كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الثالثة**

المادة : كيمياء لاعضوية٣

المحاضرة : التاسعة/نظري/ د.ثمارة

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

2025

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 العاشرة

للعام الدراسي 2024-2025

أستاذ المقرر

د. تمارة شهرلي

قوانين اصطناع المعقدات – ثبات المعقدات

قوانين كيمياء المركبات المعقدة :

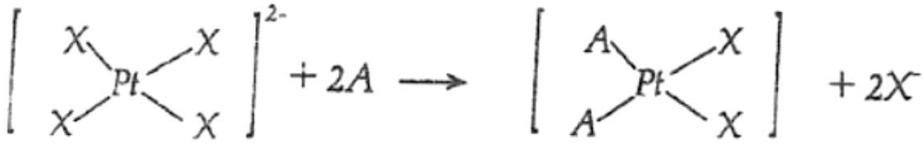
تسلك المعقدات قوانين معينة عند اصطناعها ، وطبقت هذه القواعد بداية على معقدات البلاتين ومن ثم على معقدات المعادن الأخرى . نظراً لثبات معقدات البلاتين وخاصة في المحاليل وقد عممت خصائص تفاعلات المعقدات بشكل قواعد مختلفة :

١ – قاعدة بيرونييه :

تنص هذه القاعدة على ما يأتي : عندما تؤثر الأمينات (A) على معقدات البلاتين (II) الحامضية من النوع $[Pt\ X_4]^{2-}$ حيث :

$$X = Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , NO_2^- \ ...$$

نحصل على معقدات مقرونة حسب المعادلة الآتية :



حيث : A أمين ما .

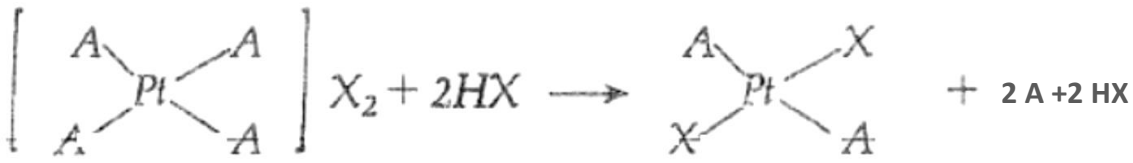
تزاح بقية شوارد (X) الموجودة في Cis – $[Pt\ A_2\ X_2]$ بإضافة كمية زائدة من الأمين (A) ونحصل على معقد رباعي أمين $X_2\ [Pt\ A_4]$.

٤ – ١ – ٢ – قاعدة إيرغنسن :

تنص هذه القاعدة على ما يأتي :

عند تأثير حمض هالوجيني H X على معقدات $[Pt\ A_4]^{2+}$ حيث :

A = أمين ما ، نحصل على معقد مفروق ثنائي أمين المعقد $[Pt\ A_2\ X_2]$:

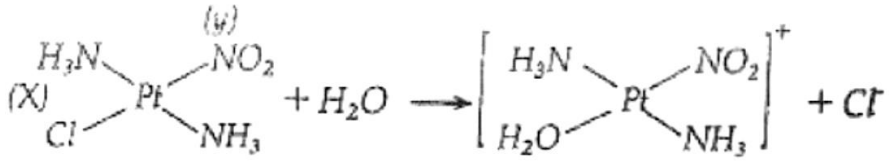


٣ – تأثير الوضع المفروق " التأثير الترانسي " :

إن تأثير الموضع المفروق مرتبط ارتباطاً وثيقاً بموضوع التأثير المتبادل بين الذرات . وقد وضع على أسس النظرية التساندية للمعقدات حيث توصل إليه العالم الروسي تشرنياييف عام ١٩٢٦ أثناء دراسته تحولات مركبات البلاتين الثنائي . حيث يكمن جوهر تأثير الموضع المفروق في تأثير مرتبطة على أخرى بشكل غير مباشر وإنما من خلال الشاردة المركزية .

- " التأثير المفروقي هو إضعاف لمتانة الرابطة الواقعة في الموضع المفروق وسبب هذا الإضعاف يعود إلى القدرة التوجيهية للمرتبطة المفروقة " وبالآتي انتقال الرابطة التي في الموضع المفروق إلى شكل أكثر شاردية " .

مثال :



وإذا كانت لدينا مجموعة (Y) تتصف بتأثير مفروقي أكبر من مجموعة (X) في المعقد الحاوي على المحور X–M–Y ، فإن الطبيعة الشاردية للرابطة M – X تزداد وبالآتي تزداد القدرة التفاعلية للمرتبطة (X) أي تصبح الرابطة X – M

واعتماداً على التأثير التنشيطي للمرتبطات الواقعة في كرة التساند الداخلية لمعقدات Pt (II) وضعت السلسلة الآتية :

$$CN^- \approx CO > C_2H_4 > NO_2^- > I^- > Br^- > Cl^- > NH_3 \approx Ph > OH^- > H_2O$$

py

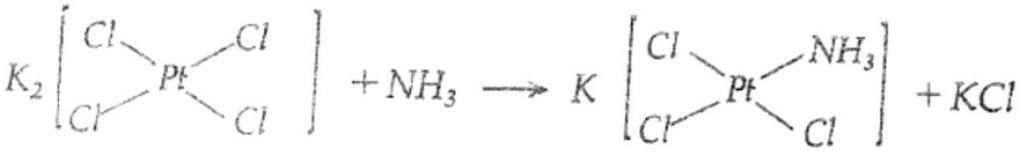
وتوجد سلاسل أخرى لكلٍ من Pt (IV) ، Pd (II) ، Cr (III) وقد تمكن تشرنياييف اعتماداً على تأثير الموضع المفروق من القواعد التجريبية المعروفة آنذاك

تفسير

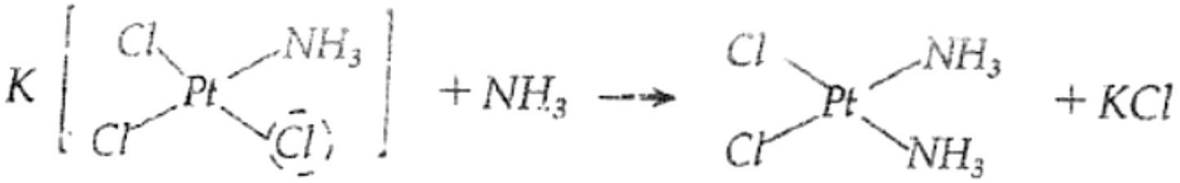
مثل: قاعدة بيرونة وقاعدة إيرغنسن ...

تفسير قاعدة بيرونة اعتماداً على التأثير المفروقي :

يحدث في البداية استبدال مجموعة كلور واحدة وبالاتي يصبح لدينا معقد أحادي الأمين .

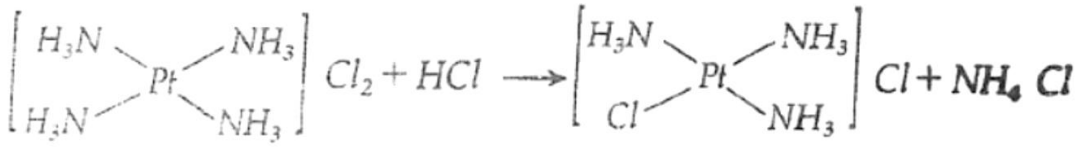


بسبب التأثير المفروقي العالي لمرتبطة الكلور وعلى المحور Cl – Pt – Cl وانخفاض حركية مرتبطة الكلور والواقعة في الموضع المفروق لجزيئة الأمين الوحيدة ، ذات التأثير المفروقي الضعيف على المحور (Cl – Pt – NH_3) ، وبكلام آخر إن الكلور الواقع على هذا المحور ضعيف القدرة التفاعلية ، وأقل من الكلور على المحور Cl – Pt– Cl لأن الكلور ذا تأثير ترانسي أكبر من NH_3. وبالآتي فإنه عند استمرار الاستبدال تحدث الإزاحة على المحور Cl – Pt – Cl ويتشكل لدينا مركب وحيد وهو مقرون :

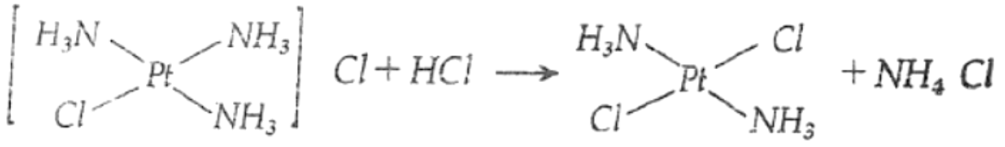


تفسير قاعدة إيرغنسن اعتماداً على التأثير المفروقي :

في المعقد $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ جميع مرتبطات النشادر في كرة التساند الداخلية تملك الخواص نفسها ، ولكن عند التراكيز العالية لحمض كلور الماء يحدث انشطار جزيئة نشادر ويؤدي ذلك إلى تشكل المعقد كلوريد كلورو ثلاثي أممين بلاتين (II) :



يوجد في المعقد المتشكل في المرحلة الأولى محوران هما $H_3N - Pt - NH_3$ و $Cl - Pt - NH_3$ وواضح أن صفات النشادر على المحور الأولي تختلف عن النشادر الواقع على المحور الثاني ، وذلك بسبب التأثير المفروقي الكبير لمرتبطة الكلورو وبالتالي فإن عملية الإزاحة تحدث على المحور الثاني ويتم استبدال شرسبة الكلور بالنشادر وفق التفاعل الآتي :

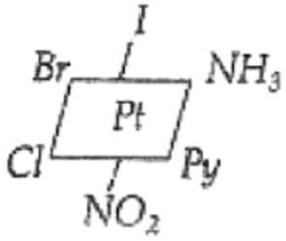


التأثير المفروقي وتوجيه الاصطناع في المركبات المعقدة :

يلعب تأثير الموضع المفروق دوراً كبيراً في عملية اصطناع المعقدات حيث نستطيع توجه الاصطناع كما نريد ، واعتماداً على التأثير المفروقي استطاع العلماء أن يحصلوا على معقد بلاتين (IV) حاوي على ست مرتبطات مختلفة:

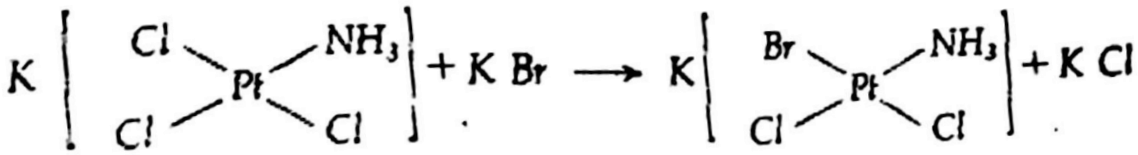
. [Pt (NH_3) (Py) Cl Br I NO_2]

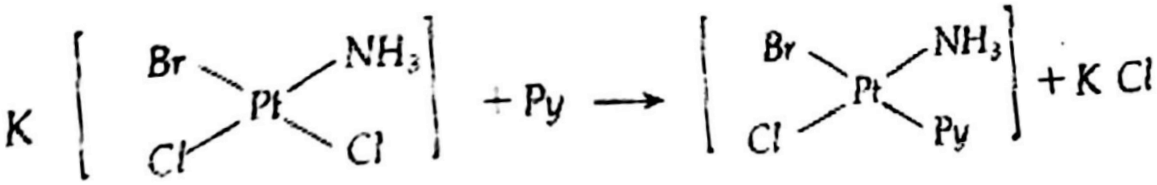
تطبيق : اصطنع المماكب :

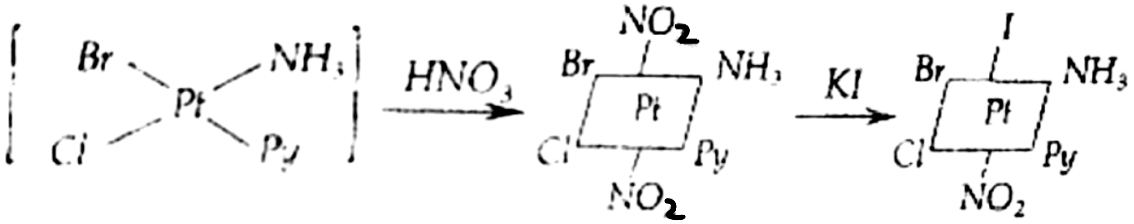


الحل :

$$K_2[PtCl_4] + NH_3 \longrightarrow K[Pt(NH_3)_3Cl] + KCl$$

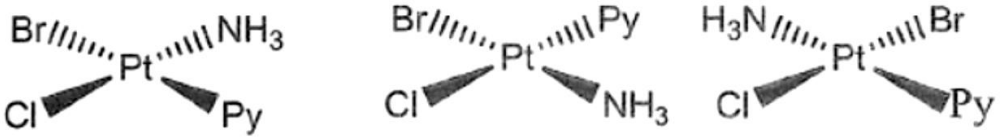






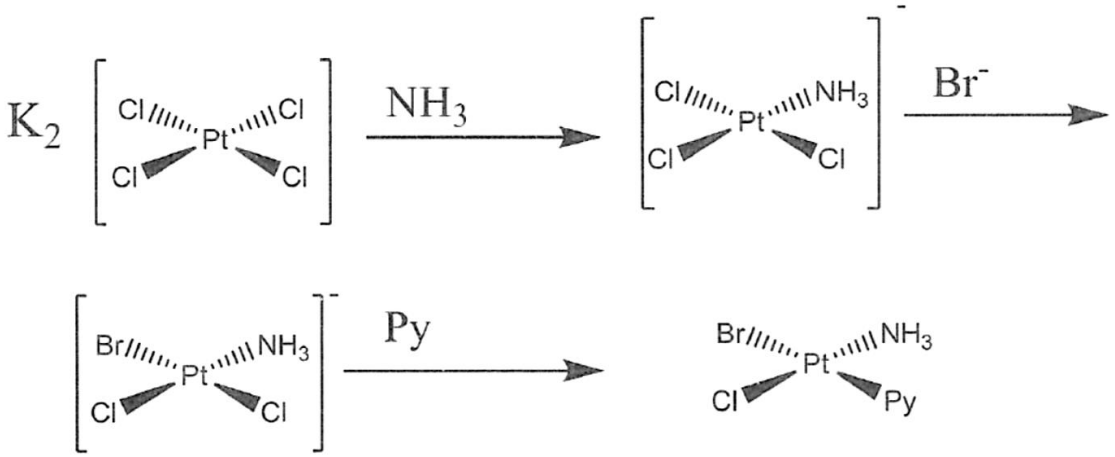
تطبيق:اقترح طرائق اصطناع مماكبات المعقد $[Pt\ (Py)(NH_3)BrCl]$.

الحل : يوجد للمعقد ثلاثة مماكبات :

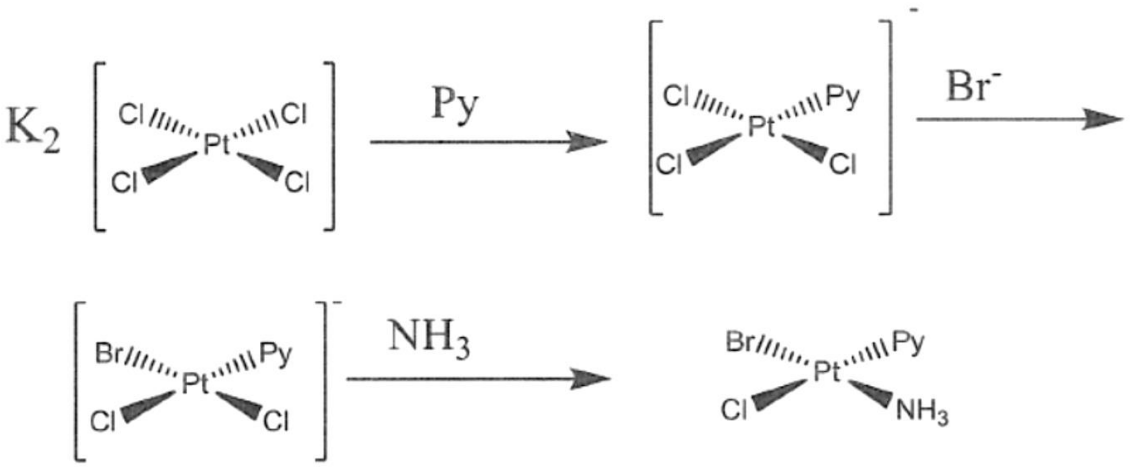


I II III

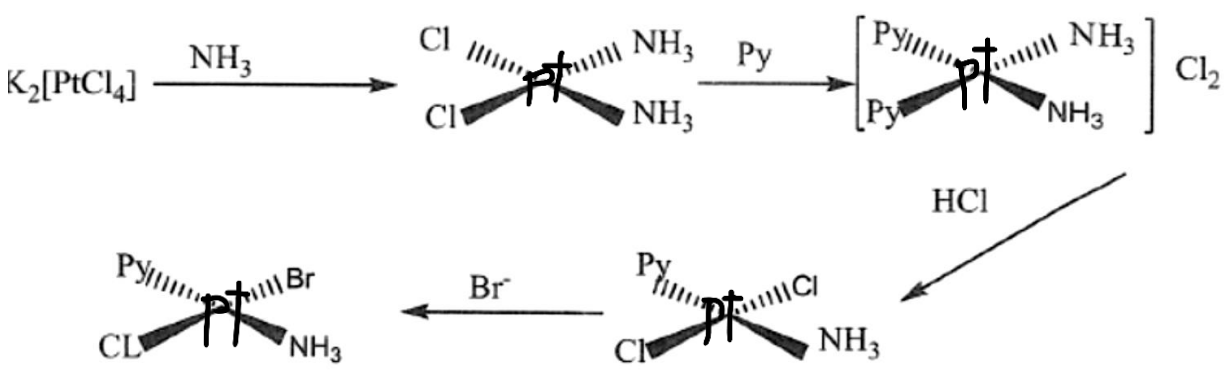
اصطناع المماكب الأول :



اصطناع المماكب الثاني:

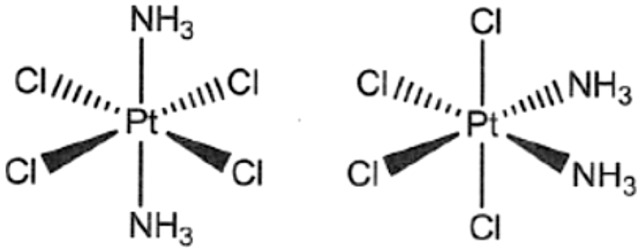


اصطناع المماكب الثالث:

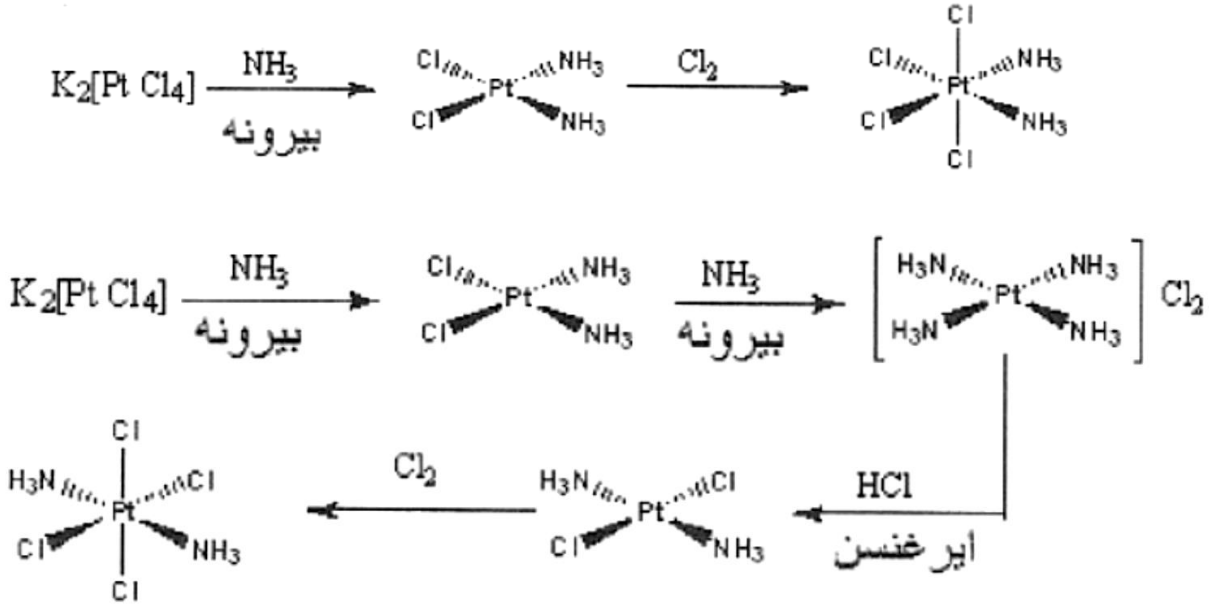


تطبيق :اقترح طرائق اصطناع مماكبات المعقد $[Pt\ (NH_3)_2Cl_4]$.

الحل : يوجد للمعقد مماكبان :



طريقة الاصطناع :



ثبات المعقدات :

إن الأمور المتعلقة بثبات معقدات المعادن معقدة ، ومتعددة الأشكال . فتأثير عدد كبير من العوامل مثل . طاقة الإماهة ونوع المحلول وحجم الشاردة المركزية وشحنتها إضافة إلى تأثير المرتبطة وغيرها يشكل صعوبة عند دراسة ثبات المعقدات وسندرس بعض العوامل المؤثرة على ثبات المعقدات :

تأثير الشاردة المركزية على ثبات المعقدات :

أ – حجم الشاردة : كلما صغرت الشاردة ازداد حقلها الكهربائي قوة واتصفت معقداتها بثبات أكبر .

ب – شحنة الشاردة : إذا تساوت شاردتان في الحجم فإن الشاردة ذات الشحنة الأكبر تولد حقلاً أقوى وبالآتي تشكل معقدات أثبت .

وهكذا فشاردة فري سيانيد $[Fe (CN)_6]^{3-}$ (Log K = 31,0) أكثر ثباتاً من فرو سيانيد $[Fe (CN)_6]^{4-}$ (Log K = 8,3) .

يتبين من (أ) و (ب) إن نسبة شحنة الشاردة إلى نصف قطرها تلعب دوراً مهماً في ثبات معقداتها . فإذا كانت هذه النسبة كبيرة تشكلت معقدات ثابتة .

تأثير المرتبطة على ثبات المعقدات :

أ – حجم وشحنة المرتبطة :

بالنسبة للمرتبطات المشحونة يزداد ثبات المعقد المتشكل كلما كانت شحنة المرتبطة أكبر وكان حجمها أصغر . فالشاردة F^- مثلاً تشكل معقدات أثبت من معقدات الشاردة Cl^- الأكبر .

ب – الصفة الأساسية :

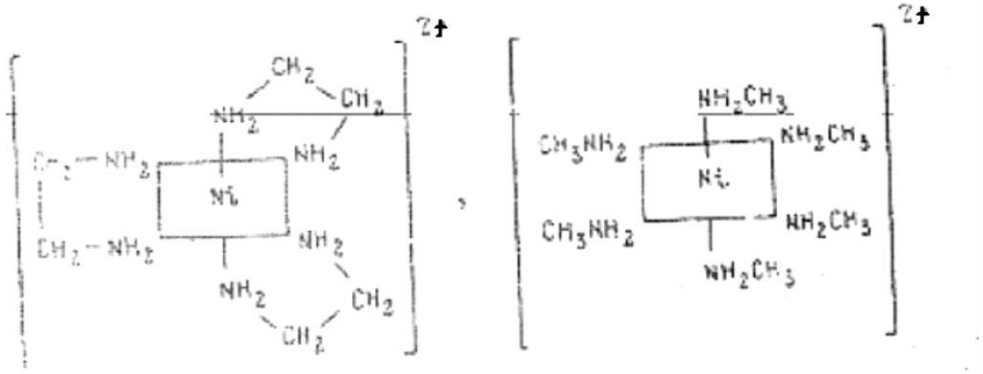
الأساس القوي هو الذي يمنح الإلكترونات بسهولة ، لذلك فإن الصفة الأساسية للمرتبطة عامل مهم وذلك لأنها تبين مدى إمكانيتها لمنح الإلكترونات . ومن المرتبطات الأساسية القوية نذكر CN^- , SCN^- , F^- , NH_3 .

جـ – التأثير الحجمي :

تسمى المعقدات التي تحوي حلقات مغلقة بالمعقدات المخلبية

أما المرتبطات فتدعى بالمرتبطات المخلبية . وتبين لدى دراسة الكثير من المركبات التساندية الحاوية مرتبطات مخلبية " معقدات مخلبية " تكون أكثر ثباتاً من المركبات المشابهة والحاوية على مرتبطات غير مخلبية .

فمثلاً يشكل النيكل (II) مع المرتبطة المخلبية إيتيلين دي أمين (en) معقداً أثبت من المعقد المتشكل مع المرتبطة غير المخلبية ميتيل أمين :



د – التأثيرات الفراغية :

تشكل المرتبطات كبيرة الحجم معقدات أقل ثباتاً من المعقدات المشابهة التي تشكلها مرتبطات مشابهة ولكن أصغر حجماً . فمعقدات ايتلين دي أمين مثلاً أثبت من المعقدات المقابلة للمرتبطة رباعية الميتيل والمشتقة من إيتلين دي أمين $(CH_3)_2 N CH_2 CH_2 N (CH_3)_2$.

الخواص الحمضية الأساسية للمعقدات :

تتصف الحموض بانشطار البروتونات أو انضمام المجموعات الهيدروكسيدية ، بينما تتصف الأسس بانضمام البروتونات أو انشطار المجموعات الهيدروكسيدية واعتماداً على ذلك نكتب :

$$R H + B^- \rightleftharpoons R^- + B H$$

حمض أساس أساس حمض

حيث يتصرف RH في المحلول كحمض و B^- كأساس

إذن تظهر الخواص الحمضية – الأساسية أثناء تشرد المركبات في المحلول . وبالنسبة للمعقدات فإننا نجد أن صفات الذرة المركزية والمرتبطات تتغير بتأثير التساند ويظهر هذا التغير بوضوح عند تساند المجموعات الحاوية على الهيدروجين مثل H_2O ، NH_3 ، CH_3NH_2 ... فمثلاً لو أخذنا النشادر نجد أن عند انحلاله في الماء يتشكل أساس هو هيدروكسيد الأمونيوم :

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH \ (NH_4^+ + OH^-)$$

بينما عندما يكون النشادر متساندا حول شوارد المعدن يحصل له تشرد بصورة ضعيفة من النوع الحمضي ومعنى ذلك أننا نحصل على شوارد H^+ في المحلول.

$$[Pt (NH_3)_6]^{4+} + H_2O \rightleftharpoons [Pt (NH_3)_5 (NH_2)]^{3+} + H_3O^+$$

العوامل المؤثرة على الصفات الحمضية الأساسية للمعقدات :

تتعلق شدة الصفات الحمضية والأساسية للمعقدات بما يأتي :

١ – شحنة الشاردة المركزية ٢ – شحنة الشاردة المعقدة

٣ – درجة تشرد الجزيئة المتساندة R H ٤ – ثبات المعقد في المحلول

٥ – بنية المعقد الفراغية .

٦ – طبيعة التأثيرات المتبادلة بين المرتبطات .

١ – **شحنة الشاردة المركزية** : إن جزيئات الماء المتساندة حول البلاتين الرباعي Pt (IV) تبدي خواص حمضية أكثر من جزيئات الماء المتساندة حول البلاتين الثنائي Pt (II) .

٢ – **شحنة الشاردة المعقدة** : الخواص الحمضية لمعقدات آكو ذات ذرة مركزية واحدة يتعلق بشحنة الشاردة المعقدة فمثلاً لو كان لدينا :

$$[Pt^{(IV)} (NH_3)_3 (H_2O) Cl_2]^{2+} \quad (I)$$

$$[Pt^{(IV)} (NH_3)_5 H_2O]^{4+} \quad (II)$$

يُعد المعقد (II) ذو خواص حمضية أكبر من المعقد الأول

٣ – **درجة تشرد المرتبطة " الجزيئة المتساندة RH "** : عندما نقارن الخواص الحمضية لآكو المعقدات مع المعقدات الأمينية نجد أن حموضة آكو المعقدات أكبر من حموضة المعقدات الأمينية وذلك لأن تشرد النشادر يتم بصورة أقل من تشرد الماء .

٤ – **ثبات المعقد في المحلول** : تزداد الخاصة الحمضية بازدياد ثبات المعقد فالمعقد القليل الثبات في المحلول تكون الخاصة الحمضية له أضعف .

تمرين (١) : رتب الشوارد المعقدة الآتية حسب ازدياد الخاصة الحمضية مع التعليل:

$$[\ Co(NH_3)_3\ (H_2O)_3\ ]^{3+}\ ,\ [\ Co(NH_3)_4\ (\ H_2O\ )_2\ ]^{3+}\ ,$$
$$[\ Co\ (NH_3)_2\ (H_2O)_4\ ]^{3+}$$

الحل :

$$[\ Co\ (NH_3)_2\ (\ H_2O\ )_4\ ]^{3+} > [Co(NH_3)_3(H_2O)_3\ ]^{3+} > [Co(NH_3)_4\ (H_2O\ )_2\ ]^{3}$$

ازدياد الخاصة الحمضية ←

لأن تشرد الماء يتم بصورة أكبر من تشرد النشادر .

تمرين (٢) : رتب الشوارد المعقدة الآتية حسب ازدياد الخاصة الحمضية مع التعليل:

$$[Pt(NH_3)_6]^{4+}\ ,[Pt(NH_3)_4\ Cl_2]^{2+}\ ,[Pt(NH_3)_5\ Cl]^{3+}$$

الحل :

$$[\ Pt\ (\ NH_3\ )_6\ ]^{4+} > [\ Pt\ (\ NH_3\ )_5\ Cl\ ]^{3+} > [\ Pt\ (\ NH_3\ )_4\ Cl_2\ ]^{2+}$$

ازدياد الخاصة الحمضية ←

تزداد الخاصة الحمضية بازدياد شحنة الشاردة المعقدة .

مكتبة A to Z