الفصل السابع :استقرارية المركبات التناسقية

شغلت الكيمياء الفراغية (stereochemistry) للمركبات التناسقية اهتمام الباحثين لسنين عديدة ، إلا أن الاهتمام الشديد للحصول على معقدات ثابتة و مستقرة حراريا للاستفادة منها في شتى أنواع الصناعة جذب انتباه الباحثين حديثا صوب طريقة تكوين المعقدات المستقرة في المحلول المائي ، و كذلك صوب الدراسات الكمية لإستقراريتها. فقد يتكون أكثر من ايزومرين من تفاعل واحد و يكون أحدهما فقط أكثر ثباتا أو استقرارا من ناحية الثرموديناميكية.

ماذا تعني كلمة استقرارية المعقدات ؟

الاستقرارية تتضمن معاني ضمنية ، فعندما تذكر لوحدها يبرز سؤال على أي شيئ يعتمد استقراره؟

هل هو مستقر حراريا؟ و ماذا يعني الاستقرار الحراري ؟

هل هو مستقر حركيا؟ و ماذا يعني الاستقرار حركيا ؟

ماذا يعني الاستقرار من ناحية الثرموديناميكية.

لابد من توضيح ماذا يعني علم الثرموديناميكية ؟

بشكل مختصر" فإن علم الديناميكيا الحرارية ينبئ فقط فيما إذا كان تغير كيميائي معين قابلا للحدوث أم لا دون أن يبين سرعة حدوث هذا التغير".

فيستطيع الكيميائي **استنتاج فيما إذا كان تفاعل ما ممكن الحدوث عند ظروف معينة أم لا**. و علاوة على ذلك يمكن أن يستنتج الكيميائي **فيما إذا كان مركب معين ثابتا عند ظروف معينة أم لا**.

هناك علاقة تربط بين التغير في الطاقة الحرة القياسية ΔG° و ثابت التوازن K

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

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

$\because \Delta G^{\circ} < 0 , \ \therefore K > 1 , \ \therefore \ln K = + ve.$

(التفاعل يحدث تلقائيا في الاتجاه المباشر عند الظروف القياسية)

$\because \Delta G^{\circ} = 0 , \ \therefore K = 1 \ \therefore \ln K = zero$

(التفاعل في حالة توازن كيميائي عند الظروف القياسية)

$\because \Delta G^{\circ} > 0 \; , \; \therefore K < 1 \; \therefore \ln K = -ve.$

(التفاعل غير تلقائي في الاتجاه المباشر عند الظروف القياسية)

و بالتالي فان الإستقرارية(الثبات) الثرموديناميكية للمعقدات The thermodynamic stability

هو مقياس مدى تكون الأيون المعقد من مصدره أو تحلله إلى فصائل مكوناته عند وصول النظام حالة التوازن . أي يختص بتراكيز فصائل مكوناته عند حالة الاتزان.

الإستقرارية الحركية للمعقد (الثبات) The kinetic stabililty

فهي تشير إلى سرعة تحولاته في الوصول حالة التوازن ، و يتم بدراسة معدل سرعة التفاعل. وما يعنينا في هذه الدراسة هو الإستقرارية الثرموديناميكية للمعقدات.

ثوابت التكوين المتعاقبة(التدريجي) للمعقدات:

The Stepwise Formation of Cmplexes" "

نفترض وجود الأيون الفلزي M مع ليكاندات L وحيدة السن في محلول مائي، و نفترض تكون معقدات ذائبة وحيدة النواة (الفلز) :

$$[M(H_2O)_n] + L \leftrightarrow [M(H_2O)_{n-1}L] + H_2O$$

حيث تحدث ازاحة تدريجية لجزيئات الماء المتآصرة تناسقيا بالليكاند ، فإن تكوين هذه المعقدات في المحلول عند التوازن يمكن توصيفها بالمعادلات و ثوابت التوازن الآتية:

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

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

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

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

و تسمى ..... K_3 , K_2 , K_1 بثوابت التكوين التدريجي **(ثوابت الاستقرار التدريجية)** للمعقد .

حيث N هو أقصى عدد تناسق لأيون الفلز M مع الليكاند L .

N يمكن أن تختلف من ليكاند إلى ليكاند آخر . فعلى سبيل المثال: يساوي أربعة مع Al^{3+} و يتكون $AlCl_4^-$ و يساوي أربعة مع أيون Co^{2+} ويتكون $CoCl_4^-$ ،أ و يساوي ستة و يتكون $Co(NH_3)_6^{2+}$ (يلاحظ أننا قد كتبنا أيون الفلز و الليكاند بدون تحديد شحنتهما أو عدد جزيئات المذيب المرتبطة به و ذلك للتبسيط ، و من المعتاد عدم كتابة جزيئات الماء أيضا)

- هناك طريقة أخرى للتعبير عن ثوابت التوازن و هي كالتالي:

$M + L \leftrightarrow ML$ $\qquad B_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$

$M + 2L \leftrightarrow ML_2$ $\qquad B_2 = \frac{[ML_2]}{[M][l]^2}$

$M + 3L \leftrightarrow ML_3$ $\qquad B_3 = \frac{[ML_3]}{[M][L]^3}$

$M + NL \leftrightarrow ML_N$ $\qquad B_N = \frac{[ML_N]}{[M][l]^N}$

و تسمى ..... β_3 , β_2 , β_1 **بثوابت التكوين الكلي (ثوابت الاستقرار الكلية).**

. و تسمى β_n محصلة ثوابت الاستقرارية أو التكوين.

$$B_n = K_1 K_2 K_3 ..... K_n$$

وهكذا فإن :

ثابت التكوين الكلي لتكوين المعقد(ثابت الاستقرار الثيرموديناميكي الكلي) = حاصل ضرب ثوابت التكوين التدريجي

ان التعيين الدقيق لثوابت الاستقرار المتكونة في المحلول موضوع بالغ الأهمية ، فكثير من طرق الفصل و التحليل الكيميائي إضافة الى المحاولة للوصول الى مركبات ثابتة لاستخدامها في شتى المجالات الصناعية و الدوائية، تستند الى معرفة دقيقة لثوابت استقرار المعقدات المتكونة في المحلول.

نلاحظ أنه بإستثناءات قليلة فإن قيم K_N على وجه العموم تقل في التفاعل التدريجي للفلز M مع الليكاند L . وهذا يمكن توضيحه من قيم K_N لتكوين معقدات Cd^{II}-NH_3 حيث الليكاند L متعادلة و معقدات Cd^{II}-CN^- حيث الليكاند L سالبة الشحنة.

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

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

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

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

$Cd^{2+} + CN^- \leftrightarrow [Cd(CN)]^+$ $K_1= 10^{5.48}$

$[Cd(CN)]^+ + CN^- \leftrightarrow [Cd(CN)_2]$ $K_2= 10^{5.12}$

$[Cd(CN)_2] + CN^- \leftrightarrow [Cd(CN)_3]^-$ $K_3= 10^{4.63}$

$[Cd(CN)_3]^- + CN^- \leftrightarrow [Cd(CN)_4]^{2-}$ $K_4= 10^{3.65}$ ($\beta_4=10^{18.8}$)

و القيم الكبيرة لثوابت الاستقرار للمعقد تشير إلى أن تركيز المعقد هو أكبر بكثير من تركيز المكونات التي يتكون منها المعقد عند التوازن. و تسجل عادة ثوابت الاستقرار في صورة لوغاريتم.

و ثابت الاستقرار الكلي في حدود 10^4 أو أكبر يشير عادة إلى تكوين المعقد الثابت من الناحية الثرموديناميكية. و عندما تكون ثوابت الاستقرار واطئة أو سالبة القيمة فإنها تشير إلى تكون المعقد بتركيز قليل جدا أو عدم تكونه ، مثال: تكوين $[Cu(NH_3)_5(OH_2)]$ فإن قيمة $\log K_5$ هي -0,5 تقريبا.

و اما القيم العددية لهذه الثوابت دائما فهي حسب الترتيب:

$K_1 > K_2 > K_3 > K_4 > K_n$

حيث يزداد تركيز النواتج كلما تقدمت خطوات التفاعل ، فتقل بالتالي قيمة ثابت التكوين (نظرا لأن تركيز المواد الداخلة في التفاعل أيضا كبير) .

هناك أسباب عديدة للتناقص المستمر في قيم K_N بزيادة عدد الليكاندات:

1. عوامل إحصائية.
2. زيادة الإعاقة الفراغية بزيادة عدد الليكاندات عندما تكون أكبر حجما من جزيئات الماء المستبدلة.
3. عوامل كهربية و تظهر بشكل كبير في المعقدات المحتوية على ليكاندات مشحونة.

و هناك حالات تكون فيها النسب العملية للثوابت غير ثابتة أو تتغير ، بدلا من كبر إحدى هذه الثوابت أو صغرها.