الفصل العاشر

المعقـدات

١٠-١- الأملاح البسيطة المركبة :

سبق أن عرفنا الملح بأنه المادة المركبة الناتجة عن استبدال كامل أو جزئي للمعادن بهيدروجين الحمض أو استبدال جذر الحمض بهيدروكسيد الأساس . وبهذا فهو يمتاز بما تمتاز الحموض والأسس من ناحية التفكك إلى شوارد متى حُلت في مُحل كالماء مثلاً ، ولكنها تختلف عن الحموض والأسس من ناحية قوتها على منح أو اكتساب بروتونات أو على اكتساب أو منح الكترونات لتكوين رابطة نتيجة للذوبان ، وهذا يعني عدم خضوعها لأي من تعاريف الحموض والأسس وقد وجد أن السبب الكامن وراء تفككها إلى شوارد هو أنها في الأساس وقبل الذوبان هي عبارة عن مركبات متشكلة من ترابط شوارد بواسطة الرابطة الشاردية ، وهذا يعني أن ما يؤدي إليه انحلالها في المحل هو تفكيك الجزيء المركب إلى مكوناته الشاردية كما في المثال التالي :

$$NaCl \rightarrow Na^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(eq)}$$

ويمكن أن نميز الأنواع التالية من الأملاح :

I- الأملاح البسيطة وتشمل :

أ- الأملاح العادية : وهي الأملاح الوسط وقد تكون ناتجة عن أساس قوي مع حمض قوي ويكون الاستبدال هنا كاملاً مثل :

Na_2SO_4 , KCl , NaCl

ب- الأمـلاح الحمضـية : وهـي ناتجـة عـن اسـتبدال جزئـي للمعـادن بهيـدروجين الحمض .

$$NaOH + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + H_2O$$

ونذكر منها : NaH_2PO_4 , $KHCO_3$

جـ- الأملاح الأساسية : وهي ناتجة عن استبدال جزئي لجذر الحمض بهيدروكسيد الأساس مثل :

$$Ca(OH)_2 + HCl \rightarrow Ca(OH)Cl + H_2O$$

ونذكر منها : $Mg(OH)Cl$, $Zn(OH)Cl$

II- الأملاح المركبة " المعقدة " وتشمل على :

أ- الأملاح المضاعفة : هي الأملاح التي يدخل في تركيبها ذرتا معدن مختلفتان وجذر حمضي واحد مثل :

$K\,Al(SO_4)_2 . 12\,H_2O$, $(NH_4)_2\,Fe(SO_4)_2 . 6\,H_2O$

تعد أملاح الشب مثالاً نموذجياً عن الأملاح المضاعفة وتأخذ الصيغة العامة التالية : $M^+\,M^{3+}(SO_4)_2 . 12\,H_2O$ ولجميع مركبات الشب بنية مكعبة وقد تختلف قليلاً في تفاصيلها حسب حجم الشاردة الموجبة M^+ .

ب- الأملاح المعقدة : وهي الأملاح الناتجة من تفاعلات المركبات البسيطة مع بعضها البعض مثل :

$$Fe(CN)_2 + 4KCN \rightarrow K_4[Fe(CN)_6]$$
$$PdCl_2 + 2KCN \rightarrow K_2[PdCl_4]$$

وتتشرد الأملاح المعقدة في المحاليل المائية كما يلي :

$$K_4[Fe(CN)_6] \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-} + 4K^+$$

تختلف الأملاح المضاعفة عن الأملاح المعقدة بكونها تتفكك كلياً إلى الشوارد البسيطة المؤلفة لها في المحاليل المائية . في حين الأملاح المعقدة تتشرد في المحلول إلى شوارد معقدة وشوارد بسيطة .

١٠-٢- المركبات المعقدة :

يعتبر قسم كيمياء المركبات المعقدة – المعقدات "المركبات التساندية " – من أهم أقسام الكيمياء اللاعضوية ، إذ ينضم تحت هذا الصنف من المركبات كميات هائلة من المواد ، منها المعروف قديماً مثل الهيدرات – إمياكات المعادن ومنها المحضر حديثاً ، وضمن المركبات التساندية يوجد البسيطة التركيب مثل شاردة الأمونيوم... وهناك المعقدة التركيب التي قد تحتوي على المئات من الذرات وأحياناً الآلاف .

ولا تزال المركبات التساندية تشكل تحدياً للكيميائي غير العضوي ، ففي الأيام الأولى للكيمياء كانت تبدو غير عادية ، متحدية القواعد العادية للتكافؤ ، ومن هنا جاء الاسم المعقدات أو الشوارد المعقدة .

المعقدات : هي المركبات التي تحتوي على ذرة مركزية (معقد) وعلى عدد معين من الذرات أو الجزيئات المتساندة المرتبطة بالذرية المركزية بروابط غير شاردية والمشكلة للكرة الداخلية .

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

لنأخذ على سبيل المثال المعقد $K_2[PtCl_6]$:

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

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

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

إن عدد المرتبطات (المجموعات المتساندة) – الموجودة حول الشاردة المركزية " المعقد " في كرة التساند يدعى عدد التساند حيث أن لكل عنصر عدداً تساندياً معيناً ويتوقف هذا العدد على حجم وشحنة الذرة المركزية ويتراوح من 2 إلى 12 :

$K_2 [Pt Cl_6]$, $K_2 [Pt Cl_4]$; $K [Ag (CN)_2]$, $K_4 [Mo (CN)_8]$

ويُعرف عدد التساند بأنه الكمية العامة للروابط الكيميائية بين المرتبطات والمعقد دون النظر إلى نوع الرابطة ومنشئها .

تتشرد المعقدات في المحاليل المائية إلى شاردة معقدة والتي هي الكرة الداخلية وشوارد الكرة الخارجية فمثلاً :

$$K_2 [Pt Cl_4] \rightleftharpoons [Pt Cl_4]^{2-} + 2 K^+$$

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

١٠ – ٢ – ١ بنية المركبات المعقدة :

وضعت نظرياتها عديدة لمعرفة بنية المركبات المعقدة نذكر منها غرام – نظرية هوفمان والنظرية السلسلية ... ولكن هذه النظريات بقيت كقيمة تاريخية لعجزها إعطاء تفسير مقبول لبنية المعقدات .

أما النظرية التي أعطت تفسيراً مقبولاً لبنية المعقدات والتي لا يزال يؤخذ بها حتى الآن فهي النظرية التساندية وقد وضعها العالم السويسري فرنر / ١٨٩٣ / .

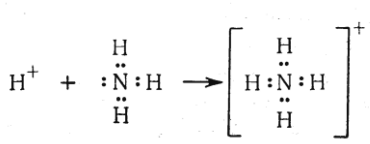
نظرية فرنر التساندية :

لقد وضع فرنر نظريته التساندية بعد أن حضر مئات المعقدات لشوارد المعادن (Co (III & Pt (II) & Pt (IV) ودرس تحولاتها ومماكباتها ودرجة تشردها ...إلخ سنورد فيما يلي النقاط الأساسية لنظرية فرنر .

١- افترض فرنر أن للذرة المركزية نوعين من التكافؤات وهما تكافؤ ثانوي وتكافؤ رئيسي :

- **التكافؤ الرئيسي** : يوافق الرابطة العادية أي أن التكافؤ الرئيسي للعنصر يشكل المركبات البسيطة مثل : $NaCl$, NH_3 , H_2O

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



التكافؤ الكلي للآزوت= التكافؤ الثانوي + التكافؤ الرئيسي

= ١ + ٣ = ٤

∴ تكافؤ الآزوت الكلي الأعظمي هو 4 .

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

٣- المجموعات المتساندة " الجزيئات أو الشوارد " سواء كانت على حساب التكافؤ الثانوي أو الرئيسي والواقعة في كرة الداخلية تدعى بالمرتبطات .

٤- الشاردة المركزية – المعقد والمرتبطات يشكل نواة المعقد التي تكتب أثناء كتابة الصيغة ضمن أقواس مربعة [ ] ، ويمكن أن تكون معتدلة أو مشحونة كما يلي :

$[Pt (NH_3)_2 Cl_2]$; $[Fe (CN)_6]^{3-}$; $[CO (NH_5)_6]^{3+}$

٥ – كل معقد يتصف بعدد تساندي معين يظهر عدد الشوارد أو الجزيئات المتوضعة حول الذرة المركزية والعدد التساندي يمكن أن يكون كبيراً أو صغيراً:

$[Ag (NH_3)_2]^{+}$, $[La (H_2O)_9]^{3+}$

٦- إذا كانت نواة المعقد مشحونة فالمعقد عندئذ يملك كرة خارجية لها نفس قيمة شحنة الكرة الداخلية ولكن تعاكسها بالإشارة . والرابطة بين نواة المعقد والكرة الخارجية تعتبر شاردية لذلك فإن المعقد يتحلل في المحلول إلى عدة شوارد : النواة شوارد الكرة الخارجية :

$$[Co (NH_3)_6] Cl_3 \rightleftharpoons [Co (NH_3)_6]^{3+} + 3\ Cl^-$$

شحنة الشاردة المركزية " المعقد " :

توجد الذرة المركزية في المعقد بشكل مشحون أو معتدل لذا يجب معرفة شحنتها وتحسب كما يلي :

بصورة عامة كل مركب معتدل كهربائياً أي أن الشحنة الكلية تساوي الصفر ، وأن شحنة جميع الجزيئات الداخلة في المعقد تجمع جبرياً :

أمثلة :

$K_2[PtCl_4]$

$\sum niqi = 0$

$n_1q_1 + n_2q_2 + n_3q_3 + ... = 0$

حيث q : شحنة الشاردة الداخلة في المركب .

n : كمية الشوارد المتماثلة .

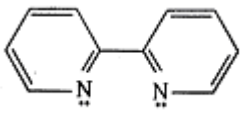
$n_K\ q_K + n_{Pt}\ q_{Pt} + n_{Cl}\ q_{Cl} = 0$

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

١٠-٢-٢- المرتبطات وأنواعها :

المرتبطات : هي الشوارد أو الجزيئات المرتبطة بشكل مباشر مع ذرة المعقد وتصنف المرتبطات حسب عدد الأزواج الإلكترونية التي يمكن أن تمنحها المرتبطات فالمرتبطات التي تمنح زوجاً الكترونياً واحداً إلى المعقد يطلق عليها مرتبطة وحيدة السن مثل : NH_3 , Cl^- , CN^- , OH^- , ... أما المرتبطات التي تحوي ذرتين أو أكثر ويمكن لكل منها وبنفس الوقت أن تعطي زوجاً الكترونياً فتدعى مرتبطات متعددة السن نذكر منها :

أ – مرتبطات ثنائية السن :



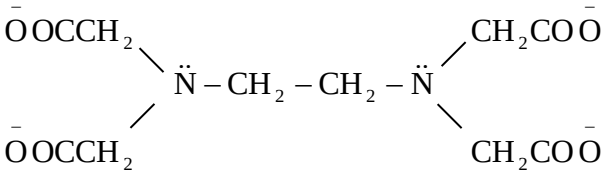
ايتلين دي أمين (en)

2,2 دي بيريديل (bipy)

ب- مرتبطات متعددة الأسنان : ثلاثية – رباعية – سداسية :

$H_2\ddot{N}-CH_2-CH_2-\ddot{N}H-CH_2-CH_2-\ddot{N}H_2$ (dien)

ثلاثية السن دي ايتلين تري أمين



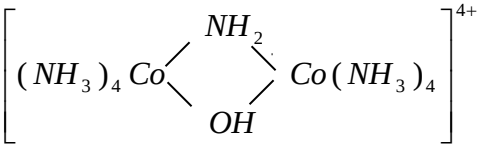
EDTA

سداسية السن

ايتلين دي أمين تترا خلاتو

المرتبطات الجسرية : وهي المرتبطات التي تربط بين ذرتين مركزيتين

مثل : NH^{2-} , NH_2^- , OH^- , Cl^- , ...



١٠-٢-٣- تسمية المركبات المعقدة :

سوف ندرس التسمية العالمية للمعقدات ، ونذكر فيما يلي بعض القواعد الهامة المتعلقة بالصيغة والتسمية مأخوذة من مقترحات المؤتمر العالمي للكيمياء البحتة والتطبيقية .

أ – الصيغ :

١- يوضع رمز الذرة المركزية أولاً ثم يتبع برموز المرتبطات وذلك ضمن قوسين .

٢- يشار إلى عدد أكسدة الشاردة المركزية عند الضرورة بأعداد رومانية : مثل : Pt (II) أو Fe (III)

٣- توضع المرتبطات حسب الترتيب التالي :

أ – جزيئات معتدلة .

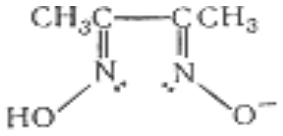
ب- شوارد سالبة .

ب- التسمية :

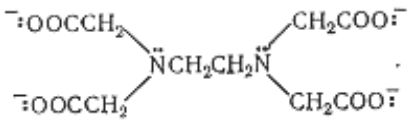
أولاً : أسماء المرتبطات :

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

F^- فلورو	N_3^- ازيدو	O^{2-} اوكسو
Cl^- كلورو	NO_3^- نتراتو	S^{2-} تيو
Br^- برومو	NO_2^- نترو	N^{3-} نيتريدو
I^- يودو	$(ONO)^-$ نتريتو	SO_4^{2} كبريتاتو – سلفاتو
OH^- هيدروكسو	NH_2^- أميدو	CO_3^{2-} كربوناتو
CN^- سيانو	NH^{2-} ايميدو	$C_2O_4^{2-}$ اوكزالاتو
SCN^- تيوسياناتو	CH_3COO^- خلاتو – اسيتاتو	H^- هيدريدو
NCS^- ايزيتوسياناتو		



دي ميتيل غليو كسيماتو



ايتيل دي أمين تترا ا سيتاتو

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

H_2O آكو	CO كاربونيل
NH_3 أممين	NO نتروزيل
$\ddot{N}H_2CH_2CH_2\ddot{N}H_2$	ايتلين دي أمين

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 عدد الأكسدة الظاهرة للمعدن .

٢- عندما تكون الشاردة المعقدة سالبة يضاف للمعدن اللاحقة " آت " .

ملاحظة : إذا وجد في المعقد مرتبطة أو أكثر يسبق الاسم بما يدل على عددها وفق الجدول التالي :

عدد المرتبطات	الاسم
2	دي أو ثنائي
3	ثري أو ثلاثي
4	تترا أو رباعي
5	بنتا 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) .

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

- إذا احتوت الكرة الداخلية للمعقد مرتبطات مختلفة نبدأ بتسمية المرتبطات المشحونة " الشرسبات " ثم المعتدلة .
- إذا احتوت المرتبطات على أعداد يونانية عندئذ نشير إلى عدد هذه المرتبطات وفق الجدول التالي :

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

أمثلة :

$Na\,[\,Co\,(\,NH_3\,)_2\,(\,NO_2\,)_4\,)$ – رباعي نترو ثنائي أممين كوبالتات (III) الصوديوم .

$K_2\,[\,Zn\,(\,OH\,)_4\,]$ – رباعي هيدروكسد زنكات (II) البوتاسيوم .

$K_3\,[\,Fe\,(\,CN\,)_6\,]$ – سداسي سيانو فرات (III) البوتاسيوم .

$[\,Cr\,(\,H_2O\,)_5\,Cl\,]\,Cl_2$ – كلوريد كلورو بنتا آكو الكروم (II) .

$[\,Cr\,(\,NH_3\,)_3\,(\,SCN\,)_3\,]$ – ثلاثي تيوسياناتو ثلاثي أممين الكروم (III)

$[\,Pt\,(\,NH_3\,)_3\,NO_2\,]\,NO_3$ – نترات نترو ثلاثي أممين البلاتين (II) .

$(\,NH_4\,)_2\,[\,Pd\,Cl_4\,]$ – تترا كلورو بلادات (II) الأمونيوم .

$K\,[\,MnO_4\,]$ – رباعي أوكسو منغنات (VII) البوتاسيوم

$K_2\,[\,Cr\,O_4\,]$ – رباعي أوكسو كرومات (VI) البوتاسيوم .

$[\,Co\,(\,en\,)_2\,(\,NO_3\,)_2\,]$ – ثنائي نتراتو مثنى ايتلين ثنائي أمين الكوبالت (II) .

١٠-٢-٤- تماكب المركبات المعقدة :

التماكب : هو قدرة المواد على إعطاء مركبين أو أكثر لها نفس التركيب ولكن هذه المركبات تختلف فيما بينها بالخواص .

وهذه الظاهرة واسعة الانتشار في المعقدات اللاعضوية . وهي مرتبطة باختلاف توزع المرتبطات حول الشاردة المركزية ، والعلاقة بين تركيب المواد وعدد

المتماكبات يمكن أن تكون معقدة جداً حتى لو دخل في تركيب الجزيء شاردة معدن وحيدة . فهناك عدد كبير من أنواع المماكبات.

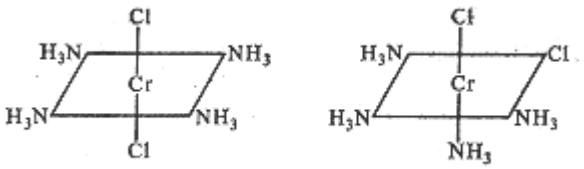
١ – التماكب الهندسي :

ينشأ التماكب الهندسي بسبب التوضع المختلف للمرتبطات في الكرة الداخلية للمعقد .

لندرس الحالتين التي يكون فيهما العدد التساندي 6–4 .

حالة العدد التساندي يساوي " 6 " :

إن المعقدات سداسية التساند تملك البنية الفراغية ثمانية الوجوه ، والمماكب الذي تتوضع فيه المرتبطات على نفس ضلع ثماني الوجوه نسميه مماكباً مقروناً ، أما المماكب الذي تتوضع فيه المرتبطات بشكل قطري فإننا نسميه بالمماكب المفروق انظر الشكل (١٠–١) :



(١) (٢)

الشكل (١٠–١) : المماكب المفروق (1) والمماكب المقرون (2) للمعقد [$Cr(NH_3)_4Cl_2$]

وعادة تختلف المماكبات فيما بينها باللون وبشكل البلورة وعلاقتها بالنسبة إلى كواشف معينة .

فمثلاً : المعقد :

Cis[Co (NH_3)$_4$ (NO_2)$_2$] Cl لونه أصفر

Trans [Co (NH_3)$_4$ (NO_2)$_2$] Cl لونه برتقالي

وعند غلي المعقدين مع حمض مركز فإن المعقد المقرون يعطي محلولاً لونه أزرق أما المعقد المفروق فإنه يعطي محلولاً لونه أخضر .

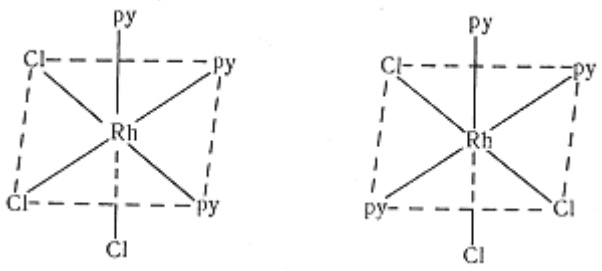
وكما ذكرنا سابقاً إن عدد المماكبات يتعلق بعدد المرتبطات وتنوعها فمثلاً :

فالمعقدات ذات التركيب $[M X_5 Y]^{n+}$ يكون لها مماكب واحد .

فالمعقد $[Cr (H_2O)_5 Cl] Cl_2$ كلوريد كلورو خماسي آكو الكروم (III) ذو مماكب واحد .

أما المعقدات ذات التركيب $[MX_4 Y_2]^{n+}$ فتحتوي على مماكبين أحدها مفروق (Trans) والآخر مقرون (Cis) .

والمعقدات ذات التركيب $[MX_3 Y_3]^{n+}$ فتحتوي على مماكبين أيضاً فمثلاً للمعقد: $[Rh (py)_3 Cl_3]$ مماكبات تكون صيغتها التفصيلية كما يلي :



أما في حالة $[MX_3 Y_2 Z]^{n+}$ فنحصل على ثلاثة مماكبات

حالة $[MX_2 Y_2 Z_2]$ فنحصل على خمسة مماكبات

حالة $[MX_2 YZ AB]$ فنحصل على تسعة مماكبات

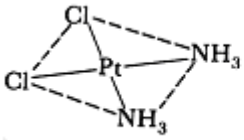
حالة $[MXY ZA B C]$ فنحصل على خمسة عشر مماكباً

العدد التساندي 4 : يتحقق ذلك في حالتين فقط هما : مربع مستوي و رباعي الوجوه ،في حالة رباعي الوجوه لا يوجد تماكب (لماذا ؟) .

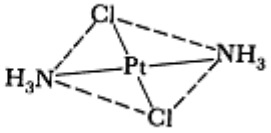
أما بحالة المربع المستوي فإنه يكون كما يلي :

حالة $(MX_3 Y)$ مماكب واحد .

حالة [MX_2Y_2] مماكبان مفروق (Trans) ومقرون (Cis) فمثلا للمعقد $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ ثنائي كلور وثنائي أممين البلاتين (II) يوجد مماكبان هما .

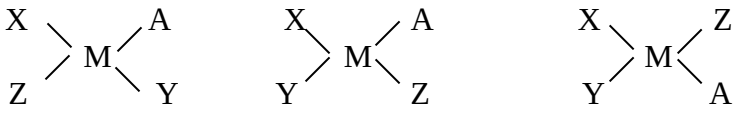


مقرون (Cis)



مفروق (Trans)

حالة [MXYZA] يوجد ثلاثة مماكبات :



١ – التماكب الضوئي :

المماكبات الضوئية في المركبات القادرة على تدوير الضوء المستقطب ويكون كل مماكب خيال الآخر في المرآة .

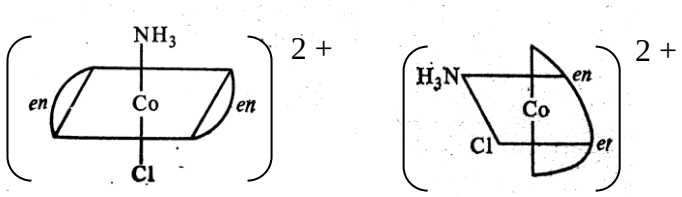
الضوء : هو عبارة عن موجات كهرمغناطيسية ذات ذبذبات مختلفة . فإذا كان الضوء عادياً فإنه ينتشر في كافة الاتجاهات ، أما إذا كان الضوء مستقطباً فإنه ينتشر في مستو واحد . ويسمى هذا المستوى بمستوى استقطاب الضوء وعند مرور الضوء المستقطب خلال محلول المماكب d ، يدور مستوى الاستقطاب إلى اليمين بزاوية معينة

إما إذا مرر الضوء المستقطب خلال محلول المماكب L فإن مستوى الاستقطاب يدور نحو اليسار بزاوية معينة .

متى يحصل التماكب الضوئي في المعقدات ؟ :

لكي يكون المعقد فعالاً ضوئياً ينبغي أن لا يملك مستوى تناظر وهذا يعني استحالة تقسيمه إلى نصفين متطابقين . وقد توقعت النظرية التساندية إمكانية وجود مماكبات ضوئية للمركبات التساندية حالة ثماني الوجوه فمثلاً المركب :

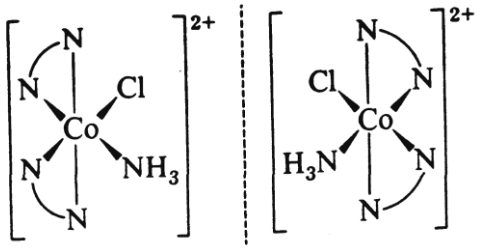
$[Co(en)_2NH_3Cl]^{2+}$ يوجد له مماكبان هندسيان هما :



Trans Cis

فالمماكب المفروق لا يملك مماكبات ضوئية بسبب وجود مستوى تناظر ماراً من فتحتي ثماني الوجوه ، حيث يوجد النشادر في القمة الأولى والكلور في القمة الثانية .

أما المماكب المقرون فإن له مماكبين ضوئيين ، هنا لا يوجد مستوى تناظر لذلك يعتبر غير متماثل :



٣- تماكب الاماهة " المماكبات الهيدراتية " :

هي مركبات ذات تركيب واحد ولكنها تختلف فيما بينها بوظيفة جزيئات الماء الداخلة في تركيب هذه المركبات .

فمثلاً لو أخذ المركب هيدرات كلوريد الكروم (III)

هذا المعقد يملك الصيغة التجريبية التالية $Cr\,Cl_3 \cdot 6\,H_2O$

تبين أنه يوجد ثلاثة مركبات لها نفس التركيب ولكنها مختلفة باللون والناقلية الكهربائية :

بنفسجي $1-\ [\ Cr\ (\ H_2O\ )_6\ ]\ Cl_3$

أخضر مزرق $2-\ [\ Cr\ (\ H_2O\ )_5Cl]\ Cl_2 \cdot H_2O$

أخضر غامق $3-\ [\ Cr\ (\ H_2O\ )_4\ Cl_2\ ]\ Cl \cdot 2\,H_2O$

الاختلاف في بنية المماكبات الهيدراتية يكمن في اختلاف توضع ووظيفة جزيئة الماء ، ففي الحالة الأولى تدخل جميع جزيئات الماء في الكرة الداخلية للمعقد . أما في الحالة الثانية والثالثة فتدخل جزيئات الماء في الكرة الداخلية وقسم منه يكون متبلوراً .

٤- تماكب التشرد " المماكبات التشردية " :

إن تماكب التشرد قريب جداً إلى التماكب السابق " الإماهة " يتشكل نتيجة اختلاف في توزع الشوارد بين الكرة الداخلية والكرة الخارجية وهذه المماكبات تتواجد فقط بحالة الشاردة المعقدة الموجبة .

ومن أمثلتها $[\ Pt\ (\ NH_3\ )_4\ Br_2\ ]\ Cl_2$

$[\ Pt\ (\ NH_3\ )_4\ Cl_2\ ]\ Br_2$

ففي المعقد الأول يدخل Cl^- في الكرة الخارجية أما Br^- فيدخل في الكرة الداخلية ، أما في المعقد الثاني فإن الأمر يكون على العكس تماماً .

$$[\ Pt\ (\ NH_3\ )_4\ Br_2\ ]\ Cl_2 = [\ Pt\ (\ NH_3\ )_4\ Br_2\ ]^{2+} + 2\ Cl^-$$

$$[\ Pt\ (\ NH_3\ )_4\ Cl_2\ ]\ Br_2 = [\ Pt\ (\ NH_3\ )_4\ Cl_2\ ]^{2+} + 2\ Br^-$$

ولكن غالباً ما يحدث في المحاليل استبدال المرتبطات الخارجية بالمرتبطات الداخلية :

$$[Pt (NH_3)_4 Cl_2]^{2+} + Br^- \rightleftharpoons [Pt (NH_3)_4 Cl Br]^{2+} + Cl^-$$

$$[Pt (NH_3)_4 Cl Br]^{2+} + Br \rightleftharpoons [Pt (NH_3)_4 Br_2]^{2+} + Cl^-$$

لذلك وبشكل دقيق لا يمكن أن تتواجد المتماكبات التشردية في المحاليل .

٥- تماكب الترابط " الاتصال " :

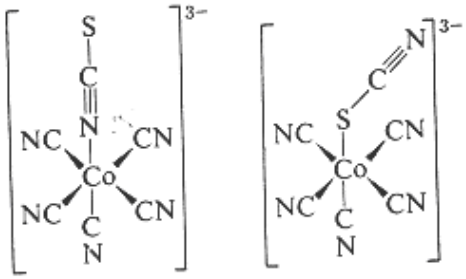
يظهر هذا النوع من التماكب في المعقدات الحاوية على جذور " بقايا " حمضية والتي تتألف من أكثر من ذرة ويمكن أن تتساند مع الشاردة المركزية بأكثر من طريقة ، ولكن تعتبر وحيدة السن :

الارتباط من خلال الأوكسجين : M - ONO $[Co (NH_3)_5 ONO]^{2+}$

الارتباط من خلال الآزوت : $M - NO_2$ $[Co (NH_3)_5 NO_2]^{2+}$

الارتباط من خلال الآزوت M - NCS $[Cr (H_2O)_5 NCS]^{2+}$

الارتباط من خلال الكبريت M - SCN $[Cr (H_2 O)_5 SCN]^{2+}$



١٠-٢-٥ تفكك المعقدات :

تخضع المعقدات في المحاليل إلى عدة أنواع من التوازن نذكر منها :

١- التوازن الشاردي : ويعرف هذا النوع من التوازنات بتوازن تشرد المعقدات المؤدي إلى إعطاء شاردة معقدة وشوارد الكرة الخارجية ، حيث تسلك المعقدات الكهرليتية في المحلول سلوك الكهرليتات القوية ، حيث تتشرد كما يلي :

$$K_3 [Co (NO_2)_6] \rightleftharpoons 3 K^+ + [Co (NO_2)_6]^{3-}$$

$$[Cu (NH_3)_4] SO_4 \rightleftharpoons [Cu (NH_5)_4]^{2+} + SO_4^{2-}$$

$$K_4 [Fe (CN)_6] \rightleftharpoons [Fe (CN)_6]^{4-} + 4 K^+$$

$$Na_2 [Zn (OH)_4] \rightleftharpoons [Zn (OH)_4]^{2-} + 2 Na^+$$

٢- توازن تفكك الشوارد المعقدة – ثوابت التفكك :

تتم هذه التوازنات باستبدال جزيئات المحل بعدد معين من المرتبطات ويحصل ذلك في المحاليل المائية وفي المحاليل غير المائية .

تتشرد الشوارد المعقدة في المحلول حسب قانون فعل الكتلة واستناداً إلى الكتل الداخلة والكتل الناتجة من التفاعل نحصل على ثابت التشرد :

$$[Zn (NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 4 NH_3$$

$$K = \frac{[Zn^{2+}][NH_3]^4}{[Zn (NH_3)_4^{2+}]} = 3{,}46 \cdot 10^{-10}$$

$$[Zn (CN)_4]^{2-} \rightleftharpoons Zn^{+4\ CN^-}_{2+}$$

$$K = \frac{[Zn^{2+}][CN^-]^4}{[Zn (CN)_4]^{2-}} = 1{,}3 \cdot 10^{-17}$$

يصف هذه التوازنات ثوابت تسمى ثوابت تفكك المعقدات " K " وكلما كانت قيمة ثابت التفكك صغيرة كلما كان المعقد أكثر ثباتاً . ومن الواضح إن المعقد

السيانيدي أكثر ثباتاً من المعقد النشادري للزنك .تجري عملية التشرد تدريجياً وكل مرحلة توصف بثباتها الخاص :

$$[Zn (NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons [Zn (NH_3)_3]^{2+} + NH_3 \qquad K_1 = 7{,}1 \cdot 10^{-3}$$

$$[Zn (NH_3)_3]^{2+} \rightleftharpoons [Zn (NH_3)_2]^{2+} + NH_3 \qquad K_2 = 3{,}16 \cdot 10^{-3}$$

$$[Zn (NH_3)_2]^{2+} \rightleftharpoons [Zn (NH_3)]^{2+} + NH_3 \qquad K_3 = 3{,}63 \cdot 10^{-3}$$

$$[Zn (NH_3)]^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + NH_3 \qquad K_4 = 4{,}26 \cdot 10^{-3}$$

ويكون ثابت التشرد " التفكك " الكلي :

$$K = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4$$

تسمى القيمة العكسية لثابت التفكك بثابت الثبات .

$$K_{\text{ثبات}} = \frac{1}{K_{\text{تفكك}}}$$

لتعيين ثبات المعقدات في المحلول تستعمل ثوابت التفكك " K " ، ومن أجل السهولة يستعمل دليل ثوابت التفكك " pK " والذي يساوي القيمة السالبة للوغاريتم العشري " لـ K " أي :

$$p K = - \text{Log } K$$

فمثلاً ثابت التفكك للشاردة $[Fe (CN)_6]^{3-}$ يساوي $1{,}0 \cdot 10^{-44}$ أو

$$pK = 44$$

فكلما كان المعقد ثابتاً كانت قيمة " pK " أكبر .

مثال : أوجد ثابت ثبات المعقد : $[Cu (NH_3)_4]^{2+}$ " ثابت التشكل " للتفاعل التالي :

$$[Cu (H_2O)_4]^{2+} + 4\ NH_3 \rightleftharpoons [Cu (NH_3)_4]^{2+} + 4\ H_2O$$

الحل : عند إضافة محلول NH_3 إلى محلول $[Cu (H_2 O)_4]^{2+}$ يتشكل لدينا $[Cu (NH_3)_4]^{2+}$ وكما نعلم التفاعل هو تفاعل إزاحة ويمثل التفاعل بالشكل التالي :

$$[Cu (H_2O)_4]^{2+} + 4\ NH_3 \rightleftharpoons [Cu (NH_3)_4]^{2+} + 4\ H_2O$$

والناتج هو مزيج من الشوارد $[Cu (NH_3)_4]^{2+}$ & $[Cu (H_2O)_4]^{2+}$ والثبات النسبي لكل منهما يستدل عليه من ثابت التوازن للتفاعل :

$$\text{ثابت التوازن} = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}][H_2O]^4}{[Cu(H_2O)_4^{2+}][NH_3]^4}$$

إذا كانت قيمة ثابت التوازن كبيرة كان ذلك دليلاً على أن $[Cu (NH_3)_4]^{2+}$ ثابتة جداً والتوازن منزاح إلى حدٍ كبير نحو اليمين . وفي المحلول المائي يعتبر تركيز الماء ثابتاً تقريباً وذلك لأن تغيرهُ مهمل وبالتالي فإن ثابت ثبات المعقد يكتب بالشكل :

$$K = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu(H_2O)_4^{2+}][NH_3]^4}$$

وبهذه الحالة فإن ثابت ثبات المعقد هو عبارة عن مسألة ترموديناميكية ويتطابق بالقيمة مع ثابت التشكل من دون الأخذ بعين الاعتبار عملية الإماهة وأحياناً نستخدم لوصف تشكل المعقدات في المحاليل القيمة العكسية لثابت ثبات المعقد وهي ثابت التفكك :

$$K_{\text{تفكك}} = \frac{1}{K_{\text{تشكل}}} = \frac{[Cu(H_2O)_4^{2+}][NH_3]^4}{[Cu(NH_3)_4^{2-}]}$$

يتألف ثابت ثبات المعقد من حدود مختلفة وذلك لأن التفاعل يحدث على مراحل حيث يستبدل في كل مرحلة منها مرتبطة :

$$Step_{(1)} : [Cu (H_2O)_4]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Cu (H_2O)_3 (NH_3)]^{2+} + H_2O$$

$$K_1 = \frac{[Cu(H_2O)_3(NH_5)^{2+}]}{[Cu(H_2O)_4^{2+}][NH_3]} = 1{,}66 \times 10^4$$

$$\text{Step}_{(2)} : [Cu(H_2O)_3(NH_3)]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Cu(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+} + H_2O$$

$$K_2 = \frac{[Cu(H_2O)_2(NH_3)_2^{2+}]}{[Cu(H_2O)_4^{2+}][NH_3]} = 3{,}16 \times 10^3$$

$$\text{Step}_{(3)}\ [Cu(H_2O)_2(NJ_3)_2]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Cu(H_2O)(NH_3)_3]^{2+} + H_2O$$

$$K_3 = \frac{[Cu(H_2O)(NH_3)_3^{2+}]}{[Cu(H_2O)_4^{2+}][NH_3]} = 8{,}31 \times 10^2$$

$$\text{Step}_{(4)}\ [Cu(H_2O)(NH_3)_3]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+} + H_2O$$

$$K_4 = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu(H_2O)_4^{2+}][NH_3]} = 1{,}51 \times 10^2$$

$$\text{Total} = [Cu(H_2O)_4]^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4H_2O$$

$$K = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu(H_2O)_4^{2+}][NH_3]^4} = 6{,}58 \times 10^{12}$$

حيث ثابت الثبات الكلي K يساوي جداء ثوابت الثبات المتتالية وتستعمل العلاقة التالية البديلة :

$$\text{Log } K = \text{Log } K_1 + \text{Log } K_2 + \text{Log } K_3 + \text{Log } K_4$$

ويلاحظ بشكل عام أن قيم ثوابت الثبات المتتالية تتناقص عند الانتقال من :

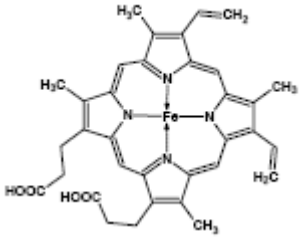
$K_1 \leftarrow K_2 \leftarrow K_3$ ..... .

ويُعتبر المعقد الناتج ثابتاً عندما تزيد قيمة $\text{Log } K_{total}$ عن ثمانية .

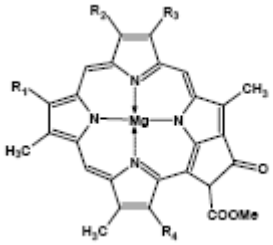
١٠-٢-٦- الفعالية البيولوجية للمركبات التساندية :

انصب الاهتمام في الثلاثين سنة الأخيرة حول الفعالية البيولوجية للمركبات التساندية فمن المعروف سابقاً مركبات مهمة مثل هيموغلوبين الدم والكلورفيل والفيتامين B_{12} والتي تُعتبر مركبات تساندية نموذجية للحديد والمغنيزيوم والكوبالت على الترتيب :

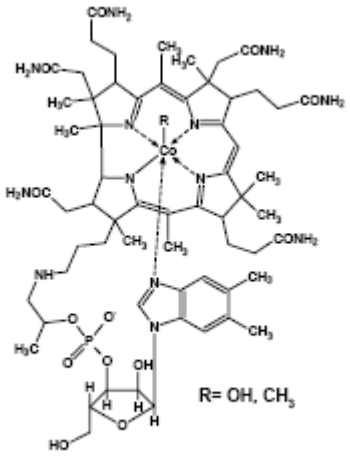
هيمو غلوبين



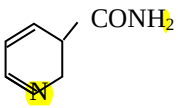
الكلوروفيل



فيتامين B_{12}

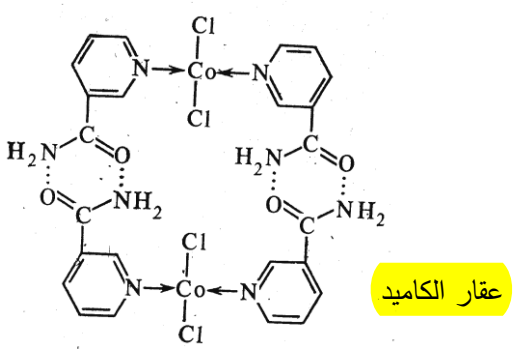


كما اهتم العلماء بدراسة بعض المرتبطات ذات الفعالية البيولوجية مثل :

أميد حمض النيكوتينيك  وكذلك الحموض الأميدية .

وقد أدت الأعمال بهذا الاتجاه إلى الحصول على عدد كبير من العقاقير الهامة جداً والتي تستخدم حالياً وبشكل واسع في الطب .

مثلاً : بتفاعل أميد حمض النيكوتينيك وكلوريد الكوبالت (II) تم الحصول على عقار الكاميد والذي يمكن أن نعبر عن بنيته بالصيغة التالية :



عقار الكاميد

وتبين إن هذا العقار فعال جداً لعلاج بعض أشكال فقر الدم . أما معقد الحديد مع أميد حمض النيكوتينيك (فير أميد) فإنه يستخدم لعلاج عوز الحديد وفي عام / ١٩٩٦ / تبين أن معقد بيرونيه مقرون Cis [Pt (NH_3)$_2$ Cl_2] يبدي فعالية ضد الورم السرطاني . في حين أن المماكب المفروق لا يبدي هذه الفعالية. ومنذ ذلك الوقت اهتمت مخابر عديدة في عدد من بلدان العالم بهذا المجال. وقد تم اصطناع أكثر من ألف معقد بلاتيني وقد تم انتقاء حوالي / 30 / معقداً ، وهي المركبات الأكثر فعالية ، ومنها ما يستعمل الآن في الأدوية السرطانية .

في الوقت الحاضر يجري صياغة اتجاه جديد في الكيمياء هو الكيمياء الحية اللاعضوية . ويدرس هذا الاتجاه المواد اللاعضوية الداخلة

في تركيب الأجسام الحية . وتبين وجود / ١١ / معدناً " معادن الحياة " وهي Mo , Sn , Cu , Co , Fe , Mn , V , Ca , Mg , K , Na . وتؤدي هذه المعادن دوراً مهماً في بيولوجيا الجسم .