



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثالثة

المادة : كيمياء لاعضوية ٣

المحاضرة : الاولى/نظري/ د. ثامرة

{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة A to Z : Facebook Group

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960



جامعة طرطوس

كلية العلوم

قسم الكيمياء

الكيمياء اللاعضوية 3

القسم النظري

لطلاب السنة الثالثة

قسم الكيمياء

المحاضرة الأولى

أستاذ المقرر

للعام الدراسي 2024-2025

د. تمارة شهرلي

بنية المركبات المعقدة

مقدمة

يُعدّ قسم المركبات المعقدة - المعقدات - " المركبات التساندية " من أهم أقسام الكيمياء اللاعضوية ، إذ ينضم تحت هذا الصنف من المركبات كميات هائلة من المواد ، منها المعروف منذ القدم مثل الهيدرات ، امياكات(نشادرات) المعادن ، ومنها المُحضر حديثاً ، حيث تشكل المعقدات اليوم جزءاً كبيراً من الأبحاث المعاصرة في الكيمياء اللاعضوية إذ تشكل أكثر من (٧٠ %) من الأبحاث المنشورة .

وضمن المركبات التساندية يوجد البسيطة التركيب مثل شاردة الأمونيوم NH_4^+ . وهناك المعقدة التركيب وقد تحتوي على المئات من الذرات وأحياناً الآلاف . كانت ولا تزال المعقدات تشكل تحدياً للكيميائي غير العضوي ، ففي الأيام الأولى للكيمياء كانت تبدو غير عادية ، متحدية القواعد العادية للتكافؤ ، ومن هنا جاء الاسم المعقدات أو المركبات المعقدة .

ويلاحظ دائماً في المعقدات وجود ذرة مركزية أو شاردة مركزية تسمى بالمعقد تتجمع " تتساند " حولها جزيئات معتدلة كهربائياً أو شوارد تدعى بالمرتبطات .

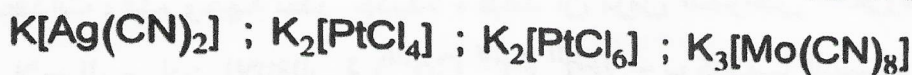
فلو أخذنا على سبيل المثال المعقد $K_2[PtCl_6]$:

الذرة المركزية - الشاردة المركزية " المعقد " في هذا المثال هي شاردة البلاتين Pt^{4+} والمجموعات التساندية " المرتبطات هي شوارد الكلوريد .

إن الشاردة المركزية Pt^{4+} جمعت حولها ست شوارد كلوريد ، مشكلين معاً ما يسمى بالشاردة المعقدة أو الكرة الداخلية للمعقد ، وتوضع ضمن قوسين من الشكل [] .

أما شوارد البوتاسيوم K^+ فإنها تشكل الكرة الخارجية للمعقد . إن عدد المرتبطات

" المجموعات المتساندة " الموجودة حول الشاردة المركزية في كرة التساند يدعى عدد التساند حيث إن لكل عنصر عدداً تساندياً معيناً ويتوقف هذا العدد على حجم وشحنة الذرة المركزية ويتراوح بين 2 & 12 .



ويعرف عدد التساند بأنه الكمية العامة للروابط الكيميائية بين المرتبطات والشاردة المركزية دون النظر إلى نوع الرابطة ومنشئها . تتشرد المعقدات في المحاليل إلى شاردة معقدة والتي هي الكرة الداخلية وشوارد الكرة الخارجية :



يمكن تقسيم الروابط في المعقد بناءً على طبيعة تشرد المعقدات إلى قسمين روابط شاردية، و روابط غير شاردية ، فالشوارد الموجودة في الكرة الخارجية ترتبط مع الشاردة المعقدة ارتباطاً شاردياً، بينما الشوارد الموجودة في الكرة الداخلية فترتبط في المعقد ارتباطاً غير شاردية.

١-٢ - بنية المركبات المعقدة :

وضعت نظريات عدة لمعرفة بنية المعقدات ، ولكي تكون النظرية مقبولة ومتكاملة يجب أن تشرح الأمور الآتية : أولاً : القاعدة التي توضح تركيب المعقدات . وثانياً : تفسير ظاهرة التماكب. وثالثاً : الاختلاف في السلوك الكيميائي للجزيئات أو الشوارد ، المتعلقة بطبيعة الرابطة مع الذرة المركزية .

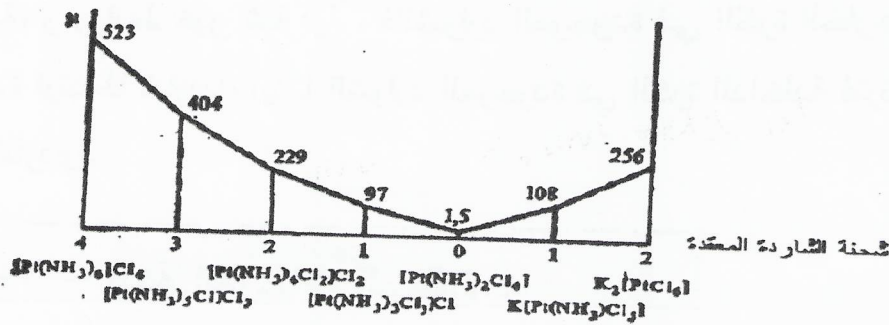
ومن النظريات التي بحثت في بنية المركبات المعقدة نذكر : نظرية غرام ونظرية هوفمان ونظرية بلوم ستراند - جورجسون " النظرية السلسلية " ولكن هذه النظريات بقيت كقيمة تاريخية لعجزها إعطاء تفسير مقنع لبنية المعقدات .

أما النظرية التي أعطت تفسيراً مقبولاً لبنية المعقدات والتي لا يزال يؤخذ بها حتى الآن فهي النظرية التساندية وقد وضعها العالم السويسري ألفرد فرنر ١٨٩٣ (Alfred wener) وهو أول كيميائي غير عضوي ينال جائزة نوبل في الكيمياء عام ١٩١٣ .

١-٢-١ : نظرية فرنر التساندية :

في عام ١٨٩٣م تصدى الكيميائي ألفرد فرنر (١٨٦٨-١٩١٩) لمشكلة بلية المعقدات وقدم وجهة نظر جديدة ، فبعد أن درس الخواص المعروفة لأمونيات عدد من أملاح المعادن الانتقالية ($Pt^{II}, Pt^{IV}, Co^{III}$) - مركباتها النشارية - ودرس تحولاتها ومماكتبها ودرجة تشردها الخ

فقد لاحظ فرنر إنه عندما يتفاعل كلوريد البلاتين (IV) مع النشار يتشكل لدينا سلسلة من المركبات المعقدة ، تختلف فيما بينها بالخواص الفيزيائية والكيميائية وأجرى لهذه المركبات بعض الدراسات مثل قياس الناقلية الكهربائية (انظر الشكل (١-١) وترسيب شوارد الكلوريد بواسطة شوارد الفضة .



الشكل (١-١) العلاقة بين الناقلية الكهربائية وعدد الشوارد

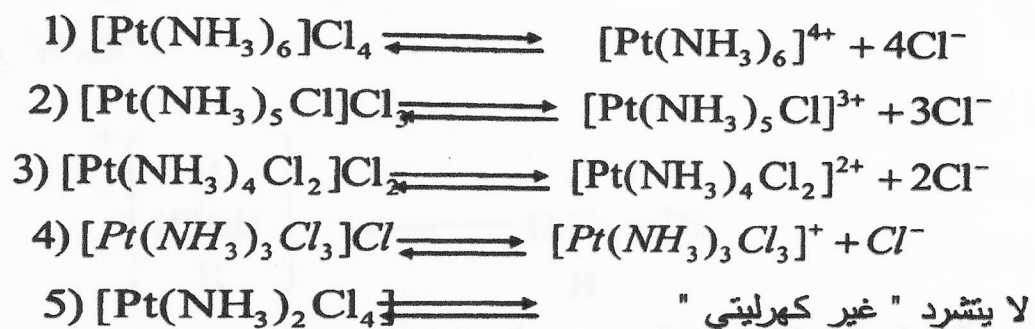
نورد في الجدول (١-١) ملخص عن نتائج دراسة فرنر :

الجدول (١-١) : بعض نتائج دراسة فرنر

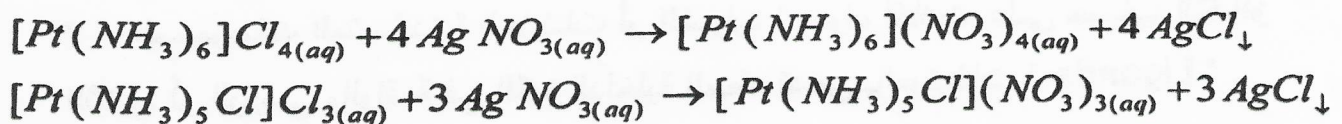
المركب	الناقلية الكهربائية	عدد الشوارد الكلية	عدد الشوارد المترسبة Ag^+
1) $PtCl_4 \cdot 6NH_3$	523	5	4
2) $PtCl_4 \cdot 5NH_3$	404	4	3
3) $PtCl_4 \cdot 4NH_3$	299	3	2
4) $PtCl_4 \cdot 3NH_3$	97	2	1
5) $PtCl_4 \cdot 2NH_3$	(0)	لا يوجد	0

بمقارنة الناقلية الكهربائية لهذه المركبات مع الناقلية الكهربائية لبعض الكهرليات البسيطة يمكن معرفة عدد الشوارد التي يعطيها المعقد عند تفككه في المحلول . إضافة إلى معطيات الناقلية الكهربائية كان معروفاً إن إضافة شوارد الفضة إلى محاليل المركبات الواردة في الجدول لا تعطي فوراً راسباً مع المركب الخامس بينما في كل مركب من المركبات الأخرى كان عدد شوارد الكلوريد المترسبة فوراً كما هو مسجل في العمود الأخير من الجدول (١-١) .

كيف فسر فرنر هذه النتائج التجريبية ؟ لقد وضع فرنر صيغ لهذه المركبات بحيث تعكس هذه النتائج :



أما إذا عدنا الآن إلى المعقد الأول والثاني فإننا نستطيع أن نفهم سلوكهما المختلف تجاه نترات الفضة ، إذا كتبنا معادلات التفاعلات باستخدام صيغ فرنر :



ففي حالة ست جزيئات نشادر يترسب جميع الكلوريد (أربعة شوارد) فوراً لأن جميع الكلور موجود خارج محيط التساند " كرة التساند " وعلى شكل شوارد . أما في حالة خمس جزيئات نشادر ، فإن شاردة كلوريد واحدة تكون داخل محيط التساند وترتبط مع البلاتين ،

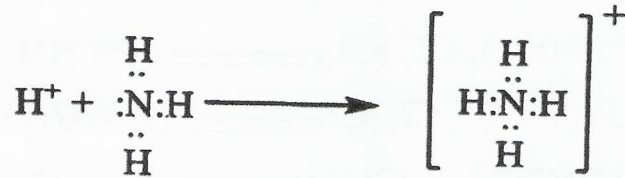
ويبقى خارج محيط التساند ثلاث شوارد كلوريد فقط وهذا ما يترسب بالتفاعل مع نترات الفضة . الآن ما هي نظرية فرنر التساندية ؟

سنورد فيما يأتي النقاط الأساسية للنظرية التساندية :

١ - رفض فرنر فكرة ثبات التكافؤ للعنصر وافترض أن للذرة المركزية نوعين من التكافؤات وهما تكافؤ رئيسي وتكافؤ ثانوي .

التكافؤ الرئيسي : يوافق الرابطة الكيميائية العادية أي إن التكافؤ الرئيسي للعنصر يشكل المركبات البسيطة مثل : H_2O , NH_3 , HCl .

التكافؤ الثانوي : يوافق الرابطة التساندية وهو عبارة عن الأزواج الإلكترونية غير المنقسمة والتي تشكل الرابطة التساندية وهذا يشكل المركبات المعقدة ويظهر هذا في تفاعل النشادر مع H^+ مثلاً :



والتكافؤ الكلي هو مجموع التكافؤ الثانوي والتكافؤ الرئيسي وبالاتي تكافؤ الأزوت الكلي الأعظمي : $3 + 1 = 4$

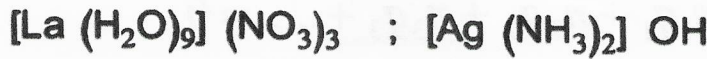
٢ - في كل معقد يوجد شاردة مركزية تدعى بالمعقد يتوضع حولها الشوارد أو الجزيئات المتساندة .

٣ - المجموعات المتساندة " الجزيئات أو الشوارد " سواء أكانت على حساب التكافؤ الثانوي أو الرئيسي والواقعة في الكرة الداخلية للمعقد تدعى بالمرتبطات " Ligands " .

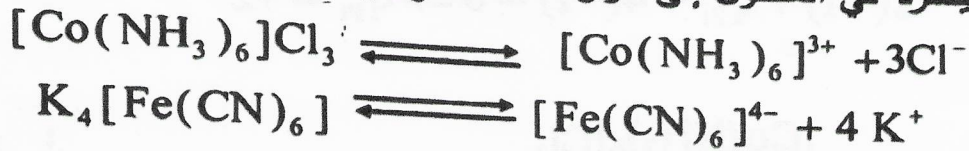
٤ - تشكل الشاردة المركزية مع المرتبطات نواة المعقد " الشاردة المعقدة - الكرة الداخلية " والتي تكتب ضمن أقواس مربعة [] ، ويمكن أن تكون معتدلة أو مشحونة سلباً أو إيجاباً كما يأتي :



٥ - يتصف كل معقد بعدد تساندي معين يُظهر عدد الشوارد أو الجزيئات المتوضعة حول الذرة المركزية وهذا العدد يمكن أن يكون كبيراً أو صغيراً :



٦ - إذا كانت نواة المعقد مشحونة فالمعقد عندئذ يملك كرة خارجية لها قيمة شحنة الكرة نفسها ولكن تعاكسها بالإشارة والرابطة بين نواة المعقد والكرة الخارجية تُعد شاردية لذلك فإن المعقد يتشرد في المحلول إلى شوارد عدة . النواة وشوارد الكرة الخارجية كما يأتي :



١ - ٢ - ٢ - شحنة الشاردة المعقدة :

شحنة الشاردة المعقدة هي المجموع الجبري لشحنة الذرة المركزية وشحنة المرتبطات ، فإذا كانت المرتبطات معتدلة كهربائياً فلا تؤثر على شحنة الذرة المركزية ، وعندئذ شحنة الشاردة المعقدة تساوي شحنة الذرة المركزية ، وتوجد الشاردة المعقدة في حالات عدة :

أ - الشاردة المعقدة مشحونة سالباً مثل : $[PtCl_6]^{2-}$.

ب - الشاردة المعقدة مشحونة إيجاباً مثل : $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

ج - الشاردة المعقدة معتدلة مثل : $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.

١ - ٢ - ٣ - شحنة الشاردة المركزية :

توجد الذرة المركزية في المعقد بشكل مشحون أو معتدل لذلك يجب معرفة شحنتها وتحسب كما يأتي : بصورة عامة كل مركب معتدل كهربائياً، أي إن الشحنة الكلية تساوي الصفر ، وإن شحن جميع الشوارد الداخلة في المعقد تجمع جبرياً .

أمثلة : $K_2[PtCl_4]$

$$\sum n_i q_i = 0 :$$

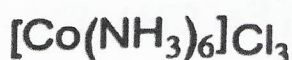
$$n_1 q_1 + n_2 q_2 + n_3 q_3 + \dots = 0$$

حيث q : شحنة الشاردة الداخلة في المركب

n : كمية الشوارد المتماثلة

$$n_k q_k + n_{Pt} q_{Pt} + n_{Cl} q_{Cl} = 0$$

$$2(+1) + q_{Pt} + 4(-1) = 0 \Rightarrow q_{Pt} = +2$$



مثال آخر :

$$\sum n_i q_i = 0$$

$$n_{Co} + q_{Co} + n_{NH_3} q_{NH_3} + n_{Cl} q_{Cl} = 0$$

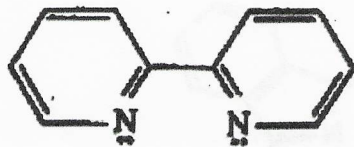
$$q_{Co} + 6(0) + 3(-1) = 0 \Rightarrow q_{Co} = +3$$

١ - ٢ - ٤ - المرتبطات وأنواعها :

المرتبطات هي الشوارد أو الجزيئات المرتبطة بشكل مباشر مع ذرة المعقد. وتصنف المرتبطات حسب عدد الأزواج الإلكترونية التي يمكن أن تمنحها المرتبطات . المرتبطات التي تمنح زوجاً إلكترونياً واحداً إلى المعقد يطلق عليها مرتبطات وحيدة السن مثل : NH_3 , H_2O , Cl^- , OH^- أما المرتبطات التي تحتوي نرتين أو أكثر ويمكن لكل منها وفي الوقت نفسه أن تعطي زوجاً إلكترونياً فتدعى مرتبطات متعددة السن نذكر منها :

أ - مرتبطات ثنائية السن :

نذكر منها



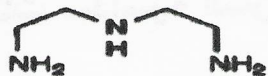
2,2 دي بيريديل (bipy)



ايتلين دي أمين (en)

وسوف نذكر المزيد من هذا النوع فيما بعد .

ب - مرتبطات ثلاثية السن :



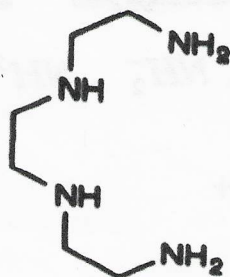
diethylenetriamine, dien



tripyridyl

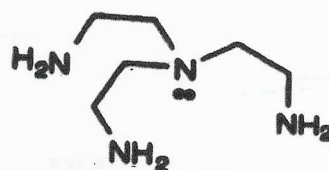
ج - مرتبطات رباعية السن :

يمكن أن تكون سلسلة مفتوحة مثل تري ايتلين نترا أمين وغيرها :

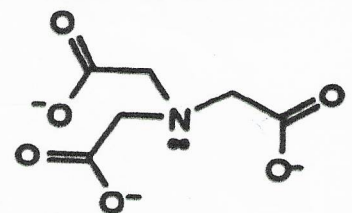


triethylenetetramine
trien

أو TETA

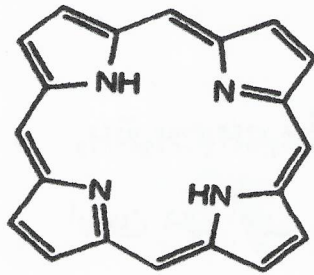


tris(2-aminoethyl)amine
tren

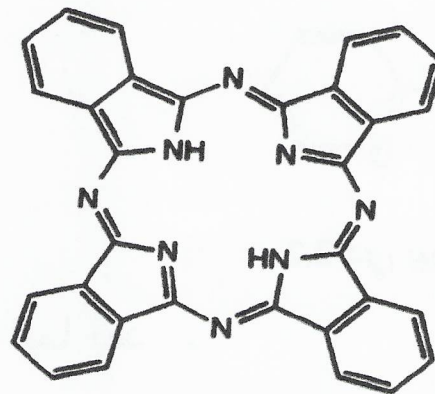


nitrilotriacetate
NTA³⁻

ويمكن أن تكون حلقات مثل البورفيرين وفتالوسيانين :

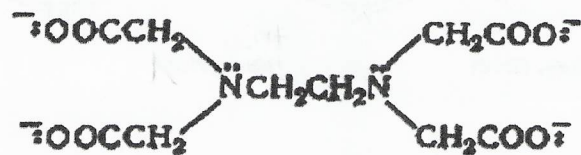


porphyrin



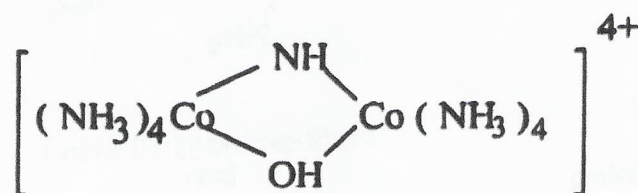
phthalocyanin

د- مرتبطات سداسية السن : مثل EDTA :



EDTA

هـ - المرتبطات الجسرية : وهي المرتبطات التي تربط بين ذرتين مركزيتين مثل :



١ - ٣ تسمية المركبات المعقدة :

مع اتساع كيمياء المعقدات وازدياد عدد المركبات أصبح من المتعذر على الكيميائي التعرف على صيغها وخواصها دون اللجوء إلى مصطلحات وقواعد ونواظم عامة تشمل هذه المركبات وقد وضعت مصطلحات مختلفة نذكر منها :

- تسمية فرنر .
- التسمية الروسية .
- تسمية العالم تشرنيايف .
- التسمية العالمية .

ولكل من هذه التسميات محاسنه ونواقصه وسوف ندرس في هذا الكتاب التسمية العالمية. نعرض فيما يأتي بعض القواعد المهمة المتعلقة بالصيغة والتسمية مأخوذة من مقترحات المؤتمر العالمي للكيمياء البحتة والتطبيقية (IUPAC) .

آ - الصيغ :

- ١ - يوضع رمز الذرة المركزية أولاً ثم يتبع برموز المرتبطات وذلك ضمن قوسين مربعين [] .
- ٢ - يشار إلى عدد أكسدة الشاردة المركزية عند الضرورة بأعداد رومانية مثل Fe(III) , Pt(II) .

٣ - توضع المرتبطات حسب الترتيب الآتي :

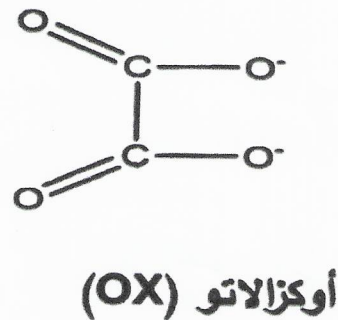
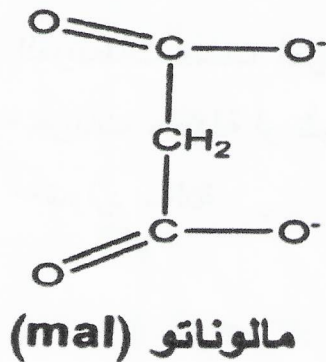
- آ - جزيئات معتدلة أو شوارد موجبة .
- ب - شوارد سالبة .

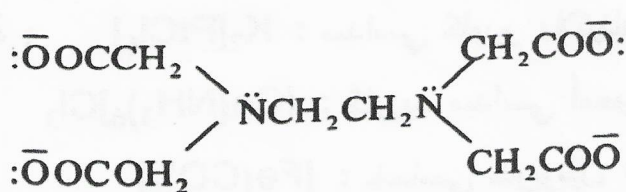
ب - التسمية :

أولاً : أسماء المرتبطات :

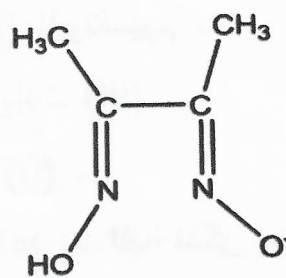
١ - المرتبطات السالبة : تنتهي أسماء المرتبطات السالبة " الشرسبات " بالحرف - و - :

N_3^- ازيدو	F^- فلورو
NO_3^- نتراتو	Cl^- كلورو
NO_2^- نثرو	Br^- برومو
$(ONO)^-$ نثريتو	I^- ايدو
NH_2^- أميدو	OH^- هيدروكسو
NH^{2-} ايميدو	CN^- سيانو
CH_3COO^- خلاتو أو اسيتاتو	SCN^- تيوسياناتو
HS^- ميركبتو	NCS^- ايزوتيوسياناتو
N^{3-} نثريدو	O^{2-} اوكسو
H^- هيدريدو	S^{2-} تيو
OCN^- سياناتو	SO_4^{2-} كبريتاتو
	CO_3^{2-} كربوناتو
	SO_3S^{2-} تيوسلفاتو





ايتيلين دي أمين تتراسيتاتو EDTA



دي ميتيل غليو كسيماتو DMG

٢ - المرتبطات المعتدلة :

أسماء المرتبطات المعتدلة ليست نظامية ففي حالة المرتبطات غير الشائعة يستعمل غالباً اسم الجزيء أما المرتبطات الشائعة فلها أسماء خاصة :

CO كاربونيل	H ₂ O أكو
C ₅ H ₅ N بيريدين (Py)	NH ₃ أمين
N ₂ دي أزوت	NO نتروزيل
en ايتلين دي أمين	NH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂
dien دي ايتلين تري أمين	NH ₂ CH ₂ CH ₂ -NH-CH ₂ CH ₂ -NH ₂

ثانياً - أسماء الشوارد المعقدة أحادية الذرة المركزية :

- ١- إذا كانت الشاردة المعقدة موجبة أو معتدلة يستعمل اسم المعدن العادي وتتبع بعدد روماني بين قوسين صغيرين للدلالة على الأكسدة الظاهرة للمعدن .
 - ٢ - عندما تكون الشاردة المعقدة سالبة يضاف للمعدن اللاحقة " آت " .
- ملاحظة :** إذا وجد في المعقد مرتبطة أو أكثر يسبق اسم المرتبطة بما يدل على عدد وفق الجدول الآتي :

عدد المرتبطات	الاسم
2	دي أو ثنائي
3	تري أو ثلاثي
4	تترا أو رباعي
5	بننتا أو خماسي
6	هكسا أو سداسي

أمثلة : $K_2[PtCl_6]$: سداسي كلورو بلاتينات (IV) البوتاسيوم .

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$: كلوريد سداسي أممين الكوبالت (III) .

$[Fe(CO)_5]$: خماسي كاربونيل الحديد (0) .

وفي حال التسميات الأكثر تعقيداً لا بد من استخدام قواعد إضافية نذكر منها :

أ - إذا احتوت الكرة الداخلية للمعقد مرتبطات مختلفة نبدأ بتسمية المرتبطات المشحونة " الشرسبات " ثم المعتدلة .

ب - إذا احتوت المرتبطات على أعداد يونانية عندئذ نشير إلى عدد هذه المرتبطات وفق

الجدول الآتي :

عدد المرتبطات	الاسم
2	مثنى أو بس
3	ثلاث أو تريس
4	رباع أو تتراكس
5	خماس أو بنتاكس
6	سداس أو هكسكس

أمثلة عما سبق :

$K_2[Zn(UH)_4]$ - رباعي هيدروكسو زنكات (II) البوتاسيوم .

$K_3[Fe(CN)_6]$ - هكسا سيانو فرات (III) البوتاسيوم .

$Na[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ - رباعي نثرو ثنائي أممين كوبالتات (III) الصوديوم .

$[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2$ - كلوريد كلورو بنتا آكو الكروم (III) .

$[Pt(NH_3)_3(NO_2)]NO_3$ - نترات نثرو ثلاثي أممين البلاتين (II) .

$K_2[PdCl_4]$ - تترا كلورو بلادات (II) البوتاسيوم .

$K[MnO_4]$ - رباعي أوكسو منغنات (VII) البوتاسيوم .

$K_2[CrO_4]$ - رباعي أوكسو كرومات (VI) البوتاسيوم .

$[Co(en)_2(NO_2)_2]$ - ثنائي نثرو مثنى إيثيلين ثنائي أمين الكوبالت (II) .

$[Co(en)_3]_2(SO_4)_3$ - كبريتات ثلاث إيثيلين ثنائي أمين الكوبالت (III) .

$[Cu(CH_3NH_2)_2Cl_2]$ - ثنائي كلورو ثنائي ميثيل أمين النحاس (II) .

$[Co(NH_3)_5N_3]SO_4$ - سلفات أزيدو خماسي أممين الكوبالت (III) .

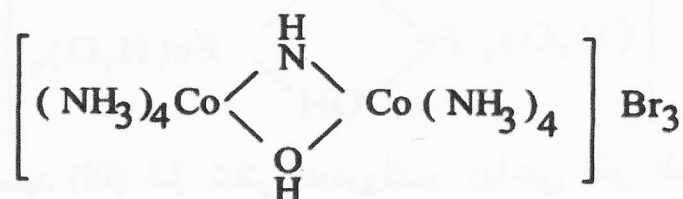
- $K_2[Pt(mal)_2Br_2]$ - ثنائي برومو ثنائي مالونات بلاتينات (IV) البوتاسيوم .
- $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$ - ثلاثي كلورو ايتلين بلاتينات (II) البوتاسيوم .
- $K[B(C_6H_5)_4]$ - رباعي فينيل بورات (III) البوتاسيوم .

- $[Pt(Et_3P)_2Cl_2]$ - ثنائي كلورو مثنى ايتيل فوسفين البلاتين (II) .
- $K_2[O_6Cl_5N]$ - نيتريدو خماسي كلورو أوسمات (VI) البوتاسيوم .
- $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ - رباعي كلورو بلاتينات (II) رباعي أممين البلاتين (II) .
- $[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$ - سداسي سيانو كرومات (III) سداسي أممين الكوبالت (III) .
- $(NH_4)_2[Fe(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$ - سداسي هيدرات مثنى كبريتاتو فرات (II) الأمونيوم .

ثالثاً - تسمية المعقدات الجسرية :

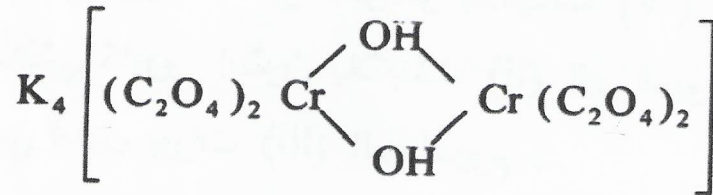
يشار إلى المرتبطة المؤلف للجرس بوضع μ قبل اسمها ، أي يجب وضع μ قبل اسم كل مرتبطة جسرية .

أمثلة :

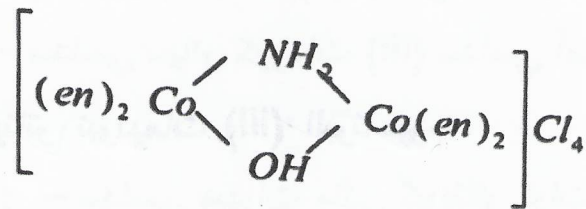


بروميد رباعي أممين الكوبالت (III) μ أيبدو μ هيدروكسو رباعي أممين الكوبالت (III) .

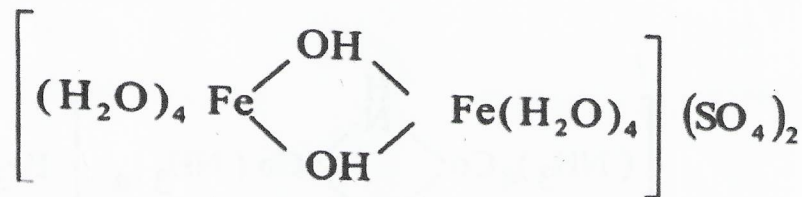
أو : بروميد ثنائي أممين μ أيبدو μ هيدروكسو ثنائي الكوبالت (III) .



رباعي اوكزالاتو μ ثنائي هيدروكسو ثنائي كرومات (III) البوتاسيوم
أو ثنائي اوكزالاتو كرومات (III) μ ثنائي هيدروكسو ثنائي اوكزالاتو كرومات (III)
البوتاسيوم .



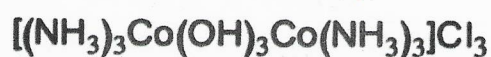
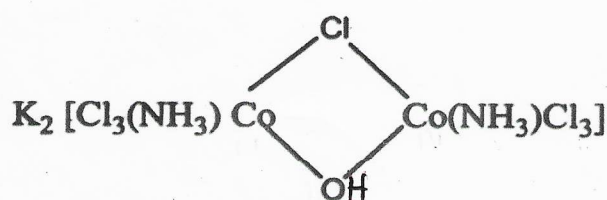
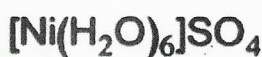
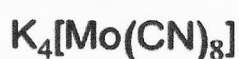
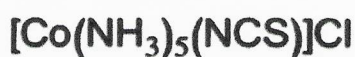
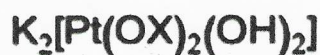
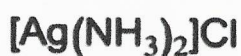
كلوريد مثنى ايتلين ثنائي أمين الكوبالت (III) μ أميدو μ هيدروكسو مثنى ايتلين
أمين الكوبالت (III) .
أو كلوريد رباعي ايتلين ثنائي أمين μ أميدو μ هيدروكسو ثنائي الكوبالت (III) .



كبريتات رباعي آكو الحديد (III) μ ثنائي هيدروكسو رباعي آكو الحديد (III) .
أو كبريتات ثنائي آكو μ ثنائي هيدروكسو ثنائي الحديد (III) .

* تمارين غير محلولة :

سم المعقدات الآتية :



انتهت المحاضرة