استقرارية المركبات المعقدة:-

ان عملية التناسق بين ليكاند معين وايون فلزي لغرض تكوين مركب معقد بمثابة تفاعل حامض – قاعدة . وبالتالي فأن ازدياد قاعدية الليكاند او ازدياد حامضية الفلز او ازدياد كلاهما معا يؤدي الى ازدياد استقرارية المركب المعقد المتكون.

يستعمل مصطلح مستقر **stable** في دلالات مختلفة . حيث انه عند قولنا ان المركب المعقد مستقر لا يعطي تحديدا معينا لما تعنيه كلمة مستقر ولكن بصورة عامة عند ذكر هذا المصطلح لمركب ما دون ذكر مواصفات او تفصيلات اخرى فأن المعنى الاقرب لهذا المصطلح هو ا هذا المركب تحت ظروف ملائمة يمكن الاحتفاظ به وخزنه لمدة قد تكون طويلة.

اما بالنسبة للمركبات المعقدة فلا يصح تعميم مصطلح مستقر بدون ذكر التفاصيل لأن مركبا معقدا معينا قد يكون مستقرا نحو كاشف معين وقد يتجزأ باستعمال كاشف اخر كما ان استقرارية المركب قد تشير الى الاستقرارية نحو التجزؤ الحراري او نحو التأثير الضوئي او نحو التأكسد والاختزال.

ان التعريف الادق لمصطلح مستقر عندما يطبق على المركبات المعقدة **يعني ان المعقد يقاوم تفاعلات التعويض عن ليكانداته بليكاندات اخرى**. مثلا المعقد $[Fe(CN)_6]^{-3}$ يعد مستقرا في المحلول المائي وذلك لان جزيئات الماء لا تستطيع ان تزيح ليكاندات CN^- من كرة التناسق.

هناك نوعين من الاستقرارية بالنسبة للمركبات المعقدة :

1- الاستقرارية الثرموديناميكية Thermodynamic stability :

وهي مقياس مدى تكون مركب معين او مدى تحوله الى مركب اخر عند ظروف معينة وفي حالة التوازن ؛ من المعطيات التي تتصل بهذه الاستقرارية ثوابت تكوين المعقدات وطاقات اصرة فلز – ليكاند وغيرها.

2- الاستقرارية الحركية Kinetic stability :

تصف هذه الاستقرارية سرعة بلوغ حالة التوازن اثناء تكون مركب معين او تحوله الى مركب اخر. المعلومات التي تتصل بهذه الاستقرارية هي معدل سرعة التفاعلات الكيميائية وميكانيكية التفاعلات الكيميائية .

احيانا يحصل مزج بين مصطلح مستقر **stable** ومصطلح خامل **inert** وكذلك المزج بين مصطلح غير مستقر **unstable** ومصطلح فعال **labile** ولكن هناك فرق كبير بين هذه المصطلحات حيث انه عند التعبير عن الاستقرارية الثرموديناميكية يستخدم مصطلح مستقر وغير مستقر اما عند التحدث عن الاستقرارية الحركية يجب استخدام مصطلح خامل وفعال. ولا يشترط في المركب المستقر ثرموديناميكيا ان يكون مستقرا (خامل) حركيا.

مثال على ذلك الجدول التالي يبين سرعة استبدال ايون CN^- لمجموعة من المعقدات

المعقد	ثابت التحلل	معدل سرعة الاستبدال
$[Ni(CN)_4]^{-2}$	10^{-30}	سريع جدا
$[Fe(CN)_6]^{-4}$	10^{-37}	بطئ جدا
$[Hg(CN)_4]^{-2}$	10^{-42}	سريع جدا
$[Fe(CN)_6]^{-3}$	10^{-44}	بطئ جدا

لاحظنا في الجدول اعلاه ان قيم ثابت التحلل لجميع المعقدات صغيرة جدا وهذا يعني انها جميعها مستقرة ثرموديناميكيا ولكن اثنين فقط من هذه المعقدات يتفاعلان بسرعة وهذا يعني انهما مركبان فعالان حسب المفهوم الحركي.

يعبر عن استقرارية المركبات المعقدة بدلالة ثابت التكوين الكلي **Bn** (ويسمى ايضا ثابت الاستقرار الكلي) او يعبر عنها بدلالة ثوابت التكوين المتعاقبة **Stepwise formation constants** (وتسمى ايضا ثوابت الاستقرار المتعاقبة).

ثوابت التكوين المتعاقبة Stepwise formation constants :

عند وجود ايون فلزي M مع ليكاند متعادل L في محيط التفاعل تحصل n من عمليات التوازن التي تؤدي الى تكوين المعقد MLn ؛ التي يمكن توضيحها بالمعادلات وثوابت التوازن التالية :

$$M + L \leftrightarrow ML \qquad K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

$$ML + L \leftrightarrow ML_2 \qquad K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]}$$

$$ML_2 + L \leftrightarrow ML_3 \qquad K_3 = \frac{[ML_3]}{[ML_2][L]}$$

$$ML_{N-1} + L \leftrightarrow ML_N \qquad K_N = \frac{[ML_N]}{[ML_{N-1}][L]}$$

تسمى K_N, ... , K1 , K2 , K3 ثوابت التكوين المتعاقبة و N يمثل اقصى عدد تناسق لأيون الفلز. ويمكن ايضا تمثيل تكوين المعقد ML_N بالمعادلة التالية

$$M + NL \longleftrightarrow ML_N \qquad K \text{ or } Bn = \frac{[ML_N]}{[M][L]^N}$$

ثابت التوازن لهذا التفاعل K يدعى ثابت التكوين الكلي او ثابت الاستقرارية الكلي ويرمز له بالرمز **Bn**. يعبر عن ثوابت التكوين المتعاقبة وثابت التكوين الكلي بدلالة لوغارتيماتها.

$$K = Bn = K_1K_2 \ldots\ldots K_N$$

$$\log B = \log K_1 + \log K_2 + \ldots\ldots + \log K_N$$

لاحظنا ان قيمة ثابت التكوين الكلي تساوي حاصل ضرب ثوابت التكوين المتعاقبة وهذا يدل على ان قيمة ثابت التكوين الكلي لمعقد معين تتألف من عدد ثوابت التكوين المتعاقبة (عدد الخطوات يساوي عدد التناسق) .

على سبيل المثال عملية تكوين المعقد $[Cd(NH_3)_4]^{+2}$ تتألف من اربع خطوات وفيما يلي توضيح هذه الخطوات مع ثابت التكوين لكل خطوة :

$$Cd^{2+} + NH_3 \leftrightarrow [Cd(NH_3)]^{2+} \qquad K_1 = 10^{2.65}$$

$$[Cd(NH_3)]^{2+} + NH_3 \leftrightarrow [Cd(NH_3)_2]^{2+} \qquad K_2 = 10^{2.10}$$

$$[Cd(NH_3)_2]^{3+} + NH_3 \leftrightarrow [Cd(NH_3)_3]^{2+} \qquad K_3 = 10^{1.44}$$

$$[Cd(NH_3)_3]^{3+} + NH_3 \leftrightarrow [Cd(NH_3)_4]^{2+} \qquad K_4 = 10^{0.93} \ (\beta_4 = 10^{7.12})$$

B يمثل حاصل ضرب $K_1.K_2.K_3$ اي ان

$$B = 10^{2.65} \times 10^{2.10} \times 10^{1.44} \times 10^{0.93} = 10^{7.12}$$

القيمة الاعلى لثابت التكوين Bn تدل على الاستقرارية الاعلى للمعقد .

تسجل عادة ثوابت الاستقرار في صورة لوغارتيم عندما يكون ثابت الاستقرار ذو قيمة واطئة او قيمة سالبة فهذا يعني تكون المعقد بتركيز قليل جدا او عدم تكونه ؛ مثال على ذلك عند تكوين المعقد $[Cu(NH_3)_5H_2O]^{+2}$ فأن قيمة $\log K_5$ هي 0.5- تقريبا .

وبصورة عامة يكون ترتيب قيم ثوابت التكوين المتعاقبة حسب التسلسل التالي

$$K_1 > K_2 > K_3 \ldots\ldots > K_N$$

في بعض الاحيان يتم استخدام معكوس ثابت التكوين **1/K** ويسمى **ثابت التحلل او (ثابت عدم الاستقرارية)** **حيث انه كلما كانت قيمة 1/K كبيرة يكون المعقد اقل استقرارا**.

العوامل المؤثرة في استقرارية المعقدات :

تعتمد الاستقرارية بشكل اساسي على طبيعة الفلز وطبيعة الليكاند .

أ- طبيعة الفلز: وتشمل العوامل التالية

1- الحجم والشحنة : بسبب تأثير القوى الكهروستاتيكية العالي في محيط تكوين المعقد لذلك نلاحظ انه كلما صغر حجم الايون الفلزي M وكبرت شحنته كلما كان المعقد اكثر استقرارا اي ان الاستقرارية تكون اكبر عندما تكون نسبة الشحنة الى نصف القطر للفلز كبيرة .

$$\frac{\text{الشحنة}}{\text{نصف القطر}}$$

كلما كان هذا المقدار كبير كلما كانت الاستقرارية اكبر ؛ ولكي يكون هذا المقدار كبيرا يجب ان تكون الشحنة كبيرة ونصف القطر صغيرا (الايون الفلزي صغير الحجم)

فمثلا يتغير استقرار معقدات الفلزات القلوية للمجموعة الأولى وفقا للترتيب: (في حالة ثبوت الليكاند)

$$Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$$ (الاصغر حجما)

و كذلك يتغير استقرار معقدات الفلزات القلوية للمجموعة الثانية كالآتي:

$$Mg^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+}$$ (الاصغر حجما)

فالأيون الذي له اصغر حجم تكون كثافة الشحنة عليه عالية لذلك تكون نسبة (الشحنة / نصف القطر) كبيرة فتزداد استقرارية المعقد الذي يكونه.

و لهذه القاعدة شواذ، فمثلا نجد أن معقد **EDTA** مع Mg^{2+} أقل استقرارا من معقده مع Ca^{2+} . و قد يكون سبب ذلك صعوبة تناسق ليكاند كبير الحجم مع أيون صغير الحجم مثل Mg^{2+}.

2- أيونات الفلزات الانتقالية:

لقد حظيت معقدات الأيونات الموجبة للسلسة الانتقالية الاولى بأكبر قسط من الدراسة.

و اتضح من دراسة استقرار المعقدات المتكونة بين الأيونات المستقرة ثنائية التكافؤ (أي من المنغنيز فصاعدا) و بين ما يربو على 90 ليكاند ترتبط بالفلز بواسطة ذرة الاوكسيجين أو النتروجين، إن استقرار معقدات هذه الايونات يتغير كالآتي مهما كان الليكاند.:

$$Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$$

و تعرف هذه العلاقة بأسم واضعيها ايرفنك – وليام **(Irving – William)** .

كما هو معروف فأن نصف القطر الايوني يتناقص خلال السلسلة وبهذا فأن النسبة (الشحنة / نصف القطر) سوف تتزايد عبر السلسلة وبالتالي تزداد استقرارية المعقدات الناتجة.

ان الشذوذ الذي يلاحظ عند ايون Zn^{2+} سببه هو ان نصف قطره اكبر من انصاف اقطار بقية ايونات السلسلة.

و عندما يظهر فلز إنتقالي تكافؤات مختلفة مع نفس الليكاند ، تكون معقدات التكافؤ الأعلى هي الأكثر استقرارا في الغالب . ولهذا أيضا علاقة بشحنة أيون الفلز ، فكلما زادت الشحنة زادت القدرة على جذب الالكترونات .

على سبيل المثال المعقدين $[Fe(CN)_6]^{-4}$, $[Fe(CN)_6]^{-3}$ نلاحظ هنا ان الليكاند هو نفسه لذا سوف تعتمد الاستقرارية على الايون الفلزي وبما انه الايون نفسه في المعقدين لذا نتوقع ان حجم الفلز متساوي تقريبا وبالتالي فأن الشحنة هي التي سوف تحدد اي المعقدين اكثر استقرارا والشحنة الموجبة الاعلى لأيون الحديد سوف تعطي استقرارية اكبر للمعقد .

مثال اخر المعقدين $[Co(NH_3)_6]^{+2}$, $[Co(NH_3)_6]^{+3}$ هنا ايضا كما في المثال السابق شحنة الايون الفلزي هي التي تحدد المعقد الاكثر استقرارا.

3- تأثير المجال البلوري : Crystal field effect

تؤدي طاقة المجال البلوري **CFSE** دورا مهما في استقرارية المعقدات فكلما زادت قيمة **CFSE** السالبة (اكثر سلبية) ازدادت استقرارية المعقد.

$[Co(H_2O)_6]^{+2}$ > $[Co(H_2O)_6]^{+3}$

$Co = {}_{18}[Ar]\ 4s^2\ 3d^7$

$Co^{+2} = 3d^7$

$T_2g^5\ eg^2$

$CFSE = 5(-4) + 2(6) + 2p \qquad = -20 + 12 + 2p$

$= -8Dq + 2p$

$Co^{+3} = 3d^6$

$T_2g^4\ eg^2$

$CFSE = 4(-4) + 2(6) + 1p \qquad = -16 + 12 + 1p$

$= -4Dq + 1p$

ان المقدار 8Dq + 2p- هو اكثر سلبية من المقدار 4Dq + 1p- لذلك فأن $[Co(H_2O)_6]^{+2}$ يعد اكثر استقرار من $[Co(H_2O)_6]^{+3}$ حيث ان عدم استقرار ايون الكوبلت الثلاثي في المحاليل المائية ناتج عن اختزاله الى الكوبلت الثنائي بواسطة الماء . اما في المحاليل غير المائية وفي حالة وجود الامونيا مثلا كليكاند فأن الكوبلت الثلاثي يكون ذو استقرار عالي .

سؤال : بين اي المعقدين التاليين اكثر استقرارا حسب طاقة CFSE

$[Co(NH_3)_6]^{+3}$, $[Co(NH_3)_6]^{+2}$