



جامعة تكريت
كلية العلوم
قسم الكيمياء

الاستقرارية الحرارية والحرارية
للمعقدات التناسقية

بحث من إعداد
طلبة الدكتوراه
عماد محمد عوسج
أناهد عبد الغفار ياسين

بإشراف

الأستاذ المساعد الدكتور
فائز محسن حامد

**الاستقرارية الترموداينميكية والحركية
للمعقدات التناسقية**

بحث من اعداد

طلبة الدكتوراه

عماد محمد عوسج

اناهيد عبد الغفار ياسين

بإشراف

الأستاذ المساعد

الدكتور فائز محسن حامد

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

قَالَ لَهُ مُوسَىٰ هَلْ أَتَّبِعُكَ عَلَىٰ أَنْ تُعَلِّمَنِ مِمَّا عُلِّمْتَ رُشْدًا

الْحَقِّيقِ
الْعَظِيمِ

سُورَةُ الْكَهْفِ
آيَةُ رَقْم (٦٦)

الهدف من البحث

يهدف هذا البحث إلى :

1. حساب قيم ثوابت الاستقرار لبعض المعقدات التناسقية .
2. دراسة الاستقرار بواسطة حساب ثوابت الاستقرار لليكاندات .
3. دراسة السلوك الفيزيائي للمعقدات المحضرة من خلال حساب بعض المتغيرات
الثرموداينميكية (ΔH , ΔS ΔG).

المقدمة

الحمد لله الذي هدانا لهذا

مقدمة عامة

تطلق تسمية المعقدات الفلزية (*Metal Complexes*) على تلك المركبات الحاوية على أيون أو ذرة فلزية محاطة بعدد من الأيونات أو الجزيئات المتعادلة تدعى بالليكاندات. ينضوي تحت مسمى الليكاند عدد من مركبات عضوية كانت أو لاعضوية وقد اطلق مصطلح الكواشف العضوية على الليكاندات ذات التركيب العضوي , وقد استعملت في مجالات شتى لتعطي آثاراً مهمة في مختلف مجالات الحياة. ومن أهم مزايا هذا النوع من الليكاندات حساسيتها العالية وألوان معقداتها المميزة مضافاً إلى استقرارية هذه المعقدات مع مختلف الأيونات الفلزية.

حيث ازداد اهتمام الباحثين بدراسة ثوابت الاستقرارية للمعقدات واصبح هذا الموضوع يشغل حيزاً كبيراً في مجال البحث العلمي لما لهذه المعقدات من دور حيوي وفعال في العديد من المجالات العلمية ولاسيماً في مجال العلوم الطبية والبيولوجية وخاصة تكوين معقدات الفلزات باستعمال الادوية كليكاندات وتعد قيمة ثابت الاستقرارية لمعقدات الفلزات مع الادوية مهمة في تحديد الجرعة الملائمة للدواء ودراسة طبيعة تأثيراتها عند تعاملها مع مركبات أخرى. ولقد اتجهت أنظار العديد من الباحثين حديثاً إلى دراسة ثوابت الاستقرارية للمعقدات الفلزية، لما لهذه المعقدات من أهمية كبيرة ولاسيما في المجالات الطبية والبايولوجية.



* استقرارية المعقدات في المحاليل:

Stability of Complexes in Solution

يشار إلى استقرارية المعقدات في المحاليل بدرجة أو بمقدار التداخل بين جزيئات (فلز - ليكاند) المتضمنة في حالة التوازن بعد التغلب على كل القوى الموجودة في المحلول والتي تحاول أن تعيق التداخل بينها . وكمياً كلما ازداد التداخل ازدادت استقرارية المعقد المتكون.

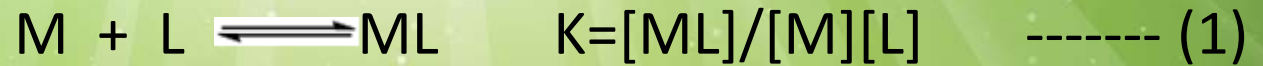
ويعبر عن مقدار التداخل (فلز - ليكاند) (الاستقرارية) بقيمة تسمى ثابت الاستقرار أو ثابت التكوين تحت ظروف معينة ، فمثلاً لو كان لدينا التفاعل الآتي:



كلما ازدادت قيمة ثابت الاستقرار ازدادت نسبة وجود (ML_4) في المحلول. ونادراً ما توجد أيونات الفلزات بصورة طليقة في المحلول ويكون الفلز (M) محاطاً بجزيئات المذيب التي تتنافس مع جزيئات الليكاند (L) إذ تقوم الأخيرة باستبدال جزيئات المذيب بالتعاقب وتحل محلها.

وبصورة عامة تهمل جزيئات المذيب للسهولة عند كتابة ثوابت الاستقرار .

ويمكن كتابة معادلة ثابت الاستقرار للتفاعل الكلي على النحو الآتي:



وتمثل القيم المحصورة بين الأقواس الكبيرة التراكيز المولارية المشتركة في التفاعل، في حين تمثل قيمة (K) ثابت الاستقرار للتفاعل.

وفي بعض الأحيان يعبر عن المعقدات بدلالة ثابت التفكك (Dissociation constant) وتمثل قيمة ثابت التفكك مقلوب قيمة ثابت التكوين (Formation constant) لأن الأخير يشير إلى جملة التفاعلات الكلية لتكوين المعقد. وأن قيم ثوابت الاستقرار التي تمثل بعمليات ارتباط فلز – ليكاند لسلسلة من التفاعلات المتعاقبة والتي تقود إلى تكوين المعقدات تتغير بمديات رقمية واسعة، إذ تتراوح قيمتها من المئات حتى تصل إلى رقم كبير مثل (١٠^{٣٤}) وربما أكثر. ومن المؤلف (١٢) أن يعبر عن قيم ثوابت الاستقرار بدلالة قيم لو غاريتماتها، فضلاً عن ذلك فإن قيمة (Log K) تناسب مع قيمة الطاقة الحرة (ΔG°) للتفاعل.

$$\Delta G^\circ = - 2.303 RT \log K$$

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

ومن الجدير بالذكر أنه لا يمكن إيجاد علاقة مباشرة بين قيم ثابت التكوين وقيم الدوال الترموداينميكية مثل الطاقة الحرة القياسية (ΔG°) . مالم يتم إيجاد علاقة معاملات الفعالية للجزيئات الموجودة في النظام.

وتجدر الإشارة إلى أن هنالك نوعين (غير متشابهين من الاستقرار. الأول يعرف بالاستقرار الترموداينمكي (Thermodynamic Stability)، والثاني هو الاستقرار الحركي (Kinetic Stability). إن النوع الأول يتعامل مع طاقات الأصرة (التي تشير إلى أن قوة التداخل بين فلز - ليكاند) وثوابت الاستقرار، والمتغيرات الدايناميكية الحرارية المختلفة لها، أو يتعامل مع تفاعلات (الاكسدة - الاختزال) التي تستخدم لتعين استقرارية الحالة التكافؤية. اما النوع الثاني الاستقرار الحركي يشمل قياسات السرعة وميكانيكيات التفاعلات الكيميائية مثل تفاعلات الاستبدال (Substitution Reaction) والأيزومرية (Isomerization) والرايسيمية (Racemization) وتفاعلات الانتقال الألكتروني وكذلك يشتمل على تكوين الحالات الوسطية مثل المعقدات الوسطية والمعقدات المنشطة (Activated Complexes)

* الترموداينمك

Thermodynamic

يتعامل الترموديناميك مع خصائص الأنظمة في حالة التوازن، ويعطي علاقة مضبوطة بين القياسات المتنوعة، فالنظام يمكن ان يشهد بعض مظاهر الانتظام رغم السلوك الفوضوي العارم لعناصره المنفردة بحيث تبقى جميع الخواص العيانية للنظام ثابتة.

ويستند الترموديناميك الذي يهتم بتغيرات الطاقة وتحولات أشكالها المختلفة (الحرارية والميكانيكية والكهربائية والمغناطيسية والكيميائية إلخ) من واحدة لأخرى على بعض القوانين التي تتحكم بسلوك المادة الأجمالي في النظام، وعلى أساس التطبيقات الكونية لهذه القوانين يجد الترموديناميك استخداماً ليس فقط في الكيمياء فحسب بل في مجالات أخرى كالهندسة والفيزياء والبيولوجيا.

إن هدف الترموديناميك هو وضع دالة يعبر عنها بدلالة خواص النظام لتخمين قابلية النظام على تغيير حالته ذاتياً (تلقائياً) وإمكانية إجراء التحولات الفيزيائية أو الكيميائية المفروضة.

وكذلك يسهم الترموديناميك في معرفة المدى الذي تصل إليه العملية (التفاعل الكيميائي بصورة خاصة) تحت بعض الشروط المعينة بعد التأكد من إمكانية حصولها، إذ

يستطيع العاملون في مجال الكيمياء إجراء تفاعل معين تحت شروط (ظروف) معينة لإنتاج

المادة المطلوبة، مع الاختزال في الزمن والمواد إذا كانت هناك بعض المعاملات التي تستند

على الخواص المعروفة للمواد المتفاعلة، التي يمكن من خلالها معرفة كمية الناتج، وهل

يزداد هذا الناتج تحت ظروف معينة وكذلك معرفة الجدوى الاقتصادية للمادة الناتجة فيما

إذا كانت مهمة اقتصادياً.

على الرغم من كون الترموديناميك يمكن عده أداة نظرية قوية إلا أنه يمتلك بعض التحديدات الملزمة له، فهو يستطيع التنبؤ بإمكانية إجراء العملية، ولكن ليس نجاحها، وذلك لأن ظاهرة إمكانية إجرائها تستند إلى الحالة الأولية والنهائية للعملية ولا تهتم بالعقبات التي تعترض طريق التغير بين الحالة الأولية والنهائية.

كما لا يستطيع الترموديناميك التكهّن بمقدار الزمن اللازم لإكمال التفاعل، فهو لا يدرك عائق طاقة التنشيط الكبير للتفاعل، وكون الترموديناميك لا يعتمد على التركيب الذري والتركيب الجزيئي، لذا فلا يمكنه التنبؤ بميكانيكية التغير من الحالة الأولية إلى الحالة النهائية وهذه المعلومات يمكن الحصول عليها من الحركيات الكيميائية (Chemical Kinetics) وليس من اعتبارات الترموديناميك لوحدها.



علاقة ثوابت الاستقرار بالمعلومات الثرموديناميكية

The Relation between Stability Constants and Thermodynamic parameters

يمكن الحصول على أنثالبي عملية تكوين المعقد بالحالة الغازية من قياس طاقات الأواصر التناسقية المتكونة بين الفلز والليكاندات. ومن المفيد حساب أنثالبي العمليات المتعاقبة لتكون الأواصر في المركب المعقد غير أنه لا تتوفر القيم الضرورية لحساب هذه الكميات بصورة مباشرة أو غير مباشرة، لذلك ينبغي استعمال نتائج أقل مثالية من نتائج التجارب

في الحالة الغازية، وقد وجد أنثالبي تفاعلات تكوين المعقد في المحلول الذي يعد الماء فيه

الوسط المذيب في أغلب الأحيان، إذ أمكن حساب أنثالبي هذه التفاعلات من الفرق بطاقات الأواصر ($M-OH_2$) و ($M-L$)

إن التغير في التركيز أو الضغط أو الحجم من الممكن أن يؤثر على موقع التوازن إلا أنه لا يؤثر على قيمة ثابت التوازن، لذا فالعامل الوحيد الذي يؤثر على (β) هو درجة الحرارة، وبذلك يتضح أن هذا الثابت لا يعتمد على التركيب في حالة التوازن ويرتبط بتغير الطاقة الحرة بالمعادلة الآتية:

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

ويمكن كتابتها على النحو الآتي:

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

وإذا فاضلناها بالنسبة لدرجة الحرارة تحت شروط الحالة القياسية نحصل على

$$\left(\frac{d \ln \beta}{dT} \right)_p = - \frac{d}{dT} \left[\frac{\Delta G^\circ}{RT} \right]$$

$$\left(\frac{d \ln \beta}{dT}\right)_p = -\frac{1}{R} \frac{d}{dT} \left[\frac{\Delta G^\circ}{T} \right]$$

و عند ضغط ثابت فإن

$$\left(\frac{\Delta G^\circ}{T}\right)_p = -\frac{\Delta H}{T}$$

لذا يمكن كتابة المعادلة اعلاه على النحو الآتي:

$$\left(\frac{d \ln \beta}{dT}\right)_p = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

إذ إن ΔH° هو انثالبية التفاعل (التغير في الانثالبية الذي يصحب وحدة تقدم التفاعل تحت شروط الحالة القياسية)، أي إن

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_{\text{product}} - \Delta H^\circ_{\text{reactants}}$$

تأثير درجات الحرارة وحساب الدوال الترموداينميكية

هكذا فمن الممكن الاستفادة من تعيين ΔH° من معرفة قيم ثوابت التوازن عند درجتين حراريتين مختلفتين مع الأخذ بنظر الاعتبار أنه لا يمكن بقاء ΔH° ثابتة على مدى واسع من درجات الحرارة، لذا لابد من مراعاة أن يكون الفرق في درجات الحرارة صغيراً. أما بالنسبة لقيمة ΔS° فإنه يمكن تعيينها بالاعتماد على معادلة جبس للطاقة الحرة Gibbs Free Energy والتي تجمع بين المتغيرات الترموديناميكية الثلاثة وهي التغير في الأنتروبي ΔS° والانتالبي ΔH° والطاقة الحرة ΔG° .

النتائج والمناقشة

دراسة الظروف المثلى لتحضير المعقدات

يجب تحديد الظروف المثلى لتكوين المعقدات التناسقية. وقد تشتمل الظروف التي يجب دراستها لتحديد أعلى تداخل بين الفلز والليكاند على دراسة :

1. تحديد نسب التداخل بين فلز - ليكاند .
2. تأثير الزمن .
3. الدالة الحامضية .
4. تأثير التركيز .
5. تأثير المذيب .
6. تأثير درجة الحرارة .



ومن ملاحظة قيم ثوابت الاستقرارية عند بعض قيم الدوال الحامضية يلاحظ أن هناك حالة عامة تشترك فيها الفلزات الانتقالية من خلال تكوينها معقدات مع جميع الليكندات تكون ذات استقرارية أعلى عند الوسط القاعدي ($pH=10$) باستثناء المعقدات لبعض الفلزات اللذين أظهروا استقرارية أعلى في ($pH=5$) ويمكن عزو ذلك إلى كون المزدوجات الألكترونية الموجودة على المجاميع الفعالة في (الليكندات) أكثر قابلية للمشاركة مع الفلز في الوسط القاعدي من الحامضي وكما تشير إلى ذلك قيم ثوابت الاستقرارية المدروسة. إذ إن وجود هذه الليكندات في الوسط الحامضي يقيد المزدوجات الألكترونية الموجودة على المجاميع الفعالة من الليكندات هذه ويجعلها أقل قابلية على المنح الألكتروني وتكون أضعف كقاعدة لويس بسبب برتنة هذه المجاميع. أما كون بعضاً من المعقدات أكثر استقراراً في الوسط الحامضي فإن هذا قد يمكن عزوه إلى أن حامضية المحلول عند ($pH=5$) لا تكفي لبرتنة جميع الذرات الهجينة وإنما لجزء منها ما تبقى من الذرات يمكن أن يكون توجيههما نحو الفلز بصورة أفضل فراغياً فيكون بذلك التداخل بين الفلز والليكاند أكبر، وإن انعدام التنافس بين الذرات الهجينة عند برتنتها يجعل إمكانية التداخل أكبر ويكون استقرارية المعقد الناتج أكبر نتيجة لذلك.

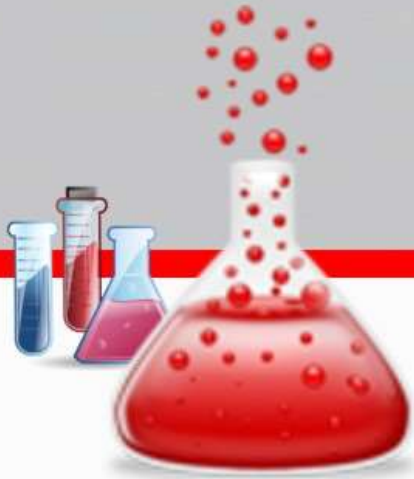
وعند النظر بامعان الى قيم ثوابت الاستقرار المدروسة من الباحثين نجد ما يأتي :
1- إن الصفة الغالبة والتي تميز معظم ثوابت الاستقرار للمعقدات المحسوبة في
المذيبات المذكورة تزداد حسب التسلسل الآتي :



إن هذا التسلسل يتفق مع قيم ثابت العزل الكهربائي للمذيبات المستخدمة إذ إن
زيادة قيمة ثابت العزل تعمل على تقليل قيمة ثابت الاستقرار .



كذلك تم ومن ملاحظة النتائج نجد أن قيم ثوابت الاستقرار لبعض المعقدات تقل بزيادة درجة الحرارة، إذ يعد تفاعلها مع الفلزات باعثاً للحرارة . أما المعقدات الأخرى فنلاحظ أن قيم ثوابت الاستقرار تزداد بزيادة درجات الحرارة إذ إن هذا التغير يشير إلى أن المعقدات الحاله الثانيه هي ذات طبيعة ماصة للحرارة، وتحتاج إلى رفع درجة الحرارة لتحفيز التداخل بين أيون الفلز والليكاند . وبالاعتماد على قيم K المحصل عليها عند درجات حرارية مختلفة يمكن حساب الدوال الترموداينميكية (ΔG , ΔH , ΔS) للمعقدات المدروسة .



عند ملاحظة القيم المحصل عليها يمكن الاستدلال على ما يأتي :

1- أن تكون المعقدات جميعها تحدث بشكل تلقائي، ويشار إلى ذلك من خلال القيم السالبة للتغير في الطاقة الحرة (ΔG^0) .

2- إن التفاعل بين أيونات الفلزات مع بعض الليكنيدات هي باعثة للحرارة (ΔH سالبة) . أما

تفاعلات الليكنيدات الأخرى مع بعض الفلزات فهي ماصة للحرارة (ΔH موجبة) . ومن الملاحظ أن قيم التغير في الأنثروبي (ΔS^0) تزداد في معقدات الليكند في الحالة الأولى (وهذا يتفق مع ازدياد اللانتنظام نتيجة ضعف ارتباط الفلز بالليكنيد) ، فيم

لوحظ أن قيم (ΔS^0) تقل في معقدات الليكند (بالحالة الثانية) وهذا يتفق مع ازدياد الانتظام نتيجة

ارتباط الفلز بالليكند وتكون المعقد .



الاعمال المستقبلية

1- دراسة نظرية باستخدام ميكانيك الكم لدعم وااثبات مواقع الترابط التناسقي بين الفلز والليكاند.

2- تحضير معقدات ثلاثية بصورة مباشرة بين العقاقير الطبية وأيونات بعض الفلزات الأخرى والأحماض الأمينية كليكاندات ثانوية ودراسة ثوابت التكوين لها بطريقة التسحيح المجهادي.

3- دراسة حركية تكوين المعقدات في مذيبات مختلفة القطبية .