

استقرارية المركبات المعقدة:-

ان عملية التناسق بين ليكاند معين وايون فلزي لغرض تكوين مركب معقد بمثابة تفاعل حامض – قاعدة . وبالتالي فإن 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 تفاصيل اخرى فإن المعنى الاقرب لهذا المصطلح هو ان هذا المركب تحت ظروف ملائمة يمكن الاحتفاظ به وخرنه 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 الترموديناميكية **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 الترموديناميكية يستخدم مصطلح مستقر وغير مستقر اما عند التحدث عن الاستقرارية الحركية يجب استخدام مصطلح خامل وفعال. ولا يشترط في المركب المستقر ترموديناميكيا ان يكون مستقرا (خامل) حركيا.

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

المعقد	ثابت التحلل	معدل سرعة الاستبدال
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{-2}$	10^{-30}	سريع جدا
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$	10^{-37}	بطيء جدا
$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{-2}$	10^{-42}	سريع جدا
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$	10^{-44}	بطيء 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 ML_n ؛ التي يمكن توضيحها بالمعادلات و ثوابت التوازن التالية :



تسمى $K_1, K_2, K_3, \dots, K_N$ ثوابت التكوين المتعاقبة و N يمثل اقصى عدد تناسق لأيون الفلز. ويمكن ايضا تمثيل تكوين المعقد ML_N بالمعادلة التالية



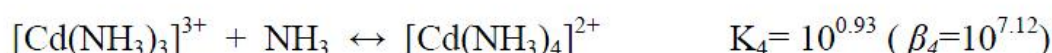
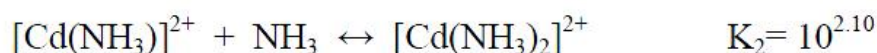
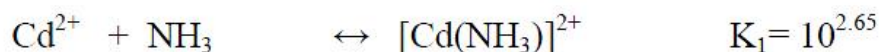
ثابت التوازن لهذا التفاعل K يدعى ثابت التكوين الكلي او ثابت الاستقرارية الكلي ويرمز له بالرمز B_n . يعبر عن ثوابت التكوين المتعاقبة وثابت التكوين الكلي بدلالة لوغاريتماتها.

$$K = B_n = K_1 K_2 \dots K_N$$

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

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 :



$$B \text{ يمثل حاصل ضرب } K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \text{ اي ان } B = 10^{2.65} \times 10^{2.10} \times 10^{1.44} \times 10^{0.93} = 10^{7.12}$$

القيمة الاعلى لثابت التكوين B_n تدل على الاستقرارية الاعلى للمعقد .

تسجل عادة ثوابت الاستقرار في صورة لوغاريتم 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 $[Cu(NH_3)_5H_2O]^{+2}$ فإن قيمة $\log K_5$ هي -0.5 تقريبا .

وبصورة عامة يكون ترتيب قيم ثوابت التكوين المتعاقبة حسب التسلسل التالي

$$K_1 > K_2 > K_3 \dots > K_N$$

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 :

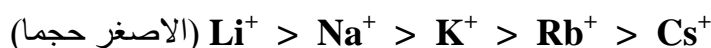
تعتمد الاستقرارية بشكل اساسي على طبيعة الفلز وطبيعة الليكاند .

أ- طبيعة الفلز: وتشمل العوامل التالية

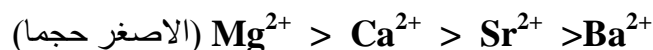
1- الحجم والشحنة : بسبب تأثير القوى الكهروستاتيكية العالي في محيط تكوين المعقد لذلك نلاحظ انه كلما صغر حجم الايون الفلزي M وكبرت شحنته كلما كان المعقد اكثر استقرارا اي ان الاستقرارية تكون اكبر عندما تكون نسبة الشحنة الى نصف القطر للفلز كبيرة .

الشحنة
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)



و كذلك يتغير استقرار معقدات الفلزات القلوية للمجموعة الثانية كالاتي:



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

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

2- أيونات الفلزات الانتقالية:

لقد حظت معقدات الأيونات الموجبة للسلسلة الانتقالية الاولى بأكثر 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 الاوكسجين أو النتروجين، إن استقرار معقدات هذه الايونات يتغير كالاتي مهما كان الليكاند:



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

كما هو معروف فإن نصف القطر الايوني يتناقص خلال السلسلة وبهذا فإن النسبة (الشحنة / نصف القطر) سوف تزايد 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.

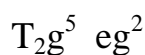
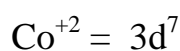
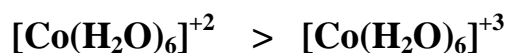
و عندما يظهر فلز إنتقالي تكافؤات مختلفة مع نفس الليكاند ، تكون معقدات التكافؤ الأعلى هي الأكثر استقرارا في الغالب . ولهذا أيضا علاقة بشحنة أيون الفلز ، فكلما زادت الشحنة زادت القدرة على جذب الالكترونات .

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 فإن 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.

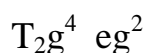
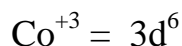
3- تأثير المجال البلوري : Crystal field effect

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



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

$$= -8Dq + 2p$$



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

$$= -4Dq + 1p$$

ان المقدار $-8Dq + 2p$ هو اكثر سلبية من المقدار $-4Dq + 1p$ لذلك فإن $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ يعد اكثر استقرار من $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ 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 فإن الكوبلت الثلاثي يكون ذو استقرار عالي .

سؤال : بين اي المعقدين التاليين اكثر استقرارا حسب طاقة CFSE

