$\delta(N-H), \nu(N=N), \delta(CH), \nu_3(NO_2), \nu_{as}(S=O), \delta(OH), \nu(C-H)$
1300-1000	$\delta(C-O), \nu(C-O), \nu(C-N), \nu(C-S), \nu(P=O), \nu(C-F), \nu(S=O), \nu(Si-O), \nu(P-O-C), \nu(P-OH)$
1000-800	$\delta(CH), \nu(S-O), \delta(NH)$
750-695	$\nu(C-Cl), \nu(C-Br), \nu(C-I)$

10-жадвалда ҳар хил $M-I$ боғ бор системаларда металл билан бевҳита лиганд атоми боғланган тебранишларнинг ва лиганднинг ўзига хос тебранишларининг частоталарини чегаралари кўрсатилган. 9 ва 10 жадидалар ёрдамида янги олинган комплекс моддани ИК спектрини таҳлил қилишни бошлаш мумкин.

Гуруҳ тебранишлар концепцияси ёрдамида бир нечта умумий хулосалар чиқарилган ва бу хулосалар модданинг ИК-спектрини эмпирик усул ёрдамида ўрганиш пайтида, яъни спектрда кузатишга ютилиш чизиқларини молекуланинг маълум гуруҳларига тегишли эканлигини аниқлашда катта ёрдам беради.

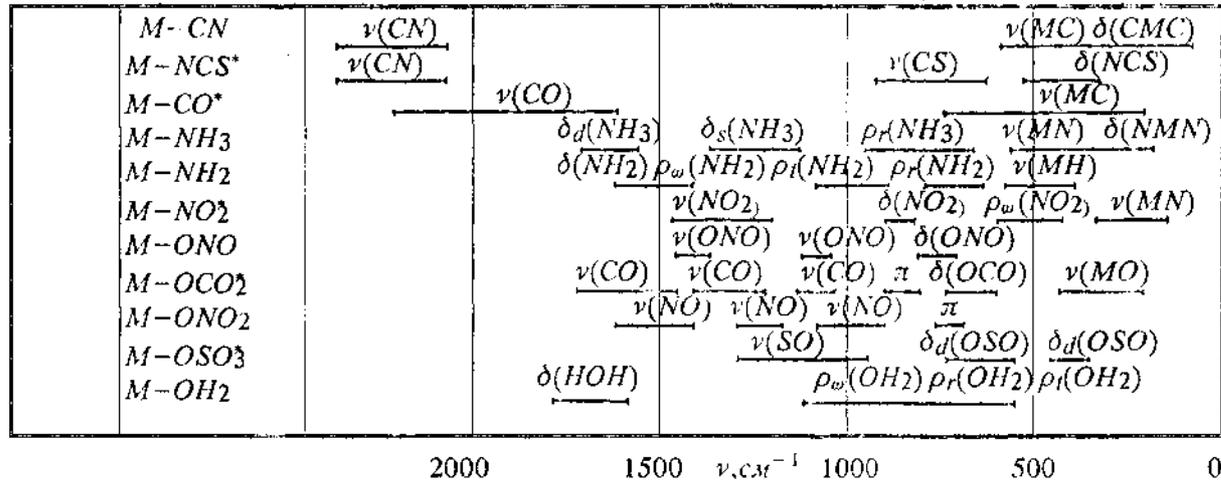
1). 2500 см^{-1} дан юқори частоталарда даярли ҳамма ютилиш чизиқлари водород боғланишининг валент тебранишларига тегишли. $\nu(O-H)$ одатда

3600 см^{-1} атрофида бўлади. Водород боғланиш частотани камайтириб ютилиш чизигини кенгайтириб юборади. $\nu(N-H)$ $3300-3400 \text{ см}^{-1}$ атрофида бўлади. Бу ютилиш чизиқлари ва $\nu(O-H)$ ютилиш чизиқлари бир-бирини одатда беркитади, лекин $N-H$ боғга тегишли валент тебранишларнинг чизиқлари одатда ингичкароқ бўлади. Аммоний ва алкиламмоний ионларида $\nu(N-H)$ кичикроқ майдонда бўлади ($2900-3200 \text{ см}^{-1}$). $\nu(C-H)$ частоталари алифатик бирикмаларда $2850-3000 \text{ см}^{-1}$ майдонда, ароматик бирикмаларда эса $3000-3100 \text{ см}^{-1}$ да жойлашади. $\nu(S-H), \nu(P-H), \nu(Si-H)$ учун $2500, 2400$ ва 2300 см^{-1} частоталар характерли.

2). $2500-2000 \text{ см}^{-1}$ майдон уч каррали боғларни валент тебранишлари учун характерли. $C \equiv N$ гуруҳ $2200-2300 \text{ см}^{-1}$ майдонда ингичка жадалли чизиқни беради.

3). $2000-1600 \text{ см}^{-1}$ майдонда икки каррали боғларни валент тебранишларини ва $O-H, C-H$ ва $N-H$ боғларни деформацион тебранишларини частоталари бўлади. Кетоннинг карбонил группаси 1700 см^{-1} да нур ютади

Баъзи металл-лиганд bog бор системаларда тебранишларнинг чегаралари



(масалан, ацетонда, метилэтилкетонда). Аммо баъзи бирикмаларда "сопряжение" ҳодисаси $C=O$ боғнинг куч доимийсини камайтиргани учун қўш боғнинг карралиги камаяди ва $\nu(C=C)$ 1650см^{-1} атрофида жойлашади. $1700-1600\text{см}^{-1}$ чегарада $\nu(C=C)$ ва $\nu(C=N)$ тебранишларнинг частоталари бўлади.

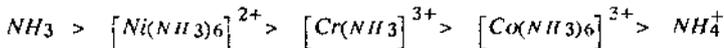
4). 1600см^{-1} дан кичик майдонда органик ва координацион бирикмалар фақат ўзига хос тебраниш частоталарини намойиш қилади. Шунинг учун у моддаларни бир-биридан фарқини аниқлаш учун қўлланади. Бу майдонда бир-бирига таъсир қиладиган якка боғларни тебраниш частоталари жойлашган бўлади.

Координация эффекти, яъни металл билан лигандни битта ёки ундан кўп донор атоми боғланганини лиганднинг ИК спектрига таъсир қилади. Бундан ташқари, юқорида айтиб ўтилгандек, $M-L$ боғга тегишли частоталар ҳам пайдо бўлади. Одатда координацион бирикмани тебраниш спектроскопия ёрдамида ўрганиш пайтида лиганд билан унинг комплексини ИК спектрлари бир-бирига солиштирилади. Агар лиганддан комплексга ўтиш пайтида бирорта боғнинг частотаси ўзгарса (одатда камайса), бундан металл лигандда бўлган маълум донор атоми билан координацияга учраганлиги тўғрисида маълумот оلسа бўлади. Масалан, мочевина NH_2CONH_2 жуда кўп металллар билан координацион бирикмалар ҳосил қилади. $Fe(III)$, $Cr(III)$, $Zn(II)$ ва $Cu(II)$ билан ҳосил қилган бирикмаларининг ИК спектрларида $\nu(C=O)$ камаяди. Бундан кўрсатилган ионлар мочевинани кислород атоми билан боғланганлиги тўғрисида хулоса чиқарилади. Бундай хулосани тўғрилиги $Fe(III)$ ва $Cr(III)$ комплекслари учун қилинган рентгеноструктур анализидан келиб чиқди. Лекин,

$Pd(NH_2CONH_2)_2Cl$ ва $Pt(NH_2CONH_2)_2Cl_2$ спектрларида $\nu(C=O)$ лигандга нисбатан кўлаяди, $\nu(C-N)$ эса камаяди. Бундай экспериментал натижалар платина(II) ва палладий(II) мочевинани кислород атоми билан эмас, балки азот атомлари орқали боғланганлигини кўрсатади.

Аминокомплекслар, яъни молекула комплексида $M+NH_3$ боғлар бөр комплекслар тебраниш спектроскопияси ёрдамида жуда кўп ўрганилган. Назария бўйича бундай комплексларда олтита тебранишга тегишли ютилиш чизиқларини кузатиш мумкин $\nu_{as}(NH_3)$, $\nu_s(NH_3)$, $\delta_d(NH_3)$, $\delta_s(NH_3)$, тебрангичли $\pi(NH_3)$ ва $\nu(M-N)$. Аммиакнинг валентли тебранишлари $3400-330\text{см}^{-1}$ майдонда, деформацион тебранишлари $1700-1600\text{см}^{-1}$ да $\delta_d(NH_3)$ ва $1400-1200$ ($\delta_s(NH_3)$) см^{-1} да, тебрангичли тебранишлари эса одатда 825см^{-1} да бўлади. $M-N$ боғнинг валент тебранишларига тегишли частота ҳалигача аниқ топилгани йўқ. Координацион бирикмаларда $\nu(N-H)$ га тегишли ютилиш чизиқлари озод NH_3 га нисбатан кенгроқ, комплексда улар кичик частотали майдонга силжийди.

Баъзи бирикмалар учун $\nu(N-M)$ қуйидаги қаторда камайиб боради:



Албатта, координация пайтида аммиакдаги $N-H$ - боғ кучсизланиб боради. Бу боғ қанчалик кучсизланса, $M-N$ боғ шунчалик кучаяди. Демак, юқорида кўрсатилган аммиакатларнинг мустаҳкамлиги қуйидаги металл ионлари қаторида ошади: $Ni^{2+} < Cr^{3+} < Co^{3+}$.

Координация эффекти деформацион тебранишлар частоталарига ҳам таъсир қилади. Бу частоталар одатда юқори частотали томонга силжийдилар. Тебрангичли деформацион тебранишларнинг частоталарини силжиши металл ионининг электрманфийлиги ортиши билан ортади.

Кристаллгидратларда сувнинг икки тури бўлади: кристаллизацион ва координацион. Кристаллизацион сув молекулалари комплексни ташқи сферасида жойлашган бўладилар, координацион сув молекулалари эса металл билан бевосита боғланган бўлиб комплексни ички координацион сферасини ташкил қилади. Сув молекулаларининг иккала тури ҳам

$3550-3200\text{см}^{-1}$ (ν_s ва ν_{as}) ва $1630-1600$ (δ_{H-OH}) майдонларда урта асосий частоталарни намойиш қилади. Кристаллизацион сув молекулаларида $600-300\text{см}^{-1}$ майдонда деформацион буралма тебранишларни ҳам куттиш керак. Координация натижасида елпигичли, буралма ва тебрангичли деформацион тебранишлар активлашадилар ва улар назарий ҳисобларга кўра $900, 768$ ва 673см^{-1} да кўринишлари керак.

Гидрокомплексларда $\nu(O-H)$ тегишли частоталар кристаллгидратларга қараганда ингичкароқ бўлиб $3500-3200\text{см}^{-1}$ майдонда кўринади.

$M-O-H$ гуруҳга тегишли деформацион тебранишлар $1000-970\text{см}^{-1}$ да жойлашади. Агар $OH-$ гуруҳ иккита металлни бир - бирига боғлаб кўприк вазифасини бажарса, деформацион тебраниш частотаси одатда 1100см^{-1} да кўринади.

Цианокомплекслар (яъни, азот орқали металл билан боғланган $C\equiv N-$ гуруҳли бирикмалар) тебраниш спектроскопияси ёрдамида чуқур ўрганилган. Буш CN^- - ионни валент тебраниш частотаси 2080см^{-1} да, комплексларда эса $\nu(CN)^-$ $2170-2040\text{см}^{-1}$ майдонда бўлади. Демак, комплексларда $\nu(CN)$ ёки юқори, ёки кичик частота майдонига силжийди. Унинг жойланиши металлнинг электрманфийлигига, оксидланиш даражасига ва координацион сонига боғли бўлади. Масалан,

қаторда $\nu(CN)$ ни ортишини металлларнинг электрманфийлиги бу қаторда кўпайиши билан тушунтирилади. $[\nu(CN)_6]^{n-}$ ($n=2,3$)

ва $[Mn(CN)_6]^{n-}$ ($n=3-5$) бирикмаларда ванадий ва марганец ионларини оксидланиш даражалари ортиши билан $\nu(CN)$ ҳам ошади. Қуйидаги қаторда металлнинг ($M=Ag, Cu$) координацион сони ортиши билан $\nu(CN)$ камаяди:

$[M(CN)_4]^{3-} < [M(CN)_3]^{2-} < [M(CN)_2]^{-}$.
Кўп ядроли-гуруҳ бор комплексларда иккита $\nu(CN)$ бор: 2130 ва 2050см^{-1} майдонларда. Юқори частотали тебраниш кўприкли $CN-$ гуруҳга, кичик частотали тебраниш эса кўп ядроли комплекснинг чеккаларида жойлашган $CN-$ гуруҳларга тегишли.

Тиоциано ($N\equiv C-S$) - ва селеноциано ($N\equiv C-Se$) - гуруҳлар амбидент лигандлар қаторига киради. Комплекс бирикмаларда улар металл билан азот атоми орқали ёки олтингугурт (селен) атоми орқали боғланиши мумкин. Тиоцианатли комплексларда одатда урта ютилиш чизиги маъжуд: $2150-2080$ ($\nu(C\equiv N)$), $810-690$ ($\nu(C-S)$) ва $500-460\text{см}^{-1}$ ($\delta(N\equiv C-S)$). Агар металл азот билан боғланса, унда $\nu(C-S)$ ошади, агар олтингугурт билан боғланса, унда $\nu(C-S)$ камаяди (буш SCN^- ионларининг) $\nu(C-S)$ га инсбатан). Шунга ўхшаш ўз координацион сонигаришлар селеноцианатли комплексларда бўлади. Демак, ИК спектрларга асосланиб тиоцианатли ва селеноцианатли комплексларда лигандларнинг координация усулини осонлик билан аниқласа бўлади.

Циано-гуруҳга ўхшаб тиоцианогуруҳлар ҳам кўп ядроли комплексларда кўприк вазифасини бажариши мумкин. Бундай кўприкларда металлларга фақат олтингугурт атомлари, ёки баравар олтингугурт ва азот атомлари бирикеди. Олтингугурт атоми орқали координацияга учраган гуруҳ кўприкли бўлса, у $2182-2150\text{см}^{-1}$ майдонда, чеккада жойлашган гуруҳ эса $2120-2100\text{см}^{-1}$ майдонда

донда ютилиш чизикларини намойиш қилади.

Бошқа аноорганик лигандларнинг комплекслари ичида ИК спектроскопия ёрдамида бир ва кўп ядроли карбониллар ва гидрокарбониллар чуқур ўрганилган.

ИК спектроскопия ёрдамида металлрни хилма-хил органик лигандлар билан ҳосил қилган комплекслари ўрганилмоқда. Масалан, ди- ва полиаминлар, органик кислоталар ва уларнинг ҳосилалари, оксикислоталар, спиртлар, аминосиртлар, аминокислоталар, хилма-хил комплексонлар, β -дикетонлар ва уларнинг ҳосилалари (масалан, Шифф асослари, гидразонлар, оксимлар) билан α - ва f - элементлар ҳосил қилган комплекслар ИК ва КС спектроскопия ёрдамида кенг ва чуқур ўрганилмоқда. Бунда энг биринчи олиннадиган маълумот-лиганд қайси атом ёки атомлар орқали металл билан боғланганлиги тўғрисида бўлади. Бундан ташқари ИК ва КС спектроскопия ёрдамида $M-l$ боғнинг табиати ўрганилади (масалан, боғнинг куч доимийси топилади), геометрик изомерлар бир-биридан фарқ қилинади, комплексда водород боғланишларни бор ёки йўлиги аниқланади.

Лиганднинг симметрияси металлга координацияланган пайтида ўзгарса, ИК спектроскопия бундай бирикмаларни ўрганишда айниқса катта ёрдам беради. Масалан, N_2 , O_2 ва H_2 комплекс бирикмаларга бириккан пайтларида уларнинг симметрияси ўзгарса, бу молекулаларнинг валент тебранишларига тегишли частоталар спектрларида кўринади. Масалан,

$[Ru(NH_3)_5N_2]^{2+}$ бирикмада 2130cm^{-1} ютилиш чизиги $N \equiv N$ боғнинг валент тебранишига тегишли $IrCOCl[P(C_6H_5)_3]$ комплекс бирикмани жуда қизиқ хоссаи шундан иборатки, у O_2 ёки H_2 молекулаларини ўзига бириктира олади. Ҳосил бўлган бирикмада $O-O$ боғнинг ўқи иридий атомидан $O-O$ боғнинг марказига ўтказилган ўқга перпендикуляр. Натижада $\nu(O-O) 857\text{cm}^{-1}$ да кўринади. $IrCOCl[P(C_6H_5)_3]$ комплекс H_2 ни бириктирганда унинг ИК спектрида иккита янги 2190 ва 2100cm^{-1} да жойлашган ютилиш чизиклари пайдо бўлади. Бу ютилиш чизиклари $IrH_2CO[P(C_6H_5)_3]_2$ комплексда 2160 ва 2101cm^{-1} да, водород атомларини дейтерий атомларига алмаштирган $IrD_2CO[P(C_6H_5)_3]_2$ комплексда эса бу частоталар 1620 ва 1548cm^{-1} га силжийди. Частоталарни силжиши водород атомларини дейтерий атомларига алмаштирганда $Ir-H$ массани ўзгартиришига тўғри келади. Шунинг учун кузатишган частоталарни $Ir-H$ тебранишлари билан боғланган деган хулоса чиқарилади ва $Ir-H$ боғ ҳосил бўлиши тасдиқланди.

4.4. МАГНЕТИЗМ

Кўпинча d - ва f - элементлар ва уларнинг комплекс бирикмалари парамагнит хоссага эга. Бирикмаларни электрон тузилишларини ўрганишда уларнинг магнит хоссаларини билиш катта аҳамиятга эга. Бундан ташқари, ЭПР ва ЯМР спектроскопияларни чуқур тушуниш учун магнетизм асосларини билиш керак.

Умуман ҳар қандай модданинг магнит хоссалари уларнинг электронларидан келиб чиқади. Протоннинг магнит моменти электроннинг магнит моментида 10^3 баравар кичик, шунинг учун протонлар модданинг магнит хоссаларига деярли таъсир қилмайди. Модданинг магнетизмини текшириш учун уни магнит майдонига жойлаштириб магнит поляризацияси ўлчанади. Атом, молекула ёки ионнинг магнит моменти Бор магнетони (μ_B) деб номланган бирликда ифодаланади. Бор магнетони асосий атом доимийликлари билан қуйидаги тенглама орқали боғланган бўлади:

$$1\mu_B = \frac{eh}{4\pi mc}$$

Бу ерда e - электрон заряди, h - Планк доимийси, m - электрон массаси, c - ёруғлик тезлиги.

Битта электрошнинг магнит моменти (μ_x) Бор магнетони бирлигида квант механикасида қуйидаги формула билан ифодланади:

$$\mu_x = g \sqrt{S(S+1)}$$

Бу ерда S -спин квант сонининг абсолют қиймати, g -гиромантнинг нисбат, яъни "g-фактор". $\sqrt{S(S+1)}$ қиймат электрошнинг спин бурчак моментига тенг. Бўш электрон учун $g = 2,00023$, тахминан 2. Демак, юқоридagi тенглама ёрдамида битта электрошнинг, спин магнит моментини ҳисобласа бўлади:

$$\mu_x = 2\sqrt{1/2(1/2+1)} = \sqrt{3} = 1,73\mu_B$$

Натижада битта жуфтлашмаган электрош бор ҳар қандай атом, ион ёки молекуласи (масалан, H , $Cu(II)$, CrO_2 ни) магнит моменти $1,73\mu_B$ га тенг бўлади. Бу магнит момент электрошнинг ўзида хос спин моментидан келиб чиқади. Бундан ташқари электрон ядро атрофида ҳаракат қилгани учун унинг орбитал магнит моменти ҳам мавжуд бўлади. Шунинг учун битта жуфтлашмаган электрош бор бирикмаларда магнит момент $1,73 \mu_B$ (μ_B -Бор магнетони) дан каттароқ ёки кичикроқ бўлиши мумкин.

Металл ионларида жуфтлашмаган электронлар сони 1 дан 7 гача бўлиши мумкин. Ионнинг умумий спин квант сони S (катта ҳарф) алоҳида электронларнинг спин квант сонларини ($S = 1/2$) йиғиндисига тенг бўлади. Масалан, марганец(II) ионида битта жуфтлашмаган электрон бор. Демак, бу ион учун $S = 5 \cdot 1/2 = 5/2$ га, гадолиний(III) ионида эса еттита жуфтлашмаган электрон бор ва бу ион учун $S = 7 \cdot 1/2 = 7/2$. Бундай ионларни фақат спин қийматга эга бўлган магнит моментларини ҳисоблашда юқорида кўрсатилган формула ишлатилади, лекин унда битта электрошнинг спин квант сонини ўрнига (S) ионнинг умумий квант сони (S) қўйилади. Баъзи ионлар учун (масалан, юқорида айтиб ўтилган марганец(II) ва гадолиний(III) ионлари учун) тажрибада топилган магнит моментлари фақат спин квант сонларидан келиб чиққан магнит моментларга тўғри келади. Лекин умумий ҳолда тажрибада топилган магнит моментлар фақат спин квант сонларига асосланиб ҳисобланган магнит моментлардан фарқ қилади. Бунинг сабаби, электроннинг орбитал ҳаракати натижасида содир бўлган магнит момент умумий магнит моментга ўз ҳиссасини қўшади.

Агар ионнинг асосий ҳолати S - бўлса, улар бурчак орбитал моментга эга бўлмайди ва натижада электронларнинг орбитал магнит қийматлари умумий магнит моментига ҳисса қўшмайди ($Mn(II)$, $Fe(III)$, $Co(III)$). Кўпинча ионларнинг асосий ҳолатлари D ва F , бу ҳолатлар эса бурчак орбитал моментга эга бўлади. Агар бундай ионларда орбитал ҳаракат магнит моментга ўзининг тўлиқ ҳиссасини қўшса, унда ионнинг магнит моменти қуйидаги формуладан топилади:

$$\mu_{S+L} = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)}$$

Бу ерда L -ионнинг бурчак орбитал квант сони.

II-жадвалда баъзи d -элементларнинг тажрибада топилган магнит моментлари билан ҳисобланган μ_S ва μ_{S+L} қийматлари келтирилган. Бу жадвалдан кўриниб турибдики, топилган μ қийматлар одатда μ_S дан каттароқ бўлиб μ_{S+L} қийматига етибди, чунки ионлар алоҳида ҳолда одатда учрамайди. Бирикмада металл иони атрофида жойлашган атомларнинг, ионларнинг ва молекулаларнинг электр майдонлари ион электронларининг орбитал ҳаракатларини чеклайдилар. Натижада бурчак орбитал момент тўлиқ ёки қисман йўқолади.

Координацион бирикмалар учун магнит моментларини билиш катта аҳамиятга эга. Лекин модданинг магнит моментини тажрибада бевосита ўлчаб бўлмайди. Тажрибада модданинг магнитли зεҳни ўлчанади, магнит momenti эса унга асосланиб ҳисобланади.

Агар модда кучланганлиги H га тенг бўлган магнит майдонда жойлаштирилса, унда модда ичидаги индукция қиймати B қуйидаги формуладан топилади:

$$B = H + 4\pi \cdot I$$

Бу ерда I -магнитланувчанлик деб номланади. B/H қиймат модданинг магнит киритувчанлиги деб номланади:

$$B / H = 1 + 4\pi(I / H) = 1 + 4\pi \cdot \kappa$$

Бу ерда κ (каппа) - ҳажм бирлигидаги магнит синдирувчанлиги, одатда уни ҳажмий магнит синдирувчанлик деб номланади. Магнит синдирувчанлигининг ҳажм бирлиги (κ) ўрнига, оғирлик бирлигига (χ) нисбатан ўлчаш одатда маъқул бўлади: $\kappa / d = \chi$. Бу ерда d - модданинг зичлиги (g / cm^3). Оғирликка нисбатан ўлчанган магнит синдирувчанликни модданинг молекуляр массасига кўпайтмаси моляр магнит синдирувчанлик деб аталади ва χ_M билан белгиланади. Моляр синдирувчанликка модданинг диамагнит таъсири эътиборга олинганда у тўғриланган моляр синдирувчанлик деб номланади ($\chi_M^{m\ddot{u}cp}$). Бу қиймат координацион бирикмаларни электрон тузилишини ўрганишда энг кўп қўлланади.

11-жадвал

Металл ионларининг назарий ва экспериментал усулда топишган магнит моментлари (Бор магнетони бирлигида, μ_B)

Ион	Асосий	қолатининг	С п е к - троско- ник терм	μ_S	μ_{S+L}	Кузатишган магнит мо- ментларини нг қиймат- лари
	квант	сонлари				
	S	L				
V^{4+}	1/2	2	2D	1,73	3,00	1,7-1,8
Cu^{2+}	1/2	2	2D	1,73	3,00	1,7-2,2
V^{3+}	1	3	3F	2,83	4,47	2,6-2,8
Ni^{2+}	1	3	3F	2,83	4,47	2,8-4,0
Cr^{3+}	3/2	3	4F	3,87	5,20	3,8
Co^{2+}	3/2	3	4F	3,87	5,20	4,1-5,2
Fe^{2+}	2	2	5D	4,90	5,48	5,1-5,5
Co^{3+}	2	2	5D	4,90	5,48	5,4
Mn^{2+}	5/2	0	6S	5,92	5,92	5,9

Парамагнит моддаларнинг магнит синдирувчанлигини температурага тесқари пропорционалиги аниқланган (Кюри қонуни):

$$\chi_M^{m\ddot{u}cp} = c / T$$

Бу ерда T -абсолют температура, c -моддага тегишли константа, уни Кюри константаси деб номлашган.

Магнит синдирувчанлик ва магнит momenti орасида қуйидагича боғланиш бор:

$$\chi_M^{мур} = \frac{N \cdot \mu^2}{3k \cdot T}$$

Бу ерда N -Авогадро сони, k -Больцман доимийси.

Юқоридаги иккита тенгламани бир-бирига солиштириб Кюри константаси C ни топса бўлади:

$$C = N \cdot \mu^2 / 3k$$

Магнит моменти эса тўғриланган магнит сингдирувчанлиги орқали қуйидаги формуладан топилади:

$$\mu = \sqrt{3k} \sqrt{N} \cdot \sqrt{\chi_M^{мур} \cdot T}$$

$\sqrt{3k} \sqrt{N}$ қийматга маълум бўлган Больцман доимийси k ва Авогадро сони N қўйилса, 2,84 сони келиб чиқади. Демак:

$$\mu = 2.84 \sqrt{\chi_M^{мур} \cdot T}$$

Шундай қилиб ҳар қандай модданинг магнит моменти ни топиш учун аввал ҳажмий сингдирувчанлиги топилади, ундан χ_M топилади, кейин χ_M га модданинг диамагнетизмидан келиб чиққан қисм қўшилиб $\chi_M^{мур}$ аниқланади ва ниҳоят юқорида чиқарилган формула орқали модданинг магнит моменти ҳисоблаб чиқилади. Бу магнит момент одатда маълум температурада ўлчанган эффектив магнит момент ($\mu_{эфф}$) деб номланади.

Магнетизм түрт турга бўлинади: диамагнетизм, парамагнетизм, ферромагнетизм ва антиферромагнетизм. Диамагнетизм жуфтланган электронларни магнит майдон таъсирида ҳосил бўлган айланишига айтилади. Диамагнит эффектлар ҳамма молекулаларга таъсир қилади. Атом қанчалик катта бўлиб, ундаги электронлар сони қанчалик катта бўлса, унинг диамагнит сингдирувчанлиги шунчалик катта бўлади. Молекула ёки мураккаб ионнинг моляр сингдирувчанлигининг тахминий қийматини топиш учун молекулада бўлган ҳамма атомларнинг диамагнит сингдирувчанликларига (χ_A) боғларнинг диамагнит сингдирувчанликларини (χ_B) қўшиш керак:

$$\chi = \sum_i \chi_A i + \sum_j \chi_B j$$

χ_A ва χ_B қийматлар Паскаль константалари деб номланади. 12 -жадвалда энг кўп учрайдиган атомлар ва боғлар учун Паскаль константаларини қийматлари келтирилган. χ қийматни ҳисоблашни ацетон молекуласи учун кўриб чиқамиз. Ацетонда (C_2H_6O) учта углерод атоми, олти та водород атоми, битта кислород атоми ва битта $C=O$ боғ бор. 12-жадвалдан ва юқорида χ ни ҳисоблаш формуласидан фойдаланиб ацетон учун χ нинг қийматини топамиз:

$$\begin{aligned} \chi &= 3 \cdot \chi_C + 6 \cdot \chi_H + \chi_O + \chi_C=O = -3 \cdot 6,00 - 6 \cdot 2,93 - 4,61 + 6,3 = \\ &= -33,9 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \end{aligned}$$

Комплексе бирикмалар учун тажрибада магнит сингдирувчанликлар йиғиндиси (χ_{MEAS}) ўлчанади. Бу қиймат парамагнит (χ_{PARA}) ва диамагнит (χ_{DIA}) сингдирувчанликларнинг йиғиндиси га тенг бўлади. Демак, парамагнит сингдирувчанликни топиш учун қуйидаги формуладан фойдаланиш мумкин:

$$\chi_{PARA} = \chi_{MEAS} - \chi_{DIA}$$

Комплексе бирикманинг парамагнит сингдирувчанликни топиш учун ушбу усулни қўллаш мумкин:

- χ_{DIA} қийматини Паскаль константалари ёрдамида топиб юқоридаги формуладан фойдаланиш;

- лиганднинг диамагнит сингдирувчанлигини ўлчаб унга металлнинг магнит сингдирувчанлигини қўшиш;

- парамагнит комплексни тузилиши билан бир хил тузилишга эга бўлган диамагнит комплексни магнит сингдирувчанлигидан фойдаланиш.

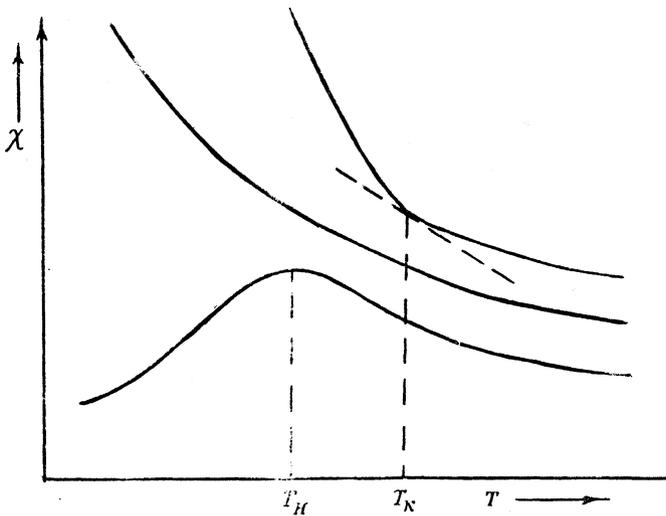
Паскаль константалари

Атом	$\chi_A \cdot 10^{-6} \cdot \text{см}^3/\text{моль}$	Атом	$\chi_A \cdot 10^{-6} \cdot \text{см}^3/\text{моль}$
H	-2,93	F	-6,3
C	-6,00	Cl	-20,1
C(ароматик)	-6,24	Br	-30,6
N	-5,57	I	-44,6
N(ароматик)	-4,61	Mg ²⁺	-5
N(моноамид)	-1,54	Zn ²⁺	
N(диамид, имид)	-2,11		
O	-4,61	Ca ²⁺	-32,0
O ₂ (карбоксил)	-7,95	Fe ²⁺	-10,4
S	-15,0	Cu ²⁺	-12,8
P	-26,3	Co ²⁺	-12,8
		Ni ²⁺	-12,8

Бог	$\chi_B \cdot 10^{-6} \cdot \text{см}^3/\text{моль}$
C=C	+5,5
C≡C	+0,8
C=N	+8,2
C≡N	+0,8
N=N	+1,8
N=O	+1,7
C=O	+6,7

Юқорида кўриб чиқилган парамагнетизм ва диамагнетизм ҳодисаларидан ташқари магнетизмнинг яна икки тури бор - ферромагнетизм ва антиферромагнетизм. Парамагнетизм, ферромагнетизм ва антиферромагнетизм ҳодисаларининг бир-биридан фарқи уларнинг температурага ва магнит майдон кучланганлигига қандай боғлиқлигидан келиб чиқади. 58-расмда парамагнит, ферромагнит ва антиферромагнит бирикмаларнинг магнит сингдирувчанликларининг температурага боғлиқлиги кўрсатилган. Бу расмдаги (2) чизиқ Кюри қонунини график ифодаси, (1) расмда маълум нуқталада чизиқ букилади ва бу нуқтага тегишли температура Кюри температураси ёки Кюри нутақси деб номланади. Кюри нуқтасининг юқорисида ферромагнит модда парамагнит моддага ўхшайди. Лекин бу нуқтанинг пастига ферромагнит модданинг магнит сингдирувчанлигининг температурага боғлиқлиги ўзгаради ва у магнит майдон кучланганлигига боғлиқ бўлиб қолади. Антиферромагнит бирикмаларда магнит сингдирувчанлигининг энг юқори қийматига тегишли температура Нельс температураси (T_N) деб номланади. T_N дан юқори температурада модда парамагнит моддага ўхшайди, T_N дан температура кичик бўлса, унда χ ҳам камаяди.

Ферромагнит моддаларнинг Кюри температурасидан пастигаги температурада ўзини туттиши ва антиферромагнит моддаларнинг Нельс температурасидан пастига ўзини туттиши ионлар аро таъсир кучлар билан тушунирилади. Ферромагнит моддаларда Кюри температурасининг пастига алоҳида олинган ионларни магнит моментлари бир-бирига параллель бўлишга интилади, шунинг учун температура пасайиши билан χ кескин ортади (58-расм).



58-расм. Парамагнит (2) ферромагнит (1) ва антиферромагнетик (3) бирикмаларнинг магнит эҳдларини температурага боғлиқлиги. vT_N — Нелье температураси, T_K — Кюри температураси

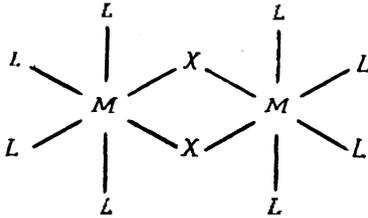
Антиферромагнит бирикмаларда эса алоҳида ионларнинг магнит моментлари Нелье температурасининг пастда бир-бирига қарама-қарши бўлишга интилишда ва χ камаё бошлайди.

Комплексе бирикмаларнинг магнит моментлари уларнинг электрон тузилишига ва структурасига бевосита боғлиқдир. Шунинг учун парамагнит координацион бирикмаларни магнит моментларини аниқлаш катта аҳамиятга эга. Масалан, никель(II) ва кобальт(II) комплексларини магнит моментларига қараб уларнинг тетраэдрик ёки октаэдрик тузилишга эга бўлиши тўғрисида хулоса чиқарса бўлади. Октаэдрик тузилишга эга бўлган никель(II) комплексларини магнит моментлари 2,8-3,3 Бор магнетони атрофида бўлади. Демак, бу қийматлар фақат спин квант сонидан келиб чиққан 2,83 М.Б. сонига яқин. Тажрибада топилган *μэфф.* қийматлар бу сондан бироз каттароқ бўлишга сабаб, никель(II) ионининг асосий ҳолатига қисман қўзғалтирилган мультиплет ҳолат қўшилади ва бу ҳолатда спин-орбитал бир-бирига таъсир кучлар мавжуд бўлади. Тетраэдрик комплексларда эса орбитал магнит момент умумий магнит моментга катта ҳисса қўшади. Натижада тетраэдрик тузилишга эга бўлган комплексларни магнит моментлари 4,0 М.Б. атрофида булади.

Демак, агар янги олинган никель(II) нинг комплексини магнит momenti (хона температурасида) 2,8-2,3 М.Б. атрофида бўлса, у октаэдрик тузилишга, 4 М.Б. атрофида бўлса, у тетраэдрик тузилишга эга деган хулоса қилса бўлади. Октаэдрик ва тетраэдрик тузилишга эга бўлган кобальт(II) нинг комплексларида тескари вазият содир бўлади. Октаэдрик комплексларни магнит моментлари одатда 5 М.Б. дан катта бўлади, тетраэдрик комплекслар учун эса 4-5 М.Б. чегарада бўлади. Шунинг учун кобальт(II) нинг комплексларини тузилишларини ўрганишда ҳам уларни магнит моментларини билиш катта ёрдам кўрсатиши мумкин.

Икки-, уч- ва кўп ядролу парамагнит комплексларнинг электрон тузилишини ўрганишда моделларнинг магнит моментларини аниқлави айниқса катта аҳамиятга эга, чунки бундай бирикмаларда металлларнинг магнит моментлари бир-бирига таъсир қилади. Масалан, икки ядролу комплексда иккита металл бир-бири билан кўприк вазифасини бажарадиган X лиганд

орқали боғланган бўлсин ва металлларда жуфтлашмаган электронлар бўлсин:

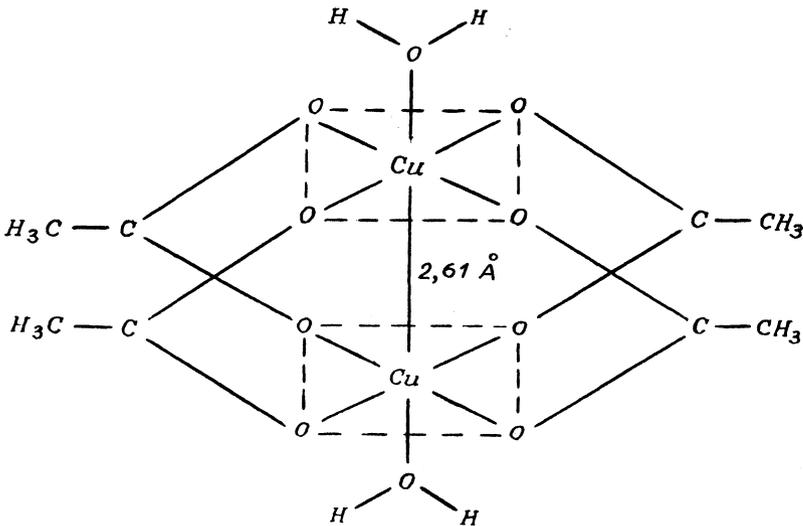


Бундай комплекслар учун иккита металл орбиталларни бир-бирига таъсири қуйидаги гамильтониан билан ёзилади:

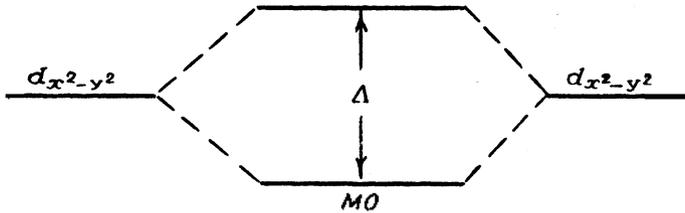
$$\hat{H} = -2 \int \hat{S}_i \hat{S}_j$$

Бу ерда \hat{S}_i ва \hat{S}_j , i ва j металлларнинг умумий спин квант сонлари, J -ўзаро таъсир натижасидаги алмашиш энергияси, одатда уни алмашиш интеграл деб номланади. Агар иккита металлнинг бир-бирига таъсири антиферромагнит табиатга эга бўлса (яъни металлларнинг электронлари жуфтлашшига ҳаракат қилса, унда J манфий бўлади. Металлларнинг ўзаро таъсири ферромагнит табиатга эга бўлса (яъни металлларнинг электронлари бир-бирига параллел бўлишга ҳаракат қилса), унда J мусбат бўлади.

Икки ядроли комплекслар ичида магнетизм усули билан мис(II) ацетатининг гидратли комплекси адабиётда чуқур ўрганилган. Рентгеноструктур анализга кўра бу комплекс қуйидаги структурага эга:



Бу бирикма кичик температурада диамагнит ҳолатда, ҳона температурасида эса парамагнит ($-2J = 284 \text{ с.м}^{-1}$). Ҳар битта миснинг спин квант сони $1/2$ га тенг. Жуфтлашмаган электронлар $d_{x^2-y^2}$ орбиталларда жойлашган. Агар комплекснинг молекуласини МО усулда кўриб чиқсак ва металлларнинг спинларини ўзаро таъсирини ацетат группалар орқали бўлишини эътиборга олсак (бевосита мис-мис орқали электронларни ўзаро таъсири, яъни электрон алмашиш, жуда кам), унда қуйидаги соддалаштирилган ҳолатда чизилган диаграмма келиб чиқади:



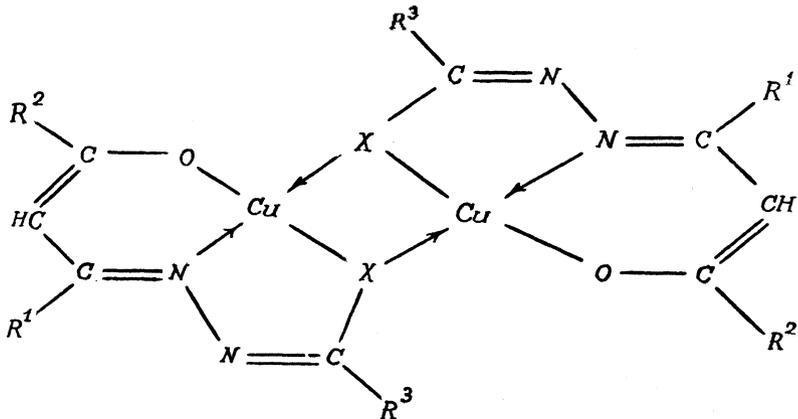
Бу ерда Δ – боғловчи ва бушаштирувчи MO орасидаги энергетик фарқ. Агар энди K ҳарфи билан спинларни жуфтлашиш энергиясини белгиласак, унда алмашиш энергиясининг константа қиймати (алмашиш интеграл) қуйидаги формуладан топилади:

$$J = \frac{k - \Delta}{2}$$

Демак, J қиймат нольдан кичик бўлиши учун (антиферромагнит алмашиш), $\Delta > k$ бўлиши керак. Агар $\Delta < k$ бўлса, системада ферромагнит алмашиш содир бўлади.

Икки ядролу парамагнит металлларнинг комплексларида алмашиш интеграл J металлларни бир-бирига боғланган кўприк атомларидан ва умуман вазифасини бажарётган молекула ёки ионнинг табиатига боғлиқ бўлади. Масалан, қуриб чиқилган мис(II) ацетатидан мис(II) бутиратига (бутират ион $-CH_3CH_2CH_2COO^-$) ўтилганда $-2J$ қиймати 284см^{-1} дан 339см^{-1} га ўзгаради.

β - Дикстонларни ароилгидразонлари ва тиобензонилгидразонлари мис(II) билан қуйидаги умумий формулани димер комплексларни ҳосил қилади:



Кўприк атомлар вазифасини кислород атомлари бажарса комплексларнинг магнит момснтлари температура пасайиши билан камаяди (антиферромагнит алмашиш), лекин хона температурасида бирикмалар R^1 , R^2 ва R^3 табиатига қарамай қисман парамагнит хоссаларни намоийиш қилади (I3-жадвал). Температура $81^\circ K$ бўлган лайтида моддаларнинг бири тўлиқ диамагнит ҳолатга ўтади. Жадвалдан кўришиб турибдики, алмашиш интеграл R^3 -гуруҳнинг электрон табиатига боғлиқдир. Электронодонор (OSR^3) гуруҳ электроноакцептор (NO_2) гуруҳга алмаштирилганда электрон алмашиш кучайиб боради ($-2J$ кўпаяди). Агар кўприклар вазифасини олтингугурт атомлари бажарсалар ($X=S$), унда комплекс хона температурасининг ўзидайёқ диамагнит ҳолатда бўлади, температуранинг пасайтириш магнит моментга умуман таъсир қилмайди ($-2J$ чексиз катта қийматга Эга

булади). Бу модданинг структураси рентгеноструктур анализ усули билан ҳам аниқланган. Мис-мис орасидаги масофа $2,66 \text{ \AA}$ га тенг. Демак, олтин-гургурт кислородга нисбатан иккита мис атомида бўлган жуфтсиз электронларни алмашишини кескин кучайтиради.

13 - жадвал

β - Дикетонларни ароил- ва тиобензоилгидразонлари асосида олинган димерли мис(II) комплексларининг магнит моментларига температуранинг таъсири

Формула	да келтирилган радикаллар		$\mu_{эфф.}(300K)$	$\mu_{эфф.}(81K)$	- 2J	
R^1	R^2	R^3	X			
CH_3	CH_3	$4-CH_3OC_6H_4$	O	1,09	0,31	225
CH_3	CH_3	C_6H_5	O	1,07	0,29	238
CH_3	CH_3	$4-NO_2C_6H_4$	O	0,97	0,00	276
изо- C_3H_7	изо- C_3H_7	C_6H_5	S	0,00	0,00	-

Комплекс бирикмаларнинг магнит моментларини ўлчаш кичик спин - катта спин мувозанатларни ўрганишда ҳам кўп қўлланади. Танабе-Сугано диаграммаларидан кўриниб турибдики, d^4 -, d^5 -, d^6 -, ва d^7 -конфигурацияли металлларнинг комплекслари учун маълум Dq/B қийматларда комплекснинг асосий ҳолати катта спинлидан кичик спинлига ўтади. d^4 -комплексларда 5E_g ҳолат $^3T_{1g}$ ҳолатга, d^5 -комплексларда $^6A_{1g}$ ҳолат $^2T_{2g}$ ҳолатга, d^6 -комплексларда $^5T_{2g}$ ҳолат $^1A_{1g}$ ҳолатга ва d^7 -комплексларда $^4T_{1g}$ ҳолат 2E_g ҳолатларга ўтиши мумкин. Агар лигандларнинг майдони иккита ҳолатнинг энергияларини бир-бирига яқин қилиб қўйса, унда комплекс катта ва кичик спинли ҳолатларнинг аралашмасидан иборат булади ва уларни магнит усуллар билан ўрганиш катта ва чуқур маълумот беради.

4.5. ЭЛЕКТРОН ПАРАМАГНИТ РЕЗОНАНС (ЭПР) СПЕКТРОСКОПИЯ

Электрон парамагнит резонанс (ЭПР) спектроскопия ҳозирги замонда кимёда кенг қўлланадиган физик усулларидан биридир. Бу усулни фақат парамагнит моддалар учун қўлласа булади. Парамагнит моддаларга жуфтлашмаган электронлари бор бўш радикаллар, ион-радикаллар ва комплекс бирикмалар киради.

ЭПР усули жуфтлашмаган электронлари бор моддаларни микротўлқин частотали нуриланишни ютишларига асосланган. ЭПР усулида ҳар хил энергетик ҳолатлар жуфтлашмаган электронларнинг спин магнит моменти (бўш электрон учун $m_s = \pm 1/2$) ташқи магнит майдон билан ўзаро таъсиридан келиб чиқади. Бу ҳодиса Зееман электрон эффекти деб номланади. Электронни магнит майдон билан ўзаро таъсири қуйидаги гамильтониан билан берилади:

$$\hat{H} = g \beta H \hat{S}_z$$

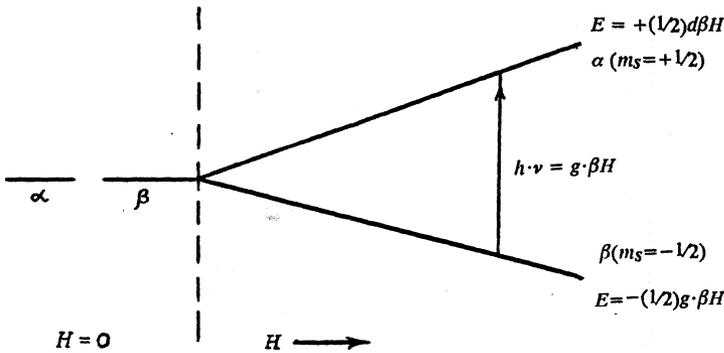
Бу ерда g - юқорида айтиб утилган g - фактор, улчами йўқ катталиқ, электронни магнит моментини тўлиқ бурчак моментига нисбати. Бўш электрон учун унинг қиймати тахминан 2 га тенг; β - Борнинг электрон магнетони,

$$\beta = \frac{en}{2mc} = 9,274 \cdot 10^{-21} \text{ эрг.э}^{-1}$$

\hat{S}_z - спин оператори, H - магнит майдон кучлаганлиги. Бу гамильтонианнинг $m_s = +1/2$ ва $m_s = -1/2$ га тўғри келадиган α ва β электрон спин функцияларига таъсири натижасида 59-расмда кўрсатилган вазият ҳосил бўлади. Пастдаги энергетик ҳолат $m_s = -1/2$ га тўғри келади, юқоридаги энергетик ҳолат эса $m_s = +1/2$ га тўғри келади. Пастдаги энергетик ҳолатдан юқоридаги энергетик ҳолатга ўтиш учун

$$\Delta E = g \cdot \beta H$$

энергия сарфланиши керак. Бу қиймат ЭПР усулида ишлатиладиган магнит майдон кучланганлиги (бир неча минг эрстед) микроўлқини частоталарга тўғри келади. Масалан, магнит майдоннинг кучланганлиги 10000 э бўлса, юқоридаги формуладан ҳисобланган ΔE қиймати 28026 мГц га тенг бўлади.



60-расм. α - ва β - электрон спин ҳолатлари орасида магнит майдон таъсирида энергетик фарқни пайдо бўлиши.

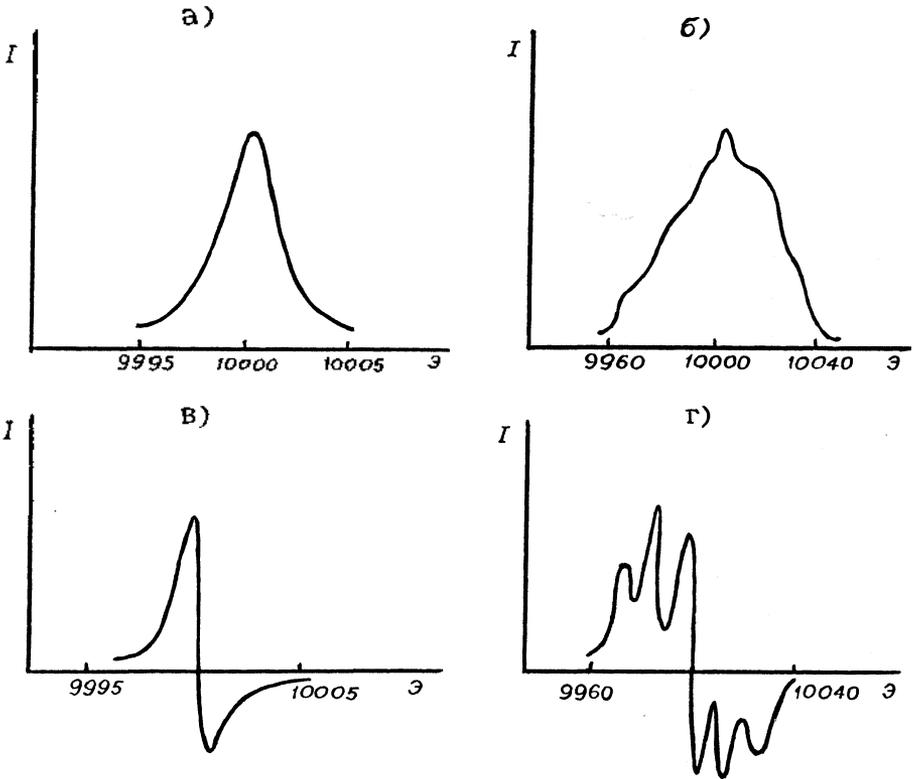
Одатда ЭПР спектрларни ўзгармас частотада ўлчашади. Ўзгарувчан параметр майдон кучланганлиги H бўлади. Бунда магнит майдон кучланганлиги (H) ортиши билан сигналнинг жадаллиги (I) кузатилади (61-расмда а) ва б) эгри чизиқлар). Лекин, одатда, ЭПР спектрларда эгри чизиқнинг биринчи ҳосиласи кўрсатилади (61-расмда в) ва г) эгри чизиқлар).

ЭПР усули билан газларни, эритмаларни, кукунларни, монокристалларни ва музлатган эритмаларни ўрганса бўлади. Эритувчиларга маълум талаблар қўйилади. Катта диэлектрик ўтказувчан ва шунинг учун микроўлқин нурланишни қўп ютадиган сув, спирт ва бошқа эритувчилар одатда кам қўлланади.

Магнит майдонда электроннинг энергетик ҳолатларига таъсир қиладиган факторлар жуда кўп. Уларни топиш ва табиатини аниқлаш моддани ҳар томонлама чуқур ўрганишга катта ёрдам беради. Бу факторлардан бири - электрон-ядро ўта нозик ўзаро таъсир этиш. Бу ҳодиса электрон спини билан ядро спини орасида бўлган таъсирдан келиб чиқади. Масалан, атомларнинг ичида энг содда бўлган водород атомини олсак (атомда битта жуфтлашмаган электрон бўлгани учун у парамагнит ҳолатда бўлади) ва уни z - ўқига йўналган магнит майдонга туширсак, система гамильтониани қуйидаги формула билан ифодаланади:

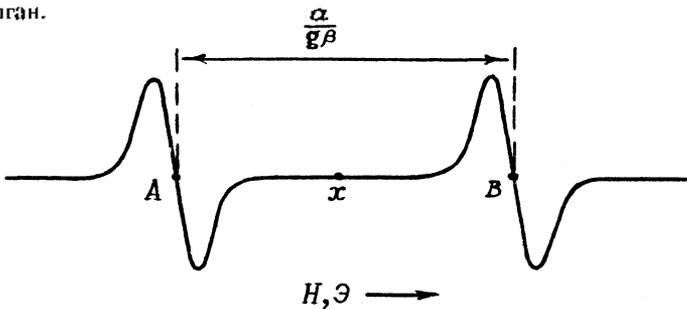
$$H = g \beta h \hat{S}_z - g_N \beta_N H \hat{I}_z + a \hat{I} \cdot \hat{S}$$

Бу гамильтонианнинг (одатда уни спин-гамильтониан деб номланади) биринчи қийматини ($g \beta H \hat{S}_z$) келиб чиқишини юқорида кўриб чиқдик. Спин-гамильтонианнинг иккинчи қиймати ($g_N \beta_N H \hat{I}_z$) водород атомининг ядро моментини магнит майдон билан ўзаро таъсирини кўрсатади



61-расм. ЭПР спектрларни тақдим этиш усуллари: а) ва б) ютилиш чизиқлари; в) ва г); а) ва б) нинг ҳосила чизиқлари.

(g_N - ядронинг g - фактори, β_N - ядро магнетони, \hat{I}_z - ядро магнит моменти оператори). Ниҳоят, спин-гамильтонианинг учинчи қиймати электрон ва ядро спин моментларини ўзаро таъсирини кўрсатади ва \hat{I} билан \hat{S} ни скаляр кўпайтмасига тўғри келади. Учунчи қийматдаги a белгиси шу таъсирни катта-кичиклигини билдиради ва учта нозик ўзаро таъсирни константаси деб номланади. Унинг ўлчамлиги энергияда бўлади ва энергия эрстедда (э) ёки cm^{-1} да берилади. 62-расмда водород атомининг ЭПР спектри келтирилган.



62 расм. Водород атомининг ЭПР спектри

Бу спектрдан g - фактор қийматини x нуқтага тегишли майдон кучланганлигидан топса бўлади. x нуқта иккита ютилиш максимумларга (А ва В) тўғри келадиган нуқталарнинг уртасида бўлади. Ута нозик ўзаро таъсирнинг константасининг $(\frac{a}{g \cdot \beta})$ қиймати А ва В нуқталарнинг орасидаги масофага тўғри келади.

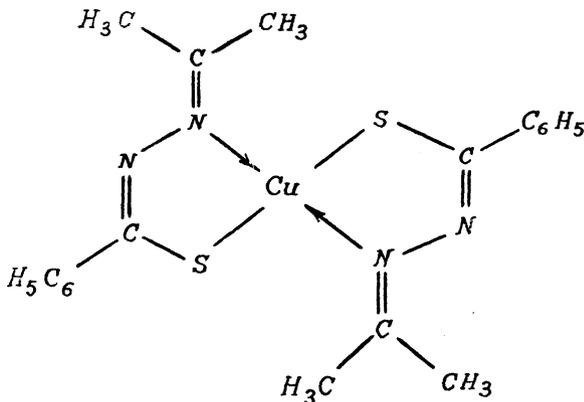
g - фактор ва ўта нозик ўзаро таъсир константаси (a) ЭПР спектрларни асосий параметрлари бўлади. Улардан ташқари изланишларда чизиқларнинг жиддийлиги ва кенглиги ишлатилади.

Агар жуфтлашмаган электрон спин квант сони I ноддан фарқ қилган ядро атрофида бўлса, унда энергиянинг магнит майдонга боғлиқлиги қуйидаги формула билан ифодаланади:

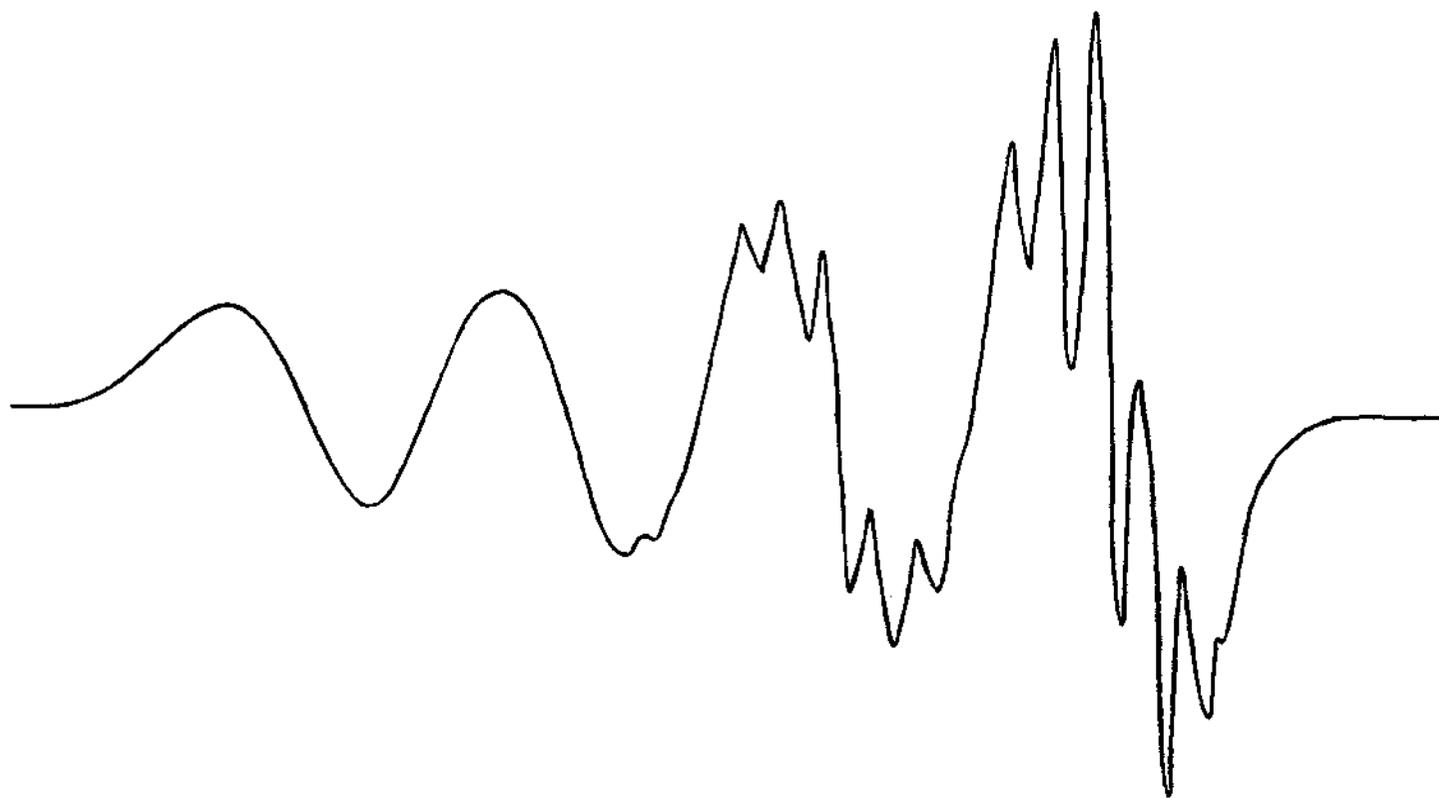
$$E = g \cdot \beta H m_s + a m_s \cdot m_j$$

Ядронинг спини ($2I+1$ қийматдан) исталган $-I, -I+1, \dots, I-1, I$ квант сонларини қабул қилиши мумкин. Натижада агар $2I+1$ ядро энергетик ҳолатлар амалга ошса ва уларнинг ҳар биттаси электроннинг магнит моменти билан ўзаро таъсирлашса, ЭПР спектрда $2I+1$ чизиқ ҳосил бўлади. Масалан,

^{14}N азот атомида $I=1$ га тенг, демак бу атомнинг ЭПР спектрида $2 \cdot 1 + 1 = 3$ чизиқ бўлади. ^{63}Cu ва ^{65}Cu атомларда $I=3/2$, демак $2 \cdot 3/2 + 1 = 4$ га демак, мис атомларида (оддий мис ^{63}Cu ва ^{65}Cu изотопларининг аралашмасидир) ЭПР спектрида тўртта чизиқ пайдо бўлади. Кўрсатилган ҳодиса ўта нозик структура деб номланади. Агар жуфтлашмаган электрон икки хил ядро билан ўзаро таъсирга учраса, унда ЭПР спектрида кузатиш мумкин бўлган чизиқлар сони $(2n \cdot I_i + 1) \cdot (2m \cdot I_j + 1)$ формуладан топилади. Бу ерда n, m - ядролар сони, I_i - биринчи ядронинг спини, I_j - иккинчи ядронинг спини. Масалан, мис(II) нинг ацетон тиобензоилгидразони билан олинган комплексида миснинг жуфтлашмаган электрони битта мис ($m=1$) ядроси ($I_i=3/2$) билан ва иккита эквивалент ($n=2$) азот ($I_j=1$) ядроси билан ўзаро таъсир қилади. Натижада юқорида кўрсатилган формулани қўлласак, умуман модданинг ЭПР спектрида кутиш мумкин бўлган сигналлар сони $(2 \cdot 3/2 + 1) \cdot (2 \cdot 2 + 1) = 4 \cdot 5$ яъни 20 га тенг бўлиши керак.

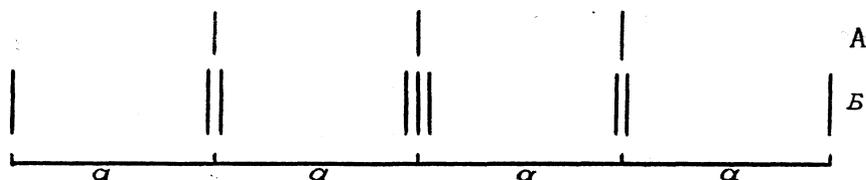


Тажрибада олинган спектрда (63-расм) тўртта мис ядроларидан келиб чиққан сигналлардан фақат иккитаси қўшимча электронни азот ядролари билан ўзаро таъсирдан келиб чиққан сигналга бўлинади. Мис(II) дан ҳосил бўлган тўртта эгри чизиқни иккитаси қўшимча бешта эгри чизиққа бўлиниш қўшимча ўта нозик структура деб номланади. Миснинг ўрнига бошқа металл, азотларнинг ўрнига бошқа атомлар бўлиши мумкин, албатта.



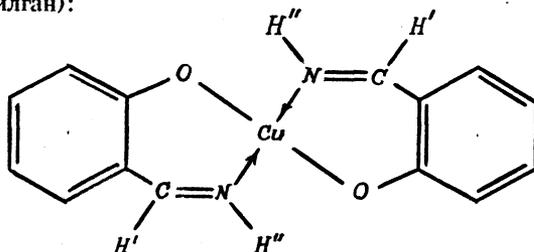
63-расм. Мис(II) ning ацетон тиобензоилгидразони билан комплексининг толуол эритмасидаги ЭПР спектри.

Энди сигналларнинг жадалликларини кўриб чиқамиз. Масалан, юқорида кўрсатилган мисолда иккита эквивалент координацияга учраган азот атомларидан келиб чиққан бешта чизиқнинг жадалликларини бир-бирига нисбатан 1:2:3:2:1 каби бўлади. Бунинг сабаби 64-расмда тушунтирилган.

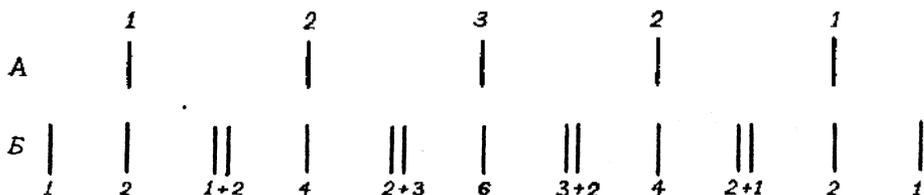


64-расм. А - битта азот атомидан келиб чиққан қўшимча ўта нозик структура, учта сигналдан иборат, уларнинг жадалликларини бир-бирига нисбати 1:1:1; Б - иккинчи азот атоми натижасида содир бўлган қўшимча ўта нозик структура, сигналларнинг баъзиларини бир-бирига қўшилгани, учун уларнинг сони 5 та ва нисбатлари 1:2:3:2:1.

Баъзи ҳолатларда кутилган қўшимча нозик структура сигналларнинг ҳаммаси спектрда чиқмайди. Бунинг сабаби - айрим чизиқларнинг бир-бирига қўшилиб кетишида. Бунга бис(салицилальдимин) мис(II) комплексини ЭПР спектри яхши мисол бўлаолади (комплекс олишда фақат ^{63}Cu изотопи ишлатилган):



Туртта асосий сигнал жуфтлашмаган электронни ^{63}Cu ядроси ($I=3/2$) билан узаро таъсирдан келиб чиқади. Бу чизиқларни ҳар қайсиси 11 қўшимча сигналларга бўлинади. Бу сигналларнинг жадалликларини бир-бирига нисбати 1:2:3:4:5:6:5:4:3:2:1 каби бўлади. Кузатишган қўшимча ўта нозик структура жуфтлашмаган электронни иккита эквивалент азот атомида ва иккита водород ($I=1/2$) атомида делокализация (тарқалиш) натижасида келиб чиқади. Демак, қўшимча ўта нозик структура $(2n \cdot I_N + 1) \cdot (2n \cdot I_H + 1) = 5 \cdot 3 = 15$ сигналлардан иборат бўлиши керак. 15 сигнал ўрнига 11 сигнал бўлишини қуйидаги расмда тушунтирилади:



65-расм. Бис(салицилальдимин) мис(II) комплексининг ЭПР спектрида қўшимча ўта нозик структурасида баъзи сигналларнинг бир-бирини беркитиши ва содир бўлган жадалликларнинг нисбий қийматлари.

А-қаторда иккита эквивалент азот атомидан содир бўлган бешта сигналнинг жадаллик нисбатлари 1:2:3:2:1 каби бўлади. Б - қаторда эса бу чизиқларнинг ҳар қайсиси иккита эквивалент протондан жадаллик нисбати 1:2:1 га тенг бўлган қўшимча сигналларга бўлиниши ва баъзи сигналларнинг бир-бирига қўшилиб кетиши кўрсатилган. Натижада тўртта сигнал бир-бири билан қўшилиб кетиб 15 - сигнал ўрнига 11 - сигнал кузатилиши тушунарли бўлади. Жадалликларнинг бир-бирига қўшилиши натижасида уларнинг бир-бирига нисбати юқорида айтилгандек, 1:2:3:4:5:6:5:4:3:2:1 каби бўлади.

Юқорида кўриб чиқилган мис(II) комплексларининг ЭПР спектрларидан металлниң жуфтлашмаган электрони лигандларда делокализация (яъни, тарқалишга) учраганлиги бевосита кўринади. Бундай делокализацияни фақат металл-лиганд орасида ковалент боғлар борлиги билан тушунтирса бўлади, чунки фақат металл иони ва лиганднинг тўлқин функциялари бир-бири билан аралашганда, лиганд жуфтлашмаган электрони бор комплекснинг молекуляр орбиталига ҳиссасини қўшади.

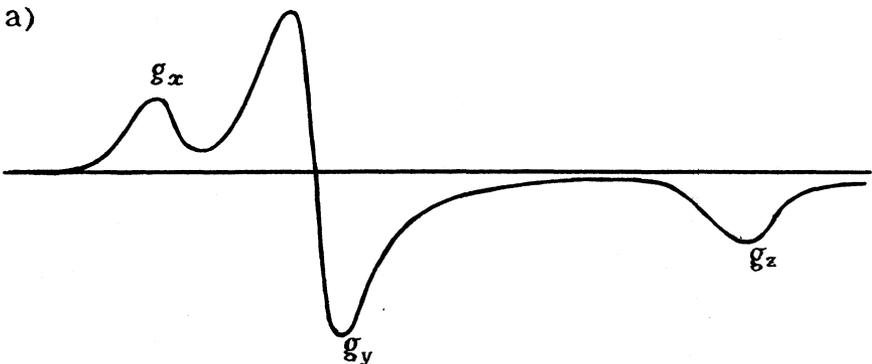
Ўта назик ўзаро таъсир константалардан ташқари координацион бирикмаларни электрон тузилиши ва структурасини ЭПР спектроскопия усулида аниқлашда g - факторнинг қиймати катта аҳамиятга эга. Анизотропия қаттиқ ҳолатдаги кристаллик, кукун ёки шишасимон моддаларда ҳосил бўлади. Унинг маъноси шундан иборатки, магнит майдон йўналишига қараб g - факторнинг қийматлари ҳар хил бўлади. Демак, кристаллнинг ташқи магнит майдони H га нисбатан фазода жойланиши ҳар хил g - факторга олиб келади. g - факторнинг анизотропияси электронни спин бурчак моменти билан унинг орбитал бурчак моменти орасидаги ўзаро таъсирдан келиб чиқади. Агар модданиң симметрияси кичик бўлса ва натижада парамагнит заррачаларни магнит коссалари ҳар хил йўналишда фарқ қилса, унда бу модда учта g - факторга эга: g_x, g_y, g_z . Одатда $S=1/2$ бўлган бундай моддаларни ЭПР спектрлари бб-расмда кўрсатилгандек бўлади.

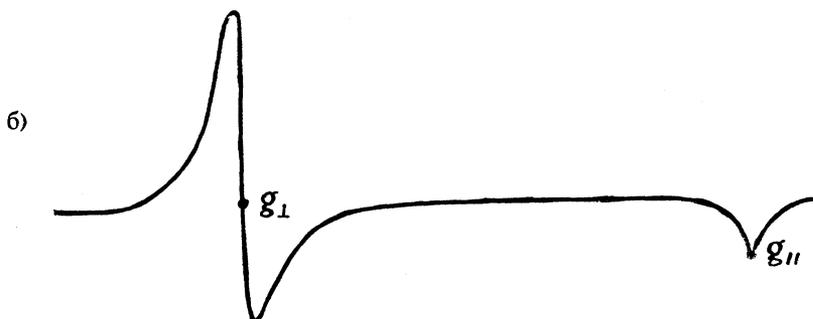
Аксил симметрия майдонида g - факторни иккита қиймати мавжуд: $g_z = g$ (параллел g -фактор) ва $g_x = g_y = g$ (перпендикуляр g -фактор). Демак, агар $g - g$ -факторни маълум йўналишдаги (масалан, z - ўқи бўйича) қиймати бўлса, унда $g - g$ -факторни x, y - текислигига проекциясининг қиймати бўлади. Одатда g - ва g - қийматга эга бўлган $S=1/2$ ва бўлган моддаларнинг ЭПР спектрларининг кўриниши бб а)-расмда кўрсатилгандек бўлади. g - факторнинг ўртача қиймати қуйидаги формуладан топилиши мумкин:

$$g_{\text{ўрта}}^2 = \frac{1}{3}(g_x^2 + g_y^2 + g_z^2)$$

$$g_{\text{ўрта}} = \frac{1}{3}(g^2 + 2g^2)$$

а)





66-расм. Асимметрик моддаларнинг а) ва аксиал симметрияга эга моддаларнинг б) ЭПР спектрларининг кўриниши ($S = 1/2$).

Органик бирикмаларнинг эркин радикаллари g - фактори одатда бўш электроннинг g - фактори қийматига (2,0023) жуда яқин бўлади. Комплекс бирикмаларнинг g - фактори эса бу қийматдан анча фарқ қилади. Бундай фарқларни ўрганиш ва тушуниш комплексларнинг электрон структуралари тўғрисида айниқса катта маълумот беради. Комплекс бирикмаларнинг g - факторини 2,0023 дан фарқи уларда спин - орбитал ўзаро таъсирдан келиб чиқади. Газсимон атом ёки иондаги бўш электрони - фактори қуйидаги формула орқали топилиши мумкин:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

Бу ерда S - умумий спин квант сони, L - умумий орбитал квант сони, J - тулиқ бурчак магнит momenti (Рассел-Саундерс спин - орбитал (LS) боғ учун J қиймати $|L+S|$ дан $|L-S|$ гача бўлади). Лекин бу формуладан топилган g - фактор суяқ ва қаттиқ ҳолатда бўлган комплекс бирикмалар учун тажрибада топилган g - фактордан фарқ қилади. Бунинг сабаби - суяқ ва қаттиқ ҳолатларда электроннинг орбитал ҳаракати ўзгаради. Умумий ҳолда электроннинг орбитал моментига иккита фактор таъсир қилади. Агар бўш электрони бор металл иони лигандларнинг майдонига кирса, яъни комплекс бирикма ҳосил бўлса, унда лигандларнинг таъсирида электроннинг орбитал momenti кескин камаяди. Иккинчи томондан, электроннинг орбитал бурчак momenti унинг спин momenti билан ўзаро таъсири натижасида газ-симон ионда бўлган орбитал момент сақланиб қолишга интилади. Кўрсатилган факторлар ҳар хил d^n - конфигурацияли металлларда ҳар хил бўлади ва уларни маълум металлнинг ЭПР спектрини ўрганишда эътиборга олиш керак. Бу факторлар - d^n -конфигурацияли парамагнит ионларнинг комплексларини ЭПР усулида ўрганишга маълум чегаралар қўйишади.

Масалан,

d^{2-} , d^{4-} , d^{6-} , d^{8-} электрон конфигурацияли металлларнинг комплексларини ЭПР усули ёрдамида ўрганиш ёки умуман мумкин эмас, ёки жуда қийин.

14-жадвалда ЭПР усули билан ўрганиш мумкин бўлган d^{1-} , d^{3-} , d^{5-} , d^{7-} , d^{9-} ва f^{7-} конфигурацияли ионлар келтирилган.

14-жадвал

Комплекс бирикма ҳолда ЭПР усули билан ўрганиш мумкин бўлган асосий парамагнит ионлар

Ионнинг электрон конфигурацияси	Парамагнит ионлар
d^1	$Ti^{3+}, V^{4+}, Cr^{5+}, Mo^{5+}, W^{5+}, Re^{6+}, Os^{7+}$
d^3	V^{2+}, Cr^{3+}
d^5	$Mn^{2+}, Fe^{3+}, Mo^{+}, Ru^{3+}, V^0, Cr^{+}$
d^7	$Co^{2+}, Ni^{3+}, Rh^{3+}, Pd^{3+}, Fe^{+}$
d^9	$Cu^{2+}, Ag^{2+}, Au^{2+}$
f^7	Gd^{3+}, Eu^{2+}

ЭПР усули ёрдамида бирикмаларни ўрганиш пайтида умумий ҳолда иккита вариант қўлланади. Биринчи вариантда ЭПР спектрнинг бирорта параметрини ўзгаришига қараб эритмада битта ёки бир нечта комплекс бирикмани таркибий қисмларини ва барқарорлик константаларини аниқлаш мумкин. Масалан, парамагнит ион бор эритмага бирорта лиганд қўшилса ва ЭПР спектрада сигнал йўқолиб қолса ёки унинг жадаллиги камайиб қолса, унда бундай натижани янги спектр кенглиги бўлган парамагнит комплекс ҳосил бўлиши ёки умуман ЭПР спектр бермайдиган диамагнит комплекс ҳосил бўлиши тўғрисида фикр юритиш мумкин. ЭПР спектрнинг ўта нозик структурасини ўзгаришни ҳам шундай ифодаласа бўлади. Агар аралашма ҳолатда бўлган комплексларнинг ЭПР спектри олинса ва ҳар қайси комплексни ўзига хос параметрлари аниқлана олинса, унда бу параметрларга ва уларнинг қийматларига қараб комплекслар сонини ва ҳар қайси комплекснинг эритмада бўлган концентрациясини аниқласа бўлади. Сигнал жадаллигини комплекс ҳосил бўлиш шароитларига қараб ўзгариши комплекс ҳосил бўлишни термодинамик ва кинетик томонлама ўрганишга ёрдам беради.

Комплекс ҳосил бўлиш реакцияларини ЭПР усулида ўрганишни мис(II) акванон комплексига $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ аммиак қўшганда ҳар хил таркибли аммиакат комплекс бирикмаларни ҳосил бўлишида кўриб чиқамиз.

15-жадвалдан кўриниб турибдики, эритмада умуман олтига ҳар хил таркибли комплекс ҳосил бўлар экан. Уларнинг ҳар қайсиси ўзига хос g - фактор ва ўта нозик структура константасига (a_{Cu}) эга. Аммиакни концентрацияси кўпайган сари ички координацион сонда аммиак молекулалари кўп бўлган комплексларни концентрациялари ҳам ортиб боради.

15-жадвал

Мис(II) нинг сув ва аммиак билан ҳосил қилган комплекс бирикмаларнинг ЭПР спектр параметрлари

Комплекс	g^*	$a_{Cu}, \text{э}$	Комплекс	g^*	$a_{Cu}, \text{э}$
$[Cu(H_2O)_6]^{2+}$	2,187	33	$[Cu(H_2O)_3(NH_3)_3]^{2+}$	2,122	54
$[Cu(H_2O)_5(NH_3)]^{2+}$	2,16	-	$[Cu(H_2O)_2(NH_3)_4]^{2+}$	2,108	79
$[Cu(H_2O)_4(NH_3)_2]^{2+}$	2,14	-	$[Cu(H_2O)(NH_3)_5]^{2+}$	2,118	65

* аниқлиги $\pm 0,006$ дан $\pm 0,02$ гача.

Юқорида ўта нозик структура ва қўшимча ўта нозик структура ҳосил бўлишини тушунтиришда мис(II) комплекслари мисолида ЭПР спектроскопия координацион бирикмаларни электрон ва геометрик тузилишларини аниқлашда ишлатиш имкониятларини қисман ёритиб ўтдик. Умуман айтганда комплекс бирикманинг электрон структураси ва металл-лиганд орасидаги боғ табиати g - фактордан, нозик ва ўта нозик структура қийматларидан топилади. g - Факторнинг қийматини кристалл майдон назарияси бўйинча тушунтириш уни бўш электрон (2,0023) қийматидан фарқининг сабабини топишдан иборат. Бу қийматни ўзгаришига асосий сабаб - марказий ионда эффектив зарядни камайиши натижасида спин-орбитал ўзаро таъсирни ўзгаришидир. Марказий ионнинг эффектив зарядини камайиши, ўз навбатида, металл-лиганд орасида қисман ковалент боғ ҳосил бўлишдан келиб чиқади. Демак, g - фактор қиймати металл-лиганд орасидаги боғни ковалентлик даражасини кўрсата олади. Аммо сифат томонидан кристалл майдон назарияси g - фактор ўзгаришини тушунтира олса ҳам, миқдорий томонлама бу назария тажрибада топилган g - факторнинг қийматларини изоҳлаб беролмайди. Масалан баъзи комплекслар учун кристалл майдон назарияга, оптик спектрлардан топилган ΔE қийматларга ва спин-спин ўзаро таъсир этиш константаларга асосланиб, g ва g қийматлари ҳисоблаб чиқилган. Аммо бу қийматлар тажрибада топилган g ва g қийматлардан анча фарқ қилади. Демак, кристалл майдон назарияси миқдорий томонлама ЭПР спектрларни изоҳлаб беролмайди. Чунки, кристалл майдон назариясининг асосида, яъни, комплекс бирикмадаги боғларни фақат электростатик равишда тушунтиришдан ва натижада ковалент боғни тушунтира ололмаганидан келиб чиқади.

Юқорида айтиб ўтилган сабабларга кўра ЭПР спектрларни изоҳлашда МО усули кенг ишлатилади. Бир нечта ядроли система учун молекуляр орбиталлар ψ_j атом орбиталлар φ_i дан қуйидагича тузиладилар:

$$\psi_j = \sum_i C_{ij} \varphi_i$$

Спин - гамильтониан параметрлари МО усулида асосий ва қўзғалган ҳолатларнинг коэффициентларига (C_{ij}), бу ҳолатларнинг энергетик фарқларига (ΔE), спин-орбитал ўзаро таъсир этиш коэффициентига (ξ) ва эркин ионнинг тўлқин функциясига ($\langle r^{-3} \rangle$) боғлиқ бўлади.

C_{ij} коэффициентларни топиш учун спин-гамильтониан параметрлари (g - фактор, нозик ва қўшимча ўта нозик структуралар), оптик спектрдан топилган ξ қиймати, марказий металлнинг атом спектридан топилган қиймати ва эркин ион учун маълум бўлган тўлқин функцияси ($\langle r^{-3} \rangle$) ишлатилади. Кимё боғининг табиатини боғловчи ва бўшаштирувчи орбиталларнинг C_{ij} коэффициентларини бир-бирига нисбатига қараб миқдорий томонлама аниқлаш бўлади.

Энди умумий равишда айтиб ўтилган усулга соддалаштирилган мисол келтирамиз. Битта d -электрони бор металл атоми ташқи орбиталида иккита электрони бор лиганд билан боғланган бўлсин. Металлнинг атом орбиталини φ_M , лиганднинг атом орбиталини φ_L деб белгиласак, унда улардан битта боғловчи (ψ) ва битта бўшаштирувчи (ψ^*) молекуляр орбиталларни ҳосил қилса бўлади:

$$\psi = \alpha \varphi_M + \beta \varphi_L$$

$$\psi^* = \alpha^* \varphi_M - \beta^* \varphi_L$$

α - , α^* - , β - , β^* - коэффициентлар бир-бири билан қуйидаги ортогонал ва нормировка боғланишлар билан ўзаро муносабатда бўлади:

$$\alpha^2 + 2\alpha \cdot \beta S + \beta^2 = 1$$

$$(\alpha^*)^2 + 2\alpha^* \beta^* S + (\beta^*)^2 = 1$$

$$\alpha \cdot \alpha^* - \beta \cdot \beta^* + S \cdot (\alpha^* \beta - \alpha \cdot \beta^*) = 0$$

Бу ерда $S = \int \varphi_M \cdot \varphi_L dt$ - орбиталларнинг бир-бирини бsrкитиш интегралди. Агар $S > 0$ бўлса, φ -орбитал боғловчи бўлиб, φ^* -орбитал бўшаштирувчи булади. Жуфтлашмаган электрон бўшаштирувчи орбиталда жойлашади, чунки боғловчи орбитал иккита электрон билан банд. Металл-лиганд боғ ковалентлигининг ортиши жуфтлашмаган электрон металл орбиталидан лиганд орбиталига ўтишига пропорционалдир. Агар металл ва лиганд орасидаги электрон зичлик металлга ва лигандга бир хил бўлинади деган фараз ишлатилса, унда боғловчи молекуляр орбитал учун битта электронни металда (N_M), ва лигандда (N_L) бўлиш эҳтимоалликлари қуйидаги формулалар билан топилиши мумкин:

$$N_M = \alpha^2 + \alpha \cdot \beta S$$

$$N_L = \beta^2 + \alpha \cdot \beta S$$

Бўшаштирувчи молекуляр орбитал учун:

$$N_M^* = (\alpha^*)^2 - \alpha^* \beta^* S$$

$$N_L^* = (\beta^*)^2 - \alpha^* \beta^* S$$

Ортогонал, нормировка тенгламалари:

$$N_M + N_L = 1; \quad N_M + N_M^* = 1$$

$$N_M^* + N_L^* = 1 \quad N_L + N_L^* = 1$$

Демак, $N_M^* = N_L$ ва $N_L^* = N_M$. Боғловчи орбиталда иккита электрон, бўшаштирувчи орбиталда эса битта электрон жойлашганлиги учун металлнинг умумий заряди ($2 - N_M^*$) га, лиганд атомининг заряди эса ($1 + N_M^*$) га тенг. Агар металл-лиганд боғ тўлиқ ионли бўлса, унда $N_M^* = 1$, агар металл-лиганд боғ тўлиқ ковалент бўлса, унда $N_M = 0.5$.

Биринчи бўлиб МО усули тетрагонал мис(II) комплекслари учун g-факторни ҳисоблаб топишда ишлатилган. Бунда бsrкитиш интеграллар ва бўшаштирувчи орбиталларга тегишли β^* -коэффициентлар эътиборга олинмаган. Натижада қуйидаги g - ва g - факторларни ҳисоблаб топиш учун қуйидаги

формулалар топилган:

$$g = 2,0023 - \frac{8\xi \alpha^2 \beta^2}{\Delta E(B1g)}$$

$$g = 2,0023 - \frac{2\xi \alpha^2 \beta^2}{\Delta E(Eg)}$$

Бу формулалардан фойдаланиб баъзи мис(II) комплекслари учун β^2 ва α^2 ҳисоблаб чиқилган (16-жадвал).

16-жадвал

Мис(II) комплекслари учун МО коэффициентлари

Лиганд	α^2	β^2
Ацетилацетон	0,75	0,87
Салицилальдимин	0,76	0,72
Гистидин	0,78	0,78
Имидазол	0,82	0,89
2,2- дитридил	0,80	0,84
1,10- феноантролин	0,76	0,95
Оксалат	0,84	0,92
Этилендиаминтетраацетат	0,84	0,89
Цитрат	0,82	0,93
Этилендитиокарбамат	0,59	0,55
Салицилальдоксим	0,76	0,79

ЭПР усули билан ўрганиш пайтида g - фактор ва ўта нозик структура константасидан ташқари комплексларнинг электрон ва геометрик структурасини ўрганишда, қўшимча ўта нозик структура катта аҳамиятга эга. 17-жадвалда қўшимча ўта нозик структура берадиган лигандларнинг ядролари келтирилган.

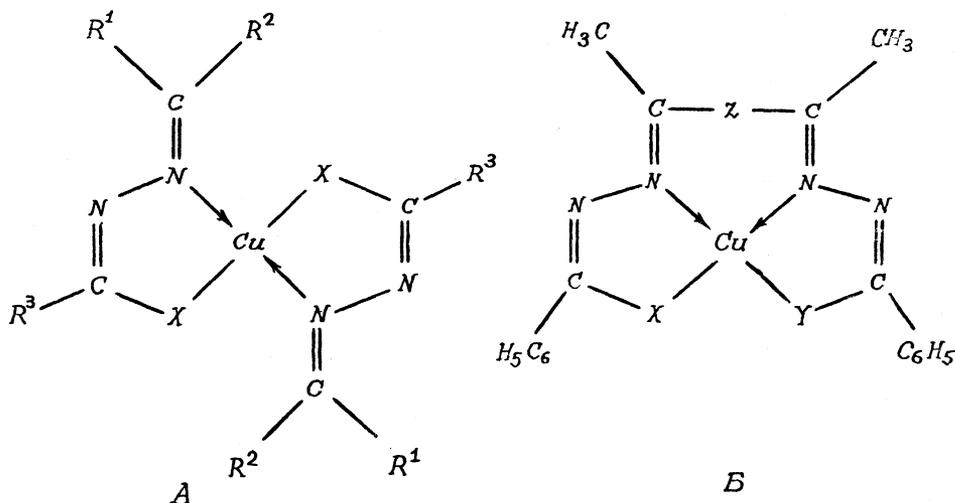
17-жадвал

ЭПР спектрларда қўшимча ўта нозик структура бера оладиган лигандларнинг ядролари ва уларнинг ядро спинлари

Ядро	Ядро спини	Ядро	Ядро спини
^{19}F	$1/2$	^{14}N	1
^{35}Cl	$3/2$	^{15}N	$1/2$
^{37}Cl	$3/2$	^{31}P	$1/2$
^{79}Br	$3/2$	^{75}As	$3/2$
^{81}Br	$3/2$	^{77}S	$1/2$
^{127}I	$5/2$	^{77}Se	$1/2$

g - фактор, ўта нозик структура константаси ва қўшимча ўта нозик структура константаси қийматларидан комплекс бирикмада қайси лиганднинг атомлари координацияга учраганлиги, цис- ва транс- конфигурацияси ва тетрагонал мис(II) комплексларда лигандларнинг металл атофидида маълум қийматга букилиш (масалан, комплекснинг текис квадрат конфигурациясини тетраэдрик букилиши) тўғрисида маълумот олса бўлади.

Масалан, ЭПР усули билан ўрганилган транс- (А) ва цис- (Б) тузлишга эга мис(II) нинг ацил- ва тиоацилгидразонлар билан олинган комплексларини кўриб чиқамиз:



Тетрагонал майдонда мис(II) ионининг асосий терми B_{1g} бўлади ва МО усулида бу термга тегишли ψ - функция қиймати қуйидаги формула билан ифодаланади:

$$\psi_{B_{1g}} = a \cdot d x^2 - y^2 - \frac{a}{2} (\sigma_3 + \sigma_4 - \sigma_5 - \sigma_6)$$

Бу ерда α - ва α^1 - мис(II) ва лиганднинг молекуляр орбиталидаги коэффициентлари, σ_3 , σ_4 , σ_5 ва σ_6 -лиганднинг гуруҳ молекуляр орбиталлари. α^2 қанчалик кичик бўлса ва $(\alpha^1)^2$ қанчалик катта бўлса, мис-лиганд боғларнинг ковалентлиги шунчалик катта бўлади.

(А) тузилишга эга бўлган комплекслар мис(II) иони ацил- ($X=0$) ва тиоацил- ($X=S$) - гидразонлар билан қўшилганда ҳосил бўлади. (Б) тузилишга эга бўлган комплекслар эса мис(II) иони α -, β -, γ - - дикарбонил бирикмалар ($z=-, -CH_2-, -CH_2CH_2-$) бис-бензоил ($X=Y=0$)-, бис-бензоилтиобензоил ($X=0, Y=S$) - ва бистиобензоилгидразонларидан ($X=Y=S$) олинган.

Биринчи (А) тур комплексларининг транс-конфигурацияга эга эканлиги (координацияга учраган N ва S атомларнинг қарама-қарши жойлашганлиги) бевосита рентгеноструктуравий анализ усули ёрдамида кўрсатилган. Агар $X=0$ бўлса, унда R^1 , R^2 ва R^3 радикаллар табиатига қарамай комплекслар текис квадрат конфигурацияга эга бўлади, яъни мис атоми ва координацияга учраган иккита азот ва иккита кислород атомлари битта текисликда жойлашган бўлади. Агар $X=S$ бўлса, унда комплекс молекуласининг конфигурацияси $C=N$ - боғ атрофида жойлашган R^2 радикалнинг табиатига боғли бўлади. $R^2=H$ бўлганда комплекслар текис квадрат конфигурацияни сақлаб қолади, лекин $R^2=CH_3$ бўлса, унда молекула кучли тетраэдрик букилишга учрайди, яъни иккита бешбоғли металл ҳалқалар бир-бирига нисбатан 58° бурчак ҳосил қилади (эслатиб ўтамиз, тўғри тетраэдрда бундай бурчак 90° ни ҳосил қилиши керак, текис квадрат комплексда эса бурчак 0° га тенг бўлиши керак).

Айтиб утилган рентгеноструктуравий усулида олинган натижалар бевосита ЭПР параметрларига таъсир қилади (18-жадвал). Ҳамма тажрибада олинган ЭПР спектрлар электрон ҳисоблаш машинаси ёрдамида махсус программалар ёрдамида чизилган назарий ЭПР спектрларга солиштирилганлар ва уларнинг орасида фарқ камлиги топилган. Бундан ташқари назарий ЭПР спектрлар тажрибада олинган спектрларнинг параметрларини аниро топилганда катта ёрдам беради.

18-жадвал

Толуол эритмасида олинган (А) формулали комплексларнинг ЭПР параметрлари ва улар асосида ҳисобланган МО коэффициентлари

(А)	формула	д а г и	радикаллар	g	$a_{cu, см^{-1}}$	a_N	α^2	$(\alpha^1)^2$
X	R^2	R^1	R^3	$\pm 0,001$	10^{-4}	ε		
O	CH_3	CH_3	C_6H_5	2,114	77,0	12,3	0,78	0,28
S	CH_3	CH_3	C_6H_5	2,068	62,0	9,5	0,58	0,21
S	CH_3	C_6H_5	C_6H_5	2,066	67,1	9,4	0,61	0,21
O	H	C_6H_5	C_6H_5	2,115	68,9	10,5	0,73	0,24
S	H	C_6H_5	C_6H_5	2,068	71,5	15,8	0,63	0,35
S	H	C_6H_5	4- $CH_3OC_6H_4$	2,068	72,7	15,9	0,65	0,36

18-жадвалдан кўриниб турибдики, ички координацион сферада кислород атомлари олтингурут атомларига алмаштирилганда α^2 кескин камаяди. Демак, кутилгандек, мис-олтингурут боғнинг ковалентлиги мис-кислород боғнинг ковалентлигига нисбатан катта бўлади. Координацион таркиби $Cu[N_2S_2]$ бўлган комплексларнинг ичида, текис квадрат тузилишга эга бўлган комплекслар (α'^2) қиймати (0,34-0,36) тетраэдрик букилишга учраган комплекслар (α'^2) қийматидан (0,21) анча катта.

Демак, биринчи комплексларда мис лиганд боғнинг ковалентлиги, иккинчи комплекслардаги мис-лиганд ковалентлигига нисбатан анча катта бўлади. Бу натижани тушуниш учун шуни эътиборга олиш керакки, мис(II) ионининг dx^2-y^2 -орбитали бир текисликда бўлиб бевосита тўртта лиганд атомига қараган. Шунинг учун бу орбитални лиганд орбиталлари билан беркитиши ва натижада ковалент боғнинг ҳиссаси кўп бўлиши комплекс текис квадрат тузилишга эга бўлганда амалга ошади. Тетраэдрик букилиш эса орбиталларнинг бир-бирини беркитишини албатта камайтиради ва боғларнинг ковалентлиги камаяди. 18-жадвалдан лиганднинг электрон хоссалари мис-лиганд боғнинг ковалентлигига таъсири ҳам кўриниб турибди. R^3 радикалда фенил гуруҳининг пара- ҳолатида электронодонор CN_3O - гуруҳ лиганднинг умумий электрманфийлигини ошириб мис-лиганд боғнинг ковалентлигини камайтиради ($\alpha'^2=0,65$). Электроноакцептор хоссага эга бўлган Cl ва NO_2 - гуруҳлар эса лиганднинг электрманфийлигини камайтириб мис-лиганд боғнинг ковалентлигини оширади ($\alpha'^2=0,62$).

(Б) тузилишга эга баъзи мис(II) комплексларнинг ЭПР параметрлари ва α^2 -, (α'^2) - МО коэффициентлари 19-жадвалда келтирилган.

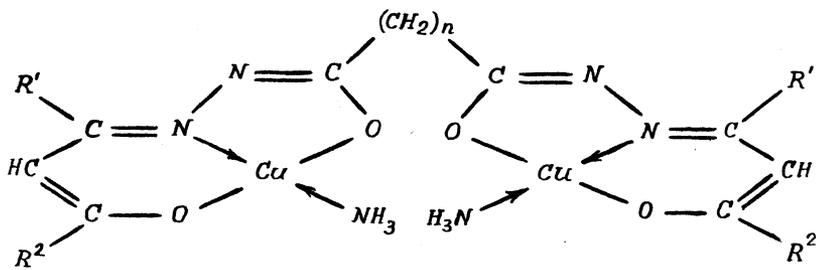
19-жадвал

Толуол эритмасида олинган (Б) формулалари комплексларнинг ЭПР параметрлари ва МО коэффициентлари

x	y	z	$g=0,001$	$a_{Cu} \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$	$aN \cdot \varepsilon$	α^2	(α'^2)
O	O	-	2,109	76,5	12,3	0,77	0,28
S	S	-	2,080	84,0	14,0	0,75	0,32
S	S	-	2,059	82,2	15,5	0,69	0,34
O	O	$CH_2 - CH_2$ C	2,105	87,8	13,3	0,83	0,30
S	S	$CH_2 - CH_2$ C	2,094	93,0	14,8	0,84	0,34
S	S	$CH_2 - CH_2$ C	2,069	60,9	-	0,57	-
O	O	$CH_2 - CH_2$	2,097	91,0	14,1	0,83	0,32
S	S	$CH_2 - CH_2$	2,066	71,4	10,0	0,63	0,22

Учта бир-бирига қўшилган беш ҳалқали комплексларда ((Б) формулада z фақат боғ вазифасини бажаради), ички координацион сферада иккита кислород атомининг аввал биттаси, кейин иккитаси олтингурут атомларига алмаштирилганда g - фактор ва α^2 константаларнинг қийматлари камаяди, (α'^2) константа эса кўпаяди. Демак, трансконфигурацияли (А) комплексларга

ухшаб цис-конфигурацияли (Б) комплексларда ҳам кислород ўрнига S алмашганда $Cu-I$ боғнинг ковалентлиги ортади. (Б) комплексларда марказий ҳалқа еттита бўлса ($z = -CH_2-CH_2-$) унда O атомларини S атомларига алмаштириш a_{Cu} , a_N ва (α'^2) константалар ортиши ўрнига уларни пасайишига олиб келади. Бунга ички координацион сферада S атомлари бўлганда комплекснинг тетраэдрик букилиши сабаб бўлади. Ниҳоят, транс-(А) ва цис-(Б) комплексларнинг ЭПР параметрларини бир-бирига солиштирсак (ички координацион сфералари бир хил бўлган), унда қуйидаги умумий хулоса келиб чиқди. Текис квадрат тузилишга эга бўлган комплексларда ҳам, тетраэдрик букилишга эга комплексларда ҳам $Cu-I$ боғнинг ковалентлиги транс-тузилишга эга бўлган комплексларда (А) цис-тузилишга эга бўлган комплексларга (Б) қараганда катта бўлади. Қуйидаги мис(II) ионлари билан β -дикетонлар диацилдигидразонлари асосида олинган комплексларни ЭПР усули билан ўрганишда ҳам қизиқ ва назарий жиҳатдан катта аҳамиятга эга бўлган натижалар олинди:



Комплексларнинг бундай тузилишга эга бўлиши бевосита РСА усули билан кўрсатилган. Бу бирикмаларни ($n=1,2,3,4$) ЭПР спектрларида ^{63}Cu ва ^{65}Cu изотопларидан келиб чиққан ўта нозик структура еттита чизиқдан иборат бўлиб, бу чизиқларнинг жадалликларини бир-бирига нисбати 1:2:3:4:3:2:1га тенг. Ҳамма комплексларда (натижалар толуол билан хлороформ аралашмасида хона температурасида олинган) g -фактор 2,094 га, ўта нозик структуранинг константаси эса (a_{Cu}) $45 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ га тенглиги аниқланди. Тўртта ўта нозик структура чизиги ўрнига еттита чизиқ чиқиши мис атомлари орасида антиферромагнит алмашиш борлигини исботлайди. Ҳар хил имкониятлар ялтиборга олиниб, тажрибада олинган спектрлар ЭҲМ ёрдамида тузилган спектрлар билан солиштирилгандан сўнг иккита мис атоми орасида антиферромагнит алмашиш иккита моноядроли комплексларни бир-бирига улаган полиметилен занжир орқали, яъни σ -боғлар орқали амалга ошиши исботланди. Бу билан электрон зичлики ўзатиш фақат тўйинмаган σ -боғлар бор органик радикалларида эмас, балки тўйинган углеводород радикаллар ҳам бундай хоссага эга бўлиши кўрсатилди. Занжир узунлиги саккизта CH_2 -гуруҳга етганда ($n=8$) модданинг ЭПР спектрида еттита чизиқ ўрнига тўртта чизиқ пайдо бўлади. Демак, кутилгандек, мис атомларини битта икки ядроли молекулада боғлаб турган полиметилен занжирнинг узунлиги жуда катта бўлганда антиферромагнит алмашиш деярли кузатилмайди.

4.6. ЯДРО МАГНИТ РЕЗОНАНС (ЯМР) СПЕКТРОСКОПИЯСИ

Атом ядросидаги протонлар ва нейтронларнинг спин квант сонлари $1/2$ га тенг. Бу заррачаларнинг спинлари жуфтлашганлиги ёки жуфтлашмаганлигига қараб ядронинг умумий спин квант сони нолга ёки нолга тенг бўлмаган қийматга эга бўлади. Масалан, ^{16}O , ^{12}C , ^{32}S атомларнинг ядроларида протонларнинг ва нейтронларнинг квант сонлари жуфтлашган, $I=0$. Агар $I=1/2$ булса, унда ядро битта жуфтлашмаган спинга эга бўлади

ва бу спин ядроа ядро магнит моментини (μ) ҳосил қилади. Агар $I \geq 1$ бўлса, унда ядро квадрупол магнит моментга эга бўлади.

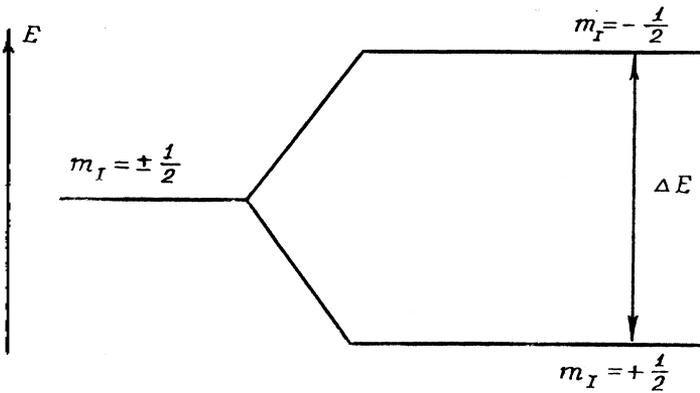
Одатда ЯМР спектрлари I қиймати 1... га тенг бўлган ядроларда ўрганилади, масалан 1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{19}F .

Жуфтлашмаган ядро спини ядро магнит моментининг ҳосил бўлишига олиб келади. Магнит майдонида ядро магнит моментининг векторлари йўналиши ядро спинининг бурчак моментини квант сони (m_J) билан белгиланади. Бу квант сон $I, I-1, \dots, (-I+1), \dots, -I$ - қийматларга эга бўлиши мумкин. $I = 1/2$ га тенг бўлса, унда $m_J = \pm 1/2$ ва $-1/2$ га тенг бўлиши мумкин. Бу қийматлар ядро магнит momenti векторининг йўналиши магнит майдон бўйича ва магнит майдонга қарши бўлишига тўғри келади. $I = 1/2$ ядролар учун $m_J = +1/2$ ҳолат $m_J = -1/2$ ҳолатга нисбатан ташқи магнит майдонда энергетик жиҳатдан барқарор бўлади (67-расм).

Одатда ишлатилаётган магнит майдон кучланганлигининг маълум қийматида иккала ҳолатнинг энергетик фарқи радиочастота нурланишининг энергиясига мос келади. ЯМР ҳодисаси кичик энергетик ҳолатдан катта энергетик ҳолатга ўтишдан иборат. Ўтишнинг шартларидан бири-таъсир қилган магнит майдон H_0 нинг энергиясини ядро ҳолатларининг энергетик фарқларига тўғри келиши:

$$\Delta E = h \cdot \nu = g_N \cdot \beta_N \cdot H_0$$

Бу ерда g_N - ядронинг g - фактори; β_N - ядро магнетони; g_N ва β_N ҳар қайси ядро учун ўзига хос қийматга эга бўлади.



67-расм. $m_J = \pm 1/2$ ҳолатларнинг магнит майдонида парчаланиши

ЯМР спектрини олиш учун икки шарт-иккита энергетик ҳолатда заррачаларнинг сони ҳар хил бўлиши. Термодинамик мувозанат ҳолатда заррачаларнинг сони паст энергетик ҳолатда юқори энергетик ҳолатга қараганда кўпроқ бўлади. Агар юқори энергетик даражадаги заррачалар сонини $N(-1/2)$ билан, паст энергетик даражали заррачаларнинг сонини эса $N(+1/2)$ билан белгиласак, унда Больцман тақсиротиға биноан:

$$\frac{N(-1/2)}{N(+1/2)} = \exp(-\Delta E / kT) \approx 1 - \frac{\Delta E}{kT}$$

ΔE қиймати магнит майдон кучланганлиги 10^5 э бўлганда 10^{-3} см^{-1} га тўғри келади, kT эса 200 см^{-1} га тенг. Демак, хона температурасида $m_J = +1/2$ ҳолатда бўлган заррачалар сонини $m_J = -1/2$ ҳолатда бўлган заррачалар сонига нисбати 1,00000066 га тенг. Бошқача қилиб айтганда, икки хил энергетик даражада протонларнинг тасимланиши бир-биридан жуда ҳам

оз фарқ қилади. Ташқи магнит майдон таъсирида энергия ютилади, спинларнинг термодинамик мувозанати бузилади ва кўрсатилган фарқ умуман йўқолади. Натижада энергия ютилиши тўхтайдди. Лекин кўрсатилган жараёнга тескари бўлган жараён ҳам амалга ошади. Спинлар ютган энергия атроподаги муҳитга берилади (бу муҳит одатда панжара деб номланади). Бу жараён спинлар орасида қайтадан урнатилган энергетик фарқни орттириш учун сарфланган вақт билан характерланади. T_1 спин - панжарали релаксация вақти деб номланади. Бу релаксациядан ташқари спин - спинли релаксация ҳам мавжуд. Унинг маъноси юқори энергияга эга атомдан кичик энергияга эга атомга энергиянинг утишидир. Спин-спинли релаксация вақти T_2 билан белгиланади.

Релаксация вақти модданинг муҳим характеристикаларидан бири. Агар T катта бўлса, унда тўйиниш ҳодисаси тез бўлиб ЯМР спектрда сигнал кузатилмай қолади. T жуда кичик бўлса, сигналнинг кенглиги катта бўлиб кетади ва уни аниқлаш яна қийинлашади.

ЯМР спектрометрлар тўрт турга бўлинади:

- 1) узлуксиз тебраниш усулида юқори даражали ажрата олиш қобилиятига эга бўлган суюқликларда ишлайдиган ЯМР спектрометрлар;
- 2) қаттиқ моддаларни ўрганиш учун кенг чизиқли спектрометрлар;
- 3) релаксация вақтини ўрганиш учун импульсли спектрометрлар;
- 4) юқори даражада ажрата олиш қобилиятига эга бўлган импульс спектрометрлар.

Суюқликлар ва эритмаларнинг ЯМР спектрларида жуда ингичка чиқиқлар мавжуд бўлади ва бу чиқиқлар юқори ажрата олиш қобилиятига эга. Бундай спектроскопия юқори ажрата олиш қобилиятига эга. ЯМР спектроскопия деб аталади. Бу чиқиқ ёки чиқиқларнинг нозик структураси координацион бирикмаларнинг кимевий структураси тўғрисида ва эритмада ҳосил бўлган бирикмаларнинг таркиби ва тузилиши тўғрисида маълумот беради.

Қаттиқ моддаларнинг ЯМР спектрларида чиқиқларнинг кенглиги анчагина катта ($10-10^2$), шунинг учун спектроскопиянинг бу қисми "кенг чиқиқлар ЯМР спектроскопияси" деб ҳам номланади. Бу усул ёрдамида магнит моментларини диполь-диполь ўзаро таъсири, ядроларнинг нисбий йўналишларини ва уларнинг орасидаги масофани аниқласа бўлади.

Юқори ажрата олиш қобилиятига эга бўлган спектрометрларнинг яратилганлиги жуда катта аҳамиятга эга бўлади, чунки бу ҳолда сигналнинг спектрдаги шовқинга нисбати тахминан 10 бараварга ошади, ҳалақит берадиган сигналларни йўқотиш имконияти яратилади, ЯМР спектрларни хилма-хил ядроларда олиш имконияти туғилди. (20-жадвал).

Координацион бирикмалар диамагнит ва парамагнит ҳолатда мавжуд бўлганлиги учун уларни ЯМР усули билан эритмада ўрганиш фарқ қилади. Диамагнит комплекслар учун ЯМР спектрнинг асосий параметрлари- кимевий силжиш, спин - спинли ўзаро таъсири константаси, сигналнинг кенглиги аниқланса, парамагнит комплекслар учун эса ЯМР спектрнинг асосий параметрлари- контакт ва псевдоконтакт силжиш, релаксация вақти ўлчанилади. Қаттиқ моддалар учун юқори ажратиш ЯМР спектроскопия ёки кенг чиқиқли ЯМР спектроскопия ишлатилади. Парамагнит комплексларнинг ЯМР спектрлари ядро-жуфтсиз электрон таъсири натижасида мураккаблашади, қаттиқ моддаларнинг ЯМР спектрлари эса диполь-диполь ўзаро таъсир кучлар пайдо бўлишлари натижасида мураккаблашади.

Юқорида ядрони фақат магнит майдон билан ўзаро таъсирини кўриб чиқиқлик (67-расм). Электронларнинг таъсирини ва ядро спинларини бир-бири билан ўзаро таъсирини эътиборга олганимиз йўқ.

ЯМР спектр олиш мумкин бўлган ядроларнинг спинлари ва резонанс частоталари

Ядро	Спин	Частота, МГц	Ядро	Спин	Частота, МГц
⁵³ Cr	3/2	5,66	¹¹³ Cd	1,2	22,21
²⁵ Mg	5/2	6,12	⁵⁹ Co	7/2	26,64*
⁶⁷ Zn	5/2	6,26	¹²¹ Sb	5/2	23,96*
⁹⁵ Mo	5/2	6,52	⁶⁹ Ga	3/2	24,03*
⁴³ Ca	7/2	6,73	⁴⁵ Sc	7/2	24,32*
³³ S	3/2	7,68	⁹³ Nb	9/2	24,47*
⁶¹ Ni	3/2	8,94	⁵⁵ Mn	5/2	24,69*
³⁵ Cl	3/2	9,81*	⁷⁹ Br	3/2	25,08*
¹³⁷ Ba	3/2	9,94	¹³ C	1/2	25,17
¹⁵ N	-1/2	10,14	²⁷ Al	5/2	26,08*
¹³³ Cs	7/2	13,13*	⁵¹ V	7/2	26,31*
¹⁷ O	-5/2	13,57	²³ Na	3/2	26,48*
⁹ Be	-3/2	14,07*	⁶³ Cu	3/2	26,53*
² D	1	15,37	¹²⁹ Xe	1/2	27,69
²⁰⁹ Pb	9/2	16,08*	¹²⁵ Tl	1/2	31,62
⁷⁵ As	3/2	17,14	¹¹ B	3/2	32,12
¹⁹⁹ Hg	1/2	17,84	⁸⁷ Rb	3/2	32,73
⁷⁷ Se	1/2	10,09	¹¹⁹ Sn	-1/2	37,31
²⁹ Si	-1/2	19,88	⁷ Li	3/2	38,90*
¹²⁷ I	5/2	20,03*	³¹ P	1/2	40,52*
²⁰⁷ Rb	1/2	20,94	¹⁹ F	1/2	94,17*
¹²⁵ Pt	1/2	21,52	¹ H**	1/2	100,0*

*Элементнинг шу магнит изотопининг миқдори 90 % дан ортиқ.

**Агар ¹H ядроларда иш частотаси ўзгарса, бошқа ядролардаги тебранишлар пропорционал ўзгаради.

Лекин ЯМР усулининг ҳозирги замон кимёсида жуда катта аҳамиятга эга бўлишини асосий сабаби-ядроларнинг резонанс частоталари нозик магнитнинг узаро таъсирига ва электрон зичлиқнинг молекулада тақсимланишига боғлиқ бўлишидан келиб чиқади.

Ўзгармас майдонда резонанс частотанинг ядро аτροφидаги электрон зичликка боғлиқлигини қуйидагича ифодаласа бўлади. Электронлар ядрони ташқи магнит майдон таъсирдан тўсиши экранлаш деб номланади. Натижада ядрогаги магнит майдоннинг кучланиши (H_N) қўйилган ташқи магнит майдоннинг кучланишидан (H_0) фарқ қилади:

$$H_N = H_0(1 - \sigma)$$

Бу ерда σ - экранлаш константаси, ядрони электронлар билан экранлаш кучини ифодалайди. H_N ва H_0 қийматларни аниқ топиш мумкин эмас, шунинг учун одатда маълум стандартга (эталонга) нисбатан кимёвий силжи-

шни ўлчанилади. Кимёвий силжиш модданинг ва эталоннинг доимийликларини айиримасига тенг бўлиб қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$\delta = \frac{H_{\text{модда}} - H_{\text{стандарт}}}{H_{\text{стандарт}}} = \frac{\nu_{\text{модда}} - \nu_{\text{стандарт}}}{\nu_{\text{стандарт}}}$$

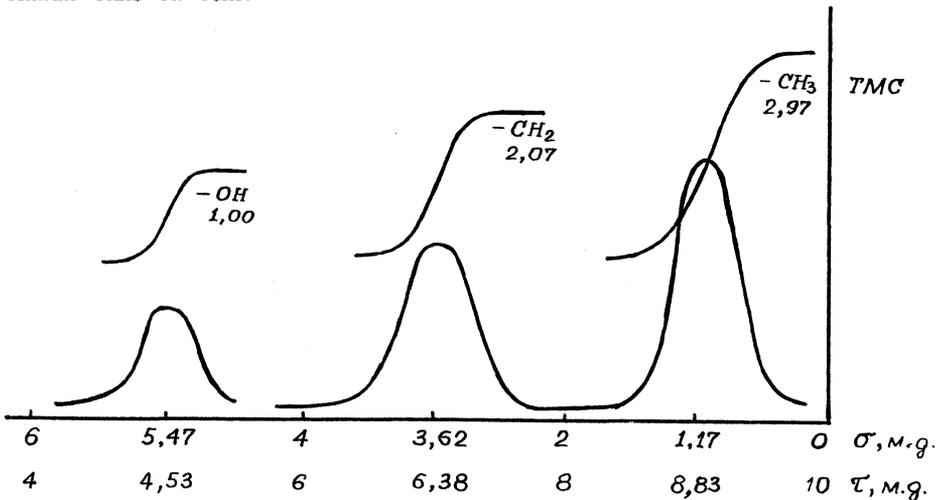
$\nu_{\text{модда}}$ ва $\nu_{\text{стандарт}}$ қийматлари 10^6 гц атропоида бўлганлари учун уларнинг айирмасига ва $\nu_{\text{стандарт}}$ га нисбати ишлатилишига ноқулай. Шунинг учун топилган қиймат 10^6 (миллион)га кўпайтирилади:

$$\delta = \frac{(\nu_{\text{модда}} - \nu_{\text{стандарт}}) \cdot 10^6}{\nu_{\text{стандарт}}}$$

Демак, кимёвий силжишни ўлчаниши миллион қисм (м.қ.) да берилади. Протон магнит резонансда (ПМР) эталон модда сифатида тетраметилсилан ($\text{TMS-Si}(\text{CH}_3)_4$) ёки гексаметилдисилоксан ($\text{ГМДС-Si}_2(\text{CH}_3)_6$) ишлатилади. Бу моддаларнинг спектрида биттадан жуда ингичка ва жадаллик сигналлари бор. Шунинг учун бу моддалардан бири эритмага оз мидорда қўшилади (ички стандарт), ёки эритмага алоҳида бекитилган ампулага солинади (ташқи стандарт). ТМС нинг сигнали ноль м.қ. га тенг деб қабул қилинган (ГМДС нинг сигнали 0,05 м.қ. га тенг). Натижада модданинг ЯМР спектрида кузатилган сигналларнинг кимёвий силжишлари мусбат ёки манфий бўлишлари мумкин. Манфий қийматга эга бўлган кимёвий силжишлар билан ишлаш ноқулай бўлса, τ - шкала қўлланади:

$$\tau = 10 - \delta$$

68-расмда мисол тариқасида δ - ва τ - шкалада этанолнинг кичик парчаланишли ПМР спектри келтирилган. Сигналларнинг жадалликлари протонларнинг сонига тўғри пропорционал. Шунинг учун 68-расмда спектрнинг юқорисида учта кузатилган сигналнинг жадалликларининг нисбатлари тахминан 1:2:3 га тенг.



68-расм. Этанолнинг кичик парчаланишли ПМР спектри. Сигналларнинг юқорисида уларга тегишли жадалликларнинг бир-бирига нисбий қийматлари келтирилган.

Кўпинча стандарт сифатида ишлатиладиган моддаларнинг кимёвий силжишлари қуйидагича бўлади:

Бирикма.....	ГМДС	трет- C_4H_5OH	C_6H_{12}	$(CH_3)_2CO$	$CHCl_3$
δ , м.қ.	0.05	1.27	1.44	2.08	7.25

Протонларнинг кимёвий силжишлари 10 м.қ. га яқин чегарани эгаллайдилар, уларнинг тажрибада топиш хатоликлари одатда $\pm 0,001$ м.қ. га тенг. Кимёвий силжишнинг қиймати эритувчига, эриган модданинг концентрациясига ва температурага боғлиқ бўлади. Айниқса кўрсатилган ташқи факторлар OH , SH , NH каби функционал гуруҳлар протонларнинг кимёвий силжишларига катта таъсир қилади.

^{13}C ядроларнинг сигналлари м.қ. да ТМС ёки CS_2 га нисбатан ўлчанадилар, ammo уларнинг қийматлари 230 м.қ. чегарада, ўлчаш хатолиги $\pm 0,05$ м.қ. га тенг. Баъзи бирикмаларда м.қ. қуйидагича бўлади:

Бирикма.....	CS_2	$C_4H_8O_2$	C_6H_6	C_6H_{12}	CH_3I	K_2CO_3
δ , м.қ. ...	192,8	67	128,7	27,7	-20,5	172

^{19}F ядронинг кимёвий силжишлари CCl_3F га нисбатан ўлчанади, бу бирикманинг кимёвий силжиши нолга тенг деб қабул қилинган. Бу стандартга нисбатан баъзи аорганик, органик ва комплекс бирикмаларнинг кимёвий силжишлари 21-жадвалда келтирилган.

21-жадвал

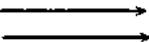
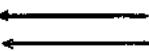
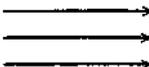
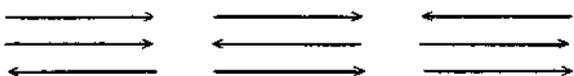
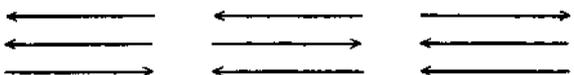
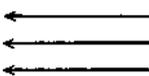
Баъзи бирикмаларда фторнинг кимёвий силжишлари CCl_3F га нисбатан, м.қ. да)

CH_3F - 278	CF_4 - 70	SOF_2 + 70
HF - 203	TeF_6 - 64	TiF_6^- + 75
$(CF_3)_3CF$ - 188	$(CF_3)_4C$ - 61,5	XeF_6 + 78
XeF - 182,3	AsF_3 - 48	ClF_3 + 80
SiF_4 - 177	BrF_3 - 38	$XeOF_4$ + 89
BeF_2 - 155	CF_3Cl - 32	BrF_5 + 132, + 269
BF_2OEt_2 - 155	CF_2Cl_2 - 9	NF_3 + 140
BF_4^- - 149	CF_3I - 4	CF_3OF + 142
BF_3 - 133	$CFCl_3$ 0	SF_5OF + 178
SiF_6^{2-} - 129	IF_5 + 4	$FOClO_3$ + 225
$(CF_3CF_2)_2$ - 127	SO_2F_2 + 36	IF_7 + 238, + 274
F^- (сувли) - 120	SF_6 + 42	OF_2 + 250
SbF_3 - 117	SF_5OF + 48	$FCIO_2$ + 250
CF_3H - 88	SeF_6 + 50	FNO_2 + 394
$(CF_3)_2CO$ - 82	IF_5 + 53	F_2 + 422
CF_3COOH - 77	NSF_3 + 66	UF_6 + 746

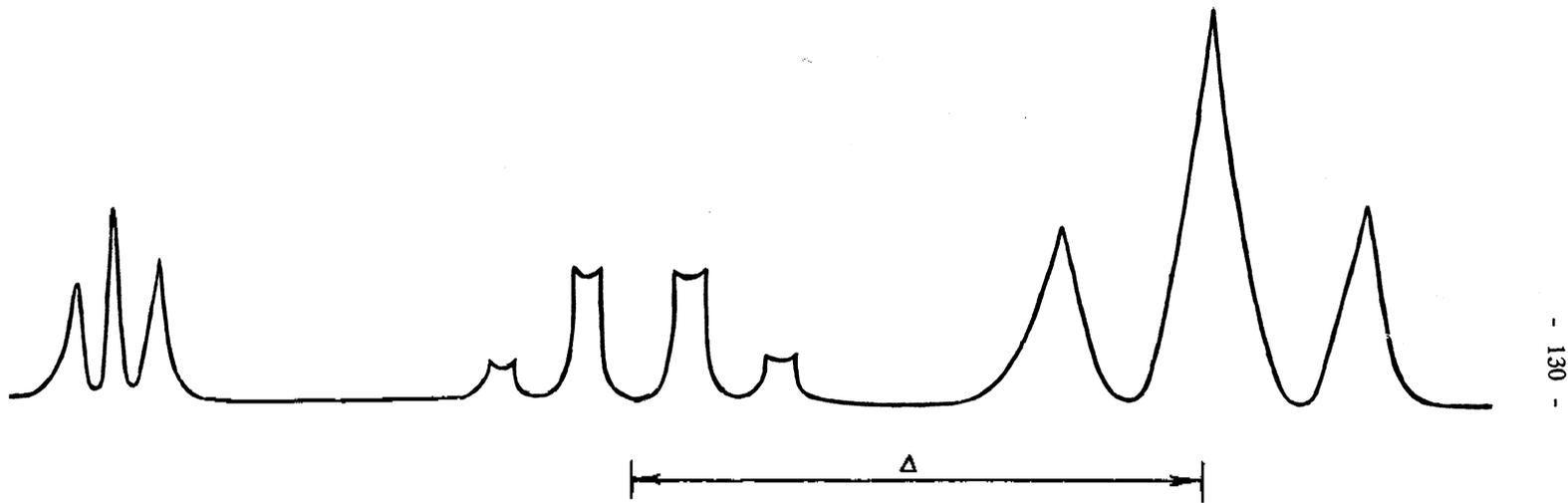
Кимёвий силжишларнинг ҳар хил ядролар учун одатда маълум чегарада жойланиши моддаларнинг кимёвий структурасини аниқлашда жуда катта ёрдам беради. ЯМР спектрига қараб моддада қайси функционал гуруҳлар ва структурвий фарқлар бор ёки йўқлигини аниқлаш учун ҳозирги замонда жуда кўп жадваллар ва корреляцион диаграммалар тузилган.

Ядролар орасидаги спин-спинли ўзаро таъсир этиш ҳодисаси моддада эквивалентсиз бир хил ёки ҳар хил элементларнинг ядро гуруҳлари бир-бирига яқин жойлашганда содир бўлади. Натижада спектрда кузатилган сигналлар қўшимча парчаланишга учрайди. Бундай парчаланишларни мисол тариқасида

этанолнинг катта парчаланиши ПМР спектрида кўриб чиқамиз (69-расм). Бу расмда келтирилган CH_3 - ва CH_2 - гуруҳларга тегишли сигналларнинг нозик структураси спин - спинли парчаланиш деб номланади; нозик структура чизиқлари орасидаги масофа спин - спин ўзаро таъсир этишни константаси (J) деб номланади. Бу қиймат герцада ифодаланади. Ҳар хил гуруҳларга тегишли кимёвий силжиш қийматлари ташқи майдон кучланганлигига боғлиқ (масалан, 69-расмда келтирилган қиймати), аммо спин - спин ўзаро таъсир этиш константа ташқи майдоннинг кучланганлигига боғлиқ бўлмайди. 69-расмда кўрсатилган сигналларнинг парчаланиш сабабларини (парчаланишлар 69-расм билан юқорида кўрсатилган 68-расмларни солиштирса айниқса яхши кўринади) ва нисбий жадалликларини келиб чиқишини кўриб чиқамиз. CH_3 - гуруҳнинг сигнали учтага бўлиниш сабаби ундаги протонларни CH_2 - гуруҳ протонлари билан спин - спин таъсирида келиб чиқади. CH_2 - гуруҳда иккита эквивалент протон учун ядро магнит моментларини бир-бирига нисбатан ҳар хил йўналишлари мумкин (70-расм). Биринчи ҳолатда иккала ядро учун $m_j = +1/2$, уларнинг йигиндиси $+1$ га тенг.

Тасодиф	Спинларнинг йўналиши	$\sum m_i$
1		+ 1
2 a)		0
3		- 1
Тасодиф	Спинларнинг йўналиши	$\sum m_i$
1'		+1/3
2' б)		+1/2
3'		-1/2
4'		-1/3

70-расм. CH_2 - а) ва CH_3 б) гуруҳ протонларнинг ядро магнит моментларини йўналиш имкониятлари



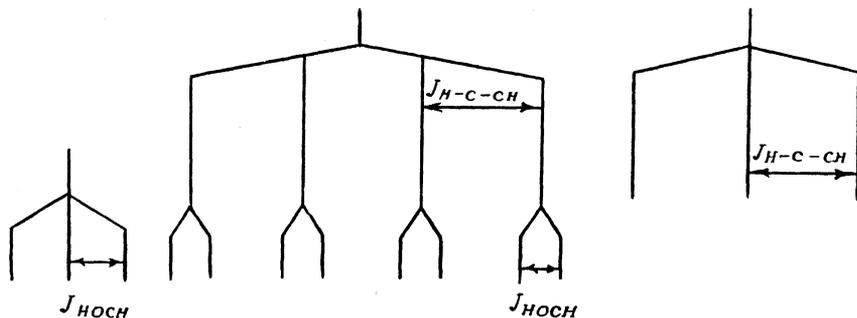
69-расм. Этанолнинг юқори парчаланишли ПМР спектри.

Иккинчи ҳолда спинлар қарама-қарши жойлашган, шунинг уларнинг йиғиндиси 0 га тенг. Ниҳоят, учинчи ҳолда спинларнинг йиғиндиси -1 га тенг. Шунинг учун CH_3 - гуруҳдан спин-спин ўзаро таъсири натижасида учта сигнал пайдо бўлади (69-расм). Иккинчи ҳолда ядро спинлари бир-бирига қарши бўлиши учун иккита усул амалга ошади (70-расм), биринчи ва учинчи ҳолларда эса спинларни фақат кўрсатилган йўналишлари амалга ошади. Натижада CH_3 - гуруҳнинг учта сигналидан ўртанчасини эгалланган майдонни ёки одатда унга тўғри пропорционал бўлган сигналнинг жадаллиги икки чеккада жойлашган сигналларнинг эгалланган майдонида (жадаллигидан) икки барабар катта бўлади.

CH_3 - гуруҳдаги протонлар CH_2 - гуруҳ сигналинини тўртта сигналга парчаланиши ҳам 70-расмда тушунтирилган. Учта протон тўртта ҳол бўйича бир-бирига нисбатан жойланиши мумкин, шунинг учун ҳам CH_2 - гуруҳдан ПМР спектрада тўртта сигнал пайдо бўлади (бу сигналларнинг қўшимча парчаланиши настура тушунтирилади). Биринчи ва тўртинчи ҳолларда учта протоннинг ядро моментлари бир хил томонга йўналган ва уларнинг умумий ядро моментлари $+1 \cdot 1/2$ ва $-1 \cdot 1/2$ га тенг. Иккинчи ва учинчи ҳолларда ядро магнит моментларининг уч хил бўлиши мумкин. Шунинг учун тўртта сигналнинг спектрада эгаллаган майдонларининг бир-бирига нисбати 1:3:3:1 га тенг бўлади. CH_3 - гуруҳнинг сигналлари орасидаги масофа CH_2 - гуруҳнинг сигналлари орасидаги масофада тенг бўлади, яъни спин-спин ўзаро таъсир этиш константаси бир хил бўлади.

CH_2 - гуруҳнинг ҳар битта сигналининг яна қўшимча бўлиши, унинг гидроксил протон ва ўзаро спин-спин таъсиридан келиб чиқади. Ўз навбатда OH - гуруҳнинг сигнали CH_2 - протонлар таъсирида учта сигналга бўлинади.

Одатда сигналларнинг парчаланишида сабаб бўлган спин-спин ўзаро таъсир этиш тўйинган бирикмалар кўпи учта боғга тарқалади. Шунинг учун OH - гуруҳнинг протони CH_3 - гуруҳнинг протонларига таъсир қилмайди ва тескари. Ўтанолининг юқори парчаланиш спектрига хосил бўлишини қуйидаги схема бўйича тушунтирса бўлади: (71-расм)

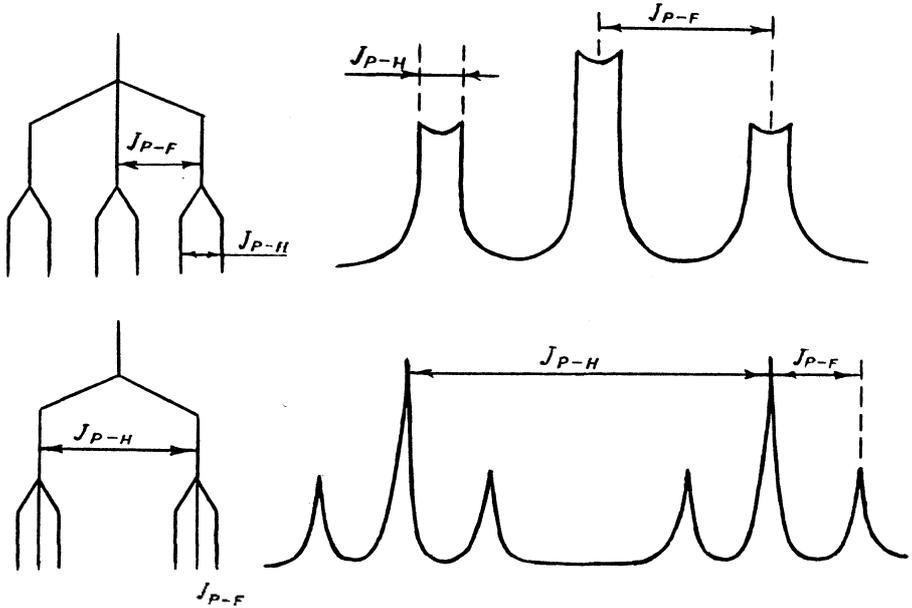


71-расм. 69-расмда келтирилган этанолни ПМР спектрини спин-спин ўзаро таъсир этиш константалар сардамида изоҳлаш.

Тўйинмаган молекулаларда спин-спин таъсир этиш учта боғдан ҳам узоқда тарқалиши мумкин. Бунга ядро спинларининг молекуладаги π - боғлари билан ўзаро таъсири сабаб бўлади. Натижада π -электронларни делокализацияси (молекулада таралиши) ядро спинларини узоқ масофада ҳам бир-бирига таъсир қилишига олиб келади.

Юқорида биз бир хил ядролар, яъни протонлар орасидаги спин-спин ўзаро таъсирини кўриб чиқдик. Ҳар хил ядролар орасида келиб чиқадиган спин-спин ўзаро таъсирини HPF_2 бирикмени ^{31}P ядросидаги ЯМР спектри

мисолида кўриб чиқамиз. Спектрда фосфор билан фтор ядролари орасидаги спин-спин ўзаро таъсир этиш константасини ($^1J_{P-F}$) ва фосфор ядроси билан протон орасидаги спин-спин ўзаро таъсир этиш константасини ($^1J_{P-H}$) кутиш мумкин. Назарий жиҳатдан спектрнинг кўриниши $^1J_{P-F}$ ва $^1J_{P-H}$ константаларнинг катта кичиклигига боғлиқ бўлади. Агар $^1J_{P-F} < ^1J_{P-H}$ бўлса, унда 72б-расмда кўрсатилган спектр ва сигналларнинг парчаланиш схемаси келиб чиқади. Агар тескари ҳодиса, яъни $^1J_{P-F} > ^1J_{P-H}$ бўлса, унда умуман бошқача спектр ҳосил бўлади (72а-расм). Агар иккала константа қийматлари бир-бирига яқин бўлишса



72-расм. а) $^1J_{P-F} > ^1J_{P-H}$ бўлганда кузатиш мумкин бўлган ^{31}P ЯМР спектр; б) $^1J_{P-H} > ^1J_{P-F}$ бўлганда кузатиш мумкин бўлган ^{31}P ЯМР спектр.

спектр иккала спектрни ўртача ҳолига келиб қолади. Кўпинча бирикмалар учун J_{P-F} қиймати 1500 Гц, J_{P-H} нинг қиймати эса 200 Гц, шунинг учун HPF_2 бирикма учун 72 б-расмда келтирилган спектр кузатилади.

Юқорида кўриб чиқилган ЯМР спектрни параметрларидан (кимёвий силжиш ва спин-спин ўзаро таъсир этиш константалари) ташқари сигнал майдони, сигналнинг кенлиги, контакт ва псевдоконтакт силжишлар деб номланган параметрлар комплекс бирикмаларни ўрганишда катта аҳамиятга эга.

Сигналнинг кенлиги ЯМР спектрда маълум резонанс частота энергия ютган ядролар сонига (N) тўғри пропорционал. Сигналларнинг майдонларини аниқлашда ҳозирги ЯМР спектрометрларида уларнинг жадаллигини интеграл ёзилиши ишлатилади. Бунда сигнал майдони интеграл чизиқнинг баландлигига тенг бўлади. Ҳар сигналларнинг майдонларини бир-бирига нисбатини кўриб уларга тўғри келадиган ядролар сони аниқланади. Масалан, 68-расмда $OH-$, CH_2- , CH_3- гуруҳларнинг сигнал жадалликларининг нисбатлари

$1,00:2,07:2,97 \approx 1:2:3$ га тенг бўлади ва гуруҳларда битта (OH), иккита

(CH_2) ва учта (CH_3) протонлар борлигини исботланади.

Сигналнинг кенглиги спин-спин релаксация вақти билан

$$w = 1 / (nT_2)$$

формула орқали ифодланади. Қаттиқ моддалар ва қуюқ суюқликлар учун $T_2 < T_1$ ва уларнинг ЯМР спектрларида сигналлар жуда кенг (10^4 гц) бўлади.

Энди парамагнит комплексларини ЯМР спектрларини кўриб чиқамиз. ЯМР спектроскопия ривожланишини бошланиш пайтларида парамагнит ионнинг комплексини ЯМР спектрини умуан олиб бўлмайти деган фикр кенг тарқалган эди. Бунинг сабаби - электроннинг спин моменти жуда катта бўлгани учун у қўзғалган ядро ҳолатини тез релаксация қилиб қўйиб (спин-панжарли релаксация) унинг вақтини (T_1) кескин камайтиради ва сигнални ўта кенгайтириб юборади. Ҳақиқатда, баъзи парамагнит комплексларнинг ЯМР спектрлари шу сабабга кўра олиб бўлмайтиди. Лекин баъзи парамагнит ионларнинг (масалан, никель(II) кобальт(II), темир(III) ва бошқа) комплексларини ЯМР спектрлари олинган ва улардан катта электрон ва стероокимё маълумотлар келиб чиққан. Парамагнит комплексларини ЯМР спектрларини олиш мумкинлигини тушуниш учун парамагнит системаларда релаксация ҳодисаларини тўлиқ анализ қилиб чиқиш керак. ЭПР усулида юқорида айтиб ўтилгандек, электрон учун магнит майдонда иккита спин ҳолатлари бўлиши мумкин: $+1/2$ ва $-1/2$. Агар электрон протонда делокализацияга учраса, унда ЯМР спектрда иккита жуда кенг сигнал кутиш керак. Бу сигналлар ядро спиннинг электрон иккита спин ҳолатлари билан ўзаро таъсирдан келиб чиқади. Сигналларнинг бир-бирдан масофаси катта бўлиши керак, чунки бу системада ўта назик константа (a) нинг қиймати катта. Электроннинг спини ядро спини билан ўзаро таъсир этиш доимийлигини ЯМР спектроскопияда A_1 билан белгилашади. Вақт ўтиши билан электрон ўз спин ҳолатини ўзгартиради. Агар ЯМР усулидаги вақт шкаласида бу ўзгариш жуда тез бўлса, унда шу электрон билан боғланган протонда электромагнит майдон нолга айланади. Натижада протонга нисбатан электроннинг релаксацион қобилияти камайтирилади. Жуда тез молекулаларда электрон алмашиш ёки лигандларнинг алмашиши хам шу натижага олиб келади, чунки бу ҳодисалар оқибатида протон билан ҳар хил m_S қийматга эга бўлган электронлар боғланади.

Агар электронларнинг релаксация частоталари A_1 билан тенг бўлса, унда уда бу ҳол ЯМР спектрдаги сигналларни жуда ҳам кенгайтиришга олиб келади. A_1 қиймати одатда 10^8 гц га тенг. Электроннинг маълум спин ҳолатининг яшаш вақти электрон релаксация вақти τ_e билан ёки лигандларнинг алмашиш вақти T_{1e} билан ўзаро боғлиқ. τ_e - энергиянинг бошқа эркинлик даражаларига ўтказиш вақти; T_{1e} - лигандни маълум парамагнит ион атрофида ўтказган вақти. Агар $1 / T_{1e} \gg A$ ёки

$1 / \tau_e \gg A$ бўлса, унда ядро электрон спин системаси билан кучсиз боғланади ва натижада бу ҳолатда қанча кам релаксацияга учрайди. Шундай қилиб, парамагнит комплексини ЯМР спектрини кузатиш учун электрон спин ҳолатининг яшаш вақти жуда кичик бўлиши керак ($10^{-9} - 10^{-13}c$). Умуан, тез бўладиган ядро релаксацияси ЯМР спектрдаги сигналларни кенгайтириб юборади, аммо тез бўладиган электрон релаксация ядро релаксациясини камайтиради, маълум протоннинг T_1 қийматини оширади ва сигналнинг кенглигини камайтиради. Натижада парамагнит комплексини ЯМР спектрини кузатиш мумкин бўлади.

Октаэдрик тузилишга эга d^{1-} , d^{2-} , кичик спинли d^{4-} ва d^{5-} , катта спинли d^{6-} ва d^{7-} конфигурацияли комплексларда электрон спин ҳолатларининг яшаш вақтлари кўп ҳолларда кичик бўлади, шунинг

учун уларнинг комплексларини ЯМР спектрларида ингичка сигналларини кутиш мумкин. Бу комплекслардан ташқари никель(II) нинг октаэдрик комплекслари ва тетраэдрик конфигурацияга эга комплекслар (масалан, кобальтнинг икки зарядли катионларини комплекслари) ЯМР спектрда ингичка сигналлар беради. Паст симметрияли d^1 - конфигурацияли ионларнинг комплексларида, октаэдрик d^3 -, юқори спинли d^5 - ва d^9 - конфигурацияли ионларнинг комплексларида сигналларнинг кенлиги жуда катта бўлгани учун уларнинг ЯМР спектрларини одатда ўлчаб бўлмайди.

Юқорида кўриб чиқилган парамагнит комплексларни диамагнит комплексларга ёки лигандларга қараганда фарқидан ташқари уларнинг кимёвий силжишини жуда катта чегарада бўлишидир. Бу силжиш изотроп силжиш деб номланади. Масалан, $[Ni(CH_3NH_2)_6]^2$ комплексда NH^2 - протонлар 5895 Гц да, CH_3 -протонлар эса + 4795 Гц сигнал беради. Буш CH_3NH_2 лиганднинг спектрида NH_2 - протонлар + 115 Гц да, CH_3 - протонлар эса +185 Гц да сигнал беради.

Изотроп силжиш ўз навбатида контакт ва псевдокантакт силжишлардан иборат. Контакт силжиш электрон спиннинг магнит ядро спини билан кимёвий бөг ҳосил бўлишида ўзаро таъсирдан келиб чиқади, псевдокантакт силжиш эса парамагнит ионда ядро ва электрон спинлар орасида диполь ўзаро таъсир этиш ҳодисасидан келиб чиқади.

Ҳозирги замонда деярли ҳамма комплекс бирикмаларни ЯМР усули билан ўрганса бўлади, чунки замонавий ЯМР асбоблар ҳар қайси элементнинг ядро магнит моменти бор изотопи асосида (20 жадвал) ЯМР спектрини олишга имконият беради. Бундан ташқари Фурье-ўзгартиришли импульсли ЯМР спектрометрлар табиий ҳолда бўлган ядро магнит моменти бор изотопларга асосланган спектрларни ҳам юқори сифатли даражада бера олади.

ЭПР усулига ўхшаб ЯМР спектроскопия ёрдамида комплексларни икки томонлама ўрганса бўлади. Биринчи вариантда ЯМР спектроскопия комплексларни эритмада бўлган таркибини, комплекс ҳосил бўлиш мувоzanатларни, комплексларни полимерланишларини, металл атрофидаги сольват таркибини ўрганишда қўлланади. Ҳар хил комплексларга тегишли сигналларга қараб эритмадаги комплекслар сонини билиш ва уларнинг бошқа факторларга боғли мувоzanат ҳолатларини топиш мумкин. Натижада ЯМР спектроскопия усули билан реакцияларнинг кинетикасини ва механизмларини аниқласа бўлади. Иккинчи вариантда диамагнит ва парамагнит комплексларни электрон ва язик геометрик тузилишларини аниқласа бўлади.

Аввал ЯМР спектроскопияни биринчи вариантдаги қўлланишларини кўриб чиқамиз. Маълумки, эритмада ионлар сольватланган ҳолатда бўлади. Эритувчи молекулаларини марказий металл иони билан қанча координацион бөг ҳосил қилиниларини ЯМР спектроскопия усули ёрдамида аниқласа бўлади. Агар металл иони билан боғланган эритувчи молекулаларининг сигналлари ташқи координацион сферада жойлашган эритувчи молекулаларининг сигналларидан фарқ қилса, (ҳар хил кимёвий силжишларга эга бўлсалар), унда металл ионининг координацион сонини бевосита аниқласа бўлади. Сигналларнинг бўлиши учун металл иони билан боғланган ва боғланмаган эритувчи молекулалари орасида алмашиш процесслар ЯМР спектроскопия вақт шкаласига нисбатан кетиши керак. Агар бу шарт бажарилса, унда металл иони билан боғланган эритувчи сигналининг майдони (S_b) ва боғланмаган эритувчи сигналининг майдони (S_a) га қараб боғланган эритувчининг нисбий миқдори $S_b / (S_a + S_b)$ топилади. 1 кг эритувчида металл иони билан боғланган эритувчининг мольлар сони металл ионининг мольлигини (m_M) унинг координацион сонига (n), яъни, металл иони билан боғланган эритувчи молекулаларига тенг: $n \cdot m_M$.

Демак,

$$\frac{S_b}{S_a + S_b} = \frac{mM \cdot M_S}{1000}$$

Бу формуладан :

$$n = \frac{1000}{mM \cdot M_S} \cdot \frac{S_b}{S_a + S_b}$$

Бу ерда M_S - эритувчининг моляр массаси. Келтирилган формула ёрдамида металл сольватларида аниқланган металл ионларининг координацион сонлари 22-жадвалда келтирилган.

22-жадвал.

Металл сольватларида металл ионларининг координацион сонлари

Катион	Эритувчи	Текширилган ядро	Координацион сон
$Al(III)$	H_2O , ДМФА, ДМСО	^{27}Al , ^{17}O , ^{14}C	6
$Be(II)$	H_2O , ДМФА	^{9}Be , ^{17}O	4
$Co(III)$	H_2O , CH_3OH , ДМФА, CH_3CN , ДМСО	^{59}Co	6
$Ga(III)$	H_2O , ДМФА	^{69}Ga , ^{17}O	6
$Mg(II)$	H_2O , CH_3OH , C_2H_5OH	^{24}Mg	6
$Cr(III)$	H_2O	^{52}Cr	6
$Ni(II)$	H_2O , CH_3OH , ДМСО	^{58}Ni , ^{17}O	6
$Th(IV)$	H_2O ,	^{232}Th	9
$Sn(IV)$	H_2O , ^{119}Sn	6	
$Zn(II)$	H_2O , CH_3OH	^{67}Zn	6

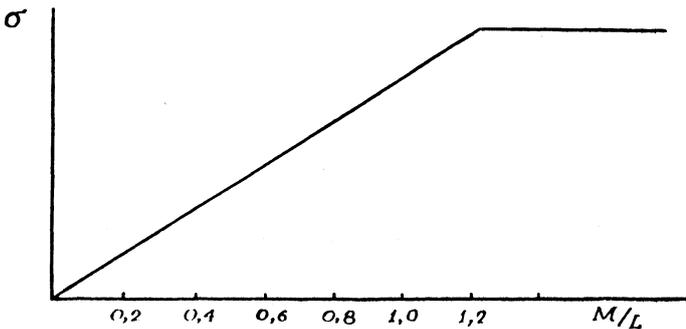
Агар металл иони билан боғланмаган ва боғланган эритувчилар орасида алмашиш тез бўлса, уни секинлаштириш учун температурани пасайтириш, сувли эритмага бошқа эритувчиларни қўшиш ёки парамагнит ионларни қўшиш усуллари ишлатилади. Охириги усулда қўшилган парамагнит ион бўш лигандларнинг сигналлари катта миқдорда силжитади.

Эритмада комплекс пайдо бўлиш реакцияларини ўрганиш учун ЯМР спектроскопияда металл билан бевосита боғланмаган лиганднинг ядроларининг сигналлари ёрдамида (масалан, ^{17}O , ^{15}N , ^{19}F , ^{35}Cl ва бошқа), донор лиганднинг таркибига кирган ядро сигналлари ёрдамида (^{31}P , ^{13}C) ёки донор туруҳда яқин жойлашган ядро сигналлари ёрдамида (1H , ^{19}F) изланишлар ўтказилади.

Комплексе ҳосил бўлиш мувозанатни ўрганиш учун асосан тўртта усул қўлланади: силжиш усули, гетероядроли, спин-спин ўзаро таъсир усули, релаксацион усул ва майдон усули. Металл иони билан боғланган ва бўш лигандлар орасида алмашиш тез бўлса, силжиш усули қўлланади. Бу усулнинг асоси шундан иборатки, лиганд металл билан боғланганда электронлар делокализацияга учрайди ва натижада металнинг магнит ядросини сигнал ёки боғланган лиганднинг сигнал ёки бўш лиганднинг сигналга нисбатан силжийди. Натижада металл ионнинг лигандга нисбатан концентрацияси ортиши билан лиганднинг кимёвий силжиши аввал ортиб боради, маълум концентрациядан кейин эса ўзгармай қолади (73-расм).

Туғри чизиқнинг эгилишига қараб ҳосил бўлган комплекснинг тартибини топса бўлади. Кўпинча лигандларда гетероатом билан боғланган протонлар бор, шунинг учун бундай лигандлар эритмани pH қиймати ўзгариши билан ҳар хил ҳолатларда бўлини мумкин. Лиганднинг кимёвий

силжишини эритманинг рН қийматига қараб ўзгаришини ($\delta - pH$ боғланиш) ва металл билан лиганд аралашмаси бўлганда лиганд сигналинини рН га қараб ўзгаришинини ўрганиб комплексларнинг ҳосил бўлишини, уларнинг эритмадаги умумий сонини, таркибинини ва барқарорлик константаларини топса бўлади.



73-расм. Металл-лиганд шибати ортини билан лиганд сигналининг силжиши.

Гетероядролн спин-спин ўзаро таъсир этиш усулида металл ва лиганд магнит ядролари орасидаги спин-спин ўзаро таъсир этиш константасини ўртача қиймати ($J_{\text{ўр}}$) эритувчининг концентрациясига қандай боғлиқлиги ўрганилади. Тажрибадан топилган $J_{\text{ўр}}$ қуйидаги формула билан ифодаланади:

$$J_{\text{ўр}} = N_a \cdot J_a + N_b \cdot J_b$$

Бу ерда J_a -эритувчи йўқ пайтдаги металл ядроси билан лиганд ядроси орасидаги спин-спин ўзаро таъсир этиш константа; J_b -эритувчи бор пайтдаги константа; N_a -эритувчи йўқ пайтдаги комплексни моляр қисми; N_b -эритувчи бор пайтдаги комплекснинг моляр қисми. J_a қиймат эритувчи йўқ пайтда аниқланади, J_b эса эритувчининг концентрацияси жуда юқори бўлганда аниқланади. Демак, эритмада икки хил комплекс бўлса, унда $J_{\text{ўр}}$ ни аниқлаб қўриб уларнинг моляр қисмини (N_a ва N_b) юқоридаги формуладан топса бўлади.

Релаксацион усул олатда парамагнит комплексларни ўрганишда шилатилади ва ядро спинининг релаксациясини бу системаларда тезланишига асосланган. Одатда, ўрганишни эритувчи ядроларида олиб борилади. Юқорида айтиб ўтилганидек, эритмага парамагнит ион қўшилганда протонларнинг ёки бошқа ядроларнинг релаксация тезлиги орғини сольват ҳосил бўлганда магнит ядро-жуфтсиз электрон орасидаги ўзаро таъсирдан ва металл иони билан боғланган ва боғланмаган эритувчи молекулаларнинг тез алмашганидан келиб чиқади. Комплекс ҳосил бўлиш пайтида лиганд сольватланган эритувчи молекулаларни координацион сферадан сиқиб чиқаради ва натижада релаксациянинг тезлиги камаяди. Демак, эритувчи ядроларини релаксация вақтинини ўлчаб эритмада ҳосил бўлган комплексларнинг таркибинини ва уларнинг барқарорлик константаларини ҳисобласа бўлади.

Майдонлар усули ҳар хил турли комплексларни сигналлари бир-бири билан қўшилиб кетмаган пайтда қўлланади. Бундай ҳолат лигандларнинг секин алмашиш пайтида содир бўлади. Натижада ҳар хил сигналларнинг майдонларига қараб, ёки уларнинг интеграл жадалликларини ўлчаб, эритмада бўлган комплекслар таркибинини ва улар орасида бўлган мувозанат константаларини комплекс ҳосил бўлиш шароитларига қараб аниқласа бўлади.

ЯМР усули билан реакцияларнинг кинетикасини ўрганса бўлади. Агар реакция содир бўлиш вақти ЯМР спектрини олиш вақтига яқин бўлса ($t > t_c$), унда олатда ЯМР спектрда бошланғич ва содир бўлган модалларнинг

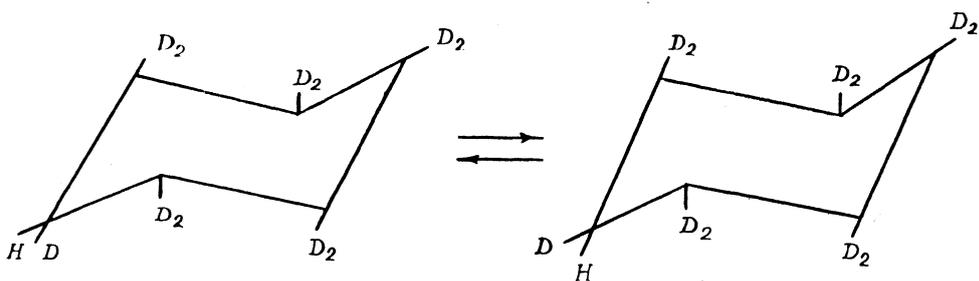
спектрлари чиқади ва уларнинг эритмадаги концентрацияларининг сигнал жадалликларини интеграл улчаш йули билан топса бўлади. Спектрларни маълум вақт ўтиши билан ёзиб комплексларни концентрацияларини ўзгартириши вақтга қандай боғлиқлигини аниқласа бўлади. Бу боғлиқлини реакциянинг кинетикаси ва механизмини тушунтиришда ишлатса бўлади. Масалан, CoL_2Cl_2 комплекси ($L = [C(CH_3)_2N]_3PO$) $CDCl_3$ эритувчида бўш лиганднинг

(L) координацияга учраган лиганд билан алмашиш реакция кинетикасини ЯМР спектроскопия усулида ўрганилган. Натижада реакция икки йўналишда кетиши аниқланган. Биринчи реакция бир тартибли, у фақат CoL_2Cl_2 концентрацияга боғлиқ, иккинчи реакция эса икки тартибли, чунки у ҳам

CoL_2Cl_2 нинг, ҳам L нинг концентрациясига боғлиқ. Бир тартибли реакциянинг содир бўлиши $CDCl_3$ координацияга учрай олмаслигини назарда тутганда реакция пайтида кобальтнинг координация сони учга тенг бўлган оралиқ комплексе моддани ҳосил бўлишини кўрсатади.

Агар оралиқ модданинг ЯМР спектри олинса, бу спектрдан жуда катта маълумотлар келиб чиқади. Масалан, унинг тузилиши, ҳосил бўлиш ва бузилиш тезликлари, реакциянинг механизми туғрисида бевосита натижаларни оласа бўлади.

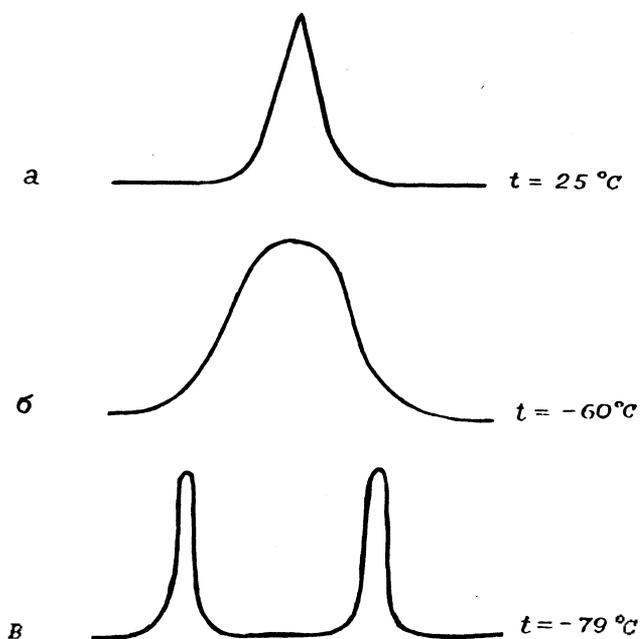
Секин ва тез алмашиш процессларининг бир-бирига ўтишини ўн бирта протонни дейтерийга алмаштирилган циклогексанга бевосита кўрса бўлади. Бу молекулада иккита изомер мавжуд, улар водород атоми циклогексан ҳалқига нисбатан аксиал ски экваториал ҳолатда бўлишидан келиб чиқади:



Хона температурасида иккала изомер бир-бирига тез ўтади, аксиал ва экваториал протонларини бир-бири билан алмашиши тез боргани учун НМР спектрида бирга сигнал бўлади (74а-расм). Температуранинг пасайиши натижасида сигнал кенгайиб боради (74б-расм), чунки кимёвий алмашиш қўзғалган ядронинг яшаш вақтига таъсир қилади. Температура янада пасайганда сигнал иккига бўлинади (74в-расм). Бу спектр температура янада пасайганда ҳам ўзгармай қолади. Демак, иккита изомернинг бир-бирига ўтиши тўхтайди, аксиал ва экваториал протонлардан ҳар хил кимёвий силжишга эга бўлган сигналлар келиб чиқади.

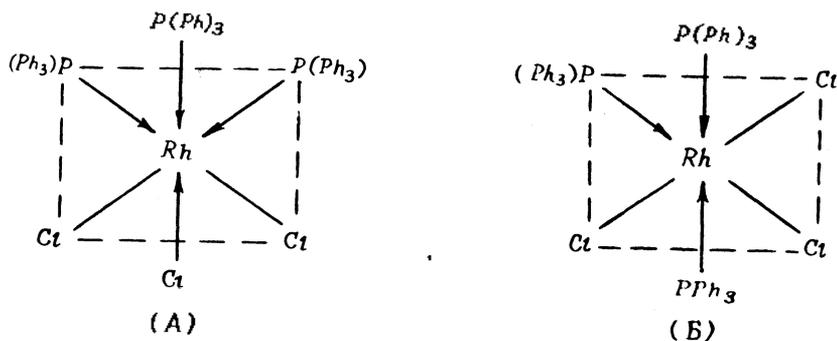
Комплексе бирикмаларини ЯМР усули билан ўрганиш пайтида дейтерланган циклогексан учун кўриб чиқилган ҳодисалар ҳам тез-тез учраб туради. Масалан, агар эритмани рН қиймати ёки комплексларнинг концентрацияси ўзгарган пайтда секин алмашиш процессга туғри келадиган ЯМР спектр содир бўлса, бунидан системада бир неча ҳар хил тезлик билан кетаётган реакциялар содир бўлиши туғрисида хулоса чиқарса бўлади. Спектрини ҳар хил шароитда олиб (масалан, рН ни, комплексларнинг концентрацияларини, температуранини) ўзгартириб реакцияларнинг механизмларини ва тезлик константаларини аниқласа бўлади. Масалан, ЯМР спектроскопия усули билан аквакомплексларда сув молекулаларини комплекснинг ички ва

ташқи сферага кириб-чиқиш тезликлари жуда тез боришлари аниқланган-тезлик константалари тахминан $10^9 \cdot \text{с}^{-1}$ га тенг.

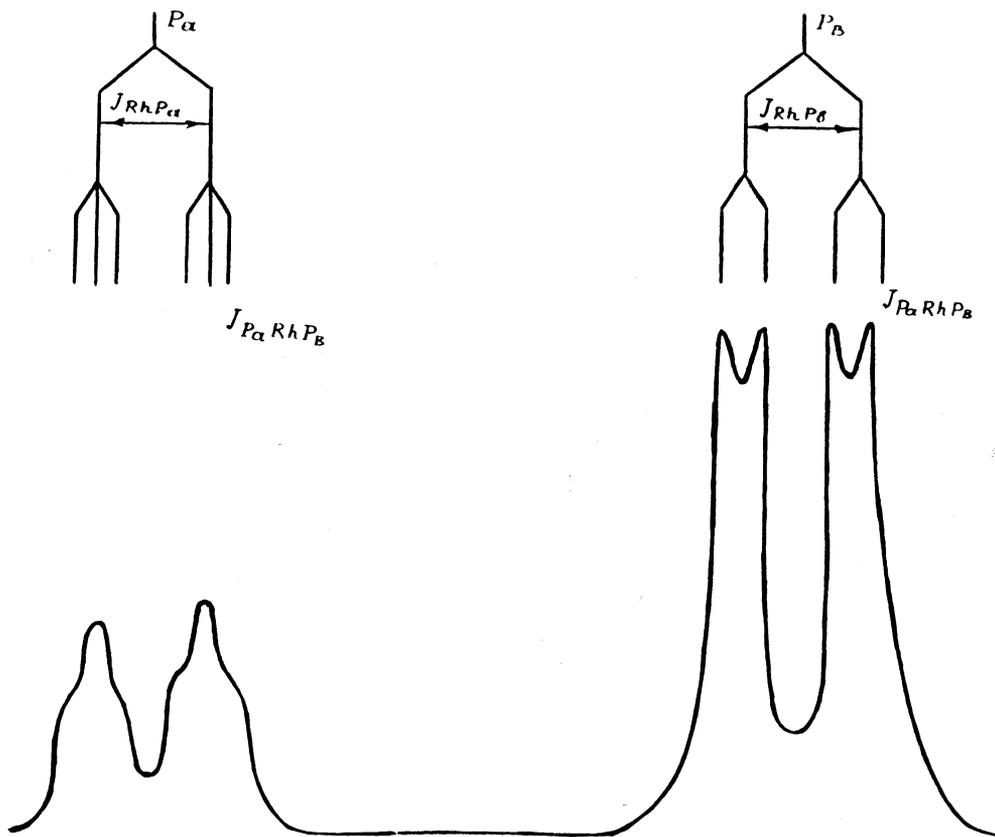


74-расм. Дейтерланган циклогексанин ҳар хил температурадаги ПМР спектрлари.

Энди ЯМР спектроскопия ёрдамида комплекс бирикмаларни электрон ва геометрик тузилишларини аниқлаш усулларини кўриб чиқамиз. Диамагнит комплекс бирикмаларнинг ЯМР усулида ўрганиш умумий жиҳатдан органик бирикмаларни шу усулда ўрганишга ўхшайди. Натижада марказий нон координацион сонини ва умуман геометрик конфигурациясини аниқласа бўлади. Масалан, фосфор ядросида олинган ЯМР спектроскопия родий(III)нинг комплексларининг структураларини аниқлашда оригинал равишда қўлланади. $Rh(PPh_3)_3Cl_3$ нинг спектри ва унинг изоҳлангани ($J(Rh) = 1/2$) 75-расмда кўрсатилган. Умумий ҳолда бу комплекс цис-(А) ва транс-(Б) изомер ҳолатларида бўлиши мумкин:



Цис-изомерда учала фосфор атоми бир-бирига эквивалент, шунинг учун 75-расмда кўрсатилган спектр фақат транс-изомерга тўғри келади. Спектрни изоҳлашда иккита бир-бирига транс-ҳолатда жойлашган фосфор атомлари P_b белги билан, учинчи хлор атомига нисбатан транс-ҳолатда жойлашган фосфор эса P_a белги билан кўрсатилган. Умуман $P-P$ спин-спин ўзаро таъсир константаси комплексларнинг стереокимёсига тегишли катта маълумот беради. Агар комплекда иккита фосфор атоми бир-бирига нисбатан транс-ҳолатда жойланса, уларнинг спин-спин ўзаро таъсир константаларидан анча катта бўлади.



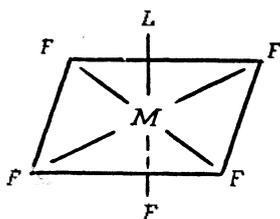
75-расм. $Rh(PPH_3)_3Cl_3$ нинг ^{31}P ядроларида ЯМР спектри.

Масалан, транс- $PdJ_2(PBu_3)(C_6H_5O)_3P$ комплекда J_{P-P} қиймати 758 гц га, цис- $PdJ_2(CH_3)_3P(C_2H_5)_3P$ да эса бу қиймат 565 гц га тенг.

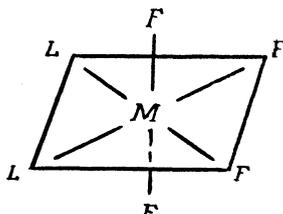
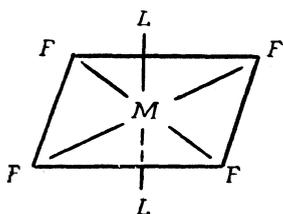
Таркибида фтор атоми бор комплексларни ^{19}F ЯМР спектроскопия ёрдамида урганилади. Бундай спектрларда $F-F$ спин-спин ўзаро таъсир этиш константаларнинг қийматларидан комплекснинг геометрик тузилишини билса бўлади. Масалан, MF_nL_6-n умумий формулали октаэдрик комплексларда

^{19}F ЯМР усули ёрдамида ҳар хил лигандларнинг бир-бирига нисбатан ме-

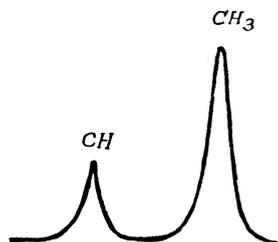
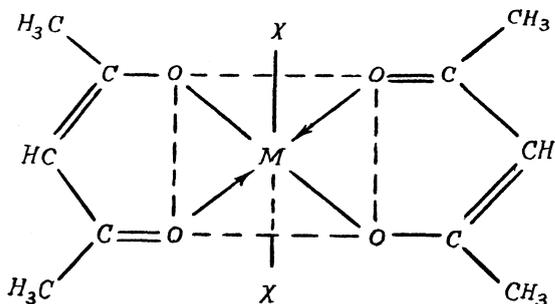
талл атрофида қандай жойланишини аниқласа бўлади. MF_5L комплексда фтор атомларидан келиб чиққан сигналлар дублетга ва квинтетга (бешта сигнал) бўлини ва уларнинг интеграл жадалликларини бир-бирига нисбати 4:1 бўлса, унда комплекс албатта қуйидаги тузилишга эга бўлади:



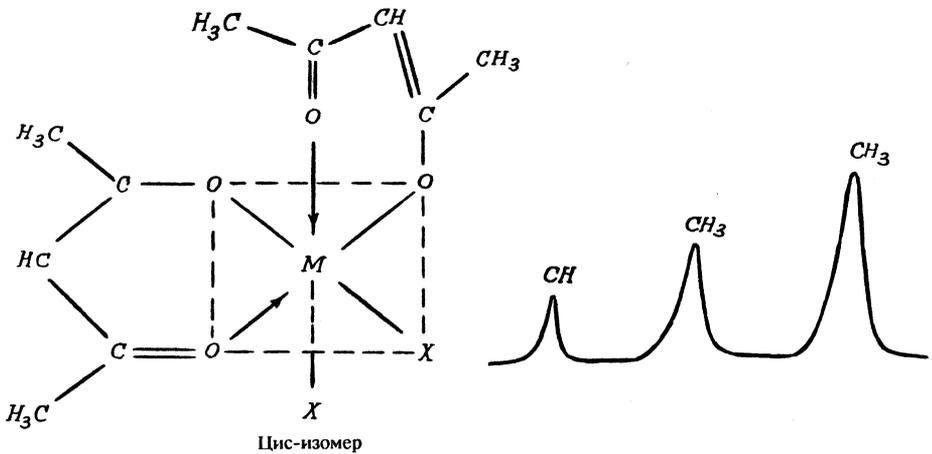
Тўртта экваториал жойлашган фтор атомлари аксиал ҳолатда жойлашган фтор атоми билан спин-спин таъсир натижасида дублет ҳосил қилади. Аксиал ҳолатда жойлашган фтор атоми эса ўз навбатида тўртта экваториал ҳолатда жойлашган фтор атомлари билан спин-спин таъсири натижасида квинтетни ҳосил қилади. Транс- MF_4L_2 тузилишга эга комплексдан синглет (битта сигнал), цис- MF_4L_2 тузилишга эга бўлган комплексдан эса иккита триплетли сигнал ҳосил бўлади:



Агар полидентат лигандлар билан олинган комплекс бирикмаларда донор атомга яқин бўлган углеводород гуруҳлар бўлса, унда бундай комплекслар тузилишини ПМР спектр ёрдамида аниқласа бўлади. Масалан, октаэдрик тузилишга эга бўлган $M(acac)_2X_2$ комплекс бирикмени олсак, унинг цис- ва трансизомерлари ҳар хил спектрларни беради:



Транс-изомер



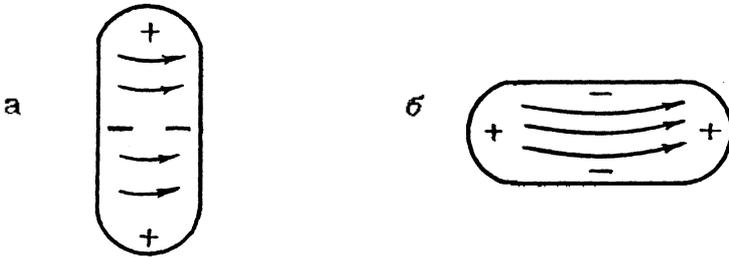
Транс-изомерда иккита лиганднинг CH_3 - ва CH - гуруҳлари бир -бирига эквивалент бўлганликлари учун улардан биттадан сигнал чиқади. Цис-изомерда аксиал ҳолатда жойлашган CH_3 - гуруҳи экваториал ҳолатда жойлашган CH_3 - гуруҳлардан фарқ қилади, шунинг учун спектрда CH_3 - гуруҳлардан иккита сигнал чиқади. Агар цис-комплексда экваториал ҳолатдаги X - лиганднинг ўрнига бошқа лиганд бўлса, унда кўрсатилган сигналларнинг ҳар биттасидан иккитадан сигнал чиқади, чунки CH_3 - ва CH - протонлар қўшимча эквивалентсизликка учрайди.

Марказий атомга юқори молекуляр лиганд (макрмолекула) бирикса, унда лигандга тегишли сигналлар бир-бири билан қўшилиб кетиб модданинг структурасини аниқлашда қийинчиликларга олиб келади. Бундай ҳолатда эритмага "силжитадиган реагент" деб номланган парамагнит комплекс қўшилади. Бундай моддалар сифатида одатда европий(III) ёки празеодим(III) нинг β -дикетонлар билан ҳосил қилган комплекслари қўланилади. Бундай комплекслар урганилаётган комплексни лигандларига таъсир қилиб уларга тегишли сигналларни кескин силжитади. Натижада комплекснинг спектри кенгайди, координацияга учраган атомлар билан бириккан протонлар энг катта силжишга учрайди.

Парамагнит комплексларни ЯМР усулида ўрганиш пайтида изотроп силжишлар асосида спин зичликларни ва электронларни делокализация механизми аниқласа бўлади. Бундай ишларда марказий металл билан боғланган донор атомларининг ядроларида (^{17}O , $^{14,15}N$, ^{19}F ва бошқа) ЯМР усулини қўллаш айниқса кўп маълумот беради.

4.7. ЯДРО КВАДРУПОЛ РЕЗОНАНС (ЯКР) СПЕКТРОСКОПИЯСИ

ЯКР спектри кузатиш учун ядро симметрик бўлмаслиги ва унинг атропоидидаги электронларни электр майдони бир хил бўлмаслиги керак. Ядронинг симметрик бўлмаслигини ядро квадрупол моменти белгилайди, электр майдонининг бир хил бўлмаслигини эса электр майдоннинг кучланувчанлик градиенти белгилайди. Ядронинг квадрупол электр моменти бўлиши учун унинг спини $J \geq 1$ бўлиши керак. Бунда ядро зарядининг тақсимланиши сферик тақсимланишдан фарқ қилади (76-расм).



76-расм. Ядро зарядини квадруполда тақсимланиши:

а) $-eQ > 0$; б) $-eQ < 0$.

Квадрупол электр момент eQ га тенг. Бу ерда e - бирлик электр заряди, Q - ядро зарядининг сферик симметрик тақсимланишдан фарқни белгилловчи. Агар Q қиймати мусбат бўлса, унда заряд асосий ўқ томонлама йўналган. Q қиймати манфий бўлса, заряд асосий ўққа нисбатан перпендикуляр томонга йўналган.

Кимёвий боғ ҳосил бўлганда электр майдоннинг ўқ йўналишида (z -ўқни) кучли бир хил эмаслиги ҳосил бўлади. Унинг қиймати электр майдоннинг кучланувчанлик градиенти билан ифодаланади:

$$q_{zz} = \frac{d^2V}{dz^2}$$

Бу ерда V - атом ядроси жойидаги электростатик потенциал. Квадрупол моментнинг электр майдонининг градиенти билан ўзаро таъсири ядронинг йўналишига боғлиқ. Ядронинг йўналиш сонлари унинг магнит квант сони m билан аниқланади, чунки у $+l$ дан $-l$ гача тенг бўлиши мумкин (ҳаммаси бўлиб $2l+1$ қиймат).

Энг катта мусбатли ядро заряди электронларнинг манфий зарядининг зичлигига яқин бўлганда бундай ҳолат квадруполнинг энг кичик энергетик даражаси бўлган йўналишга туғри келади. Ҳар хил йўналишларнинг энергетик фарқлари катта бўлмайди, одатда улар спектрнинг радиочастотали майдонига туғри келади (0,1 МГц дан 700 МГц гача).

Ядро квадруполнинг электромагнит майдон билан ўзаро таъсир этиши (квадрупол ўзаро таъсир энергияси E_Q) қуйидаги формула билан ифодаланади:

$$E_Q = \frac{e}{6} Q_{ij} \cdot V_{ij}$$

Бу ерда Q_{ij} -ядро квадрупол моментининг тензори; V_{ij} - электр майдоннинг градиенти.

Агар молекуланинг координат системасининг асосий ўқлари электр майдон градиентининг асосий ўқлари билан бир-бирига туғри келса, унда E_Q қуйидаги формула билан ифодаланади:

$$E_Q = \frac{e}{6} (V_{xx}Q_{xx} + V_{yy}Q_{yy})$$

Майдон градиентини аниқлаш учун асимметрия параметрини (η) аниқлаш керак:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$$

Аксиал симметрик майдонда ($\eta = 0$) ядро квадруполнинг ҳар хил ҳолатларининг энергияларини қуйидаги формуладан топса бўлади:

$$EQ = \frac{e}{6}(V_{xx} \cdot Q_{xx} + V_{yy} \cdot Q_{yy})$$

Майдон градиентини аниқлаш учун асимметрия параметрини (η) аниқлаш керак:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$$

Аксиал симметрик майдонда ($\eta = 0$) ядро квадруполнинг ҳар хил ҳолатларининг энергияларини қуйидаги формуладан топса бўлади:

$$E_m = \frac{e^2 Q q [3m^2 - J(J-1)]}{4J(2J-1)} \quad (1)$$

Спин 3/2 га тенг бўлса, ядро магнит квант сони m 3/2, 1/2, -1/2 ва -3/2 қийматларга тенг бўлиши мумкин. Бу қийматларни юқорида келтирилган формулага қуйиб чиқсак, қуйидаги энергетик даражаларни топиш формулалари келиб чиқади:

$$E_{\pm 3/2} = \frac{e^2 Q q}{4}$$

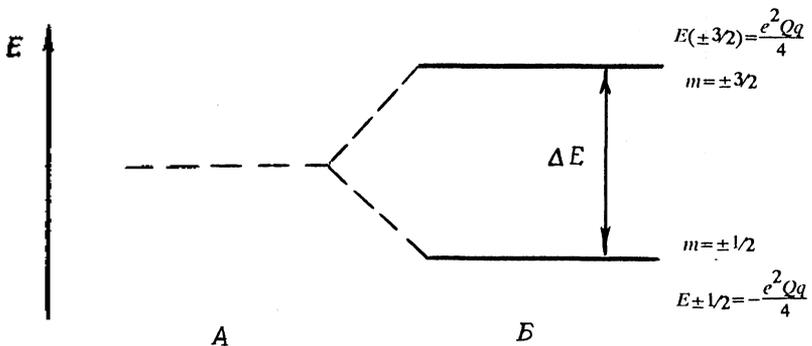
$$E_{\pm 1/2} = -\frac{e^2 Q q}{4}$$

Бу энергетик даражаларнинг фарқи (ΔE) энергетик ўтишга тўғри келади:

$$\Delta E = \frac{e^2 Q q}{2}$$

Квадруполнинг энергетик даражалари сферик ва аксиал-симметрик майдонда 77-расмда кўрсатилган. Демак спини $I=3/2$ бўлган ядро учун аксиал-симметрик майдонда битта энергетик ўтишни кутиш керак, $e^2 Q q$ қийматини эса бевосита ютилиш частоталаридан ҳисобласа бўлади:

$$e^2 Q q = 2\Delta E = 2h\nu \quad (2)$$



77-расм. Квадруполнинг сферик майдонда (А) ва аксиал-симметрик майдонда (Б) энергетик даражалари.

(1) тенгламадан бошқа I қийматлари учун ҳам энергетик даражалар сонини ва кутиш мумкин бўлган энергетик ўтишларни (ўтишлар пайтида $\Delta m = 1$ га тенг бўлиши керак) топса бўлади. Масалан, $I = 7/2$ бўлса, тўртта энергетик даража ($E_{\pm 1/2}$, $E_{\pm 3/2}$, $E_{\pm 5/2}$, $E_{\pm 7/2}$) ва учта энергетик ўтиш содир бўлиши мумкин. (1) тенгламадан $e^2 Q q$ бирлигида битта ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтиш энергияларини ҳам ҳисобласа бўлади. Бунда $E_{1/2} \rightarrow E_{3/2}$ ўтиш энергияси $E_{3/2} \rightarrow E_{5/2}$ ўтиш энергиясидан икки барабар кичик бўлиши келиб чиқади. Агар тажрибада кузатишган ўтиш энергияларининг фарқи бундан фарқ қилсалар, демак $\eta \neq 0$ ва системани аксиал симметриядан бузилиши келиб чиқади.

ЯҚР спектроскопияда тажрибалар модданинг кукун ҳолати билан олиб борилади. Квадрупол ядронинг ҳар хил йўналишларига тегишли энергиялар орасидаги ўтишларни ўзгаш учун нурланишнинг радиотўлқин майдони қўлланади. Ҳар хил энергетик даражалар орасидаги ўтиш частоталари ҳам электр майдоннинг градиентига (q), ҳам ядронинг квадрупол моментига (Q) боғлиқ бўлади. Маълум изотоп учун eQ қиймат ўзгармас катталиқ. Квадрупол моментни одатда см^2 да ёки барна ($1 \text{ барн} = 10^{-24} \text{ см}^2$) ифодалашади. Электр майдоннинг градиенти (2) тенгламадан топилса бўлади, агар $e^2 Q$ маълум бўлса ва система аксиал симметрияга эга бўлса. Агар системанинг симметрияси жуда паст бўлса, унда энергетик фарқ қуйидаги формуладан топилди:

$$\Delta E = \frac{e^2 Q q \sqrt{1 + \eta^2}}{2I(2I - 1)}$$

Бу тенгламада иккита номатълум параметр (q ва η) бўлгани учун уларни аниқлаш мақсадида қўшимча ЯҚР спектрлар магнит майдонида олинади.

ЯҚР спектрлар қуйидаги ядроларда ўрганилган: 2D , 7Li , 9Be , ${}^{10}B$, ${}^{11}B$, ${}^{14}N$, ${}^{17}O$, ${}^{23}Na$, ${}^{25}Mg$, ${}^{27}Al$, ${}^{33}S$, ${}^{35}Cl$, ${}^{39}K$, ${}^{43}Ca$, ${}^{55}Mn$, ${}^{57}Fe$, ${}^{59}Co$, ${}^{63}Cu$, ${}^{69}Ga$, ${}^{71}Ga$, ${}^{75}As$, ${}^{79}Br$, ${}^{81}Br$, ${}^{93}Nb$, ${}^{115}In$, ${}^{121}Sb$, ${}^{123}Sb$, ${}^{127}J$, ${}^{135}Ba$, ${}^{181}Ta$, ${}^{185}Re$, ${}^{197}Au$, ${}^{201}Hg$.

ЯҚР спектроскопия координацион бирикмаларда кимёвий боғнинг табиатини ўрганишда қўлланади. Масалан, ЯҚР спектрлардан топилган $e^2 Q q / h$ қийматлардан $[MX_6]^{2-}$ комплекс анионларда $M-X$ боғнинг ионли характери (i) ҳисобланиб топилган (23-жадвал). Боғнинг ионли характери билан боғнинг куч доимийликлари орасида корреляция боғлиғи аниқланган. $Cl \rightarrow Br \rightarrow I$ қаторда $M-X$ боғнинг ионли характери камайиши кўрсатилган (23-жадвал).

Молекула бўлган ҳар хил ядроларда майдон градиенти бир-бирдан фарқ қилганлари учун бу ядроларнинг ҳар биттасига тегишли спектрал чизигини ёки бир нечта спектрал чизигини кутса бўлади. ЯҚР спектрида мультиплетларнинг ҳосил бўлиши молекулада ядроларнинг кимёвий эквивалентсизлигидан, ёки кристалл панжарада бир хил ядроларнинг ҳар хил жойлашган бўлишидан, ёки майдон градиентининг асимметрияси натижасида бир хил энергетик даражаларни парчаланишидан келиб чиқиши мумкин. Бу факторларни модданинг спектрига таъсир этишини ўрганиш натижасида, молекуланинг кимёвий структураси тўғрисида катта маълумот оلسа бўлади. Бунга бир нечта мисол келтираемиз.

$CrCl_3$ нинг ($T=273 \text{ K}$) ЯҚР спектрида ${}^{35}Cl$ нинг иккита резонанс сигнали мавжуд (12,9080 ва 12,9472 МГц да), унинг бир-бирига нисбати эса 1:2 га тенг. Демак, $CrCl_3$ бирикмада учта хлор иони бир хил эмас, битта хлор ионининг жойланиши иккита хлор ионини жойланишидан фарқ қилади. K_2SeBr_6 бирикманинг хона температурасида ($T=298 \text{ K}$) бром ядро-

23-жадвал
 Оғир металлларнинг гексагалогенидларида $M_2 [MX_6] M - X$
 боғнинг ионлиги (i)

Бирикма	$X = {}^{35}Cl$		$X = {}^{79}Br$		$X = {}^{127}I$	
	e^2Qq/h МГц	i	e^2Qq/h МГц	i	e^2Qq/h МГц	i
$K_2 [WX_6]$	20,4	0,78	-	-	-	-
$K_2 [ReX_6]$	27,9	0,72	231	0,66	822	0,57
$K_2 [OsX_6]$	33,8	0,62	-	-	-	-
$K_2 [IrX_6]$	41,7	0,55	-	-	-	-
$K_2 [PtX_6]$	52,0	0,44	406	0,36	1360	0,30
$K_2 [PdX_6]$	53,5	0,43	411	0,37	-	-
$K_2 [SnX_6]$	31,5	0,66	261	0,60	884	0,55
$(NH_4)_2 [PbX_6]$	34,5	0,63	-	-	-	-
$K_2 [SeX_6]$	42,2	0,56	346	0,47	-	-

ларида олинган спектрда битта ютилиш чизиғи бор, паст температурада эса иккита ютилиш чизиғи пайдо бўлади. Бу факт молекулани тузилишини ўзгариши билан эмас, балки кристаллик фазани ўзгариши билан тушунтирилади. Шунга ўхшаб, K_2PtX_6 , K_2SnBr_6 ва K_2TeBr_6 бирикмаларда комплекс анионлар ($[PtX_6]^{2-}$, $[SnBr_6]^{2-}$, $[TeBr_6]^{2-}$) юқори симметрияли октаэдрик тузилишга бўлишига қарамай, кристаллик панжарада галоген ионлари эквивалент бўлмайди, чунки ЯҚР спектрларда учтадан ютилиш чизиғи бор. Демак, галоген-ионлари камида уч хил эквивалентсизликка эга бўлади.

Бир қатор $Mn(AlCl_4)_m$ комплекс бирикмаларни ${}^{35}Cl$ ядросида ЯҚР спектрлари ўрганилди. Энергетик даражалар орасидаги ўтишларга қараб $[AlCl_4]^-$ ионининг металл билан боғланган ёки боғланмаганлиги ўрганилди. Спектрларнинг анализидан $AlCl_4^-$ ион металлга кучли координация қилганлиги аниқланди. Натижада кўприк вазифасини бажарган $Al-Cl$ боғларнинг узунликлари анчагина узайганлиги топилди.

R_3MX_2 таркибли бирикмалар

($R = CH_3, CH_2C_6H_5$; $X = Cl, F, Br$; $M = As, Sb, Bi$)

${}^{75}As, {}^{121}Sb, {}^{123}Sb, {}^{209}Bi, {}^{35}Cl, {}^{37}Cl, {}^{37}Cl, {}^{79}Br, {}^{81}Br$

ядроларида олинган ЯҚР спектроскопия усули билан чуқур ўрганилган. Деярли ҳамма бирикмаларда кичик асимметрия параметрлари топилди ва бундан бирикмаларда учинчи даражали ўқ симметрияси борлиги тўғрисида хулоса қилинди. Натижада бирикмаларнинг кўплиги тригонал-пирамида тузилишга эга эканлиги аниқланди.

4.8. МЁССБАУЭР СПЕКТРОСКОПИЯСИ.

Мёссбауэр спектроскопия (γ -резонанс спектроскопия) модаларнинг γ -нурларни ютиши натижасида содир бўлган энергетик ўтишларни ўлчайди. Бундай ўтишлар натижасида ядро спин квант сони I ўзгаради. Нурнинг ютилиши ядро атрофида бўлган электрон зичликдан, кузатилаётган спектрал чизиқлар эса модданинг симметриясига боғлиқ бўлади. Натижада модда тўғрисида структуравий маълумот олса бўлади. Бу усулни маъносини тушуниш учун аввал газсимон системани кўриб чиқамиз. Система радиоактив γ -нур сочадиган моддадан ва шу γ -нурларни ютадиган моддадан иборат бўлсин. γ -квант сочадиган модданинг ядроси асосий ҳолатга ўтади. Социлган γ -нурларнинг энергиялари (E_γ) 10 - 100 Кэв диапазонда бўлади ва қуйидаги формула билан ифодаланади:

$$E_\gamma = E_r + D - R \quad (1)$$

Бу ерда E_r -нурланган модда ядросининг қўзғалган ва асосий ҳолатдаги энергиялар фарқи, D -Допплер силжиши, R -ядронинг қайтариш энергияси. Қайтариш энергиясини қиймати одатда 10^{-2} - 10^{-3} эв га тенг бўлади ва қуйидаги формула билан ифодаланади:

$$R = \frac{E_\gamma^2}{2mc^2}$$

Бу ерда m -ядро массаси, c -нур тезлиги.

Допплер силжишининг маъноси қуйидагидан иборат: газсимон молекула узидан чиқарган γ -квант билан бир томонлама ҳаракат қилган пайтдаги γ -квантнинг энергияси молекула ва γ -квант қарама-қарши томонга ҳаракат қилгандаги γ -квантнинг энергиясидан фарқ қилади. Биринчи ҳолатда нурланишга қўшимча энергия берилади:

$$h\nu' = E\left(1 + \frac{v}{c}\right)$$

иккинчи ҳолатда эса бир қисм энергия олинади:

$$h\nu'' = E\left(1 - \frac{v}{c}\right)$$

Нур сочадиган модда молекулаларнинг ҳар томонлама ҳаракат қилиши энергетик даржаларга таъсир қилади ва бу ҳодиса Допплер кенгайиши деб номланади. 78-расмда келтирилган чизиқларнинг кенгликлари Допплер кенгайиши натижасидан келиб чиқади. Бу расмда келтирилган узук чизиқ E_r -га, яъни асосий ва қўзғалган ҳолатларнинг энергетик фарқига тўғри келади. Чап эгри чизигни максимуми ва E_r орасидаги фарқ ядронинг қайтариш энергиясини (R) беради.

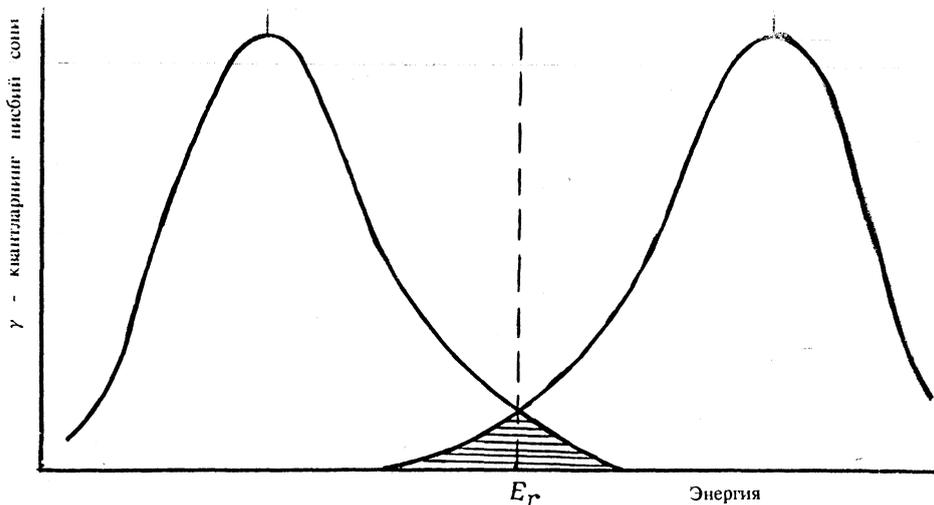
Мёссбауэр спектроскопиясида модда энергетик ўтишни қўзғаш учун сарфланадиган энергия уйидаги формула билан топилади.

$$E_\gamma = E_r + D + R \quad (2)$$

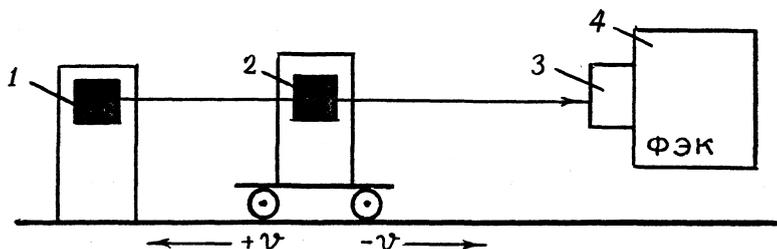
(2) тенгламада (1) тенгламага қараганда R қиймати қўшилади. Бунинг сабаби шундан иборатки, γ -квантнинг энергияси модда энергетик ўтишни қўзғашга ҳам, ядрони қайтариш энергиясига ҳам етиши керак.

Энди модаларнинг қаттиқ ҳолатларига ўтсак, 78-расмда кўрсатилган чизиқларни кенглиги кўп баравар камаяди, чунки Допплер кенгайиши жуда кичик бўлиб қолади. Агар ~ 100 Кэв энергияга эга бўлган γ -квантлар бўлса ва γ -нурлар сочган модданинг массанинг тахминан 100 у.б. га тенг бўлса, унда R нинг қиймати $\sim 10^{-4}$ эв бўлади.

Ҳозирги замон Мёссбауэр эффектини кузатиш учун ясалган асбобларда Допплер эффекти қўлланади. Бунда текширилаётган модда γ -нурлар сочадиган моддага нисбатан ҳаракат қилади. (79-расм).



78-расм. Социлган ва ютилган γ -квантларнинг энергияларини тақсимланиши.



79-расм. Мёсбауэр ютилиш спектрини ўрганиш учун ясалган асбобнинг принципаал тузилиши. 1- γ -нурлар тарқатадиган модда; 2-ўрганаётган модда; 3-кристалл; 4 - γ -квантларни сановчи асбоб (фотоэлектрон кўпайтирувчи (ФЭК) ёрдамида.

Текширилаётган модда γ -нурлар тарқатадиган моддага нисбатан аста секин юрган пайтда резонанс шароит яратилади ва резонанс флуоресценция кузатилади. Детектор сифатида γ - нурлар таъсирида чақнаш содир бўладиган фотоэлектрон кўпайтиргич ишлатилади.

γ -нур энергиясининг ўзгариши қўйидаги формула билан ифодаласа бўлади:

$$\frac{\Delta E}{E} = \pm \frac{v}{c}$$

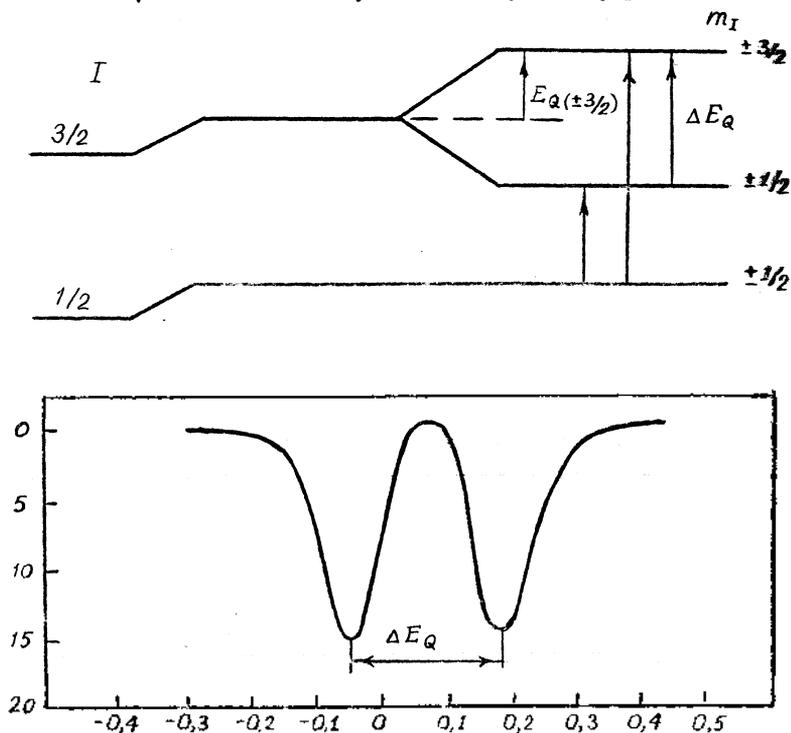
γ -квантларнинг ютилиши ΔE дан ёки модданинг ҳаракат қилиш тезлигидан (v) боғлиқ. Шундай қилиб, моддадан ўтган γ -квантларнинг сонини шу модда тезлигига боғлиқлигини аниқлаш Мёсбауэр спектроскопиянинг экспериментал усулларидан биридир.

Мёсбауэр спектроскопия ҳар хил ядроларда кузатиладиган. Аммо кўпинча изланишлар ^{117}Sn ва ^{57}Fe ядроларида олиб борилади. Модданинг γ -квантларни ютишига қўйидаги ядро билан унинг атофидаги кимёвий қуршови

орасида ўзаро боғланишлар таъсир қилади: 1) электрон қуршов ўзариши натижасида резонанс чизиқларининг силжишлари; 2) квадрупол ўзаро таъсирлари; 3) магнит ўзаро таъсирлар. Бу эффектлар бевосита модда тўғрисида кимёвий информацияни беради. Биринчи эффект изомер ядро силжишига олиб келади. Изомер ядро силжиши деб резонанс спектр марказини таъкининг ноль қийматидан фарқига айтади. Изомер силжиш ядрога бўлган электростатик таъсирнинг билан электрон зичлик орасидаги ўзаро таъсирдан келиб чиқади. Ядро зарядининг зичлиги билан фақат S -электронлар ўзаро таъсир қилиш мумкин. Тўлиқ S -электронлик зичлигини ички ва ташқи S -қаватлардаги электронлар ташкил қилади, чунки улар лиганд электронлари билан қисман тўлдиради. Бу қиймат атомларнинг ташқи муҳитига боғлиқ бўлади.

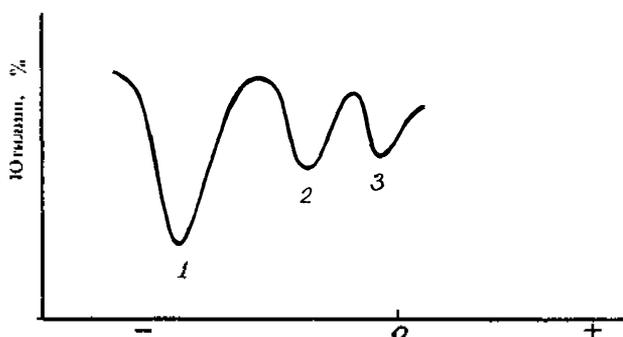
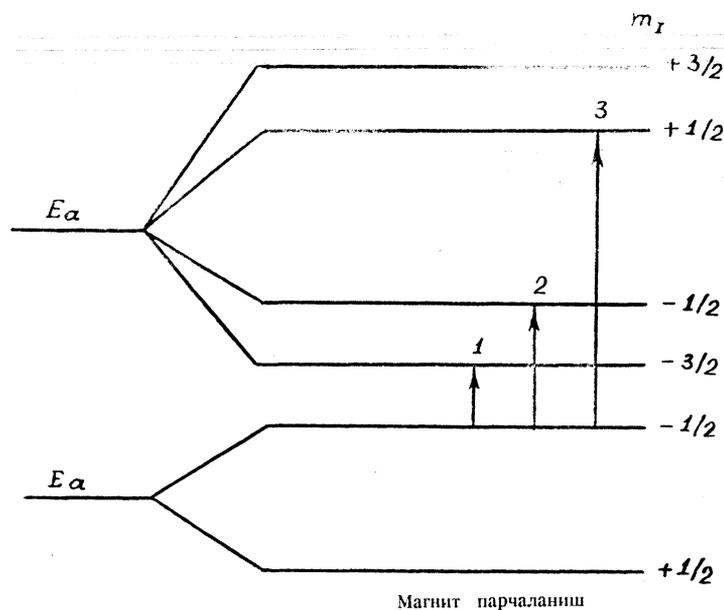
Изомер силжиш, электрманфийлик ва боғнинг табиати орасида ўзаро боғлиқлик бор. Бундай боғланишлардан бирикмаларда атомларнинг электрон тузилишлари тўғрисида маълумот оلسа бўлади.

Ядро квадрупол парчаланиш ядро квадрупол моменти Q билан ядро атрафида электр майдон градиенти q орасидаги ўзаро таъсир этишида келиб чиқади. Энг кўп тарқалган $I=1/2$ ва $I=3/2$ орасидаги ўтишлар ҳақиқатда $I=3/2$ даражаси $m = \pm 3/2$ ва $m = \pm 1/2$ даражаларига бўлиши спектрал дублетга олиб келади. Бу дублетда битта чизиқ $+1/2 \rightarrow \pm 1/2$ ўтишига (π -ўтиш), иккинчи чизиқ эса $\pm 1/2 \rightarrow \pm 3/2$ ўтишга (σ -ўтиш) тўғри келади (80-расм).



80-расм. $I=1/2$ ва $I=3/2$ даражалар орасидаги Мёсбауэр ўтишлар.

Квадрупол парчаланиш комплекс бирикмаларини тузилишини ўрганишда катта ёрдам беради. Магнит майдонда $m_I = \pm 1/2, \pm 3/2$ ва бошқа ядро спин ҳолатлари парчаланаяди. Масалан, ^{57}Fe учун $\Delta m_I = 0, \pm 1$ танлаш қоидаларига биноан магнит парчаланиш ва кузатишган ўтишлар 81-расмда келтирилган.



81-расм. ^{57}Fe бирикмаларда магнит парчаланиш.

Энди юқорида кўриб чиқилган Мёссбауэр спектрларини параметрларини (изомер силжишни, квадрупол ва магнит парчаланишни) координацион бирикмаларни ўрганишда қўлланишларини кўриб чиқамиз. Мёссбауэр спектроскопияси ёрдамида энг кўп Fe(II) ва Fe(III) комплекс бирикмалари ўрганилган. Юқори спинли таркибида олтига бир хил лиганд бор темир комплексларидан бошлаймиз. Кўрсатилган ҳолатда Fe(III) (d^5) ($t_{2g}^3 e_g^2$) нинг ядроси атрофида деярли сферик электр майдон ҳосил бўлади, шунинг учун квадрупол парчаланиш содир бўлмайди. Fe(II) (d^6) ($t_{2g}^4 e_g^2$) нинг ядроси атрофида эса майдон градиенти бўлиши натижасида юқори квадрупол парчаланишни кутиш керак. Натижада юқори спинли Fe(II) комплексларининг Мёссбауэр спектрларида битта чизик бўлади. Fe(II) комплексларининг спектрларида эса иккита чизик бўлади. Кичик спинли Fe(II) комплекснинг конфигурацияси t_{2g}^5 , кичик спинли Fe(III) комплекснинг конфигурацияси эса t_{2g}^5 . Шунинг учун кучли майдон комплексларида квадрупол парчаланишни Fe(III) учун кутиб, Fe(II) учун кутмаслик керак. Бундай ҳулосалар ферро- ва феррицианид-нонлар билан олинган экспериментал натижаларига тўғри келади. Масалан, юқори майдонли Fe(II) нонининг

$[Fe(CN)_5NH_3]^{3-}$ комплексида олтига лиганд эквивалент электростатик майдон ҳосил қилмаганлари учун спектрда квадрупол парчаланиш содир бўлади.

24-жадвалда тажрибада ўлчанган $Fe(II)$ ва $Fe(III)$ бирикмаларининг Мёсбауэр спектрларининг квадрупол парчаланиши ΔE_Q ва изомер силжиши δ келтирилган. Изомер силжишлари мусбат бўлишлари ядро атрофида электрон zichлики камайишини кўрсатади. Юқори спинли $Fe(II)$ ва $Fe(III)$ комплекслар учун изомер силжиш ва s -электрон zichлик орасида корреляция бор. Масалан, δ ни 0,2 мм/с га ортитиш ядродаги s -электрон zichлик зарядни 8%га камайишига олиб келади. 24-жадвалдан кўриб тургандек, кичик спинли феррицианидли комплекслар юқори спинли $Fe(III)$ комплексларга қараганда манфий изомер силжишларга эга. Бу натижа феррицианид комплексларда металл-лиганд орасида π -боғланиш бўлиб атрофида s -электрон zichлики ошиши билан тушунтирилади. Умумий ҳолда изомер силжиш (δ) қийматини ҳам кучли σ -донорли, ҳам кучли π -акцепторли лигандлар камайтирадилар.

24-жадвал

Баъзи темир бирикмаларининг Мёсбауэр спектрларида квадрупол парчаланиши ΔE_Q (мм/с) ва изомер силжиши δ (мм/с).

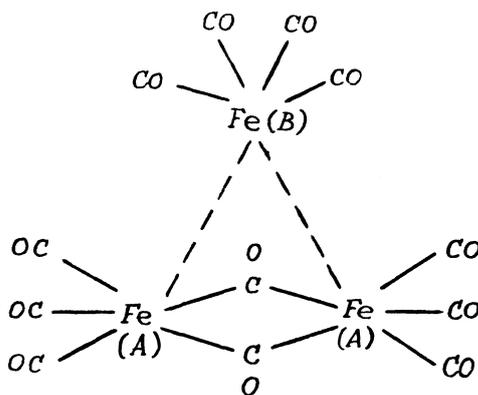
Бирикма	ΔE_Q	δ	Бирикма	ΔE_Q	δ
Юқори спинли $Fe(II)$			Кичик спинли $Fe(II)$		
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	3,2 3,15	1,19 1,3	$K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$	-	-0,13
$FeSO_4$ (сувсиз)	2,27	1,2		<0,1	-0,16
$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	1,75 1,75	1,19 1,3			+0,05
$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	3,00	1,35	$Na_4[Fe(CN)_6] \cdot 10H_2O$	<0,2	-0,01
$FeC_4H_4O_6$	2,6	1,25	$Na_3[Fe(CN)_5NH_3]$	0,6	-0,05
FeF_2	2,68	-	$K_2[Fe(CN)_5NO]$	1,85 1,76	-0,27
$FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$	1,7	1,25			-0,28
Юқори спинли $Fe(III)$			$Zn[Fe(CN)_5NO]$	1,90	-0,27
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	0,2	0,85	Кичик спинли $Fe(III)$		
$FeCl_3$ (сувсиз)	0,2	0,5	$K_3[Fe(CN)_6]$	-	-0,12
$FeCl_3 \cdot 2NH_4Cl \cdot 11H_2O$	0,3	0,45		-	-0,17
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	0,4	0,4		0,26	-0,15
$Fe_2(C_2O_4)_3$	0,5	0,45	$Na_3[Fe(CN)_6]$	0,60	-0,17
$Fe_2(C_4H_4O_6)_3$	0,77	0,43			
Fe_2O_3	0,12	0,47			

Мёсбауэр спектрлар атомларнинг бирикмаларда оксидланиш даражаларни аниқлашда катта ёрдам беради. 25-жадвалда темирнинг бирикмаларида темирнинг ҳар хил оксидланиш даражаларига тегишли изомер силжишлар келтирилган. Демак, изомер силжишга қараб темирни хилма-хил бирикмаларида оксидланиш даражаларини аниқласа бўлади.

Юқори спинли темирнинг бирикмаларининг изомер силжишлари (изомер силжишлар $Na_2Fe(CN)_5NO \cdot 2H_2O$ бирикманга изомер силжишга нисбати берилган.

Темирнинг оксидланиш даражаси	+1	+2	+3	+4	+6
Изомер силжиш	+2,2	+1,4	+0,7	+0,2	-6

Мёссбауэр спектри ёрдамида $Fe_3(CO)_{12}$ таркибли карбонил комплексини аниқ структураси аниқланади. Спектрда умуман тўртта ютилиш чизиғи бор. Бундан структурادا икки хил темир атомлари борлиги тўғрисида хулоса чиқарилди. Ташқи иккита ютилиш чизиқлар бир хил темир атомларидан, келиб чиққан. Натижада комплекс қуйидаги структурага эга эканлиги аниқланди (А ҳарфи билан иккита эквивалент темир атоми, В ҳарфи билан эса улардан фарқ қилган темир атоми белгиланган):

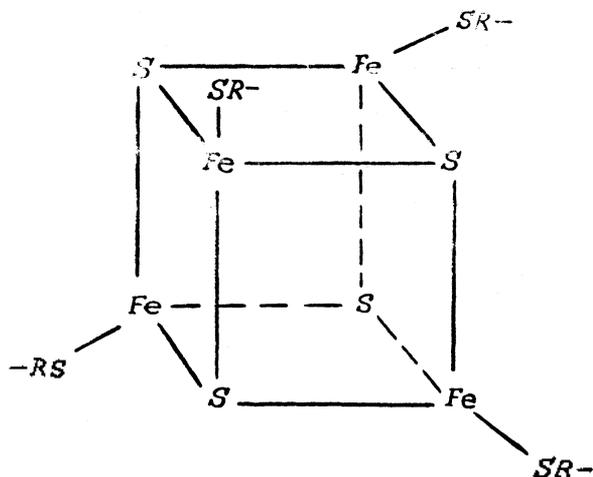


Модданинг кристалл ҳолатини РСА қилиниши натижасида келтирилган натижаларнинг тўғрилиги аниқланди.

Мёссбауэр спектроскопия ёрдамида $Fe(II)$ нинг баъзи комплекс бирикмаларида юқори ва кичик спинли ҳолатлари орасидаги спинли мувозанатлар ҳам ўрганилган. Одатда паст температураларда (≈ 77 К) кичик спинли $Fe(II)$ иони (1A_1 - ҳолат) барқарор бўлади, юқори температураларда эса (хона температураси ва ундан катта температуралар) юқори спинли $Fe(II)$ барқарор бўлади (5T_2 - ҳолат). Юқори спинли $Fe(II)$ комплексларининг Мёссбауэр спектрларида каттароқ изомер силжиш ва катта квадрупол парчаланиш содир бўлади. Агар температура 77 К билан 298 К орасида бўлса, унда спектрда ҳам кичик спинли, ҳам юқори спинли $Fe(II)$ нинг сигналлари кузатилади. Демак, бунда ҳақиқий 1A_1 5T_2 спинли мувозанат содир бўлади.

Мёссбауэр спектроскопия ёрдамида биологик системалар ҳам ўрганилган. Масалан, $Fe(III)$ нинг гемопротенини икки босқичда оксидласа бўлади. Биринчи босқичда қизил рангли, иккинчи босқичда эса кўк рангли модда ҳосил бўлади. Мёссбауэр спектрларга қараганда, оксидланиш ҳосил бўлган иккала моддада ҳам $Fe(IV)$ иони ҳосил бўлади экан.

Таркибида темир ва олтингугурт бор оқсилларнинг редокс-марказларини аниқлаш учун ҳам Мёссбауэр спектроскопия кўп қўлланади. Қуйидаги умумий тузилишга эга бўлган ферредоксин оқсилларни ўрганишда қизиқ натижалар олинган:



Бундай ферредоксинлар қайтарилган (HP_{red}) ва оксидланган (HP_{ox}) ҳолатларда бўлиб биринчи ҳолат иккинчи ҳолатга оксидланиш натижасида осон ўтади. HP_{red} ҳолатни Мёсбауэр спектрдаги изомер силжишига қараб оқсил структурада ўрта ҳисобда иккита $Fe(III)$ ва иккита $Fe(II)$ иони борлиги аниқланди. Бу ионлар бир-бири билан антиферромагнит ўзаро таъсир қилишлари натижасида модда диамагнит ҳолда бўлади.

4.9. ДИФРАКЦИОН УСУЛЛАР.

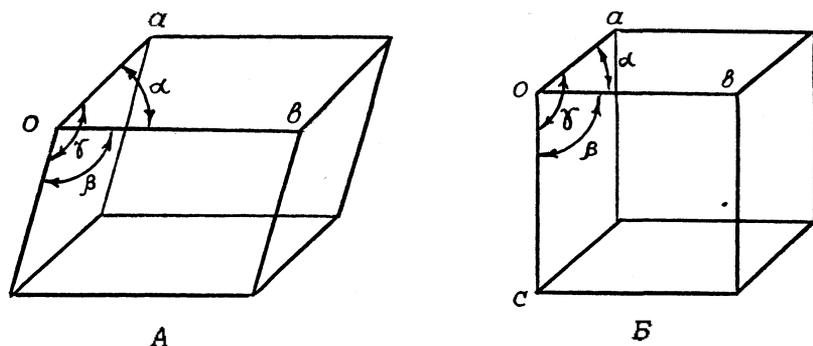
Дифракцион усуллар ёрдамида модда кристаллининг тўлиқ атом структурасини аниқласа бўлади. Натижада координацион бирикмалар учун лиганднинг дентатлиги ва қайси атомлар оралиқ металлга координация қилиниши, атомлар орасидаги масофалар, валент бурчаклар, умуман конфигурация ва конформация, атомлар орасидаги электрон зичлик ва бошқа структуравий ва электрон факторларни аниқласа бўлади. Структура жиҳатдан дифракцион усуллар қолган физик усулларга қараганда энг кўп маълумот берадиган усуллар деб ҳисобланади.

Дифракцион усуллар уч турга бўлинади: рентгеноструктуравий анализ (РСА), электронография ва нейтронграфия. Бу турларнинг ҳаммаси битта эффектга, яъни ўрганилаётган моддадан ўтаётган тўлқинларнинг дифракциясига асосланган. Масалан, рентген нурлари РСА да атомларнинг электронлари томонидан сочилади, электронлар оқими эса электронографияда ядролардан сочилади. Нейтронграфия усули ёрдамида кристаллографик структурадан ташқари модданинг магнит структурасини ҳам аниқласа бўлади. Ҳозирги замонда координацион бирикмаларнинг структураларини аниқлашда энг кўп РСА ишлатилади. Шунинг учун аввал бу усул асосларини қисқа ҳолда кўриб чиқамиз.

Рентген кристаллография нуқта назардан ҳар қандай монокристалл кўп мартаба қайтариладиган уч ўлчовли электрон зичлик қисмларидан иборат (рентген нурларнинг дифракцияси пайтида ядролар кўрсатилмайди). Кристаллик панжарадаги электронларни жойланишлари улардан сочилаётган рентген нурларнинг йўналишини ва жадаллигини кўрсатади. Уз навбатида электрон зичлик молекуляр бирикларнинг структурасида ва уларнинг кристаллда жойланишидан келиб чиқади. Молекулаларнинг кристаллда жойланиши электрон зичлигини тақсимланиши симметриясини кўрсатади ва ундан ташқари, энг кичик бир йўналишда такрорланаётган кристаллнинг уч ўлчовли фрагментини беради (элементар уя). Фотографик техника ёрдамида кўп ҳолатларда элементар уянинг катта кичиклигини ва симметриясини аниқласа

булади. Элементар уяда молекулалар сонини билиб туриб молекуляр заррачанинг симметрия элементлари туғрисида маълумот олинади. Олинган информациялар ёрдамида модданинг молекуляр структураси аниқланади.

Кристаллнинг элементар уясида унинг структураси ва симметрияси туғрисида тўлиқ маълумот бор. Шунинг учун кристаллнинг элементар уйини ўрганиш катта аҳамиятга эга. Унинг учта қирра ва учта бурчаклари орасида қуйидаги нисбатлар бўлиши мумкин: $a=b=c$ ва $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $a \neq b \neq c$ ва $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$. Бундан ташқари бошқа оралиқ нисбатлар ҳам бўлиши мумкин. Кўрсатилган биринчи нисбат кубик панжарани, иккинчи нисбат эса триклин панжарани белгилайди. Тажрибада энг кўп элементар уйининг моноклиник ($\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta \neq 90^\circ$ ва $a \neq b \neq c$) ва ромбик ($a=b \neq c$ ва $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) панжаралари учрайди. Бу панжараларнинг кўринишлари 82-расмда кўрсатилган.



82-расм. Моноклин (А) ва ромбик (Б) элементар уяларнинг умумий шакллари, қирра ва бурчак аниқловчи

Агар элементар уянинг қирралари ва бурчаклари маълум бўлса (масалан, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $a=10\text{Å}$, $b=15\text{Å}$, $c=20\text{Å}$), унда кристаллнинг зичлигини (ρ) унинг ҳажмидан (V) қуйидаги формула орқали ҳисоблаб топилса бўлади:

$$\rho = \frac{nM}{V \cdot A}$$

Бу ерда M - молекуляр масса, A - Авогадро сони, n -элементар уяда формулалар масалаларининг сони. Агар кристаллнинг зичлиги аниқланган бўлса, (одатда ρ флотация усули ёрдамида аниқланади) ва молекуляр заррачаларнинг элемент таркиби маълум бўлса, унда кўрсатилган формуладан n ни ҳисоблаб топилди. Бу қийматни билиш катта аҳамиятга эга, чунки унда ва панжара симметриясида молекуланинг симметриясини аниқланади.

РСА да кристаллнинг фазовий гуруҳини аниқлаш керак бўлади. Фазовий гуруҳни аниқлаш учун юқорида (II боб) кўриб чиқилган нуқта гуруҳини аниқлашга қараганда кўпроқ симметрия операторлари ишлатилади. Бу қўшимча операторларда трансляция оператори, сирғаниш оператори ва паррак операторлари киради. Трансляция оператори молекулани учта ҳар хил томонга силжитади. Сирғаниш операторига тўғри келадиган симметрия

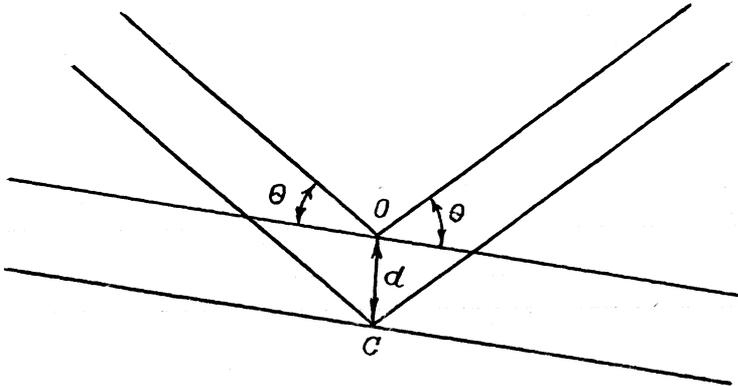
элементи сирганиш текислиги бўлади. Сирганиш оператори молекулани текисликда нухасини олиб уни элементар уянинг ярмига баъзи йўналишда силжитади. Паррак операторининг симметрия элементиға паррак ўқи кирди. Масалан, иккинчи даражали паррак ўқиға тегишли операция элементар уяда жойлашган зарраларни $180^\circ (2\pi / n, n=2)$ айлантириб кейин уларни ўқ йўналишида параллел қирранинг ярмиға силжитади.

Кўрсатилган ва бошқа ҳар хил фазовий гуруҳнинг операциялари ёрдамида ҳозирги заманда 230 ҳар хил фазовий гуруҳлар чиқарилган.

Кристаллға тегишли фазовий гуруҳнинг ёзилишида энг қисқа усул қидирилади. Энди кристалл билан унга тушаётган нурларнинг бир-бириға таъсирини кўриб чиқамиз. Рентген нурларининг кристаллдаги дифракцияси Брэгг қонуни билан ифодаланади:

$$\sin \theta = \frac{n \cdot \lambda}{2} \cdot \left(\frac{1}{d} \right)$$

Бу ерда λ -электромагнит тўлқин узунлиги, θ -тушаётган нур ва иккита параллел текислик орасидаги бурчак, d - иккита параллел текислик орасидаги масофа, n -бутун сон. 83-расмда нур қайтарилган текисликлар, тушаётган ва қайтарилган нурлар схематик равишда кўрсатилган.



83-расм. Брэгг қонунини ифодаловчи ўзаро муносабатда бўлган қайтарувчи текисликлар, тушаётган ва қайтарилган тўлқинларнинг схемаси

Брэгг қонунининг маъноси қуйидагидан иборат. Агар узунлиги λ га тенг электрон магнит тўлқин иккита бир-бирининг орасида масофа λ га тенг бўлган параллел текисликка θ бурчакда тушса, унда фақат O ва C нуқталардан чиққан нурларнинг интерференцияси кузатилади. Бунда θ бурчак Брэгг қонуни формуласидан келиб чиққан қийматта эга бўлиши керак. Брэгг қонуни кристаллға дифракцияни ифодалайди, чунки кристалл панжара қатор орасидаги масофа d -га тенг параллел текисликдан иборат.

Ҳозирги заманда кристаллдан дифракцион расмни олиш учун учта усул қўлланади: полихроматик усул (Лауэ усули), кукун усули (Дебай-Шерер усули) ва монокристаллни айлантириш усули. Биринчи усулда битта кристаллға тўлқин узунликлари ҳар хил бўлган рентген нурларини юборади. Бу тўлқинлар ичида дифракция шартига тўғри келган маълум тўлқин узунликли

нурлар ҳам бўлади. Кристаллнинг орқасидан жойлашган фотопластинкада бир қатор доғлар ҳосил бўлади. Бу доғлар кристалл рентген нурларни маълум йўналишда таратишга тўғри келади. Олинган дифракцион расм нурга перпендикуляр текисликда жойлашган атомларнинг жойланиш симметриясини кўрсатади. Номаълум кристаллни ҳар хил йўналишда рентген нурларга таъсир қилиб ундаги атомларни жойланиш симметрияларини аниқланади. Олинган натижаларни анализ қилиб кристаллнинг структурасини счилади. Дебай-Шерер усули билан кукунлар ўрганилади. Кукунни поликристаллик, яъни жуда кўп ҳар хил жойлашган кичик кристаллчалардан иборат деб қаралади. Бу усулда $\lambda = const$. Кристаллар хаотик жойлашган бўлгани учун доим ҳар қандай d учун нурни қайтарадиган текисликлар бўлади. Олинган дифрактограммалар одатда дебаеграммалар деб номланади. Ҳар қандай модданинг дебаеграммаси фақат ўзига хос бўлади. Дебаеграммалардан модданинг структурасини аниқлаб бўлмайди.

Модданинг тулиқ структурасини аниқлаш учун ҳозирги замонда монокристаллни айлантириш усули қўлланади. Бу усулда олинган рентгенограммаларни ечиш анча осон. Бундан ташқари $\lambda = const$. Аммо бу усулни қўллаш учун албатта монокристалл бўлиши шарт. Олинган дифракцион расм панжарани даврий қайтарилишини, фазовий гуруҳнинг симметриясига, дифракцион нурларнинг жадаллигини ва унга асосланиб атомларнинг координаталарини топишда қўлланади. Ҳозирги замонда электрон ҳисоблаш машиналар (ЭҲМ) бошқарувида ишлайдиган автоматик дифрактометрлар ишлаб чиқарилган. Структурани ечишда ҳам ЭҲМ асосий ишни қилади. Натижада аниқланган структураларни аниқлиги кескин ортади, структурани аниқлаш учун сарф бўладиган вақт кескин камаяди. Уртача мураккабли структурани аниқлаш учун бир неча кун кифоя. ЭҲМ ни қўллаш натижасида 100 дан ортиқ атоми бор молекулаларнинг структурасини аниқлаш мумкин бўлди. Масалан, 183 атомдан иборат витамин B_{12} молекуласини тўлиқ структураси аниқланган. Бу ва бошқа координацион бирикмаларда оғир марказий атом ёки атомлар (кўп ядролу комплексларда) борлиги структурани аниқлашда анча катта ёрдам беради. Қўлланадиган усул оғир атом усули деб номланади ва ҳозирги замонда деярли ҳамма координацион бирикмаларнинг структуралари шу усул билан аниқланади.

Рентгеноструктур анализ ёрдамида координацион бирикмаларнинг хилма-хил турлари ўрганиб чиқилди ва бу усул бошқа физик усулларда олинган натижаларни одатда текшириб уларга асосланиб қилинган хулосаларни тўғрилигини текширади.

РСА қўллаш учун комплексларнинг монокристаллари 0,1-1 мм бўлиши керак, бу шарт усулни қўллашда асосий чегара қўяди, чунки ҳар қандай модданинг ҳам монокристаллини ўстириб бўлмайди.

Нейтронографияни структур анализнинг бир тури деб ҳисобласа бўлади. Бу усулда рентген нурлари ўрнига нейтрон заррачалар оқими қўлланилади. Кристаллнинг юзасига тушган нейтронларнинг бир қисми Брэгг қонунига асосан сочилади. Нейтронографияда аниқ дифракцион расмни олиш учун йирик кристаллар керак (0,5-1 см). Бу усул ёрдамида енгил водород атомларини фазода жойланишларини аниқ топса бўлади. Одатда нейтронография модданинг РСА билан структураси счилгандан сўнг қўлланади ва ноаниқ қолган масалаларни ечишда катта ёрдам беради.

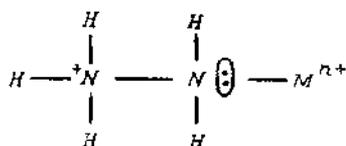
V. БОБ.

КОМПЛЕКС БИРИКМАЛАРНИНГ АСОСИЙ ТУРЛАРИ

Ҳозирги замонда олдинга ва ўрганилган координацион бирикмаларнинг сони жуда ҳам кўп. Бу комплексларни кимёвий боғланишнинг табиатига, структур, тузилиш принципига асосланиб ҳар хил турларга бўлинади. Бу бобда комплекс бирикмаларнинг асосий турларини, уларнинг молекула-ларида кимёвий боғланишнинг табиатини, тузилишларини, баъзи хоссаларини ва уларга тегишли асосий қонуниятларни кўриб чиқамиз.

5.1. МЕТАЛЛ-ИОНЛАРИ ВА ЛИГАНДЛАРНИНГ ЭЛЕКТРОН ТУЗИЛИШИГА ВА "ҚАТТИҚ", "ЮМШОҚЛИГИГА" ҚАРАБ ТУРЛАРГА БЎЛИНИШИ

Умумий ҳолатда ҳамма лигандаларни учта турга бўлиш мумкин: анионли лигандлар, нейтрал молекулалар ва катионли лигандлар. Мусбат зарядланган лигандлар камдан-кам учрайди, чунки улар металл катионига яқинлашган пайтида электростатик итариш кучлар содир бўлади ва натижада комплекс ҳосил бўлмайди. Лекин лигандда мусбат заряд марказий металлдан узоқда жойлашган бўлса ва бу лигандда бешқа нейтрал ёки манфий зарядланган донор атом бўлса, унда комплекс бирикма ҳосил бўлиши мумкин. Масалан, гидразин (NH_2NH_2) одатта протонни бириктириб $N_2H_3^+$ - гидразиний катионини ҳосил қилади. Бу катион металллар билан бирикшида протонизацияга учрамаган азот атомини ишлатади:



Агар лиганд атомларини даврий системадаги ўрнини кўриб чиқадиган бўлсак, унда қуйидаги хулосаларни чиқарсак бўлади. Умуман донорли функцияни деярли ҳамма металлмас ва амфотер элементлар бажариши мумкин: III гуруҳда бор, IV гуруҳда углерод, кремний, V гуруҳда азот, фосфор ва мышьяк, VI гуруҳда кислород, олтингургут, селен ва теллур, VII гуруҳда астатдан ташқари ҳамма галогенлар ва ниҳоят, водород. Галоген атомлари фақат галогенид- ёки полигалогенид- ионлар (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , I_3^- ва ҳоказо) ҳолатда марказий металл иони билан боғланади, қолган донор атомлар эса металл ионлари билан одағда нейтрал ҳолатларда бирикади.

V-VII гуруҳдаги атомларни донорли хусусиятларини бир-бирига ўх-лаш металл ионлар билан ҳосил қилган комплексларни кўриб чиқиш керак. Шунинг учун металл ионлари уларнинг электрон тузилишига қараб одағда қуйидаги тўртта турга бўлинади:

1) Бу гуруҳга $S^2(Li^+, Be^{2+})$ ва $S^2p^6(Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Ra^{2+}, Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}, Ac^{3+}, Th^{4+}, Ce^{4+}, Zr^{4+}, Hf^4)$ конфигурацияли ионлар кирди. Демак, бу ионларни ташқи электрон қаватлари инерт газларни электрон тузилишларига ўхшаш бўлади.

2) Қисман d - электрон қавати тўлган ионлар

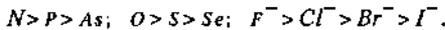
$(Ti^{3+}, V^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}$ ва

бошқа) ва d - электрон қавати тўлиқ тўлган ($S^2p^6d^{10}$) ионлар ($Cu^+, Ag^+, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Gb^{3+}, In^{3+}, Tl^{3+}$ ва бошқа).

3) f - электрон қаватлари қисман ёки тўлиқ тўлган f - катионлар ($Cf^{3+}, Yb^{3+}, U^{3+}, U^{4+}, Am^{3+}, Ln^{3+}$ ва бошқа).

4) $S^2p^6d^{10}$ - электрон қаватидан ташқари жойлашган электронли катионлар ($Ge^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}, Tl^+, Sb^{3+}$ ва ҳоказо).

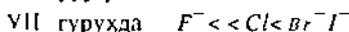
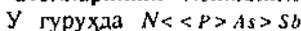
S^2 - ва S^2p^6 -катионларнинг комплексларини барқарорлиги одатда кичик ва марказий катион ва лигандларнинг электростатик хоссавазига боғланган. Заррачаларнинг зарядлари қанчалик катта бўлса ва радиуслари қанчалик кичик бўлса, улар ҳосил қилган комплексларнинг барқарорлиги шунчалик бўлади. Агар лиганд мураккаб тузилишга эга бўлса, унда комплекснинг барқарорлиги бевосита донор атомнинг радиуси камайиши ва унда бўлган зарядни ошиши билан катта бўлади. Шунинг учун S^2 ва S^2p^6 электрон тузилишга эга бўлган марказий металл ионлари билан бириккан лигандларнинг металл ионларига нисбатан мойиллиги даврий системани У, VI ва VII гуруҳида жойлашган донор лигандларда қуйидаги қаторларда камаяди:



Маълум катион билан F, O, N атомлари боғланган бўлса, бу атомларнинг металл ионига нисбатан мойиллиги шу қаторда ортиб боради.

Қисман f - электрон қавати тўлган катионлар S^2 - ва S^2p^6 - электрон конфигурацияли катионларга ўхшаб кўпинча лигандлар билан барқарорлиги кичик бўлган комплекс бирикмаларни ҳосил қилади. Лекин бу катионларнинг комплексларида кристалл майдонининг мустаҳкамлаш энергияси бўлганлиги учун, бу ионларнинг комплексларини барқарорлиги биринчи турга ажратган металл ионларнинг комплексларини барқарорлигига нисбатан каттароқ бўлади. Кристалл майдоннинг мустаҳкамлаш энергияси f^7 - ва f^14 - катионларда бўлмайди ($Gd^{3+}, Am^{3+}, Eu^{2+}, Yb^{2+}$ ва Lu^{3+}).

Кичик зарядли $S^2p^6d^{10}$ -катионлар (Cu^+, Ag^+, Hg^{2+} ва бошқалар) баъзи кўп d - электрон жуфти бор катионлар (масалан, Pd^{2+}, Pt^{2+}) VI гуруҳдаги S, Se ва Te , У гуруҳдаги P ва As ва VI гуруҳдаги Cl^-, Br^-, I^- ионларининг d - орбиталлари билан датив $d_{\pi} - d_{\pi}$ - боғларни ҳосил қилади. Тўртинчи турга киритилган катионлар ҳам карбонларда, карбинларда, нитрилларда ва бошқа комплекс бирикмаларда C, N ва бошқа атомлар билан датив $d_{\pi} - p_{\pi}$ - боғларни ҳосил қилади. Датив боғни ҳосил қиладиган метал ионларига нисбатан донор атомларининг мойиллиги қуйидагича ўзгаради:



Льюиснинг кислоталар ва асослар электрон назариясида акцепторлар кислота функциясини, донорлар эса асос функциясини ўйнайдилар. Пирсон назариясига биноан бундай кислота ва асосларни "қаттиқ" ва "юмшоқ" тур-

ларга бўлиниши мумкин. Қаттиқ кислота ва асослар поляризацияга кўра учрайди, лекин уларнинг электростатик хусусиятлари юқори. Юмшоқ кислоталар юмшоқ асослар билан, қаттиқ кислоталар эса қаттиқ асослар билан яхши ўзаро таъсир қилади. 25 ва 26 жадвалда кислоталар ва асосларнинг Пирсон бўйича классификацияси келтирилган. Қаттиқ ва юмшоқ кислота ва асосларни асосий хоссалари 27 ва 28 жадвалда кўрсатилган.

Юқорида электрон тузилишга қараб классификация келиб чиққан металл ионларидан S^2- , S^2p^6 - конфигурацияли ионлар, f -ионлар ва баъзи d -ионлар қаттиқ кислоталар деб қаралиб улар қаттиқ асослар билан — (масалан, фторид-ионлар билан, кислород атоми донор вазифасини бажарадиган лигандлар билан ва бошқа) осон координацион бирикмалар беради. Датиив боғ ҳосил қила оладиган катта радиусга эга металл ионлари эса (масалан, кичик зарядли $S^2p^6d^{10}$ - конфигурацияли Cu^+ , Ag^+ , Hg^{2+}) юмшоқ кислоталар бўлиб сульфидлар, цианидлар, углерод оксиди, алкенлар ва бошқа юмшоқ асослар билан осон бирикиб барқарор комплексларни ҳосил қилади. Айтиб ўтилган қонуниятлар маълум хоссаларга эга бўлган координацион бирикмаларнинг олинишида ва металл ионларни лигандлар ёрдамида бири-бирдан ажратишда кенг қўлланилади.

Пирсон классификациясидан ташқари лигандларни координацияга учраган донор атомнинг электроманфийлигига қараб ва металл билан ҳосил қилган боғларнинг табиатига қараб бир нечта синфга бўлиш мумкин.

25жадвал

Кислоталарнинг Пирсон бўйича классификацияси

Қаттиқ кислоталар	Юмшоқ кислоталар
H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+	Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Tl^+ , Hg^+
Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+}	Pd^{2+} , Co^{2+} , Pt^{2+} , Hg^{2+}
Al^{3+} , Se^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , La^{3+} , Na^{3+}	CH_3Hg^+ , $Co(CN)_5^{2-}$, Pt^{4+} , Te^{4+}
Cl^{3+} , Gd^{3+} , Lu^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+}	Tl^{3+} , $Tl(CH_3)_3$, BH_3 , $Ga(CH_3)_3$
As^{3+} , CH_3Sn^{3+}	$GaCl_3$, GaI_3 , $InCl_3$
Si^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Th^{4+} , U^{4+} , Pu^{4+}	R^+ , RSe^+ , RTe^+
Cf^{4+} , Hf^{4+} , WO^{4+} , Sn^{4+}	I^+ , Br^+ , HO^+ , RO^+
UO^{2+} , $(CH_3)_2Sn^{2+}$, VO^{2+} , MoO^{3+}	I_2 , Br_2 , ICN
$Be(CH_3)_2$, BF_3 , $B(OH)_3$, $Al(CH_3)_3$, $AlCl_3$, AlH_3	Учитробензол ва бошқалар
PO_2^+ , $POPO_2^+$, SO_3	Хлоранил, хинонлар ва бошқалар
I^+ , I^+ , Cl^+ , Cr^{6+}	$(CN)_2C = C(CN)_2$
RCO^+ , Cl_2 , NC^+	O , Cl , Br , I , N , RO , RO_2
HX (водород боғланиш ҳосил қила оладиган молекула)	Металл атомлари, карбенлар
Оралиқ ҳолатни эгаллайдиган кислоталар	
Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , Pb^{3+} , Ir^{3+} , $B(CH_3)_3$, SO_2 , NO^+ , Ru^{2+} , Os^{2+} , R_3C^+ , $C_6H_5^+$, GaH_3	

Биринчи синфга электрманфийлиги катта бўлган атоми бор лигандларни киритса бўлади. Бу лигандларнинг ташқи электрон қаватида бўш жуфт электронлар бор, лекин ўзига қабул қилаоладиган бўш орбиталлари йўқ. Бундай лигандлар фақат σ - донорли хусусиятни намоён қилишлари мумкин, ҳосил бўладиган металл-лиганд боғнинг катта қисми ион боғланиш табиатига эга. Боғнинг мустаҳкамлиги марказий ионнинг ион потенциали, яъни ионнинг зарядини унинг радиусига нисбатан ортиши билан кучаяди. Бундай лигандларга сув, аммиак, спиртлар, фторид-иони мисол бўлади.

Лигандларнинг иккинчи синфига ҳам σ -донор, ҳам π -донорли лигандларни киритса бўлади. Бундай лигандлар одатда манфий зарядга эга бўлади. (масалан, NH_2^-, OH^-, F^-).

Лигандларнинг учинчи синфига кичик электрманфийликка эга ДОНОР атомлари бор лигандлар киради. Бундай атомларнинг ташқи электрон қаватида ҳам жуфт электрон, ҳам бўш орбиталар бор. Шунинг учун бундай лигандлар ҳам σ -донорли, ҳам π - акцепторли хоссаларни намоён қилишлари мумкин. Мисол учун бундай лигандларга углерод (II) оксидини, азот(II) оксидини, изоцианидларни ва цианидларни келтирса бўлади.

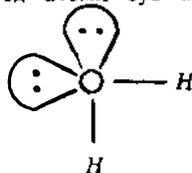
Лигандларнинг тўртинчи синфига бўш электрон жуфти йўқ, лекин π -электрон системаси бор лигандларни киритса бўлади. Буларга этилен, бензол, ароматик хоссага эга беш-, етти-, саккиз-ҳалқали бирикмалар мисол бўлади. Бундай лигандлар боғловчи молскуляр орбиталлардан электронларни металл атомга бериб унинг электронларини бўшаштирувчи молекуляр орбиталарига қабул қилишлари мумкин.

Юқорида келтирилган лигандларнинг классификацияларини, албатта камчилиги йўқ деб бўлмайди, чунки кўп лигандларни тўғрима-тўғри тўртта синфдан бирига киритиш қийин. Масалан, полидентат лигандларда ҳар хил синфга киритиш мумкин бўлган донор атомлар бўлиши мумкин. Шунга қарамай, келтирилган металл-лиганд боғланиши табиатига қараб тузилган классификация хилма-хил комплекс бирикмаларни маълум турларга бўлишда, лигандларнинг бир-бирига солиштиришда ва шунга қараб комплекс бирикмаларнинг баъзи хоссаларини олдиндан билиб кўрсатишда катта ёрдам беради.

Биринчи ва иккинчи синфга киритилган лигандларнинг комплекс бирикмаларини 5.2 бўлимда, учинчи синфга киритилган лигандларнинг комплексларини 5.3 бўлимда ва тўртинчи синфга киритилган лигандларнинг комплексларини 5.4 бўлимда кўриб чиқамиз.

5.2. σ -ВА π -ДОНОРЛИ ЛИГАНДЛАРНИНГ КООРДИНАЦИОН БИРИКМАЛАРИ

σ -донорли лигандларнинг асосий вакиллари сув ва аммиак. Аква-комплексларни даврий системадаги деярли ҳамма металл ионлари ҳосил қилади. Шунинг учун комплекс бирикмалар ичида бундай комплекслар энг кўп тарқалган. Маълумки, сув молекуласидаги учта атом (H-O-H) орасидаги бурчак $104,5^\circ$ га тенг. Кислород атомида иккита жуфт электрон бор. Агар бу электронлар этиборга олинса, унда кислород атоми сув молекуласида тетраэдрнинг марказида жойлашган бўлади:



26-жадвал

Асосларнинг Пирсон бўйича классификацияси

Қаттиқ асослар	Юмшоқ асослар
$H_2O, OH^-, F^-, CH_3COO^-, PO_3^{3-}, SO_4^{2-}, Cl^-, CO_3^{2-}, ClO_4^-, NO_3^-, ROH, RO^-, R_2O, NF_3, R_2O_2, N_2H_4$	$R_2S, RSH, RS^-, I^-, SCN^-, S_2O_3^{2-}, R_3P, R_3As, (RO)_3P, CN^-, RNC, CO, C_2H_4, C_6H_6, H^-, R^-$
Урталик ҳолатини эгаллайдиган асослар $C_6H_5NH_2, C_5H_5N, N_3^-, Br^-, NO_2^-, SO_2^{2-}, N_2$	

27-жадвал

Қаттиқ ва юмшоқ кислоталарни классификацион белгилари

Хусусияти	Кислота (электронларнинг акцептори)	
	қаттиқ	юмшоқ
Қутбланувчанлик	кичик	катта
Электромусбатлик	катта	кичик
Мусбат заряд ёки оксидланиш ҳолати	катта	кичик
Ионларнинг (атомларнинг к а т т а л и г и)	кичик	катта
Асос билан одатда ҳосил қилган боғларнинг табиати	ион, электростатик	ковалент
Электрондонорли атомларни ташқи орбиталарида электронлар	бундай электрлар кам, улар қийин қўзғаладилар	бир неча электрон бор, улар осон қўзғаладилар

28-жадвал

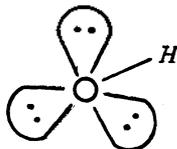
Қаттиқ ва юмшоқ асосларни классификацион белгилари

Хусусияти	Асос (электронларнинг акцептори)	
	қаттиқ	юмшоқ
Қутбланувчанлик	кичик	катта
Электроманфийлик	катта	кичик
Манфий заряд	катта	кичик
Кислота билан одатда ҳосил қилган боғларнинг табиати	ион, электростатик	ковалент
Электрондонорли атомларни бўш орбиталлари	Энергетик жиҳатдан юкорида жойлашган, деярли етишиб бўлмайдиган	Энергетик жиҳатдан пастда жойлашган, деярли етишиб бўлмайдиган

Тетраэдрнинг иккита чўққисиди иккита водород атоми, ғолган иккита чўққисиди эса иккитадан жуфт электронлари бор орбиталлар жойлашади.

Координацион бирикмаларда сув икки турли бўлади: металл иони билан координацион боғланиш орқали боғланган ва кристаллизация. Кристаллизация сув молекулалари металл иони билан боғ ҳосил қилмайди. Одатда улар комплекснинг координацияга учраган ёки учрамаганлигини кўп ҳолатларда комплекснинг ИК спектридан аниқласа бўлади. Бўш ҳолатдаги сув ИК спектрада учта тебраниш частоталарни намоиш қилади: О-Н- боғнинг симметрик валент тебранишлари ($\approx 3650\text{см}^{-1}$), О-Н-боғнинг симметрик валент тебранишлари ($\approx 3750\text{см}^{-1}$) ва Н-О-Н - бурчакли деформацион тебранишлари ($\approx 1590\text{см}^{-1}$). Координацияга учраган сув молекулаларининг валент тебранишлари $3200\text{-}3550\text{см}^{-1}$ чегарада, деформацион тебранишлар эса $1580\text{-}1650\text{ см}^{-1}$ чегарада намоён бўлади. Сув молекуласидаги водород атомларини дейтерийга алмаштириш ютилиш чизиқларини маълум тебранишга тегишлигини осонлаштириб беради, чунки бунда ютилиш чизиқлар кичик тўлқин сонлар томонга силжийди. Одатда металл иони-сув боғининг мустақамлигини тебрангич тебраниш частоталарга қараб билса бўлади. Бу частоталар $650\text{-}800\text{ см}^{-1}$ да намоиш бўлади ва уларнинг ортиши металл иони-сув боғининг мустақамлигини кучайишини кўрсатади.

Гидроксил (OH^{-1}) гуруҳнинг тузилиши сув молекуласининг тузилишидан фарқи шундан иборатки, унда битта водород атоми ўрнига қўшимча жуфт электрон бор;

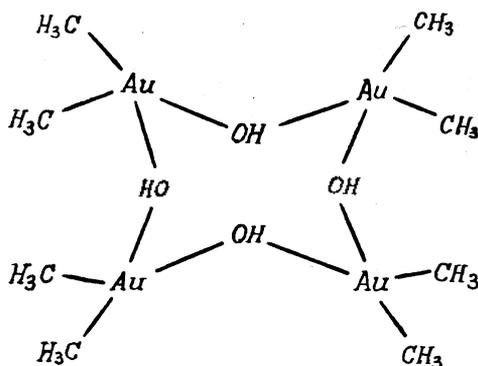
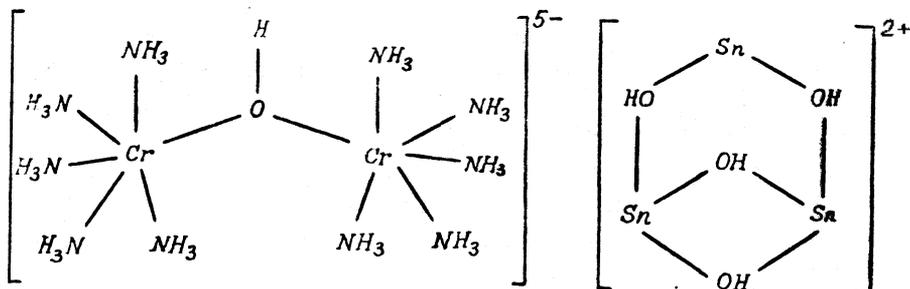


Сув молекуласига ўхшаб OH^{-1} -гуруҳ координацияга учраган пайтда унинг валент тебранишлари $3500\text{-}3700\text{см}^{-1}$ дан (ишқоларда) 3200см^{-1} гача силжийди. Деформацион тебранишлар гидроксо-комплексларда $800\text{-}1100\text{см}^{-1}$ да пайдо бўлади. Металл иони-ОН тебранишлар моноядроли гидроксокомплексларда $300\text{-}500\text{см}^{-1}$ чегарада бўлади, демак аквакомплексларга қараганда улар қанча паст частоталар чегарасида кўринади.

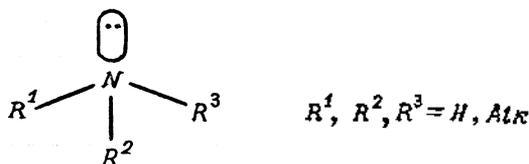
Сув молекуласида иккита жуфт электрон бўлгани учун у ҳам битта металл ионида, ҳам иккита металл ионида координацияга учраши мумкин. Лекин сувнинг протонлари иккита мусбат зарядланган катионнинг кучли электростатик таъсирига учрагани учун улардан биттаси ажралиб чиқади ва кўприк вазифасини гидроксо-гуруҳ бажаради:



Таркибида кўприк вазифасини бажарадиган гидроксо-гуруҳлар бор кўп ядроли комплекслар хилма-хил таркибли бўлиб ҳар хил тузилишларга эга бўладилар. Мисол учун икки-, уч- ва тўрт - ядроли комплексларнинг тузилишини келтирамиз:

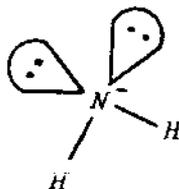


Аммиак ва органик аминларнинг донор хоссалари азот атомида учта жуфт электрони борлигидан келиб чиқади. Бундай бирикмаларда азот sp^3 -гибридланган ҳолатда бўлиб орасидаги бурчаклар $105-111^\circ$ чегарада бўлади. Демак, жуфт электрон билан бирга азотнинг аммиак ва органик аминлардаги тузилишини тетраэдрик тузилишга яқин деб қабул қилса бўлади:



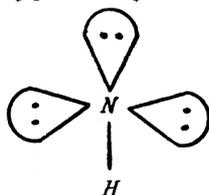
Аммиак металл иони билан координацияга учраганда ИК спектрда унинг ютилиш чизиқлари кенгайиб кичик частоталар томонга силжийди (бўш аммиакда N-H валент тебранишлари 3336 ва 3414см^{-1} да кўринади. Металл иони-азот тебраниш частоталари 600см^{-1} дан пастда жойлашади. Аммиакдаги водород атомлари алкил гуруҳларга алмаштирилганда ҳосил бўлган бирикмаларни донорлик хусусиятлари аммиакка нисбатан ортади. Бунинг сабаби алкил гуруҳларнинг мусбат индуктив эффект (+I) намойиш қилишидан келиб чиқади.

Сув молекуласига ўхшаб аммиак битта протонни йўқотиши мумкин. Натижада амид-иони (NH_2^-) ҳосил бўлади. Бу ионда сув молекуласига ўхшаб иккита жуфт электрон бор:



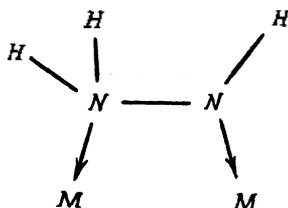
Натижада амид-ионининг электрондонор хусусиятлари аммиакка нисбатан юқори бўлади. Бундан ташқари у кўприк вазифасини бажара олади.

Иккита водород атомини йўқотган аммиак имин-ионга (NH_2^-) айланади. Бу ионни электрон тузилиши гидроксил-гуруҳнинг электрон тузилишига ўхшайди (учта жуфт электрони бор):



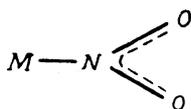
Гидроксо-гуруҳга ўхшаб NH_2^- -ион кўприк вазифани бажара олади, лекин унинг асосида олинган кўп ядроли комплекслар сони кўп ядроли гидрокси-гуруҳ бор комплексларга нисбатан анча кам.

Аммиакдаги битта водород атоми NH-гуруҳга алмаштирилса, NH_2-NH_2 формулага эга гидразин деб номланган бирикма ҳосил бўлади. Гидразин молекуласида иккита донор азот атоми бўлганлигига қарамай, бу атомлар баравар битта металл атоми билан боғланган комплекс бирикмалар олинмаган. Одатда гидразин монодентат координацияга учрайди, бидентат координация эса иккита азот атомлари иккита металлга боғланганда содир бўлади:

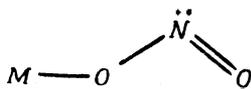


Аммиакдаги битта водород атоми OH-гуруҳга алмаштирилса, унда NH_2-OH формулага эга гидроксиламин деб номланган бирикма ҳосил бўлади. Иккита ҳар хил донор атоми (азот ва кислород) бўлгани учун гидроксиламин амбидент хусусиятга эга. Лекин кўпинча комплекс бирикмаларда гидроксиланин металл ионига азот атоми орқали координацияга учрайди.

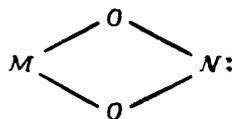
σ -, π -донорли ацидо-лигандларга NO_2^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , $RCOO^-$, SO_4^{2-} ва ClO_4^- -ионлар киради. Бўш нитрат-анион бурчакли тузилишга эга. Бу ион металллар билан қуйидаги олти хил усулда боғланиб бир- ва икки -ядроли комплексларни ҳосил қилиши мумкин:



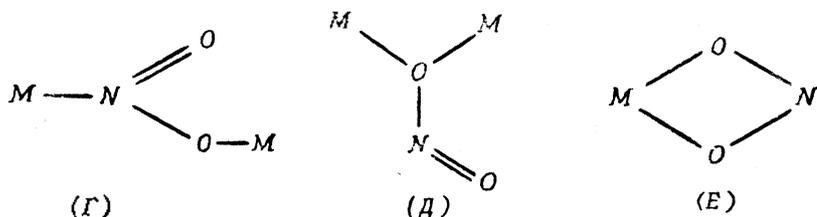
(A)



(B)

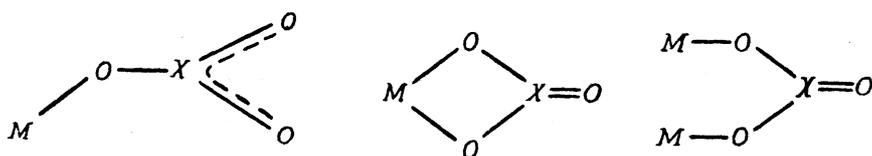


(B)



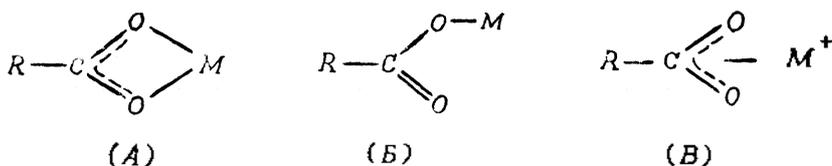
Энг кўп (А) ва (Б) координация турлари амалга ошади. (А) формулада NO_2^- -анион металл билан азот атом орқали боғланган. Бундай комплекслар нитрокомплекслар деб номланади. (Б) формулада NO_2^- -ион металл билан кислород атоми орқали боғланган ва бундай комплекслар нитритокомплекслар деб номланади. Нитро-комплексларни нитрито-комплекслардан фарқини ИК спектроскопия ёрдамида аниқланса бўлади. Нитрокомплексларда ютилиш чизиқлари нитритокомплексларга қараганда кичик частотали майдонда чиқади. Масалан, $[Rh(NH_3)_5(NO_2)]^{2+}$ таркибли нитрокомплексда 830 ва 1420см^{-1} даги ютилиш чизиқлар худди шу таркибли нитритокомплексда $1065-1460\text{см}^{-1}$ чегарада чиқади. NO_2^- -иондаги кислород атомлари кучсиз σ - донорли хусусиятга эга, лекин $N-O$ боғга перпендикуляр бўлган гибрид орбиталлар борлиги учун яхши π -донорли хусусиятни намоён қилади.

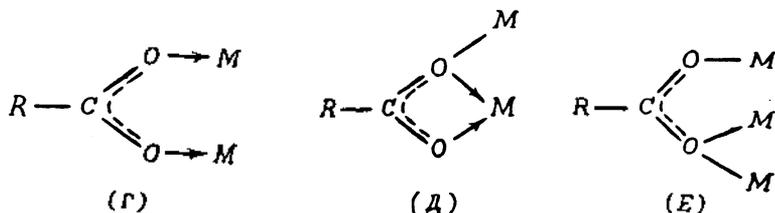
Нитрат-анион NO_3^- ва карбонат анион CO_3^{2-} металллар билан уч хил усулда координацияга учраши мумкинлиги аниқланган ($X=N,C$)



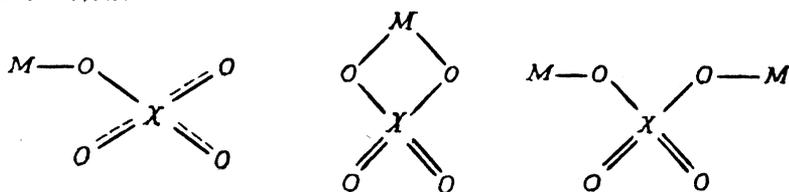
Демак, NO_3^- - анион NO_2^- анионга қараганда фақат кислород атоми ёки атомлари орқали металллар билан боғлана олади. Натижада металл билан боғланган $H-O$ боғнинг узунлиги ортади, қолган $N-O$ боғларнинг узунликлари эса камаяди. NO_2^- -лигандга ўхшаб NO_3^- -лигандда кислород атомлари кучсиз σ -донорли хусусиятга эга.

Таркибида карбоксилат-анион ($RCOO^-$) бор комплекс бирикмалар жуда кўп олинган. Бундай комплекс бирикмаларни айниқса d - ва f - элементлар осон ҳосил қилади. $R=CH_3$ бўлганда бундай анионлар ацетат-анионлар деб номланади, улар сирка кислотанинг диссоциацияси натижасида содир бўлади. Карбоксилат-анионлар металллар билан хилма-хил боғланиш усулларни намоён қила олади:





Комплексе бирикмада бу усулларни қайсиси амалга ошишини билиш учун бир нечта физик усулларни баравар қўллаш керак, ёки комплекснинг монокристалли ўстирила олинса, уни РСА ёрдамида структурасини аниқлаш керак. Сульфат (SO_4^{2-}) ва перхлорат (ClO_4^-) анионлар билан металл ионлари моно ёки бидентатли лиганд бўлган комплексларни ҳосил қилиши мумкин ($X = S, Cl$):



Бу лигандларни координация усули ИК спектроскопия, КС спектроскопия ва бошқа физик усуллар ёрдамида аниқланса бўлади.

5.3. МЕТАЛЛАРНИНГ π -АКЦЕПТОРЛИ ЛИГАНДЛАР БИЛАН КОМПЛЕКС БИРИКМАЛАРИ

d - Элементларнинг асосий кимёвий хоссаларидан бири шундан иборатки, улар хилма-хил нейтрал молекулалар билан бирикиб (масалан, углерод(II) оксиди, изотиоцианидлар, фосфинлар, арсинлар, стибинлар, сульфидлар, азот(II) оксиди) комплекс бирикмаларни ҳосил қилади. Кўрсатилган ва бошқа лигандларнинг юқори бўлимда кўриб чиқилган лигандлардан асосий фарқи шундаки, улар σ -донорли хусусиятдан ташқари π -акцепторли хусусиятга эга. Бундай лигандлар билан олиб чуқур ўрганилган комплекс бирикмалар жуда кўп ва хилма-хил. Мисол учун $Cr(CO)_6$ ва $Ni(PF_3)_4$ каби бинар бирикмаларни, $Co(CO)_3NO$ ва $(C_6H_5)_3PFe(CO)_4$ каби аралашма комплексни,

$[Fe(CN)_5CO]^{3-}$, $[Mo(CO)_5I]^-$, $[Mn(CNR)_6]^+$ комплекс катион ва анионларни олас бўлади.

Бундай комплекс бирикмаларда металл атоми кичик оксидланиш даражасига эга бўлади. Унинг оксидланиш даражаси мусбат ёки манфий бўлиши мумкин. Баъзи бирикмаларда эса металлнинг оксидланиш даражаси нолга ҳам тенг бўлади. Лигандлар металлларнинг кичик оксидланиш даражасини мустаҳкамлайди. Лигандларнинг бундай хоссасини қуйидагича тушунтирса бўлади. Лиганд молекуласидаги донор атомида бўш жуфт электронлардан ташқари электронсиз бўш орбиталлар бор. Бу орбиталлар металл атомининг орбиталларидан электронларни қабул қилади. Натижада ҳосил бўлган боғ датиш π - боғ деб номланади ва бу боғ σ - боғга қушимча бўлиб металл-лиганд боғланиш энергиясини кучайтиради. Металлнинг кичик оксидланиш даражасидан унда юқори электрон зичлик борлиги келиб чиқади. Бу электрон зичлик π -боғ ҳосил бўлиши натижасида лиганднинг бўш орбиталларига қисман ўтади, яъни делокализацияга учрайди. Шунинг учун ҳам π -акцепторли лигандлар металлнинг кичик оксидланиш даражаларини барқарорлаштиради ва улар билан комплекс бирикмаларни ҳосил қилади.

Лигандларнинг π - акцепторли хоссаларини Льюис назариясига биноти

π - кислотали ҳоссалар деб номласа бўлади. Бу бўлимда кўриб чиқилмаган π - акцепторли (π -кислотали) лигандлар билан ҳосил бўлган комплексларни олдинги бўлимда кўриб чиқилган π -комплекслар деб аталган комплекс бирикмалардан фарқи қуйидагидан иборат. π -акцепторли комплексларда лиганднинг π -орбитали асосий σ -ўқ атрофида жойлашган бўлади, π -комплексларда эса лиганд жуфт π -орбиталларда жойлашган электронларнинг металлга беради ва металдан электронларни ўзининг π -орбиталига қайтартирилади. Натижада π -комплексларда металл атоми лиганд молекуласини текисликда жойлашмайди. π -акцепторли лигандлар ҳосил қилган комплексларда эса металлнинг атоми ёки лиганд билан бир ўқда, ёки лиганд билан бир текисликда жойлашади.

π -акцепторли лигандлар ичида энг муҳими углерод(II) оксид(CO). Бу лиганд билан олинган комплекслар биринчидан жуда қизиқ тузилишларга эга, уларнинг тузилишларини ўрганиш назарий координацион кимёга катта ҳисса қўшди. Иккинчидан, бу комплекслар ичида жуда яхши катализаторлар топилиган ва улар саноатда кенг қўлланилмоқда.

Металлларнинг CO билан ҳосил қилган комплекс бирикмаларни карбониллар деб номланади. Бу моддалар суюқ (масалан, $Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_5$) ёки қаттиқ (масалан, $V(CO)_6$, $Mn_2(CO)_{10}$, $Fe_2(CO)_9$) ҳолатларда бўлади. Суюқ ва қаттиқ металл карбониллари осон ёнувчи моддалар, баъзилари заҳарли, полярмас органик эритувчиларда яхши эрийди.

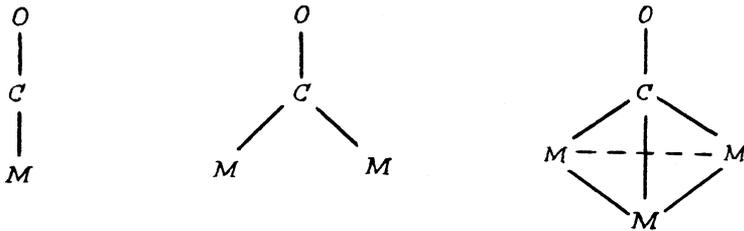
Металл карбонилларни олиш усуллари жуда кўп. Умумий ва кўп ишлатиладиган усул қуйидагидан иборат. Металлнинг бирорта галогениди органик эритувчида суспензия ҳолатига келтириб унга углерод оксиди 200-300 атм. босимда ва 300⁰ гача бўлган температурада таъсир қилинади. Реакцияда қайтарувчи вазифасини бажарувчи металллар (Na, Al ёки Mg) ёки бирикмалар ишлатилади. Аммо $Ni(CO)_4$ ва $Fe(CO)_5$ бирикмалар оддий температурада ва босимда кукун ҳолатда бўлган металлларга CO таъсир қилиниб олиниши мумкин. $Ni(CO)_4$ қиздирилганда, дастлабки никель ва CO га осон парчаланиши учун ундан жуда тоза никель металл олиниши мумкин.

Энди металл карбонилларининг таркибини ва тузилишини қисқа равишда кўриб чиқамиз. Металл карбонилларининг таркибини билиш учун 18 электрон қоида, яъни эффектив атом номер қоидаси (ЭАН) кўп қўлланади. Бу қоидага биноан металл ва унга бириккан лигандларнинг валент ва унга бириккан лигандларнинг валент қаватининг электрон конфигурацияси $ns^2(n-1)d^{10}np^6$ бўлиши керак (n -бутун сон). Масалан, $Ni(CO)_4$ бирикмени олсак, никель атомини ташқи 3d -электрон қаватида 8 электрон, 4s-электрон қаватида 2 электрон, ҳаммаси бўлиб 10 электрон бор. Битта CO молекуласи ҳамма металл карбонилларда 2 электронни боғ ҳосил қилиш учун сарфлайди. Демак, 4 CO молекула 8 электронни металлга беради. Шундай қилиб, $Ni(CO)_4$ бирикمانинг валент қаватида 10+8=18 электрон бўлади. Темир карбонилнинг формуласи $Fe(CO)_5$, хром карбонилнинг формуласи $Cr(CO)_6$ бўлишини ҳам қоида осон тушунтиради. Темирнинг ташқи 3d ва 4s -электрон қаватларида ҳаммаси бўлиб 8 та электрон бор, шунинг учун, у фақат бешта CO молекуласини бириктириши керак. Натижада комплекснинг валент электрон қаватларида 18 электрон бўлади. Хромнинг ташқи 3d - ва 4s-электрон қаватларида 6 та электрон бор ва у олтига CO молекуласини бириктириб электронлар сонини 18 тага етказди.

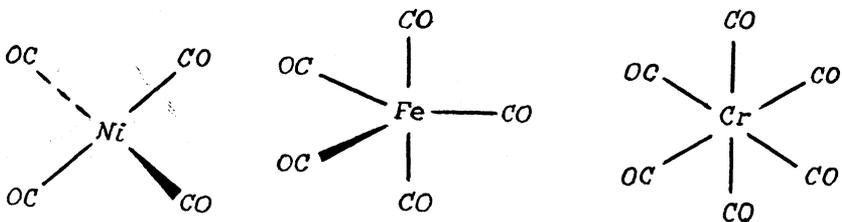
Кўп ядроли (димерлар, тетрамерлар ва ҳоказо) металл карбонилли комплексларга 18 электрон қоидасини қўллаш пайтида металллар орасидаги боғлар сонини аниқласа бўлади. Масалан, $Fe_2(CO)_9$ комплексда иккита темирнинг ташқи электрон қаватларида 16 электрон бор, 9 та CO молекула 18 электрон беради. Жами молекулада 34 электрон иккита темир атомига

тўғри келади. Демак, битта темир атомига 17 электрон тўғри келади, 18 электрон қондага биноан яна битта боғ ҳосил бўлиши керак. Бу боғ $Fe-Fe$ боғ бўлади. Рентгено-структур анализга биноан, ҳақиқатда, $Fe(CO)_9$ молекулада $Fe-Fe$ боғ бор (металлар орасидаги масофа $2,46 \text{ \AA}$ га тенг). Юқорида кўрсатилган усулдан фойдаланиб уч- ва тўрт ядроли металл карбонилларнинг формулаларини изохласа бўлади. Металл карбониллари ичида фақат $Cr(CO)_6$ бирикма 18 электрон қондасига бўйсунмайди. Қондага биноан бирикма димер ҳолатида бўлиши керак, лекин бунга стерик шароитлар йўл бермайди.

Углерод(II) оксидининг битта молекуласи металл карбонилларда битта металл билан (А), иккита металл билан (Б) ва учта металл билан (В) боғлана олади:



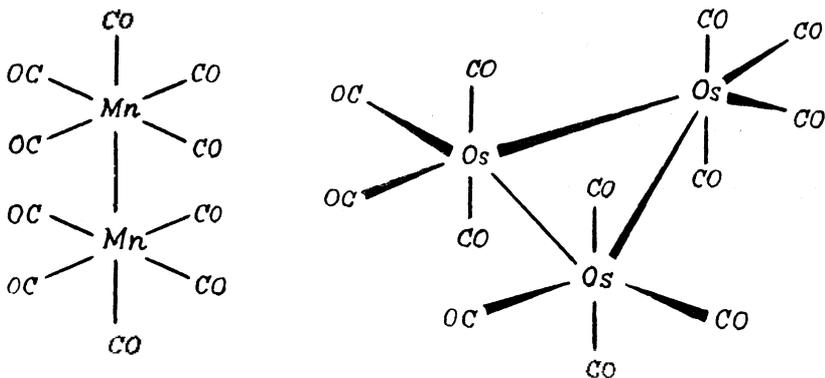
Боғланиш ҳамма комплексларда углерод атоми орқали содир бўлади. Металл атоми билан (А) турли боғланиш ҳар хил тузилишга эга бўлган моноядроли, икки ва уч ядроли комплексларда учрайди:



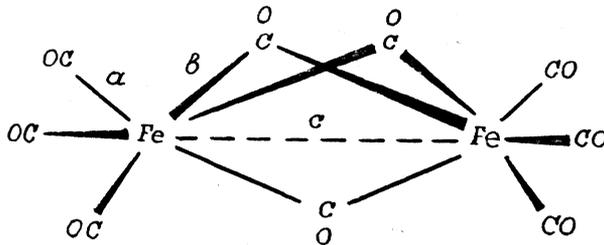
Тетраэдр

Тригонал
бипирамида

Октаэдр

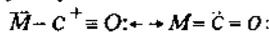


Боғланишнинг (Б) ва (В) турлари фақат кўп ядроли металл карбонилларда учрайди. Масалан, $Fe_2(CO)_9$ димерли бирикмада иккита темир атоми бир-бири билан бевосита $Fe-Fe$ боғдан ташқари учта кўприк CO молекулалар ёрдамида бирикади:

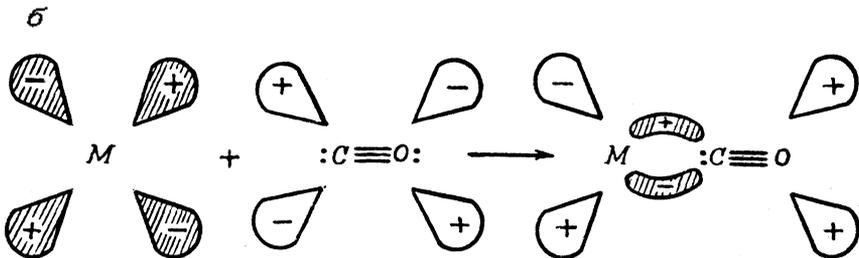
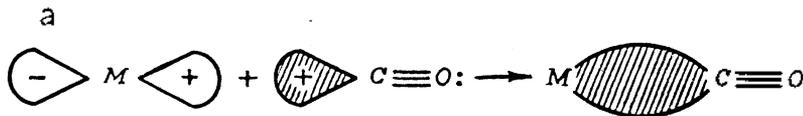


$$a \approx b \approx 1,85 \text{ \AA}^0; \quad c = 2,46 \text{ \AA}^0$$

Энди металл карбониллардаги кимёвий боғларнинг табиатини кўриб чиқамиз. Валент боғланиш усули $M-CO$ боғни (а) ва (б) резонанс структуралар ёрдамида тушунтиради:



MO усули $M-CO$ боғни табиатини чуқуқроқ тушунтиради. Биринчидан электронларга тўлган углероднинг σ - орбитали ва металлнинг бўш σ -орбитали бир-бирини беркитади (донор-акцептор боғланиш, 84а-расм). Иккинчидан металлнинг тўлган $d\pi$ - ёки гибридлашган $d\pi$ - орбитали ва CO нинг бўшаштирувчи электронлари йўқ $p\pi$ -орбитали бир-бирини беркитади (84б-расм). Иккала боғнинг ҳосил бўлиши иккита бир томонлама эффектга олиб келади. Металлнинг электронлари CO орбиталари томонга силжийди ва бунинг натижасида CO молекуласи қисман манфий зарядга эга бўлиб қолади. Ўз навбатида CO нинг манфий зарядга эга бўлиб қолиши углероднинг σ -орбиталининг асослигини кучайтиради. Шу билан баравар металлнинг электронлари CO нинг σ -орбиталига силжийди ва натижада унинг π - орбиталларини акцепторлик хусусиятлари ортади. Демак, σ - боғнинг ҳосил бўлиши π -боғни мустаҳкамлайди. $M-C$ боғ жуда кичик диполь моментга эга, тахминан унинг қиймати $0,5D$ (D -дебай)га тенг. Бу қиймат боғнинг қутбланувчанлигини камлигини кўрсатади. $M-CO$ боғнинг карралиги тўғрисида $M-C$ боғ узунлигидан ва ИК спектрлардан маълумот олса бўлади. Юқорида келтирилган боғнинг табиатига кўра датив ўзаро таъсир қилиш $M-C$ боғни мустаҳкамлаб $C \equiv O$ боғни бўшаштириши керак. Ҳақиқатда, карбонилларда $M-C$ боғ $0,15-0,30 \text{ \AA}^0$ га тенг ва датив боғ йўқ бирикмаларнинг $M-C$ боғнинг узунлигига қараганда калта. Бу натижа юқорида кўрсатилган (84-расм) металл карбонилларда боғланиш ҳосил бўлиш схемасининг тўғрилигини экспериментал усул билан исботлайди. Бўш CO нинг ИК спектрида $C \equiv O$ боғнинг валент тебраниш частотаси 2143 см^{-1} да жойлашган. Нейтрал металлларнинг карбонилларида эса у $2125-1900 \text{ см}^{-1}$ чегарада бўлади. Демак, кутилгандек, $\pi(CO)$ нинг камайиши углерод-кислород орасидаги боғнинг карралигини камайишини кўрсатади. Агар металл карбонилларида CO гуруҳларнинг бир қисмини бошқа акцепторлик хоссага эга бўлмаган лигандларга алмаштирилса, унда қолган CO гуруҳлар янада кўпроқ жиҳатдан металлнинг π -электронларини ўзларига қабул қилишади. Агар битта металл карбонилидан иккинчи металл карбонилига ўтилганда иккала металдан бири кўпроқ π -донорли



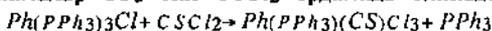
84-расм. а) С атомнинг буш жуфт электрони орқали металл σ - боғининг ҳосил бўлиши; б) металл π - боғининг ҳосил бўлиши

хоссага эга бўлса, унда бу металнинг карбонилида кўпроқ π -датив боғланиш ҳосил бўлади. ИК спектрларда бу фикр $\nu(\text{CO})$ нинг камайишидан исботланади. Масалан, $\text{Cr}(\text{CO})_6$ бирикманинг ИК спектрида $\nu(\text{CO})$ 2000 см^{-1} да, $\nu(\text{CO})_6$ - бирикмада эса $\nu(\text{CO})$ 1860 см^{-1} да бўлади. Иккинчи бирикманинг ванадий атомида кўпроқ манфий заряд бўлгани учун у CO билан $\text{Cr}(\text{CO})_6$ га қараганда кучлироқ датив боғ ҳосил қилади.

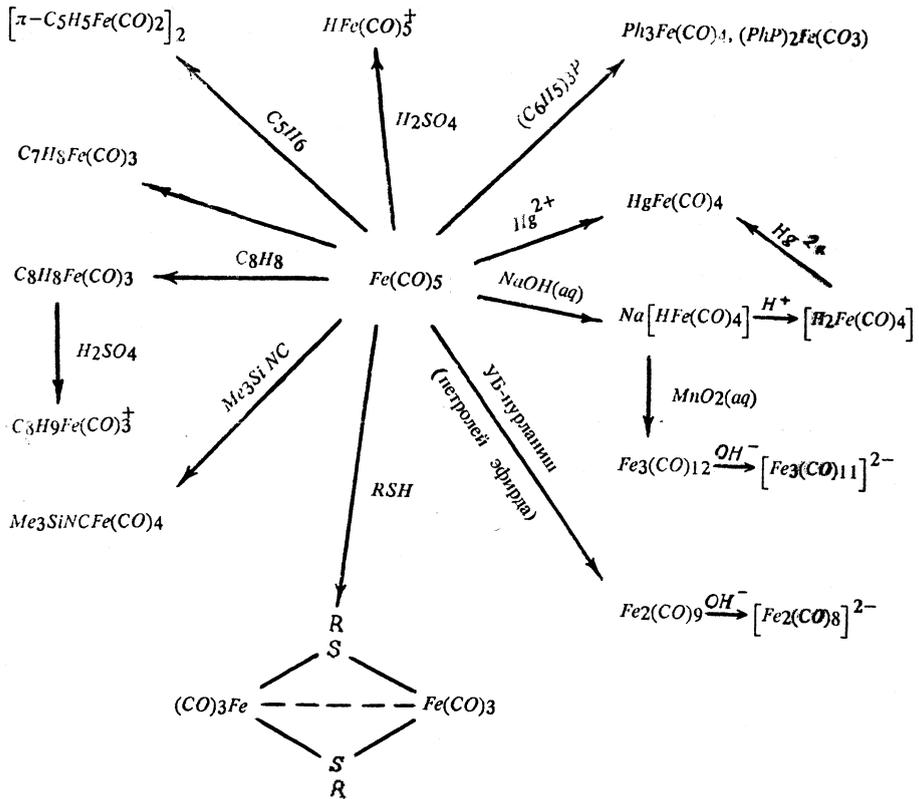
Энди металл карбонилларининг асосий кимёвий хоссалари ҳақида қисқа равишда тўхталиб утамин. Металл карбониллар жуда кўп хилма-хил реакцияларга киришади. Мисол учун 85-расмда $\text{Fe}(\text{CO})_5$ нинг ҳар хил моддалар билан реакциялари схематик равишда кўрсатилган. Айниқса CO гуруҳнинг бошқа гуруҳларга алмашиш реакциялари катта аҳамиятга эга. Бундай гуруҳлар донорли ва қисман акцепторли хоссаларга эга бўлади (масалан, PX_3 , PR_3 , $\text{P}(\text{OR})_3$, SR_2 , NR_2 , OR_2 , RNC). Уларга бензол, циклопентатриен ва бошқа тўйинмаган органик бирикмалар ҳам киради.

Асослар (OH^- , H^- , NH_2^-) металл карбониллари билан карбонилат-анионларини ҳосил қилади. Масалан, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ишқор таъсирида $\text{HFe}(\text{CO})_4^-$ ионни ҳосил қилади. Карбонилат-анионлар 18 электрон қондасига бўйсундилар, шунинг учун уларнинг стехиометрик таркибини аниқлаш осон.

Углерод (II) оксидада кислород атомини олтингургуртга алмаштиради, углерод(II) нинг тизоксида (CS) ҳосил бўлади. Лекин CO га нисбатан бу лиганд соф ҳолатда жуда ҳам беқарор. Шунинг учун таркибида CS бор комплекс бирикмалар CS_2 ёки CSCl_2 ёрдамида олинади. Масалан:



CO га ўхшаб CS металлга углерод орқали боғланади. CS σ -донорли ва π -акцепторли хусусиятларни CO га нисбатан кучлироқ намоён қилади. Натижада M-CS боғнинг масофаси M-CO боғнинг масофасига қараганда кичикроқ бўлади. Бундан M-CS боғнинг карралиги M-CO боғнинг карралигига нисбатан каттароқ бўлганлиги тўғрисида хулоса чиқарса бўлади.



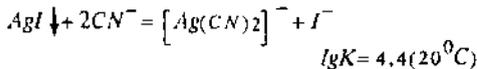
85-расм. $Fe(CO)_5$ ning баъзи кимёвий реакциялари

CO га изоэлектронли бўлган икки атомли лигандларга CN^- , NO ва N_2 кирди. Металларнинг бу лигандлар билан ҳосил қилган комплекслари кўп жиҳатдан металл карбонилларига ўхшайди.

Цианид (CN^-) -ион кучли σ -донорли лиганд, металлларга одатда углерод атоми орқали координацияга учрайди. Агар CN^- -гурух кўприк вазифасини бажарса, у бараварига ҳам углерод, ҳам азот атом орқали координацияга учрайди (NC-M-NC). Масалан, бундай бирикиш олтин (I) цианидида ($AuCN$) учрайди. Цианидли комплекслар одатда анционли ҳолатда бўлади ва уларнинг формуласини умумий ҳолда қуйидаги равишда ёзса бўлади:

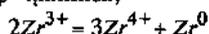
$[M^{n+}(CN)_x]^{(x-n)-}$. Масалан, $Fe(II)$, $Ni(II)$ ва $Mo(IV)$ ионларни $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Ni(CN)_4]^{2-}$ ва $[Mo(CN)_8]^{3-}$ комплекс аннионлари яхши ўрганилган.

CN^- -ион спектрокимёвий қаторнинг энг бошида жойлашган. У ҳосил қилган комплексларни барқарорлиги жуда катта бўлганлиги учун бу лиганд кумуш тузларни қаттиқ ҳолатдан эритмага ўтказиш учун кенг қўлланади:



Ҳатто эрувчанлиги жуда ёмон бўлган олтин CN^- - ионлари ва кислород таъсирида эритмага комплекс ҳолатда ўтади.

Цианидли комплексларнинг барқарорлиги $M-CN$ боғнинг мутаҳкамлигидан келиб чиқади. Ўз навбатида бу боғнинг мустаҳкамлиги металл ва CN^- -ион орасида кўшимча датив $d_{\pi}-\pi^*$ боғ ҳосил бўлиши билан тушунтирилади. Датив боғнинг борлиги MO усули билан ярим эмпирик ҳисоблардан, бирикмаларнинг ИК спектрларини анализидан ва цианидларни металлларга нисбатан кимёвий хоссаларидан келиб чиқади. Цианид-ионлар d^{10} -электрон конфигурацияли металллар билан ҳосил қилган комплекслари айниқса юқори барқарор. Бундан ташқари CN^- -ион марказий катионни паст оксидланиш даражасини мустаҳкамлайди. Масалан, $ZrBr_3$ эритмасига суяқ NH_3 да ($t=50^{\circ}C$) KCN таъсир қилинса,



диспропорциялаш реакцияси кетади ва Zr^0 ни $K_5[Zr(CN)_5]$ комплекс бирикмаси чуқмага тушади. Демак, ноль зарядли Zr ни комплекси мустаҳкамланади.

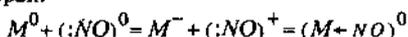
CN -гуруҳ нитриллар ($R-C \equiv N$) ва изоцианидлар ($R-N \equiv C$) нинг формулалари таркибига киради. Бу органик бирикмалардан CO ва CN^- га координацияланиш усули бўйича (C атом орқали) изоцианидлар яқин. Бундан ташқари изоцианидлар металллар билан CO ва CN^- га ўхшаб датив π -боғни ҳосил қилади. Изоцианидлар CO га нисбатан кучлироқ σ -донорли ва кучсизроқ π -акцепторли хусусиятни намойиш қилади.

ВВ усулида изоцианидли комплексларда датив боғни қуйидаги резонанс формулалар билан тушунтирса бўлади:

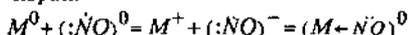


MO усулида бу боғ металлдаги d_{π} -орбиталли электронларни лигандадаги p_{π}^* -орбиталларига силжиш натижасида содир бўляпти деб тушунтирса бўлади.

Лекин MO бор комплекс бирикмаларда $M-NO$ боғнинг табиати фанда ҳар хил тушунтирилади. Умумий ҳолатда NO молекула комплекс бирикмада NO^+ , NO ва NO^- сифатларда металл билан бирикиши мумкин. Лиганд NO^+ ҳолатда металл билан боғланса, унда NO ни уч донорли лиганд деб ҳисоблаш керак:



Лиганд NO^- сифатида металл билан боғланса, уни бир донорли лиганд деб ҳисоблаш керак:

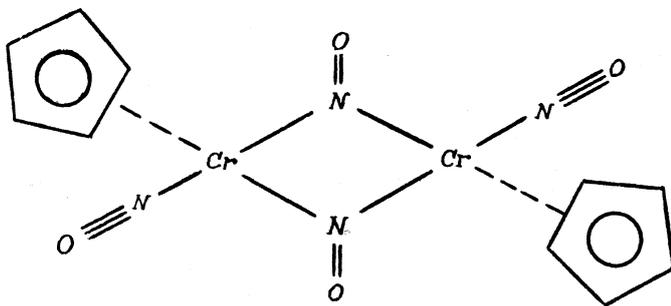


NO нинг комплексларда қайси оксидланиш даражада бўлишини аниқлашда яқинда рентгеноэлектрон спектроскопия катта ердан кўрсатди. Бу усулнинг натижаларига қараганда NO гуруҳ комплексларда доим манфий зарядланган бўлар экан. Демак, кўрсатилган боғланиш усулларнинг иккинчиси ҳақиқатга тўғри келади ва NO комплексларини NO^- -ион ҳосил қилган комплекслар деб қабул қилса бўлади. Масалан, нитропруссид-ионда $[Fe(CN)_5NO]^{2-} Fe^{4+}$ ва NO^- ионлар борлиги аниқланган.

Таркибида фақат NO лигандлар бор комплекслар жуда кам олинган. Лекин аралашма нитрозилкарбонилли комплекслар кўп миқдорда олиниб чуқур ўрганилган. Бу комплексларнинг характерли хоссаси шундаки, улар

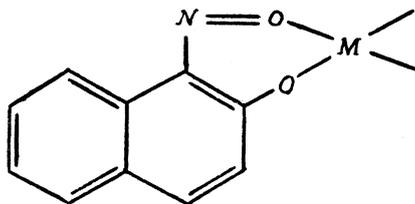
фосфин, амин ёки изонитрил билан реакцияга киришганда янги лиганд NO ўрнига доим CO алмашади. Демак, M-NO боғнинг мустаҳкамлиги M-CO мустаҳкамлигига қараганда анча юқори. Бу хулосани структур натижалар ва ИК спектрлар тўлиқ тасдиқлайди. Масалан, Fe-NO боғнинг масофаси 1,57-1,67 Å⁰ оралиқда, Fe-CO боғнинг масофаси эса 1,70-1,90 Å⁰ оралиқда бўлади.

NO -лиганд кўприк вазифасини ҳам бажариши мумкин:



Комплексининг чекаларида жойлашган NO молекулалар бирикмаларнинг ИК спектрларида 1550-1950 см⁻¹ чегарада ютилиш чизиқларини берадилар, кўприк NO молекулалар эса 1330-1500 см⁻¹ чегарада ютилиш чизиқларини намойиш қилади.

Органик нитрозиллар (R-NO) металллар билан ҳам азот, ҳам кислород орқали координацияга учраши мумкин. Одатда бундай лигандлар монодентат бўлса, улар азот орқали координацияга учрайди. Полидентат лигандларда эса металл билан кислород атоми боғланади. Масалан, α-нитрозо-β-нафтол (Ильинский реактиви) металл билан кислород орқали боғланади:



Энди лиганд вазифасини N₂ молскуласи бажарган комплекс бирикмаларни кўриб чиқамиз. N₂ молекула CO га изоэлектрон бўлгани учун у металл билан M←N≡N σ-боғдан ташқари яна датив d_π-π* боғни ҳам ҳосил қилади. Таркибида N₂ бор энг биринчи комплекс бирикма 1965 йилда олинган. Унинг таркиби [Ru(N₂)(NH₃)₅]²⁺. Бу комплекс катионни рентгеноструктур анализдан Ru-N-N гуруҳ битта чизиқда жойлашганлигини аниқланди, лекин кристаллнинг сифати ёмон бўлгани учун боғлар орасидаги масофалар аниқ топилмади.

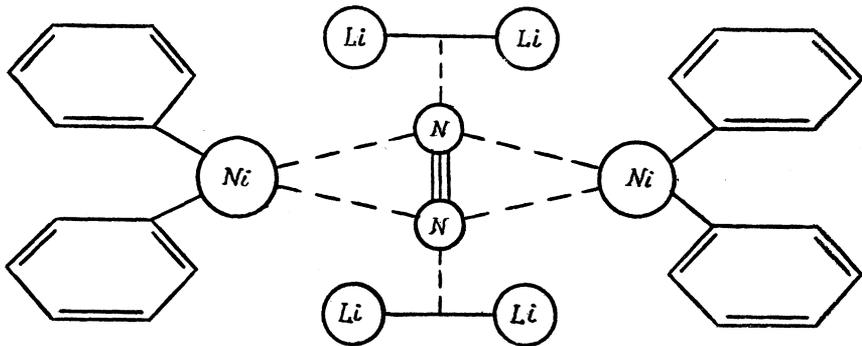
[Co(N₂)(PPh₃)₃H] бирикманинг аниқ рентгеноструктуравий анализи N₂ нинг металл билан боғланиш COга жуда ўхшашлигини кўрсатди. Металлнинг электрон зичлиги N₂ нинг бўшаштирувчи π-орбиталига ўтиш сабабидан

CO-N қисқариб ($1,78A^0$), Co-CO боғга яқинлашади ($1,75A^0$) ва Co-NH₃ боғдан ($1,95A^0$) анча кичик бўлади. Комплексида N-N боғнинг узунлиги ($1,10A^0$) бўш N₂ молекуладаги N-N боғ узунлигидан ($1,098A^0$) катта. Демак, комплексида уч қаррали боғнинг (N≡N) қисман бўшаши электрон зичликни қисман бўшаштирувчи π* - орбиталарда пайдо бўлишини кўрсатади.

Кўпинча N₂ тутган комплексларда M-N-N гуруҳдаги атомлар битта ўқда жойлашади. Лекин яқинда таркибида N₂ тутган комплексларнинг янги синфи очилди. Бу комплексларда "кўндаланг" жойлашган металл-азот боғлар бор. Масалан, 86-расмда кўрсатилган структура битта тетрафенилникель фрагментида, иккита Li-Li фрагментида ва битта N₂ молекуласидан иборат. Ni-Ni масофа $2,75 A^0$ га тенг.

N₂ нинг иккита азот атомлари кўндаланг усулда иккита никель атомлари билан боғланган. Бундан ташқари ҳар қайси азот Li-Li боғнинг маркази билан ҳам боғланган. N-N масофа $1,36A^0$ га тенг, яъни икки ва бир қаррали N-N боғларнинг оралиғига тўғри келади. Демак, бу комплексида N₂ боғ кўп миқдорда бўшашган.

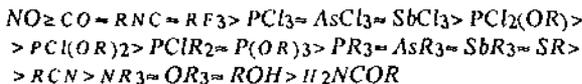
Таркибида N₂ тутган комплекс бирикмаларни олиш катта аҳамиятга эга, чунки бундай ишлар атмосферадаги азотни боғлаш усулларини яратишда қўлланиши мумкин.

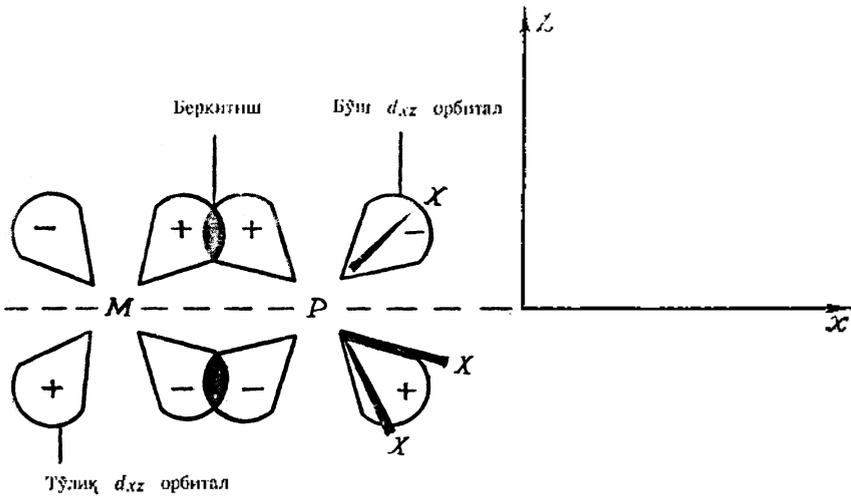


86-расм. N₂ лиганднинг комплексида кўндаланг боғларни ҳосил қилиши.

Юқорида кўриб чиқилган π -акцепторли (π -кислотали) лигандлардан ташқари яна бир нечта шундай хоссага эга лигандлар бор. Масалан, уч валентли фосфор,мишьяк, сурьма,висмут бирикмалари металллар билан ҳосил қилган комплекс бирикмаларда π -акцепторли хусусиятни намоиш қилади. Бундай бирикмаларнинг лиганд атомларида бўш dπ -орбиталлар бўлгани учун металлларнинг электронлари шу орбиталларга қисман ўтиб датив боғни ҳосил қилишлари мумкин. Масалан, PX₃ типли лиганд металл билан датив боғни ҳосил қилиши схематик равишда 87-расмда кўрсатилган.

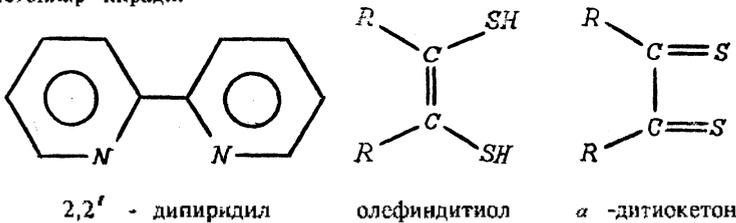
Датив боғланиш кучи донорли атомнинг табиатдаги ва у билан боғланган гуруҳларнинг электрманфийлигига боғлиқ бўлади. Умумий ҳолда лигандларни уларни π -акцепторли хусусиятларни намоиш қилиш қобилиятига қараб қуйидаги қаторга жойлаш мумкин:





87-расм. Металнинг тўғиниш d -орбитали билан фосфорнинг бўғиниш $3d$ -орбитали орасидаги датив боғланишни ҳосил бўлиш схемаси (PX_3 -типили фосфор бирикмалари учун). Металл ва фосфорни бириктирадиган ўқ z -ўқи деб қабул қилинган, датив боғ xz -текисликда ҳосил бўлиши кўрсатилган. Худди шундай датив боғ yz -текислигида dyz -орбиталлар иштирокида ҳосил бўлади.

Баъзи чўзилган π -боғлари бор лигандлар ҳам π -акцепторли хоссаларни намоиш қилиши мумкин. Бундай лигандларга 2,2-дипиридил ва бошқа тузилиш равишида унга ўхшаш аминлар, олефиндителиоллар ва дитио - α - дитиетонлар киради:



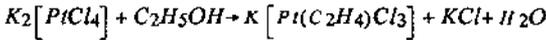
Бу лигандларнинг ҳаммаси икки дентатли хоссага эга бўлиб металл атропофида беш боғли халқа ҳосил қилади. Лекин бу лигандларни бошқа жуда кўп тарқалган кўп дентатли лигандлардан фарқи шундаки, улар металллар билан қўшимча π -датив боғни ҳосил қилади. Натижада бундай лигандлар кўп металлларни кичик оксидланиш даражаларини комплексларда барқарор қилади. Масалан, 2,2-дипиридил умумий заряди нолга тенг бўлган комплексларни Li, Be, Na, Mg, Al, Si, Sc, Y, Ti, Zr, Y, Nb, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Zn ва U металллар билан ҳосил қилади.

5.4. π - КОМПЛЕКСЛАР

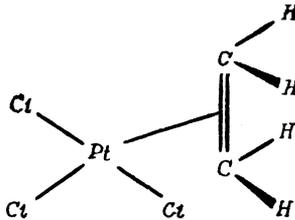
Юқоридаги бўлимда кўриб чиқилган комплекс бирикмалардан ташқари тўғинишмаган углводородлар металл билан π - боғларни оралиқ бириккан комплекс бирикмалар ҳам кўп тарқалган. Бундай моддалар π - комплекслар

деб номланади. π - комплексларни ҳосил бўлишида лиганд металлга ўзида бўлган бўш боғ билан координацияга учрайди. Баъзи π - комплексларнинг таркибига формал нуқтаи назардан бўш радикаллар деб ҳисобласа бўладиган органик бирикмалар киради. Масалан, аллил радикали $CH_2-CH-CH_2$ уч электронли донор, ҳалқапентадиенил радикал C_5H_5 - беш электронли донор.

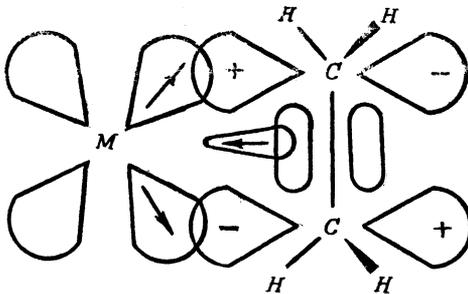
π - комплексларни ҳосил қиладиган энг содда органик бирикмага этилен киради. Масалан, $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$ формулали Цейзе тузи деб номланган π - комплекс калийнинг тетраҳлорплатинат (II) комплексига этанол қўшиб қайнатилганда ҳосил бўлади:



Цейзе тузи қуйидаги тузилишга эга:



Этилен платина(II) нинг тўртдан бир координацион жойини эгаллайди. C=C боғнинг ўқи квадрат текис тузилишга эга бўлган комплексга нисбатан перпендикуляр ҳолатда жойлашган бўлади. Платина(II) билан этилен орасидаги боғнинг табиати 88-расмда тушунтирилган.

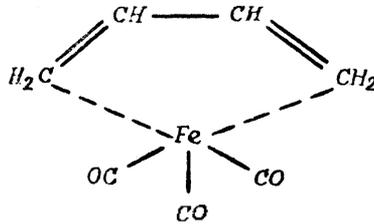


88-расм. Цейзе тузи анионида платина(II) ва этилен орасидаги кимёвий боғларнинг ҳосил бўлиш схемаси.

Донор-акцепторли σ -боғни платина(II) нинг бўш dsp^2 -гибрид орбитали ва этиленнинг боғловчи π -орбитали ҳосил қилади. Бунга қўшимча датив боғланиш электронларга тўла платина(II) нинг d_{xz} -орбитали ва этиленнинг бўш π^* - бўшаштирувчи орбиталлари бир-бирини беркитишлари натижасида ҳосил бўлади. Металл билан боғланишда этиленни иккита электрони қатнашади. Датив боғланишни ҳосил қилиш учун марказий металл ионида кўпроқ d -электронлар бўлиши керак. Шунинг учун этилен ва бошқа алкенлар одатда бештадан кўп d -электрони бўлган металл ионлари билан π -комплексларни ҳосил қилади.

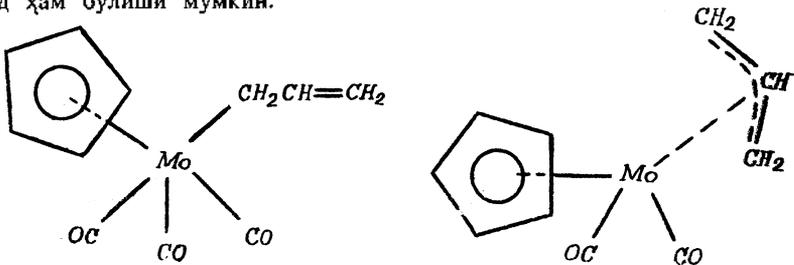
Таркибида биттадан кўп бўлган қўш боғли олефинлар ҳам кўп

комплексларни ҳосил қилади. Масалан, бутадиеен беш карбонилли темир билан реакцияга киришиб қуйидаги π -комплексни ҳосил қилади:

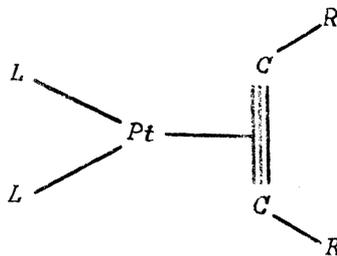


Темир атоми билан бутадиеени тўртта углерод атоми орасидаги ма-софалар бир хил. Бутадиеен молекуласи тўртта электронини боғлар ҳосил қилиш учун сарфлайди.

Аллил гуруҳи $CH_2=CH-CH_2^-$ -комплексларда σ -лиганд ҳам, $(\sigma+\pi)$ -лиганд ҳам бўлиши мумкин:



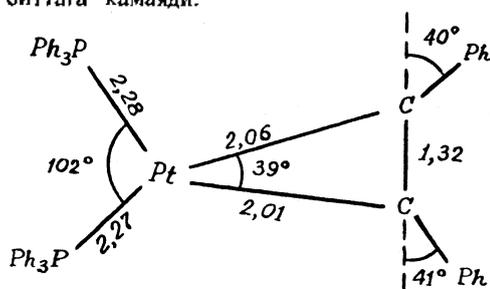
Ацетилен ҳосил қилган комплексларнинг энг соддалари этилен ҳосил қилган комплексларига тузилиш томонлама ўхшайди. Масалан, Цейзе тузига ўхшаш, фақат этилен ўрнига ацетилен кирган комплекс бирикма маълум. Бундай комплексларнинг ичида умумий формуласи $L_2Pt(RC\equiv CR)$ бўлган комплекслар айниқса қизиқарли, чунки уларда платинанинг оксидланиш даражаси нольга тенг, координацион сони эса учга тенг. Комплексларнинг умумий тузилишини қуйидаги формула билан ифодаласа бўлади:



Комплексларнинг ҳақиқатда бундай тузилишга эга бўлишини рентгеноструктуравий анализ усули билан $(PPh_3)_2Pt(PhC\equiv CPh)$ таркибига эга бўлган комплекснинг структурасини аниқлаш кўрсатди (89-расм).

Структурани қизик томони шундан иборатки, иккифенилацетилендаги C-C боғнинг узунлиги ($1,32\text{Å}$) этилендаги боғнинг узунлигига ($1,34\text{Å}$) жуда яқин. Демак, иккифенилацетилендаги уч каррали $C\equiv C$ боғ координация натижасида икки каррали боғга айланиб қолди деган хулосани чиқарса бўлади. Платина лиганднинг битта π -боғи билан бирикши натижасида

боғнинг карралиги биттага камаяди.



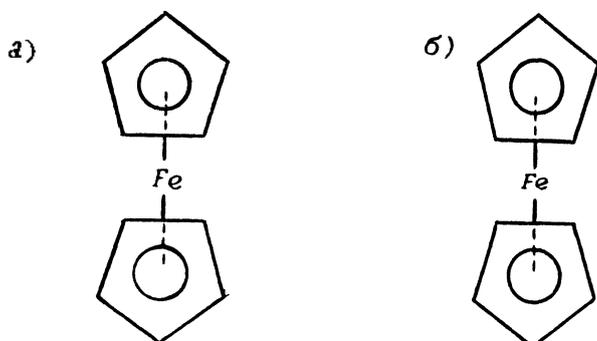
89-расм. (Иккифенилацетилен) бис (учфенилфосфин) платинанинг структураси (масофалар A^0 да келтирилган).

Юқорида кўриб чиқилган π - комплексларда лигандлар иккитадан тўрттагача электронни металл билан кимёвий боғланиш учун сарфлайди. Беш-электрон донорли лигандлар металл билан π - комплексларни ҳосил қилади. Бу комплексларнинг ичида энг биринчи бўлиб 1951 йилда олинган ва ферроцен деб номланган темирнинг иккита беш халқали $C_5H_5^-$ - ион билан олинган бирикмаси бўлади. Ҳозирги вақтгача жуда кўл металлларнинг ферроценга ўхшаш комплекслари олиниб чуқур ўрганилди. Пентадиенил-аниондан ташқари ароматик олти халқали (бензол ва унинг ҳосилалари) лигандлар ҳам ферроценга ўхшаш бирикмаларни ҳосил қилади. Бундай бирикмалар умумий ҳолда металлоценлар деб номланади.

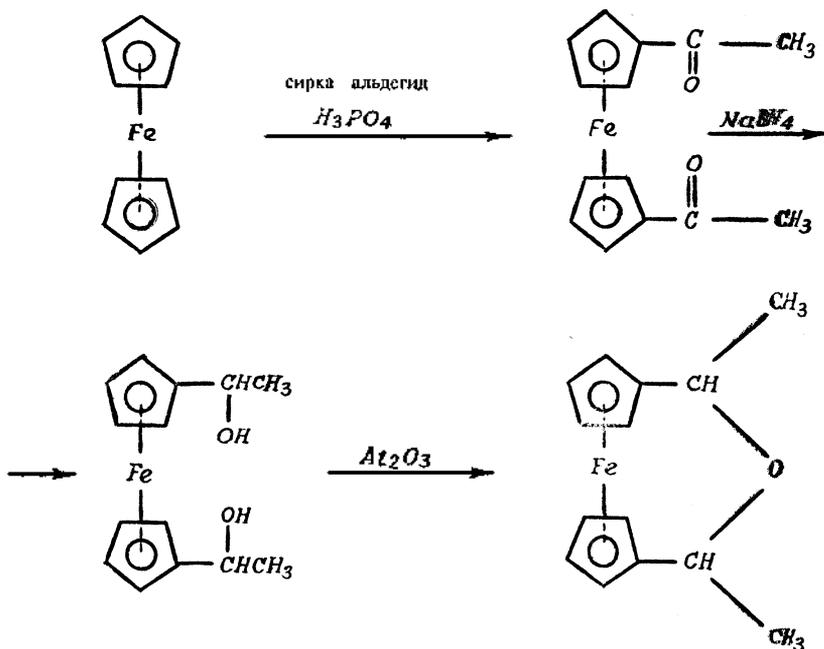
$C_5H_5^-$ - аниондаги манфий заряд халққа ичида тўлиқ делокализацияга учрайди. Натижада бешта углерод атомининг эффектив зарядлари бир хил бўлиб қолади ва манфий заряд халқанинг марказига жойлашади:



Ферроцен молекуласида темир атоми марказга жойлашади, иккита $C_5H_5^-$ - анион эса темирга нисбатан юқорида ва пастда жойлашади. Анионларнинг халқалари бир-бирига параллель жойлашган бўлади. Ферроценнинг қаттиқ ҳолатида лигандларнинг халқалари бир-бирига нисбатан айланган ҳолатда бўлади (а), яъни битта халқанинг углерод атомидан пастга қараб перпендикуляр чизик тушурилса, бу чизик иккинчи халқанинг С-С боғни ўртасини кесади. Газсимон ҳолатда эса бундай ўтказилган чизик иккинчи халқанинг углерод атомига тўқнашади (б):



Юқорида кўриб чиқилган π - комплексларга ўхшаб ферроценда темир атоми билан иккита беш ҳалқали анионлар-боғларни ҳосил қилади. Ферроцен молекуласини электрон тузилишини тушуниш учун жуда кўп илмий ташқи олиб борилган. Қисқа равишда ферроценнинг электрон тузилишини қуйидагича изоҳлаш мумкин. Молекулада боғларни ҳосил қилишда иккита лиганддан олтига π - ва олтига π^* -орбиталлар қатнашади. Марказий темир(II) ионидан эса бешта $3d$ -, учта $4p$ - ва битта $4s$ -орбиталлар қатнашади. Демак, иккита лиганд ва битта темир(II) иони томонидан ҳаммаси бўлиб 21 орбиталь боғланиш ҳосил бўлишда қатнашади. Бу орбиталларни лигандларнинг 12 электрони ва темир(II) ионининг $3d$ -орбиталида жойлашган 6 электрони тўлдиреди. Демак, ҳаммаси бўлиб 18 электрон бўлади ва ЭАН қондаси бажарилади. Бўшаштирувчи орбиталлар электронлардан бўш бўлади. Ферроценда иккита ҳалқали пентадисенил лиганд ароматик хоссаларга эга, шунинг учун ҳам ферроцен қилма хил ароматик бирикмаларга тегишли кимевий реакцияларга учрайди. Масалан, Фридель-Крафтс реакцияси бўйича ацилланади, бутиллитий билан металланади (пентадисенил ҳалқасида водород атоми металлга алмашади) ва ҳоказо. Қуйидаги учта реакция ерданда ферроцендаги иккита пентадисенил ҳалқаси бир-бири билан қўшимча боғланиши мумкин:

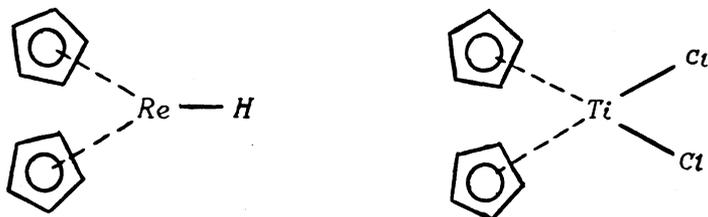


Таркиби ферроценга ўхшаш металлоценлар $3d$ -элементларнинг ҳаммаси билан олиб ўрганилган. Марганец(II) комплексидан ташқари ҳаммасининг тузилиши ферроценнинг тузилишига ўхшайди. Ферроцендан ташқари қолган металлоценлар ҳавода парчаланади. Уларнинг барқарорлиги қуйидаги қаторда камайиб боради:



Кўпинча $[M(C_5H_5)_2]$ умумий формулага эга металлоценларда ферроценга ўхшаб иккита лиганднинг ҳалқалари бир-бирига параллел, C-C боғлар эса бир хил. Лекин баъзи металлоценларнинг таркибиде қўшимча

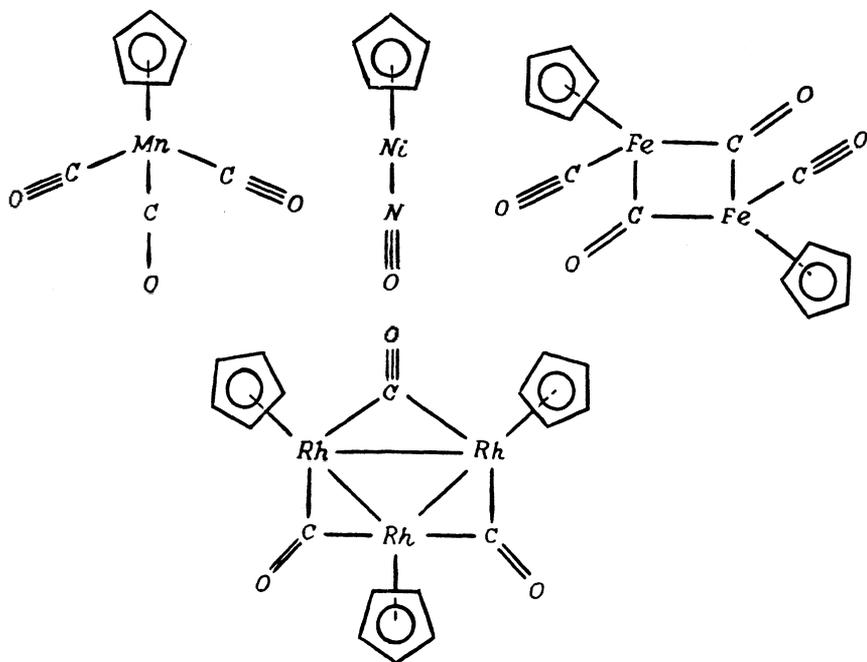
лиганд еки лигандлар бўлса, уларнинг таъсирида ҳалқалар бир-бирига нисбатан бурчак ҳосил қилади. Масалан, $[Re(C_5H_5)H]$ ва $[Ti(C_5H_5)_2Cl_2]$ бирикмаларнинг тузилишлари қуйидагидек бўлади:



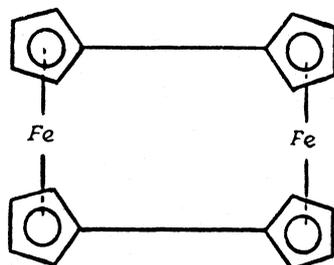
Металлоценларда пентадиенил ҳалқа анионининг сони фақат иккига тенг бўлиш шарт эмас. Масалан, трис(пентадиенил ҳалқа) титанда учта, тетракис (пентадиенил ҳалқа) уранда эса тўртта пентадиенил ҳалқа бор. Иккала бирикмада ҳам ароматик ҳалқалар бир-бирига нисбатан нопараллел жойлашганлар.

Кўриб чиқилган металлоценлардан ташқари кўп ядрولي металлоценлар ҳам олинган. Масалан, икки ядрولي $[Ni_2(C_5H_5)_3]^+$ катионда марказда жойлашган битта пентадиенил ҳалқа ион иккита никель атомига бир-бирига боғлаб туради, учта лиганд анион эса бир-бирига параллел текисликларда жойлашган бўлади.

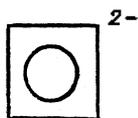
Таркибида фақат битта пентадиенил ҳалқа иони бор комплекс бирикмалар ҳам кўп тарқалган. Марказий металлнинг қолган координацион жойлари одатда CO, NO ва бошқа π -акцепторли лигандлар билан эгалланади. Комплекслар моноядрولي тузилишга ва бевосита металл-металл боғланиш бор кўп ядрولي тузилишга эга бўлади:



Иккита бир-бири билан C-C боғ орқали боғланган пентадиенил ҳалқали ионлар фульвалени дианцион деб номланади. Темир(II) билан бундай анцион қуйидаги тузилишга эга бўлган бис(фульвалени) икки темирни ҳосил қилади:



Юқорида айтиб ўтилгандек, $C_5H_5^-$ -ионда олтига π -электрон бор. Хюккель қондасига биноан, ароматик хоссага $4n+2$ электрони бор (n -бутун сон) системалар эга. Демак, олтига π -электронга ва ароматик хоссага қуйидаги органик бирикмалар эга бўлади:



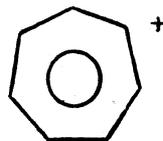
Бутадиенил
ҳалқа (ги-
потетик)



Пентадиенил
ҳалқа

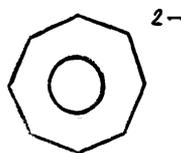


Бензол

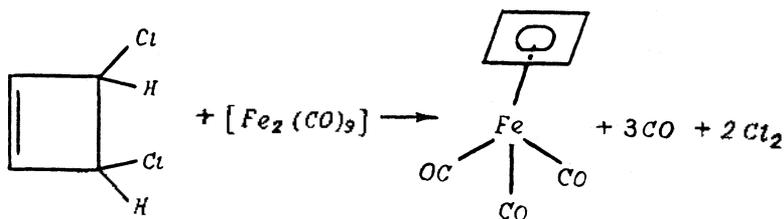


Гептатриенил
ҳалқа (тропи-
ион)

Бу лигандлардан ташқари саккиз ҳалқали октатетраен анионида (C_8H_8)²⁻ 10 π -электрон бўлгани учун бу бирикма ҳам Хюккель қондасига жавоб бериб ($4n+2=4\cdot 2+2=10$) ароматик хоссага эга бўлади:

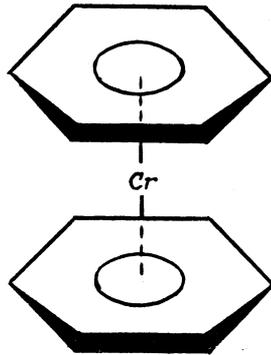


Ароматик жиҳатдан бу бирикмалар бир-бирига ўхшаганлари учун пентадиенил ҳалқага ўхшаш π -комплекслари улар билан олинишни кутса бўлар эди. Ҳақиқатда, бундай лигандлар билан ҳам хилма хил π -комплекслар олиниб ўрганилган. Масалан, таркибида бутадиенил ҳалқа тутган темирнинг π -комплексини қуйидаги усул билан олинган:

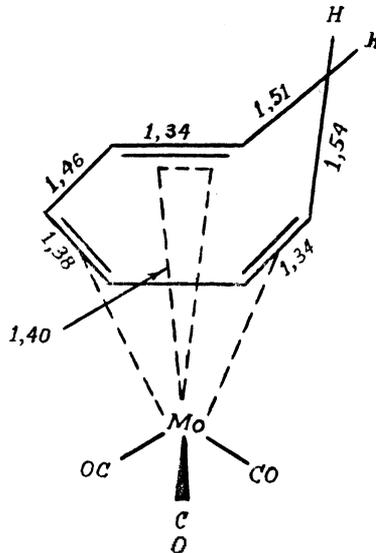


Бензол металллар билан ҳосил қилган π - комплекслардан биринчи бўлиб дибензолхром $[Cr(C_6H_6)_2]$ олинган. Дибензолхром ва унга ўхшаш бошқа бирикмаларнинг олинишини энг осон усули металл галогенига ароматик углеводород алюминий кукуни ва алюминий хлориди иштирокида кўшилади. Алюминий қайтарувчи ва галогенидни акцепторлаш вазифаларни бажаради, алюминий хлорид эса Фридель-Крафтс реакцияни кетишида катализатор вазифасини бажаради.

Дибензолхром унга изоэлектрон бўлган ферроценга қараганда ҳавога нисбатан таъсирчан модда. Бирикманинг молекуласида иккита ароматик ҳалқа бир-бирига нисбатан параллел ҳолда жойлашган:



Бензол молекулалари дибензолхромда ўзининг кимёвий хоссаларини сақлаб қолади, лекин уларнинг реакциян активлиги камаяди. Бунинг сабаби, бензолда бўлган электрон зичлик қисман хром атомига ўтади. Комплексида бензол молекулаларда C-C боғларнинг бир хил узунликка эга бўлиши сақланиб қолади.

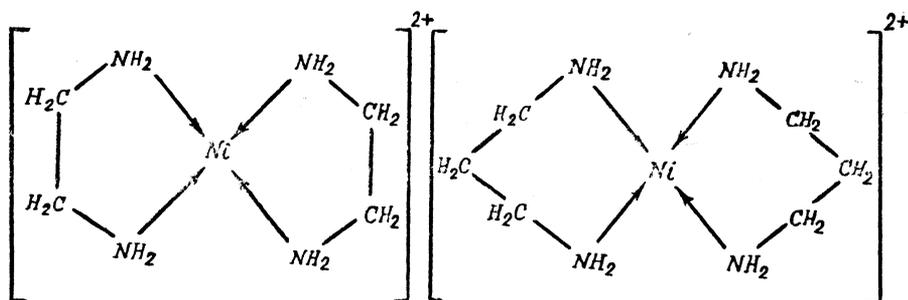


Олтита электрон донор вазифасини бажара оладиган етти ҳалқали нейтрал гептатриен (C_7H_8) бензол каби комплексларни ҳосил қила олади. Лекин бу моддада ва унинг комплексларида С-С боғларнинг узунликлари ҳар хил бўлади. Масалан, 90-расмда кўрсатилган учкарбонли(гептатриен) молибден молекуласининг РСА усули билан топилган тузилишидан кўриниб турибдики, С=С ва С-С боғлар ҳар хил узунликка эга. Кўш боғлар карбонил лигандларга нисбатан транс ҳолатда жойлашганликлари учун молибден атоми октаэдрик тузилишга эга.

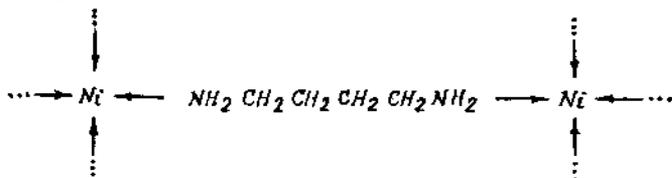
Бу комплекс оксидланган гептатриен водород атомини йўқотиб ароматик хоссага эга бўлган тропиллий катионига ($C_7H_7^+$) ўтади. Ҳосил бўлган комплекснинг тузилиши 90-расмда кўрсатилган комплекснинг тузилишидан фарқи, тропиллий ҳалқа бир текисли бўлиб қолади ва ундаги ҳамма С-С боғларнинг узунликлари бир хил бўлади. Ниҳоят, октаэдрасен ҳалқали молекулаи икки зарядли аниони (C_8H_8)²⁻ - ҳам юқорида кўриб чиқилган лигандларга ўхшаш π-комплексларни ҳосил қилади. Масалан, РСА усули билан тузилиши аниқланган $[Ti_2(C_8H_8)_3]$ бирикмада иккита октаэтраен ҳалқаси иккита титан атоми билан боғланади ва бу ҳалқаларда 8 та углерод атоми бир текисликда жойлашади. Учинчи лиганд кўприкли, олтита электрондонорли вазифани бажариб унинг атомлари битта текисликда жойлашмайди.

5.5. МЕТАЛЛАРНИНГ ПОЛИДЕНТАТ ЛИГАНДЛАР БИЛАН ҲОСИЛ ҚИЛГАН КОМПЛЕКСЛАРИ

Полидентат лигандларнинг молекулалари марказий металл билан икки ёки ундан кўп координацион боғларни ҳосил қилади. Натижада металл атофидида бир нечта боғли ҳалқа ҳосил бўлади. Рус олими Л.А.Чугаев ҳалқалар қондасини очди. Бу қондага биноан тузилишида ҳалқа бор комплекслар таркиби худди шундай бўлиб, лекин ҳалқа ҳосил қилмаган комплексларга қараганда анча барқарор бўлади. Бундан ташқари беш- ва олтиҳалқали комплексларнинг барқарорлиги энг катта бўлади. Масалан, 1,2-диамин (этилендиамин) ва 1,3-диамин(пропилендиамин) никель(II) катиони билан бирикиб беш- ва олтиҳалқали комплексларни ҳосил қилади:

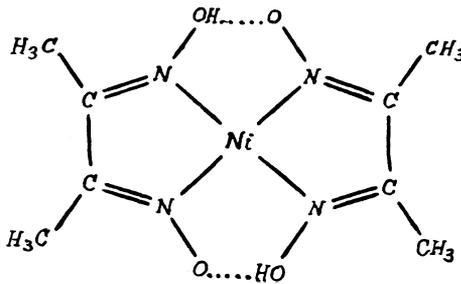


1,4- ва 1,5-диаминлар эса етти- ва саккиз ҳалқали комплексларни ҳосил қилмайди, чунки бундай комплекслар боқарор бўлади. Уларнинг ўрнига полимер тузилишга эга комплекслар ҳосил бўлади. Масалан:



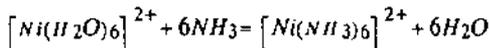
Ҳозирги замонда етти-, саккиз- ва ундан кўп ҳалқали комплекслар олинган. Лекин, Чугаев қондасига бундай комплекслар бўйсунди - уларнинг барқарорлиги беш- ва олти ҳалқали комплексларнинг барқарорлигидан кичик. Бунинг сабаби олтитадан катта ёки бешдан кичик таркибида металл бор ҳалқаларда фазовий зўрлик кескин ортиб кетади.

Ҳозирги замон координацион кимеда металл билан ҳалқа ҳосил қилган бирикмалар кўпинча ҳолатда хелат бирикмалар деб номланади. Хелат сўзи грекча сўз бўлиб (*chele*) -чангал деган маънони англатади. Хелат ҳосил қила оладиган бирикмалар жуда кўп. Одатда улар органик бирикмалар ичида жуда кўп учрайди. Хелат бирикмалар деб ҳам нейтрал, ҳам зарядли полидентат лигандлар ҳосил қилган комплексларга айтилади. Агар полидентат лиганднинг аниони металл билан ҳалқали нейтрал бирикма ҳосил қилса, кўп ҳолда бундай комплекслар ички комплекс бирикмалар деб номланадилар. Масалан, диметилглюксин аниони никель(II) билан қуйидаги ички комплекс бирикмани ҳосил қилади:

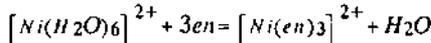


Хелатли бирикмаларни хелатсиз бирикмаларга қараганда барқарорлигини катта бўлиши хелат эффект деб номланади. Хелат эффектни миқдорий томондан белгилаш учун бирорта хелат бирикмани барқарорлик константасини логарифми унга яқин бўлган хелатсиз бирикмани константасини логарифмига солиштирилади. Масалан, юқорида келтирилган этилендиамин ва пропилендиамин лигандларнинг хелат эффектлари аммиак ҳосил қилган хелатсиз бирикмаларга нисбатан топилган. Натижада беш ҳалқали хелат бирикма олти ҳалқали хелат бирикмадан барқарорлигини каттароқ бўлиши аниқланади.

Хелат эффектни ҳосил бўлишини системанинг энтропиясини ўзгариши билан боғлашади. Масалан, сувли эритмада гидратланган металл ионида сув молекулаларини бошқа лигандга алмашишни кўриб чиқамиз. Агар комплексда сув молекулалари ўрнига монодентат лигандлар кирса, бу реакцияда бир хил сон лигандлар бир хил сон сув молекулаларни сиқиб чиқарадилар. Масалан:



Агар реакцияга бидентат (этилендиамин ёки бошқа) лиганд кирса, ундан комплексдан чиқиб кетган сув молекулалари сони уларни ўрнини бидентат лигандга қараганда икки барабар катта бўлади:



Реакция натижасида эркин ўзгаришини

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

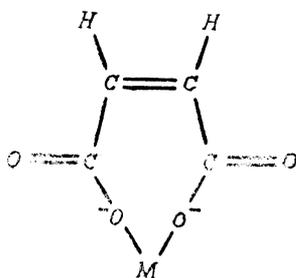
энтропия қисми ($T\Delta S$) кўпаяди. Ўз навбатида $T\Delta S$ нинг кўпайиши

ΔG нинг камайишига, яъни термодинамик жиҳатдан $[Ni(en)_3]^{2+}$ ни $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ га нисбатан барқарор бўлишига олиб келади.

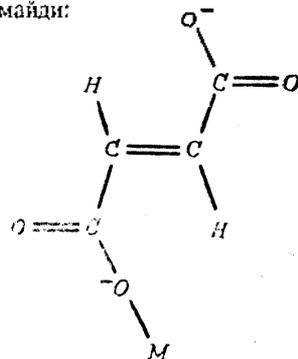
Хелат эффект металлларнинг табиатига ҳам боғлиқ. Демак, бу эффект энтропиядан ташқари изобар потенциалнинг энгальпиясига ҳам боғлиқ бўлиши мумкин. Одатда хелат эффектнинг энгальпияга боғлиқлиги монодентат лигандлар комплексда бир-биридан фазовий итаришга учрайди, полидентат лигандларда эса бундай итаришлар дастлабки бўш лигандда бўлиб комплексда камаяди деб тушунтирилади.

Хелат эффект деярли ҳамма металлларнинг комплексларида намоён бўлади. Фақат кумуш(I) ва баъзи мис(II) комплексларида бу эффект бўлмайди. Масалан, $[Ag(en)]^+$ комплекснинг барқарорлик константасини логарфми $[Ag(NH_3)_2]^{2+}$ комплексниқидан икки барабар кичик. Бунинг сабаби координацион сони 2 га тенг бўлган кумуш(I) комплексларнинг тузилишидан келиб чиқади. Маълумки, кумуш(I) иккита унга боғланган лиганд билан битта ўқда жойлашган тузилишга эга. Натижада $[Ag(en)]^+$ комплексда жуда кучли стерик жиҳатдан тенглик ҳосил бўлади ва у комплексни беқарорлигини кескин ошириб юборади.

Металл билан бирикиб хелатли координацион модда ҳосил қиладиган полидентат лигандлар соф ҳолатда қаттиқ ёки букилувчан конфигурацияга эга бўлиши мумкин. Қаттиқ конфигурацияга эга лигандлар металл иони билан бирикканда ўзининг тузилишини кам ўзгартиради. Агар лиганднинг конфигурацияси букилувчан бўлса, унда координацияга учраши мумкин бўлган функционал гуруҳлар молекуланинг бир қаррали боғлари атрофларида эркин айланишлари мумкин ва ҳосил бўлган конфигурациялардан фақат баъзилари хелат бирикмани ҳосил қилади. Лиганд қаттиқ конфигурацияга эга бўлиши учун унда бўлган қўш боғлар функционал гуруҳларни мажбуран металл томонга қаратиб қўйишлари керак. Акс ҳолда лиганд хелат бирикмани ҳосил қилаолмайди. Масалан, малеинат-ионда функционал кислород атомлари C=C боғ атрофида бир-бирига нисбатан цис-ҳолатни эгаллаб металл билан хелат бирикмани ҳосил қилади. Таркиби бир хил бўлган фумарат-ионда эса C=C боғ атрофида жойлашган кислород атомлари трансҳолатда жойлашди ва шунинг учун хелат бирикмани ҳосил қилмайди:



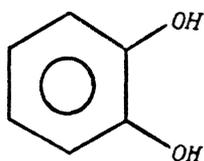
Малеинат-ионнинг комплекси



Фумарат-ион

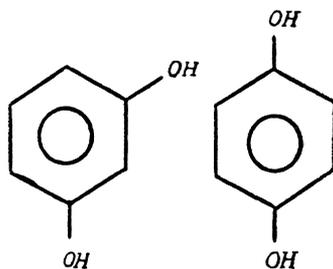
Таркибида иккита еки ундан кўп функционал атом (ва бошқа) бор органик бирикмалар хелат хоссаларни бажаришлари учун бу атомлар бир-бирига нисбатан маълум, хелат ҳосил қиладиган ўринда бўлиши керак. Бунга жуда кўп мисоллар келтириш мумкин. Масалан, қуйидаги таркиби бир хил молекулаларда хелат ҳосил қилувчи хоссалар бир-биридан кескин фарқ қилади:

Хелат ҳосил қилаоладиган
моддалар



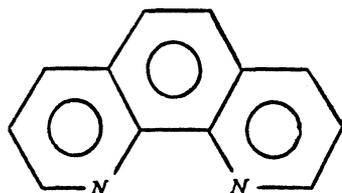
Прикатехин

Хелат ҳосил қилаолмайдиған
моддалар

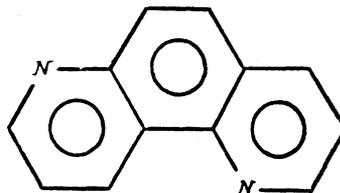


Резорцин

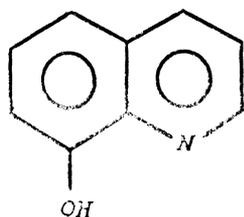
Гидрохинон



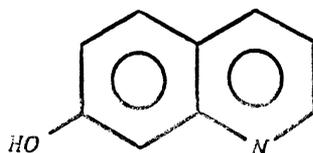
1,10-фенантролин



1,7-фенантролин

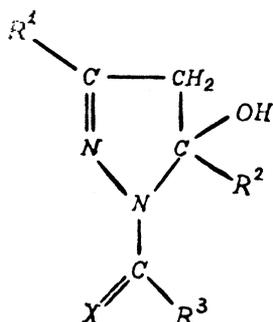


8-оксихинолин

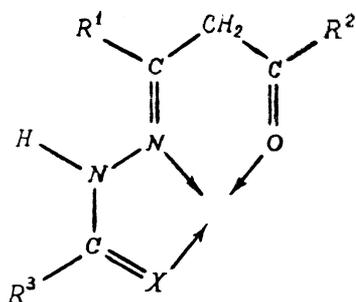


7- оксихинолин

Бундан ташқари, органик модданинг ҳар хил таутомер ҳолатларининг хелат ҳосил қилувчи хоссалари бир-биридан фарқ қилади. Агар таутомерлардан бири ҳалқа тузилишига, иккинчи эса занжирли тузилишга эга бўлса, бундай фарқ айниқса катта бўлади. Масалан, β -дикетонларни ацил- ва тиоацил-гидразонларга қаттиқ ҳолатда ҳалқали 5-оксипиразолинли таутомер тузилишга эга, лекин хелатли комплексни уч дентатли занжир тузилишга эга бўлган таутомер ҳосил қилади:

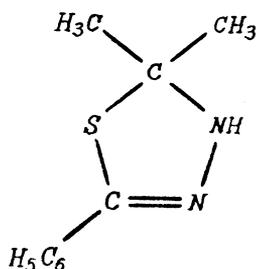


5-оксипиразолин
(хелат ҳосил қилмайди)

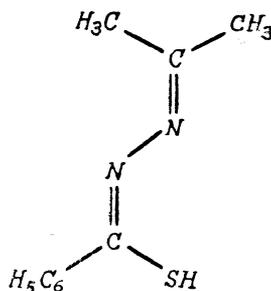


Ацил-(тиоацилгидразон)
бараварига беш- ва олти
ҳалқали икки хелатли
комплексни ҳосил қилади.

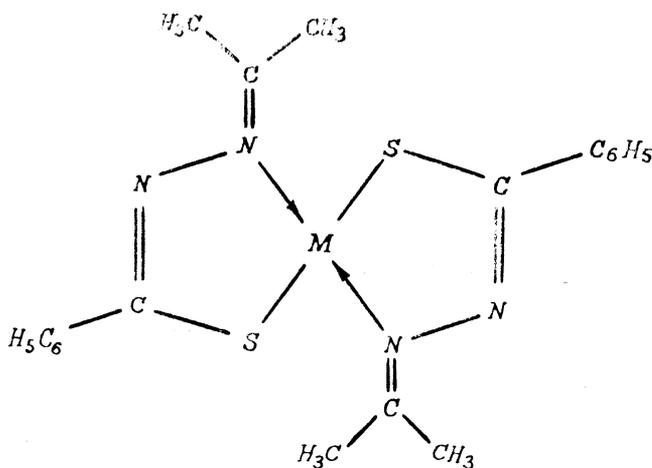
Комплекс ҳосил бўлиш пайтида 5-оксипиразолинда C-N -боғ узилиб, у занжир таутомерга ўтади. Худди шундай, ацетоннинг тиобензоилгидразони кристалл ҳолатда ҳалқали 1,3,4-тиадназолин таутомер ҳолатда ҳосил қиладолмайди. Металл иони таъмирида бу таутомер занжир таутомерга айланиб кейин беш ҳалқали хелатни ҳосил қилади:



1,3,4-тиадназолин
(хелат ҳосил қилмайди)

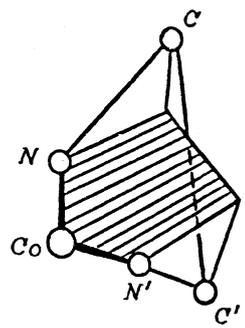


Меркаптоазин таутомер
шакл

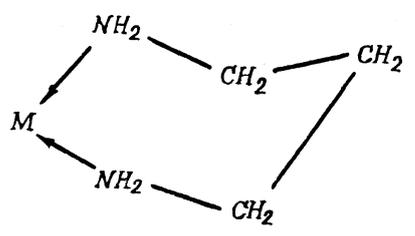


Ички комплекс бирикма

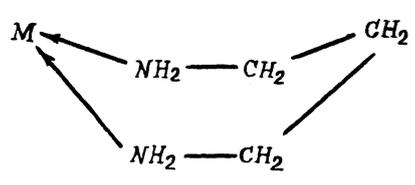
Агар комплекс бирикмада иккита ёки ундан кўп бир-бири билан боғланмаган беш ҳалқали хелатлар бўлса, одатда бундай ҳалқалаги бешта атом битта текисликда жойлашмайди. Масалан, комплексда агар битта текисликни кобальт ва иккита у биланбоғланган азот атомларидан ўтказсак, унда углерод атомларидан бири текисликни тепасида, иккинчиси эса текисликни пастида жойлашади:



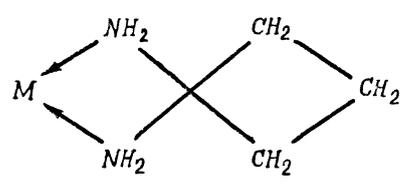
Олти ҳалқали хелат бирикмаларда ҳам ҳалқалаги атомлар (агар молекулада боғлар бир-бири билан туташмаган ҳолатда бўлса) одатда битта текисликда жойлашмайди. Органик олти ҳалқали бирикмаларга ўхшаб (масалан, циклогексанга), бу ҳалқалар кресло, ванна еки твист деб номланган конформацияларда бўлиши мумкин. Бирорта металлинг пропилендиамин билан ҳосил қилган комплекс мисолида бу конформациялар қуйидагидек кўринишга эга бўлади:



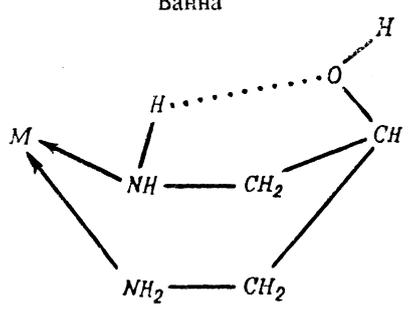
Кресло



Ванна

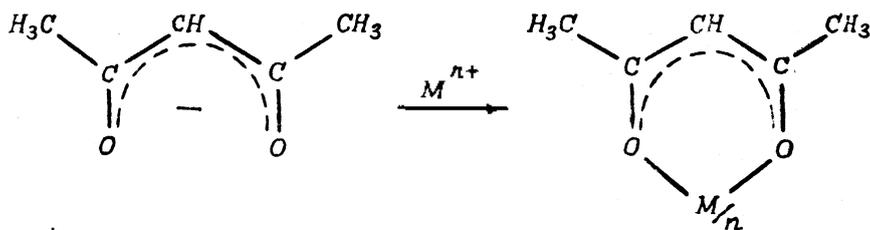


Твист



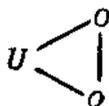
Стерик жиҳатдан бу конформациялардан энг барқарори-кресло конформациясидир. Лекин металлга қарама-қарши жойлашган атомда водород боғланиш ҳосил қилаоладиган гуруҳ бўлса, унда ванна конформацияни барқарорлиги ортади. Масалан, охириги комплексда ванна конформацияси вужудга келади.

Атомлари бир текисликда жойлашган олти ҳалқали бирикмаларга мисол-металларнинг ацетилацетонатли комплекслари:

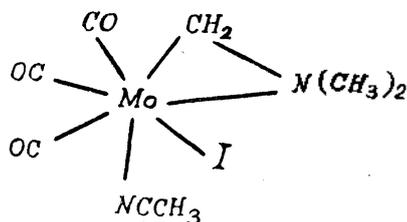
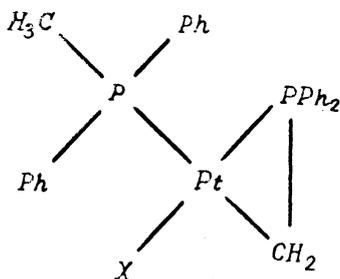


Ацетилацетонат-ион

Ҳалқада атомларнинг бир текисликда жойлашиш сабаби-комплекснинг органик қисмида бир-бирига туташган бир- ва икки тартибли боғлар борлигидан келиб чиқади. Яъни, бу ҳодиса олти ҳалқали ароматик бирикмаларни бир текисликда бўлишига ўхшайди. Ҳақиқатда, жуда кўп металл β -дикетонатларнинг РСА усулида тузилишини ўрганилиб чиқиш натижасида хелат ҳалқаларни бир текисликда жойланиши исботланган. Ҳалқаларнинг органик қисмларида иккита $C \equiv O$ боғларнинг узунликлари бир-бирига тенглиги аниқланади. Бу боғларнинг тартиби бир ва икки тартибли боғ орасида бўлиши исботланган. Демак, бу боғлар туташган ҳолатда бўлади. М-О боғлар туташ системага кирмайди, чунки бу боғларнинг тартиби I тенг. Металларнинг ацетилацетонатлари органик ароматик бирикмаларга тегишли барча кимевий реакцияларга киради: металлнинг рўпарасида жойлашган углерод атомида галогенлаш, нитролаш, ациллаш ва бошқа реакциялар содир бўлади. Уч ҳалқали комплекс бирикмалар нисбатан кам учрайди. Баъзи уранил(II) ионининг бирикмаларида пероксо-лиганд O_2^{2-} - уран атоми билан иккала кслород атом орқали координацияга учраб занжирли ҳалқани ҳосил қилади:

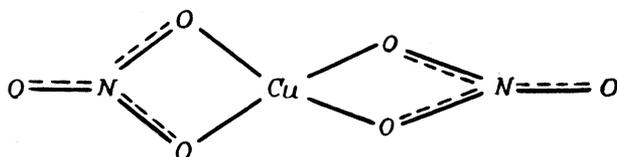


Платинанинг ва молибденнинг қуйидаги комплекс бирикмаларида уч занжирли ҳалқа метилен гуруҳдаги углерод атоми ва бошқа гетероатом (Р ёки N) металлга координацияга учраши натижасида содир бўлади:



Энди комплексларнинг ҳалқасида тўртта боғи бор мисолларга ўтамиз. Одатда бундан ҳалқани қуйидаги ацило-лигандлар ҳосил қилади: карбокси-

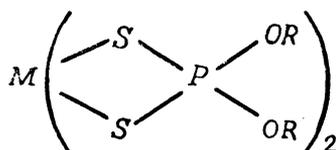
лат-ионлар ($RCOO^-$), иккитиокарбоксилат-ионлар ($RCSS^-$), CO_3^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , IO_3^- , SO_4^{2-} ва бошқалар. Масалан, сувсиз мис(II) нитрат PCA усули билан аниқланган қуйидаги тузилишга эга (иккита нитрат-гуруҳлар бир-бирига нисбатан иккита бир-бирига перпендикуляр текисликда жойлашган:



Ҳосил бўлган иккита тўрт аъзоли ҳалқаси бор бирикмада ҳалқалардаги $N-O$ боғлар тўлиқ делокализацияга учраган, иккита $N-O$ боғнинг узунлиги бир хил. Худди шундай ҳолиса бошқа, юқориди кўрсатилган ацидолигандларнинг хелатли бирикмаларида ҳам учрайди. Агар ацидо-лигандда иккита олтингурут атоми билан тўртта ҳалқали комплекс ҳосил қиладиган гуруҳ бўлса, унда олтингурут атомлари металл билан π -акцепторли боғларни ҳосил қилади. Бундай лигандларга $RCSS^-$, CS_3^- , $N(R_2)CS_2^-$ ва бошқа анионлар киради.

Координацияга учраган олтингурут атомларида π -электрон зичлик катта бўлгани учун улар металлга нисбатан π -донорли вазифани бажаради. Бундай лигандлар ҳам σ - , ҳам π -электронларни катионга берганлари учун улар металл ионини юқори даражали оксидланиш даражасини барқарорлаштиради. Масалан, диэтилдитиокарбамат-ион ($(C_2H_5)_2NCS_2^-$) кам учрайдиган темир (IV) ва мис(III) ионларнинг комплексларини ҳосил қилаолади.

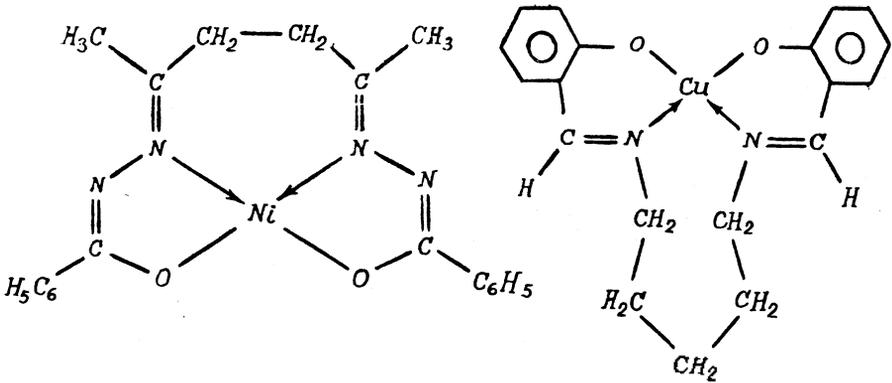
Тўртта ҳалқаси бор комплекс бирикмаларни кўриб чиқишда яна битта катта назарий аҳамиятга эга бўлган факторга тўхталиб ўтамиз. Ҳалқада металл атом ва унинг рўпарасида жойлашган, лекин бевосита координацияга учрамаган атом орасида масофа кичик бўлгани учун, бундай бирикмаларда металл ва атом орасида янги боғланиш содир бўлади. Бундай ўзаро таъсир фанда транс-аннулар ўзаро таъсир этиш деб номланади ва у σ - еки π -боғлар орқали бўлмай бевосита катион ва унга транс-, яъни рўпарасида жойлашган атом билан фазо орқали амалга ошади. Масалан, қуйидаги тузилишга эга бўлган мис, никель ва бошқа металлларнинг комплексларида



квант-кимевий ҳисоблашларга кўра умумий металл-лиганд боғнинг энергиясига металл-фосфор боғ металл-олтингурут боғга нисбатан фақат уч баравар кам ҳисса қўшар экан. Демак, комплексида металлнинг ва фосфорнинг молекуляр орбиталлари фазо орқали бир-бирини беркитиб қўшимча боғни ҳосил қилади. Натижада умуман металл-лиганд боғни кўп марказли деб ҳисоблаш керак.

Юқориди айтиб ўтилгандек, етти-, саккиз- ва ундан кўп ҳалқали комплекс бирикмалар беқарор бўлгани учун уларнинг ўрнига одатда полимер комплексар ҳосил бўлади. Лекин комплекс молекуллари таркибида уни бар-

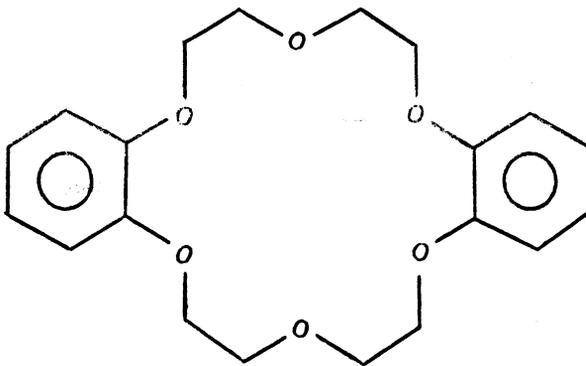
қарор қилиб турувчи бешта эки олтига ҳалқали фрагментлар бўлса, уларга туташган етти-, саккиз- ва ундан ҳам кўп ҳалқали бирикмаларни олиш мумкин бўлади:



Биринчи комплексда иккита беш ҳалқали ва уларга туташган битта етти ҳалқали фрагмент бор, иккинчи комплексда эса иккита олти ҳалқали ва уларга туташган саккиз ҳалқали фрагмент бор.

Комплексда бир-бири билан туташган беш- еки олти-ҳалқалар сони қанчалик кўп бўлса, комплексларнинг барқарорлиги шунчалик кескин ортади. Агар марказий металл ҳамма томонидан бир неча ҳалқа билан қўраб олинса, бундай бирикмалар макроҳалқали бирикмалар деб номланади. Одатда макроҳалқали комплекс бирикмаларни битта кўп занжирли ҳалқа тузилишга эга органик бирикмалар (макроҳалқали лигандлар) ҳосил қилади. Металл эки унинг катиони бундай ҳалқани ичига кириб унда бўлган донор атомлар билан боғланади.

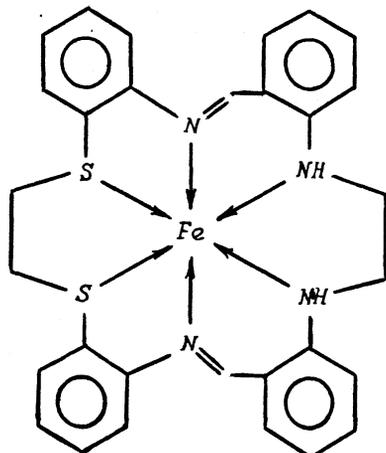
Макроҳалқали лигандларга хилма-хил ҳалқали полиэфирлар киради. Одатда улар краун-эфирлар, яъни тож каби эфирлар деб номланади. Бундай эфирлардан энг кўп тарқалган-иккибензо-18- тож-6:



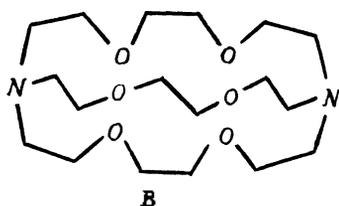
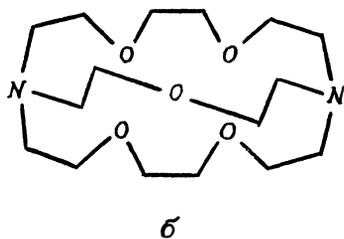
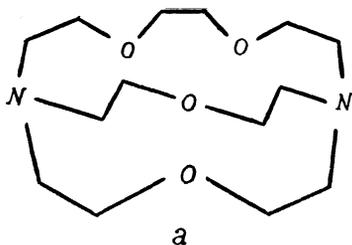
Лиганднинг номланишида 18 ҳалқадаги боғ сонни, 6 эса кислород атомларининг сонини кўрсатади. Таркибида 4 ва 5 та кислород атоми бор макроҳалқали лигандлар ҳам олинган. Бундай макроҳалқали органик бирикмаларни жуда қизик хоссаларидан бири шундан иборатки, улар ишқорий металлларнинг катионлари билан барқарор комплексларни ҳосил қилаолади. Комплексларнинг барқарорлиги одатда металл ионининг катталиги макроҳалқанинг катталигига яқин бўлиши билан тушунтирилади. Бунда ҳар хил

катталикка эга бўлган ишқорий металлларнинг ионлари ўзига катталик бўйича тўғри келадиган макроҳалқали полиэфир билан барқарор комплекс ҳосил қилади. Масалан, 12 занжирли краун-эфирда 4 кислород атоми бўлса, у фақат литий катиони билан; 15 занжирли 5 кислород атоми бор краун-эфир эса фақат натрий катиони билан ва ниҳоят юқорида формуласи келтирилган 18 занжирли 6 кислород атоми бор краун-эфир фақат калий ва рубидий ионлари билан барқарор комплекс бирикмаларни ҳосил қилади. Лигандларнинг бундай хоссалари ҳозир кенг ишлатилмоқда.

Макроҳалқали лигандларнинг таркибида кислороддан ташқари азот, олтингуғурт ва бошқа гетероатомлар бор бирикмалар ҳам сунъий йўл билан олинган. Бундан лигандларнинг баъзилари $3d$ -ионлар билан ҳам барқарор комплекс бирикмаларни ҳосил қилади. Масалан, қуйидаги комплексда Темир(II) нинг октаэдрик конфигурацияси макроҳалқали лиганднинг тўртта азот атоми ва иккита олтингуғурт атоми координацияга учраганликлари натижасида содир бўлади:

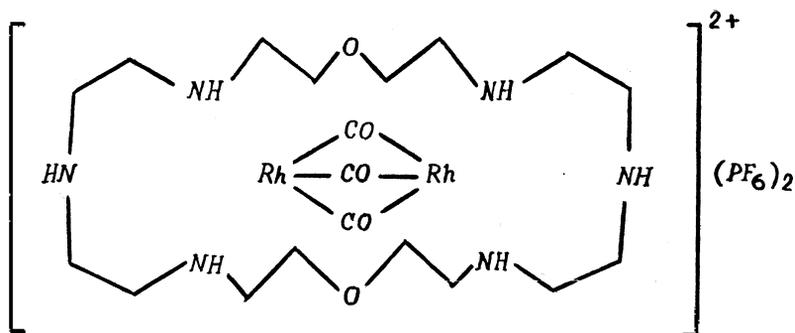


Натижада лиганд металл иони атрофида уч ўлчамли катакни ҳосил қилади. Бундай металл ионни уч томонлама ўраб оладиган макроҳалқали лигандлар криптандрлар (грекча сўз *kryptos* - сирли, бекик) деб номланади. Криптандрлар ичидан азот ва кислородли бирикмалар айниқса кўп олинган:

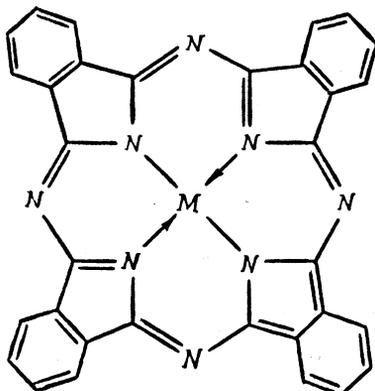


Криптанлар краун-эфирларга қараганда ишқорий металл ионлари билан барқарорлиги каттароқ бўлган комплексларни ҳосил қилади. Бунда комплекснинг барқарорлиги ионнинг геометрик катталиги (радиуси) криптандни ичидаги бўшлиқ катталигига мос келган пайтда айниқса катта бўлади. Агар ионнинг радиуси криптандни ичидаги бўшлиққа нисбатан қанча кичик бўлса, бундай ион криптандни донор атомлари билан мустаҳкам боғланишларни ҳосил қилаолмайди ва комплекс беқарор бўлади. Тескари ҳолатда, яъни ионнинг радиуси катта бўлса, у криптанднинг ички бўшлиғига умуман сиймай ҳеч қанақа комплекс ҳосил қилолмайди. Масалан, юқорида кўрсатилган криптанларни ички бўшлиқ радиуслари $0,8 \text{ \AA}^0$ (а), $1,1 \text{ \AA}^0$ (б) ва $1,44 \text{ \AA}^0$ (в). Литий ионининг радиуси $0,78 \text{ \AA}^0$, натрий ионнинг радиуси $0,98 \text{ \AA}^0$ ва калий ионининг радиуси $1,33 \text{ \AA}^0$. Демак, (а) формулали криптанд литий ионига, (б) формулали криптанд натрий ионига ва (в) формулали криптанд калий ионига мос келиб, улар бир-бири билан барқарор комплексларни ҳосил қилади.

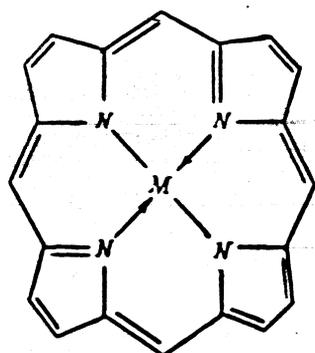
Баъзи криптанларни ички бўшлиқ жойи шунчалик катта бўладики, уларнинг ичига икки ядролу комплекс бирикмалар бемалол жойлаша олади:



Макроҳалқали бирикмалар ичида порфиринлар ва фталоцианинлар ва уларнинг ҳосиллари айниқса катта аҳамиятга эга. Бундай бирикмаларда тўртта азот атоми металл билан мустаҳкам боғларни ҳосил қилади:



Фталоцианиннинг комплекс бирикмаси



Порфириннинг комплекс бирикмаси

Келтирилган структуралардан кўриниб турибдики, фталоцианин ва порфирин тузилиш жиҳатидан бир-бирига ўхшайди. Иккита лиганднинг икки манфий бўлган анионларида бир-бирига туташган ва ҳақда ичда электронлар қаррали боғлар бор. Бундан ташқари, уларда π - ва n - электронлар сони 30 га тенг. Демак, анионлар ароматик қондасига жавоб беради ($4n+2=4 \cdot 7+2=30$). Натижада фталоцианин ва порфирин икки манфий ионларида ҳамма атомлар бир текисликда жойлашади ва симметрик лигандларнинг ички бўшлиқлари маълум катталиқка эга бўлади (масалан, ички бўшлиқнинг радиуси фталоцианинда $1,35\text{Å}^0$ га тенг). $3d$ - металл иони тўртта азот атоми билан донор-акцептор ва ковалент боғдан ташқари датиб π - боғланишни ҳам ҳосил қилади. Натижада бундай комплекслар юқори кинетик ва термодинамик барқарорликка эга бўлади. Фталоцианин ва порфирин, уларнинг ҳосилларининг комплексларини катта биологик аҳамияти $10,5$ бўлимига батафсил кўриб чиқилади.

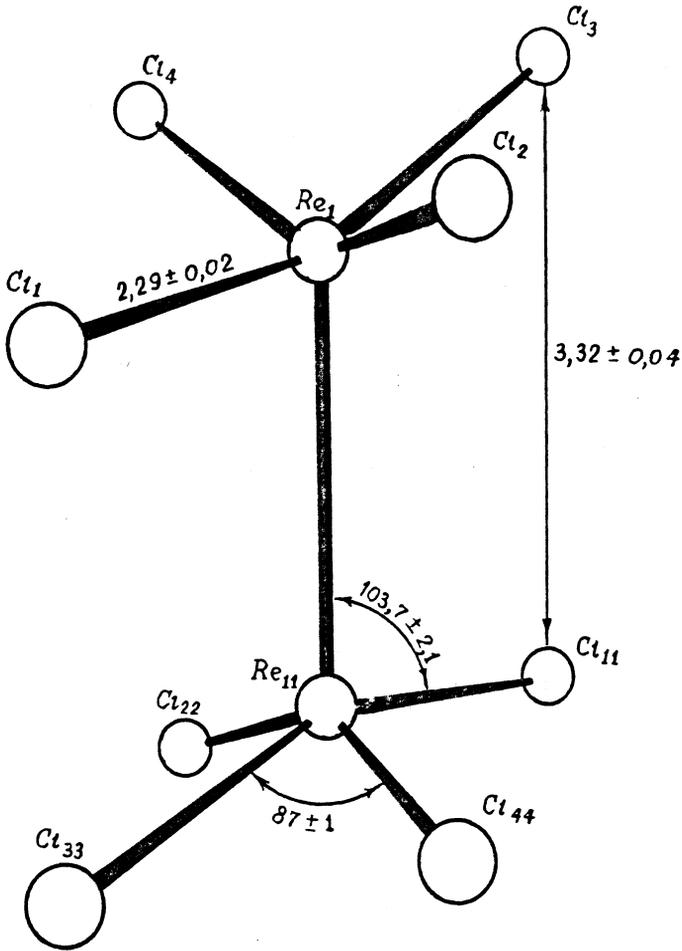
5.6. КЎП ЯДРОЛИ КОМПЛЕКС БИРИКМАЛАР

Кўп ядролу комплекс бирикмаларни уларнинг тузилишига ва ҳосил бўлаётган қўшимча кимевий боғларга қараб уч синфга бўлиш мумкин:

- 1) Металл-металл боғланишга эга бўлган комплекслар (кластерлар);
- 2) кўприк лигандлар орқали ҳосил бўлган комплекс бирикмалар;
- 3) полимер лигандлардан ҳосил бўлган комплекслар.

Биринчи синфга кирган комплексларда металл атомлар орасида одатда кўп тартибли боғланиш ҳосил бўлади ва натижада металллар орасидаги масофа жуда кичик бўлади. Масалан, РСА ердамида икки ядролу $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ таркибли комплекс анионда $\text{Re}-\text{Re}$ боғнинг тартиби тўртта тенг. $\text{Re}-\text{Re}$ масофа $2,24\text{Å}^0$ га тенг. Металлик ренийнинг атом панжарасида боғнинг масофаси $2,75$ га тенг. Бу қийматлардан комплекс анионда $\text{Re}-\text{Re}$ боғнинг қанчалик кичик бўлиши яққол кўриниб турибди. 91-расмда $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ нинг структураси келтирилган. Унда хлор атомлари бир-бирига нисбатан қарама-қарши жойлашган, уларнинг орасидаги масофа $3,32\text{Å}^0$ га тенг. Демак, хлор атомлари иккита рений атомига нисбатан тепароқда ва пастроқда жойлашган бўлиб рений атомлари билан бир текисликда эмас. $\text{Re}-\text{Re}-\text{Cl}$ бурчак 104^0 га тенг. Комплекс анионда боғларнинг табиати қуйидагидек тушунирилади.

Ҳар қайси рений атоми $S-, p_x-, p_y-, p_z-, d_{x^2-y^2}-$ атом орбиталларидан ҳосил бўлган гибридланган орбиталларни тўртта $\text{Re}-\text{Cl}$ боғни ҳосил қилиш учун қўллайди. Рений атомлар олган валент орбиталларини бир-бири билан боғлар ҳосил қилиш учун ишлатилади. Биринчидан, иккита рений атомининг гибридланган $d_z^2-p_z-$ орбиталлари бир-бирини қоплаб жуда кучли σ -боғни ҳосил қилади. Иккинчидан, ҳар қайси рений атомининг $d_{xz}-$ ва $d_{yz}-$ атом



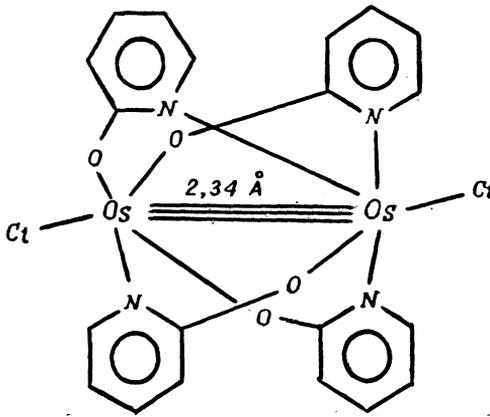
91-расм. $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ нинг структураси.

орбиталлари бир-бирини қоплашиши натижасида иккита кучли π -боғ ҳосил бўлади. Ниҳоят, учинчидан ҳар қайси рений атомининг d_{xy} -орбиталлари бир-бири билан битта δ -боғни ҳосил қилади. Натижада битта σ -, иккита π - ва битта δ - боғ ҳосил бўлади ва $\text{Re}-\text{Re}$ боғнинг умумий тартиби тўртга тенг бўлади.

$\text{Re}-\text{Re}$ -орасидаги боғларнинг электрон конфигурацияси умумий ҳолда қуйидагича ёзилади: $\sigma^2\pi^4\delta^2$.

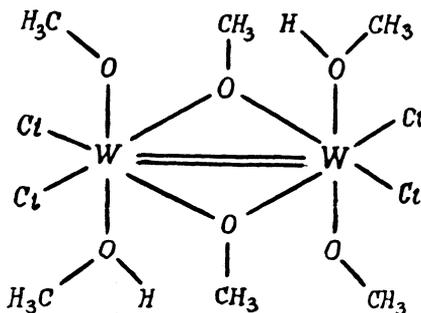
Рений комплексларидан ташқари металл-металл орасидаги тўрт тартибли боғланишлар технеций, молибден вольфрам ва хром ҳосил қилган кўп ядрولي комплексларда аниқланган. Металл-металл орасидаги боғланишнинг тартиби учга тенг бўлган комплекслар тўрт тартибли боғланиш бор комплекслардан бир ёки икки электронли оксидланиш ёки қайтарилиш реакциялар ёрдамида олиниши мумкин. Демак, тўрт тартибли боғни уч тартибли боғга айланиши учун бундай комплексларда ёки иккита электрон кам бўлиши керак ($\sigma^2\pi^4$ -электрон конфигурация), ёки иккита электрон кўп бўлиши керак ($\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}$ - электрон конфигурация).

Уч тартибли металл-металл боғланишга эга $d^2\pi^4$ -электрон конфигурацияли комплексларга $Mo_2(NR_2)_6$, $W_2Cl_2(NR)_4$, $Mo_2(OR)_6$ ва бошқалар киради. $d^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}$ -электрон конфигурацияли метал-металл боғланишнинг карралиги учга тенг бўлган комплекслардан $Re_2(IV)$, $Mo_2(IV)$, $Ru_2(VI)$ ва $Os_2(VI)$ ионларини комплекслари олинган. Бундай комплексларда лиганд вазифасини галогенид-ионлар, нейтрал фосфинлар, карбоксилат-ионлар ва бошқа бирикмалар бажаради. Лигандларнинг кўпи кўшимча кўприк функцияни намойиш қилади. Масалан, 92-расмда кўрсатилган $Os_2(hp)_4Cl_2$ (hp -2-гидроксипиридиннинг аниони) структурасидаги тўртта hp -анион иккита осмий атоми атрофида тўртта кўприк; ҳосил қилади:

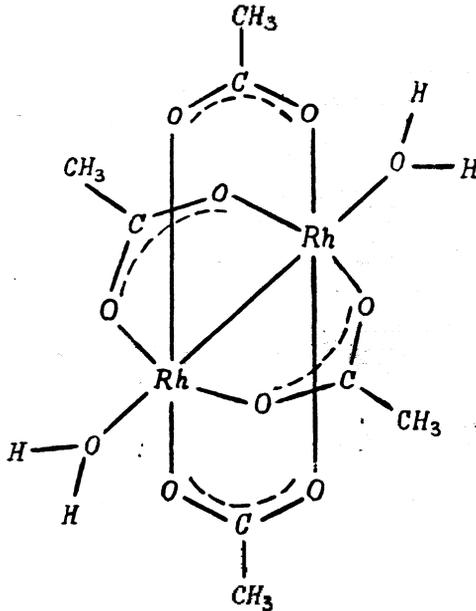


92-расм. $Os_2(hp)_4Cl_2$ нинг структураси.

Металл-металл орасидаги боғланишнинг карралиги иккита тенг бўлган бирикмаларда ҳам кўприкли лигандлар бўлади. Кўприкли лигандлар кўп вазиятда металл-металл боғнинг карралигини аниқлашда халақит беради, чунки бу лигандлар орқали ҳам иккита металл атоми валент орбиталлари билан боғланишлар мумкин. $W_2Cl_4(OCH_3)_4(CH_3OH)_2$ бирикмада метоксид (OCH_3) гуруҳлар иккита кўприк ҳосил қилади, W-W боғнинг узунлиги ($2,479(1) \text{ \AA}$) бу боғни икки каррали бўлишини кўрсатади:



Бир карралч металл-металл боғланишли комплекслар ичидә энг кўп родий(II) нинг комплекслари тарқалган. PCA усулида жуда кўп $Rh_2(O_2CR)L_2$ таркибли икки ядроли комплекслар ўрганитган ва R билан L нинг табиати (R-алкил гуруҳ, L-нейтрал лиганд) Rh-Rh боғнинг узунлигига кам таъсир қилиши аниқланган (масофалар $2,371(1) \text{ \AA}^0$ дан $2,4537(4) \text{ \AA}^0$ гача). Мисол учун $Rh_2(O_2CCH_3)_4(H_2O)_2$ структурасини келтирамиз (Rh-Rh $= 2,386 \text{ \AA}^0$):



Шундай қилиб юқорида биз металл-металл боғнинг карраллиги тўртга, учга, иккига ва бирга тенг бўлган комплекс бирикмаларни қисқа равишда кўриб чиқдик.

Энди металллар орасида бевосита боғланиш бўлмаган, лекин улар кўприкли лигандлар орқали бир-бири билан боғланган кўп ядроли комплексларни кўриб чиқамиз. Кўприк вазифасини хилма-хил нейтрал ва зарядланган молекулалар ва ионлар бажариши мумкин. Натижада икки-, уч-ва кўп ядроли комплекслардан ташқари полимерли комплекслар ҳам ҳосил бўлади. Кўп ядроли комплекслардаги ҳар қайси марказий ионнинг координацион сфераси ҳам ҳар хил бўлади.

VI. БОБ

КОМПЛЕКС БИРИКМАЛАРНИНГ ЭРИТМАЛАРИДА МУВОЗАНАТЛАР

6.1. КОМПЛЕКС ҲОСИЛ БЎЛИШ ТЕРМОДИНАМИКАСИ

Координацион бирикмаларнинг асосий хусусиятларидан бири шундан иборатки, улар қаттиқ ҳолатдан ташқари эритмаларда ҳам барқарор бўлишади. Кўпчилик ҳолатларда эритмада бир неча комплекс бирикмалар бўлиб, улар орасида динамик мувозанатлар ҳосил бўлади. Комплекс бирикмаларни эритмадаги барқарорликлари маълум температура ва концентрация чегараларида термодинамик қонуниятлари билан ифодаланади.

Стандарт шароитда комплекс ҳосил бўлиш реакциясига тегишли Гиббс энергияси, энтальпия ва энтропия қуйидаги формулалар билан топилади:

$$\Delta G^0 = \sum \nu_i \bar{G}_i^0$$

$$\Delta H^0 = \sum \nu_i \bar{H}_i^0$$

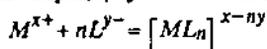
$$\Delta S^0 = \sum \nu_i \bar{S}_i^0$$

Бу ерда ν_i - стехиометрик коэффициент, \bar{G}_i^0 , \bar{H}_i^0 , \bar{S}_i^0 - ҳосил бўлган ва дастлабки модданинг Гиббс энергиялари, энтальпиялари ва энтропиялари. ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0 бир-бири билан ва реакциянинг термодинамик мувозанат константаси K билан қуйидаги формула билан боғланган

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

Демак, мувозанат константаси K ва Гиббс энергиясининг ўзгариши ΔG^0 маълум температурада комплекс ҳосил бўлиш реакциянинг энтальпиясига (ΔH^0) ва энтропиясига (ΔS^0) боғлиқ бўлади.

Комплекс ҳосил бўлиш энтальпиясини аниқлаш учун одатда икки хил йўл қўлланилади. Биринчисида газ еки эритма ҳолат учун аддитив схемаларни тузиб улар асосида ΔH^0 ни ҳисоблаш мумкин. Иккинчи йўналиш комплекс ҳосил бўлишни электростатик моделларни яратишдан иборат. Координацион бирикмадаги боғларнинг энергияси комплекс ҳосил бўлишни иссиқлик эффектига ($-\Delta H^0$) таъсирини топиш учун координацион боғнинг ўрта энергияси (КБЭ) деб номланган тушунча киритилади. Бу қиймат маълум турли боғларни иссиқлик эффектига қўшган ҳиссасини кўрсатади. Масалан, қуйидаги газ ҳолатда комплекс ҳосил бўлиш реакцияси учун (x - катионнинг заряди, y - анионнинг заряди, n - лигандларнинг сони).



КБЭ топиш учун реакциянинг $-\Delta H^0$ қийматини n га бўлиш керак

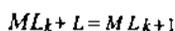
$$КБЭ = -\Delta H^0 / n \quad (1)$$

Иккинчи томондан КБЭ қийматини қуйидаги формуладан ҳисобласа бўлади:

$$КБЭ = \bar{D} - (E_{\sigma}L + I \quad (2)$$

Бу ерда \bar{D} - молекуладаги кимевий боғларнинг ўртача энергияси; $(E_{\sigma})L$ - нейтрал лиганднинг электронга мойиллиги, $I - M \rightarrow M^{x+}$ - процесснинг ионизацион потенциал; (2) формуладан КБЭ қийматини топиб (1) формулага қўйилса, унда комплекс ҳосил бўлиш энтальпиясининг (ΔH^0) қийматини аниқлаш мумкин.

Газ ҳолатида комплекс ҳосил бўлиш реакцияси босқичма-босқич содир бўлса, яъни

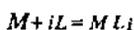


реакция учун k қиймати ортиши билан: (бу ортиш металлнинг координацион сони ортишига тўғри келади); иссиқлик эффекти ($-\Delta H^0$) камайди. Масалан, юқордаги умумий ҳолда езилган босқичма-босқич реакцияда $M = Ag^+$, $L = H_2O$, бўлса, k қиймати ортиши билан ва КБЭ қуйидагидек камайди:

k	0	1	2	3	4	5
$-\Delta H^0, \text{кДж/моль}$	139	106	63	62	57	56
КБЭ, кДж/моль	139	122	103	92	85	80

Лекин бу реакцияларнинг ҳар қайсиси учун ҳисобланган КБЭ қиймати бир-биридан 60 кДж/моль га фарқ қилади. Демак, комплекс ҳосил бўлиш реакциясининг энтальпиясини содда аддитив схема орқали аниқлаш ҳақиқатдан анча узоқ натижаларга олиб келади. Бунинг сабаби марказий атом билан боғланиши мумкин бўлган лигандларнинг сони ортиб бориши билан ҳар қайси қўшимча лиганднинг металлга боғланиши энергетик жиҳатдан кам фойда келтиради. Бундан ташқари металл-металл орасидаги боғланишларни ҳосил бўлиш мумкинлиги, бу боғларнинг карралигини энергияга қандай таъсир қилишини билиш лозим.

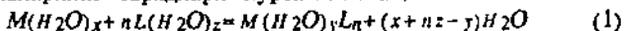
Комплекс ҳосил бўлиш реакцияларида энтропиянинг ўзгариши (ΔS^0) заррачалар йигиндисининг эркинлик даражалари сонини ўзгаришига боғлиқ. Масалан, газ ҳолатда



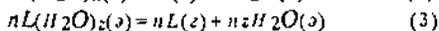
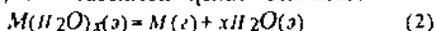
комплекс ҳосил бўлиш реакцияси содир бўлса, ΔS^0 нинг ўзгариши системада лигандларнинг сони (i) камайиши натижасида трансляцион энтропиясининг ($\Delta S_{\text{транс}}$), яъни ҳаракат энтропиянинг ўзгариши билан боғлиқ бўлади. Ҳисоблашларга кўра $\Delta S_{\text{транс}} = -94 \cdot i$ Дж/моль К. Аниқроқ ҳисоблаш пайтида айланш, тебраниш ва бошқа ҳаракатларни ўзгаришини ҳисобга олиш керак. Полидентат лигандлар билан координация қилиш пайтида системани тартибланиши кўпаяди, чунки лиганд координация учун энг маъқул конфигурацияни эгаллайди. Натижада ΔS^0 нинг қиймати манфий ишорага эга бўлиб қолади. Демак, газсимон ҳолатда комплекс ҳосил бўлиш энтропиясининг қиймати манфий бўлади. Энтропиянинг бундай ўзгариши комплекс ҳосил бўлишга тўсқинлик қилади, чунки бунда ΔG^0 ортади ва барқарорлик константаси камайди. Бундай ҳолатда комплекс ҳосил бўлиш реакцияси кетиши учун ($\Delta G^0 < 0$) энтальпиянинг ўзгариши манфий бўлиш шарт ($\Delta H^0 < 0$). Яъни, комплекс ҳосил бўлиши учун реакция экзомертик бўлиши керак.

Агар комплекс ҳосил бўлиш реакцияси инерт эритмаларда содир бўлса, унда бундай реакциялар газ ҳолатидаги реакцияларга ўхшайди, чунки металл иони ва лигандлар инерт эритманинг молекулалари билан деярли бир-бирига таъсир қилмайди. Шунинг учун бундай реакциялар учун ҳам $\Delta S^0 < 0$.

Эди энтропиянинг ўзгаришини кучли σ - донорли хусусиятга эга бўлган сувда кўриб чиқамиз. Металл иони сув эритмасида гидратланган ҳолатда бўлгани учун комплекс ҳосил бўлиш реакцияси шу гидратланган сув молекулаларини лиганд L га алмашиш реакцияси деб қабул қилса бўлади (заррачаларнинг зарядлари кўрсатилмаган):



Бу умумий ҳолда езилган комплекс ҳосил бўлиш реакциясини қуйидаги бир нечта босқичга эга реакциялардан иборат деб қабул қилса бўлади (σ - эритма, τ - газсимон ҳолат белгиси):



$$M(\epsilon) + nL(\epsilon) = ML_n(\epsilon) \quad (4)$$

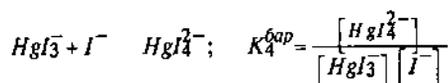
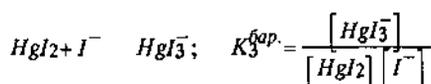
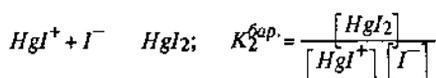
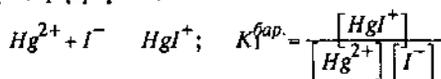
$$ML_n(\epsilon) + yH_2O(\epsilon) = M(H_2O)_yL_n(\epsilon) \quad (5)$$

Энтропия характеристикаси бўйича (1) реакцияларни икки турга бўлиш мумкин. Юмшоқ донор ва акцепторлардан гидратациянинг роли кам, шунинг учун $\Delta S^0 < 0$. Қаттиқ донорлар ва акцепторларнинг электростатик характеристикалари юқори, улар сув диполларини гидратацион структураларга айлантириб тартиблаштирадilar. Комплекс ҳосил бўлиш пайтида бу структуралар бузилади ва системанинг энтропияси ортади. Лекин бу эффект натижасида ΔS^0 нинг ортиши, бари-бир M ва L нинг бириктиши натижасида ΔS^0 нинг камайишидан кичик.

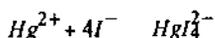
$\Delta S^0 > 0$ бўлиши комплекс ҳосил бўлиш реакциясининг кетишига имконият яратади. Кўпинча "электростатик" комплексларни сув эритмаларида барқарор бўлиши энтропия фактори билан боғланган. Бундай комплексларнинг ҳосил бўлиш реакцияси эндотермик бўлса ҳам, энтропия фактори уларнинг барқарорлигини сақлаб қолади.

6.2. МУВОЗАНАТЛАРНИНГ БОСҚИЧМА-БОСҚИЧ ТАБИАТИ

Одатда комплекс ҳосил бўлиш реакцияси босқичма-босқич боради. Мувозанат пайтида ҳар қайси босқич ўзига тегишли мувозанат константаси билан ифодаланади ва бу константалар барқарорлик константалари деб номланади. Масалан, симоб(II) ва иод(I) ионлари бириктиб (HgI_4^{2-}) комплекснинг ҳосил бўлиши тўртта босқичма-босқич реакциялар натижасида содир бўлади (бар.-барқарорлик):



Юқорида келтирилган босқичма-босқич реакцияларни чап томонларини ва ўнг томонларини қўшсак, реакция умумий ҳолда қуйидагидек ёзилади:



Бу реакциянинг умумий барқарорлик константаси қуйидаги формула билан ифодаланади:

$$K^{бар.} = \frac{[HgI_4^{2-}]}{[Hg^{2+}][I^-]^4}$$

Босқичма-босқич барқарорлик константаларини бир-бирига кўпайтириб чиқсак, қуйидаги тенглама ҳосил бўлади:

$$K_1^{бар.} \cdot K_2^{бар.} \cdot K_3^{бар.} \cdot K_4^{бар.} = \frac{[HgI_4^{2-}]}{[Hg^{2+}][I^-]^4}$$

Келтирилган охириги иккита тенгламада ўнг томонлари бир хил бўлган

учун умумий барқарорлик константаси босқичма-босқич барқарорлик константаларининг кўпайтмасига тенг бўлади.

$$K^{бар} = K_1^{бар} \cdot K_2^{бар} \cdot K_3^{бар} \cdot K_4^{бар}$$

Барқарорлик константаларидан ташқари беқарорлик константалари ҳам қўлланади. Беқарорлик константаси комплекснинг парчаланишини миқдорий жиҳатдан ифодалайди. Демак,:

$$K^{бар} = 1 / K^{бек}$$

Бу ерда $K^{бар}$ - барқарорлик константаси, $K^{бек}$ - беқарорлик константаси.

Одатда беқарорлик константаларнинг қийматлари комплекс заррачада лигандларнинг сони ортиб бориши билан камаяди. Масалан:

$$\begin{aligned} Cd^{2+} + CN^- &= [Cd(CN)]^+ & K_1 &= 10^{5,48} \\ [Cd(CN)]^+ + CN^- &= [Cd(CN)_2] & K_2 &= 10^{5,12} \\ [Cd(CN)_2] + CN^- &= [Cd(CN)_3] & K_3 &= 10^{4,63} \\ [Cd(CN)_3] + CN^- &= [Cd(CN)_4]^{2-} & K_4 &= 10^{3,55} \end{aligned}$$

Демак, агар лиганд (L) металл ионининг (M) эритмасига қўшилса, бошланғич комплекс ML заррачалари тезроқ ҳосил бўлади. Лиганднинг концентрацияси ортиши билан ML_2 концентрацияси тез кўпайиб, ML концентрацияси камаяди. Кейин ML_3 нинг концентрацияси кўпайиб, ML_2 ва ML концентрациялари камаяди ва ҳоказо. Бу ҳодиса таркибида энг кўп лиганд (N) бор комплекс ML_N ҳосил бўлгунча давом этади. Бунда лиганднинг концентрацияси катта бўлиб бошқа хил комплекс ҳосил бўлмаслиги керак.

Лигандларнинг сони кўпайиб бориши билан босқичма-босқич константаларни камайишига сабаб қуйидагиларидан иборат: 1) статистик факторлар; 2) лигандларнинг сони ортиб бориши билан фазовий қийинчиликлари ортиб бориши (агар лиганднинг ўлчамлари эритувчи молекулаларнинг ўлчамларидан катта бўлса); 3) зарядланган лигандлар учун электростатик ўзаро таъсир этиш факторлари.

Статистик факторларга босқичма-босқич барқарорлик константалар ва комплексларда бўлган лигандларнинг сони (n) ва энг катта сони (N) орасидаги боғланишлар киради. Бундай боғланишни топиш учун металл ионини координацион сони қуйидаги комплекслар ичида ўзгармайди деб фараз қилайлик: $[M(H_2O)_N] \dots [M(H_2O)_{N-n}L_n] \dots [ML_N]$. $[M(H_2O)_{N-n}L_n]$ заррачалан лиганд ажраб чиқиб кетиши учун n ҳолат бор, $[M(H_2O)_{N-n+1}L_{n-1}]$ заррачага эса лиганд бириктириши учун $N-n+1$ ҳолат бор. Демак, $[M(H_2O)_{N-n+1}L_{n-1}]$ дан $[M(H_2O)_{N-n}L_n]$ га ўтишни нисбий эҳтимолини $(N-n+1)/n$ га тўғри пропорционал. Шунга ўхшаб, $[M(H_2O)_{N-n}L_n]$ дан $[M(H_2O)_{N-n+1}L_{n+1}]$ га ўтишни нисбий эҳтимолини $(N-n)/(n+1)$ га тўғри пропорционал. Юқорида келтирилган статистик фикрларга асосланиб қуйидаги тенгламани ёзсак бўлади:

$$\frac{K_{n+1}}{K_n} = \frac{(N-n)(N-n+1)}{(n+1)n} = \frac{n(N-n)}{(n+1)(N-n+1)}$$

29-жадвалда $Ni^{2+} - NH_3$ система учун ($N=6$) тажрибада топилган ва ҳисобланган K_{n+1}/K_n қийматлари келтирилган. Бу жадвалдан кўриниб турибдики, ҳар қайси тажрибада аниқланган K_{n+1}/K_n нисбат юқоридаги формуладан аниқланган K_{n+1}/K_n нисбатдан кичик. Бундай ҳолатиёт бошқа системалар учун ҳам такрорланади. Демак статистик факторлардан ташқари комплекс ҳосил бўлишда бошқа факторлар ҳам катта аҳамиятга эга.

$Ni^{2+} - NH_3$ система учун тажрибадан ва статистик формуладан топилган K_{n+1} / K_n қийматлари.

K_{n+1} / K_n	Тажриба	Статистик формула
K_2 / K_1	0,28	0,417
K_3 / K_2	0,31	0,533
K_4 / K_3	0,29	0,562
K_5 / K_4	0,36	0,533
K_6 / K_5	0,2	0,417

Баъзи ҳолатларда тажрибада топилган K_{n+1} / K_n қийматлар жуда катта, ёки жуда кичик. Бунга бир нечта сабаб бўлиши мумкин: 1) комплекс ҳосил бўлишни баъзи босқичларида металл ионининг координацион сони ёки гибридизацияси кескин ўзгаради; 2) координациянинг маълум босқичида ўзинга хос фазовий таъсир ҳосил бўлиши; 3) комплекс ҳосил бўлишни маълум босқичида металл ионининг электрон структурасини кескин ўзгариши. Келтирилган сабабларга мисоллар келтираемиз.

Симоб(II) нинг галогенли комплекслари учун K_3 / K_2 қийматлари аномал кичик. HgX_2 молекулаларда атомлар битта чизиқда жойлашган. $[HgX_4]^{2-}$ ионлар эса тетраэдрик тузилишга эга. HgX_2 дан $[HgX_3]^-$ га ўтганда марказий ион sp -гибридизациядан sp^2 -гибридизацияга ўтса керак. Шунинг учун ҳам K_3 / K_2 қиймат жуда кичик булади. K_3 / K_2 қиймат рух(II) нинг этиледиамин билан ҳосил қилган комплекслар учун жуда кичик. Бу натижани рух(II) ни sp^3 -гибридизация ҳолатидан sp^3d^2 -гибридизация ҳолатига ўтиш билан тушунтирса бўлади. $Ag^+ - NH_3$ система учун K_2 / K_1 , чунки sp -гибрид структура $[Ag(NH_3)_2]^+$ комплексга тегишлидир.

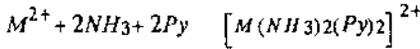
Кўп металл ионлари 2,2-иккипиридил билан трис-комплексларни, яъни битта металлга учта бидентат лиганд бириккан комплексларни ҳосил қилади, ammo 6,6-иккиметил-2,2-иккипиридил билан фақат бис- ёки монокомплексларни ҳосил қилади. Бунинг сабаби лигандаги метил гуруҳларда. Бу гуруҳлар комплекс ҳосил бўлишга кучли фазовий қийинчиликларни ҳосил қилишади (стерик факторлар). Энди металл ионининг электрон структурасини комплекс ҳосил бўлишини маълум босқичида кескин ўзгариш киритишига мисол келтираемиз. Темир(II) нинг 1,10 -фенантролин ёки 2,2-иккипиридил билан комплекс ҳосил қилишда K_3 қиймат K_2 қийматдан катта. Бунинг сабаби шундан иборатки, темир(II) нинг трис-комплекслари диамагнит бўлади (электрон конфигурация t_{2g}^6 , яъни кичик спин ҳолат), моно- ва бис-комплексларда эса тўртта жуфтлашмаган электрон бор (юқори спинали $t_{2g}^4e_g^2$ ҳолат). Учинчи лиганд қўшилган пайтда темир(II) нинг электрон ҳолати $t_{2g}^4e_g^2$ дан t_{2g}^6 га ўтади ва энгальпия кескин ўзгаради, чунки e_g - электронлар бўшаштирувчи орбиталарда жойлашган булади. Натижада K_3 қиймати K_2 қийматдан катта бўлади.

6.3. ЭРИТМАДА АРАЛАШ ЛИГАНДЛИ КОМПЛЕКСЛАРНИНГ БАРҚАРОРЛИГИ.

Агар комплекс бирикманинг ички координацион сферасида бир хил лигандлар бўлса, бундай комплекслар бир жинсли деб номланади. Агар

комплекс бирикманинг ички координацион сферасида ҳар хил лигандлар жойлашса, бундай бирикмалар аралаш лигандли комплекслар деб номланади. Аралаш лигандли комплекслар кўп тарқалган. Айниқса бундай комплексларни ҳосил қилишда инерт координацион бирикмалар ҳосил қиладиган: платина(II), платина(IV), хром(III), ва кобальт(III) ионлар кўп қатнашади. Масалан, платина(IV) иони ҳатто олти хил лиганд билан аралаш лигандли комплексларни ҳосил қилади.

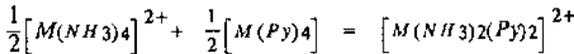
Аралаш лигандли комплекс бирикмаларни эритмадаги барқарорлигига тегишли назария яратилган. Бу назарияни асосий қисмларини кўриб чиқамиз. Соддароқ ҳолда тушунтириш учун эритманинг родини эътиборга олмаймиз. Назарияни асосий мақсади-бир жинсли ва аралашма лигандли комплексларнинг барқарорлик константалар орасидаги боғланишни чиқариш. Бу боғланишни чиқариш учун икки валентли металлни аммиак ва пиридин билан ҳосил қилган аралашма лигандли комплексни $[M(NH_3)_2(Py)_2]^{2+}$ кўриб чиқамиз. Агар бу комплекс қуйдаги реакция асосида олинса



унда мувозанат пайтида реакциянинг барқарорлик константаси қуйдаги формула билан ифодаланади:

$$K = \frac{[M(NH_3)_2(Py)_2]^{2+}}{[M^{2+}] \cdot [NH_3]^2 \cdot [Py]^2} \quad (1)$$

Иккинчи томондан бу аралашма лигандли комплекс $[M(NH_3)_2]^{2+}$ ва $[M(Py)_4]^{2+}$ бир жинсли комплексларни бир-бири билан реакцияси натижасида ҳам олиниши мумкин:



Бу реакциянинг барқарорлик константаси қуйдаги формула билан ифодаланади:

$$K_{сопр.} = \frac{[M(NH_3)_2(Py)_2]^{2+}}{[M(NH_3)_4]^{2+} \cdot [M(Py)_4]^{2+}}^{1/2}$$

Бу ерда $K_{сопр.}$ -сопропорцияланиш реакциясининг барқарорлик константаси, чунки юқоридаги реакция сопропорцияланиш реакция синифига киради. Демак бу формуладан қуйдаги ифода келиб чиқади:

$$[M(NH_3)_2(Py)_2] = K_{сопр.} [M(NH_3)_4]^{1/2} \cdot [M(Py)_4]^{1/2} \quad (2)$$

Иккинчи тенгламадан ўнг томони (1) тенгламадаги $[M(NH_3)_2(Py)_2]^{2+}$ ўрнига қўйиб чиқилса, қуйдаги тенглама келиб чиқади:

$$K = \frac{K_{сопр.} [M(NH_3)_4]^{1/2} \cdot [M(Py)_4]^{1/2}}{[M^{2+}] \cdot [NH_3]^2 \cdot [Py]^2} = K_{сопр.} \cdot \sqrt{K[M(NH_3)_4]^{2+}} \cdot K[M(Py)_4]^{2+}$$

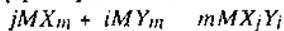
Демак, аралашма лигандли $[M(NH_3)_2(PY)_2]^{2+}$ комплексни барқарорлик константаси бир жинсли $[M(NH_3)_4]^{2+}$ ва $[M(PY)_4]^{2+}$ комплексларни барқарорлик константаларини ўрта геометрик қийматига тўғри пропорционал бўлади.

Агар аралашма лигандли комплексни умумий ҳолда $MX_j Y_i$ деб ёзсак, унда комплексни барқарорлик константаси қуйидаги формула билан ифодаланади:

$$K_{MX_j Y_i} = K_{сопр.} \cdot K_{MX_m}^{j/m} \cdot K_{MY_m}^{i/m}$$

Бу ерда $m = j + i$

$K_{сопр.}$ -ички сферали ҳар хил лигандларни статистик тақсимланишини ва бир-бирига мос келишни миқдорий равишда ифодалайди. Агар ички координацион сферада жойлашган ҳар хил лигандлар бир-бирига таъсир қилмасалар, унда $K_{сопр.}$ - фақат уларнинг статистик тақсимланишига боғлиқ бўлади. Заррачаларни тартибсиз ҳаракат қилганлари учун комплекс ҳосил бўлиш реакцияси аралаш лигандли комплекс бирикмага олиб келади. Аралаш лигандли комплекслар турғунлиги бир жинсли комплексларнинг барқарорлигига қараганда юқори бўлади. Статистик анализдан



реакция учун

$$K_{сопр.} = \frac{m!}{j! \cdot i!}$$

тенглама чиқарилган. Бу тенгламанинг қиймати доим бирдан катта бўлади. Тажрибадан топилган аралашма ва бир жинсли комплексларни барқарорлик константаларини солиштирсак 30-жадвал, ҳақиқатда аралаш лигандли комплексларнинг барқарорлик константаларидан ҳамма комплекслар учун катта бўлиши кўринади.

30-жадвал

Металл ионларини аммиак ва пиридин билан ҳосил қилган бир жинсли ва аралашма лигандли комплексларни барқарорлик константаларини ўнли логарифмлари ($t = 20 \pm 0.05^\circ C$, $\mu = 1$)

Комплекс	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}
$[M(NH_3)_2]^{2+}$	3,98	5,18	7,65	4,81	4,60
$[M(NH_3)(PY)]^{2+}$	3,22	4,54	6,60	4,07	3,25
$[M(PY)_2]^{2+}$	1,98	3,02	4,30	2,01	2,46
$[M(NH_3)_3]^{2+}$	5,08	6,82	10,54	6,78	6,0
$[M(NH_3)_2(PY)]^{2+}$	4,20	6,65	9,85	6,05	5,60
$[M(NH_3)(PY)_2]^{2+}$	3,50	5,40	8,10	4,07	4,04
$[M(PY)_3]^{2+}$	2,25	3,42	5,68	2,08	-
$[M(NH_3)_4]^{2+}$	5,98	7,98	12,67	9,55	7,03
$[M(NH_3)_2(PY)_2]^{2+}$	4,50	6,30	10,83	6,27	5,90
$[M(PY)_4]^{2+}$	2,35	3,44	6,58	2,12	2,50

Аралаш лигандли комплексларни барқарорлик константалари бир жинсли комплексларнинг барқарорлик константаларига қараганда математик статик ҳисоблар бўйича ҳам катта. Демак, аралаш лигандли комплексларнинг барқарорлиги ички сферадаги ҳар хил лигандларнинг ўзaro таъсирига ҳам боғлиқ. Лигандлар ҳар хил табиатта эга бўлганлари учун МХУ умумий таркибли аралашма комплекслар носимметрия

бўлади. Натижада комплексни ҳосил қилган заррачалар орасида ион-ион, ион-диполь ва диполь-диполь ўзаро таъсир кучлари вужудга келади. Марказий атом ва лигандларнинг зарядлари, улар орасидаги масофа, диполь моментлари ва қутбланувчанликлари аниқ бўлса, аралаш лигандли комплекс бирикмани ҳосил бўлиш энергиясини топса бўлади. Бундай ҳисоблашларда сольватация ҳодисаларини ҳам эътиборга олиш керак. Агар аралаш лигандли комплекснинг (MX) сольватация энтальпияси иккита бир жинсли комплексни (MX₂, MY₂) сольватация энтальпияларининг ярмидан кўп бўлса, унда бундай сольватация эффекти учун аралаш лигандли комплекснинг барқарорлиги янада ортиши керак.

6.4. ГОМОГЕН ВА ГЕТЕРОГЕН ЭРИТМАЛАРДА КОМПЛЕКС БИРИКМАЛАРНИНГ КОНЦЕНТРАЦИЯЛАРИНИ АНИҚЛАШ

Алоҳида комплекснинг моль қисми α_i деб шу ML_i комплекснинг концентрациясини эритмада бўлган ионнинг концентрациясига (C_M) бўлган нисбатига айтилади:

$$\alpha_i = \frac{[ML_i]}{C_M} \quad (1)$$

Бу ерда i -металлга бириккан лигандлар сони. Эркин металл ионини моль қисми α_0 га тенг. Агар эритмада фақат битта комплекс ҳосил бўлса,



мувозанатга қўйидаги барқарорлик константаси тегишли бўлади:

$$K = \frac{[M][L]}{[ML]} \quad (2)$$

Бундан қўйидаги формула келиб чиқади:

$$[M] = \frac{K[ML]}{[L]} \quad (3)$$

Эркин ва комплекс ҳолатда бўлган металл ионининг концентрацияларини йиғиндиси металл ионининг умумий концентрациясига (C_M) тенг бўлади:

$$C_M = [M] + [ML] \quad (4)$$

Металл ионининг моль қисми $\alpha_0 = \frac{[M]}{C_M}$, ML комплекснинг моль қисми

$\alpha_1 = \frac{[ML]}{C_M}$. Бу тенгламаларда $[M]$ ўрнига (3) формуладаги қийматни, C_M ўрнига эса (4) формуладаги қийматни қўйиб чиқсак, қўйидаги тенгламаларни келтириб чиқамиз:

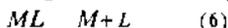
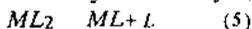
$$\begin{aligned} \alpha_0 &= \frac{[M]}{C_M} = \frac{[M]}{[M] + [ML]} = \frac{K[ML] / [L]}{K[ML] / [L] + [ML]} = \\ &= \frac{K[ML]}{K[ML] + [L][ML]} = \frac{K}{K + [L]}; \end{aligned}$$

$$\alpha_1 = \frac{[ML]}{C_M} = \frac{[ML]}{K[ML] / [L] + [ML]} = \frac{[ML][L]}{K[ML] + [L][ML]} = \frac{[L]}{K + [L]}$$

Демак, металл ионини ва ML комплексни моль қисмларини комплекснинг барқарорлик константаси ва лиганднинг концентрацияси орқали ифодалаш мумкин. Худди шундай, ML_2 , ML_3 ва ML_4 таркибли комплекс бирикмалар учун эритмада оралиқ

ва энг катта координацион сонга эга бўлган комплекс бирикмаларни моль қисмларини босқичма-босқич константалар ва лигандларнинг концентрациялари орқали ифодаласа бўлади. Бундай формулаларни келтириб чиқаришни кўрсатамиз.

Агар эритмада ML_2 комплекс энг юқори координацион сонга эга бўлса, эритмада иккита мувозанат бўлади:



Демак, эритмада M, ML, ML_2 ва L заррачалар бўлади. (5) мувозанат учун

$$K_2 = \frac{[ML][L]}{[ML_2]}$$

бундан

$$[ML] = \frac{K [ML_2]}{[L]} \quad (7)$$

(6) мувозанат учун

$$K_1 = \frac{[M][L]}{[ML]}$$

бундан

$$[M] = \frac{K_1 [ML]}{[L]} \quad (8)$$

(7) тенгламадан $[ML]$ қийматини (8) тенгламага қўйсақ, қуйидаги тенглама ҳосил бўлади:

$$[M] = \frac{K_1 K_2 [ML_2]}{[L]^2} \quad (9)$$

Металл ионининг умумий концентрацияси қуйидаги формуладан топилади:

$$C_M = [M] + [ML] + [ML_2] \quad (10)$$

(7), (9) ва (10) формулалардан фойдаланиб, металл ионни, ML ни ва ML_2 ни α_0 , α_1 ва α_2 моль қисмларни босқичма-босқич беқарорлик константалар ва лигандларнинг концентрацияси орқали ифодалаб топиш мумкин:

$$\alpha_0 = \frac{[M]}{C_M} = \frac{[M]}{[M] + [ML] + [ML_2]} =$$

$$= \frac{K_1 K_2 [ML_2] / [L]^2}{K_1 K_2 [ML] / [L]^2 + K_2 [ML_2] / [L] + [ML_2]} = \frac{K_1 K_2}{K_1 K_2 + K_2 [L] + [L]^2}$$

$$\alpha_1 = \frac{[ML]}{C_M} = \frac{[ML]}{[M] + [ML] + [ML_2]} =$$

$$= \frac{K_2 [ML_2] / [L]}{K_1 K_2 [ML_2] / [L]^2 + K_2 [ML_2] / [L] + [ML_2]} = \frac{[L] \cdot K_2}{K_1 K_2 + K_2 [L] + [L]^2}$$

$$\alpha_2 = \frac{[ML_2]}{C_M} = \frac{[ML_2]}{[M] + [ML] + [ML_2]} =$$

$$= \frac{[ML_2]}{K_1 K_2 [ML_2] / [L]^2 + K_2 [ML_2] / [L] + [ML_2]} = \frac{[L]^2}{K_1 K_2 + K_2 [L] + [L]^2}$$

α_0 , α_1 ва α_2 қийматларни $[L]$ ва босқич беқарорлик константалар орқали ифодаларидан кўриниб турибдики, ҳамма тенгламаларда махраж бир хил, суърат эса α_0 учун босқич константаларни кўпайтмасига тенг; α_1 , α_2 учун кейинги келатган беқарорлик константасини ўрнига $[L]$ нинг маълум даражасига тенг. Демак, ML_3, ML_4 ва бошқа комплекслар учун металл ионини ва эритмада бўлган комплексларни моль қисмларини (α_i , $i=1,2,3,4$ ва ҳоказо) ҳисоблаб ўтирмай тўғридан тўғри $[L]$ ва K_i ($i=1,2,3,4$ ва ҳоказо) орқали ифодаларини етса бўлади. Масалан, эритмада лиганд сони энг кўп бўлган ML_3 комплекс бўлса, унда α_0 , α_1 , α_2 ва α_3 қуйидаги формулалардан топилиши мумкин:

$$\alpha_0 = \frac{K_1 K_2 K_3}{K_1 K_2 K_3 + [L] K_2 K_3 + [L]^2 K_3 + [L]^3};$$

$$\alpha_1 = \frac{[L] K_2 K_3}{K_1 K_2 K_3 + [L] K_2 K_3 + [L]^2 K_3 + [L]^3};$$

$$\alpha_2 = \frac{[L]^2 K_3}{K_1 K_2 K_3 + [L] K_2 K_3 + [L]^2 K_3 + [L]^3};$$

$$\alpha_3 = \frac{[L]^3}{K_1 K_2 K_3 + [L] K_2 K_3 + [L]^2 K_3 + [L]^3};$$

Эритмада лиганд сони энг кўп бўлган ML_4 комплекс бўлса, унда α_0 , α_1 , α_2 , α_3 , α_4 қуйидаги формулалардан топилиши мумкин:

$$\alpha_0 = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{K_1 K_2 K_3 K_4 + [L] K_2 K_3 K_4 + [L]^2 K_3 K_4 + [L]^3 K_4 + [L]^4};$$

$$\alpha_1 = \frac{[L] K_2 K_3 K_4}{K_1 K_2 K_3 K_4 + [L] K_2 K_3 K_4 + [L]^2 K_3 K_4 + [L]^3 K_4 + [L]^4};$$

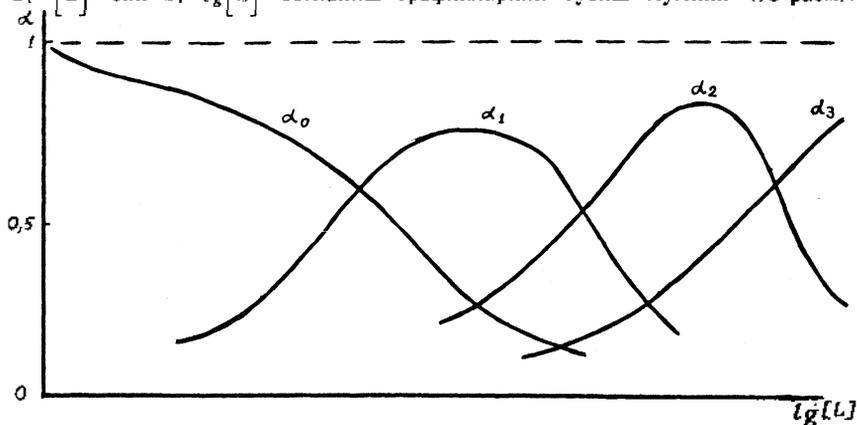
$$\alpha_2 = \frac{[L]^2 K_3 K_4}{K_1 K_2 K_3 K_4 + [L] K_2 K_3 K_4 + [L]^2 K_3 K_4 + [L]^3 K_4 + [L]^4};$$

$$\alpha_3 = \frac{[L]^3 K_4}{K_1 K_2 K_3 K_4 + [L] K_2 K_3 K_4 + [L]^2 K_3 K_4 + [L]^3 K_4 + [L]^4};$$

$$\alpha_4 = \frac{[L]^4}{K_1 K_2 K_3 K_4 + [L] K_2 K_3 K_4 + [L]^2 K_3 K_4 + [L]^3 K_4 + [L]^4};$$

Агар босқичли беқарорлик константалар маълум бўлса, унда лиганднинг концентрациясини ўзгартириб туриб эритмада мувознат ҳолатда бўлган ҳар хил комплексларнинг тақсимланиш эгри чиизиқларини тузиш мумкин. Маълумки, $0 \leq \alpha_i \leq 1$ ва эритмада комплекс бирикмаларини унумларининг йиғиндиси 1 га тенг. α_i фақат $[L]$ дан боғлиқ бўлганлиги учун

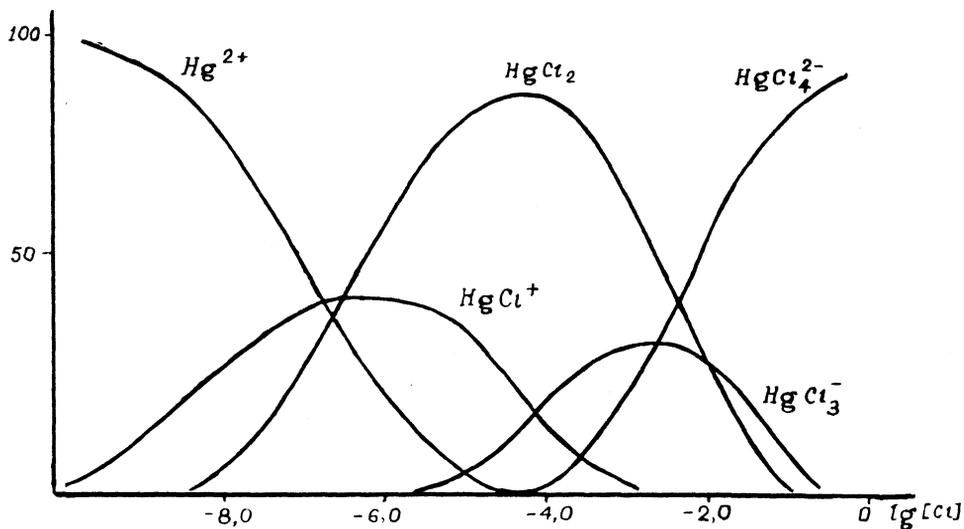
$\alpha_i - [L]$ ски $\alpha_i - e_g[L]$ боғланиш графикларини тузиш мумкин (93-расм).



93-расм. α_i қийматларини $e_g[L]$ ортиши билан ўзгартириши.

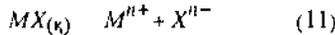
Бундай графикларда α_0 - бўш металл ионининг чиқиши $[L]$ нинг кўпайиши билан 1 дан 0 гача камаяди, α_n эса (максимал лиганд сонини бириктирган комплекснинг чиқиши) $[L] \rightarrow \infty$ бўлган да 0 дан 1 гача ортади. Лиганд ҳақиқий концентрацияси жуда кўп бўлганда ҳам α_n қиймати 1 га ета олмаслиги мумкин. Қолган комплексларни унуми $[L]$ нинг кўпайиши билан аввал ортиб кейин 0 гача тушади. Умумий ҳолда $[L]$ нинг кўпайиши билан $[ML_i]$ комплекс $[ML_{i+1}]$ комплекста ўрнини беради. Бунда оралиқ комплексларнинг унуми маълум $[L]$ да жуда катта бўлиб 1 га етиши мумкин. Бундай ҳолат комплекс ҳосил бўлиш тўлиқ кетишини кўрсатади ва аналитик мақсадларда қўлланади.

График тузишни бошқача усулда эритмадаги ҳамма комплексларни ва металл ионини концентрацияларини йиғиндисини 100% га тенг деб қабул қилинади. Натижада лиганднинг маълум концентрациясида эритмада бўлган маълум комплекс бирикмаларнинг қиймати процент ҳисобида аниқланса бўлади. Мисол учун 94-расмда $Hg^{2+} - Cl^-$ система учун бундай график кўрсатилган.



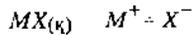
94-расм. $Hg^{2+} - Cl^-$ системада ҳар хил заррачаларнинг чиқиши

Cl^- -ионларини концентрациялари ортиши билан Hg^{2+} -ионларни концентрацияси камайиб умуман бу ионлар йўқолади. $HgCl^+$ -комплекс Cl^- -ионларини кичик концентрациясида, $HgCl_2^-$ -комплекс эса Cl^- -ионларини катта концентрациясида эритмада бўлади. $HgCl_2$ бирикманинг концентрацияси аввал ортиб кейин камаяди. Нихоят, $HgCl_3^-$ комплекс аниони Cl^- -ионларнинг концентрациялари жуда катта бўлганда содир бўлади ва унинг концентрацияси тез ортади. Ҳар қандай кам эрийдиган модда эритмада оз миқдорда эриб молекуляр еки ион ҳолатда бўлади. Маълумки, агар бундай модда туз бўлса, унда эриган қисми тўлиқ ионларга парчаланadi. Демак, кам эрийдиган MX бирикмани эриш процессини қуйидагидек эшиш мумкин:



Агар эритмага ўтган M^{n+} ионлар бошқа лигандлар билан комплекс бирикма ҳосил қилинса, унда мувозанат ўнг томонга, яъни MX бирикмани эриши томонга силжийди (Ле-Шателье принципи). Ҳосил бўлган комплексларни барқарорлик константаларини билиш кам эрийдиган моддаларнинг лигандлар борлигида эрувчанлигини топишга имкон яратиб беради.

Эритмадаги катион ва анионни бир зарядли ($n=1$) ва лиганднинг (L) металл иони билан эритмада иккита комплекс бирикмани (ML^+ , ML_2^+) ҳосил қилади деган фараз қилиб модданинг эрувчанлигини ҳисоблаш учун формулани чиқарамиз. Сув эритмасида



мувозанат MX нинг эрувчанлик кўпайтмаси (ЭК_{MX}) билан миқдорий томонлама ифодаланadi:

$$\text{ЭК}_{MX} = [M^+] [X^-] \quad (12)$$

ML^+ ва ML_2^+ комплексларнинг ҳосил бўлиши босқичма-босқич боради:

$$M^+ + L \rightleftharpoons ML^+ \quad K_1 = \frac{[ML^+]}{[M^+] [L]}$$

$$ML^+ + L \rightleftharpoons ML_2^+ \quad K_2 = \frac{[ML_2^+]}{[ML^+] [L]}$$

Тенгламалардан $[ML^+]$ ва $[ML_2^+]$ қийматларини топамиз:

$$[ML^+] = K_1 [M^+] \cdot [L]$$

$$[ML_2^+] = K_2 [ML^+] \cdot [L] = K_1 K_2 [M^+] [L]^2$$

Металл ионларини умумий концентрацияси (C_{M^+}) қуйидаги формула билан ифодаланadi:

$$C_{M^+} = [M^+] + [ML^+] + [ML_2^+] = [M^+] (1 + K_1 [L] + K_1 K_2 [L]^2) \quad (13)$$

Бу формулада комплексга боғланмаган M^+ -ионини концентрациясини топиш катта аҳамиятга эга. Ионнинг моль қисми (α_0) юқорида кўрсатилгандек, $[M^+] / C_{M^+}$ га тенг. Демак, (13) формулани қуйидагича эшиш мумкин:

$$\frac{1}{\alpha_0} = 1 + K_1 [L] + K_1 K_2 [L]^2 \quad (14)$$

$[M^+] / C_{M^+} = \alpha_0$ тенгламадан $[M^+] = C_{M^+} \cdot \alpha_0$ келиб чиқади. Бу қийматни (12) формулага қўйиб чиқсак,

$$\text{Э}K_{MX} = C_{M^+} \cdot \alpha_0 [X^-]$$

тенглама ҳосил бўлади. ML нинг эрувчанлиги (S) M^+ нинг ҳамма ҳолатдаги концентрацияларини йиғиндисига тенг, яъни C_{M^+} га тенг. Демак,

$$S = C_{M^+} = \frac{\text{Э}K_{MX}}{\alpha_0 [X^-]} = \frac{\text{Э}K_{MX}}{[X^-]} (1 + K_1 [L] + K_1 K_2 [L]^2) \quad (15)$$

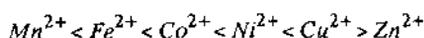
Агар X^- анионлар эритмада фақат MX нинг диссоциацияси натижа-сида ҳосил бўлса, унда $[X^-] = C_{M^+}$ бўлади ва (15) тенглама соддалашади:

$$S = C_{M^+} = \frac{\text{Э}K_{MX}}{\alpha_0} = \sqrt{\text{Э}K_{MX}(1 + K_1 [L] + K_1 K_2 [L]^2)} \quad (16)$$

Натижада (15) еки (16) формулалардан металлнинг лиганд билан ML ва ML_2 таркибли бирикмалар ҳосил қилганда кам эрийдиган модданинг эрувчанлигини аниқлаш мумкин, чунки $\text{Э}K_{MX}$, K_1 , K_2 ва $[L]$ қийматларини тажрибадан топса бўлади. Металл иони гетероген эритмага қўшилган лиганднинг иккитадан ортигини бириктира олади, кўрсатилган усулдан фойдаланиб бундай системалар учун ҳам кам эрийдиган моддаларнинг эрувчанликларини ҳисоблаш учун тегишли формулаларни келтириб чиқарилади.

6.5. КОМПЛЕКСЛАРНИНГ БАРҚАРОРЛИГИГА ТАЪСИР ЭТУВЧИ ФАКТОРЛАР. ИРВИНГ-ВИЛЬЯМС ҚАТОРИ.

Бир хил таркибли азот-еки кислород атоми орқали координацияга учраган иккизарядли металл ионларини комплекс бирикмаларининг барқарорлик константалари қуйидаги қаторда ўзгаради:



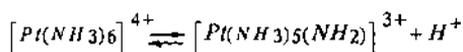
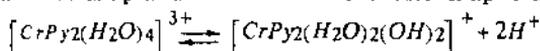
Бу қатор Ирвинг-Вильямс қатори деб номланади. Бундай ҳолатлар кучли кристаллик майдонда электронларнинг жуфтланиши билан тушунтирилади, чунки электронларнинг жуфтланиши электронлар системасининг энергиясига таъсир кўрсатади. Ирвинг-Вильямс қаторини кристаллик майдон билан мустаҳкамлаштириш энергияси ердамида тушунтирса бўлади. Ҳақиқатда, юқори спинли октаэдрик тузилишга эга марганец(II) (d^5), темир(II) (d^6), кобальт(II) (d^7), никель(II) (d^8), мис(II) (d^9) ва руҳ(II) (d^{10}) ионларининг комплексларида кристаллик майдон билан мустаҳкамлаштириш энергиясининг қийматлари 0;0,4;0,8;1,2;0,6 ва 0 (ҳамма сонлар Δ га, еки $10Dq$ га кўбайтирилган) га тенг. Мис(II) иони учун кристаллик майдон билан мустаҳкамлаштириш энергияси никель(II) ионига қараганда кичик, лекин мис(II) иони қаторда никель(II) ионидан ўнгда турибди. Бунинг сабаби юқорида кўриб чиқилган Ян-Теллер эффегида. Бу эффеги мис(II) ион комплексларини қўшимча мустаҳкамлайди ва натижада бу ионнинг комплекс бирикмалари никель(II) комплекс бирикмаларига қараганда мустаҳкамроқ бўлади.

VII. БОБ.

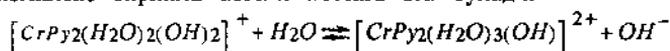
КООРДИНАЦИОН БИРИКМАЛАРНИНГ КИСЛОТА-АСОС ВА ОКСИДЛАНИШ-ҚАЙТАРИЛИШ ХОССАЛАРИ

7.1. КООРДИНАЦИОН БИРИКМАЛАРНИНГ КИСЛОТА ВА АСОСЛИ ХУСУСИЯТЛАРИ ВА УЛАРГА ҲАР ХИЛ ФАКТОРЛАРНИНГ ТАЪСИРИ

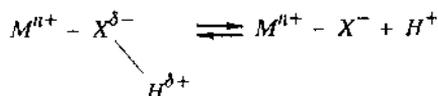
Аррениуснинг электролитик диссоциаланиш назариясига биноан эритмада водород ионларини ўзидан чиқарадиган моддалар-кислоталар деб, ўзидан гидроксил гуруҳини чиқарадиган моддалар эса асослар деб номланади. Комплекс бирикманинг таркибига ҳар хил лигандлар киради. Агар комплекснинг ички координацион сферасида водород ионларини эритмага чиқарадиган гуруҳ бўлса, унда бундай комплекс бирикмалар кислота хоссасига эга бўлади. Одатда бундай хоссаларга аква- ва аминокомплекслар эга. Масалан:



Агар комплекснинг ички координацион сферасида OH^- -ионлар бўлса, уларнинг ўрнини сув молекулалари эгаллаши мумкин (эритувчи сув) ва натижада комплекс бирикма асосли хоссага эга бўлади:



Координацияга учраган сув, аммиак еки таркибда водород бор бошқа лигандларни кислотали хоссалари уларнинг ҳолатдаги кислотали хоссаларга қараганда катта бўлади. Бунинг сабаби-мусбат зарядланган металл иони билан қисман мусбат зарядланган водород атоми орасида электростатик итариш кучлари бўлишида. Умумий ҳолатда бу қуйидаги схема билан изоҳланса бўлади (X-гетероатом):



Ҳақиқатда, эркин ҳолатда кучсиз бўлган кислоталарни комплекс бирикмадаги кислотали хоссалари кескин ортади. Бунга иккита мисол келтираемиз. H_3CN кислота жуда кучсиз, унинг диссоциаланиш константаси $K=7,2 \cdot 10^{-10}$. Бу лиганд темир(III) билан $H_3[Fe(CN)_6]$ комплекс бирикmani ҳосил қилади. Ҳосил бўлган кислотали комплекс кучли кислотага айланиб қолади. Демак, комплексда H_3CN нинг кислотали хусусияти кескин ортади. HF нинг диссоциаланиш константаси $K=7,4 \cdot 10^{-4}$, демак бу кислота ҳам кучсиз. Лекин бу бирикма кремний(IV) фторид билан ҳосил қилган $H_2[SiF_6]$ формулали комплекс кислотанинг кучи сульфат кислотанинг кучига яқин.

Комплекснинг кислотали хоссаи марказий ионнинг мусбат заряди ортиши билан кучайиши керак, чунки бунда металл иони билан водород атоми орасида итариш кучлари ортади. Ҳақиқатда, тажрибалар бу ҳулосани тасдиқлайди. Масалан, платина(IV) билан координацияга учраган сув молекуласи платина(II) билан координацияга учраган сув молекуласига қараганда

осонроқ H^+ ионларга парчаланеди ва, масалан, икки зарядли платинани $[Pt(NH_3)_3(H_2O)]^{2+}$ комплексининг кислотали хоссаси тўрт зарядли платинани $[Pt(NH_3)_3(H_2O)Cl_2]^{2+}$ комплексига қараганда анча кичик бўлади.

Металл ионини зарядидан ташқари комплекснинг кислотали хоссаси унинг умумий зарядига ҳам боғлиқ. Комплекс заррачани умумий мусбат заряди қанчалик катта бўлса, уни кислотали хоссаси шунчалик кучли бўлади, чунки мусбат заряд кўпроқ марказий металлда тўпланади. Масалан, платина(IV) нинг $[Pt(NH_3)_3(H_2O)Cl_2]^{2+}$ ва $[Pt(NH_3)_5(H_2O)]^{4+}$ комплексларидан иккинчи кучлироқ кислотали хоссани намойиш қилади.

Металл иони ўзига нейтрал лигандларини бириктирганда комплекс ионнинг радиуси ортади ва металл ионни ташқи сферада жойлашган анионлар билан тортишув кучи камаяди. Демак, агар MOH бирикмени ва унга бирорта нейтрал лиганд(L) билан $[ML_3]OH$ комплексни асосли хоссаларини солиштирсак, комплекснинг асосли хоссалари MOH асосга қараганда кучлироқ бўлиши керак. Тажрибалар бу хулосани тўлиқ тасдиқлайди. Масалан, $AgOH$, $Pt(OH)_2$, $Co(OH)_3$ формулалари кучсиз асослар $[Ag(NH_3)_2]OH$, $[Pt[(NH_2)_2CS]_4]OH$, $[Co(NH_3)_6](OH)_3$ комплекс бирикмаларига ўтиши билан комплексларни асосли хоссалари кескин ортади. Келтирилган комплекс бирикмалар кучли асосли хоссаларга эга бўлади.

Юқорида келтирилган факторлардан ташқари комплекс бирикмаларнинг кислота-асосли хоссаларига лиганднинг эркин ҳолатидаги диссоциация даражаси, лигандларнинг сони, уларнинг геометрик тузилиши ва π -акцепторли хоссалар таъсир қилади.

Одатда агар XH лиганд YH лигандга қараганда эркин ҳолатда кучлироқ кислотали хоссани намойиш қилса, унда бир хил таркибли комплекс бирикмада ҳам биринчи модданинг кислотали хоссаси иккинчи модданинг кислотали хоссасидан юқори бўлади. Масалан, эркин ҳолатда H_2S нинг кислотали хоссаси H_2O га қараганда кучли бўлгани учун $[M(NH_3)_5(H_2S)]^{n+}$ комплекснинг $[M(NH_3)_5(H_2O)]^{n+}$ комплексга қараганда кислотали хоссаси кучлироқ бўлади. Сувнинг кислотали хоссаси аммиакни кислотали хоссасидан кучлироқ, платина(IV) нинг аквакомплексларини кислотали диссоциацияланиш константалари унинг аммиокомплексларининг кислотали диссоциацияланиш константаларидан 10^3 – 10^5 баравар катта. Кислотали диссоциацияланишга учрайдиган лигандларнинг сони комплексда кўпайиши билан комплекснинг кислотали диссоциация константаси ортади. Масалан,

$[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$, $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]^{3+}$, $[Co(NH_3)_3(H_2O)_3]^{3+}$, $[Co(NH_3)_2(H_2O)_4]^{3+}$ комплексларнинг қаторида кислотали диссоциацияланишга учрайдиган сув молекулаларининг сони 1 дан 4 га ортиши билан комплексларнинг биринчи босқичли диссоциацияланиши константалари ортади:

$$2,04 \cdot 10^{-6}; 6,03 \cdot 10^{-6}; 1,88 \cdot 10^{-5}; 4,00 \cdot 10^{-4}.$$

Бунинг сабаби лигандларнинг сони ортиши билан протонларнинг бир-биридан электростатик итариш кучлари ортиб боришидан иборат.

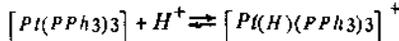
Ички координацион сферани геометрик тузилиши ҳам комплекс бирикмени кислота-асосли хоссасига таъсир қилади. Баъзи цис-тузилишга эга бўлган комплексларнинг кислотали хоссаларига қараганда катта бўлади, баъзиларида эса кичик бўлади. Бунинг сабаби шундан иборатки, цис- ва транс-изомерларнинг кислота-асосли хоссасини намойиш қилишига бир нечта факторлар таъсир қилади (тарс-таъсир этиш (IX боб), протонларнинг бир-биридан "итариши", протон йўқотган комплекснинг ҳўшимча сабабларга кўра барқарор бўлиб олиш ва ҳоказо).

Комплекс бирикманинг таркибида π -акцепторли лигандлар бўлса, унда ҳамма вақт комплекснинг кислотали хоссалари ортади. Масалан, $[Os(NH_3)_6]^{3+}$, $[Os(NH_3)_5N_2]^{3+}$ ва $[Os(NH_3)_5CO]^{3+}$ комплексларнинг pH қий-матлари 16,6 ва 2-3 га тенг. Бу қонуниятни сабаби қуйидагидан иборат. π -Акцепторли лигандлар металл ионидан электрон zichликни ўзига қисман тортиб олади ва натижада унинг мусбат эффектив заряди ортади. Бу ҳодиса ўз навбатида металл иони билан протон орасидаги электростатик итариш кучларни оширади ва натижада комплекснинг кислотали хоссаси ортади.

Юқорида биз асосан комплекс бирикманинг кислотали хоссаларини кўриб чиқдик. Асосли хоссаларни одатда π -комплекслар еки таркибида π -акцепторли лигандлар бор комплекслар намойиш қилади. Масалан, гидрилли ҳалқапентадентенил аниони ($C_5H_5^-$) бор ренийнинг π -комплекси $[Re(C_5H_5)H]$ ўзига протонни бириктириш қобилиятга эга:

$$[Re(C_5H_5)_2H] + H^+ \rightleftharpoons [Re(C_5H_5)_2H_2]^+$$

нинг асосли хоссаси аммиакни асосли хоссасидан озгина камроқ ҳолос. Таркибида π -акцепторли $P(C_6H_5)_3$ лиганд бор платина(0) нинг $[Pt(PPh_3)_3]$ комплекси ҳам ўзига протонни бириктириши мумкин:



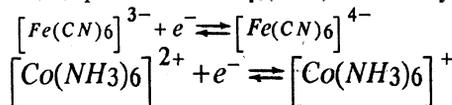
Битта қўшимча гуруҳда жойлашган ўтиш металллар бир хил лигандлар билан ҳосил қилган комплексларнинг асосли хоссалари металлларнинг таркибий номери ортиши билан кучайиб боради.

7.2. КООРДИНАЦИОН БИРИКМАЛАРНИНГ ОКСИДЛАНИШ-ҚАЙТАРИЛИШ РЕАКЦИЯЛАРИ

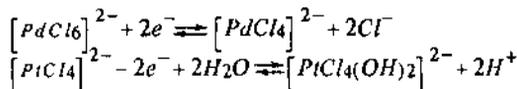
Анорганик бирикмаларга ўхшаб координацион бирикмалар ҳам ҳар хил оксидланиш-қайтарилиш реакцияларига учрайди. Бундай реакцияларни қуйидаги турларга бўлиш мумкин:

- 1) Координацион бирикмаларда марказий ионнинг оксидланиши еки қайтарилиши;
- 2) координацияга учраган лигандларни оксидланиш-қайтарилиш реакциялари;
- 3) металл иони ва лигандлар орасида оксидланиш-қайтарилиш реакциялари;
- 4) иккита комплекс бирикма орасида оксидланиш-қайтарилиш реакциялари.

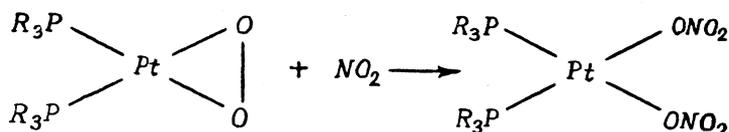
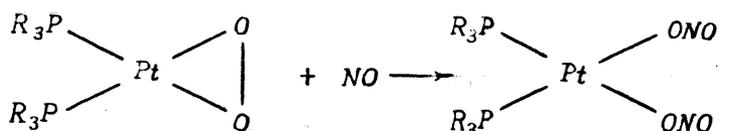
Биринчи турга киритилган оксидланиш-қайтарилиш реакциялари содир бўлишида комплекс бирикманинг координацион сони ўзгармаслиги ҳам мумкин, масалан:



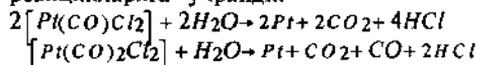
ва ўзгариши ҳам мумкин, масалан:



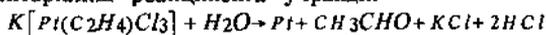
Комплекснинг координацион сони ўзгармай содир бўладиган оксидланиш еки қайтарилиш жарасни тез кетади ва одатда қайтарувчан бўлади. Реакция пайтида комплекснинг координацион сони ўзгариши баъзи кимсвий боғларни узилишига ва янги кимсвий боғларни ҳосил бўлишига олиб келади. Бу ўз навбатида оксидланиш-қайтарилиш реакциянинг кинетикасига таъсир қилади.



Учинчи турга киритилган оксидланиш-қайтарилиш реакциялари кўп учрайди. Бундай реакцияларни ички молекуляр оксидланиш-қайтарилиш реакциялари деб номласа ҳам бўлади, чунки электронларни ўтиши координацион бирикма молекуласининг ичида содир бўлади. Масалан, сувли эритмада $[Pt(CO)_2Cl_2]$ комплекс бирикма қуйидаги ички молекуляр оксидланиш-қайтарилиш реакцияларига учрайди:

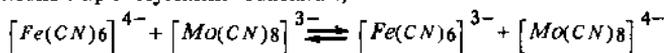


Цейзе тузи $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$ $90^{\circ}C$ дан юқори температурада қуйидаги оксидланиш-қайтарилиш реакциясига учрайди:



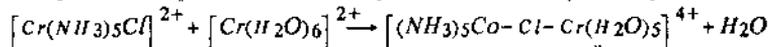
Бу реакцияда платина(II) этиленни сирка альдегидгача оксидлаб ўзи платина(0) гача қайтариледи.

Ниҳоят тўртинчи турга киритилган оксидланиш-қайтарилиш реакцияларини кўриб чиқамиз. Бу реакциялар иккита комплекс бирикма орасида содир бўлгани учун улар ёки ташқи сферали, ски ички сферали механизм бўйича кетишлари мумкин. Масалан,

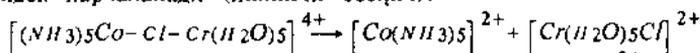


реакцияни, олсак, у ташқи сферали механизм бўйича кетади, чунки комплекс анионлар бир-бири билан тўқнашиш пайтида электронлар битта барқарор комплексдан иккинчи барқарор комплексга ўтади.

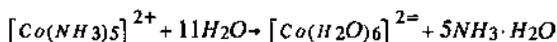
Ички сферали механизм бўйича кетадиган реакцияларда лигандлар қатнашади. Масалан, $[Cr(NH_3)_5Cl]^{2+}$ ва $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ комплекс катионлар орасидаги реакция уч босқичда кетади. Биринчи босқичда оралиқ Cr-Cl ионлари кўприк вазифани бажарадиган икки ядролу комплекс ҳосил бўлади:



Икки ядролу комплекс катионнинг ичида электрон ўтиши натижасида кобальтнинг оксидланиш даражаси +3 дан +2 га камаяди, хромнинг оксидланиш даражаси эса +2 дан +3 га кўпаяди. Оралиқ комплексда Cr-Cl боғ Co-Cl боғга нисбатан мустақкам, шунинг учун қуйидаги схемада кўрсатилгандек парчаланеди (иккинчи босқич):

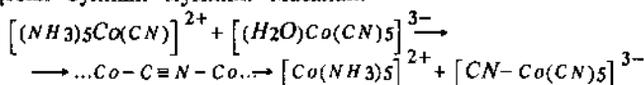


Реакциянинг учинчи босқичида ҳосил бўлган $[Co(NH_3)_5]^{2+}$ комплекс анион сувли эритмада акватацияга учрайди (аммиак молекулалари сув молекулаларга алмашади ва қўшимча яна битта сув молекуласи координацияга учрайди):

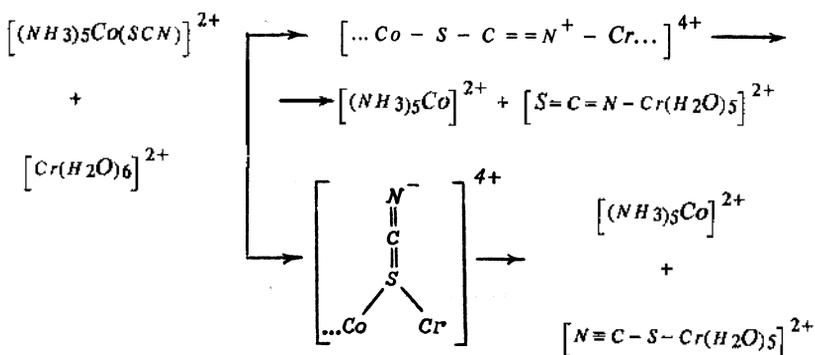


Кўрсатилган оксидланиш-қайтарилиш реакциясида кўприкли лиганднинг (Cl-ини) роли жуда катта, чунки у орқали электронлар икки ядроли комплексда битта металл катионидан иккинчи металл катионига ўтади.

Баъзи ҳолатларда оралиқ комплексда кўприк вазифасини кўп атомли лиганд бажарса, оксидланиш-қайтарилиш реакция натижасида боғ изомерлари ҳосил бўлиши мумкин. Масалан:



Натижада ҳосил бўлган кобальт(III) нинг цианокомплексида бешта CN-лиганд углерод атом орқали, олтинчи CN-лиганд эса азот орқали кобальт(III) билан боғланган. Боғ изомерлари кўприк лиганд иккита металл ионини ҳар хил усулда боғлаб туриши натижасида ҳам ҳосил бўлади, масалан:

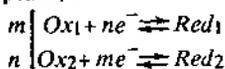


7.3. КООРДИНАЦИОН БИРИКМАЛАРНИНГ ОКСИДЛАНИШ-ҚАЙТАРИЛИШ ПОТЕНЦИАЛЛАРИГА ЛИГАНДЛАР ТАБИАТИНИНГ ТАЪСИРИ.

Маълумки, ҳар қандай оксидланиш-қайтарилиш реакцияси

$$mOx_1 + nRed_2 \rightleftharpoons mRed_1 + nOx_2$$

иккита ярим реакция



орқали ифодаланса бўлади (Ox_1 ва Ox_2 - оксидловчилар, Red_1 ва Red_2 - қайтарувчилар). Ҳар қандай ярим реакция ўзига тегишли оксидланиш-қайтарилиш потенциалига эга. Бу потенциал Нернст тенгласи билан ифодаланади:

$$E_{Ox/Red} = E^0_{Ox/Red} + \frac{RT}{nf} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

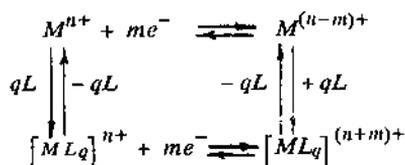
Бу тенгламада a_{Ox}, a_{Red} - оксидловчи ва қайтарувчиларни активлиги, $E_{Ox/Red}$ - стандарт потенциал, яъни $a_{Ox} = a_{Red} = 1$ га тенг бўлганда ярим реакциянинг потенциали.

Маълумки, $a_{Ox} = f_{Ox} \cdot [Ox]$ ва $a_{Red} = f_{Red} \cdot [Red]$ (f - активлик коэффициенти). Шунинг учун Нернст тенгласини қуйидагича ёзиш мумкин:

$$\begin{aligned}
 E_{OxRed} &= E_{OxRed}^0 + \frac{RT}{nf} \cdot \ln \frac{f_{Ox} \cdot [Ox]}{f_{Red} \cdot [Red]} = \\
 &= E_{OxRed}^0 + \frac{RT}{nf} \cdot \ln \frac{f_{Ox}}{f_{Red}} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[Ox]}{[Red]} = \\
 &= E_{OxRed}^0 + \frac{RT}{nf} \cdot \ln \frac{[Ox]}{[Red]}
 \end{aligned}$$

Бу тенглама E_{OxRed}^0 одатда формал потенциал деб номланади. Эритмадаги моддаларни концентрациялари кичик бўлиб активлик концентрацияга деярли тенг бўлса, формал потенциал стандарт потенциалга тенг бўлади.

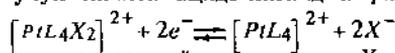
Комплекс ҳосил бўлиш оксидланган ва қайтарилган моддалар орасидаги мувозанатини ўнг ёки чап томонга силжитади. Умумий ҳолда агар лигандлар нейтрал молекулалар бўлса (qL , q - лигандлар сони) ва комплекс бирикмани реакция пайтида координацион сони ўзгармаса, комплекс ҳосил бўлиш натижасида мувозанатларни қуйидаги умумий ҳолатда ёзса бўлади:



Демак, комплекс ҳосил бўлиш пайтида ҳам оксидланган, ҳам қайтарилган ҳолатдаги комплексларнинг потенциаллари ўзгаради. Агар бунда қайтарилган ҳолатдаги комплекс кўпроқ барқарорликка эга бўлса, унда Нернст тенгласига биноан системани оксидланиш-қайтарилиш потенциали кўпаяди. Тескари ҳолатда, яъни оксидланиш комплекснинг барқарорлиги катта бўлса, унда системанинг оксидланиш-қайтарилиш потенциали камаяди.

Комплекс бирикманинг оксидланган ёки қайтарилган ҳолатларининг мустаҳкамлиги металл ионининг электрон структурасига, лигандларнинг табиатига ва бошқа факторларга боғлиқ. Комплекс бирикманинг оксидланиш-қайтарилиш хоссаларига лиганд табиатини ўрганиш учун эритмада оксидланган ва қайтарилган комплекслар орасида мувозанат содир бўлиши керак. Бундай шартга жуда кам металллар жавоб берадилар, кўпинчиси термодинамик томонлама мустаҳкам бўлган оксидланган ёки қайтарилган ҳолатга тўлиқ ўтиб кетади. Платина ва рутений комплекслари инерт бўлгани учун ҳўйилган шартга жавоб беради ва жуда кўп экспериментал натижалар шундай комплексларда олинган.

Платина(II) ва платина(IV) комплексларини кўриб чиқамиз. Платина(IV) комплекслари октаэдрик, платина(II) комплекслари эса квадрат-текис тузилишга эга. Платина(IV) ионнинг комплексидан платина(II) ионнинг комплексига ўтиш учун иккита ацидо-лиганд ажралиб чиқиши керак:



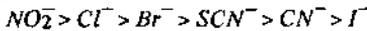
Бу ерда L - монодентат нейтрал лиганд, X - бир зарядли ацидо-лиганд. Демак, Нернст тенгласини бундай мувозанат учун қуйидагича ёзиш мумкин:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nf} \ln \frac{[PtL_4X_2]^{2+}}{[PtL_4]^{2+} \cdot [X^{-}]^2}$$

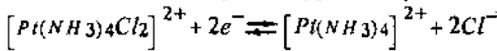
Одатда тажриба олиб боришда бир зарядли ацидо-лигандни эритмадаги концентрацияси 1г-ион/л га тенг бўлади. Шунинг учун юқоридаги тенглама содалашади ва оксидланиш-қайтарилиш потенциали фақат оксидланган платина(IV) комплекснинг концентрацияси билан қайтарилган платина(II) комплекснинг концентрациясидан боғлиқ бўлади:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nf} \ln \left[\frac{[PtL_4X_2^{2+}]}{[PtL_4^{2+}]} \right]$$

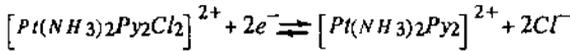
Демак, лиганд L ва ацидо-лиганд X нинг табиатини ўзгартириб, уларнинг E ски E^0 га таъсирини кўриб чиқса бўлади. Тажрибага биноан платина(IV)-платина(II) системада оксидланиш-қайтарилиш потенциали ацидо-лигандларнинг қуйидаги жойланиш қаторига қараб камаяди:



Демак, энг юқори потенциалларга нитритли комплекслар эга. Энди система потенциалига L табиатини таъсирини кўриб чиқамиз.

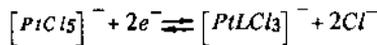


ва



мувозанатларни формал оксидланиш-қайтарилиш потенциаллари 0.619 в ва 0,776 в га тенг (октаэдрик ва квадрат-текис комплекслар транс-тузилишга эга). Демак, аммиакнинг ўрнига пиридинни алмаштириш кескин E^0 ни қийматини оширади. Иккала лиганд ҳам атом орқали координацияга учраган. Лекин аммиак фақат σ -донорли хусусиятини намоиш қила олса, пиридин ҳам σ -донорли, ҳам π -акцепторли хусусиятларни намоиш қилади. Платина(II) комплексларида π -датив боғ ҳосил қилаоладиган d -орбиталлар сони платина(IV) комплексларидан кўп. Шунинг учун π -акцепторли лигандлар платина(II) комплексни кўпроқ мустаҳкамлайди. Натижада пиридин платина(II) оксидланиш даражасидаги комплексни ($[Pt(NH_3)_2Py_2]^{2+}$) платина(IV) оксидланиш даражасидаги комплексга ($[Pt(NH_3)_2Py_2Cl_2]^{2+}$) нисбатан кўпроқ мустаҳкамлайди. Ҳақиқатда, тажрибада топилгандек, пиридин аммиакка нисбатан системанинг E^0 қийматини оширади.

Келтирилган натижаларни ва уларни тушунтиришни бошқа π - акцепторли лигандларнинг комплексларига ҳам тарқатса бўлади. Масалан



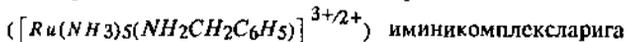
системада (тажрибалар 1 М NaCl эритмасида олиб борилган), $l = NH_3, Py, (CH_3)_2SO$ қаторда E^0 қиймати қуйидагича ўзгаради: 0.73в; 0,763в; 0,825в. Демак, кучли π -акцепторли хоссага эга бўлган диметилсульфоксид пиридинга нисбатан ҳам E қийматини ошириб юборади.

Юқорида айтиб ўтилгандек, N_2 ва CO энг кучли-акцепторли хоссага эга бўлган лигандлар ва таркибида бундай лигандлар бор комплекслар учун E^0 қийматини катта бўлишини кутиш керак эди. Ҳақиқатда, 31-жадвалдан кўриниб турибдики, N_2 ски CO лигандлар бўлса, E^0 қиймати катта бўлади (рутенийнинг оксидланиш даражаси +3 дан +2 га ўтиш пайтида лигандлар ажралиб чиқмайди, металл ионининг координацион сони доим олтига тенг бўлади).

Рутений комплексларнинг расмий оксидланиш-қайтарилиш потенциаллари

Комплексларнинг оксидланиш-қайтарилиш жуфти	E, в
$[Ru(NH_3)_6]^{3+/2+}$	0,05
транс- $[Ru(NH_3)_4Py_2]^{3+/2+}$	0,49
цис- $[Ru(NH_3)_4Py_2]^{3+/2+}$	0,50
$[RuPy_6]^{3+/2+}$	1,29
$[Ru(dipy)_3]^{3+/2+}$	1,53
$[Ru(phen)_3]^{3+/2+}$	1,54
$[Ru(NH_3)_5(N \equiv CCH_3)]^{3+/2+}$	0,43
$[Ru(NH_3)_5(NH_2CH_2C_6H_5)]^{3+/2+}$	0,12
$[Ru(NH_3)_5(NH = CHC_6H_5)]^{3+/2+}$	0,32
$[Ru(NH_3)_5(N \equiv CC_6H_5)]^{3+/2+}$	0,51
$[Ru(NH_3)_5(OH)]^{2+/+}$	-0,42
$[Ru(NH_3)_5Cl]^{2+/+}$	-0,04
$[Ru(NH_3)_5Br]^{2+/+}$	-0,03
транс- $[Ru(NH_3)_4Cl_2]^{+/0}$	-0,16
цис- $[Ru(NH_3)_4Cl_2]^{+/0}$	-0,11
транс- $[Ru(NH_3)_4PyCl_2]^{2+/+}$	0,20
цис- $[Ru(NH_3)_4PyCl_2]^{2+/+}$	0,17
$[Ru(dipy)_2Cl_2]^{+/0}$	0,65
транс- $[Ru(NH_3)_4PyBr_2]^{2+/+}$	0,10
цис- $[Ru(NH_3)_4PyBr_2]^{2+/+}$	0,19
транс- $[Ru(NH_3)_4PyI_2]^{2+/+}$	0,23
цис- $[Ru(NH_3)_4PyI_2]^{2+/+}$	0,18
цис- $[Ru(NH_3)_4(H_2O)(OH)]^{2+/+}$	-0,04
$[Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{3+/2+}$	-0,12
транс- $[Ru(NH_3)_4(H_2O)(OH)]^{2+/+}$	0,08
$[Ru(NH_3)_4(H_2O)_2]^{3+/2+}$	0,10
$[Ru(NH_3)_4(H_2O)\{S(CH_3)_2\}]^{3+/2+}$	0,48
$[Ru(NH_3)_4(H_2O)\{P(OEt)_3\}]^{3+/2+}$	0,70
$[Ru(NH_3)_4\{P(OEt)_3\}_2]^{3+/2+}$	0,88
цис- $[Ru(NH_3)_4(H_2O)N_2]^{3+/2+}$	0,94
транс- $[Ru(NH_3)_4(H_2O)N_2]^{3+/2+}$	1,30
цис- $[Ru(NH_3)_4(H_2O)CO]^{3+/2+}$	1,09
транс- $[Ru(NH_3)_4(H_2O)CO]^{3+/2+}$	1,14

Маълумки, бир қатор лиганд молекулаларида маълум боғнинг тартиби ортиши билан лигандларнинг π - акцепторли хоссалари ортади. Ўз навбатида бундай лигандларнинг комплексларини оксидланиш-қайтарилиш потенциал қийматларининг ҳам ортишини кутиш керак. Ҳақиқатда, 31-жадвалдан кўриниб турганидек ренийнинг аминокомплексларидан



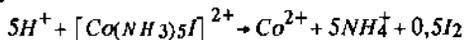
$([Ru(NH_3)_5(N \equiv CC_6H_5)]^{3+/2+})$ ўтиш билан системаларнинг E^0 қийматлари қонуниятли равишда ортиб боради. Демак, донор атомда π - бўшаштирувчи орбиталлар сони ортиши билан уларнинг марказий ион d - орбиталаридан электронларни ўзига қабул қилиш имконияти кучаяди. Таркибида кучли π - акцепторли лигандлар тутган рутений(III) комплексларни юқори потенциалга эга бўлиши уларни анорганик ва органик синтезларда стехиометрик оксидловчи сифатида ишлатишга имкон беради.

31-жадвалдан таркибида ОН-лиганд бор комплексларнинг потенциалларини жуда кичик қийматларига эга бўлиши кўриниб турибди. ОН-гуруҳнинг марказий металл иони билан π - донорли ўзаро таъсир этиши бунга сабаб бўлади. Демак, π - акцепторли лигандлар E^0 қийматини кўпайтирса, π - донорли лигандлар бу қийматини камайтиради.

7.4. КООРДИНАЦИОН БИРИКМАЛАРНИНГ ФОТОКИМЕВИЙ ОКСИДЛАНИШ-ҚАЙТАРИЛИШ РЕАКЦИЯЛАРИ.

Нур таъсирида содир бўладиган реакциялар фотохимевий реакциялар деб номланади. Ёруғлик квантини ютган молекулаларнинг ҳаммаси ҳам реакцияга киришмайди, шунинг учун квант унум деб номланган тушунча ишлатилади. Реакцияга учраган молекулалар ёки ионлар сонини ютилган квантлар сонига нисбати квант унуми деб номланади.

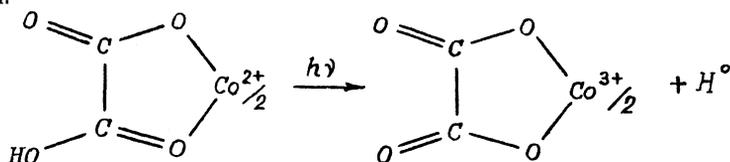
Фотонлар таъсирида оксидланиш-қайтарилиш реакциялари содир бўлиши фотонларнинг энергияларига ($h\nu$), лигандларнинг ва металлнинг табиатига боғлиқ. Агар комплекс молекула нур ютганда қўзғалган ҳолатга ўтиб $d-d$ - электрон ўтиш содир бўлса, унда таркибида нитрит-, азид- ва иодид-каби қайтарувчи лигандлар бор. комплекслар катта квант унум билан оксидланиш-қайтарилиш парчаланиш реакцияларига учрайди. Реакция пайтида оралиқ моддалар сифатида эркин радикаллар пайдо бўлади. Лекин кўпинча комплекс бирикмаларни фотохимевий оксидланиш-қайтарилиш реакцияларига учратиш учун фотонларни энергиялари ультрабинафша соҳасида бўлиши керак. Масалан, $[Co(NH_3)_5f]^{2+}$ комплекс ионни фотохимевий реакцияга учратиш учун эритма заряд ўтказиш соҳасида бўлган нур энергияси билан таъсир қилиш керак. Натижада қуйидаги оксидланиш-қайтарилиш реакцияси содир бўлади:



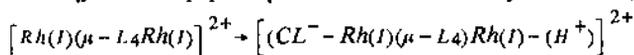
Нур таъсирида эритмада оксидланиш-қайтарилиш реакциялари билан бир вақтда лигандларнинг алмашилиши ва бошқа атомларнинг оксидланиш даражаси ўзгармайдиган реакциялар кетиши мумкин. Шунинг учун фотохимевий оксидланиш-қайтарилиш реакцияларини музлатилган эритмаларда ўрганиш қулай. Реакциялар электронлар таъсирида бориши сабабли кўпинча фотохимевий оксидланиш-қайтарилиш реакцияларини уч турга бўлиш мумкин:

1. Комплекسدан эритмага электрон ўтиши реакциялари. Бундай реакциялар натижасида электрон комплекسدан эритмага ўтиб одатда H^+ ионларни H^0 гача қайтаради. Масалан, кобальт(II) нинг оксалатли комплексига музлатилган кислотали муҳитга эга бўлган эритмада нур таъсир этилса,

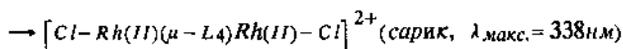
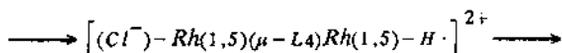
қуйидаги оксидланиш-қайтарилиш реакцияси кетиб кобальт(II) иони кобальт(III) ионига оксидланади, лиганд таркибига кирган H^+ ион эса H^0 га қайтарилади:



Родий(I)нинг икки ядроли $[Rh(CNCH_2CH_2CH_2NC)_4Rh]^{2+}$ (қисқа ёзилишда $[Rh_2(\mu-L_4)]^{2+}$) комплекси 12 M HCl дан ҳаво рангли эритмани ҳосил қилади ва эритма электрон спектрда 578 нм тўлқин узунлидаги нурни ютади. Бу эритмага 546 нм тўлқин узунликка эга нур таъсир қилинса эритмани ранги сариқ тусга кириб эритмада родий(II)нинг $[Rh_2(\mu-L_4)Cl_2]^{2+}$ комплекси ҳосил бўлиб, водород ажралиб чиқади ва ҳосил бўлган эритма электрон спектрда 338 нм тўлқин узунли нурни ютади. Реакция қуйидаги фараз қилинган механизм бўйича кстади:



(ҳаво рангли, $\lambda_{\text{макс.}}=578\text{нм}$) \longrightarrow



2. Эритмадан комплекс ионга электрон ўтиши. Бундай реакциялар содир бўлиши учун эритмага электрон бериш мумкин бўлган оксидланаётган органик бирикма қўшилади. Масалан, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ни $[Fe(CN)_6]^{4-}$ га фотолитик равишда қайтариш учун муз ҳолатга ўтказилган эритмаларга карбон-, окси- ёки аминокислоталар, аминлар ёки этанол қўшилади ва 33000-38000 см энергияга эга нур таъсир эттирилади. Оксидланиш-қайтарилиш реакцияси пайтида органик молекуладаги битта электрон комплекс ионга ўтиб марказий ионнинг оксидланиш даражасини +3 дан +2 га пасайтиради, органик молекула эса эркин радикал ҳолатга ўтади. Масалан, $RCOON$ умумий формулалари карбон кислота R радикалга ўтади, этанол CH_3CHON радикалга ўтади ва ҳоказо.

3. Ички сферали электрон ўтиш. Кўп ҳолатларда комплекс бирикмага лиганд ва металл орасида заряд ўтиш учун старли энергияга эга бўлган нур билан таъсир этилса, электрон лиганддан металлга ўтади. Натижада марказий металлнинг оксидланиш даражаси пасаяди, лиганд эса эркин радикалга айланади. Масалан, барча юқори оксидланиш даражага эга металлларнинг карбон кислоталар ва оксалат-ионлар билан ҳосил қилган комплекслари фотолит қилинганда R , COO^- , $C_2O_4^-$, HCO ва атомар водород ҳосил бўлади. Марказий ионларни (масалан, церий(IV) ни, кобальт(III) ни ва темир(III) оксидланиш даражалари эса пасаяди.

УШ. БОБ.

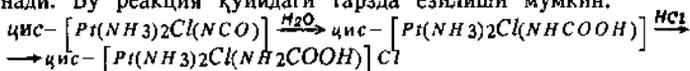
КООРДИНАЦИЯ ҚАВАТИДАГИ ЛИГАНДЛАРНИНГ РЕАКЦИОН ХОССАЛАРИ

Одатда эркин ҳолатда бўлган ва металл билан координацияга учраган лиганднинг кимёвий хоссалари бир-биридан кескин фарқ қилади. Координация жараснида лиганднинг баъзи кимёвий хоссалари сусаяди еки умуман йўқолади ва шу билан бирга янги хоссалари пайдо бўлади. Координацияда қатнашган лиганднинг кимёвий хоссаларини ўрганиш гомоген катализни комплекслар таъсирида боришини чуқурроқ тушунишга ердан беради. Шунинг учун лиганднинг координация жараснида реакцион хоссаларини билиш катта аҳамиятга эга.

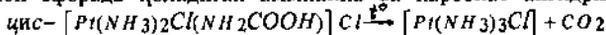
8.1. КООРДИНАЦИЯ ЖАРАЁНИДА БАЪЗИ АНОРГАНИК ЛИГАНДЛАРНИНГ РЕАКЦИОН ХОССАЛАРИ

Координация жараёнида аммиак ўзини асосли хоссаларини деярли йўқотади, чунки асосли сабабчи бўлган азот атомидаги жуфт электронлар металл билан боғланиб қолади. NO_2 -гуруҳ эркин ҳолатда жуда осон калий перманганат тузи билан оксидланади. Лекин агар бу гуруҳ платина (IV) комплекснинг ички сферасида жойлашса, унга калий перманганат таъсир қилмай қолади. Маълумки, цианид-ион KCN бошқа тузлар таркибида жуда кучли заҳар хусусиятни намоёйиш қилади. Аммо бу ион комплекс бирикманинг таркибида бўлса, унинг заҳарли хусусияти кескин камаяди еки умуман йуқолади.

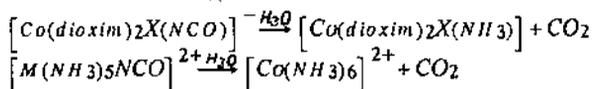
Платина (II) билан координацияга учраган цианит-ион (NCO^-) иссиқ хлорид кислотани сувли эритмасида карбамин кислотага (NH_2COON) айланади. Бу реакция қўйидаги тарзда ёзилиши мумкин:



Координацияга учраган карбамин кислота эритма қиздирилганда координацион сферада қоладиган аммиакка ва карбонат ангидридга парчланади:

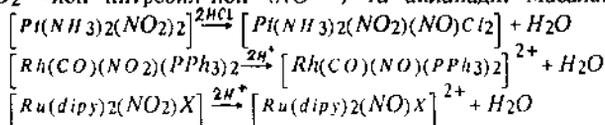


Кобальт (III), родий (III), ва рутений (III) нинг баъзи комплексларида координацияга учраган NCO^- -ион кислотали муҳитда аммиакка айланади:



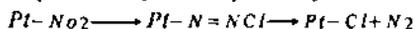
Кобальт (III) билан координацияга учраган розано-гуруҳ (NCS^-) водород пероксид таъсирида реакция шароитига қараб аммиакка, еки цианид-ионга айланади. NCS^- -гуруҳ аммиакка айланиши бу гуруҳ бевосита металл атомига азот орқали координацияга учраганлигини кўрсатади.

Координацияга учраган нитрит-гуруҳнинг (NO_2^-) кимёвий хоссалари батафсил ўрганилган. Одатда реакция кислотали муҳитда содир бўлса, NO_2^- -ион нитрозил-ион (NO^+) га айланади. Масалан:

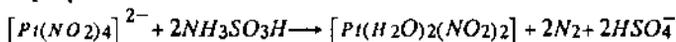


Агар платина (II), платина (IV) комплексларининг таркибида NO_2^- -ион

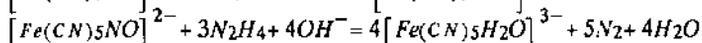
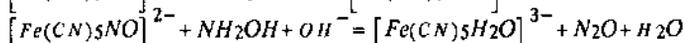
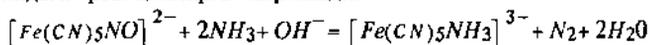
бўлиб уларга қайтарувчи моддалар таъсир қилинса, NO_2^- -гуруҳ аммиак ёки азотга айланиши мумкин. Одатда қайтарувчи сифатида водород ёки аммоний хлорид ишлатилади. Аммоний хлорид таъсирида кетадиган реакция механизмида ораллиқ диазобирикма ҳосил бўлади:



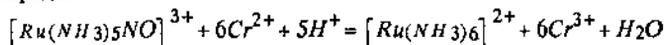
Ички координацион сферада жойлашган NO_2 -гуруҳни комплексдан ташқариб ташлаш учун одатда комплексга сульфамин кислота (NH_2SO_3H) таъсир қилинади:



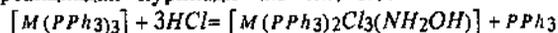
Координацияга учраган нитрозил-гуруҳ кимёвий реакцияларда электроакцептор ёки электронодонор хусусиятларни намоён қилади. Модданинг электроакцептор хусусиятлари комплекс бирикмани донор молекулалар билан реакцияга киришганидан кўриниб туради. Масалан, натрий нитропруссиданион ($[Fe(CN)_5NO]^{2-}$) аммиак, гидроксилламин ва гидразин билан ишқорий муҳитда қуйидаги реакцияларга киришади:



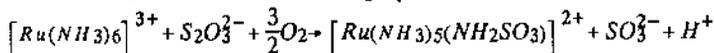
Координацияга учраган NO -гуруҳ N_2 ва N_2O дан ташқари NH_3 , N_2H_4 ва NH_2OH бирикмаларга қайтарилиши мумкин. Масалан, хром (III)- иони $[Ru(NH_3)_5NO]^{3+}$ комплексидаги NO -гуруҳни кислотали шароитда NH_3 га қайтаради:



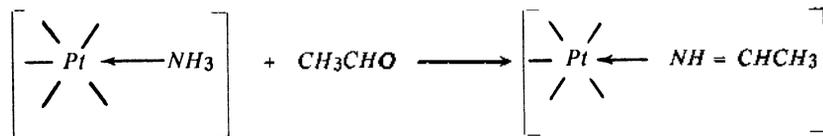
Нитрозил-гуруҳнинг электрондонор хусусиятлари уни протон ёки протонлар бириктириб HNO ёки NH_2OH бирикмаларга ўтишдан ва оксидланишга учраш мумкинлигидан кўриниб туради. Оксидловчилар сифатида O_2 ёки NO бўлади. Координацияга учраган NO лигандни NH_2OH га айланиши қуйидаги реакциядан кўринади ($M = Rh, Ir$):



Юқорида айтиб ўтилгандек, баъзи ҳолатларда координацияга учраган лигандлар янги кимёвий хоссаларни намоён қилади. Бунга бўш ва комплекс ҳолатда бўлган аммиакни олтингургут(IV) оксиди билан реакцияси мисол бўлади. Агар аммиак бўш ҳолатда бўлса, у олтингургут(IV) оксиди билан аммоний сульфит тузини (NH_5SO_3) ҳосил қилади, $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ эса SO_2 ва O_2 билан сульфамин кислотасининг анионига айланади. Бу реакция тиосульфат-анион ($S_2O_3^{2-}$) олинганда осонроқ кетади:

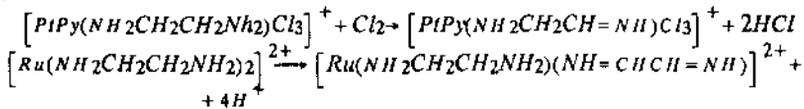


Координацияга учраган аммиак бирорта альдегидни эритмасида бўлса, у шу альдегид билан реакцияга киришиб имин ҳосил қилади. Масалан, $[Pt(NH_3)_2(NCl_2)(NO_2)_2Cl]$ комплекс ацетальдегид эритмасида эритилса, координацияга учраган аммиак ацетальдегид билан қуйидаги реакцияга киришади:



8.2. КООРДИНАЦИЯГА УЧРАГАН БАЪЗИ ОРГАНИК МОДДАЛАРНИНГ РЕАКЦИОН ХОССАЛАРИ

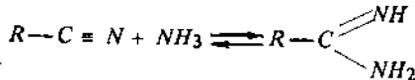
Комплекс бирикманинг ички сферасига кирган алифатик аминлар оксидловчилар таъсирида ёки анодда электрокимё усулида оксидлаш натижасида одатда иминларга айланадилар. Қуйидаги реакциялар бунга мисол бўлади:



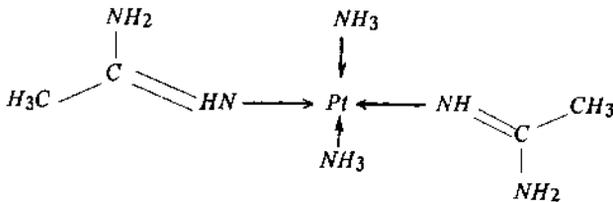
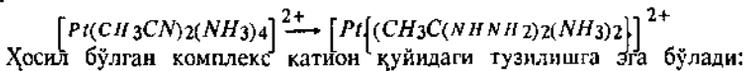
Иминлардан ташқари координацияга учраган аминлар оксидланиб нитрилларни ҳам ҳосил қилиши мумкин. Масалан, $[Ru(NH_2CH_3)_6]^{2+}$ таркибидаги метиламин комплексдан ҳаво ўтказилган пайтида цианидга (CN^-) айланади:



Маълумки, органик нитриллар (RCN) аммиак билан реакцияга киришиб амидинлар деб номланган бирикмаларни ҳосил қилади:

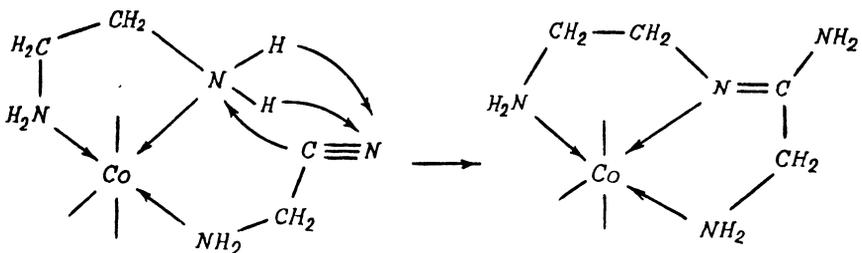


Комплекснинг ички сферасида нитриллар билан аммиак молекулари бўлса, бундай реакция уларнинг орасида кетиши мумкин экан. Масалан, $[Pt(CH_3CN)_2(NH_3)_4]Cl_2 \cdot 2H_2O$ комплекс қуйидаги ички сфера реакциясида қатнашади:



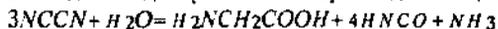
Агар комплекс бирикмани ички сферасида ҳам NH_2 -гурӯҳли, ҳам $C \equiv N$ -гурӯҳли органик бирикмалар бўлса, улар бир-бири билан жуда тез янги лиганд ҳосил қилади. Масалан,

цис- $[Co(NH_2CH_2CH_2NH_2)(NH_2CH_2CN)Cl]^{2+}$ комплекс катион қуйидаги ички сферали бирикиш реакциясига учрайди ва янги уч дентатли амидин ҳосил бўлади:



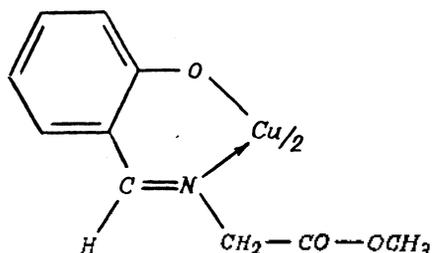
Аmmo юқоридаги комплексни сувли эритмасига симоб(II)-ионни қўшилса, ички сферали бирикиш реакцияни ўрнига координацияга учраган NH_2CH_2CN гидролизга учраб $NH_2CH_2CONH_2$ формулали амидга айланади.

Амидлардан ташқари нитриллар гидролиз пайтида карбон кислоталаргача гидролизланишлари мумкин. Масалан, дицианни мис(I) билан комплекси 1 M HCl да 6 соат давомида қайнатилса эритмада глицин пайдо бўлади:

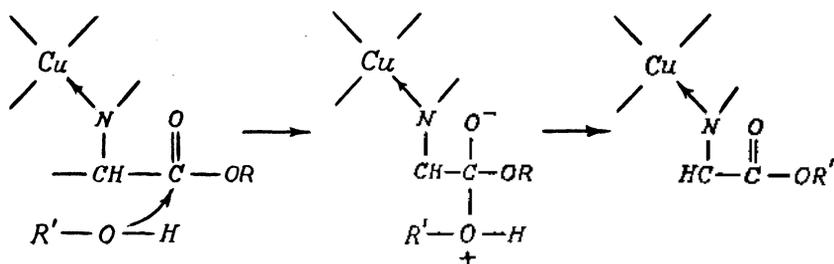


Бу реакция Ер юзида оксилларни пайдо бўлишида маълум босқич бўлиши мумкин.

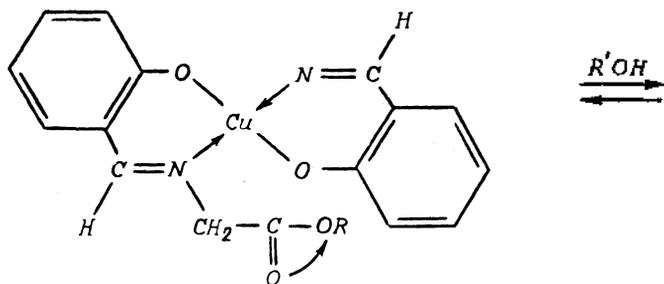
Агар хелат бирикма ҳосил қилган лиганднинг таркибида мураккаб эфир қисми бўлса, қайта этерификация реакциялари дастлабки органик модданинг қайта этерификация реакцияларига қараганда тез боради. Масалан, қуйидаги комплекс

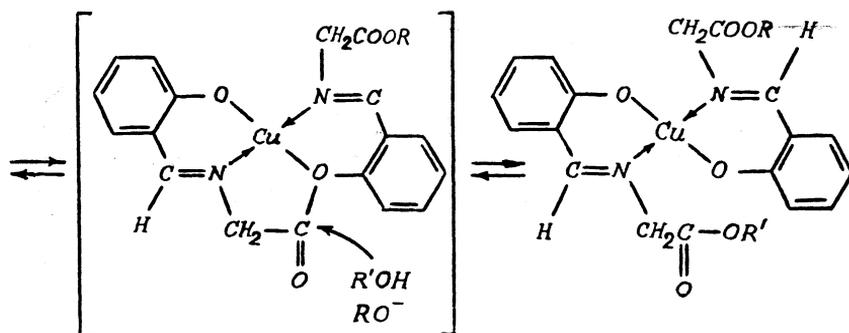


бутил спиртда эритилса, метоксигуруҳ 10 минут ичида бутоксигуруҳга айланади. Комплекс бирикмада қайта этерификация реакцияларни кескин тезланишига сабабни адабиётда икки хил механизм билан тушунтиришади. Биринчи механизм бўйича комплексда электронлар карбонил углерод орқали металл томонга силжийди. Бу силжиш натижасида C=O гуруҳнинг углерод атомида қисман мусбат заряд пайдо бўлади ва унга эритувчининг манфий зарядланган кислород атоми осонроқ бирикади:

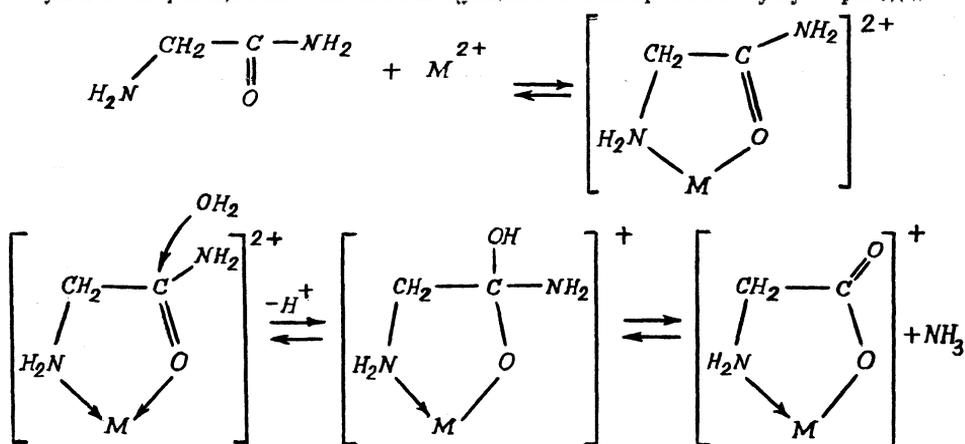


Иккинчи реакция механизми комплекс бирикмадаги лиганд атомларини ўзаро таъсирга асосланган. Комплексининг таркибига кирган лиганднинг кислород атоми биринчи лиганднинг (мураккаб эфирнинг) углерод атомига бирикиб оралиқ лактон типли бирикма ҳосил қилади ва RO^- гуруҳ ажралиб чиқади. Унинг ўрнига эритмада бўлган $R'O^-$ гуруҳ бирикади. Умумий ҳолда реакциянинг механизми қуйидаги схема билан ифодаланди:

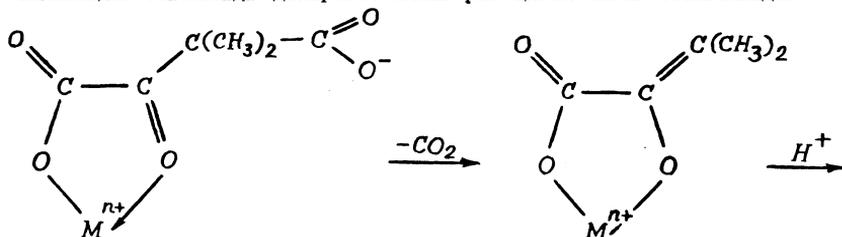


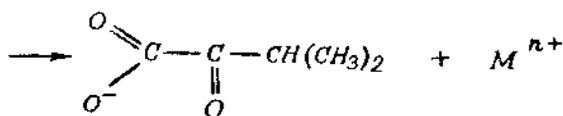


Аминокислоталарни мураккаб эфирларининг ва амидларининг гидролиз реакциялари металл иони иштирокида тез кетади. Металл ионларни бундай реакцияларга каталитик хусусиятни кўрсатиш сабаби-комплекс бирикмалар ҳосил бўлишида ва металлнинг реакцияга учраган гуруҳларга таъсир қилишидадир. Масалан, аминсирка кислотанинг амиди мис(II), никель(II) ва кобальт(II) ионлар иштирокида тез гидролизланади. Ионларнинг каталитик хусусияти ва реакциянинг механизми қуйидаги схемалар билан тушунтирилади:

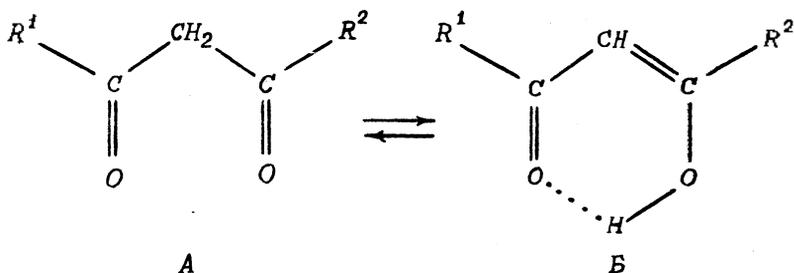


Икки- ва учкарбонли кетокислоталар ҳар хил металллар иштирокида декарбоксиллаш (CO_2 ни ажралиб чиқиши) реакцияларига учрайдилар. Бундай реакциялар биологик системаларда кетиши мумкин. Металлларнинг каталитик хусусияти шундан иборатки, лиганднинг координацияга учраган атом орқали электрон зичлик координацияга учрамаган карбоксил гуруҳдан металл томонга силжийди. Натижада декарбоксиллаш реакцияси анча осонлашади:

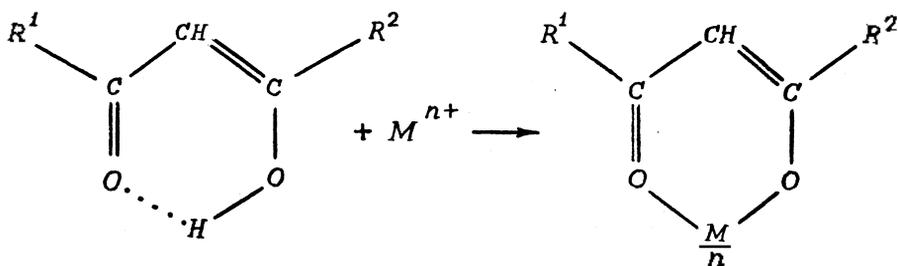




Маълумки, β -дикетонлар кето-енол таутометрия ҳодисасини намоён қилиб эритмада икки кето- (А) ва кето-енол (Б) аралашмаси сифатида бўлади:

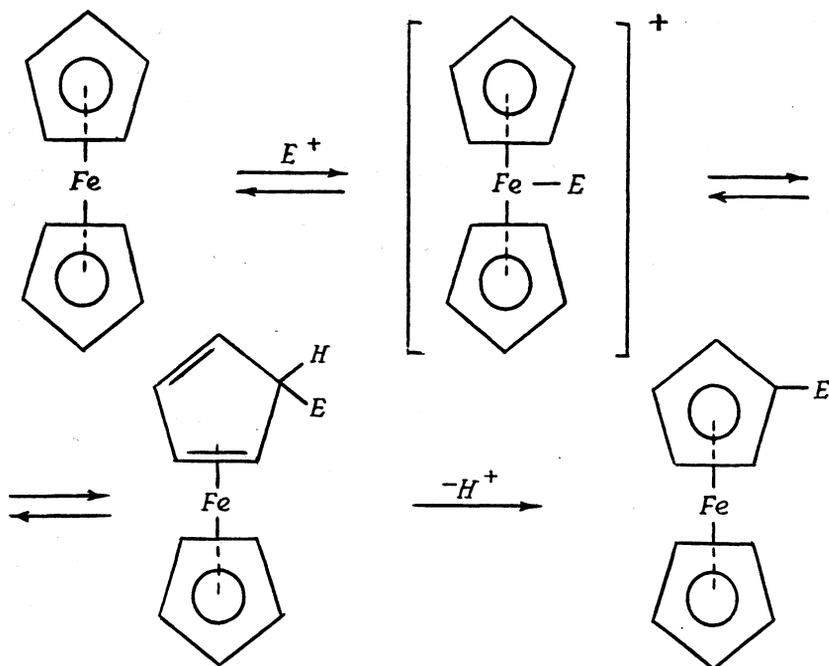


Икки кето-(А) таутомер металллар билан жуда беқарор комплекс бирикмаларни ҳосил қилади. Лекин кето-енол-(Б) таутомер жуда кўп металллар билан бирикиб ниҳоятда барқарор ички комплекс бирикмаларни ҳосил қилади:

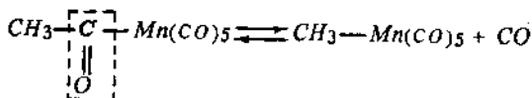


Юқорида металл ацетилацетонатли ($R^1 = R^2 = \text{CH}_3$) комплекслари мисолида металл β -дикетонатлари қисман кўрилиб чиқилган (V боб) эди. Олти аъзоли ҳалқадаги ҳар қайси С-С, С-О, М-О боғлар узунлиги ҳамма олинган ва РСА ёрдамида ўрганилган комплексларда бир хил. Шунинг учун металл тутган олти аъзоли ҳалқа қисман ароматик хоссага эга бўлади деган, фикр кенг тарқалган. Жуда кўп металлларнинг β -дикетонат комплекслари ҳар хил кимевий реакцияларга учратилиб кўрилди ва уларни ароматик бирикмаларнинг хоссалари билан солиштирилди. Натижада бу синф бирикмаларнинг реакция томони ўхшаш эканлиги аниқланди. Масалан, ароматик бирикмаларга ўхшаб металлларнинг β -дикетонат комплексларини ҳалқадаги водород атоми галогенлаш, нитролаш, ациллаш ва бошқа алмашиш реакцияларда қатнашади. Бу реакцияларда марказий металл атоми қатнашмайди.

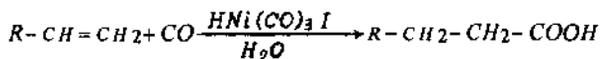
Лекин ферроценнинг ароматик ҳалқасида алмашиш реакциялар марказий темир атоми иштирокида боради. Бундай реакцияларнинг механизми қуйидаги схемада ифодаланган:



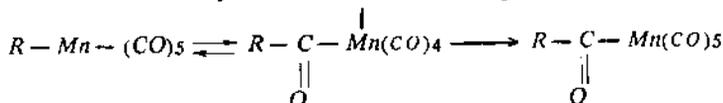
Баъзи комплекс бирикмаларнинг кимёвий реакциялари пайтида координацияга учраган атом нейтрал гуруҳ таркибида комплексдан ажралади. Натижада марказий металлга бошқа атом бирикади. Масалан:



Бу реакцияни қизиқарли томони яна шундан иборатки, юқори босимда (35 атм.) у унг томондан чап томонга кетади. Бундай реакциялар сингдириш реакциялари деб номланади, чунки янги лиганд-металл ва лиганд орасига сингиб комплекс таркибига киради. Комплексларнинг ички координацион сферасида сингдириш реакциялари натижасида ҳар хил органик молекулаларнинг маълум йўлда борадиган бирикмиш реакциялари содир бўлади. Бу реакцияларни кетиши учун комплекс бирикмалар катализатор ролини ўйнайди. Масалан, органик кислоталар алкенлардан ҳосил бўлиши учун (Репло синтези) $\text{HNi}(\text{CO})_3\text{I}$ комплекс бирикма катализатор сифатида ишлатилади:

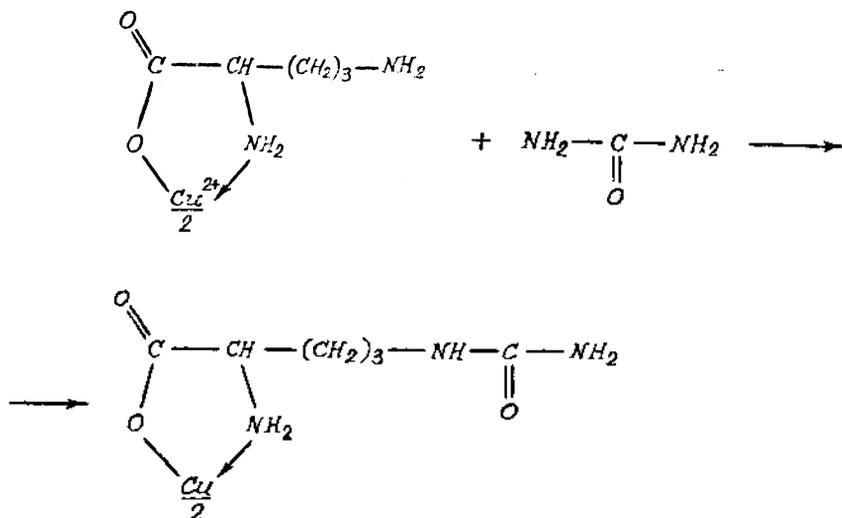


Кўп ҳолатларда CO ни $M-L$ боғ орасига сингдирилиши комплексда бўлган бошқа CO молекулани аввал R радикалга боғланишидан ва ҳосил бўлган бўш боғга янги CO молекулани боғланишидан иборат:



Координация натижасида баъзи гуруҳлар уларга тегишли хоссаларини йўқотиш ҳолисаси кўп ҳолатларда бу гуруҳларни комплекс бирикманинг ичидида "ҳимоя" қилиб керакли синтезни амалга ошириш мумкин. Масалан, орнитин деб номланган аминокислотадаги NH_2 -гуруҳлардан бири мис(II) комплекси билан боғланиб ҳимоя қилингандан кейин иккинчи мочевина би-

лан конденсация реакциясига киришади:



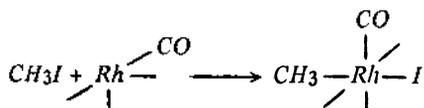
Ҳосил бўлган комплексдан мис(II) водород сульфид билан ажратиб чиқарилади. Натижада штруллин деб номланган аминокислота ҳосил бўлади. Бу аминокислота организмдаги баъзи протеинлар таркибига кириб мочевина ҳосил бўлишида иштирок этади. Кўрсатилган усулда хилма-хил аминокислоталар синтез қилинади.

Баъзи координацион бирикмалар иштирокида бориши мумкин бўлган каталитик жараёнларда координацияга учраган лигандлар баравар бир нечта реакцияларга киришади. Масалан, родийнинг карбонилли комплекслари санатда метанолдан сирка кислотани олиш реакциясида ($\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} = \text{CH}_3\text{COOH}$) катализатор вазифасини бажаради. Реакция содир бўлиши учун иодидлар керак:

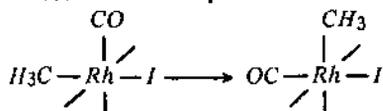


Кейин кстадиган реакцияларни тўртта турга бўлиш мумкин:

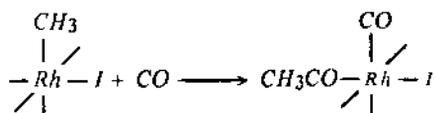
1. Метилиодидни родийнинг карбонилли комплексга бирикши:



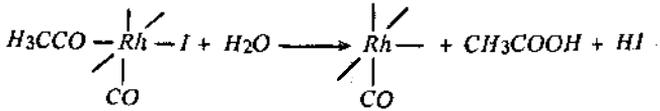
2. Ҳосил бўлган модданинг изомерланиши:



3. Янги CO гуруҳ метил гуруҳни сиқиб чиқариши ва сиқиб чиқарилган метил гуруҳни дастлабки ҳолатга қайтиб координацияга учраган CO билан бирикши:

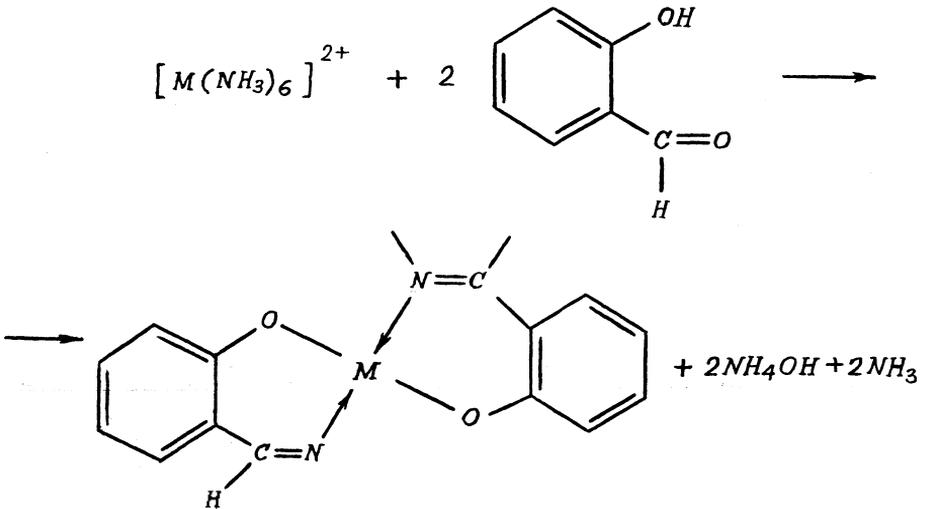


4. Охириги боскичда сув таъсирида кайтарувчан парчаланиш ва сирка кислотанинг гидангидридининг гидролизи содир бўлади:



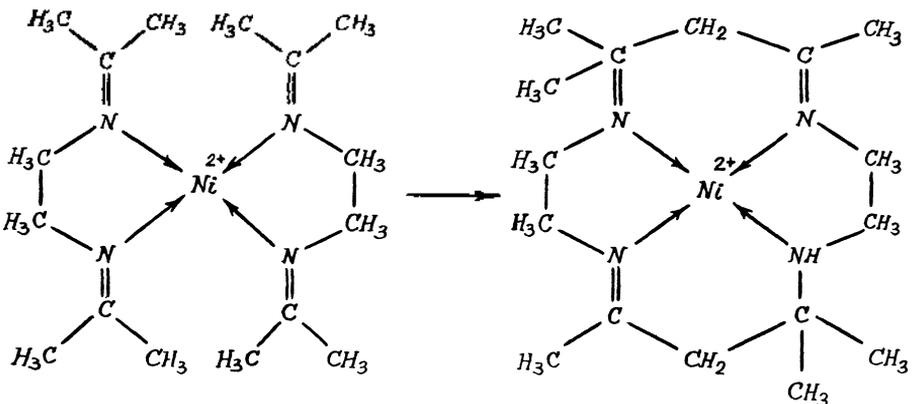
Натижада метил спирти сирка кислотага айланади ва родийнинг карбонилли комплекси дастлабки ҳолатига қайтади.

Металл иони билан координацияга учраган amino-гуруҳ баъзи альдегид ёки кетон бирикмалар билан конденсацияга учраб янги комплекс бирикмаларни ҳосил қилади. Масалан:



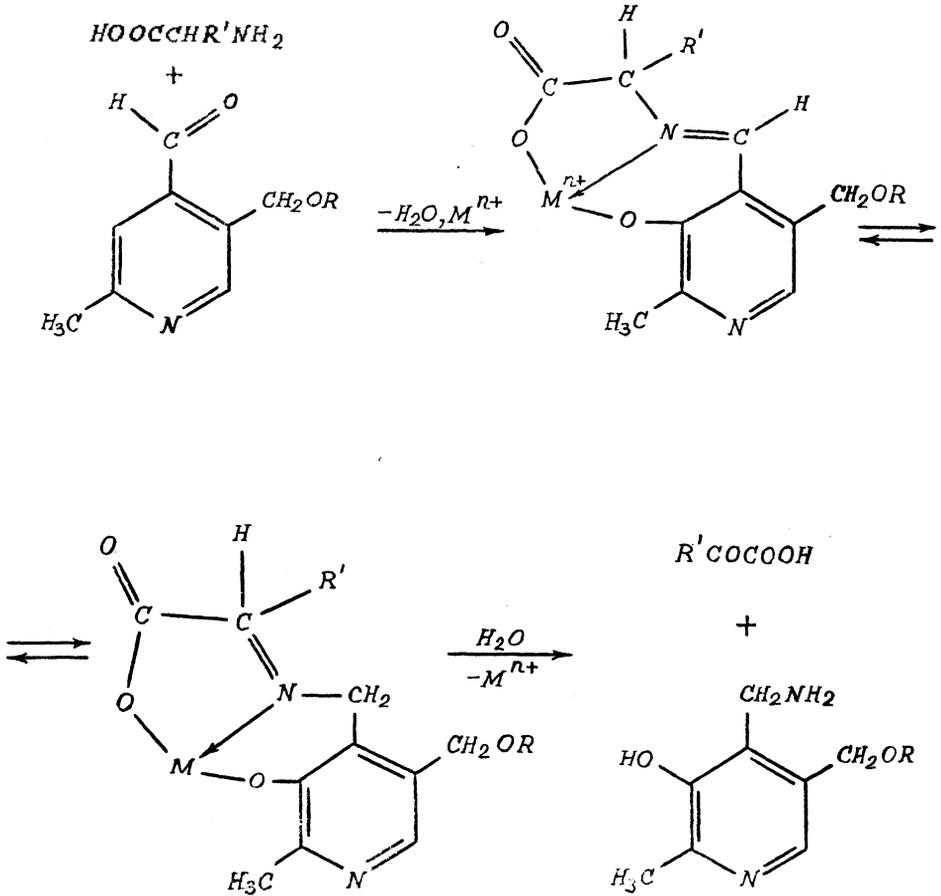
Ҳосил бўлган комплексга тегишли дастлабки лиганд-салицил альдегидни имини бўш ҳолатда беқарор бўлгани учун олиб бўлмайди. Комплексда эса депротонланишга учраган лиганд комплекс таркибида барқарор, чунки у металл билан мустаҳкам олти халқали металлхелатни ҳосил қилган.

Асослар таъсирида никель(II) нинг ацетон билан этилендиаминини конденсация реакция натижасида олинган лиганд қуйидаги ички молекуляр альдоль конденсацияга учраб макроҳалқали лиганд комплексини ҳосил қилади:

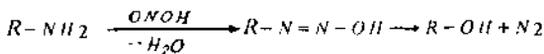


Бун ҳолатдаги даслабги лиганд бундай реакцияга умуман учрамайди.

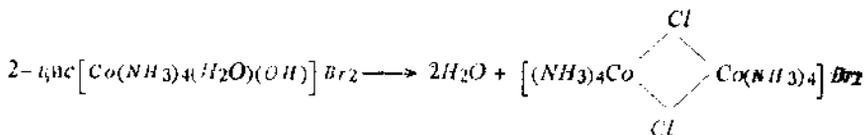
Пиридоксаль (витамиn B) ва аминокислота орасида металл иони билан катализ қиладиган трансаминлаш реакциялари жуда катта биологик аҳамиятга эга, чунки бундай реакциялар оқсиллар ва углеводлар орасида боғланиш усулини кўрсатишлари мумкин. Бундай реакция уч босқичда кечади. Биринчи босқичда пиридоксаль ва аминокислотадан ҳосил бўлган Шифф асосини комплекси пайдо бўлади. Иккинчи босқичда сув таъсирида комплекс парчланиб пиридоксальфосфат ва α -кетокислота ҳосил бўлади:



Баъзи органик бирикмалар координацияга учраган пайтда янги хоссаларни намоиш қилади. Масалан, бирламчи аминлар нитрозлаш реакцияси пайтида беқарор иккиазобирикмаларни ҳосил қилади. Иккиазобирикмалар спирт ва азотга парчланади:

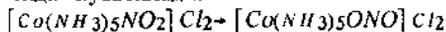


Иккиламчи аминлар эса бундай реакция пайтида беқарор нитрозо-бирикмаларни ҳосил қилади:



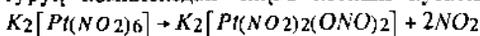
Бундай реакциялар десакватация-оляция деб номланади. Десакватация-оляция реакциялари ҳам эндотермик, ҳам экзотермик бўлиши мумкин.

Баъзи амбидент лигандлар комплексни қиздириш пайтида боғ изомериясига учрайди. Масалан, нитро-нитрит изомеризация қуйидаги кобальт(III)нинг комплексида кузатилади.



Биринчи комплексда NO_2^- -лиганд азот орқали, иккинчи комплексда эса кислород орқали кобальт билан боғланади. 160–210⁰C температура чегарасида иккала изомер мувозанат ҳолатда бўлади.

Қуйидаги эндотермик реакция пайтида изомеризация билан бирга иккита NO_2^- -гурух комплексдан чиқиб кетиши кузатилади:



Реакция 220–245⁰C температура чегарасида боради.

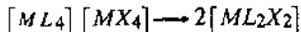
Маълумки, роданид-лиганд ҳам олтингугурт, ҳам азот атомлари орқали металл билан координацияга учраши мумкин. Қуйидаги мисолда изомеризация пайтида ички сферали роданид-лиганд билан ташқи сферали роданид-лигандлар алмашади:



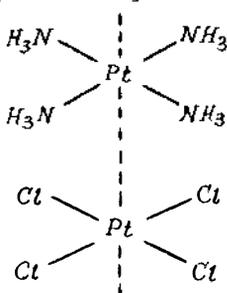
S-орқали координацияланган SCN-гурух

N-орқали координацияланган SCN-гурух

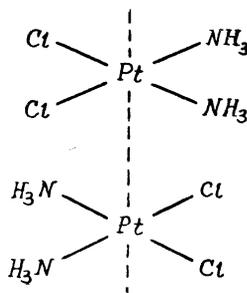
Жуда кўп икки комплексли $[ML_4][MX_4]$ таркибли комплекслар ($M=Pt, Pd; L$ -аминлар, тиоэфирлар, $X=Cl^-, Br^-, I^-$) қиздириш пайтида иккита $[ML_2X_2]$ таркибли комплексларга айланади:



$M=Pt$ бўлганда дастлабки комплекслар Магнус тузлари, $M=Pd$ бўлганда эса комплекслар Вокелен тузлари деб номланади. Дастлабки комплекслар электролит бўлсада, ҳосил бўлган комплекслар электр токини ўтказмайди. Кўрсатилган термик реакциянинг механизми РСА ёрдамида аниқланган. Масалан, $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ бирикмани структураси (А) ундан ҳосил бўлган цис- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ комплекснинг (Б) структурасига ўхшайди:



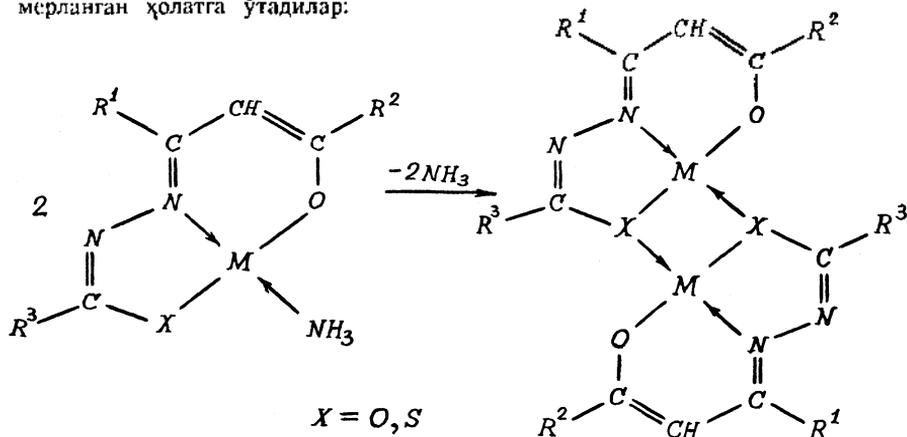
(А)



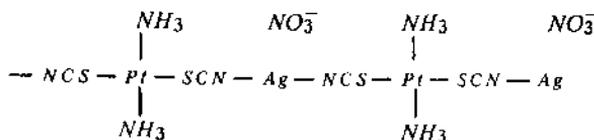
(Б)

Демак, (А) структурасидан (Б) структурага ўтиш учун ...Pt...Pt... ўқ атофоридаги лигандларнинг ярми бир поғона силжиши керак. Натижада иккита цис-ҳолатда жойлашган аммиак молекулалари хлор-ионлар билан, хлор ионлари эса ўз навбатида аммиак молекулалари билан алмашади. Демак, термик ўтиш кристаллик панжарани кескин ўзгартирмайди.

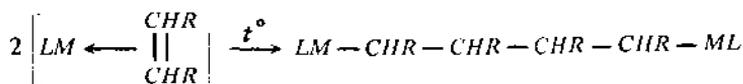
Энди қаттиқ ҳолатда содир бўлаётган комплексларнинг димерланиш ва полимерланиш реакцияларини кўриб чиқамиз. Агар моноядроли комплексида битта лиганд осон учувчи модда бўлса (масалан, аммиак), унда бу комплекс қиздирилганда димер ҳолатга ўтиши мумкин. Масалан, никель(II) ва мис(II) β -иккикестонларни ацил ва тиоацилгидразонлари билан аммиак иштирокида моноядроли (А) тузилишга эга комплексларни ҳосил қилади. Бу комплекслар 120-140°C ва босим 10⁻⁵-10⁻⁶ мм.см.уст. бўлганда аммиакни йўқотиб димерланган ҳолатга ўтадилар:



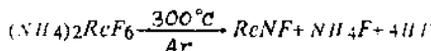
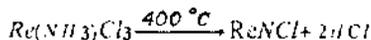
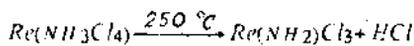
Агар координацион бирикманинг таркибида координация ҳолатлари тўлмаган металл бўлса, унда бу комплексдан полимерли комплексни олиш мумкин. Масалан, цис-[Pt(NH₃)₂(SCNAg)(SCN)]NO₃ комплекснинг ички координацион сферасида координацияга Ag(I) тўйинмаган иони бор. Бу комплекс 134-144°C да қиздирилганда иссиқлик ажралади ва комплекснинг сариқ ранги тўқ қизил рангга айланади. ИК спектр асосида ҳосил бўлган реакция натижасида қуйидаги тузилишга эга полимерли комплекс ҳосил бўлиши аниқланган:



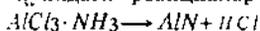
Комплексларнинг полимерланиш реакциялари ҳисобига координацион қобикдаги лигандлар полимерланиши ҳам содир бўлади. Масалан, олефинларни π -комплекслари қиздирилганда қуйидаги реакция содир бўлади:



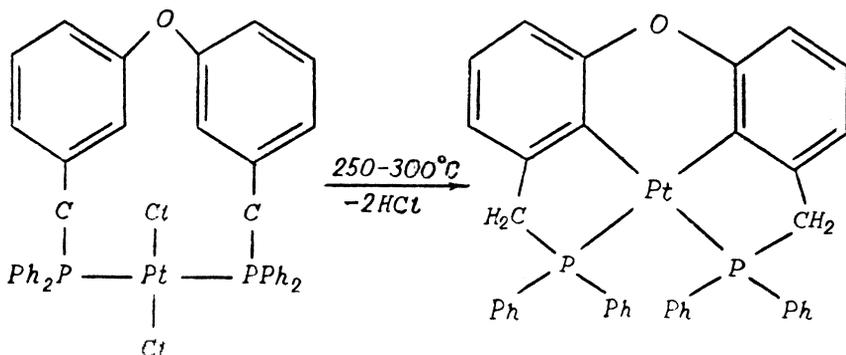
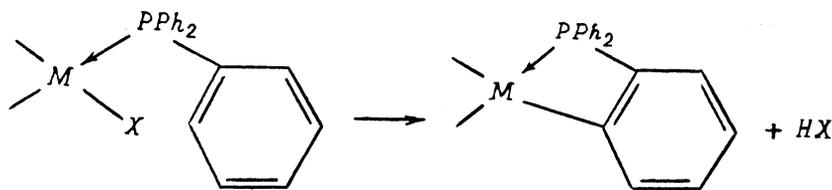
Башки таркибда аммиак молекулалари бэр комплекслар қиздирилганда аммиакдан битта ёки бараварига учта водород атомлари ажралади. Натижада амидли ва нитридли комплекслар ҳосил бўлади:



Бундай усул ёрдамида алюминий ва галлий нитридларининг юпқа пардалари олинади. Бу пардалар ярим ўтказгич хоссага эга бўлиб юқори температурага чидамли бўлади. Дастлабки $AlCl_3 \cdot NH_3$ ва $GaCl_3 \cdot NH_3$ бирикмалар атрофида қиздирилганда қуйидаги реакциялар содир бўлади:

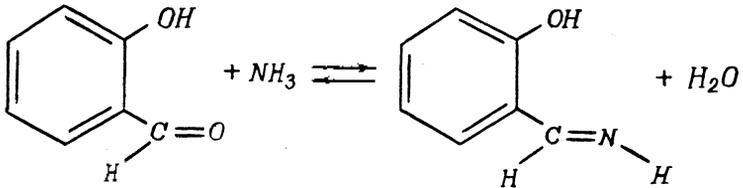


Агар реакция пайтида марказий металл билан органик молекуланинг угле-род атоми орасида кимёвий боғланиш бўлса, бундай реакциялар металланиш реакциялари деб номланади. Органик бирикма металлга гетероатом (O, N, P, S, As ва бошқа) орқали бириккан бўлса ва реакция натижасида қўшимча M-C боғ ҳосил бўлиб ҳалқа пайдо бўлса, унда бундай реакциялар ҳалқаметалланиш реакциялари деб номланади. Ҳалқаланиш реакцияларга хилма-хил ортометалланиш реакциялар кирди. Бундай реакцияларда ароматик ҳалқалаги водород металлга алмашади. Масалан:

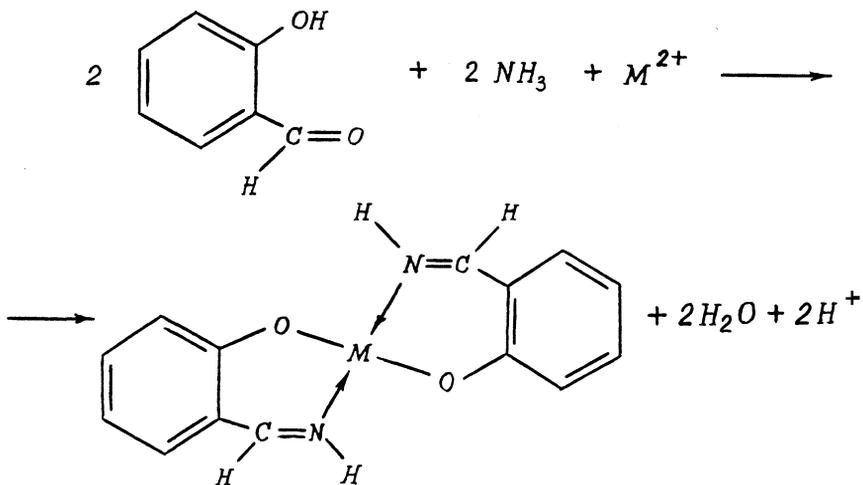


8.4. ТЕМПЛАТ СИНТЕЗ

Баъзи комплекс ҳосил бўлиш реакцияларида дастлабки содда тузилишга эга бўлган органик ва анорганик бирикмалар координацияга учраган мураккаб органик бирикмаларни ҳосил қилади. Бундай реакциялар одатда фақат металл иони иштирокида кечадилар ва уларни матрицадаги реакция (металл иони матрица, асос, лекало, шаблон функциясини бажаради) ёки темплат (*templet*-матрица) синтез деб номланади. Масалан, металл иони йўқ пайтида қуйидаги мувозанат чап томонга силжиган ва шунинг учун Шифф асосини (салицил альдегидни иминини) олиб бўлмайди:

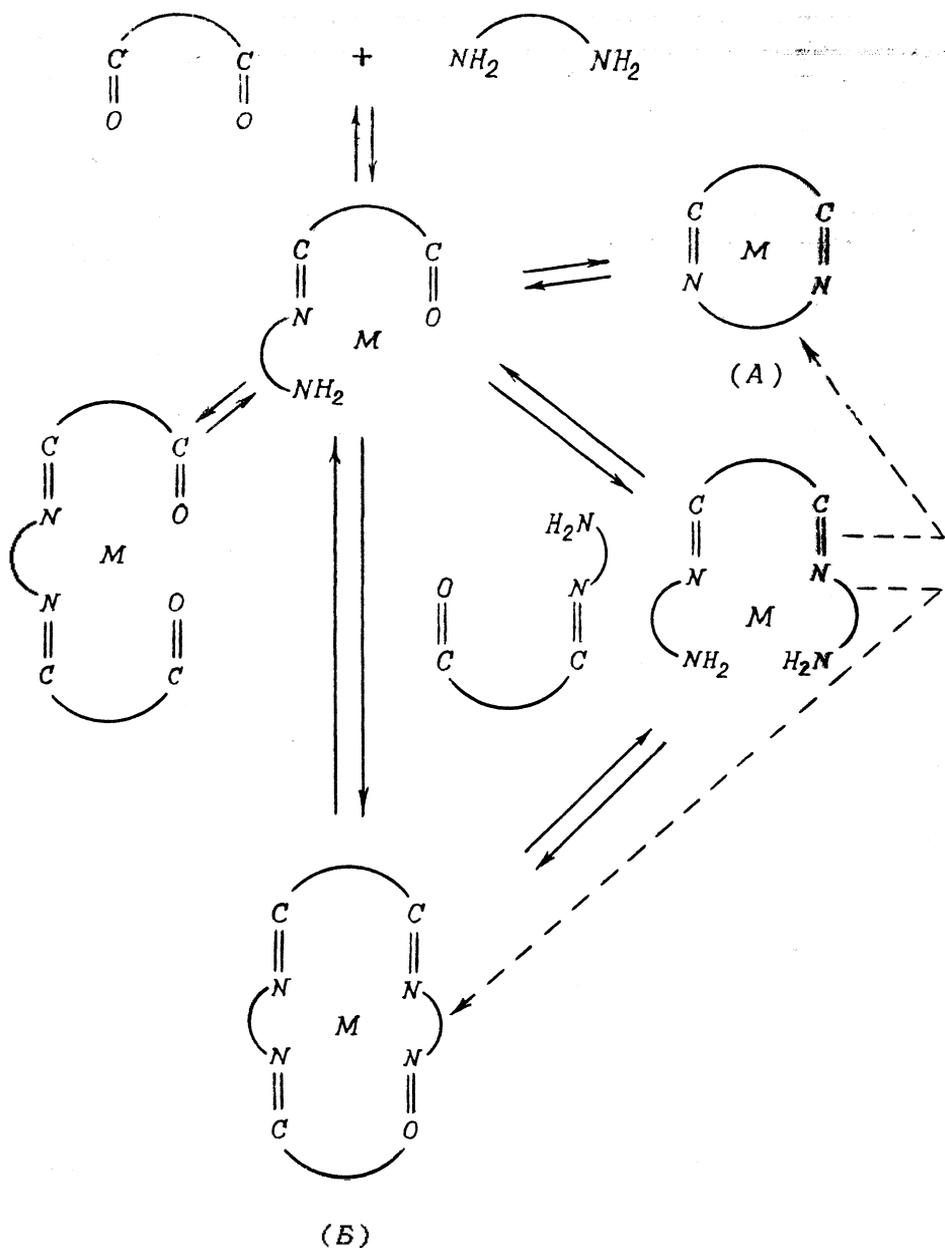


Металл иони иштирокида эса реакция деярли тўлиқ кечиб Шифф асосининг ички комплекс бирикмаси ҳосил бўлади:



Демак, темплат реакцияларда металл ионлари реакцияни маълум томонга кетиб янги бирикмани ҳосил бўлишига асосий сабабчидир. Темплат синтез пайтида одатда янги металлҳалқалар ҳосил бўлади. Макроҳалқали комплексларни олишда темплат синтез янада кўпроқ ишлатилади. Металлҳалқали ва макроҳалқали бирикмаларни темплат синтез пайтида ҳосил бўлиши энергетик жиҳатдан жуда катта ютуққа олиб келади, чунки юқорида айтиб ўтилгандек, хелат ва макроҳалқа эффектлар комплекс бирикмаларнинг барқарорлигини кескин оширади.

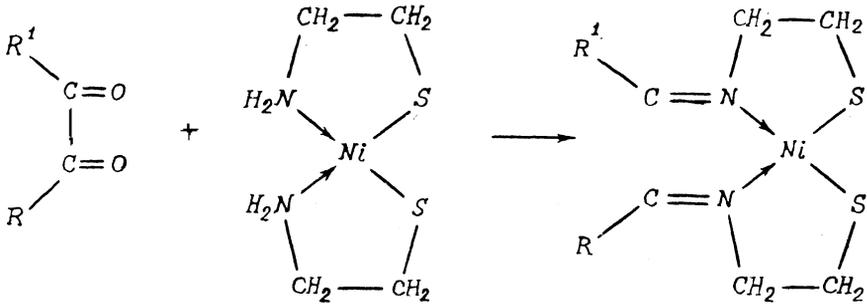
Темплат жараёнлар мураккаб механизмлар бўйича содир бўлиб бир нечта босқичдан иборат бўлади; баъзи реакциялар бир нечта йўналишда ҳам бориши мумкин. Карбонил гуруҳлар билан аминно-гуруҳларни конденсация реакция натижасида ҳосил бўладиган бирикмаларни ҳосил бўлиш механизмларини қуйидаги умумий схема ёрдамида кўрсатса бўлади:



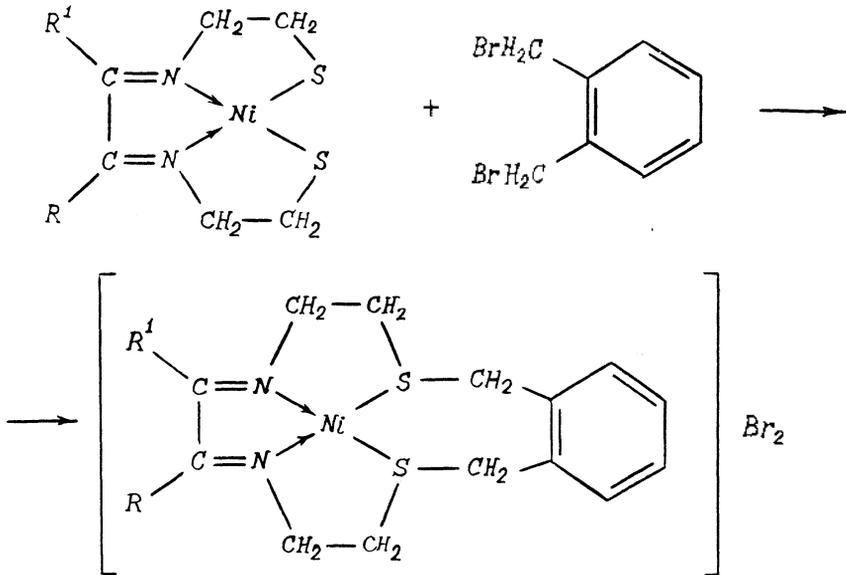
Темплат синтез пайтида (А) ва (Б) тузилишли макроҳалқали комплекслар ҳосил бўлиши мумкин. (А) комплексени ҳосил бўлиши учун органик молекулада яна камида битта координацияга учраш бўлган донор атом бўлиши керак. Темплат реакциялар натижасида содир бўладиган моддаларнинг характери муволафатда бўлган ҳар қайси модданинг кинетик ва термодинамик

барқарорлигига боғлиқ бўлади.

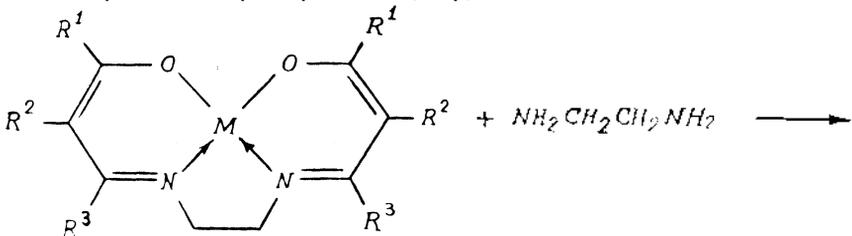
Никель (II) иони билан комплекс ҳосил қилган β -меркаптоэтиламин β -дикетонлар билан реакцияга киришиб таркибида учта бош ҳалқали бирикмани 70%-ли чиқиш билан ҳосил қилади:

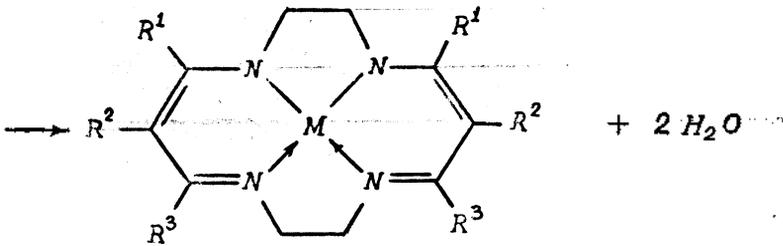


Ҳосил бўлган комплекс матрица сифатида ишлатилиб ўз навбатида макроҳалқали (учта беш ва битта етти ҳалқали) бирикмани ҳосил қилади:



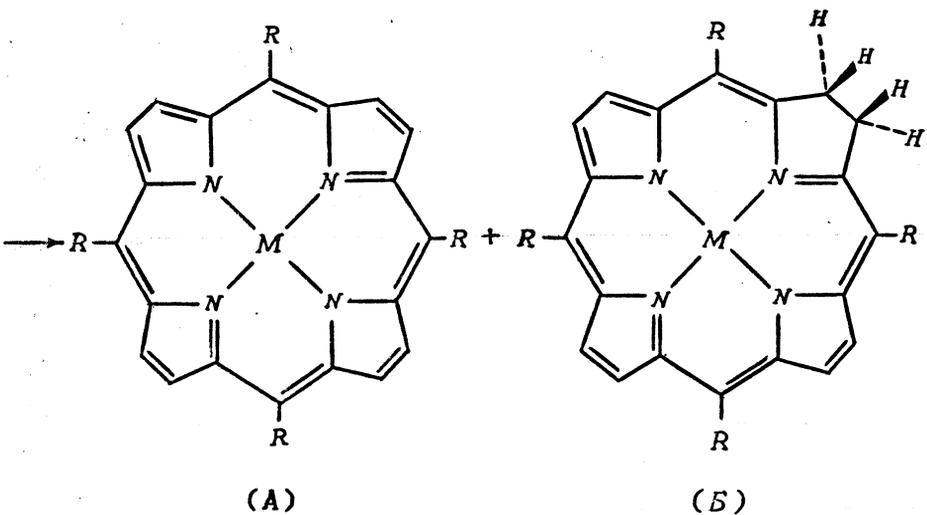
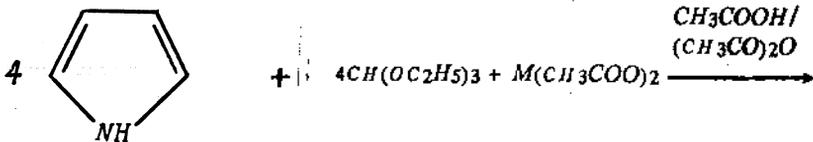
Умуман таркибида учта металлҳалқа бор комплексларни макроҳалқали комплексларга айлантириш реакциялари ўрганилган. Масалан,





Темплат синтез табиатда катта аҳамиятга эга бўлган порфиринларни, корринларни ва фталоцианинларни олишда айниқса кўп қўлланади. Бундай мураккаб тузилишга эга бўлган моддаларни олиш айниқса қийин, реакциялар бир нечта босқичда кечади. Одатда яқунловчи босқичларда металл ионлари матрица сифатида қўшилади ва керак бўлган моддани чиқиши ва унинг тозаллиги кескин ортади.

Порфиринлар комплексини темплат синтезига мисол қилиб пиррол билан ацетальдегидни икки валентли металл ацетати таъсирида кечадиган реакцияни келтирамиз (синтез 2%-ли сирка ангидридни сирка кислотасидаги эритмада кечади):

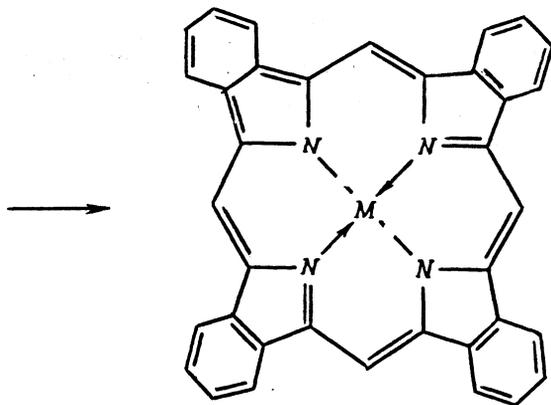
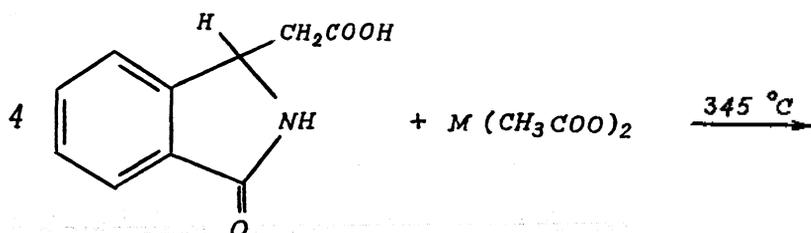


$M = \text{Ni, Co}; R = \text{CH}_3$
 $M = \text{Ni}; R = \text{C}_2\text{H}_5$
 $M = \text{Ni, Cu}; R = \text{C}_3\text{H}_7$

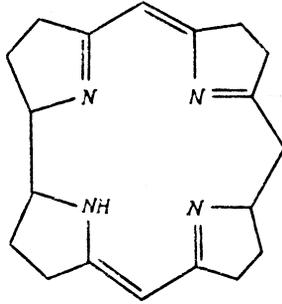
$M = \text{Ni, Cu}; R = \text{CH}_3$
 $M = \text{Ni, Cu}; R = \text{C}_2\text{H}_5$
 $M = \text{Cu}; R = \text{C}_3\text{H}_7$

$R=CH_3$ бўлган пайтида никель(II) ning (A) ва (B) комплексларини 1:4 нисбатда бўлган аралашмаси ҳосил бўлади. Улар хроматогаффик усул билан бир-биридан осон ажралади. Реакцион аралашмада сирка ангидридни миқдори 2,5 баравар ошса, (A) комплекс тоза ҳолда ажралиб чиқади. Агар $R=CH_3$ бўлиб мис (II) билан темплат синтез олиб борилса, унда фақат (B) формулага эга комплекс ҳосил бўлади. Кобальт(II) иштирокида эса фақат (A) формулага эга комплекс ҳосил бўлади. Демак, реакцияни қандай кечиши металл ионини табиатига ва сирка ангидридни миқдорига боғлиқ бўлади.

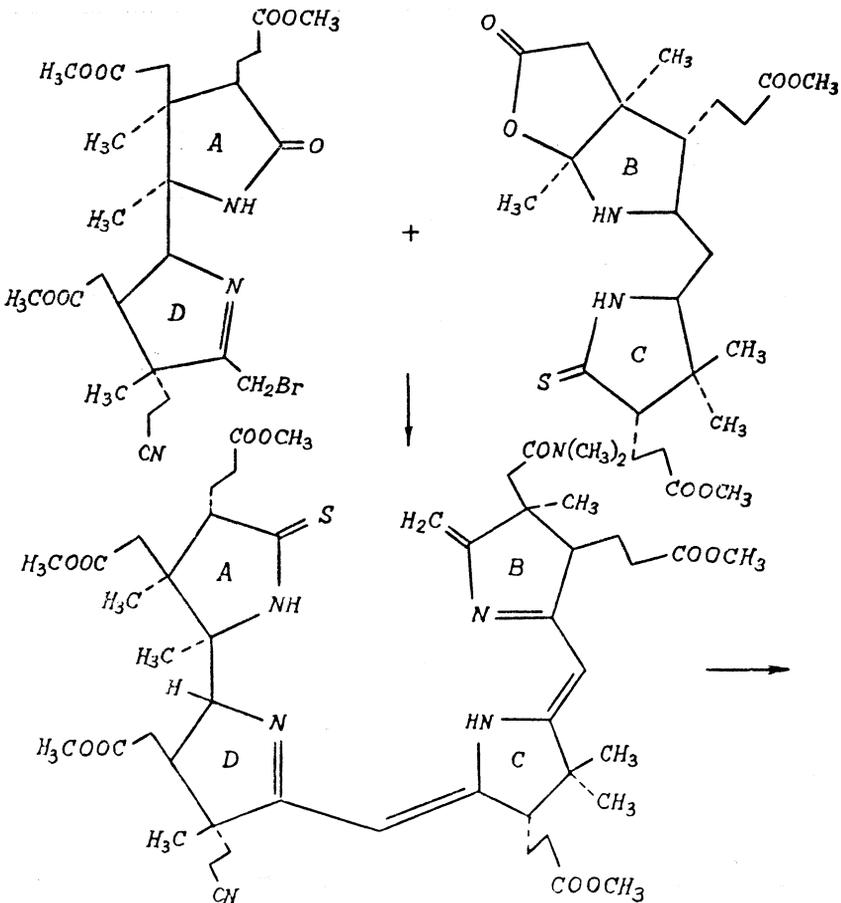
Темплат синтез усули тетрабензопорфиринларнинг комплексларини олиш учун жуда кенг қўланади. Масалан, 3-карбоксиметилфталимидинрух(II) ёки магний(II) ацетатлари билан аралаштирилиб азот атмосферасида $345^{\circ}C$ да қиздирилса, қуйидаги темплат реакция содир бўлади:

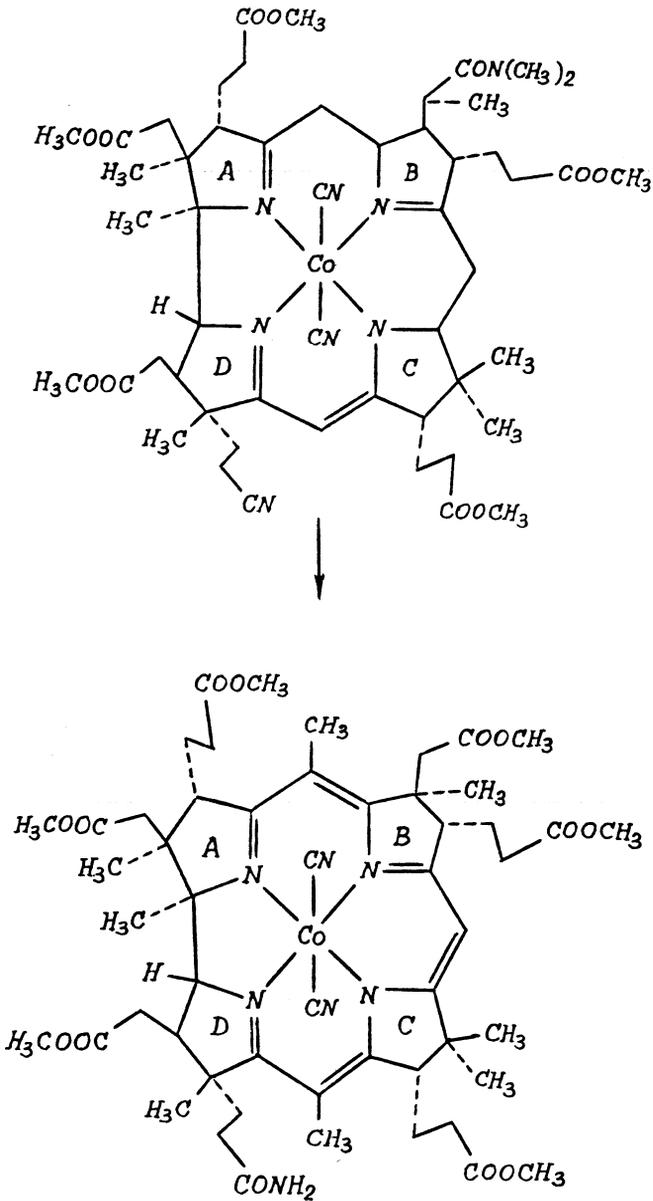


Структур жиҳатдан корринларнинг порфиринлардан фарқи шундаки, уларнинг молекулаларида чеккада жойлашган қисмлар тўйинган боғлар билан боғланган ва макроҳалқани катталиги порфиринларга нисбатдан кичикроқ, чунки тўртта бешҳалқадан иккитаси бевосита бир-бири билан С-С- боғ орқали боғланган. Қуйидаги структурада корринларнинг асосий ядроси келтирилган:



Таркибида коррин структураси бор биологик моддалар (кобир кислотаси, витамин B_{12} ва бошқалар) жуда катта аҳамиятга эга. Витамин B_{12} 1948 йилда олинган, 1955 йилда унинг структураси РСА ердамида аниқланган. Бу моддаларни синтетик усулда олиниши ҳам темплат реакциялар ёрдамида боради. Кобир кислота ҳозирги замонда бир нечта темплат синтез усулида олинади. Кобир кислотани олиниши билан витамин B_{12} ни тўлиқ қимсвий усули билан синтез қилиш яқунланди. Демак, темплат синтез биологик моддаларни олиш усулларини бойитади ва кенгайтиради. Мисол учун қуйидаги схемада кобир кислотанинг темплат синтездан бири келтирилган:

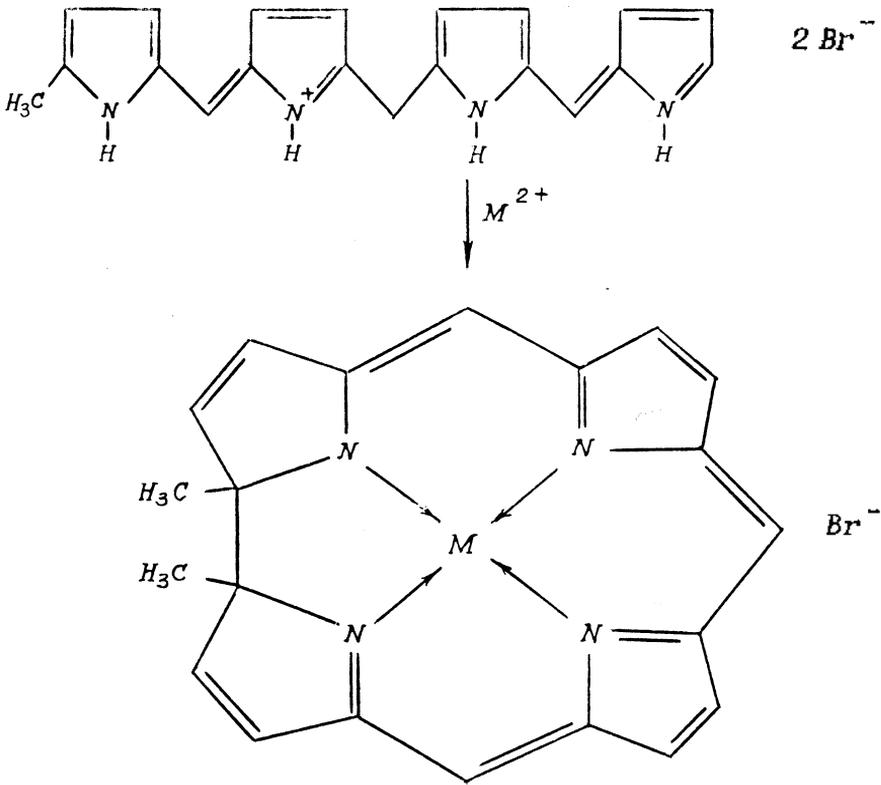




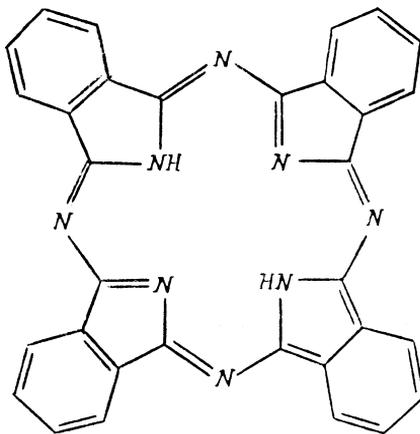
Кобир кислота

Юқорида келтирилган синтезнинг асосий мақсади-очиқ занжирли органик системани макроҳалқали коррин системага айлантириш. Схепада аввал (D) ва (C) ҳалқалар бир-бири билан боғланади. Иккинчи босқичда темплат усули ёрдамида (кобальт(II) ионлари матрица родини бажаради) (A) ва (B) коррин ҳалқалар бир-бири билан боғланади. Охириги босқичда макроҳалқани чеккаларда жойлашган баъзи гуруҳларга алмаштирилади. Мураккаб корринларни биологик родини ўрганишда ҳозирги замонда тузилиш жаҳатдан соддароқ бўлган корринлар олиниб модель сифатида қўлланилмоқда. Бундай корринлар ҳам темплат синтез усули билан олинади. Масалан, қуйидаги занжир

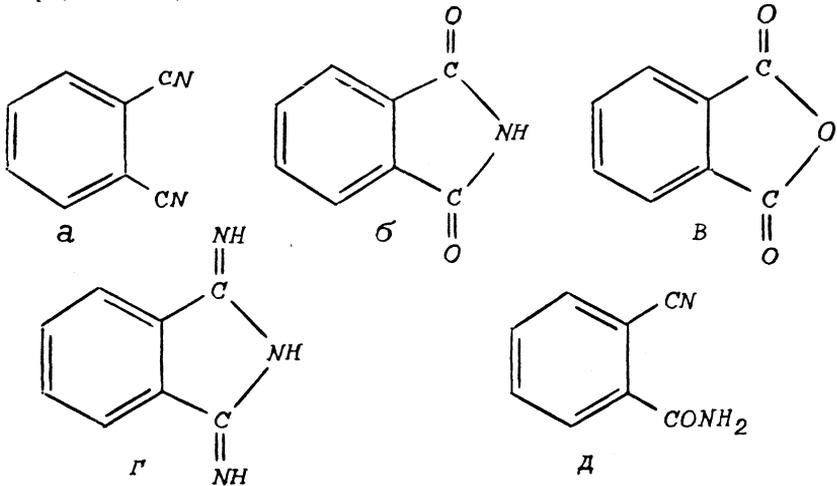
тузилишига эга 1,19-никкетилбиланген гиробромид ҳолатда никель(II) ва кобальт(II) матрицаларида ҳалқаланиб 1,19-никкетилтетрагидрокорринни ҳосил қилади:



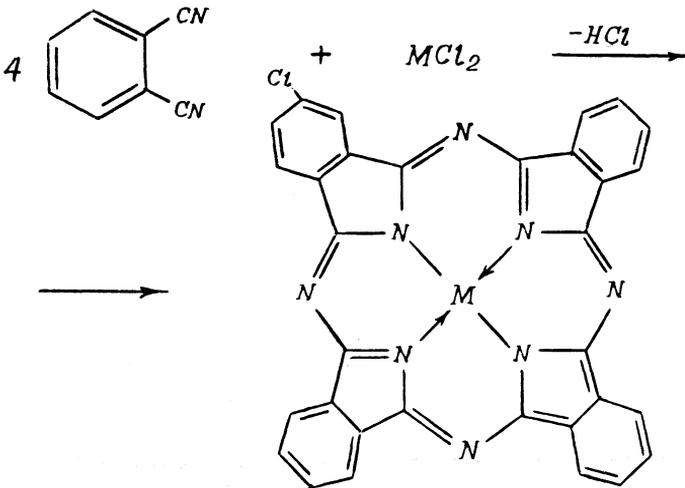
Ҳамма фталоацианинларда қуйидаги асосий структура бор:



Фталоцианинли бирикмаларни биологик аҳамияти ва қўлланиши Х-бобда муҳокама қилинган. Ҳозирги замонда фталоцианинли комплекслар металл иони иштирокида макро ҳалқали бирикма қисмларидан йиғилади. Бу қисмлар одатда лигсонлар деб номланади. Фталоцианинларни олинишида қуйидаги лигсонлар ишлатилади: фталъ кислотанинг иккиннитрили (а), фталимид (б), фталъ ангидрид (в), иккинминзониндолин (г) ва о-фталъ кислотанинг баъзи ҳосилалари, масалан, о-цианбензамид (д):



Реакция юқори температурада металл тузи ва лигсонларнинг суюқламаси орасида ёки инерт, юқори температурада қайнайдиған эритмада (масалан, нитробензолда, хлорнафталинда, этиленгликольда) олиб борилади. Фталъ кислотанинг икки нитрили, яъни фталонитрил лигсонлар ичида энг кўп қўлланади. Бу лигсон билан даврий системадаги деярли ҳамма металллар (күмуш ва симобдан ташқари) фталоцианинли комплексларни ҳосил қилади. Матрица сифатида икки валентли металлларни тузлари бўлганда реакция қуйидагича кечади:



Ҳозирги замонда электрокимё теъият синтези ҳам кенг қўлланилмоқда. Бу усул реакцияни уй температурасида ва органик эритмаларда амалга оширишга имконият беради.

IX. БОБ.

КООРДИНАЦИОН БИРИКМАЛАР РЕАКЦИЯЛАРИ-
НИНГ МЕХАНИЗМЛАРИ. ЛИГАНДЛАРНИНГ
ЎЗАРО ТАЪСИРЛАНУВИ

9.1. РАСМИЙ КИНЕТИКАНИНГ АСОСИЙ ТУШУНЧАЛАРИ

Кимёвий реакциянинг механизми деб унинг алоҳида босқичларининг жаммига айтилади. Маълумки, кўпинча кимёвий реакциялар бир нечта кетма-кет ёки параллел, яъни бараварига кетадиган алоҳида босқичлардан иборат. Бу босқичлар жараёнининг содда босқичи деб номланади.

Битта ёки бир нечта реакцияга киришадиган ёки реакция натижасида содир бўладиган моддалар концентрацияларининг вақт бирлиги ичида ўзгаришини реакция тезлиги деб айтилади. Реакциянинг умумий тезлиги содда босқичлар тезлиги v_j ($j=1, \dots, n$) билан боғлиқ бўлади:

$$\frac{dC_i}{dt} = \sum v_j \nu_j \quad (1)$$

Бу формулада ν_j - стехиометрик коэффициентлар, i - модда j - реакцияда (содда босқичда) қатнашганлигини кўрсатади. Бунда агар j - босқичда модда ҳосил бўлса, ν_j - қиймат мусбат бўлади, агар шу босқичда модда сарф бўлса, ν_j - қиймат манфий бўлади.

Қуйидаги j - элементлар акти (A_1, \dots, A_m - реакцияга киришган моддалар)

$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots + \nu_m A_m \rightarrow$ моддалар
тезлиги фақат дастлабки моддаларнинг активлигига боғлиқ:

$$v_j = K_j a_1^{\nu_{1j}} \cdot a_2^{\nu_{2j}} \cdot \dots \cdot a_m^{\nu_{mj}} = K_j \prod_i a_i^{\nu_{ij}} \quad (2)$$

Бу ерда a_i - активлик, K_j - реакциянинг тезлик доимийлиги ($\text{мол/л} \cdot \text{с}^{-1}$); $q = 1 - \sum \nu_{ij}$. $\sum \nu_{ij}$ қиймат содда босқични "молекулярлиги" деб номланади.

Баъзи ҳолатларда активлик ўрнига моддаларнинг концентрацияларини $[A_i]$ ишлатиш мумкин:

$$v_j = K_j [A_1]^{\nu_{1j}} \dots [A_m]^{\nu_{mj}} \quad (3)$$

Бу тенглама энг умумий ҳолда ёзилган. Тажрибада топилган $\frac{dc_i}{dt}$ қийматларни бу тенгламага исботдан исботлаш учун, уни соддалаштиришди. Одатда соддалаштириш баъзи моддаларнинг концентрацияларини бир хил қилиб ушлаб туришдан иборат. Масалан, тажриба пайтида $[A_1]^{\nu_{1j}}$ дан ташқари $[A_i]^{\nu_{ij}}$ ҳам даярли ўзгармаса, (3) тенглама қуйидагидек ёзилса бўлади:

$$v_j = K_j [A_1]^{\nu_{1j}} [A_2]^{\nu_{2j}} \dots [A_m]^{\nu_{mj}} = K_j' [A_1]^{\nu_{ij}}$$

Бу ерда K_j' - янги константа, у K_j билан қуйидагидек боғланган:

$$K_j' = K_j [A_2]^{\nu_{2j}} \dots [A_m]^{\nu_{mj}}$$

$[A_i]^{\nu_{ij}} = \text{const}$ уч хил шароитда вазудга келиши мумкин:

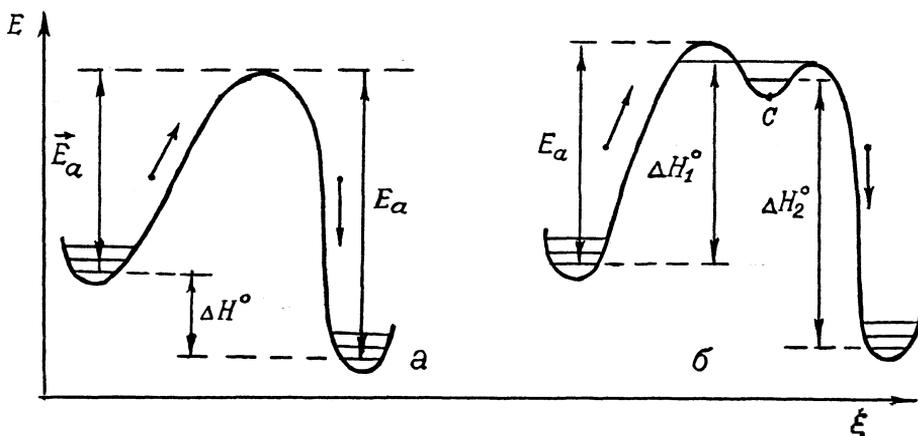
- 1) A_i моддалар реакцияда умуман қатнашмаса, яъни $\nu_{ij} = 0$ га тенг бўлса;
- 2) умумий реакциянинг содир бўлиши фақат битта A_i модданинг концентрациясининг ўзгаришига боғлиқ бўлса;
- 3) баъзи моддаларнинг бир нечта

сода босқичлар ичида ҳосил бўлиши ва ишлатилиши вақт бирлиги ичида бир хил бўлса ва натижада уларнинг концентрациялари деярли ўзгармаса.

$v = k_j [A_1]^{n_{ij}}$ тенглама кинетик тенглама деб номланади. Тенгламадаги моддалар концентрациялари даражаларининг йиғиндиси реакциянинг тартиби деб айтилади. Реакциянинг тартибидан ташқари унинг молекулярлиги деган тушунча кенг қўлланади. Реакциянинг молекулярлиги деб реакцияга киришадиган заррачаларнинг сонига айтилади. Реакциянинг механизмини тушунтириш учун активлашган кимплекс (бу тушунчани координацион, комплекс бирикмалар тушунчаларидан кескин фарқи бор) назарияси қўлланади. Активлашган комплекс (АК) реакция давомида пайдо бўлиб энг юқори энергияга эга бўлган заррачаларнинг маълум конфигурациясига тааллуқли бўлади. АК қаттиқ равишда олинганда кимёвий бирикма деб қабул қилинмайди. Лекин АК ва реакцияда қатнашаётган моддалар орасида термодинамик мувозанат борлиги тўғрисида тахмин қилиш тезлик доимийси учун қуйидаги тенгламани чиқаришга имкон яратиб беради:

$$K = K_0(T) e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4)$$

Бу ерда $K_0(T)$ - температурага кам боғлиқ бўлган қиймат; E_a - активланиш энергияси. 95-расмдан кўриниб тургандек, E_a потенциал тўсиқ баландлиги билан дастлабки (тўғри реакция учун) ёки ҳосил бўлган (тескари реакция учун) моддаларнинг энг кичик энергиялари орасидаги фарққа тенг.

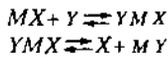


95-расм. Реакция пайтида заррачалар энергиясининг ўзгариши:
 а) - оралиқ актив модда ҳосил бўлмасдан борадиган реакция;
 б) - оралиқ актив модда ҳосил бўлиши орқали кечадиган реакция;
 ξ - реакция координатаси.

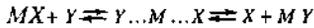
Баъзи реакцияларнинг бориш жараёнида юқори энергиялар соҳасида метабарқарор заррачалар ҳосил бўлади. Бу модда индивидуал кимёвий бирикманинг хоссаларига эга бўлиб баъзи ҳолатларда ажратиб ҳам олинади. Потенциал энергиянинг юза сатҳида бу бирикмага юқори энергияда жойлашган минимум тўғри келади (95-расмда С нуқта). Одатда бундай моддаларни интермедиадлар, яъни, оралиқ моддалар деб номлашади. Демак, интермедиад орқали кечадиган реакция икки босқичдан иборат булади. Масалан, $A \rightarrow B$ реакция $A \rightarrow C$ ва $C \rightarrow B$ реакциялар орқали амалга ошади.

9.2. КООРДИНАЦИОН ҚОБИҚДА ЛИГАНД АЛМАШИШ РЕАКЦИЯЛАРИНИНГ КЛАССИФИКАЦИЯ ВА МЕХАНИЗМЛАРИ

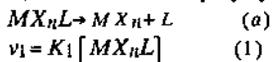
Ҳозирги вақтда координацион бирикмаларда лиганд алмашиш реакцияларининг механизми реакция пайтида интермеднат бор ёки йўқлигига қараб классификация қилинади. Интермеднат ҳосил қилиб борадиган реакциялар стехиометрик диссоциатив (*D*) ва стехиометрик ассоциатив (*A*) механизмларга бўлинади. Интермеднати йўқ реакциялар *I_d*-диссоциатив активланиш механизмига ва *I_a*-ассоциатив активланиш механизмларга бўлинади. Стехиометрик ассоциатив *A* билан ассоциатив активланиш *I_a* механизмлар орасидаги фарқ қуйидагидан иборат. Агар *MX* комплексда *X* лиганд *Y* лигандга алмашса, биринчи механизм бўйича қўшилш (ассоциация натижасида) оралиқ *UMX* бирикма ҳосил бўлади ва бу бирикма янги *MU* комплексга ва *X* лигандга парчаланеди:



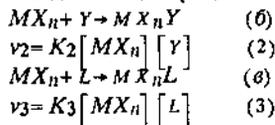
I_a механизмда эса оралиқ модда ҳосил бўлмайди, *Y* лиганд *MX* комплексга яқинлашиши билан *X* лиганд узоқлашиб кетаверади (синхрон яқинлашиш ва узоқлашиш):



D стехиометрик диссоциатив механизмида биринчи ва реакция тезлигини чегараловчи (лимитловчи) босқичида дастлабки *MX_nL* комплекс заррачадан активлашган комплекс ҳосил бўлади. Бу комплексдан чиқиб кетётган лиганд металл билан кучсиз боғланган ҳолатда бўлади. Бундан сўнг *MX_n* таркибли координацион сони кичикроқ бўлган интермеднат ҳосил булади:



Ҳосил бўлган *MX_n* интермеднатнинг *Y* лиганд ва ажралиб кетган *L* лиганд билан бирикиши натижасида концентрацияси камаяди:



Бунда (в) реакция (а) реакцияга тескари. Агар (б) реакция тез борса, унда маълум вақтдан кейин *MX_n* интермеднатни стационар (ўзгармас) концентрацияси бўлади, яъни интермеднатни ҳосил бўлиш ва сарфланиш тезлиги тенглашиб қолади. Шунинг учун қуйидаги тенгламани нолга тенг деб қабул қилиб

$$\frac{d[MX_n]}{dt} = v_1 - v_2 - v_3 = K_1 [MX_n L] - (K_2 [Y] + K_3 [L]) \cdot [MX_n] = 0$$

ундан

$$[MX_n]_{стат.} = \frac{K_1 [MX_n L]}{K_2 [Y] + K_3 [L]}$$

қийматини топиш мумкин.

Экспериментал усулда *MX_nL* комплекснинг парчаланш тезлиги (v) *v₁* - *v₃* га тенг бўлиши керак. Буни қуйидаги кинетик тенглама ифодалайди:

$$-\frac{d[MX_n L]}{dt} = K_1 [MX_n L] - K_3 [MX_n]_{стат.} [L] =$$

$$= K_1 [MX_nL] \left(1 - \frac{K_3 [L]}{K_2 [Y] + K_3 [L]}\right) = \frac{K_1 [MX_nL]}{1 + K_3 [L] / K_2 [Y]} \quad (5)$$

Агар реакцияга кирувчи лиганд Y эритувчи молекуласи бўлса, унда концентрацияси кам ўзгаради. $[Y] \approx const$ деб қабул қилиб (5) тенгламани қуйидаги (6) тенглама ҳолига келтирсак бўлади:

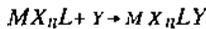
$$v = \frac{K_1 [MX_nL]}{1 + K_4 [L]} \quad (6)$$

Бу ерда $K_4 = K_3 / K_2 [Y]$. Агар $K_4 [L] \ll 1$ бўлса, унда

$$v = K_1 [MX_nL] \quad (7)$$

тенглама ҳосил бўлади. Реакция тугаши билан интермедиад концентрацияси стационар ҳолатдан мувозанатга ўтгунча камайиб боради. Интермедиад реакцияда қатнашишга-уни стационар реакция кетиш пайтида қузатилиши ёки реакция тезлиги $[L]$ нинг кўпайиши билан (5) ёки (6) тенгламалар бўйича камайиши исбот бўлади.

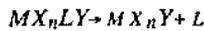
Юқорида биз диссоциланиш D механизмини кўриб чиқдик ва унга тегишли кинетик тенгламаларни келтириб чиқардик. Қолган механизмларнинг биринчи босқичи- $(MX_nL)Y$ гуруҳнинг ҳосил бўлишидан иборат. Ассоциланиш A механизмда белгиловчи босқичда координацион сони ошган интермедиад ҳосил бўлгани учун:



реакция тезлиги қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

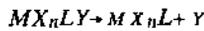
$$v_1 = K_1 [MX_nL] [Y] \quad (8)$$

Иккинчи босқич-ҳосил бўлган интермедиад реакция махсулотларига парчаланишидан:



$$v_2 = K_2 [MX_nLY] \quad (9)$$

ёки дастлабки моддаларга парчаланишидан



$$v_3 = K_3 [MX_nLY] \quad (10)$$

иборат. Интермедиад стационар концентрациясини ҳисоблашда $v_1 - v_2 - v_3 = 0$ тенглама ишлатилади. (8), (9) ва (10) тенгламалардаги ўнг томондаги қисмларини v_1 , v_2 , v_3 ўрнига қўйиб математик ўзгаришларни киритсак, унда қуйидаги тенглама келиб чиқади:

$$[MX_nLY] = \frac{K_1}{K_2 + K_3} [MX_nL] [Y]$$

Демак, MX_nL комплекснинг экспериментал бузилиш тезлиги қуйидагича топилиши мумкин:

$$\begin{aligned} v &= v_1 - v_3 = K_1 [MX_nL] [Y] - K_3 \frac{K_1}{K_2 + K_3} [MX_nL] [Y] = \\ &= K_4 [MX_nL] [Y] \quad (11) \end{aligned}$$

Бу ерда $K_4 = K_1 K_2 / (K_2 + K_3)$.

Демак, (11) тенглама-иккинчи тартибли кинетик тенглама ва унинг умумий кўриниши (8) тенгламадан фарқ қилмайди. Шунинг учун ассоциатив

А механизмида интермедиат бэр ёки йўқлигини кинетик тенгламани кўринишидан аниқлаб бўлмайди. Агар реакция пайтида комплекс бирикмага кўшиладиган лиганд У эритувчи бўлса, унда $[Y] = const$ бўлади ва (11) тенглама биринчи тартибли тенгламага айланиб қолади:

$$v = K_5 [MX_nL] \quad (12)$$

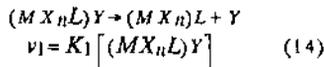
Бу ерда $K_5 = K_4 [Y]$. Демак, (7) ва (10) кинетик тенгламалар ҳам диссоциатив D, ҳам ассоциатив А механизмларда қўлланиш мумкин.

Энди диссоциатив активланиш ва ассоциатив активланиш механизмларни кўриб чиқамиз. Иккала механизмида ҳам биринчи босқич $(MX_nL)Y$ гуруҳининг тез ҳосил бўлиши. Бу гуруҳни ташқи сферали ассоциат $[MX_nL]Y$ деб қабул қилса бўлади. Унинг концентрацияси реакция пайтида ўзгармайди. Демак, массалар таъсир этиш қонунига биноан қуйидаги тенгламани ёзса бўлади:

$$[(MX_nL)Y] = K [MX_nL] [Y] \quad (13)$$

Иккинчи, реакция тезлигини белгиловчи босқичда гуруҳда L ва Y лигандлар бир-бирига нисбатан силжий бошлайди: кировчи Y лиганд марказий металлга яқинлашиши билан лиганд металлдан узоқлашади. Бундай ўзгаришлар битта босқичда кетади, шунинг учун оралиқ модда ҳосил бўлмайди. I_d ва I_a механизмларнинг бир-биридан фарқи, активлашган комплекс конфигурациясида. I_d механизмида L ва Y лигандлар кучсиз боғланган ҳолатда бўлади ва активлашган комплекс MX_n интермедиатни беқарор ҳолатига ўхшайди. I_a механизмида L ва Y лигандлар кучли боғланган ва активлашган комплекс MX_nYL интермедиатга яқин.

Шундай қилиб, D ва I_d механизмларда активланиш энергияси асосан комплексдан чиқиб кетаётган лиганднинг хоссасига боғлиқ. A ва I_a механизмларда эса иккала лиганднинг хоссаларига боғлиқ. I_a ёки I_d механизмларни учинчи босқичида $(MX_nY)L$ гуруҳни тез қайтар парчаланиши содир бўлиши керак.



Бу босқични қайтмас ва мономолекуляр деб ҳисоблаймиз, (13) ва (14) тенгламалардан қуйидаги иккинчи тартибли реакция учун тезлик тенгласини чиқарамиз:

$$v_1 = K_1 K [MX_nL] [Y] \quad (15)$$

Охириги тенгламани изоҳлашда MX_nL ва $(MX_nL)Y$ заррачаларнинг миқдорининг бир-бирига нисбатини ва уларни бир-биридан ажратиб олиш мумкин ёки мумкин эмаслигини эътиборга олиш керак. Агар заррачаларнинг миқдори алоҳида аниқлаб олинса, унда (13) ва (14) тенгламаларни ишлатиб K ва K_1 константаларни топиш мумкин. Агар бу заррачаларнинг умумий концентрациясини аниқлаш мумкин бўлса:

$$[ML] = [MX_nL] + [(MX_nL)Y]$$

унда иккита ҳолатни кўриб чиқиш керак. Биринчи ҳолатда $(MX_nL)Y_m$ концентрацияси жуда кам ва $[ML] = [MX_nL]$ бўлади. Натижада (15) тенгламадан

$$v_1 = K_1 K [ML] [Y] \quad (16)$$

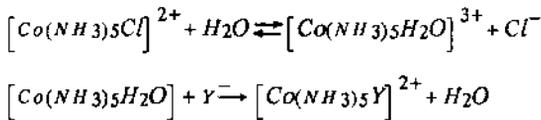
тенглама ҳосил бўлади. Иккинчи ҳолда $(MX_nL)Y$ миқдори 1 молга яқин

бўлиши мумкин. Бу ҳолат Y лиганд эритувчи бўлиб ҳамма MX_nL заррачалар Y билан қўраб олинган бўлса вужудга келади. Бунда

$$[ML] \sim [(MX_nL)Y] \quad \text{ва} \quad (14) \quad \text{тенгламадан} \\ v_1 = K_1 [ML] \quad (17)$$

тенглама ҳосил бўлади. Демак, экспериментал кинетик тенглама иккинчи тартибли ((16) тенглама) ва биринчи тартибли ((17) тенглама) бўлиши мумкин.

Юқорида чиқарилган кинетик тенгламаларнинг кўринишига қўшимча факторлар ҳам таъсир қилади. Масалан, лиганднинг бириктиши билан баравар эритувчи молекулаларини комплекснинг ички координацион сферасига кириши содир бўлади. Масалан, баъзи уч валентли металл ионлари октаэдрик комплексларининг суви эритмаларида акваатация жараёни шунчалик кучли бўладики, Y лиганд реакциянинг биринчи босқичида умуман иштирок этмайди. Бу босқичда ҳосил бўлган аквакомплекс интермедиат ролини ўйнайди. Фақат иккинчи босқичда Y лиганд сув молекуласини координацион сферадан чиқариб юборади:



Платина(II) нинг квадрат текис тузилишга эга булган комплекс бирикмаларида лиганд алмашиш реакцияси А механизм бўйича кетади. Реакциянинг тезлигини белгилувчи босқичларда иккита координацион сони бешга тенг бўлган интермедиат ҳосил бўлади. Биттасида қирувчи лиганд Y қўшимча координацияга учрабди, иккинчисида эса сув молекуласи координацияга учрайди. Умумий реакция тезлиги қуйидаги тенглама билан ифодаланлади:

$$v = (K_4 [Y] + K_{H_2O} [H_2O]) \cdot [MX_nL]$$

Сувнинг концентрацияси деярли ўзгармаслиги учун $K = K_{H_2O} [H_2O]$. Демак, юқоридаги тенгламани қуйидагича ёзиш мумкин:

$$v = (K + K_4 [Y]) [MX_nL] \quad (18)$$

Бу тенгламани параллел кетадиган реакциялар учун қўллаш ҳам мумкин.

Кимевий мувозанатга яқин бўлган пайтда реакциянинг тезлигига тесқари, яъни, MX_nY ва L орасидаги реакция ҳам таъсир қилади. Умумий айтганда, мувозанатга реакция аралашмада бўлган MX_nL , MX_nY , L ва Y бирикмаларнинг мувозанатли концентрациялари таъсир қилади, (5) ёки (11) тенгламаларда эса иккита ёки учта модданинг концентрациялари қиради. Шунинг учун ҳар қандай алмашиш реакциясининг механизмида мувозанат ҳолат яқинида реакция тезлиги $[L]$ нинг ортиши билан камаяди.

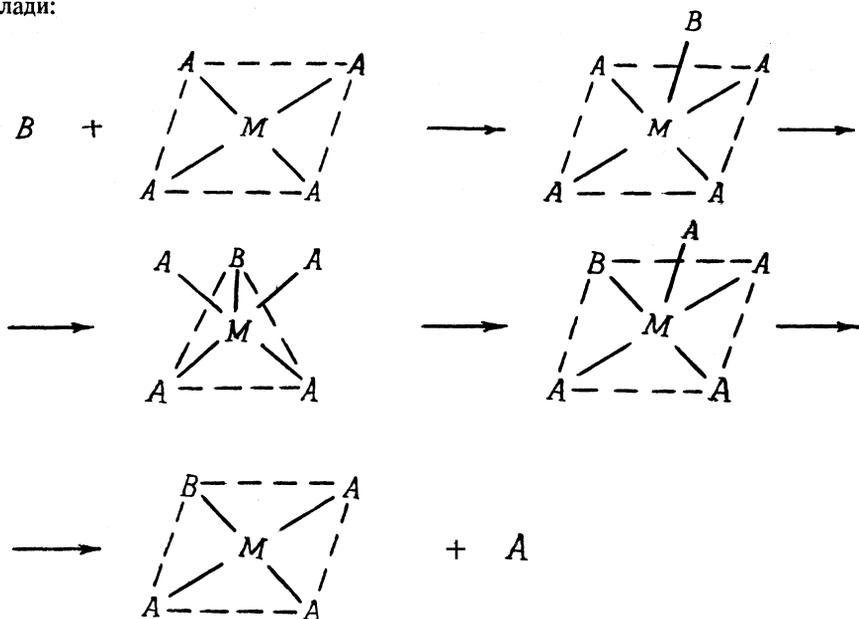
Натижада баъзи жараёнларнинг механизмини кинетик тенгламага қараб аниқлаш жуда қийин бўлади. Масалан, A , I_a ва I_d механизмларнинг кинетик тенгламари бир-бирига жуда яқин. Шунинг учун реакциянинг ҳақиқий механизмини аниқлаш учун қўшимча маълумотларни тўплаш керак бўлади. Масалан, агар реакцияга киришадиган комплексда марказий ион энг юқори координацион сонга эга бўлса, Y ўзинга бошқа лигандни қўшиб ололмайди ва реакция A ёки I_a механизмлар бўйича кетмай D ёки I_d механизмлар бўйича кетиши мумкин бўлади. Мисол учун $[Co(CN)_5H_2O]^{2-}$ бирикмани аниқлаш

(Y^{n-} -анионлар билан реакцияга кириш) D механизм бўйича кетиши исботланган. Комплекسدан чиқиб кетадиган H_2O ни концентратцияси ўзгармайдиган бўлгани учун (эритувчи-сув), (5) тенглама қуйидагича ёзилиши мумкин:

$$v = K_1 [MX_nL] / (1 + K_4 / [Y]) \quad (19)$$

Бу ерда $K_4 K_3 [H_2O] / K_2$ (19) тенглама экспериментал усулда $[Co(CN)_5(H_2O)]^{2-}$ бирикмени азид, роданид, иодид ва бромид ионлар билан реакциялари учун топилган. Демак, шундай қилиб реакциялар D механизм бўйича кетиши исботланган. А механизм квадрат текис тузилишга эга комплекслар учун аниқланган. Бундай реакцияларнинг тезликлари (18) тенгламадан топилади. Бу тенгламада K_4 кирувчи ва чиқиб кетувчи лигандларнинг табиатига боғлиқ бўлади. Масалан, транс- $[Pt(Py)_2Cl_2]$ комплексида K_4 ($\lambda_{mоль \cdot c}$) қийматида пиридинни аммиакка алмаштиришда 470 га, иодга алмаштиришда эса $1,07 \cdot 10^5$ га тенг.

Квадрат текис комплексларда ассоциатив алмашиш реакциялари ораліқ тетрагонал пирамида ва тригонал бипирамида конфигурациялар орқали содир бўлади:



Тригонал бипирамида ва квадрат пирамида конфигурацияларининг энергетик фарқлари кичик, улар бир-бирига осон утиши мумкин. Шунинг учун бу конфигурациялар стересокимёвий жиҳатидан юмшоқ конфигурациялар деб номланади.

Алмашиш реакцияларининг механизмларини бир-бирдан фарқ қилиш учун активация ҳажми ΔV_a ҳам қўлланади. Бу қиймат реакция тезлиги доимийси босимига боғлиқлигидан ҳисоблаб топилади. Диссоциатив механизмларда активлашган комплекснинг координацион сони кичик бўлгани учун бундай реакциялар ΔV_a учун мусбат бўлади. Бунинг сабаби шундан иборатки, лиганднинг катионатрофидан чиқиб кетиши бўш ҳажмни кўпайтиради. Демак, босимни катталаштириш бундай реакцияларни секинлаштиради. Бундай ходисалар ($[Co(H_2O)(CN)_5]^{2-}$) нинг алмашиш реакцияларида (D механизм,

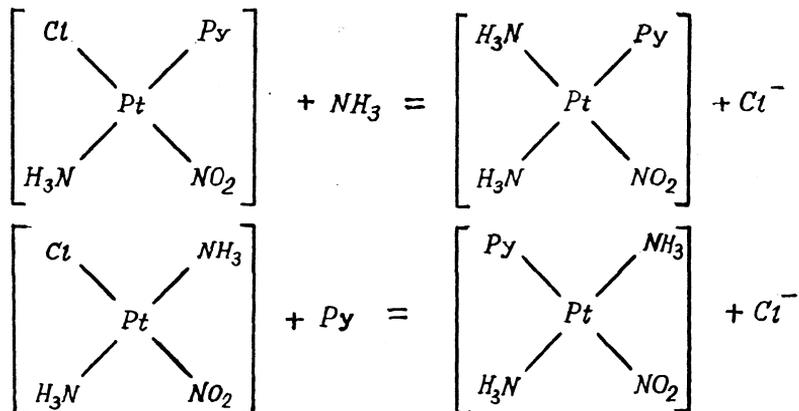
$\Delta V_a = 8 - 9 \text{ см}^3/\text{моль}$), $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ нинг сув молекуласини муҳит лигандига алмаштиришда (I_d механизм, $\Delta V_a \approx 7 \text{ см}^3/\text{моль}$) кузатилади. I_d механизм бўйича кетадиган лигандни муҳит заррачасига алмаштирилган реакцияларда (масалан, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ ва бошқа) ΔV_a манфий ишорага эга, демак босимни кўпайтириш бу реакцияни тезлаштиради.

Хелатли лигандларнинг алмашиш реакцияларини ўзига хос хусусиятлари бор. Бундай лиганднинг металлдан ажралиши ёки металлга қўшилиши босқичма-босқич боради. Масалан, полидентат лигандни ички координацион сферасидан бошқа лигандлар билан сиқиб чиқаришда лигандни донор атомлари металлдан битта-биттадан ажралиб чиқади. Бўш жойларни янги лиганд ёки эритувчининг молекулалари эгаллайди. Полидентат лиганд тўлиқ ажралиб кетгунча, у металл атрофида жойлашади ва қайтадан металлга бирикиши ҳам мумкин. Шунинг учун алмашиш реакциясини тезлатиш учун эритмага H^+ ионлари қўшилади. Бу ионлар полидентат лигандни донор атомларини протонлаб тескари реакция тезлигини сусайтиради.

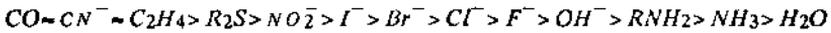
Хелат комплексларни алмашиш реакциялари кўп босқичли кетиши учун секин тезлик билан боради. Ҳосил бўлган интермедиатлар-протонлашган комплекслар.

9.3. ТРАНС-ТАЪСИР ЭТИШ ҚОНУНИЯТИ

Комплекс бирикмаларда лиганд алмашиш реакцияларини кўриб чиқиш пайтида комплекснинг ички координацион сферасида жойлашган лигандларнинг ўзаро таъсирини эътиборга олиш зарур. Лигандларнинг ўзаро таъсир этиши платина(II), платина(IV), иридий (III), родий(III), палладий(II) ва кобальт(III) ионларининг текис квадрат ва октаэдр тузилишга эга бўлган комплексларида биринчи бўлиб текширилган. Рус олими И.И.Черняев бундай комплексларда лиганд алмашиш реакцияларини чуқур урганиб 1926 йилда транс-таъсир этиш қонуниятини очди. Бу қонуниятнинг маъноси шундан иборатки, лиганд алмашиш реакцияларининг тезлигига энг кўп шу лигандга нисбатан транс-ҳолатда жойлашган лиганд таъсир қилади. Масалан, таркибида NO_2 -, NH_3 , Py , Cl бўлган платина(II) нинг комплекслари аммиак, пиридин ёки бошқа лигандларга алмашиш реакцияларига учраганда, NO_2 -гуруҳга қарама-қарши, яъни, транс-ҳолатда жойлашган лиганд айниқса осон алмашиш реакциясига киришади:

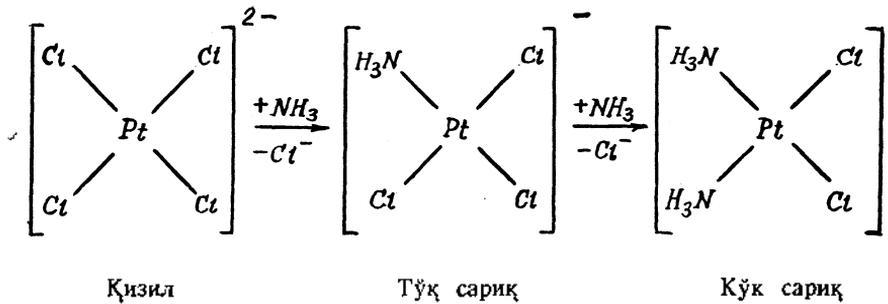


Демак, NO_2 -гуруҳ транс-бўшаштиривчи қобилиятга эга. NO_2 -гуруҳнинг бундай қобилияти бошқа реакцияларда ҳам содир бўлади. NO_2^- -иондан ташқари бошқа ацидוליгандларни ва нейтрал лигандларни транс-таъсир қобилиятлари чуқур ва кенг ўрганилди. Натижада энг қўл тарқалган лигандларни транс-таъсир қобилиятлари юқорида келтирилган металл ионларини комплексларида қуйидаги тартибда жойланиши аниқланди:

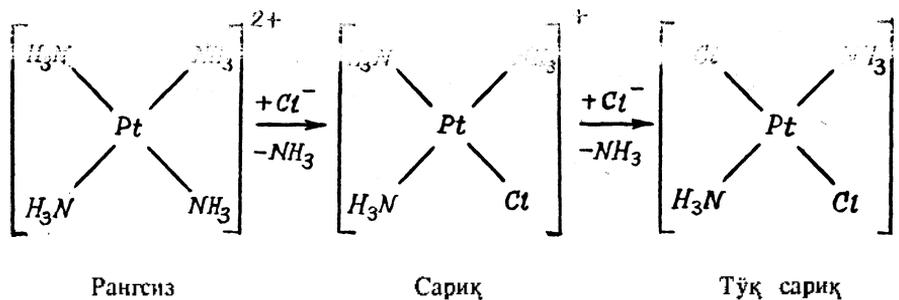


Агар комплекснинг ички сферасида кучли транс-таъсир этувчи лиганд бўлса, унга нисбатан транс-ҳолатдаги лиганднинг метал иони билан боғланиш шунчалик бўшашадикки, бу лиганд буш ҳолатдаги реакцияларни намойиш қилишга бошлайди. Масалан, платина(II) нинг комплексида кучли транс-таъсир этувчи этилан, унга нисбатан транс-ҳолатда жойлашган Cl^- ёки Br^- ионларини платина(II) билан боғларини шунчалик равишда бўшаштирадикки, комплекслар билан реакцияга киришганда $AgCl$ ва $AgBr$ чўқмалар ҳосил бўлади. Агар этилан Cl^- ёки Br^- ионларга нисбатан цис-ҳолатда жойлашса, унда комплекслар $AgNO_3$ билан даярли реакцияга киришмайди.

Транс-таъсир этиш қонунияти синтезларни маълум йўналишда олиб бориб керакли комплекс бирикмаларни олишда катта ёрдам беради. Масалан, цис- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ комплексни олиш учун қуйидаги реакциялар қўлланади:

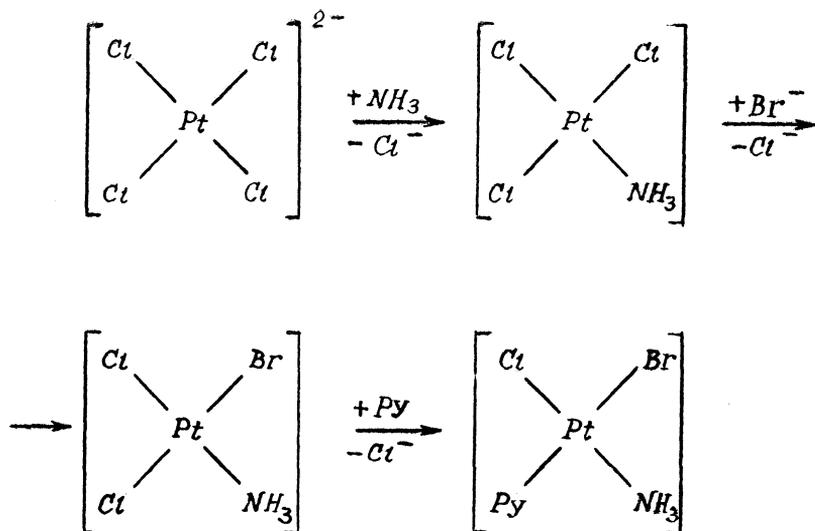


Иккинчи реакцияда Cl^- -ионини транс-таъсир этиш кучи NH_3 молекуладан катта бўлгани учун фақат цис-изомер ҳосил бўлади. Транс- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ комплексни олиш учун эса қуйидаги реакциялар ишлатилади:



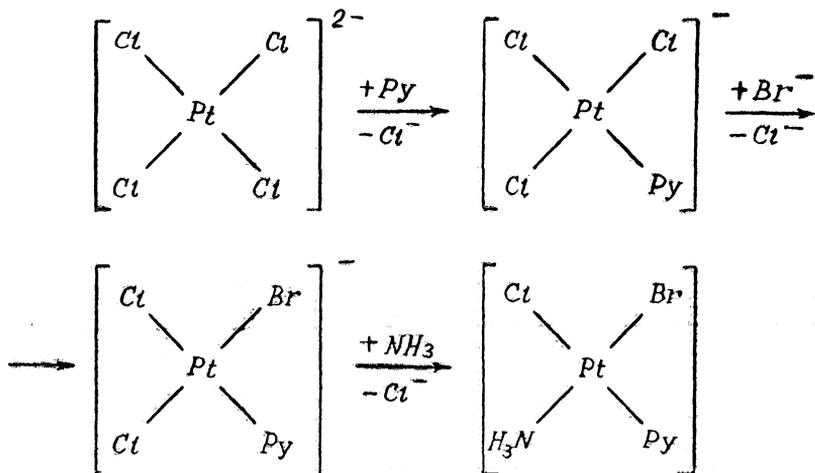
Иккинчи реакция натижасида транс-изомерни ҳосил бўлишининг сабаби ҳам Cl^- - иони NH_3 га нисбатан кучли транс-таъсир этиш имкониятидан келиб чиқади.

Транс-таъсир этиш қонуниятини қўллаб таркибида хилма-хил лигандлар туган ва ҳар хил изомерли комплексларни олиш имконияти яратилган. Масалан, текис квадратли платина(II) ни Cl, Br, Ag ва NH_3 лигандлар билан комплекси назарий жиҳатдан учта изомер ҳолатда бўлиши мумкин. Транс-таъсир этиш қонуниятини бу изомерларни қандай олиш мумкилигини кўрсатди. Ҳамма изомерлар дастлабки $[PtCl_4]^{2-}$ комплекс анниондан олинади. Синтезларни бир-биридан фарқи фақат маълум босқичда қўшиладиган лигандларнинг табиатига боғлиқ. Биринчи изомерни олинishi қуйидагича бўлади:

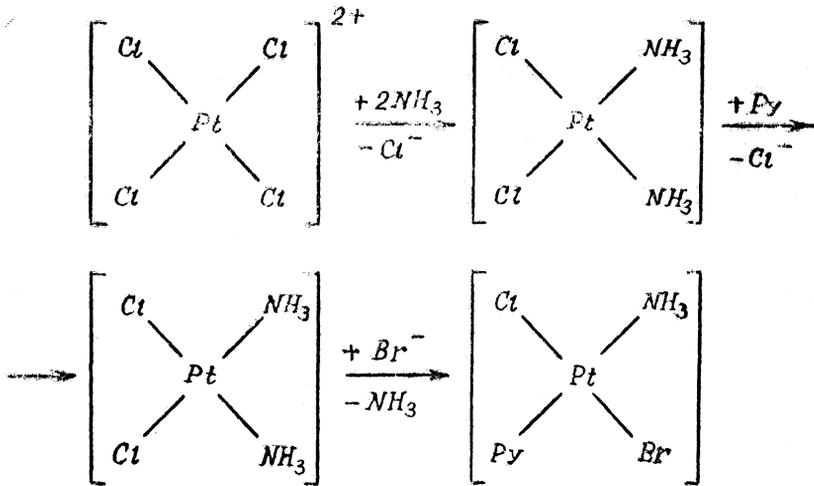


Иккинчи реакцияда Br^- -иони NH_3 молекуласининг ўрнига Cl^- -ионни алмаштиришга сабаб -металл-галоген боғ доним металл-азот боғдан бўшроқ бўлади. Учинчи реакцияда Br^- -ионни транс-таъсири Cl^- -ионнинг транс-таъсиридан кучлироқ бўлгани учун Br^- -га нисбатан транс-ҳолатда жойлашган Cl^- -ион Py га алмашади.

Иккинчи изомер қуйидаги схема бўйича олинади:

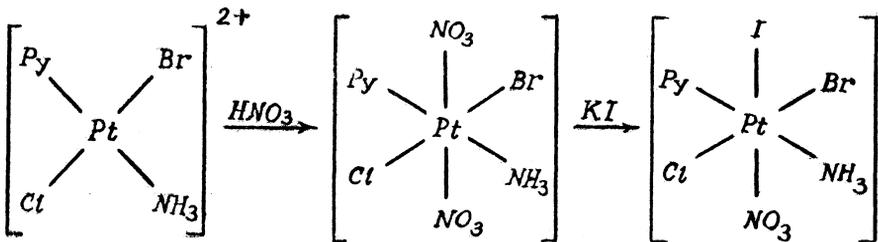


Наҳоят, учинчи изомер қуйидаги схема бўйича олинади:

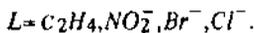


Биринчи босқичда цис-изомер ҳосил бўлади, чунки Cl^- -ионни транс-таъсир кучи NH_3 дан катта. Худди шу сабабли охириги босқичда Cl^- га нисбатан транс-ҳолатда жойлашган NH_3 молекуласи Br^- -ионга алмашади. Иккинчи босқичда NH_3 ўрнига Cl^- -ионни Py га алмашиши юқориди айтилгандек $\text{Pt}-\text{Cl}$ боғни $\text{Pt}-\text{N}$ боғга нисбатан кучсизроқ бўлишидан келиб чиқади.

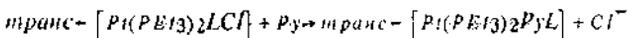
Транс-таъсир этиш қонуниятига асосланиб платина(IV) нинг октаэдрик комплексиди олтига ҳар хил лиганд бор комплексни ҳам олиш мумкин бўлади:



Транс-таъсир этиш кинетик ва статик аспектларга бўлинади. Транс-таъсир этишни кинетик томонининг маъноси транс-ҳолатда жойлашган лиганд, алмашадиган лиганднинг комплексдан чиқиб кетиш қобилиятига таъсир кўрсатади. Масалан, цис- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^{2+}$ комплекс учун L га нисбатан транс-ҳолатда жойлашган Cl^- ионни Py га алмашиш реакцияси тезлиги қуйидаги қаторда кескин камаяди:



Бу қатор транс-таъсир этиш қатор билан бир хил. Иккинчи мисол: қуйидаги реакцияни



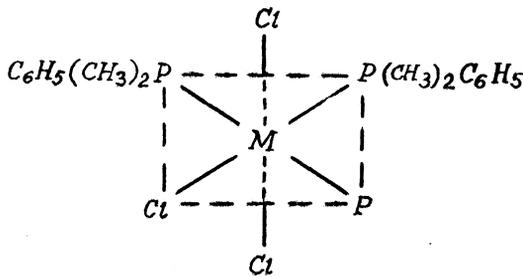
тезликлари (с^{-1}) $L = \text{CN}^-, \text{C}_6\text{H}_5^-, \text{Cl}^-$ ва H^- бўлганда $6,02 \cdot 10^{-4}$, $1,2 \cdot 10^{-4}$, $3,5 \cdot 10^{-6}$ ва $4,7 \cdot 10^{-2}$ га тенг. Бу реакцияларда ҳам Cl^- - ионни алмашиш тезлиги лиганднинг транс-таъсирининг кучайиши билан ортади.

Транс-таъсир этишни статик аспекти одатда РСА, ИК ва ЯМР спектроскопия усуллари билан ўрганилади. $L-M-X$ координатада жойлашган L лиганднинг транс-таъсири кучайиши билан $M-X$ боғнинг узунлигини ошириш керак. Ҳақиқатда, рентгеноструктур усулда топилган масофаларнинг аниқлиги ошгандан сўнг бундай маълумотлар олинди. Масалан, $[Rh(NH_3)_5Et]Br_2$ комплексда Et^- га транс-ҳолатда жойлашган $Rh-N$ масофа $2,26\text{Å}$ га тенг, қолган $Rh-N$ масофалар эса $2,07\text{Å}$ га тенг. Демак, аммиакка нисбатан анча кучли транс-таъсир этувчи Et^- лиганд унга транс-ҳолатда жойлашган $Rh-N$ боғни анча узайтиради ва, демак, $Rh-NH_3$ боғни сусайтиради.

Рений(III), осмий(III) ва ирдий(III) бир хил октаэдрик тузилишга эга комплексларнинг РСА усули билан структуралари аниқланиб шу нарса топилдики, фосфинларга нисбатан транс-ҳолатда жойлашган $M-Cl$ ва $M-P$ боғлар Cl^- нонга нисбатан транс-ҳолатда жойлашган $M-Cl$ ва $M-P$ боғлардан узун (32-жадвал).

32-жадвал

$[M\{P(CH_3)_2C_6H_5\}Cl_2]$ типли комплексларда атомлараро масофалар

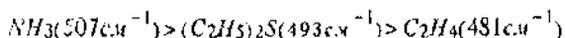


боғ	Re(III)	Os(III)	Ir(III)
M-Cl (Cl га нисбатан транс-ҳолатда жойлашган)	2,353	2,347	2,361
M-Cl (P га нисбатан транс-ҳолатда жойлашган)	2,454	2,439	2,429
M-P (Cl га нисбатан транс-ҳолатда жойлашган)	2,401	2,350	2,277
M-P (P га нисбатан транс-ҳолатда жойлашган)	2,458	2,408	2,363

Демак, фосфинларни статистик транс-таъсири хлорид ионларни статистик транс-таъсирдан кучли.

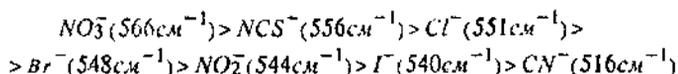
Маълумки, тебраниш спектрларидан топилган куч донийликлари кимсвий боғнинг мустақамлигини белгилайди. Лекин одатда ИК спектроскопия ёрдамида транс-таъсир этишни ўрганилганда валент тебранишларнинг частоталари бир-бирига солиштирилади. Металл-лиганд валент тебраниш частотаси қанчалик кичик бўлса, металл-лиганд боғнинг мустақамлиги шунчалик камаяди.

Транс- $[Pt(NH_3)Cl_2]$ комплексларда $\nu(Pt-NH_3)L$ лиганднинг табиатига қараб қуйидаги қаторда камаяди:



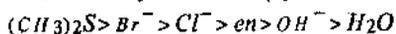
Бу қаторда лигандларнинг транс-таъсир этишини эртиши билан $\nu(Pt-NH_3)$ камаяди.

Транс- $[Pt(CH_3)X(PR_3)_2]$ комплексларда $\nu(Pt-C)$ метил гуруҳга нисбатан транс-қолатда жойлашган X нинг табиатига боғлиқ бўлади. $\nu(Pt-CH_3)$ X га қараб қуйидаги қаторда камаяди:



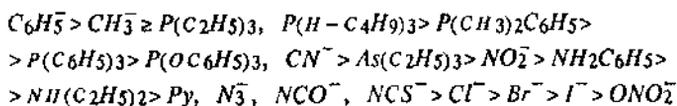
Бу қатор кинетик транс-таъсир этиш қаторига тўғри қолади.

Олтин(III) ни $[Au(CH_3)_2X_2]^-$ комплекс анионида транс-таъсир этиш қатори қуйидагича бўлади ($Au-C$ боғнинг валент тебранишга ва CH_3 -гуруҳни деформацион тебранишига қараб):

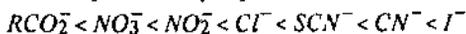


ЯМР спектроскопияда транс-таъсир этиш спин-спин ўзаро таъсир этишда ва кимевий силжишда кузатилади. $[Pt(PR_3)_2Cl_2]$ изомер комплексларни ЯМР усули билан ўрганишда ^{195}Pt ва ^{31}P изотоплар орасидаги ўзаро таъсир цис-конфигурацияда транс-конфигурацияга қараганда катта. Бу натижа фосфинларни хлорид-ионларга қараганда транс-таъсир этиши кучлироқ бўлишини кўрсатади. Цис- $[Pt(CH_3)_2Cl(PEt_3)_2]$ комплексда ^{195}Pt ва CH_3 -гуруҳга нисбатан транс-қолатда жойлашган ^{31}P орасидаги спин-спин ўзаро таъсир этиш доимийси 1719 Гц га тенг, хлорид-ионга нисбатан транс-қолатда жойлашган ҳолда эса 4179 Гц га тенг. Демак, метил гуруҳни хлорид-ионга нисбатан статистик транс-таъсир кучлироқ бўлади.

ЯМР спектроскопия усули билан спин-спин ўзаро таъсир доимийсига қараб олинган катта амалий натижалар анализи, лигандларни уларнинг статистик транс-таъсир этишига қараб қуйидаги қаторга жойлаш мумкинлигини кўрсатади:



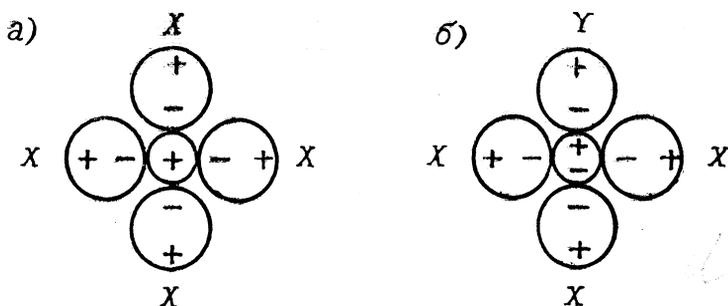
ЯМР усулида транс-таъсир этишни ўрганишда кимевий силжишни қўлдан кўпинча гидрид-ионни кимевий силжишига асосланади. Масалан, транс- $[Pt(H)X(PEt_3)_2]$ комплексларда H га қараб X лигандларни қуйидаги статистик транс-таъсир этиш қаторга жойлашади:



Бу қатор кинетик транс-таъсир этиш қаторига ўхшайди. Ҳозирги замонда транс-таъсир этиш қонуниятини назарий томонлама тушунтирадиган битта умумий назария яратилмаган. Лекин бу қонуниятни тушунтириш учун бир нечта гипотеза таклиф қилинган. Умумий ҳолда транс-таъсир этиш механизини тушунтириш учун икки нуқтаи назар бор. Биринчиси термодинамик, статистик. У транс-боғни бўшашини кўриб чиқади. Иккинчиси кинетик, унга кўра транс-таъсир этиш транс-алмашиш кимевий реакциянинг активланиш

энергиясини камайтиради.

Транс-таъсир этишни тушунтириш мақсадида биринчи бўлиб А.А.Гринберг ва Б.В. Некрасов томонларидан яратилган поляризацион гипотеза илгари сурилди. Унинг мазмуни қуйидагидан иборат. Агар текис квадрат комплексида тўртта лиганд бир хил бўлса (96 а-расм), унда бу лигандларнинг ҳар қайсида металл ионининг заряди таъсирида бир хил диполь пайдо бўлади. Симметрияси юқори бўлган бу бирикмада марказий атомда умумий диполь нолга тенг. Тўртта бир хил лиганддан бири бошқа лигандга алмаштирилса (96б-расм), унда марказий атомда умумий диполь ҳосил бўлади.



96-расм. Бир хил лигандли (X) текис квадрат комплекс (а) ва транс-таъсир эттирувчи (Y) лиганд бор комплекс (б).

Умумий диполнинг қиймати X ва Y лигандларнинг қутбланиш хоссаларини фарқи кўпайишига қараб ва марказий атом қанчалик осон деформацияга учрашига қараб ортади. Масалан, Y лигандни ва марказий атомни ўзаро қутбланиши Y лигандни ва марказий атомни ўзаро қутбланишига қараганда кучлироқ бўлса, унда диполь 96б-расмда кўрсатилгандек йўналади. Y лигандга нисбатан цис-ҳолатда жойлашган X лигандларга бу қўзғалган электростатик майдон деярли таъсир қилмайди, Y лигандга нисбатан транс-ҳолатда жойлашган X лиганднинг металл билан боғланиши эса бўшашиди. Агар Y лигандни поляризацион хусусияти X лиганддан кичик бўлса, Y лигандга нисбатан транс-ҳолатда жойлашган X лигандни металл билан боғланиши ку чаёди.

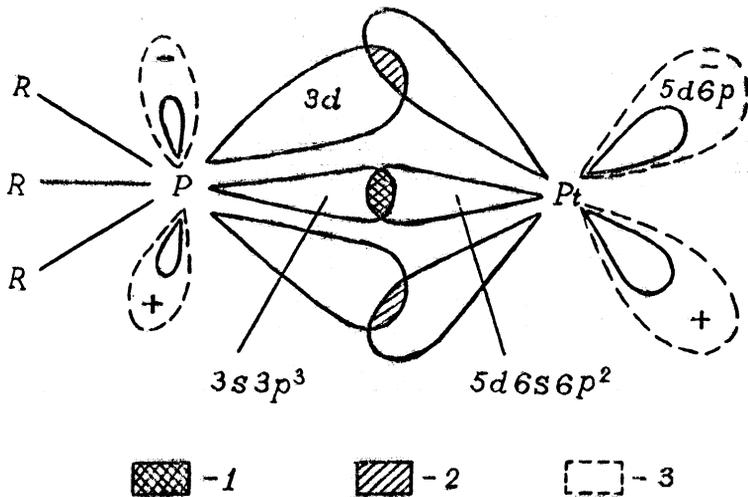
Бу назарияда транс-таъсир этиш учун бир нечта талаблар қўйилади. Биринчидан, транс-таъсир этиш фақат марказий атом (ион) кучли қутбловчи хоссаларга эга бўлганда намосн бўлиши керак. Иккинчидан, ҳар хил лигандларни транс-таъсир этиши уларнинг қутбловчи хоссалари билан ифодаланди. Учинчидан, транс-таъсир этиш фақат гуруҳларнинг бир-бири билан боғланиш кучигагина эмас, балки комплекснинг ҳамма хоссаларига таъсир қилиши керак.

Юқорида айтилган транс-таъсир этиш критерийлари тажрибада содда лигандлар учун олинган натижалар билан, лигандларнинг рефракция қийматлари билан бир битимда бўлади. Лекин Гринберг-Некрасовнинг назариясини мураккаброқ лигандларга татбиқ этиш лигандларнинг қутбланиш имкони (рефракция) билан уларнинг транс-таъсир этиши орасида битим камаяди ва бузила бошлайди. Қутбланиш модели NO^- , CN^- , C_2H_4 ва бошқа олефинларни транс-таъсир этишини тушунтира олмади. Бунинг сабаби, транс-таъсир эффектга бошқа факторлар ҳам таъсир қилади.

Иккинчи, Чатт-Оргел назарияси транс-таъсир этишни лиганд ва металл орасида π -боғланиш ҳосил бўлиши билан тушунтиришга ҳаракат

қилди. Маълумки, қўш боғ π - ва σ - қийматлардан иборат. σ -боғ лиганднинг электронларини металлга беришдан ҳосил булади. Датив π -боғ эса металл электронларини лигандга беришдан ҳосил бўлади. Одатда σ -боғ донор атомнинг электронларга тўлган орбиталларини ва марказий атомнинг бўш гибридланган dsp^2 -орбиталларининг бир-бирини беркитиши натижасида содир бўлади. π -боғ эса металлнинг электронларга тўлган d -ёки dp -гибридланган орбиталарини бир-бирини беркитиши натижасида содир бўлади.

97-расми PR_3 ва PR_3 орасида ҳосил бўлган π ва σ боғларни ҳосил бўлиши схематик равишда кўрсатилаган, π -датив боғни ҳосил қилишга лигандларни қобилияти ҳар хил. Масалан, этилен металл билан кучли π -датив боғни ҳосил қилади, аммиак эса умуман бундай боғни ҳосил қилмайди. Чатт-Оргел назариясига биноан индуктив эффект транс-таъсир этишга сабабчи бўлмайди, чунки индуктив электрон силжиш натижасида содир бўлган марказий ионда зарядни узгартири металл иони билан боғланган лигандларга бир хил таъсир қилиши керак.

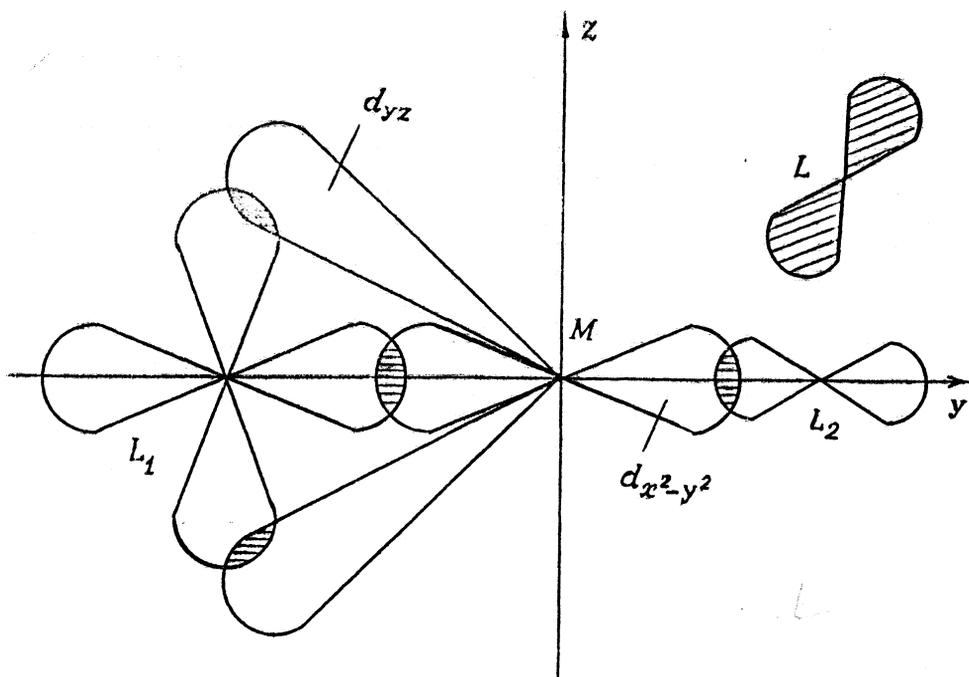


97-расм. $Pt=PR_3$ боғда σ -индуктив ва π -датив боғларни ҳосил бўлиш схемаси. 1- σ -боғ; 2-датив π -боғ; 3-бўш $5d6p$ -орбитал

π -датив боғ эса тўла транс-ҳолатга таъсир қилади ва шунинг учун лиганднинг π -боғ ҳосил қилиш қобилияти лиганд алмашиш реакцияларга тўғридан тўғри таъсир қилиши керак.

Умумий ҳолатда 98-расмда кўрсатилгандек, агар L_1 лиганд металл билан π -датив боғни ҳосил қилса, унда электрон энчилик шу лиганд томонга силжиши натижасида унга транс-ҳолатда жойлашган L_2 лиганднинг L лигандга алмашиши осонлашади.

Чатт-Оргел назариясига биноан транс-таъсир этиш механизмида активлашган комплекснинг ҳолати ва реакциянинг активация энергиясини пасайиши айниқча катта аҳамиятга эга. Реакция одатда ассоциация механизми бўйича кетади. Бу механизмда реакциянинг тезлиги оралиқ активлашган комплекснинг ҳосил бўлишига, яъни бараварига "эски" L_2 ва "янги", алмаштирадиган L лигандларни таркибда тутган бирикмага боғлиқ. L_2 лиганднинг L лигандга алмашиши пайтида (98-расм) L нинг донор электронлари металл ионни $d_x^2-y^2$ -орбиталлари билан ўзаро таъсирга учраб янги боғ ҳосил қилиши

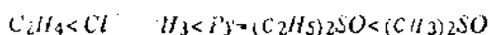


98-расм Чатт-Оргел назариясига биноан транс-таъсир этишни сихематик тушунтириш

мумкин. Бунга металл ионининг d_{yz} -гантель равишда бўлган орбиталари халақит беради. L_1 лиганд 98-расмда кўрсатилгандек металл ионини d_{yz} -орбитали билан π -датив боғни ҳосил қилса, унда d_{yz} -электрон булут L_1 лиганд томонга силжийди ва $M-L_2$ боғга L лиганд билан кучли таъсир қилади, осонроқ L_2 лигандни ўрнини олади.

Чатт-Оргел назариясида кучли π -акцепторли хусусиятга эга бўлган лигандлар юқори транс-таъсир этиш қобилиятига эга бўлишлари керак деган хулосани чиқариш мумкин. Лекин гидрид H^- -ион металл иони билан π -боғланишини ҳосил қила олмаса ҳам, жуда кучли транс-таъсир этиш қобилиятига эга. Унинг транс-таъсири учалкилфосфинларни транс-таъсирга яқин ва Cl^- -ионга караганда $\approx 10^4$ баравар юқори. Натижада транс-таъсир этиш лигандларнинг σ -ва π -электрон эффектларига қараб σ -транс-таъсир этишга ва π -транс-таъсир этишга, баравар σ -ва π -таъсир этишга бўлинади. Фақат σ -транс-таъсир этувчи лигандларга мисол бўлиб H^-, CH_3^-, NH_3^- ва бошқалар киради, фақат π -транс-таъсир этувчи лигандларга алкенлар мисол бўлади. Ҳам σ -, ҳам π -транс-таъсир этувчи лигандларга SCN^-, CO , галогенид-ионлар ва бошқалар киради.

Комплексе бирикмаларнинг реакция хоссаларига лигандларнинг ўзаро таъсири транс-таъсир этишдан ташқари цис-таъсир этишда ҳам кўринади. Масалан, $[Pt(NH_3)Cl_3]$ комплексида аммиакка нисбатан цис-ҳолатда жойлашган Cl^- -ионининг алмашиш реакцияси тезлиги $[PtCl_4]^{2-}$ ионда хлорид-ионнинг алмашиш реакция тезлигига нисбатан анча катта. Платина (Pt) комплекслари учун лигандлар қуйдаги цис-таъсир этиш қаторда жойлашади:



Цис-таъсир этиш қатори умумий ҳолда транс-таъсир этиш қаторига тескари бўлади. Лигандларнинг цис-таъсир этишига фазовий тўсиқлар кучли таъсир қилади. Масалан, $(C_2H_5)_2SO$ нинг ҳажми $(C_2H_5)_2SO$ дан катта. Натижада биринчи лиганднинг цис-таъсир этиши иккинчи лигандникидан катта. Назарий жиҳатдан цис-таъсир этишини лигандларнинг σ - ва π -акцепторли хоссалари билан боғлиқлиги асосида тушинтириш мумкин. Ҳақиқатда, L лиганддан σ -электронларнинг марказий металлга силжиши, бу лигандга цис-ҳолатда жойлашган лиганднинг σ -донорли хоссаларига боғлиқ бўлиш керак. Агар цис-ҳолатда жойлашган лигандларнинг σ -донорли хоссалари кучли бўлса, унда L лиганддан металлга қараб σ -электронларнинг силжиши камайиши керак. Натижада бу ҳолда ўз навбатида L лиганднинг π -акцепторли хоссаларини ва транс-таъсир этишини камайишига олиб келади. Бу механизм цис- ва транс-таъсир этиш қаторларини бир-бирига тескари бўлишини яхши тушунтиради.

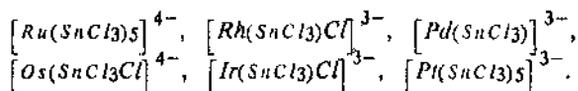
Х.БОБ.

КООРДИНАЦИОН БИРИКМАЛАРНИНГ ҚЎЛЛАНИЛИШИ

10.1. КООРДИНАЦИОН БИРИКМАЛАРНИНГ АНАЛИТИК КИМЁДА ҚЎЛЛАНИЛИШИ

Аналитик кимёда координацион бирикмалар элементларининг сифат, миқдорини аниқлашда ва бир-бирдан ажратишда жуда кенг қўлланилади. Баъзи аммиакли комплекслар тўқ рангга эга бўлиб миқдорий томонлама аниқланиши мумкин. Масалан, мис(II) миқдорини аниқлаш учун тузларнинг аммиак билан чўкма ёки рангсиз эритма берадиган аралашмасига аммоний гидрооксиди таъсир қилинади. Ҳосил бўлган чўкмани филтёрлаб олиб, ҳаво ранга эга бўлган филтратда $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ комплекс ионни миқдорини колориметрик усул билан аниқласа бўлади.

Сифат анализда калий(I) ионларини олиш учун $Na_3[Co(NO_2)_6]$ комплекс ишлатилади, темир(II) учун $K_3[Fe(CN)_6]$, темир(III) учун $K_4[Fe(CN)_6]$, натрий(I) учун $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot Mg(CH_3COO)_2$, рух(II) учун $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$ ва ҳоказо. Қалай хлориди платина гуруҳидаги элементлар билан кўк рангли бирикмалар ҳосил қилади. Бунга асосланиб палладий, родий ва иридий металлларининг миқдорини аниқлаш усуллари ишлаб чиқилган. Эритма хлорид-ионлар бўлганда қуйидаги биметаллик комплекс анионлар ҳосил бўлиши аниқланади:



Кимёвий анализда ҳозирги замонда айниқса кўп хелат бирикмалар қўлланилмоқда. Хелат бирикмалар ичида комплексонлар айниқса кўп металлларнинг миқдорини аниқлашда ишлатилмоқда. Масалан, Трилон Б ва унга ўхшаш комплексонлар металл ионлари билан шунчалик барқарор комплексларни ҳосил қиладиларки, эритмада металл ионлари деярли қолмайди. Шунинг учун комплексонлар жуда кам эрийдиган кальций оксалатни, барий сульфатни ва бошқа тузларни эритмага ўтказадилар (одатда комплексонлар ҳосил қилган ҳосил қилган комплекс бирикмалар сувда яхши эрийди). Металл ионларини Трилон Б билан миқдорини аниқлашда, асосан титрлаш усули қўлланилади. Индикатор сифатида органик моддалар (мурексид, қора эриохром ва бошқалар) ишлатилади. Эквивалент нуқтада, яъни эритмада бўлган ҳамма металл ионлари Трилон Б билан комплекс ҳосил қилганда эритманинг ранги ўзгаради.

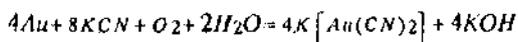
Комплексонлар ва комплексонатлар сувни юмшатишда, технологик қурилмаларда содир бўлган бирикмаларни эритиб тозалашда ҳам кўп қўлланади. Комплексонлар баъзи анионларни аниқлашда ҳам кенг қўлланади. Металл-ионларни сифат ва миқдорий аниқлашда комплексонлардан ташқари ҳар хил синфли барқарор хелатли бирикмалар ҳосил қилувчи органик бирикмалар ҳам кўп ишлатилади (оксимлар, гидразонлар ва бошқалар). Масалан, никель(II) ионини сифат ва миқдорини аниқлашда Чугаев реактиви деб номланган никметилглюкозем кўп қўлланилади.

Комплекс бирикмалар ёрдамида металлларнинг аналитик усулда ажратиш гидрометаллургия ва экстракцион технология жараёнида баъзи ўзгаришлар киритилгандан кейин ёки бевосита қўлланилади. Масалан,

оксидланган ёрдамида мисни ажратиш технологияси кенг қўлланилади.

10.2. КООРДИНАЦИОН БИРИКМАЛАРНИНГ КИМЁ ТЕХНОЛОГИЯСИДА ҚўЛЛАНИЛИШИ

Маълумки, олтин кислород билан юқори температурада ҳам реакцияга киришмайди. Лекин бу қимматбаҳо металл ишқорий металлларнинг цианидли туз эритмасида кислород билан оксидланади:



Бу реакцияга асосланиб, олтин гидрометаллургик усулида рудадан ажратиб олинади.

Умумий ҳолда кимёвий технологиянинг ривожланишига координацион бирикмалар жуда катта таъсир қилади. Масалан, биринчи сунъий гидратцеллюлоза тола олишда $[Si(NH_3)_4](OH)_2$ бирикманинг эритмаси ишлатилади. Маълумки, пахта ёғи ёғочдан олинган целлюлоза мис-аммиакли эритмада эриши мумкин. Тола олиш учун ҳосил бўлган қуюқ, таркибида 10% целлюлоза бўлган эритмани никельдан ясалган ингибичка тешикчалардан ва сув билан тўлдирилган воронкалардан ўтказилади. Сувда целлюлоза ажраб чиқиб тола ҳосил бўлади. Мис аммиакати билан целлюлоза реакцияга киришган пайтда ҳосил бўлган модданинг таркиби ва тузилиши ҳозиргача аниқлангани йўқ.

Кимёвий технологияда алюминий олишда криолит $Na_3[AlF_6]$ кўп миқдорда ишлатилади. Бу бирикмани қўлланиши шунга асосланганки, у глинозём (алюминий оксид)ни суюқланиш температурасини пасайтириш хоссасига эга. Табиатда криолит кам учрагани учун сунъий усул билан олинади. Бу усулда сувли эритмада водород фторид-натрий карбонат ва алюминий гидроксидга таъсир қилинади. Криолит шиша ва эмаль олишда ҳам қўлланади. Унинг ёрдамида нур сочадиган хира ойна олинади. Бундан ташқари криолит резина ва қоғозга тўлдирувчи сифатида қўшилади.

Маълумки, ҳар хил рангли шиша тайёрлашда шишага баъзи металллар қўшилади. Шишанинг ранги қўшилган металлнинг ҳосил қилган координацион полиэдрга боғлиқ. Масалан, таркибида кобальт(II) бор шишалар қизилдан кўк ранггача ўзгариши мумкин. Қизил рангга кислотали борат шишалар, кўк рангга эса асослиги юқорироқ бўлган шишалар эга бўлади. Қизил рангли шишаларда кобальт(II) иони октаэдрик полиэдрга, кўк рангли шишаларда эса кобальт(II) иони тетраэдрик полиэдрга эга.

Координацион бирикмалар электролитик усул ёрдамида буюмларга металл қопламаларни юритишда ҳам кенг қўлланилади. Бундай координацион бирикманинг эритмасидан ҳосил бўлган қопламалар одатда текис, зич ва буюм билан мустақкам боғланган бўлади. Масалан, буюм сиртини тилла билан қоплашда олтин цианидли комплексларнинг эритмалари ишлатилади.

Бундай эритмаларда олтин $[Au(CN)_2]^-$ комплекс анион ҳолатида бўлади. Буюм сиртига кумуш юритишда ҳам кумушнинг цианидли эритмалари қўлланади. Металлик буюмлар сиртига бронза юритиш учун $K_2[Si(CN)_3]$ ва Na_2SnO_3 ишқорий муҳитда ишлатилади.

Кумуш-рухли ва никель-кадмийли ишқорий аккумуляторнинг ишлаш пайтида рух ва кадмийни гидроксокомплекслари ҳосил бўлади.

Шишани сиртини юпқа кумуш билан қоплаш учун таркибида $[Ag(NH_3)_2]^+$ комплекс катион бор эритма қўлланади. Металл ҳолдаги кумуш қопламаси ҳосил бўлиши учун комплекстаги кумуш(I) иони шакар, сегнет туз ва формальдегид билан қайтарилади. Кумуш қатлам тез ҳосил бўлиши

ва шиша билан мустаҳкам боғланиши учун, яъни, шишани адгезион хос-саларини кучайтириш учун уни аввал 0.05% ли $SrCl_2$, эритмаси билан ювиб ташлаш керак.

Магнитофон ленталар, электромагнит муфталар ва бошқа буюмлар тай-ёрлашда жуда тоза "карбонил темир" деб номланган темир ишлатилади. Бундай темир бирикмани $Fe(CO)_5$ қиздириш усули билан олинади.

10.3. МЕТАЛЛКОМПЛЕКСЛИ КАТАЛИЗ

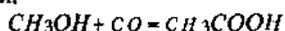
Ҳозирги замонда координацион бирикмалар катализаторлар сифатида катта аҳамиятга эга бўлган саноат тармоқларида кенг қўлланмоқда. Умумий назарни жиҳатидан, юқоридаги бобларда кўрсатилгандек, координацион бирик-малар баъзи анорганик ва органик бирикмалар (масалан, водород, кислород, азот, углерод(II) оксид; олефин ва бошқалар) ни активлаш хоссасига эга. Натижада баъзи координацион бирикмалар бундай бирикмаларни керакли реакцияга киришишларини кескин тезлатади. Барча анорганик бирикмалардан ясалган катализаторларга қараганда, катализатор хусусиятга эга координацион бирикмалар реакцияга киришадиган моддалар билан битта фазада бўлишиди ва реакция юмшоқ шароитда олиб борилади. Бундан ташқари реакция керакли томонга кўпроқ кетиб стереоселектив хоссага эга бўлади.

Металл карбониллари, масалан, $HC\alpha(CO)_4$ ёки $[Rh(PPH_3)_2(CO)Cl]$ оле-финларни кислородли бирикмаларга ўтказиш реакцияларида эффектив ката-литик ролни ўйнайди. Бундай катта аҳамиятга эга бўлган реакциялар умумий ҳолда қуйидагича ёзилиши мумкин:



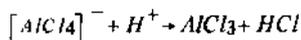
Циглер-Натт катализаторлари металлларнинг галогенидлари билан алкилга-логенидларининг аралашмасидан (масалан, $TiCl_3$ ва $Al(C_2H_5)_2Cl$) иборат бўлиб этилен ва пропиленни полимерланиш реакцияларда жуда кўп ишлатилади. Агар катализаторсиз кетадиган реакция 2000атм. босимни талаб этса, ката-лизатор иштирокида борадиган реакция - 20 атм. босимда содир бўлади, яъни, 100 баравардан кичик босимда содир бўлади. Бундан ташқари, Циглер-Натт катализаторлари иштирокида стереотартибли яхши хоссаларга эга бўлган полимерлар ҳосил бўлади. Олефинларни каталитик усулда кичик босимда полимерлаш учун Циглер ва Наттга (олимларга) Нобель мукофоти берилди.

Саноатда сирка кислота метанолнинг углерод(II) оксиди билан реакцияси асосида олинади:



Бу реакциянинг катализатори - $[Rh(PPH_3)_2(CO)Cl]$

Хилма-хил органик бирикмаларни Кридель-Крафтс реакцияси, яъни аро-матик бирикмаларни алкиллаш ва ациллаш реакцияси қўлланади. Бундай реакцияларда алюминий(III) хлориди катализатор родини ўйнайди. Реакцияда ароматик бирикмага бирорта алкил хлорид бирикма қўшилса, унда $AlCl_3$ у билан реакцияга киришиб $[AlCl_4]^-$ комплекс аниони ва алкил гуруҳ карб-катнионини ҳосил қилади. Карбкатион ароматик бирикма билан реакцияга киришиб водород ионини ҳосил қилади. Бу ион ўз навбатида $[AlCl_4]^-$ билан реакцияга киришади:



Натижада катализатор дастлабки ҳолатига қайтади.

10.4. БЎЁҚЛАР ВА ПИГМЕНТЛАР

Координацион бирикмаларни яна битта катта амалий қўлланадиган томони шуки, улар ҳозирги вақтда бўёқлар ва пигментлар сифатида жуда

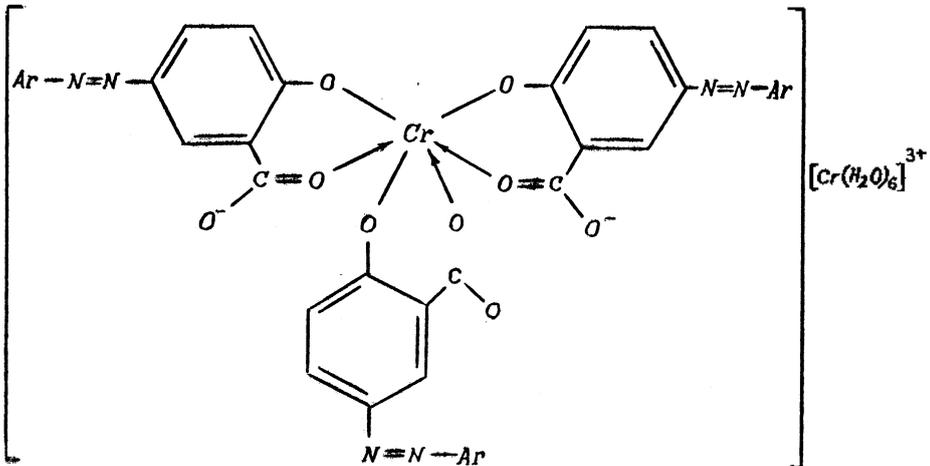
ёнаг ишлатилмоқда. Энг кўп хром, кобальт ва миснинг органик бирикмалар билан ҳосил қилган комплекслари бўёқлар ва пигментлар сифатида қўлланилмоқда.

Комплекс бирикмаларни органик қисмлари сифатида кўпинча азобирикмалар қўлланилади. Хром билан комплекс ҳосил қиладиган азобирикмалар содда усул билан олинади ва шунинг учун уларнинг нарҳи арзон, улар берадиган ранглар нур ва намлик таъсирига жула чидамлидир. Рангларни намлик таъсирига чидамлигининг сабаби азобирикмани (бўёқни) толада хромлаш пайтида металл иони ҳам бўёқ молекуласи билан, ҳам жун ип таркибида бўлган оқсил молекулалари билан координацион боғларни ҳосил қилади. Натижада бўёқ ва жун ип орасида металлдан иборат кўприк ҳосил бўлади ва бу кўприк рангни намликка чидамлигини кескин оширади.

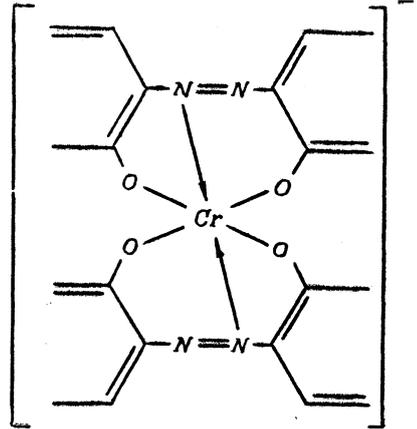
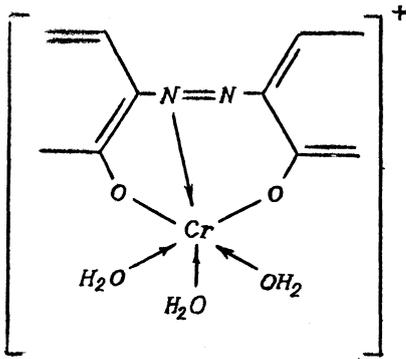
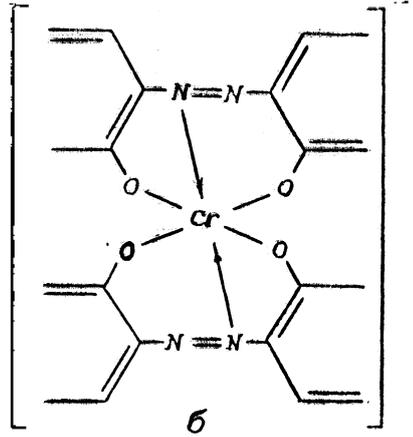
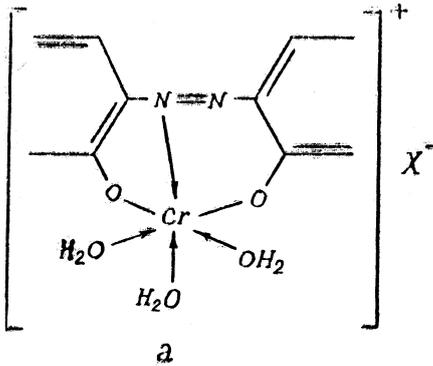
Комплекс ҳосил бўлишда бўёқни нурга чидамлигини ошиши иккита сабабдан иборат. Биринчидан, комплекс ҳосил бўлишда металл атоми фотохимёвий парчаланиш жараёналарида қатнашадиган гидроксид ва аминогуруҳларнинг водород атомларини ўрнини олади. Иккинчидан, бўёқ молекулалари ва жун ипдаги оқсил молекулалари орасида содир бўлган металлдан иборат бўлган кўприк ранг ютган нурнинг энергиясини узидан ўтказиб юборади ва рангни бузадиган фотохимёвий реакция содир бўлиши кескин секинлашади.

Агар дастлабки органик рангли молекула ўзининг туташган системасида қатнашган электронлар орқали металл билан бирикса, унда ҳосил бўлган комплекс бўёқнинг рангини чуқурлаштирали. Бошқа ҳолатларда бўёқнинг ранги ўзгармайди.

Салицил кислотанинг ҳосилаларининг газламага ишлов берадиган бошқа азобирикмалардан фарқи шундан иборатки, бундай бўёқлар жуда равшан нозик рангларни беради. Бундай бўёқларнинг комплекслари ҳам бўёқ сифатида ишлатилади. Масалан:

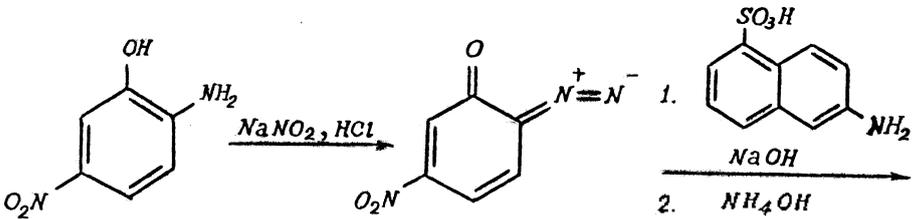


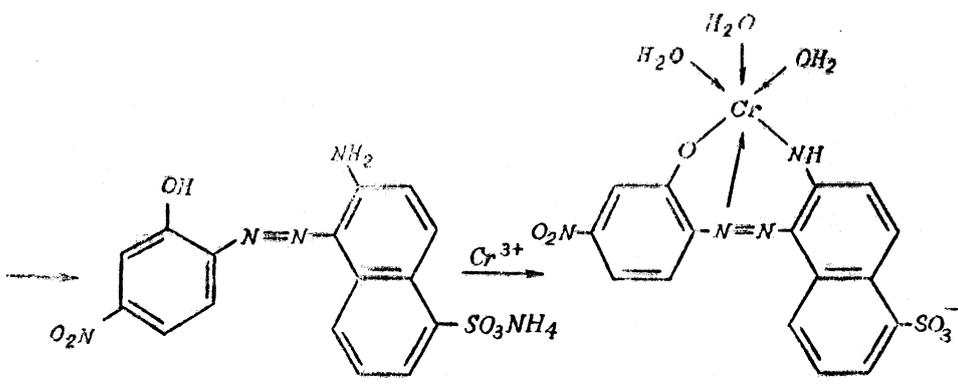
Азобирикмалар хром(III) билан реагентларнинг бир-бирига нисбатан олинган миқдорига ва комплекс ҳосил бўлиш шароитига қараб ҳар хил таркибли 1:1 таркибли катионли комплексларни (а), 1:2 таркибли анионли комплексларни (б) ва 2:3 таркибли нейтрал комплексларни (в): ва кимёвий характери ҳар хил бўлган комплекс бирикмаларни ҳосил қилади.



В

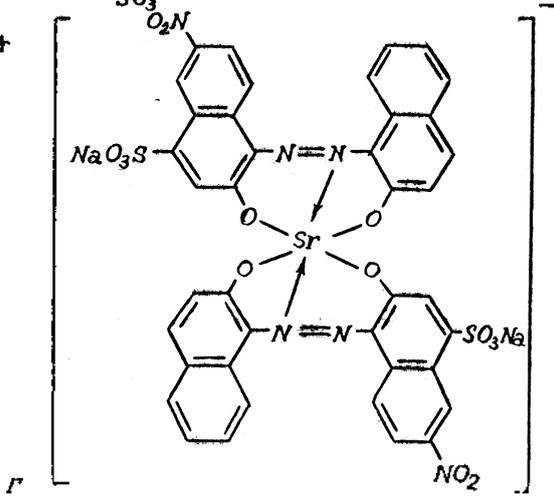
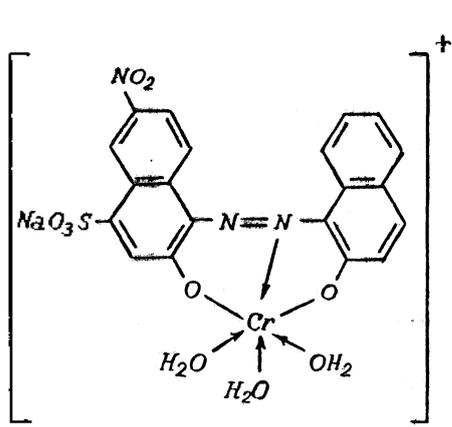
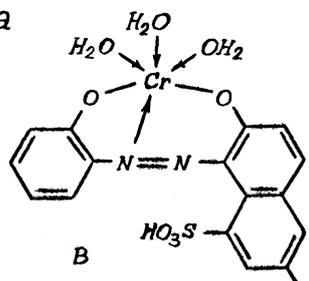
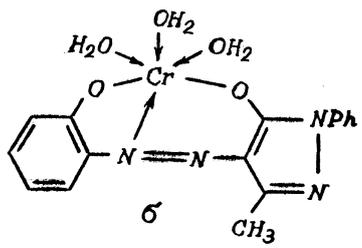
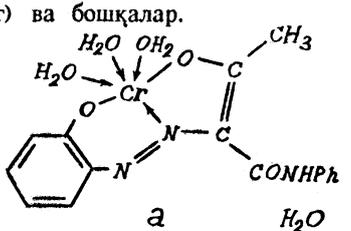
(в) Турли комплексларда катионли (1:1 таркибли) ва анионли (1:2 таркибли) комплексларнинг зарядлари бир-бирини компенсация қилишади. 1:2 ва 2:3 таркибли комплексларнинг ранги 1:1 комплексларнинг рангига қараганда чуқурроқ бўлади. Бўёқ сифатида ишлатиладиган комплекс бирикмалар кимёвий технологияда бир нечта босқич орқали олинади. Масалан, яшил кислотали ЖМ маркали бўёқни олишда қуйидаги реакциялар амалга оширилади:



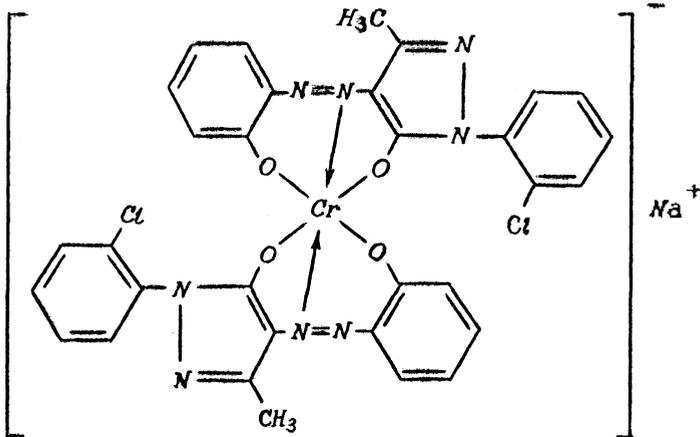


Бу буюқ жун ва терини буюяшда қўлланилади. Ҳосил бўлган ранглар жуда равшан ва барқарордир.

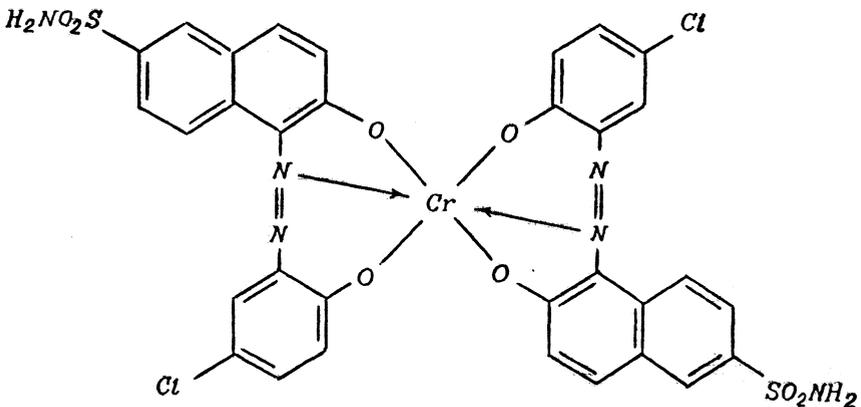
Дастлабки азобирикмаларни танлаб ҳамма рангга эга бўладиган буюқ комплекс бирикмаларни олиш мумкин. Масалан, сариқ ранг берадиган кислотали сариқ 4KM маркали (а), тўқ сариқ рангли кислотали (б), бинафша рангли кислотали (в), тўқ қора ранг берадиган кислотали қора М маркали (г) ва бошқалар.



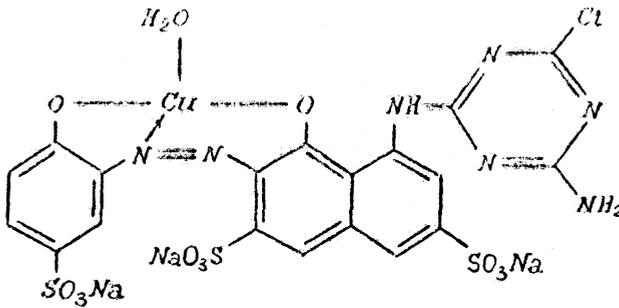
Агар дастлабки моноазобўёқлар молекулаларида бўш сульфогуруҳларни сульфонамид ёки алкилсульфонилгуруҳларга, карбоксил гуруҳларни амид ёки ацил-гуруҳларга алмаштириб комплекс ҳосил бўлишни метала: азобирнма нисбати 1:2 бўладиган комплекс олинадиган шароитда олиб борилса, унда ҳосил бўлган анионли комплексларда манфий заряд бутун комплексга тегишли бўлади. Бундай комплексларнинг натрийли, калийли ва аммонийли тузлари сувда эриб оксил толаларни бир текис бўяшади. Моддалар ярим жунли ва сунъий толаларни бир текис бўяшади. Моддалар ярим жунли ва сунъий толаларни (капрон ва бошқалар) бўяшда ҳам кенг қўлланади. Бундай бўёқларни номида Н ҳарфи бўлади. Масалан, кислотали тўқ сариқ нурга чидамли Н4КМ маркали бўёқ қуйидаги тузилишга эга:



Хромли комплекслардан ташқари кобальтнинг, миснинг, никельнинг, темирнинг ва бошқа металлларнинг комплекслари бўёқ сифатида қўлланади. Одатда бир хил органик бўёқ билан кобальт комплексларининг ранги хром комплексларининг рангидан тўқроқ бўлади, нурга чидамлиги эса юқорироқ бўлади. Кислотали ёқут Н2СМ маркали кобальтнинг комплекси жунни ва ипакни бўяшда қўлланади. Унинг тузилиши қуйидагича:

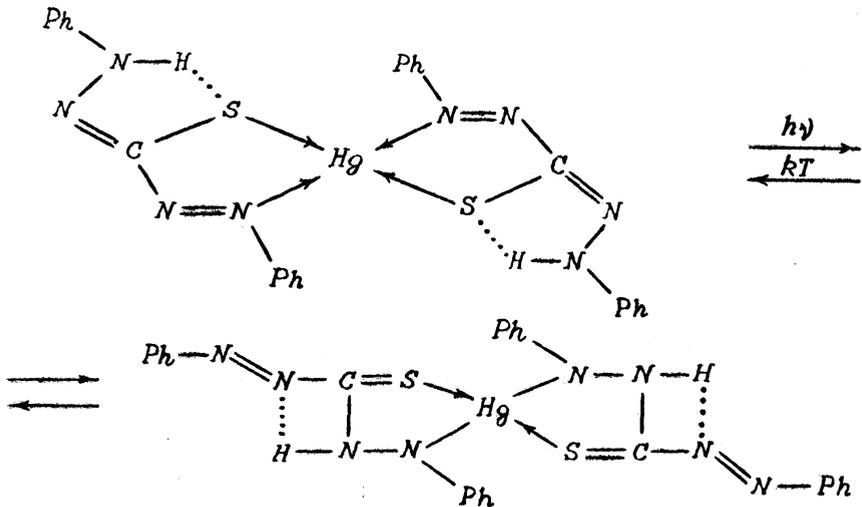


Актив бинафша 4К маркали бўёқ - мис(II)нинг қуйидаги тузилишга эга комплекси:



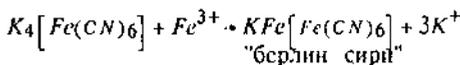
Бу буюқ нурга жуда чидамли ранглارни беради.

Симоб(II), рух(II) ва бошқа ионларнинг дитизонатли комплекслари фотохром хоссаларга эга. Бундай комплексларнинг электрон спектрлари нур таъсирида кескин ўзгаради. Нур таъсири тўхтатилганда комплексларнинг дастлабки электрон спектри ҳосил бўлади. Металл дитизонатларнинг фотохром ўзгаришлари уларнинг молекулаларида нур таъсирида содир бўлган таутометрия ва геометрик изомерия билан боғланган. Масалан, симоб(II)нинг дитизонати нур таъсирида қуйидаги қайтарувчан ўзгаришга учрайди:



Симоб(II)нинг дитизонатли комплексини бундай хоссалари фотохром хоссага эга бўлган полимер плёнкаларни тайёрлашда кенг қўлланади.

Буюқлардан ташқари координацион бирикмалар пигмент сифатида ҳам қўлланади. Масалан, "темир сири" ёки "берлин сири" деб номланган пигмент буқа қони билан поташ (K_2CO_3) аралашмасини қаттиқ қиздирилганда ҳосил бўлади. Қондан ташқари ҳайвонларнинг шохларини, терисини, жунларини ҳам ишлатилса бўлади. Поташ билан қиздириш пайтида қон, тери, шох, жун таркибида бўлган оқсил моддалар цианидли бирикмаларни ҳосил қилади. Цианидлар ўз навбатида темир тузлари билан реакцияга киришиб $K_4[Fe(CN)_6]$ формулага эга "сарик қон тузи" ҳосил қилади. Бу комплекс темир(III) ионлари билан реакцияга киришиб "берлин сири" пигментини ҳосил қилади:



Ҳозир сандаатда темир сирининг бир нечта тури ишлаб чиқарилмоқда. Уларнинг ранги оливини усулига ва чўкмаин дисперслигига қараб қорадан то зангори ранггача ўзгаради. Иссиқлик таъсирида ўз рангини ўзгартирадиган пигментлар қатга аҳамиятга эга.

Иссиқлик сезувчи пигментлар совутилганда ўз рангларига қайтадиган ёки қайтмайдиган турларга бўлинади. Ўз рангига қайтадиган пигментлар-металлнинг координацион бирикмаларидир. Бундай координацион бирикмаларнинг баъзилари қиздирилганда рангини ўзгаришига сабаб-уларнинг таркибида бўлган кристаллизацион сув молекулаларини учиб кетишидир. Масалан, кобальт(II) нинг гексаметилентетрамин билан ҳосил қилган комплекси тўқ сариқ ранглидир. Унинг молекуласи таркибида 10 кристаллизацион сув молекуласи бор. 40°C температурада кристаллизацион сув молекулалари учиб кетади ва комплекснинг ранги зангори бўлиб қолади. Совутилганда комплекс дастлабки тўқ сариқ рангга айланади, чунки у яна сув молекулаларини ҳаводан ютиб олади. Худди шундай таркибли никель(II)нинг комплекси сув молекулаларини 60°C да йўқотади. Бунда комплекснинг ранги оч-кўк дан зангори рангга айланади.

Иссиқликка сезгир ва ўз рангини қайтара оладиган баъзи комплекс бирикмалар иссиқлик таъсирида ўзининг кристаллик структурасини ўзгартиргани учун ҳам улар бошқа рангга ўтадилар. Масалан, $Cu_2[HgI_4]$ комплекс 65°C да рангини қизилдан шоколад рангга, $Ag_2[HgI_4]$ комплекс эса 45°C да рангини сариқдан жигар рангга ўзгартиради.

Пигментлар нитроқраскаларни, мой ва полиграфик бўёқларни тайёрлашда кенг қўлланади.

10.5. БИОЛОГИК СИСТЕМАЛАР УЧУН КООРДИНАЦИОН БИРИКМАЛАРНИНГ АҲАМИЯТИ

Анорганик кимё ва биология фанларининг ўртасида фаннинг янги тармоғи яратилди. У биоанорганик кимё ёки анорганик биокимё деб номланади ва кейинги вақтларда жуда тез ривожланмоқда. Бунинг сабаби, биринчидан, ҳозирги замон координацион кимёсининг ютуқлари биокимё ва молекуляр биология фанларида жуда кўп қўлланилишидир. Масалан, металлферментларни ва бошқа биологик зарур бўлган ва таркибида металл иони тутган мураккаб моддаларни координацион кимёнинг қонун ва қоидаларисиз ўрганиш жуда ҳам қийин. Иккинчидан, координацион бирикмаларни тиббиётда ва қишлоқ хўжалигида қўлланилиши кенг ривожланмоқда.

Металл ионлари жуда кўп ва хилма-хил биологик жараёнларни назорат қилишда қатнашади. Шунинг учун ҳаёт жараёнлари органик ва анорганик, координацион кимёга асосланган. Металл ионлари иштирок этадиган биологик жараёнлар жуда мураккаб, масалан, калий, магний, марганец, темир, кобальт, мис, молибден ва рух ионлари ҳар хил ферментлар таркибига киради. Бу ферментлар организмда содир бўладиган гидролитик жараёнларни ва оксидланиш-қайтарилиш реакцияларини катализ қилади, маълум гуруҳларни бир жойдан иккинчи жойга кўчиришда қатнашади. Лекин бундай жараёнларда металлферментлардан ташқари бошқа оқсил системалар ҳам қатнашади. Улар организмда металл ионларни тўпланишини ва концентрациясини назорат қилади ва керакли жойга ташиб керакли фермент система билан бириктишга шароит яратиб беради.

Металл иони ферментнинг донор атомлари билан боғланиб координацияланган ҳолатда бўлади. Шунинг учун металл ионни ферментда бўлган электрон ва геометрик конфигурацияларини ҳозирги замон физик усуллар

билан ўрсаниб металлферментларнинг ишлаш принципларини тушунишда катта ёрдам беради. Бундай изланишларда металлферментга нисбатан анча содда тузилган, лекин унинг асосий хоссаларини намоён қила оладиган ва "модель" сифатида синтез қилинган координацион бирикмалар ҳам катта ёрдам беради.

Металлферментларнинг гидролиз реакцияларидаги каталитик роли.

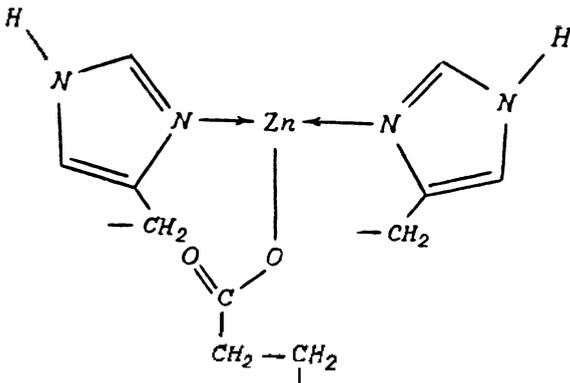
Таркибида рух(II), кальций(II), магний(II), натрий(I) ва калий(I) бор металлферментлар организмда ҳар хил бирикмаларни гидролизини тезлаштиради. Кўп ҳолатларда металлферментларсиз гидролиз реакциялари содир бўлмайди.

33-жадвал

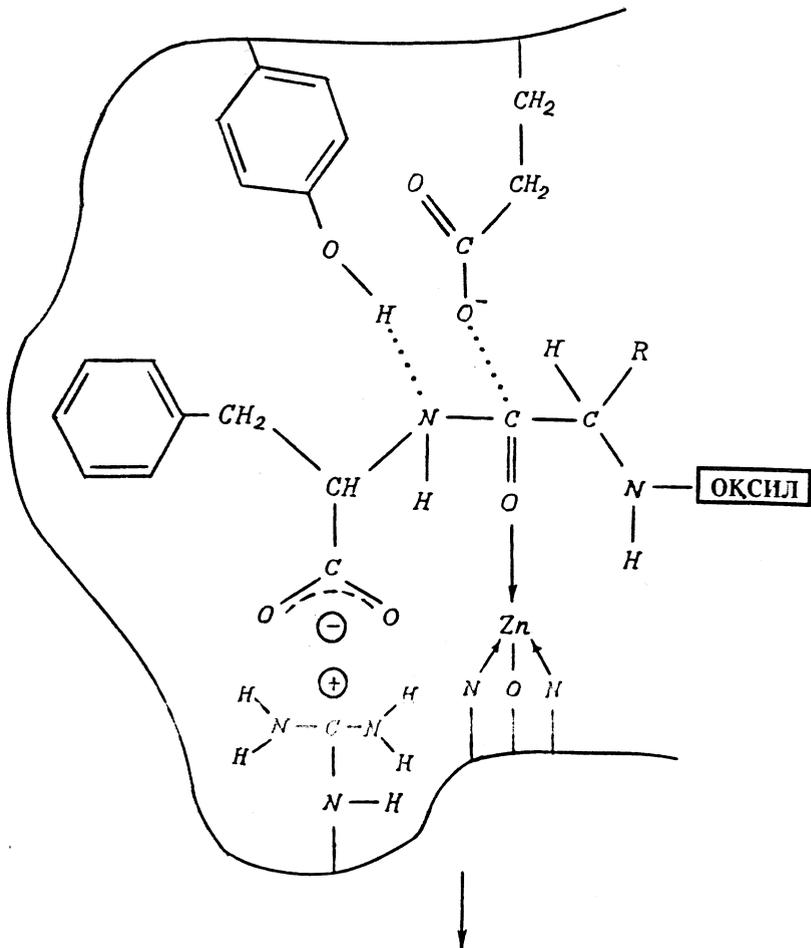
Баъзи гидролитик металлферментлар

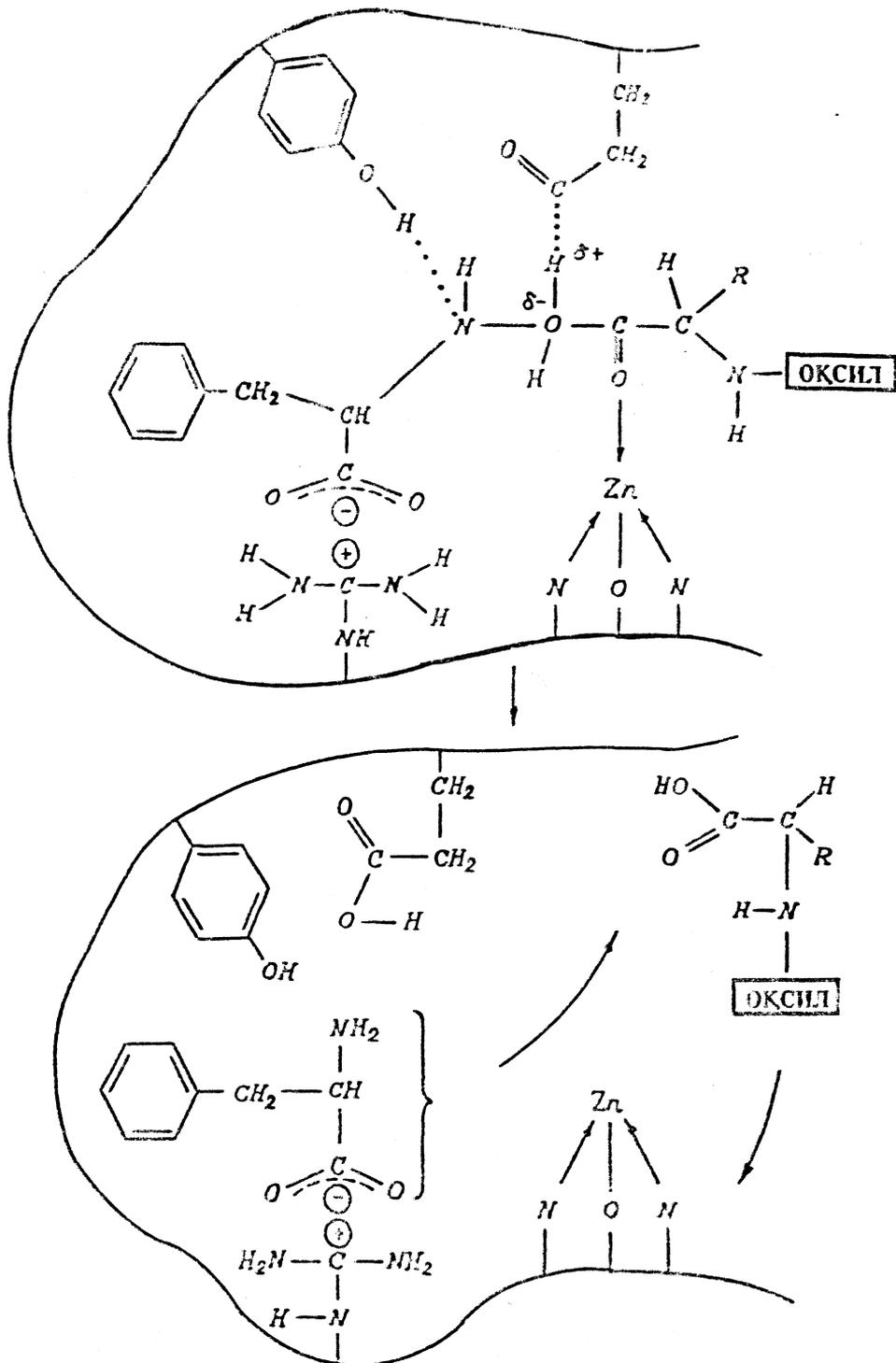
Металлфермент	Катализга учрайдиган реакция	Металл иони
Карбоксипептидаза	C-охирги пептид қолдиқларининг гидролизи	Рух(II)
Лейцинаминопептидаза	N-охирги лейцинни пептид қолдиқларининг гидролизи	Рух(II)
Дипептидаза	Дипептидларни гидролизи	Рух(II)
Нейтрал протеаза	Пептидларнинг гидролизи	Р у х (I I) кальций(II)
Коллагеназа	Коллагеннинг гидролизи	Рух(II)
Фосфолипаза С	Фосфолипидларнинг гидролизи	Рух(II)
β -лактомаза II	β -лактом халқанинг гидролизи	Рух(II)
Термолизин	Пептидларнинг гидролизи	Р у х (I I) кальций(II)
Ишқорий фосфатаза	Фосфор эфирларининг гидролизи	Рух(II)
Карбоангидраза	CO ₂ ни гидратлаши	Рух(II)
α -Амилаза	Глюкозидларнинг гидролизи	кальций(II) Рух(II)
Фосфолипаза A ₂	Фосфолипидларнинг гидролизи	кальций(II)
Анорганик пирофосфатаза	Пирофосфатнинг ортофосфатгача гидролизи	магний(II)

Металлферментларни тузилишини ва биологик таъсирини карбоксипептидаза А металлфермент мисолида кўриб чиқамиз. Бу ҳайвонларнинг ошқозон ости беги ферментининг оқсил занжиридаги C-охирги аминокислотани (одатда у фенилаланин) парчалайди. Карбоксипептидаза А нинг таркибида 307 аминокислота қолдиги ва битта рух(II) иони бор. Молекуланинг шакли эллипсоидга ўхшаш, унинг катталиги тахминан 50 Å⁰ x 38 Å⁰. Эллипсни бир томонидаги канал рух(II) ионини тутган актив марказга олиб келади. Металлнинг конфигурацияси тахминан тетраэдрик: рух оқсил билан иккита азот атоми ва битта кислород атоми орқали боғланган, тўртинчи координацион жойи эса бўш ва донор атоми бириктириш учун мўлжалланган:



Қуйидаги схемада кўрсатилган ферментнинг таъсир этиш схемасида рух(II) парчаланаетган оқсилни охириги карбонил гуруҳи билан координация қилди. Натижада оқсилнинг гидролизи кескин осонлашади:





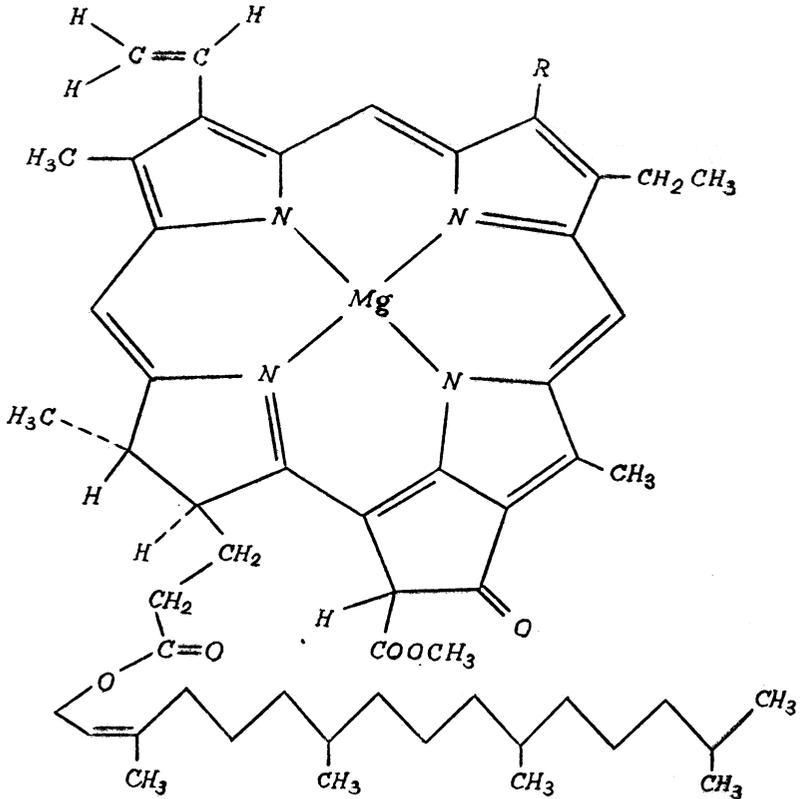
99-расм. Амид бонинг парчаланиши билан боралиган оқсилни карбоксипептидаза А орасидаги ўзаро таъсир

Агар карбоксипептидаза А дан рух олиб ташланса, активлигини йўқотган апофермент ҳосил бўлади. Рух ўрнига кобальт иони киритилса, ҳосил бўлган

кобальт(II)-карбоксипептидаза ферментнинг пептидаз активлиги карбоксипептидаза А ферментиникидан катта бўлиб қолади.

Магний(II), темир, мис, кобальт ва молибден бир қатор фотохимёвий ва оксидланиш-қайтарилиш реакцияларида қатнашади. Бундай реакцияларда металл ионининг оксидланиш-қайтарилиш ўзгаришлари ёки маълум каталитик жараённинг асосида бўлади, ёки металл иони электрон ташини вазифасини бажаради, ёки биологик моддани оксидланишида ёки қайтарилишида қатнашади.

Юқорида кўриб чиқилган (5.5-бўлим) металлларнинг порфиринли, фталоцианинли ва корринли комплекслари жуда катта аҳамиятга эга бўлган биологик моддаларнинг асоси бўлади. Масалан, 100-расмда берилган хлорофиллини структурасидан кўриниб турибдики, унинг асосий қисми-магний(II) нинг порфирин макроҳалқаси билан боғланган комплексдир.



100-расм. Хлорофиллнинг тузилиши (а. хлорофиллда $R = CH_3$,
в. хлорофиллда $R = CHO$)

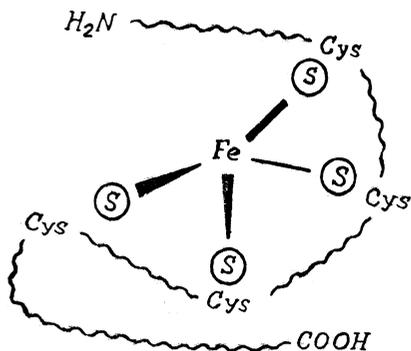
Хлорофилл кичик энергияли ёруғлик квантларини (~ 700 нм) яқин ИК соҳада ютади. Хлорофилл ютган квантнинг энергияси фотосинтез учун ишлатилади. Ютилган фотон бир нечта босқичдан иборат оксидланиш-қайтарилиш реакцияларини қўзғатади. Натижада молекуляр кислород ҳосил бўлади. Хлорофилл молекуласи таркибидаги туташган порфиринли ҳалқа электроннинг ўтши энергиясини камайтиради ва бу ўз навбатида нур ютилиш энергиясини спектрнинг катта тўлқин узунлик соҳасига (кўз кўринадиган) силжити.

Фотосинтезда қатнашадиган ва электрон ташиндиган моддалар-цитох

ромлар деб номланади. Одатда цитохромлар электронларни оксидланаётган моддалардан кислородга олиб боради. Ҳамма цитохромларда актив гем-гуруҳ бўлади. Гем-гуруҳ-темир(II) ёки темир(III)нинг порфирина ҳалқаси билан ҳосил қилган комплекс (101-расм)дир. Цитохромларнинг фотосинтезда ва нафас олиш жараёнларидаги роли шундан иборатки, улар электрон ўтиш жараёнларида оксидланувчи-қайтарувчи моддалар вазифасини бажаради. Цитохромларда гем-гуруҳнинг атрофида бўкилган оқсил занжир бор. Оқсил занжирдаги гистидин фрагментини азот атоми (имидазол ҳалқаси азот атоми) ва метионин фрагментини олтингугурт атоми гем-гуруҳлардаги темирга координацияга учраб, унинг бешинчи ва олтинчи координацион сонларини эгаллайди. Шунинг учун пастроқда кўриб чиқилган гемоглобинга қараганда цитохромлар молекуляр кислородни ўзинга бириктириб ололмайди.

Цитохромлардан ташқари пероксидазалар ва каталазалар деб номланган, таркибида гем-гуруҳи бор ферментлар организмда катта роль ўйнайди. Пероксидазалар водород пероксид иштирокида оксидланدىган реакцияларни тезлатади. Каталазалар эса водород пероксиднинг диспропорцияланиш реакциясини тезлатадиган металл-ферментлардир. Бу ферментлар тирик организмда ортиқча, захарли бўладиган водород пероксидни тулланишига йўл қўймайди. Водород пероксид одатда кислород қисман қайтарилганда ҳосил бўлади.

Гем-гуруҳ бор цитохромлардан ташқари баъзи таркибида темир бор оқсиллар ҳам электрон ташиш вазифасини бажара олади. Бундай моддалар рубредоксинлар ва ферродоксинлар деб номланади. Рубредоксинларда бир моля оқсилга битта темир атоми тўғри келади. Темир атоми тўртта цистеин қолдигни олтингугурт атомлари билан боғланган. Унинг схематик тузилишини куйидагича акс эттирса бўлади:

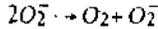


Фотосинтезда электрон акцепторли хоссани намойиш қиладиган ферредоксинлар таркибида битта оқсил молекуласи иккита ёки тўртта темир атоми бўлади. Улар димер ёки куб тузилишига эга. Ферментларда темир атомлари фақат олтингугурт атомлари билан боғланган бўлади.

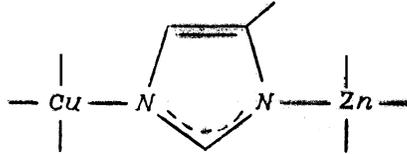
Таркибида мис атоми бўлган оқсиллар (стеллацианин, пластоцианин, азурин) ҳам биологик жараёнларда электрон ташувчи ролини бажарадилар. РСА ёрдамида пластоцианиннинг тузилиши аниқланади. Ферментда мис атоми His -37 ва His-87 қолдиқларида имидазол фрагментларининг азот атомлари ва Cys -84 ва Met -92 қолдиқларини олтингугурт атомлари билан боғланган. Cu(N₂S₂) таркибли координацион сферани тузилиши квадрат-текис ва тетраэдр тузилишларини ўртасида бўлиши аниқланади. Мис(II) ва мис(I) ионларини тузилишларига мос конфигурация содир бўлгани учун бу системаларда электрон ўтиши осонлашади.

Таркибида ҳам мис, ҳам рух бўлган супероксиддисмутаза деб номланган металлфермент организм учун захарли бўлган супероксидион радикални

(O_2^-) диспропорционланишини тезлаштиради:



Ҳосил бўлган водород пероксиди каталаза ферменти билан парчаланadi. Демак, супероксидсмутаза ва каталаза организмнинг хужайраларини нафас олиш пайтларида ҳосил бўлган заҳарли моддалардан сақлайди. Супероксидсмутазада мис атомининг конфигурацияси нотиғри текис-кватрат, рух атомининг конфигурацияси эса-тетраэдр. Мис ва рух атомлари бир-бири билан *His*-61 ҳодлигининг имидазол фрагменти орқали боғланган:



Энди биологик системаларда учрайдиган мураккаб координацион бирикмаларнинг молекуляр кислородни сақлаш ва транспорт жараёнларида қатнашишини кўриб чиқамиз. Бундай функцияларни таркибда темир ва мис тутган ферментлар бажарадилар. Улар 34-жадвалда келтирилган.

34-жадвал

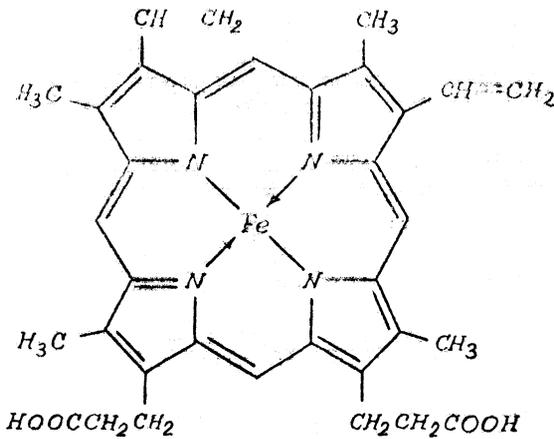
Кислородни сақлайдиган ва ташийдиган ферментлар

Фермент	Металл	Функция	$\frac{M}{O_2}$	Лигандлар	Ранг	
					окси-холат	дезоксид-холат
Гемоглобин	<i>Fe</i>	Таший	1:1	Порфирин	қизил	қ и з и л зангори
Миоглобин	<i>Fe</i>	сақлаш	1:1	Порфирин	қизил	қ и з и л зангори
Гемэритрин	<i>Fe</i>	сақлаш	1:2	Оқсил	бинафша зангори	рангсиз
Гемоцианн	<i>Cu</i>	ташый	1:2	Оқсил	зангори	

Бу жадвалдан кислород ташувчи вазифани ҳам гемпротейнлар, ҳам гемсиз темир протейнлар бажариши мумкинлиги кўриниб турибди. Гемли кислород ташувчи ферментлар (гемоглобин, миоглобин) одам қонини рангги қизил бўлишига сабабчидир. Ҳар хил моллюскаларни ва бўғимоёқдиларни қони зангори рангга эга бўлишига уларнинг қонида мисли гемоцианин пигменти борлигидан келиб чиқади. Баъзи денгиз илончуванларнинг рангги бинафша бўлишига эса гемэритрин сабабчидир.

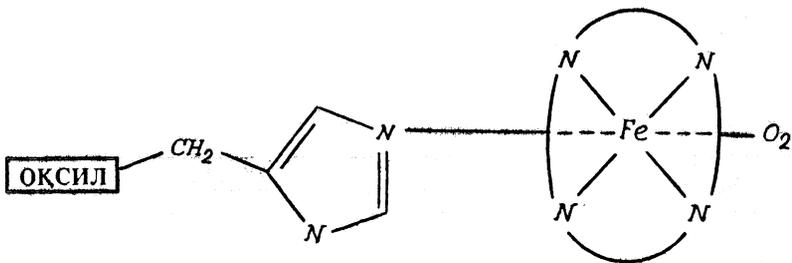
Гемоглобин ва миоглобин таркибда гем-гуруҳ киради. Гем-гуруҳ одатда қисқача гем деб номланади, у темирнинг протопорфиринли комплексидир. Комплексида темирнинг оксидланиш даражаси +2 га тенг. Протопорфирин деб порфиринни пиррол ядроларида метил, винил ва β-карбокситил гуруҳлар бўлган моддага айтади. Бу комплексида (101-расм) темир(II) азот атоми билан бириккан (*Fe-N* масофалар бир хил ва 2,18 Å⁰га тенг). Темир атоми порфирин ҳалқанинг текислигига нисбатан 0,8 Å⁰ га юқорига кўтарилган.

Гемда марказий темир атомнинг бешинчи ва олтинчи координацион жойлари бўш. Соф ҳолатда гем кислород ва сув таъсирда жуда тез оксид-



101-рasm. Гемнинг тузилиши.

ланади. Миоглобин ва гемоглобиннинг оксидланган ҳолатлари метмиоглобин ва метгемоглобин деб номланади. Уларда темирнинг оксидланиши даражаси +3 га тенг. Метмиоглобин ва метгемоглобин кислородни ўзларига бириктира олмайди. Гемнинг миоглобин ва гемоглобинда барқарорлиги шундан иборатки, у оқсил занжири билан қуршаб олинган. Миоглобинни молекуляр массаси 17000 у.б. га тенг. Оқсил занжир гем атрофида гидрофоб қуршовни ташкил қилади. Темир атоми оқсил занжирнинг гистидин қолдигидаги азот атоми билан қўшимча боғланган. Олтинчи координацион жойга молекуляр кислород бирикади (102-рasm).



102-рasm. Миоглобинга кислород молекуласини бириктириш схемаси.

Миоглобинда битта оқсил молекуласига битта гем-гурухи тўғри келади. Гемоглобин эса тетрамер тузилишга эга. Унда тўртта миоглобин молекуласи бир-бири билан ассоциат ҳосил қилади. Тўртта гем тўртта оқсил занжири билан боғланган. Миоглобин билан гемоглобин орасидаги фарқ уларнинг кис-

лордга нисбатан мойилликларидан иборат.

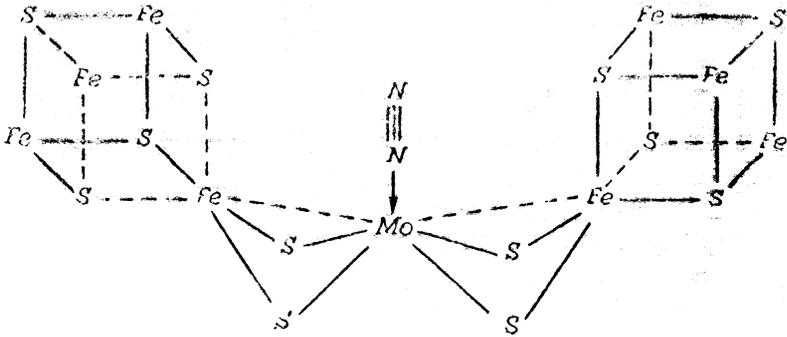
Миоглобиннинг кислородга мойиллиги гемоглобинга қараганда катта. Шунинг учун гемоглобин кислородни моноглобинга етказиб беради. Бу кислород мускул хужайраларининг нафас олишида иштирок этади. Миоглобинга нисбатан гемоглобинни ўзига кислород бириктириши мураккаб жараёндр. Гемоглобинни тўртта қисми босқичма-босқич кислород молекулаларини бириктиради. Гемдаги темир(II) атоми кислородни ўзига бириктирганда юқори спинли ҳолатдан кичик спинли ҳолатга ўтади. Кичик спинли темир(II) нинг радиуси юқори спинли темир(II) нинг радиусига нисбатан $0,17 \text{ \AA}^0$ га кичик. Натижада бўш гемга нисбатан $Fe-N$ масофа $2,18 \text{ \AA}^0$ дан $2,00 \text{ \AA}^0$ га камаяди ва темир(II) иони порфирин ҳалқага жуда мос келади. Оқибатда темир(II) порфирин ҳалқанинг текислигида жойлашади. Темир билан координацияга учраган оқсилнинг имидазол гуруҳи ҳам темир томонга силжийди. Натижада оқсил занжири буклиши содир бўлади. Битта оқсил занжирини бундай конфигурацион деформацияси гемоглобиндаги иккинчи гемнинг активлигини оширади ва ҳоказо. Натижада гемоглобинни иккинчи, учинчи ва тўртинчи гемлари кислород бириктириш қобилиятлари, биринчи гемга нисбатан 4,29 ва 9 барабар ортади. Бундай ҳодиса "кооператив эффект" деб номланади.

Гемоглобиндан кислород молекулалари биттама-битта ажралган пайтда тескари жараён содир бўлади, яъни гемоглобин ҳар қайси кейинги кислород молекуласини бериши қийинлашиб кетаверади, чунки гемоглобин бунда ўзига хос ўзгаришларга учрайди. Келтирилган ҳодисани аҳамияти жуда катта, чунки гемоглобин ҳамма кислород молекулаларини бериб қўйса, унда организмдаги кислороднинг миқдори кескин ортиб, у кислород билан захарланиб қолар эди. Гемоцианинларнинг молекуляр массалари жуда катта ($M=10^6$). Бундай оқсилларнинг таркибидаги мис(I) кислород молекуласини бевосита ўзига боғлайди ва натижада молекуляр кислороднинг аддукти ҳосил бўлади.

Тирик организмда темир ионларини керакли жойга ташиш ва тўлаш функцияларни трансферринлар деб номланган оқсиллар бажаради. Трансферрин классли бирикмаларга темир боғловчи лактоферрин (сувдан), кональбумин (тухум оқсилдан) ва зардобли трансферринлар кирадилар. Одамнинг зардобли трансферрини бир кунда суяк мияга 40 мг атрофида темирни етказиб беради. Металлферментлар атмосферадан азотни бириктириш ва биологик системалар билан ўзлаштириш жараёнларида ҳам катта роль ўйнайди. Маълумки, азот молекуласи кимёвий реакцияларга жуда кам учрайди, чунки уч карвали боғнинг энергияси (945 кДж/моль) катта активланиш энергиясини талаб қилади. Шунга қарамай баъзи бактериялар ва кўк зангори сув ўтлари молекуляр азотни бириктириш қобилиятига эга. Бундай хосса бор нитрогеназа металлферментига хосдир.

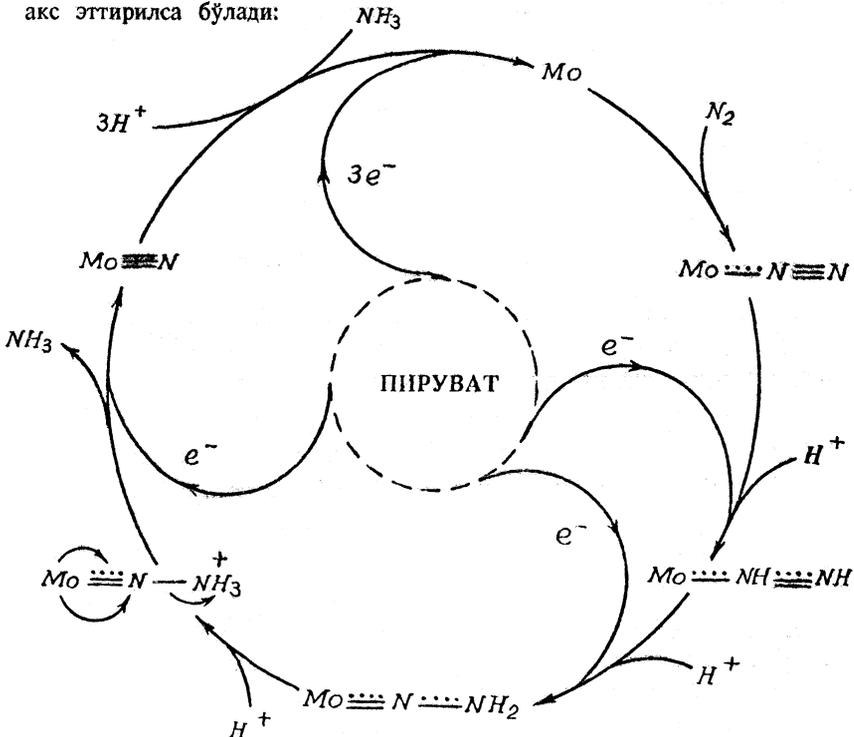
Актив металлфермент бўлган нитрогеназининг таркибида иккита оқсил бор. Биринчи оқсилнинг молекуляр массаси 57000-73000 атрофида, унинг таркибида Fe_4S_4 гуруҳлар бор. Иккинчи оқсил - тетрамер $\alpha_2\beta_2$, унинг молекуляр массаси 220000-240000 атрофида. Бу оқсилнинг таркибида иккита молибден атоми ва 30 дан иборат темир ва сульфид-ионлар бор. Fe_4S_4 - фрагментлар оксидланиш-қайтарилиш марказларини бажаради деб хулоса қилинган.

Молибден бир нечта олтингугурт атомлари билан боғланган ($M=5$ масофа $2,35 \text{ \AA}^0$ га яқин). Нитрогеназани тахмин қилинган актив марказининг тўзилиши 103-расмда кўрсатилган.

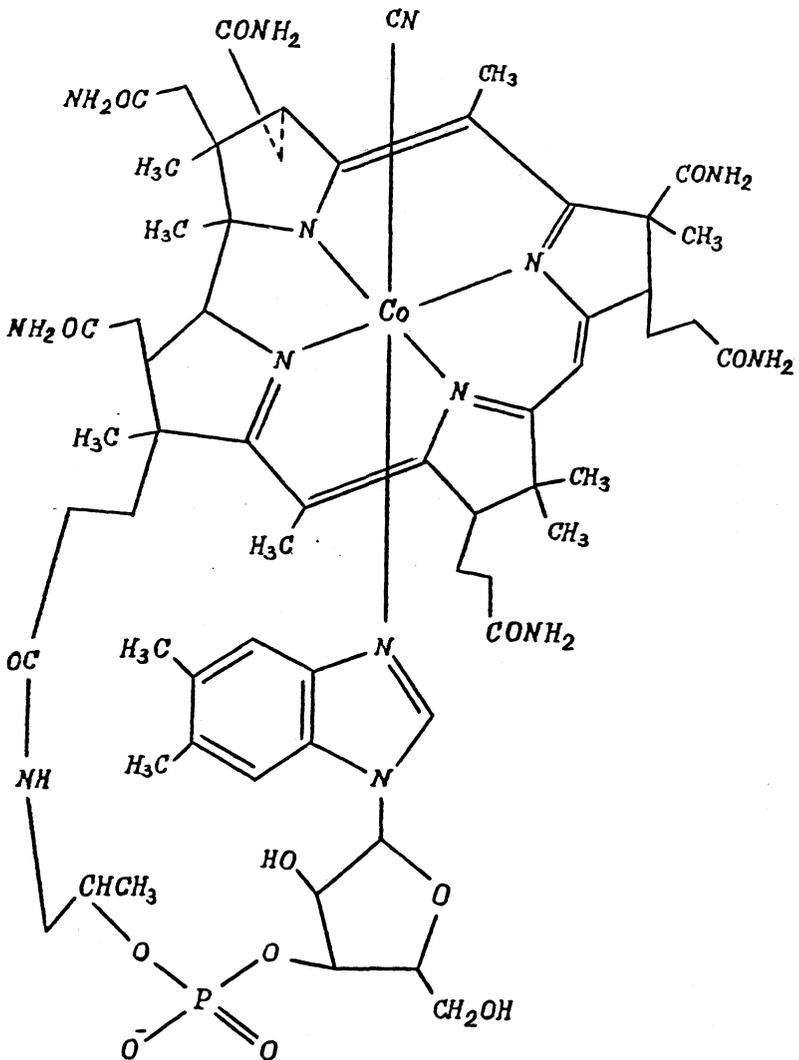


103-расм. Нитрогеназанинг тахмин қилинган актив маркази тузилishi.

Молекуляр азотни қайтарилиши учун пируват (пирувузум кислотанинг тузлари) электронларни нитрогеназага ферредоксин орқали беради. Азотнинг қайтарилиши учун молибден(III) ион ҳам электронларни бериши мумкин. Бошқа таклиф этилган механизмда молибден оксидланиш даражасини ўзгартирмайди ва фақат азотни ва унинг қайтарилган ҳолатларини ушлаб туради. Электронларни эса оқсил таркибида кўп бўлган ферредоксинлар етказиб туради. Натижада умумий каталитик ҳалқа қуйидаги схема ёрдамида акс эттирилса бўлади:



Кобальтнинг энг катта биологик аҳамиятга эга бўлган комплекси - витамин B_{12} (цианокобаламин) дир. Витамин B_{12} - табиатда учрайдиган энг мураккаб тузилишга эга бўлган координацион бирикмалардан бири. Бу бирикма ва унга структура жиҳатидан яқин бирикмалар организмда ҳилма-ҳил биологик вазифаларни бажаради. Одам, ҳайвон организмлари ва усимликлар учун бу витамин керакли модда бўлиб, унинг камлиги пернициоз анемияга олиб келади. Витамин B_{12} структурасининг (104-расм) асосий қисми кобальт(III) ни коррин ҳалқа билан ҳосил қилган координацион фрагментидир. Кобальтнинг бешинчи ва олтинчи координацион жойлари имидазол ҳалқани азот атоми ва CN^- -ион билан банд. CN^- - ион биологик системасида сув молекуласига алмашади. Цианид-ион бошқа лигандга алмашган комплекс кобаламин деб номланади. Витамин B_{12} ни сунъий йўл билан олиш схемаси 8.4. бўлимда кўрсатилган.



104-расм. Витамин B_{12} (цианокобаламин) нинг тузилиши.

Табии витамин B_{12} фақат бактериялар билан синтез қилинади. Витамин B_{12} биологик таъсир қилиши учун, у учга шартга жавоб бериши керак бўлади. Биринчидан, кобальт(III) нинг олтинчи лиганд билан (CN^- , H_2O ва бошқа) координацион боғи беқарор бўлади. Иккинчидан, кобальт(III) нинг электрон ҳолати шундайки, у оксидланиб бирикмиш ва қайтарилиб парчаланиш реакцияларига учраши учун активланиш энергияси кичик бўлади. Учинчидан, қоррин ҳалқа енгил конфигурацион ўзгаришларга учраши мумкин. Организмда витамин B_{12} таркибида кобальт(II) ион бор витамин B_{12} гача қайтарилиши мумкин. Витамин B_{12} организмдаги органик бирикмаларни қайтариш хоссасига ва метил гуруҳни ўзига бириктириш хоссасига эга. Унинг металл-углерод боғ ҳосил қилиш қобилияти ажойиб. Витамин B_{12} аденозинучкофат (АУФ) билан реакцияга киришганда алкилланиш ва $Co-C$ (аденозин молекуласидаги) боғ ҳосил бўлади. Ҳосил бўлган бирикма витамин B_{12} катогорининг коферменти деб номланади. Кофермент бошқа ферментлар билан ҳар хил организмда кетадиган реакцияларни тезлатади.

10.6. ТИББИЁТДА КООРДИНАЦИОН БИРИКМАЛАРНИНГ ҚўЛЛАНИЛИШИ

Синтетик усулда олиниб дори сифатида тиббиётда қўлланаётган кимёвий бирикмалар орасида координацион бирикмаларнинг сони орттиб бормоқда. Бундан ташқари маълумки, тирик организмда металлларнинг ионлари комплекс бирикма ҳолатида бўлади. Шунинг учун кўпинча дори-дармон сифатида қўлланаётган органик бирикмалар ҳам организмда доим бор бўлган "ҳаёт металлари" деб номланган натрий, калий, кальций, марганец, темир, кобальт, мис, рух ва молибден билан комплекс бирикмаларни ҳосил қила олади.

Кўп касалликлар металлнинг организмда бўлган кимёвий ҳолатига ва унинг концентрациясига боғлиқ. Масалан, саркома М-1 ва бошқа касалликлари пайтида организмда ДНК ва РНК да рух темир ва кобальтнинг концентрациялари соғ организмга нисбатан катта бўлади, лейкомиа касаллигида цезий ионининг концентрацияси бир неча баравар камайти, анемияда темир ва мис ионлари орасида керакли мувозанат бузулади, Ходжкин касаллигида қон зардобиди бўлган мис ионларни концентрацияси 5 баравар ортади. Келтирилган мисолларни узоқ давом эттириш мумкин.

Тиббиётда қўлланаётган комплекс бирикмалар одатда организмда транспорт, аккумулятор функцияларни, инерт молекулаларини активаторлари ва биокатализатор ролларини ўйнайди.

Ҳозирги замонда организмда бўлган ва 10.5 бўлимда кўриб чиқилган муҳим вазифаларни бажарадиган биоконкомплексларнинг кўпини содда моделлари синтез қилинган. Бу моделлар кўпинча биоконкомпексга тегишли баъзи функционал ролларни бажариши мумкин (масалан, кислородни ва азотни бириктириш, темирни ташиш, оксидланиш-қайтарилиш реакциялари).

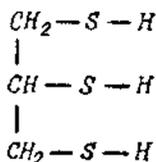
Тиббиётда қўлланиши ва таъсири жиҳатидан организмда комплекс ҳосил қила оладиган органик бирикмаларни ва комплексларни қуйидаги равишда классификация қилиш мумкин: 1) антидотлар; 2) минерал алмашишни мунтазам ҳолатга келтирилган моддалар; 3) бактерецид ва вирусларга қарши препаратлар; 4) онкологик касалликларга қарши қўлланадиган моддалар; 5) қимизоқ моддалар. Доривор моддаларни келтирилган классификациясига қараб қисқа равишда кўриб чиқамиз.

Маълумки, организмга заҳарли металлларни орттиқча миқдорда кириши унда содир бўладиган вазират ларбалиларни бузиши. Натрийда темир, калийда металл ёки металллардан заҳарланади ва оғир касалликларга учрайди. Одатда

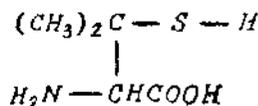
Уран ва трансплутоний элементларини таркибида фосфор атомлари туган фосфиция ва тримофацин деб номланган комплексонлар билан организмдан чиқариб юбориш мумкин.

Бериллиоз деб номланган касаллик бериллий элементи билан захарланган пайтда пайдо бўлади. Бу касаллик билан ҳам фосфор-органик комплексонлар ёрдамида курашиш мумкин. Комплексонларни организм баъзи захарли анионлар билан захарланганда ҳам қўлласа бўлади. Масалан, жуда захарли цианид-ионлар кобальт(II) нинг этилендиаминтетрацетат комплекси билан арилашма комплекс ҳосил қилиб захарли хоссасини йўқотади ва организмдан осон чиқиб кетади. Организм учун захарли пестицидларнинг таркибида комплекс ҳосил қилаоладиган функционал гуруҳлар бўлгани учун, уларни чиқариб юбориш учун ҳам комплексонатлар қўлланиши мумкин.

Комплексон ва комплексонатлардан ташқари бошқа хелат ҳосил қиладиган органик бирикмалар ҳам антидот сифатида қўлланади. Масалан, БАЛ (димеркапрол) ва пеницилламин қуйидаги тузилишларга эга:



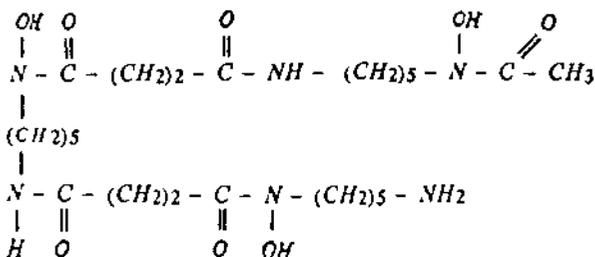
БАЛ



Пеницилламин

Маълумки, биринчи жаҳон урушида кимёвий захарли модда сифатида люизит деб номланган формулага эга модда қўлланилган. Люизит ферментларнинг гуруҳларини боғлаб уларни ишдан чиқаради. БАЛ эса люизит таркибига кирган мишьяк билан ферментга нисбатан кучлироқ боғни ҳосил қилади ва ҳосил бўлган комплекс организмдан чиқиб кетади. БАЛ мишьяк, сямоб, кадмий, олтин, титан, таллий ва висмут билан захарланган касалларни даволашда қўлланади. Пеницилламин антибиотик пенициллиннинг молекуласини бир қисмидан иборат. Асосан у мис, сямоб, қўرғошия, темир ва кальций металллар билан барқарор комплексларни ҳосил қилади. Шунинг учун бу дорн шу металллар билан захарланган организмни даволашда қўлланади.

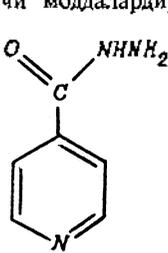
Тузилиши қуйидаги бўлган деферроксамин деб номланган препарат организмдаги ферритин ва гемосидерин оқсиллар таркибидаги темир билан бирикиб уни чиқариб юборади, лекин гемоглабин ва таркибида темир бўлган ферментлардаги темир билан реакцияга киришмайди:



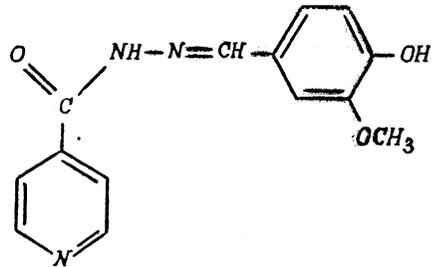
креатин, нуклеин кислоталарни ҳосил бўлишида қатнашади, жигар ва нерв системаларга яхши таъсир қилади.

Маълумки, кальций йони организмда жуда катта ва кўп қиррали вазифаларни бажаради. Унинг концентрациясини ортиши ҳар хил касалликларга олиб келади, чунки кальцийнинг кўп тузалари кам эрувчан бўлганлари учун, улар организмнинг юмшоқ туқималарида (мускулларда, кўктомирларда, буйракда) қатламларни ҳосил қилади. Бундай қатламларни эритиб организмдан чиқариб юбориш учун ҳам ҳар хил комплексонлар ва комплекслар қўлланилади. Бундай бирикмалар кальций билан барқарор ва сувда эрувчан бирикмаларни ҳосил қилиб уни организмдан чиқариб ташлайди. Ҳозирги замонда кальций алмашишни мунтазам равишда сақлаб туриш учун ва кальций тузаларини тўпланиб қолишидан келиб чиққан касалликларни даволаш учун дидронел, этидрон, ксидифон деб номланган комплексонлар ва комплексонатлар қўлланишга тавсия қилинган.

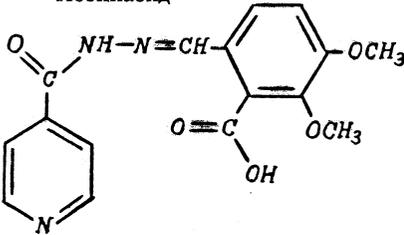
Бактерицид ва вирусларга қарши препаратлар ичида ҳам комплекс ҳосил қилувчи лигандлар ва комплекслар қўлланилади. Сил касаллини даволашда кенг қўлланаётган изониазид, фтивазид, салюзид, метаизид, этионамид, натрийнинг парааминсалицилати, бепаск, циклосерин, этамбутол, пирразинамид, тиоацетазон, салютизон металлларнинг ионлари билан комплекс ҳосил қилувчи моддалардир:



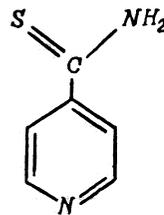
Изониазид



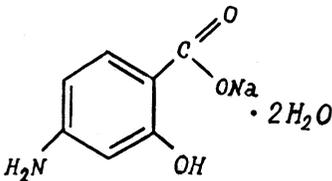
Фтивазид



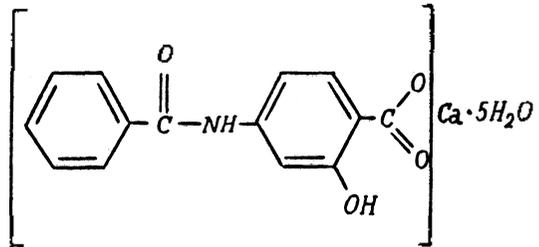
Салюзид



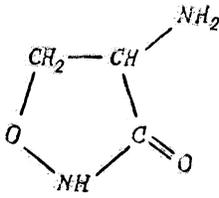
Этионамид



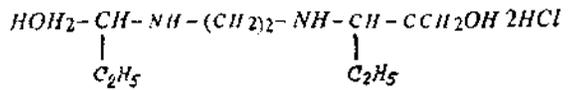
Натрий
парааминсалицилати



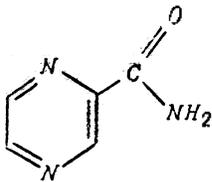
Бепаск



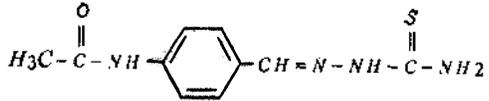
Циклосерин



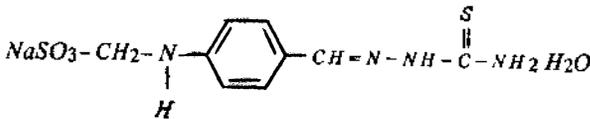
Этамбутол



Пиразинамид



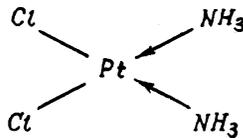
Тиоцетазон



Солютизон

Кўп олимларнинг фикрича сил касаллигига қарши препаратларнинг биологик таъсири организмда бўлган металл-ионлар билан комплекс бирикмаларни ҳосил қилишидан тушунтирса бўлади. Препаратларни металл ионлари билан ҳосил қилган комплекс бирикмаларни баъзилари кучли биоактив хоссаларга эга бўлиши бу фикрни тасдиқлайди.

Фармакологияда цисплатин деб номланган цис-диамминдихлорплатина (II) кучли онкологик препарат бўлиб тухумдон рақини, тухумдон шишини метастазаларини, остеоген рақини, саркомани, сут бези рақини ва бошқа касалликларини даволашда кенг қўлланилмоқда:

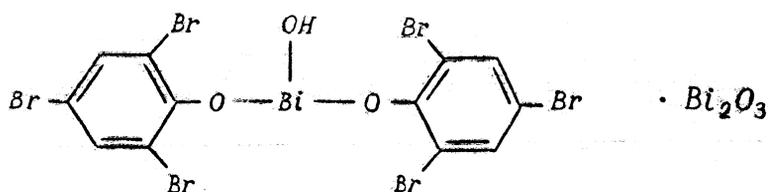


Цисплатин

Шиш ҳужайраларида цисплатин ДНК молекуласи билан боғланиб, унинг кўпайишини (репликациясини) тўхтатади. Натижада шишни ўсиши кескин камаяди ва тўхтабди. Комплексининг транс-изомери умуман шишга қарши активликни кўрсатмайди.

Америка Қўшма Штатларда бир нечта дифосфонат қаторли комплекс-

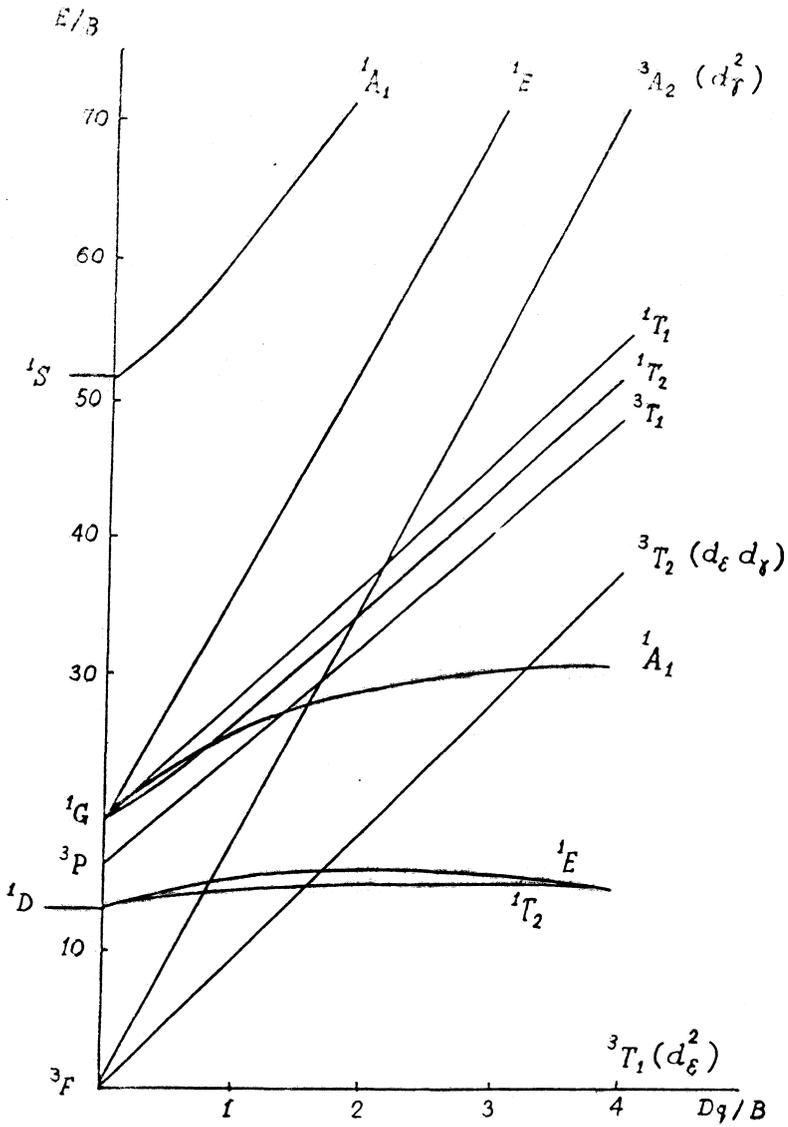
сонлар метастазага учраган суяк раки касаллигига қарши препарат сифатида қўлланишга тавсия қилинган. Бу препаратлар кўкрак безини ва ўпка ракинни даволашда ҳам қўлланиши мумкин. Таркибида металл иони бўлган аорганик ва координацион бирикмалар қимизоқ препаратлар каби ҳам қўлланади, ёки бундай препаратларни таркибига киришади. Масалан, кўргошин ацетати ва ксероформ деб номланган қуйидаги тузилишига эга бўлган висмутнинг бирикмаси қимизоқ, қурутувчан ва антисептик хоссаларга эга препарат тури ва кўз касалликларини даволашда қўлланади:



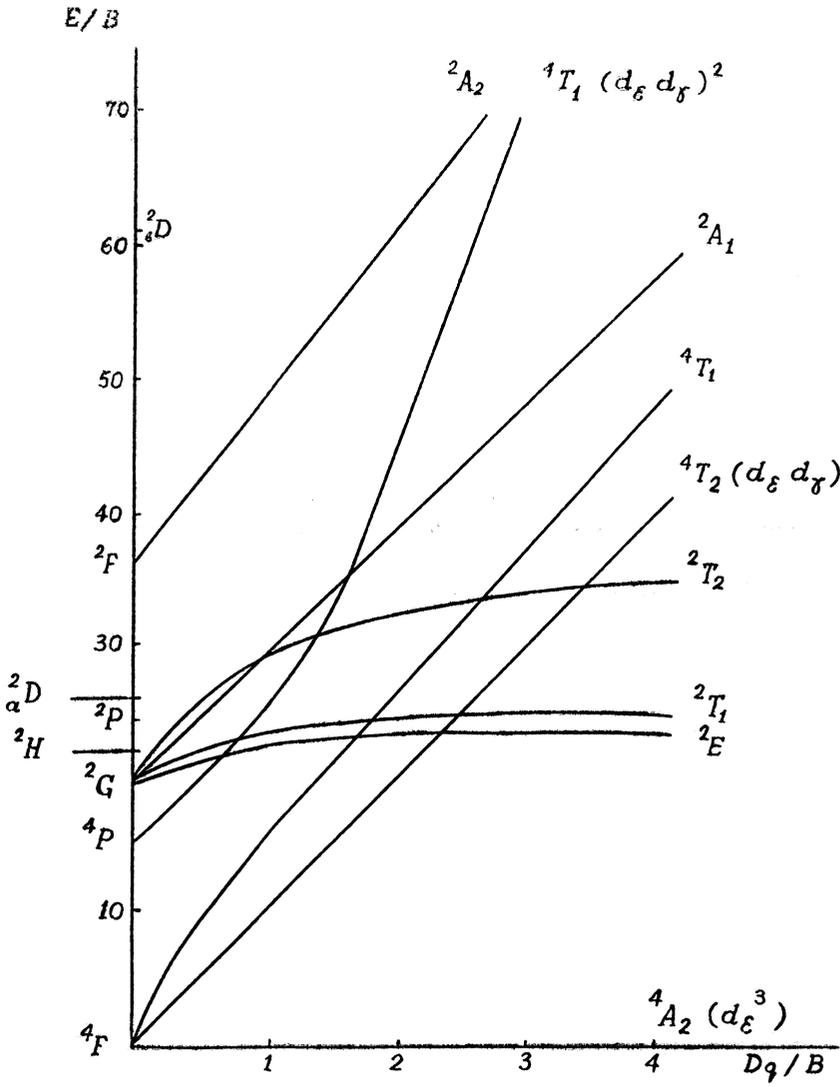
Аччиқтошларнинг сувли эритмалари қимизоқ моддалар сифатида кўзни, терини чайқаб ювишда ва бошқа мақсадларда қўлланилади.

И Л О В А

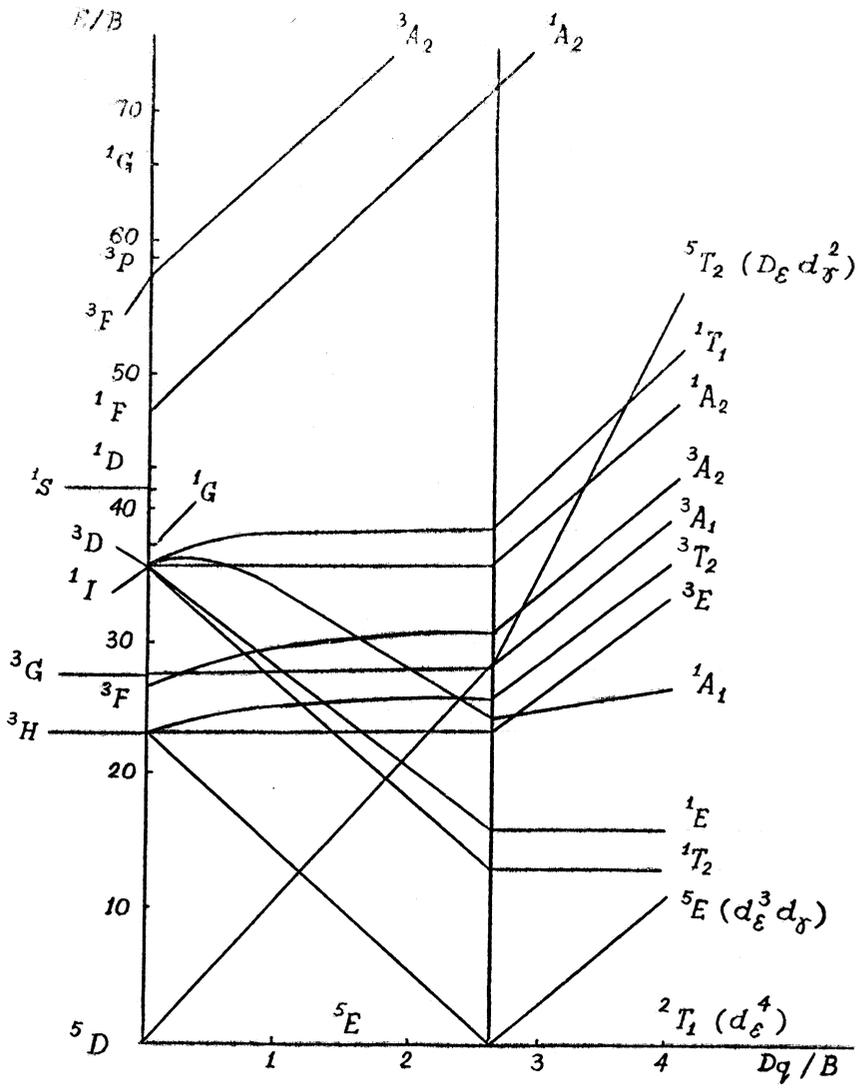
(ТАНАБЕ-СУГАНО ДИАГРАММАЛАРИ)



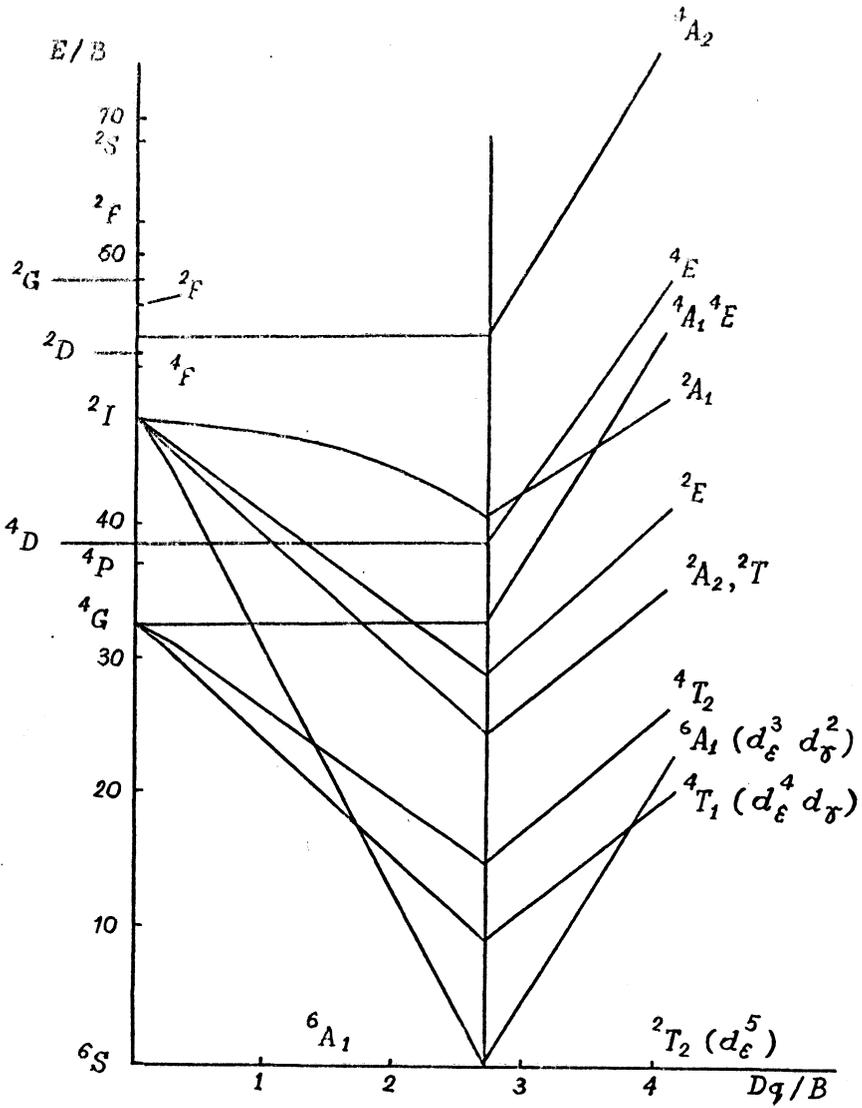
d^2 -конфигурация учун энергетик диаграмма.



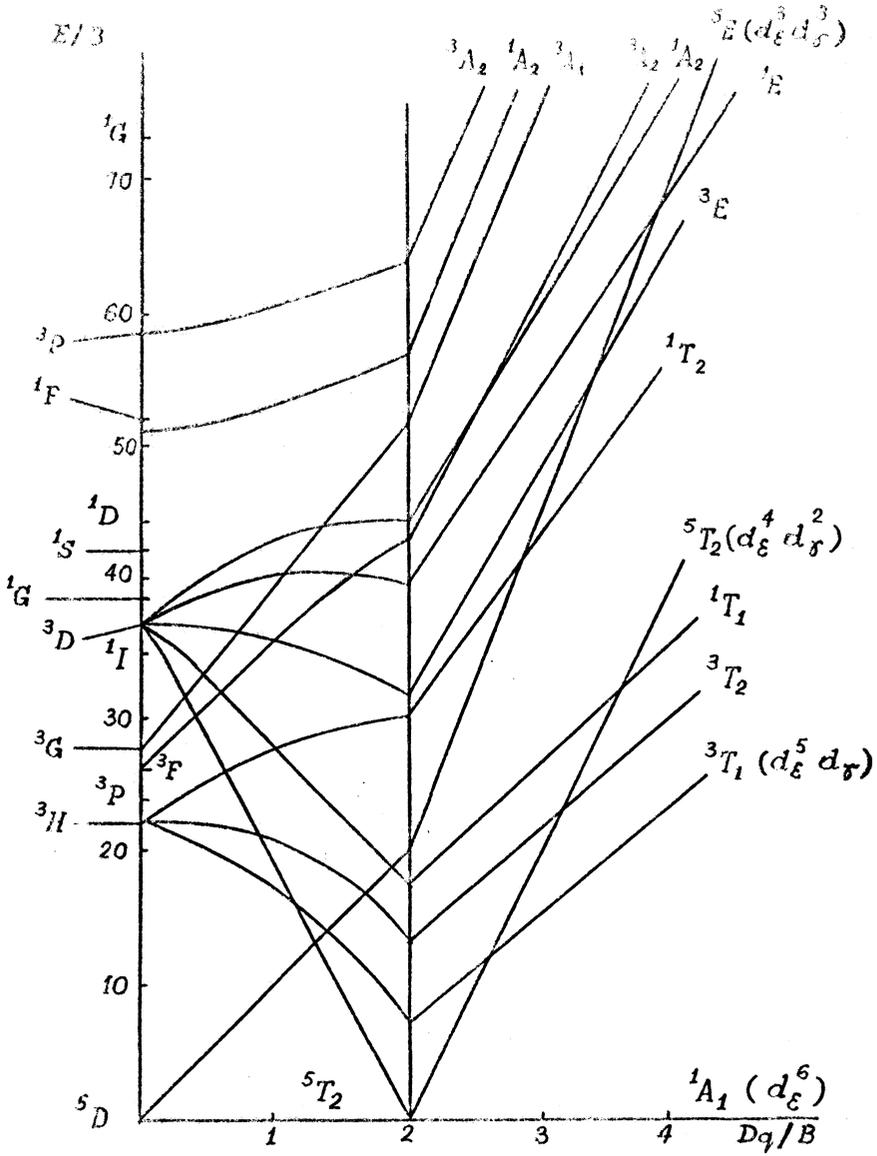
d^3 - конфигурация учун энергетик диаграмма



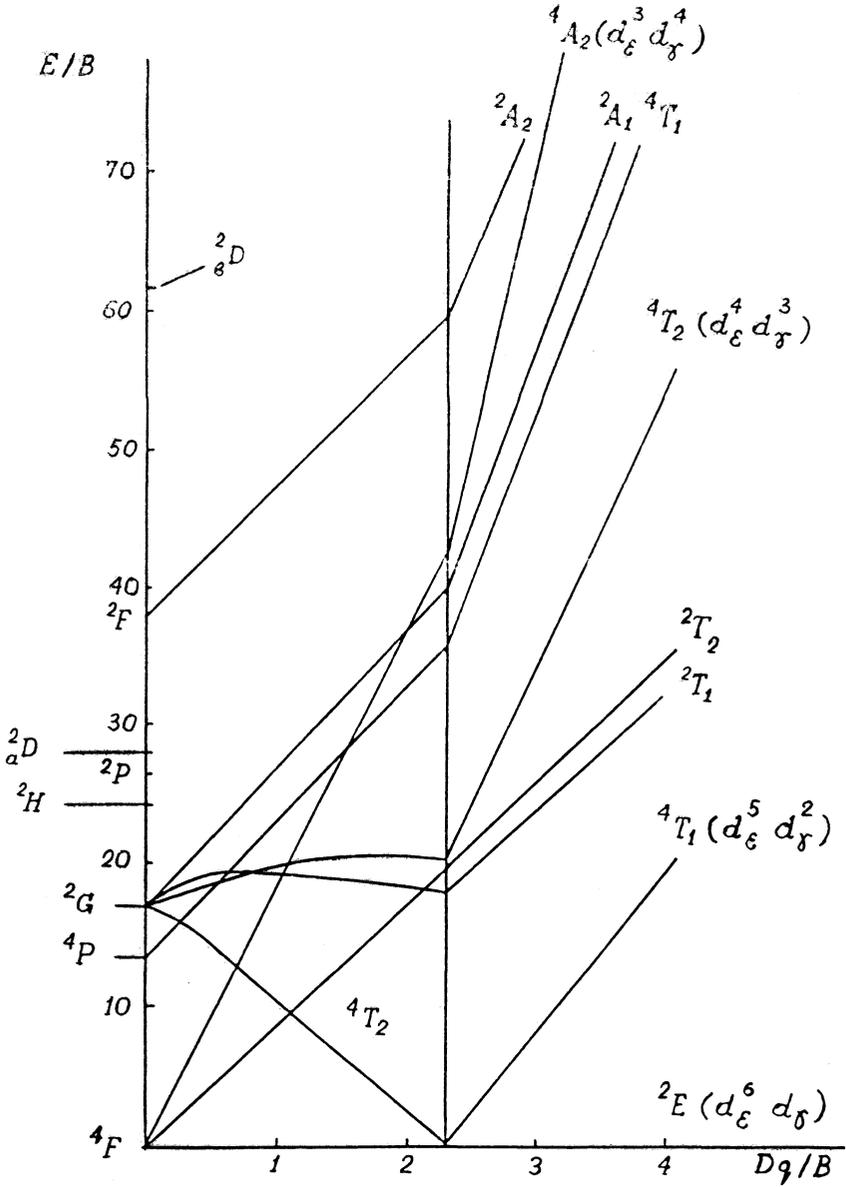
d^4 - конфигурация учун энергетик диаграмма



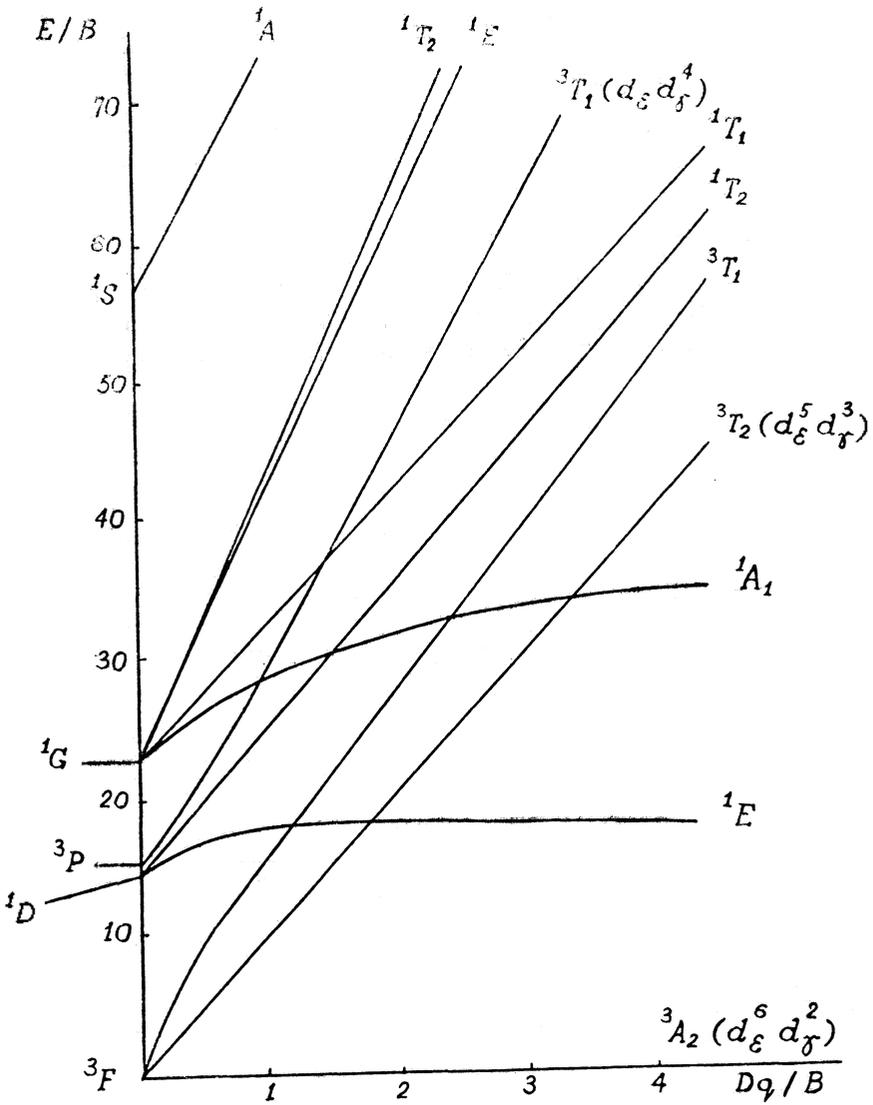
d^5 - конфигурация учун энергетик диаграмма



d^6 - конфигурация учун энергетик диаграмма



d^7 - конфигурация учун энергетик диаграмма



d^8 - конфигурация учун энергетик диаграмма

ФОНДАЛАШЛГАН АДАБИЁТЛАР

1. Чугаев Л.А. Химия комплексных соединений. - Л.: Наука. 1979.
2. Черняев И.И. Избранные труды. В 2-х т.- М.: Наука. 1973.
3. Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений.-Л.:Химия.1971.
4. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений.-М.:Высшая школа.1985.
5. Костречана Н.А., Кумок В.Н., Скерик Н.А.Химия координационных соединений.-М.:Высшая школа.1990.
6. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность.-М.:Высшая школа. Химия. 1987.
7. Басоло Ф., Джонсон Р. Химия координационных соединений.-М.:Мир.1966.
8. Коттен Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М.: Мир. 1969. Ч. 1-3.
9. Шустеревич Е.М., Химическая связь.-М.:Наука.1973.
10. Бокий Г.Б., Голубкова Н.А. Введение в номенклатуру ИЮПАК.-М.: Наука. 1989.
11. Киперт Д. Неорганическая стереохимия.-М.:Мир.1985.
12. Коттен Ф.А., Уолтон Р. Кратные связи металл-металл.-М.:Мир.1985.
13. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов.-М.:Химия.1988.
14. Драго Р.Физические методы в химии.-М.:Мир.1981.Ч.1,2.
15. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. Резонансные и электрооптические методы. - М.: Высшая школа. 1989.
16. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений.-М.: Мир.1987.1,2,
17. Гэрбэлзу Н.В. Реакции на матрицах.- Кишинёв.: Штинца. 1980.
18. Гэрбэлзу Н.В., Арнон В.Б. Темплатный синтез макроциклических соединений.- Кишинёв.: Штинца. 1990.
19. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей.- М.: Химия 7. 1984.
20. Парпиев Н.А., Юсупов В.Г., Якимович С.И., Шарипов Х.Т. Ацилгидразоны и их комплексы с переходными металлами.- Ташкент.: Фан. 1988.
21. Юсупов В.Г. Дис. док. хим. наук.- Ташкент. 1991.
22. Хьюз М. Неорганическая химия биологических процессов.-М.: Мир. 1983.
23. Дюга Г., Пенни К. Биорганическая химия.- М.: Мир. 1983.
24. Машковский М.Д. Лекарственные средства.-Ташкент.:Медицина 1988.
25. Tanabe Y., Sugano S., J.Phys. Soc. Japan. 1964. Vol. 9. pp.753,766.

ҚЎШИМЧА АДАБИЁТЛАР.

I. БОБ.

1. Басоло Ф., Джонсон Р. Химия координационных соединений.- М.: Мир.1966.
2. Бокий Г.Б., Голубкова Н.А. Введение в номенклатуру ИЮПАК.-М.: Наука, 1989.
3. Макашев Ю.А. Соединения в квадратных скобках.- Л.: Химия. 1976.
4. Чугаев Л.А. Химия комплексных соединений.- Л.: Наука. 1979.

II. БОБ.

1. Драго Р. Физические методы в химии.- М.: Мир. 1981. Т.1.
2. Вурнер И.Е. Электронное строение и свойства координационных соединений.- Л.:Химия.1986.

3. Гиллеспи Р. Геометрия молекул.- Мир. 1975.
4. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений.- М.: Мир. 1987. Часть 1.
5. Орфин М., Джаффе Г. Разрыхляющие орбитали.- М.: Мир. 1969.
6. Чаркин О.П. Проблемы теории валентности химической связи, молекулярной структуры.- М.: Знание. 1987.
7. Харгиттан М., Харгиттан И. Геометрия молекул координационных соединений в газовой фазе.- М.: Мир. 1976.
8. Дяткина М.Е. Основы теории молекулярных орбиталей.- М.: Наука. 1975.

III. БОБ.

1. Хекинс К. Абсолютная конфигурация комплексов металлов.- М.: Мир. 1974.

IV. БОБ.

1. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений.- М.: Мир. 1987. Части.
2. Драго Р. Физические методы в химии.- М.: Мир. 1981. Т.1,2.
3. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. Резонансные и электрооптические методы.- М.: Высшая школа. 1989.
4. Альтшумер С.А., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс.- М.: Наука. 1972.
5. Вертхейм Т. Эффект Мёссбауэра.- М.: Мир. 1966.
6. Габуда С.П., Земсков С.П., Земсков С.В. Ядерный магнитный резонанс в комплексных соединениях.- Новосибирск: Наука. 1976.
7. Керринтин А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии.- М.: Мир. 1970.
8. Маров И.Н., Костромин Н.А. ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений.- М.: Наука. 1979.
9. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений.- М.: Мир. 1966.
10. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная и фотоэлектронная спектроскопия.- М.: 1983.
11. Порай-Кошиц М.А. Основы структурного анализа химических соединений.- М.: Высшая школа. 1982.

V. БОБ.

1. Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П. Донорно-акцепторная связь.- М.: Химия. 1973.
2. Яцимирский К.Б., Лампека Я.Д. Физико-химия комплексов металлов с макроциклическими лигандами.- Киев: Наукова думка. 1985.
3. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов.- М.: Химия. 1988.
4. Коттон Ф.А., Уолтон Р. Кратные связи металл-металл.- М.: Мир. 1985.
5. Сыркин В.Г. Карбонилы металлов.- М.: Химия. 1983.
6. Фишер Э., Вернер Г. -Комплексы металлов.- М.: Мир. 1968.
7. Херберхольт М. -Комплексы металлов.- М.: Мир. 1975.
8. Губин С.П. Химия кластеров. Основы классификации и строение.- М.: Наука. 1987.

VI. БОБ.

1. Беловенцев В.И., Пешевичкий Б.И. Исследование сложных равновесий в

1. растворах.- Новосибирск.: Наука. 1978.
2. Бек М. Химия равновесия реакций комплекссообразования.
3. Шлесфер Г.А. Комплексообразование в растворах.- М.Л.: Химия. 1964.
4. Яцимирский К.Б., Васильев В.П. Константы нестойкости комплексных соединений.- М.: Изд-во АН СССР. 1959.

VII. БОБ.

1. Кукушкин Ю.Н. Реакционная способность координационных соединений.-Л.: Химия. 1987.
2. Сычев А.Я. Окислительно-восстановительный катализ комплексами металлов.- Кишинёв.: Штинца. 1976.

VIII. БОБ.

1. Кендлин Дж., Тейлор К., Томпсон Д. Реакции координационных соединений переходных металлов.- М.: Мир. 1970.
2. Кукушкин Ю.Н. Реакционная способность координационных соединений.-Л.: Химия. 1987.
3. Гэрбэлэу Н.В., Арион В.Б. Темплатный синтез макроциклических соединений.- Кишинев.: Штинца. 1990.
4. Гэрбэлэу Н.В. Реакции на матрицах.- Кишинёв.: -Штинца. 1980.

IX. БОБ.

1. Басоло Ф., Пирсон. Механизмы неорганических реакций.-М.:Мир.1971.
2. Тоуб М. Механизмы неорганических реакций.-М.:Мир.1975.
3. Лэягфорд К., Грей Г. Процессы замещения лигандов.-М.:Мир.1966.
4. Кукушкин Ю.Н., Бобоходжаев Р.Н. Закономерность транс-влияния И.И. Черняева.-М.:Наука.1977.

X. БОБ.

1. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов.-М. Химия.1988.
2. Корнеев Н.Н., Попов А.Ф. Кренцель Б.А. Комплексные металлорганические катализаторы.- Л.: Химия. 1969.
3. Харвуд Дж. Промышленное применение металлорганических соединений.-Л.: Химия. 1970.
4. Стспанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей.- М.: Химия. 1984.
5. Яцимирский К.Б. Введение в бионеорганическую химию. - Киев.: Наукова думка. 1976.
6. Хьюз Г. Неорганическая химия биологических процессов.- М.: Мир. 1983.
7. Машковский М.Д. Лекарственные средства. -Ташкент.: Медицина.1988. Части 1,2.

Юсупов Валишер Ганиевич

Тошев Мухиддин Тошевич

Нарлиев Нусрат Агзамович

ХИМИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Допущено Министерством высшего и среднего специального образования РУз в качестве учебника для студентов химических и химико-технологических специальностей вузов.

Тошкент, "Университет", 1996

Редактор М. Махмудова

Корректор В. Хамидов

Рассом Э. Назаров

Теришга рухсат берилди 15.06.96й. Босишга рухсат этилди 15.07.96й. Формат 60x90/16. Офсет қоғози. Адабиет гартнитураси. Офсет босма усулида босилди. Шартли босма т. ____ Тиражи 1000. Зак. N ____.

Баҳоси шартнома асосида.

"Университет" нашриети, Тошкент шаҳри.

Бухоро ООЕСТИ қарашли "Муаллиф" нашриети босмахонасида чоп этилди.

Бухоро шаҳри, ВЛКСМ 40 йиллиги кўчаси, 3 уй.

Телефонлар 4-10-78, 4-33-26.

