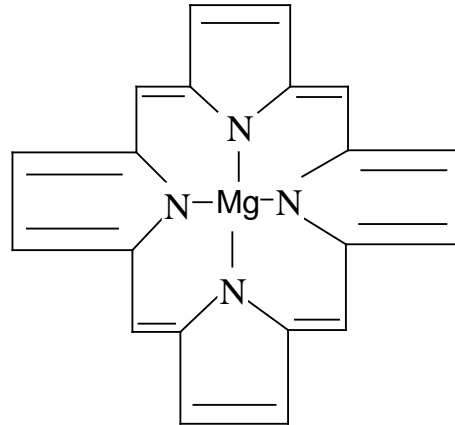


العوامل المؤثرة في استقرار المعقدات:

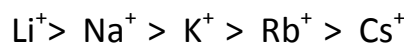
تتحكم عدة عوامل في استقرار معقد يتكون من ايون فلزي و ليكاند معينين

أولا : صفات الفلز.

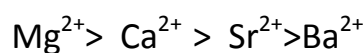
1. الفلزات التي لا يوناتها الترتيب الالكتروني للغازات النبيلة : تتكون هذه الايونات من المجموعة 1A مثل الصوديوم ، و المجموعة 2A مثل المغنسيوم ، و المجموعة 3A مثل البورون والالومنيوم ، و كذلك من اللانثانات و الاكتينيات . فنجد أن هذه الايونات لا تكون عددا كبيرا من المعقدات و هي في الغالب أقل استقرارا من نظيراتها معقدات أيونات الفلزات الانتقالية. ونجد أن معقداتها الأكثر استقرارا تلك المتكونة مع ليكاند أيوني صغير الحجم كالفلوريد مثال : AlF_6^{3-} أو مع ليكاند يحتوي ذرة اوكسجين مانحة للالكترونات مثل اسيتيل اسيتون و مشتقاته ، أو مع حوامض الكربوكسيل الامينية مثل EDTA ، كما ترتبط هذه الايونات بذرة النتروجين في الليكاندات مثل EDTA و في المعقدات الفلزية ذات الأهمية البايولوجية، كاتحاد المغنسيوم مع حلقة البورفيرين في صنع الكلورفيل.



توجد هذه الفلزات في مركباتها البسيطة عادة بحالتها الايونية ، و قد يبدو منطقيا أن نفترض أن لخواصها الايونية أثرا بالغاً على قابليتها في تكوين المعقدات . ويتضح صحة هذا الافتراض من حقيقة ازدياد استقرار المعقدات المتكونة من فلزات المجموعة الواحدة و ليكاند واحد محدد و ذلك بنقصان حجم أيون الفلز، فمثلا يتغير استقرار معقدات الفلزات القلوية للمجموعة الأولى وفقا للترتيب:



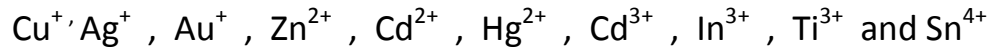
و كذلك يتغير استقرار معقدات الفلزات القلوية للمجموعة الثانية كالاتي:



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.

غير أن معقدات اللانثانيدات (الموجودة مع المجموعة III B) يزداد ثابت الاستقرار بنقصان حجم الفلز ثلاثي الشحنة الموجبة

٢. الفلزات التي لأيوناتها ١٨ إلكترون في الغلاف الإلكتروني الخارجي (أيونات d^{10}):
يشكل هذا الصنف من الأيونات:



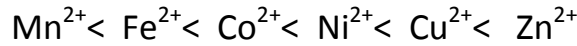
يختلف سلوكها العام اختلافا كبيرا عن أيونات الصنف السابق، فهي تكون معقدات مستقرة مع أيونات الهاليدات و مع الأمونيا و مع السيانيد .

و يزداد استقرار المعقد عادة ضمن المجموعة الواحدة بزيادة حجم أيون الفلز . أو بنقصان السالبية الكهربية لذرة الليكاند، و لا يمكن تفسير هاتين الملاحظتين بافتراض كون الأواصر الكترولستاتيكية ، و لابد من افتراض أن الأواصر هنا تكون تساهمية.

٣. أيونات الفلزات الانتقالية:

لقد حظت معقدات الأيونات الموجبة للسلسلة الانتقالية الأولى بأكبر قسط من الدراسة.

و اتضح من دراسة استقرار المعقدات المتكونة بين الأيونات المستقرة ثنائية التكافؤ (أي من المنغيز فصاعدا) و بين ما يربو على ٩٠ ليكاند ترتبط بالفلز بواسطة ذرة الأوكسجين أو النتروجين، إن استقرار معقدات هذه الأيونات يتغير كالاتي مهما كان الليكاند:



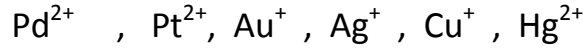
و تعرف هذه العلاقة باسم واضعيها ايرفك - وليام (Irving – William) .

و لقد تبين وجود علاقة خطية تقريبا بين استقرار المعقد و بين مجموع جهدي التآين الأول و الثاني للفلز. حيث أن جهد التآين هو مقياس للألفة الالكترونية (أو القدرة على جذب الالكترونات) لأيون الفلز و بالتالي فهو مقياس ميله لاستقبال الالكترونات من الليكاند.

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 .

إن معقدات الفلزات الانتقالية المستقرة جدا هي تلك التي تتكون مع ليكاند يحتوي الاوكسيجين أو النيتروجين كذرات واهبة .

غير أن لهذه القاعد شواذ أيضا ، فالأيونات



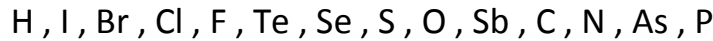
تكون أكثر معقداتها استقرارا مع ليكاندات تحتوي عناصر السلسلة الثانية أو التي تليها مثل: (As,S,P) . و تتميز هذه الأيونات بأن لها الترتيب الالكتروني d^8 أو d^{10} كما تكون معقدات مستقرة مع الاولييفينات.

لتفسير ذلك اقترح بوجود منح الكتروني معاكس (electron back donation) من الفلز إلى الليكاند ، إضافة إلى المنح الالكتروني من الليكاند إلى الفلز . و لكي يصبح هذا ممكنا لابد لجزيئة الليكاند أن تمتلك اوريبتالات فارغة لها إمكانية تقبل الالكترونات . و لهذا فمن الضروري أن تحتوي جزيئة الليكاند على ذرة عنصر من عناصر السلسلة الثانية في الجدول الدوري أو السلاسل التي تليها.

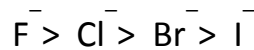
ثانيا : خواص الليكاند:

١. طبيعة ذرة الليكاند :

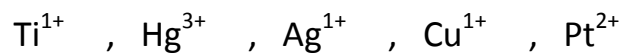
تعود الذرات التي ترتبط مباشرة بأيونات الفلزات في معقداتها إلى العناصر التي لها كهروسالبية عالية أي التي تقع في الجهة اليمنى من الجدول الدوري وهي:



و لكل من هذه الذرات إن وجدت في جزيئة أو أيون ليكاند، قابلية التناسق مع أيون فلز . و لقد وجد في حالة الهالوجينات ، أن استقرار المعقدات المتكونة من اتحاد الهاليد و غالبية الفلزات يتبع التسلسل التالي:



و يصبح هذا التسلسل معكوسا في حالة بعض الفلزات التي تشمل :



٢. قاعدية الليكاند :

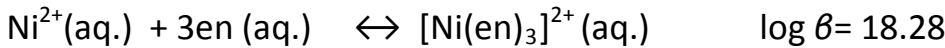
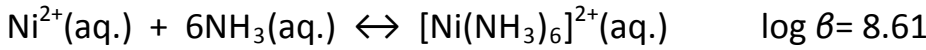
عندما يظهر الليكاند صفاتا قاعدية نسبة الى الماء كميزب يمكن ملاحظة علاقة الليكاند (أي الفة الليكاند للبروتون) و بين استقرار معقداته مع الفلز (أي الفة الليكاند للأيون الموجب).

و كان بيرم أول من أشار إلى هذه العلاقة أثر دراسفلمعقدات الأمين مع Ag^{1+} , Hg^{2+} حيث وجد أن النسبة بين ثابت استقرار أمين الفلز و القوة القاعدية لليكاند قيمة ثابتة تقريبا لسلسلة من الليكاندات من نفس النوع كالامينات الأولية و ذلك عند ثبات العوامل الأخرى كالتأثيرات الفراغية.

٣. القدرة على تكوين الكلابيات (chelation):

المعقد الكليتي هو ذلك المعقد الذي يكون فيه الفلز متأصر مع ليكاندات ثنائية السن (أو أكثر) في نظام حلقي.

و يشير مصطلح "التأثير الكليتي" إلى الاستقرارية العالية للمعقد الكليتي (بحيث يَكُون معها حلقات سداسية أو خماسية الذرات) بالمقارنة إلى استقرارية المعقد المتأصر فيه الفلز مع نفس العدد و النوع من ليكاندات أحادية السن. مثال لذلك: اعتبر ثوابت الاستقرار الكلي لتكوين المعقدين الآتيين:



نجد أن استقرارية المعقد الكليتي $[Ni(en)_3]^{2+}(aq.)$ أعلى من استقرارية المعقد $[Ni(NH_3)_6]$ بحوالي 10^{10} ضعف. و يقال أن المعقد $[Ni(en)_3]^{2+}$ أعلى استقرارية من المعقد $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ بسبب التأثير الكليتي و تكون حلقتين كلابيتين خماسيتين. و تكون معقدات الـ EDTA ذات استقرارية عالية و فريدة نظرا لتكوينه عدة حلقات كلابية، حيث يصاحب هذا تغير موجب في الانتروبي.

و لفهم هذا التأثير فإننا لابد أن نلجأ إلى العلاقات الترموديناميكية الآتية:

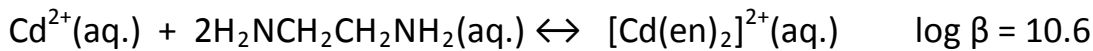
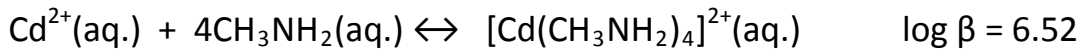
$$\Delta G^\circ = - RT \ln \beta$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

و هكذا نستطيع أن نلاحظ أن ثابت الاستقرار الكلي لتكوين المعقد يعتمد على الطاقة الحرة القياسية ΔG° التي هي محصلة تغيرات الانتالبي و الانتروبي في عملية تكوين المعقد.

مثال:

نعتبر على سبيل المثال قيم ΔG° ، ΔH° ، ΔS° للتفاعلين الآتيين:



$$\Delta H^\circ (\text{kJmol}^{-1}) \quad \Delta S^\circ (\text{Jmol}^{-1}\text{deg}^{-1}) \quad -T\Delta S^\circ (\text{kJmol}^{-1}) \quad \Delta G^\circ (\text{kJmol}^{-1})$$

$[\text{Cd}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4]^{2+}$	-57.3	-67.3	20.1	-37.2
$[\text{Cd}(\text{en})_2]^{2+}$	-56.5	+14.1	-4.2	-60.7

في هذا المثال نجد أن التغيير في الانتالبي القياسي ΔH° لكل من تكون واحد مول من المعقد الأول (غير الكلتي) و المعقد الثاني (الكلتي) يكون متساوي في حدود الخطأ التجريبي. و بالتالي فإن الإستقرارية العالية للمعقد الثاني (ΔG°) أكثر سالبية و بالتالي $\log \beta$ أعلى و تكمن في التغيير في الانتروبي ΔS° حيث أن تكوين المعقد الكلتي يصاحبه تغيير موجب في الانتروبي (أي زيادة الانتروبي) مما يجعل الحد الانتروبي $-T\Delta S^\circ$ سالب القيمة ، بينما تكوين المعقد اللاكلتي يصاحبه نقصان في الانتروبي فيقال أن المعقد الكلتي أكثر استقرارية من المعقد اللاكلتي المحتوي على نفس نوع و عدد الذرات الواهبة بسبب التأثير الكلتي الذي هو نتيجة الزيادة في قيمة الانتروبي المصاحب لتكوين المعقد الكلتي.

مثال آخر : في تفاعل استبدال ليكاند ثنائي السن بليكاند أحادي السن مثل :



عند التوازن نجد أن التفاعل قد أتجه إلى تكوين ال معقد الكلتي $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ على حساب المعقد اللاكلتي الأقل استقرارية حيث أن ثابت الإستقرار لهذا التفاعل عالي . و هذا أيضا بسبب التأثير الكلتي الذي هو نتيجة زيادة الانتروبي المصاحب لهذا التفاعل . فرغم أن هذا التفاعل صاحبه تغيير في الانتالبي $\Delta H^\circ = -12.1 \text{ kJmol}^{-1}$ مقدارا مؤثر في قيمة ΔG° السالبة و بالنتي $\log K$ العالية .

و الزيادة في الانتروبي لأي تفاعل هي نتيجة نقص عدد الجزئيات المتأصرة . ففي التفاعل السابق نجد أن عدد الجزئيات المتأصرة قد نقص بمقدار ٣ جزئ نتيجة تكون المعقد الكلتي.

كما أن تكون المعقدات المخيلية أكثر استقرارا، إذا كانت تحتوي على روابط أحادية و ثنائية متتالية، و تتمركز الكثافة الالكترونية من النوع π و تنتشر فوق كل الحلقات ، و هذا يسبب استقرارية أكثر تعرف بالرنين، و من أمثلة ذلك الاستيل اسيتونم الفلزات .

و هكذا نستطيع أن نلاحظ أن ثابت الاستقرار الكلي لتكوين المعقد يعتمد على التغيرات الكبيرة في الانتروبي في عملية تكوين المعقد.

٤. التأثيرات الفراغية (Steric effect):

عند وجود مجموعة ضخمة مرتبطة أو قريبة من الذرات الواهبة للإلكترونات في ليكاند معين تتباعد جزيئات الليكاند المتحدة بذرة الفلز عن بعضها لاسباب هندسية فراغية مما يؤدي إلى ضعف استقرار المعقد أو عدم تكونه بتاتا. مثال : تكون معقدات الفلز مع (2-methyl-8-hydroxyquinoline) أقل استقرارا من معقداته مع (8-hydroxyquinoline) أو (4-methyl-8-hydroxyquinoline).

