

دانشگاه پیام نور

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی تجزیه

دانشکده ابهر

گروه علمی شیمی

عنوان پایان نامه:

مطالعه اسپکتروسکوپی و هدایت سنجی برخی از یون‌های فلزی با لیگاند کریپتوفیکس ۵ و دی آزا-۱۸-کران-۶ در حلال‌های غیرآبی

استاد راهنما: دکتر محمود پایه‌قدر

استاد مشاور: دکتر مهدی تقدیری

نگارش: ندا حصارکی

اسفند ۱۳۸۸

تقدیم به پدر و مادرم

این دو فرشته آسمانی که فروغ تابناک مهرشان و راهنمایی‌های

ارزنده ایشان گرمی‌بخش وجودم و روشنایی بخش راهم گشت و

تا هستی هستم مدیون از جان گذشتگی‌هایشان خواهم بود.

تقدیر و تشکر

سپاس خداوند منان را که بر این بنده منت نهاد تا این راه بس دشوار را با الطافش به پایان رسانم و همواره شاکر درگاهش باشم. در این راه از اساتید بسیار ارجمندم که حاصل عمر و تجربیات گرانبهای خود را به من آموختند بسیار سپاس گذارم که اگر نبود حضور سبزشان این دفتر به پایان نمی آمد.

با سپاس از استاد راهنمای ارجمندم آقای دکتر محمود پایه قدر که زحمت مطالعه پایان نامه را عهده دار بودند و در انجام این پایان نامه از راهنمایی های ارزشمندشان بهره برده و از محضرشان کسب فیض نمودم.

با تقدیر از استاد گرامی جناب آقای دکتر مهدی تقدیری که زحمت مشاوره پایان نامه بر عهده ایشان بود و در این راه از تذکرات و راهنمایی های ایشان کمال استفاده را بردم.

چکیده:

در این تحقیق ثابت‌های تشکیل (k_f) و توابع ترمودینامیکی ($\Delta S, \Delta H$) واکنش کمپلکس شدن برخی از یون-های نیترات فلزات واسطه ($\text{Co}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{La}^{3+}$) با لیگاند دی‌آزا-۱۸-کراون-۶ (DA۱۸C۶) و کریپتوفیکس ۵ (Kryptofix۵) در حلال‌های غیر آبی و مخلوط در دماهای مختلف با استفاده از روش هدایت سنجی و NMR بررسی شد.

واکنش کمپلکس شدن نیترات این فلزات با لیگاند دی‌آزا-۱۸-کراون-۶ در حلال‌های استونیتریل (AN)، نیترومتان (NM) و با لیگاند کریپتوفیکس ۵ در مخلوط حلال استونیتریل-متانول (AN-MeOH) در دماهای متفاوت انجام شد. ثابت‌های تشکیل کمپلکس‌ها در همه‌ی مخلوط‌ها و حلال‌ها با استفاده از برازش کامپیوتری داده‌های هدایت مولار-کسر مولی در دماهای متفاوت تعیین شد. آنتالپی و آنتروپی واکنش‌های تشکیل کمپلکس از وابستگی ثابت‌های تشکیل به دما (معادله‌ی وانت هوف) محاسبه شد.

علاوه بر این تشکیل کمپلکس Ni^{2+} با DA۱۸C۶ با به کار گیری HNMR در حلال استونیتریل دوتره مطالعه شد. ثابت تشکیل ۱:۱ (لیگاند:فلز) کمپلکس به وسیله برازش کردن مقادیر جابه جایی شیمیایی بر حسب تغییرات نسبت مولی لیگاند به کاتیون فلزی در غلظت ثابت از نمک فلزی با استفاده از برنامه KINFIT محاسبه شد.

کلید واژه‌ها: آنتالپی، آنتروپی، ثابت تشکیل، دی‌آزا-۱۸-کراون-۶، کریپتوفیکس ۵، حلال غیرآبی، هدایت‌سنجی، NMR، کمپلکس شدن.

فهرست مطالب

فصل اول مباحث تئوری

| | | |
|------|--|----|
| ۱-۱ | مروری بر پایداری کمپلکس‌ها و تعیین ثابت تعادل آنها | ۱ |
| ۲-۱ | تشکیل کمپلکس | ۲ |
| ۳-۱ | ثابت‌های تعادل شامل غلظت و فعالیت | ۳ |
| ۴-۱ | پایداری ترکیبات کوردیناسیون | ۶ |
| ۵-۱ | رابطه ثابت پایداری کمپلکس‌ها | ۷ |
| ۶-۱ | ملاک پایداری کمپلکس‌ها | ۸ |
| ۷-۱ | علت کاهش تدریجی مقدار ثابت تشکیل مرحله ای کمپلکس‌ها | ۱۱ |
| ۸-۱ | عوامل موثر در پایداری کمپلکس‌ها | ۱۲ |
| ۹-۱ | رابطه بین فلز مرکزی و ثابت‌های تعادل کمپلکس | ۱۸ |
| ۱۰-۱ | ارتباط بین خواص یون‌های فلزی و ثابت‌های تعادل کمپلکس | ۱۹ |
| ۱۱-۱ | رابطه بین خواص اتم‌های دهنده و ثابت تعادل کمپلکس | ۲۳ |
| ۱۲-۱ | تحلیل ثابت‌های پایداری از طریق نظریه سخت - نرم | ۲۴ |
| ۱۳-۱ | اطلاعات ترمودینامیکی | ۲۶ |
| ۱۴-۱ | روش‌های تعیین ثابت تعادل کمپلکس‌ها | ۲۸ |
| ۱۵-۱ | روش‌های آزمایشگاهی | ۲۸ |
| ۱۶-۱ | اندازه‌گیری خواص کولیگاتیو | ۳۰ |
| ۱۷-۱ | روش هدایت سنجی | ۳۰ |
| ۱۸-۱ | روش رزونانس مغناطیسی هسته | ۳۴ |
| ۱۹-۱ | کریپتندها و ترکیبات چند حلقه‌ای | ۳۶ |
| ۲۰-۱ | کراون اترها | ۳۹ |

فصل دوم مباحث تجربی

| | | | |
|----------------------|-----|-------|----|
| مواد شیمیایی | ۱-۲ | | ۴۲ |
| تجهیزات مورد استفاده | ۲-۲ | | ۴۴ |
| روش کار | ۳-۲ | | ۴۵ |

فصل سوم بحث و نتیجه گیری

| | | | |
|---|-----|-------|-----|
| تیتراسیون هدایت سنجی یون‌های فلزی با لیگاند $DA^{18}C_6$ در حلال نیترومتان | ۱-۳ | | ۴۷ |
| تیتراسیون هدایت سنجی یون‌های فلزی با لیگاند $DA^{18}C_6$ در حلال استونیتریل | ۲-۳ | | ۶۷ |
| تیتراسیون هدایت سنجی محلول‌های فلزی با لیگاند Kryptofix ^o | ۳-۳ | | ۸۶ |
| نتایج مربوط به بررسی NMR لیگاند $DA^{18}C_6$ با یون نیکل در حلال استونیتریل دوتره | ۴-۳ | | ۱۰۷ |

۱-۱ مروری بر پایداری کمپلکس‌ها و تعیین ثابت تعادل آنها

به علت نقش مهم ترکیبات کوئوردیناسیون در رشته‌های علمی مختلف، مطالعه آنها حائز اهمیت است. برای مثال، در شیمی تجزیه کیفی و کمی کاربرد قابل توجهی دارند. در شیمی تجزیه کیفی افزایش مقداری آمونیاک بر روی رسوب سفید رنگ نقره کلرید موجب انحلال رسوب می‌گردد. زیرا یون کمپلکس پایدار $[Ag(NH_3)_2]^+$ طبق واکنش ۱-۲ تشکیل می‌شود. افزودن مقدار اضافی HNO_3 به محلول شفاف باعث می‌شود که واکنش تعادلی ۱-۲ به سمت چپ هدایت شود و رسوب سفید $AgCl$ دوباره ظاهر شود. تشکیل مجدد رسوب به خاطر کاهش غلظت $(NH_4)^+$ به علت ترکیب شدن آن بایون (H^+) و تشکیل یون آمونیوم $(NH_4)^+$ است.



همچنین در تجزیه کمی، برای اندازه‌گیری مقدار آهن در آب یا آب میوه از طریق تیتراسیون‌های طیف نورسنجی، تشکیل کمپلکس قرمز نارنجی آهن (II) ضروری است.

ترکیبات کمپلکس را می‌توان همچنین در ترکیباتی نظیر کلروفیل، هموگلوبین، ویتامین B_{12} که نقش مهمی در رشته بیوشیمی دارند، مشاهده کرد. کلروفیل که نقش کاتالیزوری در فوتوسنتز گیاهان دارد. کمپلکسی از یون منیزیم، هموگلوبین که رنگ قرمز خون به آن نسبت داده می‌شود کمپلکسی از یون آهن و بالاخره ویتامین B_{12} کمپلکسی از یون کبالت (III) است.

نقش دیگر این ترکیبات، به عنوان کاتالیزور در صنایع شیمیایی است. زیگلر و ناتا، با مطالعات فراوانی که بر روی بسپار شدن اتیلن انجام دادند، موفق شدند این فرایندها را با استفاده از کاتالیزوری که از تیتانیم و آلومینیم تشکیل شده بود، در شرایط بسیار ملایم انجام داده و موفق به دریافت جایزه نوبل در شیمی، در سال ۱۹۶۳ شوند. نقش دیگر این ترکیبات برای کاتالیزورهای همگن در فرایندهای صنعتی از قبیل هیدروژن دار کردن، آلدئیددار کردن، کربونیل دار کردن در ترکیبات غیراشباع است [۱].

اگر حلال آب باشد، کمپلکس‌های آبی تشکیل می‌شود. مولکول‌های آب به طور مستقیم در تشکیل کمپلکس شرکت می‌کنند و معمولاً بالاترین عدد کوئوردیناسیون را دارد. اگر محلول دارای لیگاند دیگری باشد، استخلاف مرحله‌ای از مولکول‌های لیگاند برای کوردینه شدن به مولکول‌های آب اتفاق می‌افتد اگر لیگاند دوم هم چنین یک مولکول خشی باشد بار موثر کمپلکس همان یون مرکزی است [۳].

۳-۱ ثابت‌های تعادل شامل غلظت و فعالیت

قانون فعالیت جرم وقتی اعتبار دارد که فعالیت‌ها به جای غلظت استفاده شوند. زیرا فعالیت یک گونه مساوی با غلظت و ضریب فعالیت است. رابطه ساده‌ای بین ثابت‌های تعادل استوکیومتری (شامل غلظت) و ثابت‌های تعادل ترمودینامیکی (شامل فعالیت) وجود دارد.

$$K = \frac{[M_e L_n]}{[M_e L_{n-1}][L]} = K_n \frac{f_{M_e L_n}}{f_{M_e L_{n-1}} - f_L} \quad \text{۴-۱}$$

که فعالیت‌ها در گروه نوشته می‌شوند و f ضریب فعالیت را مشخص می‌کند. فعالیت جزئی حل شونده اگر ضریب فعالیت به واحد نزدیک شود به غلظت نزدیک می‌شود. از نظر ترمودینامیکی بهتر است از فعالیت به جای غلظت استفاده شود. در مخلوط حلال با افزودن یک نمک با بنیان سنگین (مانند تترا بوتیل آمونیوم یا تترا اتیل آمونیوم) نیروی یونی، تنظیم و در نتیجه از غلظت‌ها به جای فعالیت استفاده می‌شود. روش‌های آزمایشگاهی متفاوت اطلاعاتی بر پایه غلظت یا فعالیت فراهم می‌کنند. عموماً روش‌های الکتروشیمی فعالیت را می‌دهند در حالیکه روش‌های نوری غلظت را می‌دهند. در تخمین نتایج معکوس بین فعالیت‌ها و غلظت‌ها از ضریب فعالیت استفاده می‌شود. در برخی مواقع استفاده از ثابت‌های تعادل مخلوط سودمندتر است. در این موارد از فعالیت پروتون که توسط روش‌های پتانسیل-سنجی PH بدست می‌آید استفاده می‌شود. برای محاسبه ثابت تعادل ترمودینامیکی باید ضریب فعالیت معلوم باشد و یا مقدار آن ثابت نگه داشته شود.

اگر از ضریب فعالیت استفاده شود ثابت K_n^\ominus با K_n نمایش داده شده که به ثابت تعادل ترمودینامیکی معروف است. در شرایط زیر، ثابت‌های تعادل ترمودینامیکی با استفاده از فعالیت به دست می‌آید:

۱- در محلول‌های بسیار رقیق (غلظت کل الکترولیت کمتر از $10^{-3} M$) که ضریب فعالیت به سمت واحد میل می‌کند.

۲- در محلول‌های رقیق که ضریب فعالیت از نظر تئوری یا نیمه تجربی از روابط حد دبای-هوکل^۱ به دست می‌آید.

۳- در قدرت‌های یونی متفاوت و برون‌یابی با رقت بی‌نهایت

قابلیت کاربرد روش اول به طور بدیهی محدود به تخمین کمپلکس‌های خیلی پایدار است. اساس روش‌های دوم و سوم اصل لوئیس-راندل^۲ است. در محلول‌های رقیق، ضریب فعالیت جسم حل شونده در همه محلول‌ها با قدرت یونی ثابت از رابطه زیر به دست می‌آید.

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad 5-1$$

(که C_i غلظت و Z_i بارگونه است). این اصل توسط تئوری دبای هوکل اثبات شده است. اگر غلظت نمونه‌ها در سیستم در مقایسه با غلظت الکترولیت بی‌اثر، ناچیز باشد، تغییر قدرت یونی در نتیجه تشکیل کمپلکس مشاهده خواهد شد.

وقتی مقدار K_n^\ominus با برون‌یابی یک سری از مقادیر K_n در نیروهای یونی مختلف بدست می‌آید، مشکلات ناشی از نیروی یونی باید در این برون‌یابی استفاده شود. برای این کار، مقادیر $\log K_n$ باید برحسب I و $I^{1/2}$ و $I^{1/3}$ و غیره رسم شود [۴]. انحراف مقادیر K_n^\ominus که توسط روش‌های برون‌یابی مختلف به دست می‌آیند، ممکن است در محدوده چند تا چندین درصد باشد. اعتبار معادله اصلی و معادلات توسعه داده شده دبای-هوکل برای تعیین ضرایب فعالیت، محدودیت‌های جزئی دارند. معادلات رایج که معمولاً برای محاسبه ضرایب فعالیت در محلول‌های مختلف استفاده می‌شوند، در جدول ۱-۱ خلاصه شده‌اند.

^۱ Debye-Huckel

^۲ Lewis-Randall

جدول ۱-۱: معادلات برای محاسبه میانگین ضریب فعالیت

| معادله | گستره اعتبار | نویسنده |
|--|--------------------|-----------------------------|
| $-\log f_{\pm} = A Z_+Z_- \sqrt{I}$ | $M < 10^{-3}$ | دبای-هوکل |
| $-\log f_{\pm} = A Z_+Z_- \frac{\sqrt{I}}{1 + Ba^{\circ}\sqrt{I}}$ | $M < 10^{-2}$ | دبای-هوکل |
| $-\log f_{\pm} = A Z_+Z_- \frac{\sqrt{I}}{1 + Ba^{\circ}\sqrt{I}} + B'I$ | بالاتر از یک مولار | هوکل |
| $-\log f_{\pm} = A Z_+Z_- \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$ | < 0.1 | گوتنبرگ ^۱ |
| $-\log f_{\pm} = A Z_+Z_- \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + B'I$ | < 0.5 | گوگنهم ^۲ |
| $-\log f_{\pm} = A Z_+Z_- \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.1^{\sqrt{I}}\right)$ | < 0.2 | دیویس ^۳ |
| $-\log f_{\pm} = A Z_+Z_- \frac{\sqrt{I}}{1 + 1/5\sqrt{I}}$ | < 0.2 | اسکاتچارد ^۴ |
| $-\log f_{\pm} = A Z_+Z_- \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + B'I + C'I^{3/2}$ | < 0.2 | دنت و گرزبوسکی ^۵ |

برای کمپلکس‌هایی که پایداری کم یا متوسط دارند، باید از غلظت زیاد لیگاند استفاده کرد، زیرا در غلظت‌های کم، محاسبه ضرایب فعالیت با دقت امکان پذیر نیست. در محلول‌های رقیق، از یک الکترولیت بی‌اثر برای ثابت نگهداشتن نیروی یونی استفاده می‌شود.

^۱Guntelberg
^۲Guggenheim
^۳Davies
^۴Scatchard
^۵Datt and Grzybowski

محلول الکتروولیت بی‌اثر باید واجد شرایط زیر باشد:

- ۱- الکتروولیت قوی باشد.
- ۲- کاتیون با لیگاند و با گونه‌های کمپلکسی ترکیب نشود.
- ۳- آنیون با یون فلز مرکزی و با گونه‌های کمپلکس ترکیب نشود.
- ۴- واکنش کاهش بین اجزاء تشکیل دهنده الکتروولیت بی‌اثر و یون مرکزی یا لیگاند اتفاق نیفتد.
- ۵- حلالیت زیاد باشد.
- ۶- سهم خواص شیمیایی و فیزیکی اندازه‌گیری شده ناچیز باشد [۴-۵].

۴-۱ پایداری ترکیبات کوئوردیناسیون

برای درک و توصیف بسیاری از خواص ترکیب‌های کوردیناسیون در محلول، اطلاع از پایداری کمپلکس و میزان این پایداری اهمیت زیاد دارد. اصولاً، پایداری کمپلکس‌های فلزهای واسطه در محلول، جنبه مهمی در شیمی این فلزها در محلول است.

هر گاه صحبت از پایداری یک ترکیب کمپلکس به میان آید، باید روشن شود که منظور کدام نوع پایداری است. زیرا در بررسی تشکیل ترکیب‌های کوردیناسیون در محلول، دو نوع پایداری مطرح است که یکی از آنها پایداری ترمودینامیکی^۱ و دیگری پایداری سینتیکی^۲ است.

پایداری ترمودینامیکی، یک گونه شیمیایی که در این تحقیق بررسی می‌شود، ملاکی است که نشان می‌دهد آن گونه در یک سیستم به حالت تعادل با جزء تشکیل دهنده خود، به چه نسبتی از آنها تشکیل و در مجاورت آنها وجود دارد. اما پایداری سینتیکی ملاکی است که نشان می‌دهد آن گونه با چه سرعتی برای رسیدن به این حالت تعادل واکنش می‌دهد.

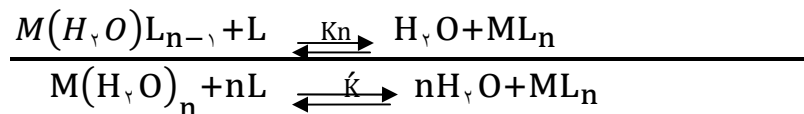
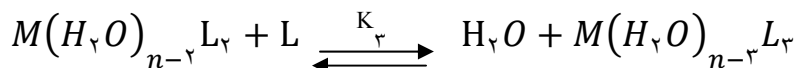
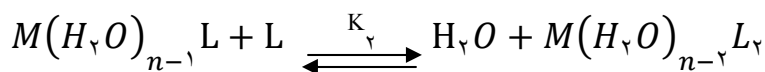
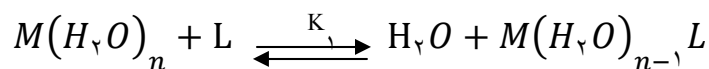
^۱Thermodynamic stability

^۲Cinetic stability

از آنجا که تشکیل یک کمپلکس در محلول، در واقع یک واکنش جانشینی لیگاندهای آزاد موجود در محلول با کاتیون آب پوش شده $[M(H_2O)_n]^{x+}$ است. این فرایند به صورت مرحله‌ای و تعادلی انجام می‌شود. از این رو، با دو نوع ثابت پایداری، یعنی ثابت پایداری مرحله‌ای^۱ و ثابت پایداری کل^۲ سر و کار داریم [۶].

۱-۵ رابطه ثابت پایداری کمپلکس‌ها

هرگاه ماده‌ای شامل لیگاند آزاد L را به محلول آبی کاتیون M^{x+} اضافه کنیم، این لیگاند به تدریج و طی چند واکنش تعادلی مرحله‌ای به جای لیگاندهای H_2O در یون آبپوش شده می‌نشیند و سرانجام کمپلکس موردنظر (ML_n) تشکیل می‌شود. به طوری که می‌توان نوشت:



برای سادگی از نوشتن بار الکتریکی یون‌های کمپلکس چشم‌پوشی شده است.

می‌دانیم که بین ثابت تعادل کلی K' و ثابت‌های تعادل مرحله‌ای K_i رابطه زیر همواره وجود دارد:

$$K' = \prod_{i=1}^{i=n} K_i = K_1 \times K_2 \times K_3 \times \dots \times K_n \quad 6-1$$

رابطه ثابت تعادل کلی با غلظت مواد موجود به حالت تعادل، چنین است.

^۱Overall stability constant.

^۲Stepwise stability constant

$$K' = \frac{[ML_n][H_2O]^n}{[M(H_2O)_n][L]^n} \quad 7-1$$

چون در این رابطه، مقدار غلظت یکی از اجزا یعنی آب مقدار ثابت و برابر ۵۵/۶ است، از این رو، معمولاً به صورت زیر در نظر گرفته می‌شود:

$$K = \frac{K'}{[H_2O]^n} = \frac{ML_n}{[M(H_2O)_n][L]^n} \quad 8-1$$

مقدار K را ثابت تشکیل کلی یا ثابت پایداری ترمودینامیکی می‌نامند. بدیهی است هر چه مقدار آن بیشتر باشد، غلظت کمپلکس ML_n نسبت به اجزای تشکیل دهنده آن، یعنی $[L]^n$ و $[M(H_2O)_n]$ بیشتر خواهد بود.

در مورد بسیاری از کمپلکس‌ها، ثابت پایداری K عددی بسیار بزرگ است. از این رو، به جای آن از لگاریتم آن (در پایه اعشاری) استفاده می‌شود. بنابراین، می‌توان نوشت $[7]$:

$$\log K = \sum_{i=1}^{i=n} \log K_i = \log K_1 + \log K_2 + \log K_3 + \dots + \log K_n \quad 9-1$$

۶-۱ ملاک پایداری کمپلکس‌ها

پایداری هر کمپلکس به مقدار ثابت پایداری ترمودینامیکی آن، یعنی K بستگی دارد. هر چه این ثابت کوچکتر باشد، کمپلکس ناپایدارتر و هر چه عددی بزرگتر باشد، کمپلکس پایدارتر است. اکنون جای این پرسش است که مقدار K از چه حدی باید بالاتر باشد تا بتوان کمپلکس را پایدار در نظر گرفت؟ بنابر قرارداد، اگر ثابت پایداری ترمودینامیکی کمپلکس حدود 10^8 یا بالاتر از آن و یا $\log K$ برابر ۸ یا بالاتر از آن باشد، کمپلکس، پایدار و اگر کمتر از این حد باشد، ناپایدار در نظر گرفته می‌شود. به عنوان نمونه، در جدول ۲-۱ مقدار ثابت‌های پایداری مرحله‌ای، ثابت پایداری ترمودینامیکی کل و مقدار لگاریتم آنها در مورد کمپلکس هشت وجهی $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ آورده شده است.

جدول ۱-۲: ثابت‌های پایداری مرحله‌ای و کل $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ در دمای 25°C

| | | | | | | | |
|----------------------|-----------|---------|----------|----------|-----------|-----------|-----------------|
| $K=9/98 \times 10^9$ | $K_1=0.8$ | $K_2=4$ | $K_3=12$ | $K_4=40$ | $K_5=130$ | $K_6=500$ | K_i |
| $\text{Log}K=7/9$ | $-0/10$ | $0/6$ | $1/08$ | $1/60$ | $2/11$ | $2/7$ | $\text{log}K_i$ |

همانطور که داده‌های این جدول نشان می‌دهد، مقدار ثابت پایداری این ترکیب کمپلکس تقریباً برابر 10^8 است یعنی، در مرز پایداری قرار دارد و می‌توان آن را کمپلکس پایدار در نظر گرفت. مطلب مهم دیگری که داده‌های این جدول نشان می‌دهد و درباره همه ترکیب‌های کمپلکس نیز صدق کرده و دارای اهمیت بسیاری است، این است که هرچه مرحله تشکیل کمپلکس جلوتر می‌رود، از مقدار ثابت تشکیل مرحله‌ای آن کاسته می‌شود. مثلاً در مورد دو نمونه دیگر از کمپلکس‌ها (که هر دو چهار وجهی اند)، داریم:

جدول ۱-۳: ثابت‌های پایداری مرحله‌ای و کل $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

| | | | | |
|----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| $\text{Log} K$ | $\text{log} K_1$ | $\text{log} K_2$ | $\text{log} K_3$ | $\text{log} K_4$ |
| $7/2$ | $2/65$ | $2/10$ | $1/44$ | $0/93$ |

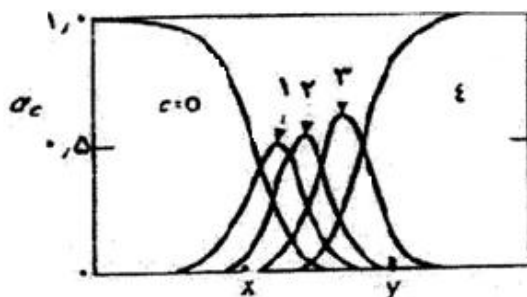
کمپلکس $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ نسبتاً ناپایدار است. $\text{log} K = 7/2$

جدول ۱-۴: ثابت‌های پایداری مرحله‌ای و کل $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$

| | | | | |
|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| $\text{Log} K$ | $\text{Log}K_1$ | $\text{Log}K_2$ | $\text{Log}K_3$ | $\text{Log}K_4$ |
| $18/8$ | $5/48$ | $5/12$ | $4/63$ | $3/355$ |

کمپلکس $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ بسیار پایدار است. $\text{log} K = 18/8$

با توجه به مقدار K_4 در کمپلکس $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ ، می توان نمودار تغییرات $\frac{[\text{Cd}(\text{CN})_n]}{[\text{Cd}^{2+}]}$ را بر حسب $\log [\text{CN}^-]$ طبق شکل ۱-۱ نشان داد:



شکل ۱-۱ نمودار تغییرات $\frac{[\text{Cd}(\text{CN})_n]}{[\text{Cd}^{2+}]}$ بر حسب $\log [\text{CN}^-]$

همانطور که این نمودار نشان می دهد، در آغاز که غلظت لیگاند (CN^-) پایین است، در محلول عمدتاً یون Cd^{2+} کمپلکس نشده وجود دارد. اما به تدریج که غلظت لیگاند افزایش می یابد، غلظت گونه $[\text{Cd}(\text{CN})]^+$ به ماکزیمم خود می رسد و اما با تشکیل گونه $[\text{Cd}(\text{CN})_2]^+$ از $[\text{Cd}(\text{CN})]^+$ غلظت گونه اخیر کم می شود و زمانی که مقدار $[\text{Cd}(\text{CN})_2]^+$ به ماکزیمم می رسد، غلظت آن به صفر میل می کند. همین طور، با تشکیل گونه $[\text{Cd}(\text{CN})_3]^-$ از $[\text{Cd}(\text{CN})_2]^+$ غلظت گونه اخیر نیز کاهش می یابد. به طوری که وقتی غلظت گونه $[\text{Cd}(\text{CN})_3]^-$ به ماکزیمم خود می رسد، غلظت آن به سمت صفر میل می کند. سرانجام، با افزودن مقدار بیشتری از لیگاند، این سه گونه مصرف می شوند و تنها یون $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ به عنوان گونه پایدار در محلول باقی خواهد ماند. با توجه به این توضیح، در غلظتی از یون CN^- که در نمودار با x نشان داده شده است، اندکی از گونه $[\text{Cd}(\text{CN})_2]^+$ و عمدتاً گونه $[\text{Cd}(\text{CN})]^+$ و کاتیون Cd^{2+} آبیوش شده، وجود دارد. اما در غلظتی از آن که در نمودار با y مشخص شده است، تنها اندکی از $[\text{Cd}(\text{CN})_3]^-$ باقی می ماند و محلول عمدتاً شامل $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ است [۸].

۱-۷ علت کاهش تدریجی مقدار ثابت تشکیل مرحله‌ای کمپلکس‌ها

چندین عامل در کاهش تدریجی مقدار ثابت تشکیل مرحله‌ای کمپلکس‌ها دخالت دارند که مهمترین آنها عبارت‌اند از:

الف) نیروی دافعه الکتروستاتیکی لیگاندها

در مورد کمپلکس‌هایی که از لیگاندهای آنیونی (مانند OH^- , CN^- , Cl^- , ...) تشکیل می‌شوند، دافعه الکتروستاتیکی بین لیگاندها، عامل موثری در کاهش مقدار ثابت مرحله‌ای تشکیل کمپلکس است. زیرا، با افزایش تدریجی تعداد لیگاندها، بر میزان دافعه الکتروستاتیکی بین آنها افزوده می‌شود. در نتیجه، از میزان پایداری کمپلکس تشکیل شده در هر مرحله نسبت به مرحله‌های پیشین کاسته می‌شود.

ب) ممانعت فضایی لیگاندها

در مورد لیگاندهایی که از آب حجیم‌ترند (غالب لیگاندها حجیم‌تر از آب هستند)، هرچه تعداد لیگاندها در اطراف اتم مرکزی بیشتر می‌شود، بر میزان ممانعت فضایی آنها افزوده می‌شود. بدیهی است که لیگاندهای بعدی نمی‌توانند به آسانی لیگاندهای قبلی، در اطراف اتم مرکزی استقرار یابند.

ج) عامل آماری

از نظر آماری به آسانی می‌توان دریافت که وقتی کمپلکس $\text{ML}_{(n-x)}$ در مرحله‌ای تشکیل می‌شود هرچه x عدد بزرگتری باشد، تعداد جاهای خالی برای وارد شدن لیگاندهای بعدی کمتر است و با توجه به برگشت‌پذیر بودن واکنش‌های تشکیل کمپلکس‌ها، امکان جدا شدن لیگاند کئوردیناسیون شده، از اتم مرکزی زیادتر می‌شود.

بررسی‌های آماری انجام شده در این مورد نشان داده است که بین مقدار K مرحله x و K مرحله بعد از آن، یعنی مرحله $(x + 1)$ رابطه زیر برقرار است:

$$\frac{K_{(x+1)}}{K_x} = \frac{(n-x)_x}{(n-x+1)(x+1)} \quad ۱۰-۱$$

که در آن n عدد کئوردیناسیون اتم مرکزی است [۹].

۸-۱ عوامل موثر در پایداری کمپلکس‌ها

با گسترش دامنه پژوهش‌ها در زمینه شیمی کئوردیناسیون، امروزه، اطلاعات و داده‌های بسیاری درباره پایداری ترکیب‌های کمپلکس در دست است که در بررسی عوامل موثر در پایداری کمپلکس‌های فلزهای واسطه و چگونگی این تاثیر ما یاری می‌کند. اصولاً پایداری کمپلکس‌ها، خواه در حالت جامد و یا در محلول به عوامل گوناگونی وابسته است که برخی از آنها به ماهیت اتم مرکزی و برخی دیگر به ماهیت لیگاند بستگی دارد. در اینجا مهم‌ترین این عوامل را مورد بررسی قرار می‌دهیم. در این بحث عدد کئوردیناسیون را در هر مقایسه، ثابت در نظر می‌گیریم [۱۰].

۱-۸-۱ ماهیت اتم مرکزی

الف) اندازه اتم مرکزی

در صورتی که لیگاندها مشابه و عدد اکسایش اتم مرکزی ثابت نگه‌داشته شود، تجربه نشان می‌دهد که هر چه اندازه اتم مرکزی کوچکتر باشد، ترکیب کمپلکس، پایداری بیشتری خواهد داشت. زیرا میدان جاذبه کاتیون بیشتر و ارتباط لیگاند و اتم مرکزی قوی‌تر می‌شود. بر این اساس است که در مورد کمپلکس‌های کاتیون دو ظرفیتی (M^{2+}) فلزهای واسطه سری اول با لیگاند معین، پایداری کمپلکس‌ها به ترتیب زیر کاهش می‌یابد که با روند افزایش تدریجی اندازه شعاع یونی آنها در کمپلکس‌های هشت-وجهی سازگاری دارد. این ترتیب به « ترتیب طبیعی پایداری » یا « سری ایروینگ- ویلیامز » موسوم است.

| | |
|--------------------|---|
| ترتیب پایداری | $Zn^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Fe^{2+} > Mn^{2+}$ |
| $rM^{2+}(A^\circ)$ | $0.74 \sim 0.69 < 0.78 < 0.82 < 0.83 < 0.91$ |

ب) بار الکتریکی (عدد اکسایش) اتم مرکزی

در مورد یک نوع اتم مرکزی، هرچه بار الکتریکی کاتیون بیشتر باشد، پایداری کمپلکس بیشتر خواهد بود. زیرا میدان جاذبه بین لیگاندها و اتم مرکزی بیشتر و پیوند میان آنها قوی تر می شود. بر همین اساس است که مثلاً $[\text{CO}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ از $[\text{CO}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ و یا $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ($K = 10^{42}$) از گونه $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ($K = 10^{35}$) پایدارتر است. این دو عامل را می توان با هم تلفیق کرد و به نام یک عامل واحد به نام «پتانسیل یونی کاتیون» که در واقع نسبت بار الکتریکی کاتیون به شعاع آن است، بیان کرد. بدیهی است که هرچه بار کاتیون بیشتر و شعاع آن کوچکتر (در نتیجه پتانسیل یونی آن بزرگتر) باشد، کمپلکسی که تشکیل می دهد پایدارتر است.

ج) بار موثر هسته اتم مرکزی

هرچه بار موثر هسته (یا عدد اتمی) اتم مرکزی بزرگتر باشد، به ویژه در مورد فلزهای واسطه هر گروه، پایداری کمپلکس بیشتر می شود. زیرا از یک طرف، بار موثر هسته و از طرف دیگر، حجم و گسترش اوربیتال های اتم مرکزی بیشتر می شود و ممانعت فضایی کاهش می یابد و پیوند میان اتم مرکزی و لیگاند قوی تر می شود. بر همین اساس است که مثلاً در گروه ششم WO_4^{2-} از MoO_4^{2-} و CrO_4^{2-} پایدارتر است (عدد اتمی Cr, Mo, W به ترتیب ۲۴ و ۴۲ و ۷۴ و عدد اکسایش هر سه اتم +۶ است).

د) انرژی پایداری میدان بلور

انرژی پایداری میدان بلور که خود به ماهیت اتم مرکزی و به ویژه آرایش الکترونی آن بستگی دارد، یکی از عوامل پایداری کمپلکس ها است و ترتیب پایداری کمپلکس های یون های M^{2+} فلزات واسطه سری اول در سری ایروینگ- ویلیامز را می توان براساس انرژی پایداری میدان بلور (CFSE) آنها توجیه کرد.