



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثالثة

المادة : كيمياء لاعضوية 3

المحاضرة : التاسعة / نظري / د. تمارة

{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة A to Z Facebook Group :

كلية العلوم

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

2026

7



جامعة طرابلس

كلية العلوم

قسم الكيمياء

# الكيمياء اللاعضوية 3

القسم النظري

طلاب السنة الثالثة

قسم الكيمياء

## المحاضرة التاسعة

أستاذ المقرر

للعام الدراسي 2025-2026

د. تمارة شهرلي

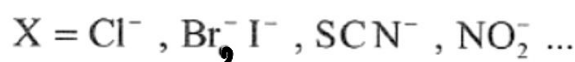
## قوانين اصطناع المعقدات - ثبات المعقدات

### قوانين كيمياء المركبات المعقدة :

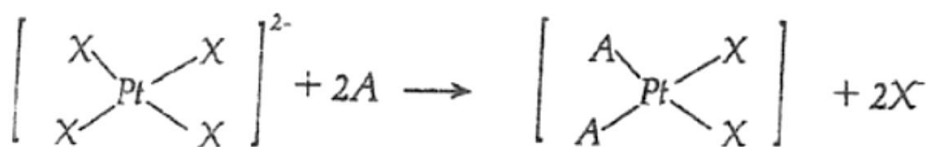
تسلك المعقدات قوانين معينة عند اصطناعها ، وطبقت هذه القواعد بداية على معقدات البلاتين ومن ثم على معقدات المعادن الأخرى . نظراً لثبات معقدات البلاتين وخاصة في المحاليل وقد عممت خصائص تفاعلات المعقدات بشكل قواعد مختلفة :

#### ١ - قاعدة بيرونييه :

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



نحصل على معقدات مقرونة حسب المعادلة الآتية :



حيث : A أمين ما .

تتراح بقية شوارد ( X ) الموجودة في  $Cis - [Pt A_2 X_2]$  بإضافة كمية زائدة من

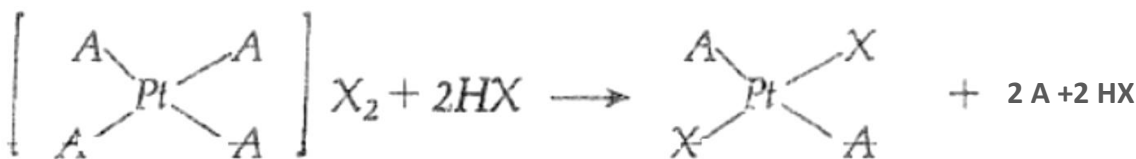
الأمين ( A ) ونحصل على معقد رباعي أمين  $[Pt A_4] X_2$  .

#### ٤-١-٢ - قاعدة إيرغنسن :

تتص 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  $[Pt A_2 X_2]$  :

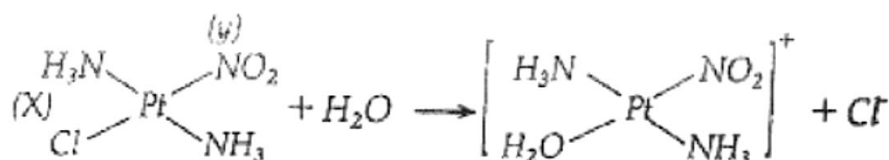


### ٣- تأثير الوضع المفروق " التأثير الترانسي " :

إن تأثير الوضع 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 الوضع المفروق في تأثير مرتبطة على أخرى بشكل غير مباشر وإنما من خلال الشاردة المركزية .

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

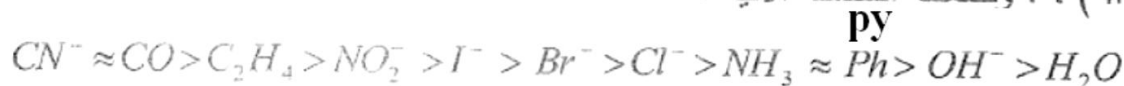
مثال :



وإذا كانت لدينا مجموعة ( Y ) تتصف بتأثير مفروقي أكبر من مجموعة ( X ) في المعقد الحاوي على المحو X-M-Y ، فإن الطبيعة الشاردية للرابطة M - X تزداد وبالآتي تزداد القدرة التفاعلية للمرتبطة ( X ) أي تصبح الرابطة M - X ضعيفة وبالآتي يتم استبدال المرتبطة X .

واعتماداً على التأثير التنشيطي للمرتبطات الواقعة في كرة التساند الداخلية لمعقدات

Pt ( II ) وضعت السلسلة الآتية :



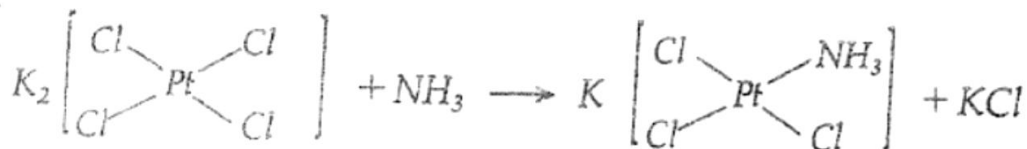
وتوجد سلاسل أخرى لكلٍ من Pt ( IV ) ، Pd ( II ) ، Cr ( III ) وقد تمكن تشرنياييف اعتماداً على تأثير الوضع المفروق من القواعد التجريبية المعروفة آنذاك

تفسير

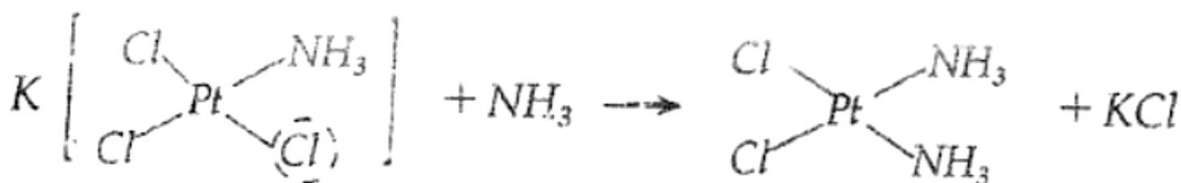
تفسير قاعدة بيرونة اعتماداً على التأثير المفروقي :

يحدث في البداية استبدال مجموعة كلور واحدة وبالآتي يصبح لدينا معقد أحادي

الأمين .

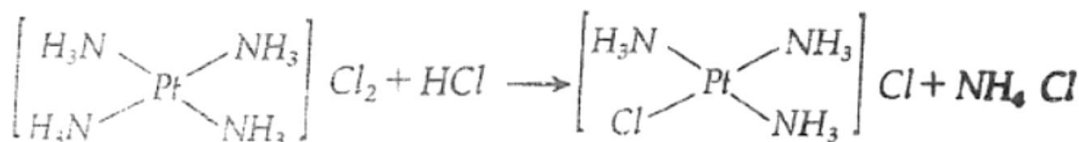


بسبب التأثير المفروقي العالي لمرتبطة الكلور وعلى المحور Cl - Pt - Cl وانخفاض حركية مرتبطة الكلور والواقعة في الموضع المفروق لجزيئة الأمين الوحيدة ، ذات التأثير المفروقي الضعيف على المحور ( Cl - Pt - NH<sub>3</sub> ) ، وبكلام آخر إن الكلور الواقع على هذا المحور ضعيف القدرة التفاعلية ، وأقل من الكلور على المحور Cl - Pt - Cl لأن الكلور ذا تأثير ترانسي أكبر من NH<sub>3</sub>. وبالآتي فإنه عند استمرار الاستبدال تحدث الإزاحة على المحور Cl - Pt - Cl ويتشكل لدينا مركب وحيد وهو مقرون :

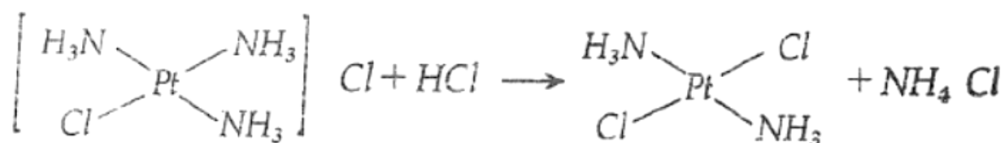


تفسير قاعدة إيرغنسن اعتماداً على التأثير المفروقي :

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 أمين 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 الكلور وبالتالي فإن عملية الإزاحة تحدث على المحور الثاني ويتم استبدال شرسبة الكلور بالنشادر وفق التفاعل الآتي :

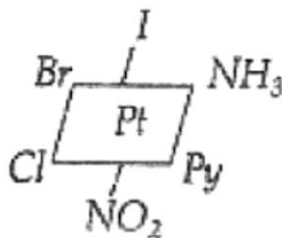


التأثير المفروقي وتوجيه الاصطناع في المركبات المعقدة :

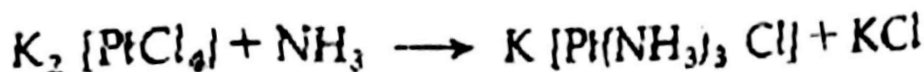
يلعب تأثير الموضع المفروق دوراً كبيراً في عملية اصطناع المعقدات حيث نستطيع توجيه الاصطناع كما نريد ، واعتماداً على التأثير المفروقي استطاع العلماء أن يحصلوا على معقد بلاتين ( IV ) حاوي على ست مرتبطات مختلفة:

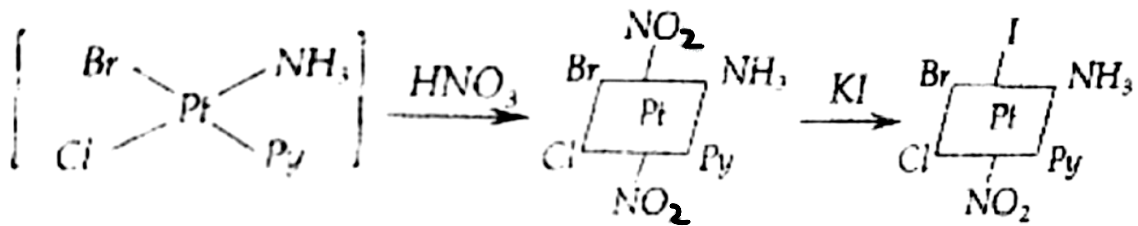
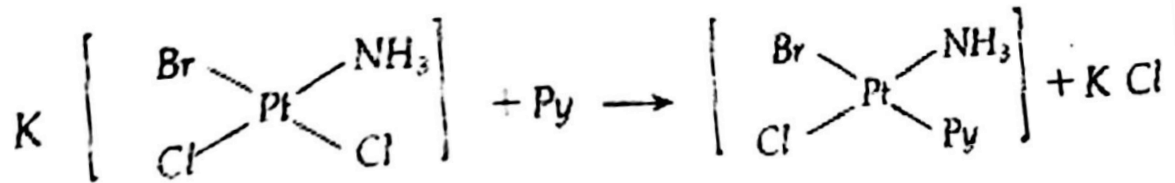
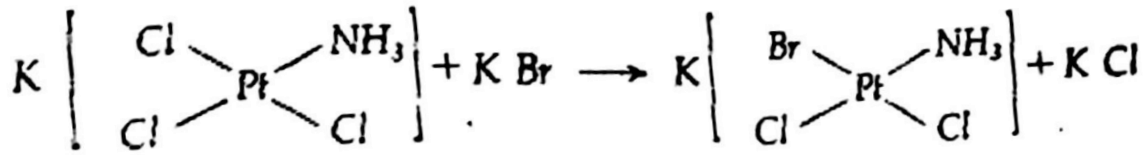
$$[ Pt ( NH_3 ) ( Py ) Cl Br I NO_2 ]$$

تطبيق : اصطنع الماكب :



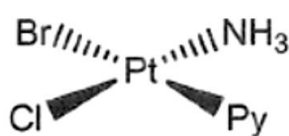
الحل :



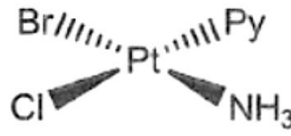


تطبيق: اقترح طرائق اصطناع مماكبات المعقد  $[\text{Pt}(\text{Py})(\text{NH}_3)\text{BrCl}]$ .

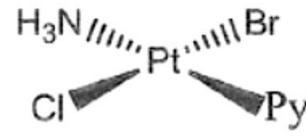
الحل: يوجد للمعقد ثلاثة مماكبات:



I

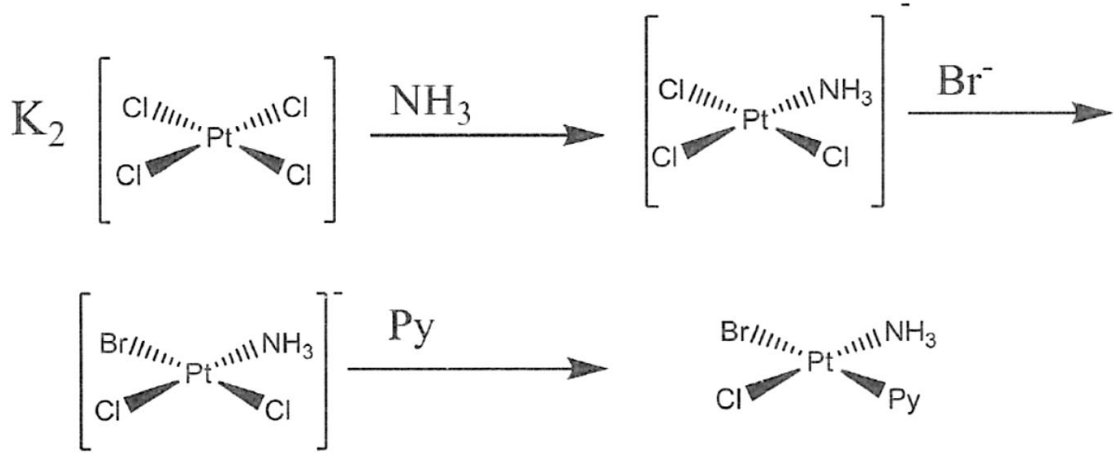


II

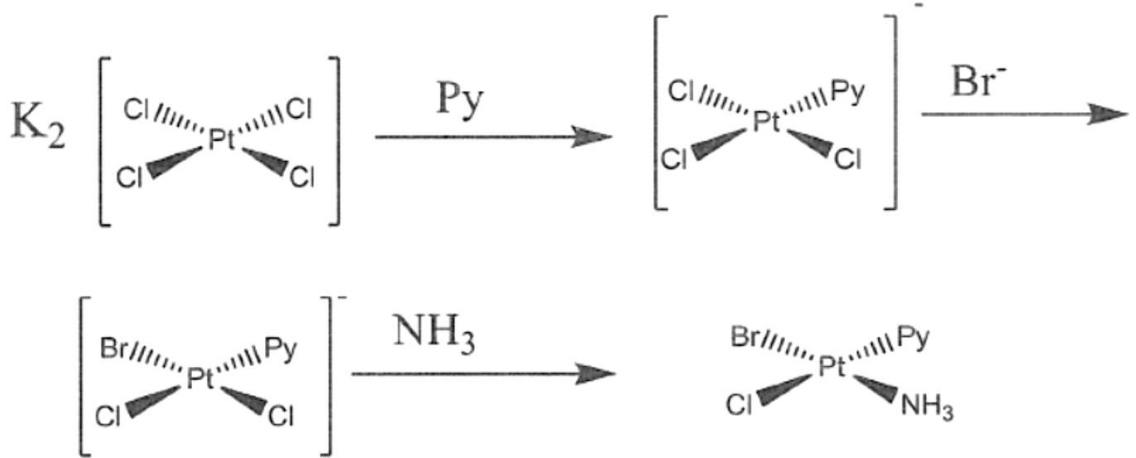


III

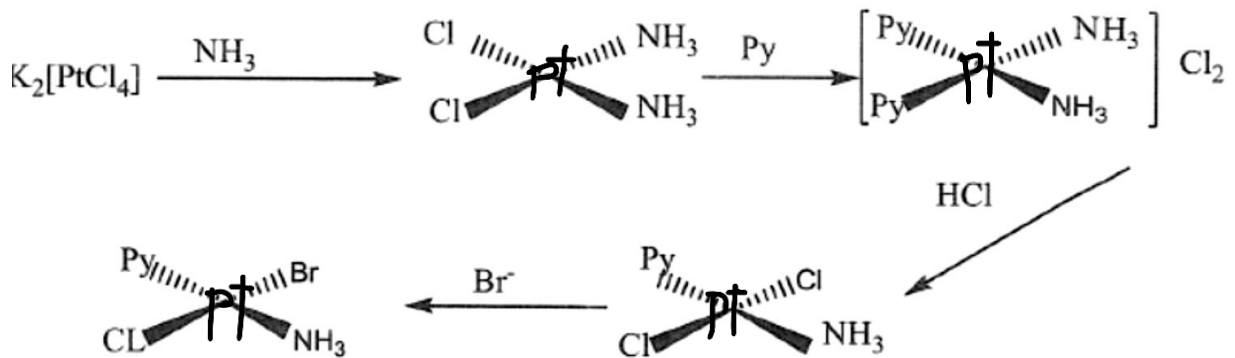
اصطناع الماكب الأول :



اصطناع الماكب الثاني:

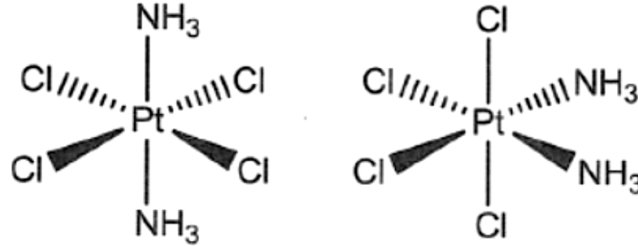


اصطناع الماكب الثالث:

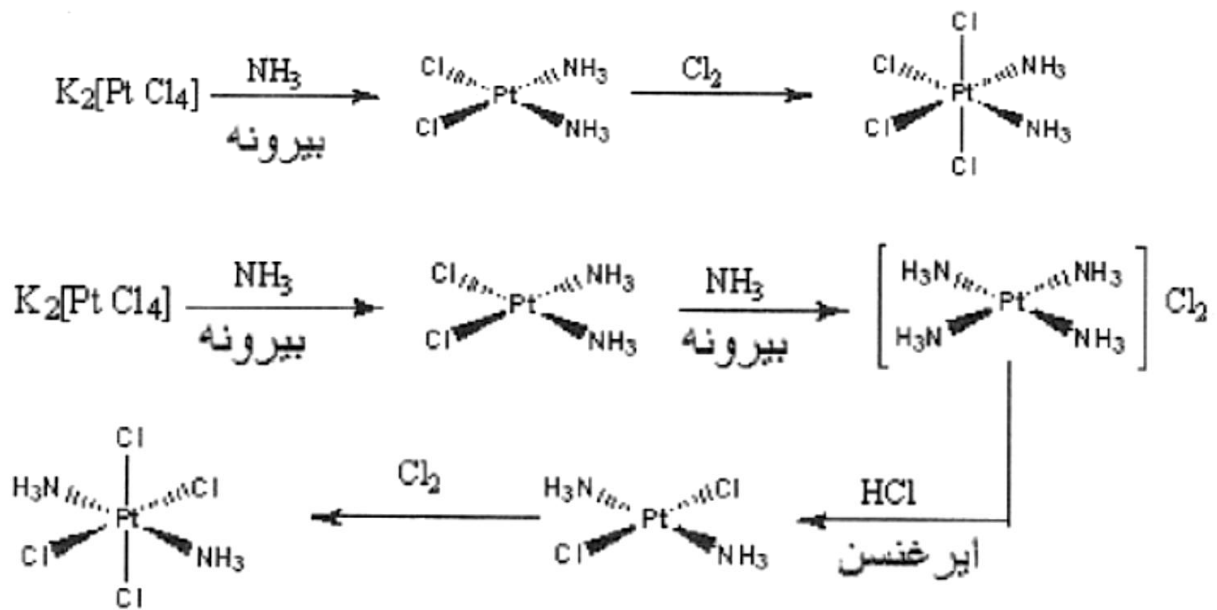


## تطبيق: اقترح طرائق اصطناع مأكبات المعقد $[Pt (NH_3)_2Cl_4]$ .

الحل : يوجد للمعقد مأكبان :



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 حقلأ أقوى وبالاتي تشكل معقدات أثبت .

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

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  $\text{F}^-$  مثلاً تشكل معقدات أثبت من معقدات الشاردة  $\text{Cl}^-$  الأكبر .

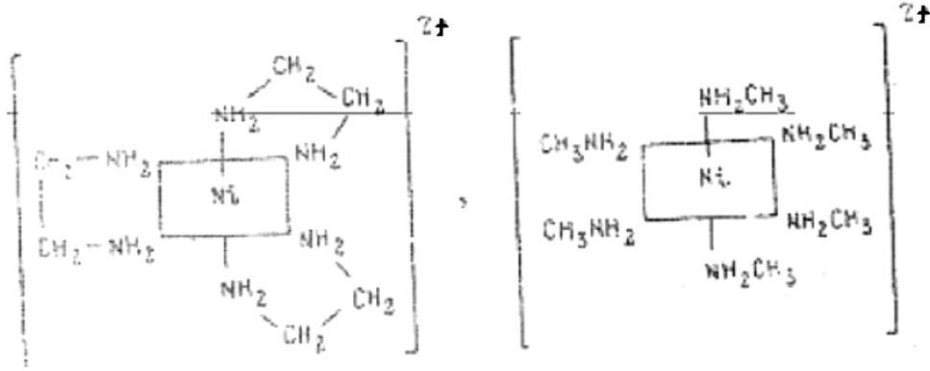
## ب - الصفة الأساسية :

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  $\text{CN}^-$  ،  $\text{SCN}^-$  ،  $\text{F}^-$  ،  $\text{NH}_3$  .

## ج - 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 المخيلية إيتلين دي أمين ( en ) معقداً أثبت من المعقد المتشكل مع المرتبطة غير المخيلية ميتيل أمين :

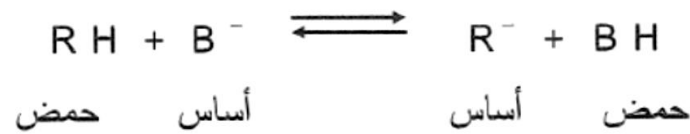


د - التأثيرات الفراغية :

تشكل المرتبطات كبيرة الحجم معقدات أقل ثباتاً من المعقدات المشابهة التي تشكلها مرتبطات مشابهة ولكن أصغر حجماً . فمعقدات إيتلين دي أمين مثلاً أثبت من المعقدات المقابلة للمرتبطة رباعية الميتيل والمشتقة من إيتلين دي أمين  $(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2$  .

الخواص الحمضية الأساسية للمعقدات :

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

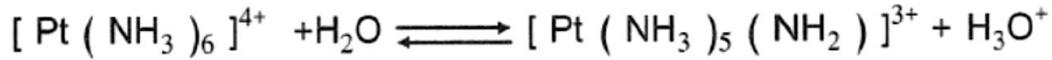


حيث يتصرف RH في المحلول كحمض و  $B^-$  كأساس

إن تظهر الخواص الحمضية - الأساسية أثناء تشتد 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 :



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



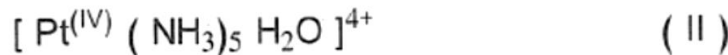
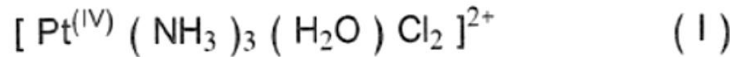
**العوامل المؤثرة على الصفات الحمضية الأساسية للمعقدات :**

تتعلق شدة الصفات الحمضية والأساسية للمعقدات بما يأتي :

- ١- شحنة الشاردة المركزية
- ٢- شحنة الشاردة المعقدة
- ٣- درجة تشتد الجزيئة المتساندة  $RH$
- 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 :

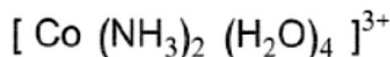
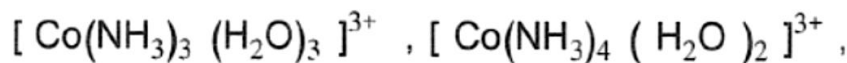


يُعد المعقد (II) ذو خواص حمضية أكبر من المعقد الأول

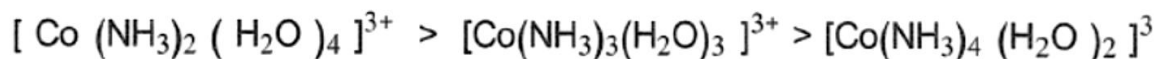
٣- درجة تشارد المرتبطة " الجزيئة المتساندة RH " : عندما نقارن الخواص الحمضية لآكو المعقدات مع المعقدات الأمينية نجد أن حموضة آكو المعقدات أكبر من حموضة المعقدات الأمينية وذلك لأن تشارد النشارد يتم بصورة أقل من تشارد الماء .

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:



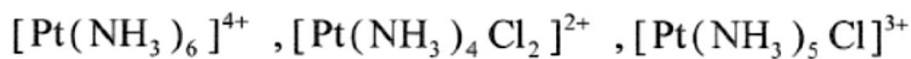
الحل :



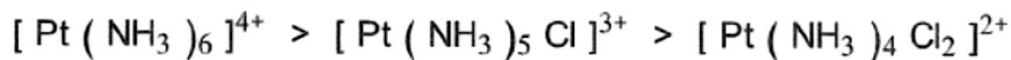
\_\_\_\_\_ ازدياد الخاصة الحمضية ←

لأن تشارد الماء يتم بصورة أكبر من تشارد النشارد .

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



الحل :



\_\_\_\_\_ ازدياد الخاصة الحمضية ←

تزداد الخاصة الحمضية بازدياد شحنة الشاردة المعقدة .

