



第5章

配合物在溶液中的 稳定性

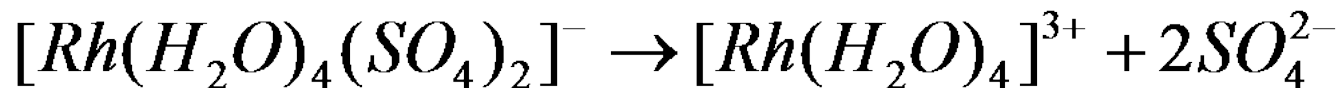


本章内容

- ❖ 稳定常数表达法
- ❖ 影响配合物稳定性的原因
- ❖ 配合物的基本函数
- ❖ 测定稳定常数的试验措施

配合物在溶液中的稳定性

- 配离子在溶液中离解成金属离子和配体，
- 当解离到达平衡时，了解程度的大小。



配合物特有的一种主要性质

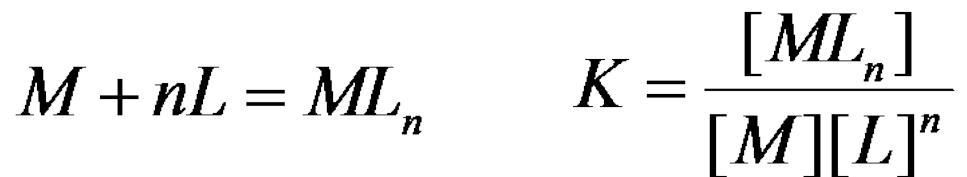


5.1 稳定常数的体现措施

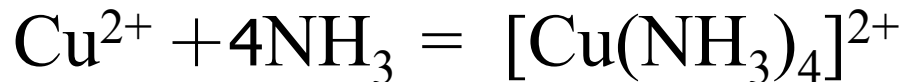
稳定常数：衡量配合物稳定性大小的尺度

- (1) 总稳定常数
- (2) 逐层稳定常数
- (3) 积累稳定常数
- (4) 平均稳定常数
- (5) 条件稳定常数
- (6) 热力学稳定常数

(1) 总稳定常数表达措施



以 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 为例:

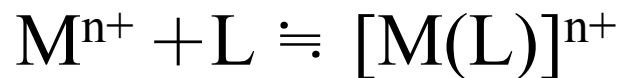


$$K_{\text{稳}} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = 4.82 \times 10^{12}$$

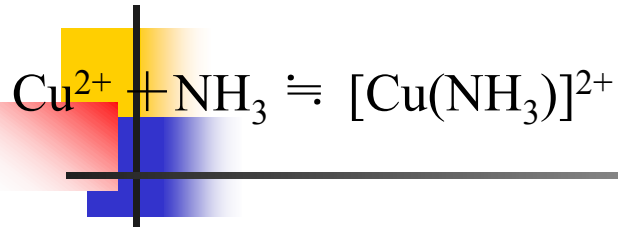


(2) 逐层稳定常数

定义：因为配合物在溶液中分步逐层进行的，每一步平衡常数即逐层稳定常数



$$K_1 = \frac{[ML]^{n+}}{[M^{n+}][L]} \quad \dots\dots\dots$$



$$K_1 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]} = 10^{4.2}$$



$$K_2 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+} [\text{NH}_3]} = 10^{3.5}$$



$$K_3 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+} [\text{NH}_3]} = 10^{2.9}$$



$$K_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+} [\text{NH}_3]} = 10^{2.1}$$



显然

$$K_1 k_2 k_3 \dots k_n = \prod_{j=1}^n k_j = \beta$$

一般情况下，逐层稳定常数呈现递减趋势

(3) 积累稳定常数(β_j)

β_j 是用中心离子和配体的浓度来描述的，
与 k_j 既有区别又有联络



$$\beta_1 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]} = 10^{4.15}$$



$$\beta_2 = k_1 k_2 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^2} = 10^{7.65}$$





$$\beta_j = K_1 K_2 K_3 \dots K_j$$

显然

最高配位数的合计稳定常数等于总稳定常数：

$$\beta_n = K_{\text{稳}}$$



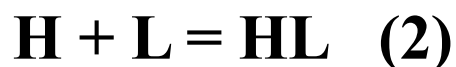
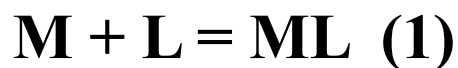
(4) 平均稳定常数 \bar{k}

配离子的平均稳定常数等于其逐层连续稳定常数的几何平均值

$$\bar{K} = (K_1 k_2 k_3 \dots k_n)^{1/n} = \beta^{1/n}$$

可直接用平均稳定常数比较配合物的稳定性

(5) 条件稳定常数(β')

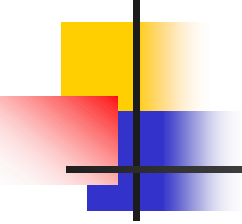


竞争

条件稳定常数 $\beta' = \frac{[ML]}{[M][L']}$

$$[L'] = [L] + [HL]$$

由HL的电离常数 K_a 推得: $[L'] = [L] (1 + [H^+]/K_a)$



令： $\alpha = 1 + [\text{H}^+]/K_a$

则： $\beta' = \beta / \alpha$

当酸度足够小， $[\text{L}'] = [\text{L}]$ ，既 $\beta' = \beta$

当酸度较大， $[\text{L}'] > [\text{L}]$ ，既 $\beta' < \beta$ ，

条件稳定常数是校正了酸度影响后的配合物的
稳定常数

(6) 热力学稳定常数 β_T

热力学稳定常数：从活度求得的稳定常数

$$M + nL \rightleftharpoons ML_n$$
$$\beta_T = \frac{(ML_n)}{(M)(L)^n}$$

(ML_n) 、 (M) 和 (L) 分别表达配合物、金属离子以及配体的活度
活度等于浓度乘以活度系数，所以：

$$\beta_T = \frac{(ML_n)}{(M)(L)^n} = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \cdot \frac{f_{ML_n}}{f_M \cdot f_L^n} = \beta_c \frac{f_{ML_n}}{f_M \cdot f_L^n}$$

浓度稳定常数

5.2 影响配合物稳定性的原因



中心离子性质对配合物稳定性的影响

一般来说，过渡金属离子形成配合物的能力比主族离子强而主族金属中，又以电荷少、半径大的碱金属离子等最弱

① 惰气型金属离子

碱金属： Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+

碱土金属： Be^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+}

及： Al^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Y^{3+} 、 La^{3+}

一般以为它们与配体间的作用主要是静电作用，金属离子 z/r 越大，配合物越稳定。

表 二苯酰甲烷配合物 $\lg k_1$ 值 (30℃, 75%二氧六环)

M^+	$\lg K_1$	M^{2+}	$\lg K_1$
Li^+	5.95	Be^{2+}	
13.62			
Na^+	4.18	Mg^{2+}	8.54
K^+	3.67	Ca^{2+}	7.17
Rb^+	3.52	Sr^{2+}	6.40
Cs^+	3.42	Ba^{2+}	6.10

$Li > Na > K > Rb > Cs$

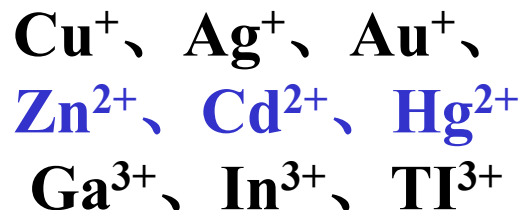
$Be > Mg > Ca > Sr > Ba$

电荷相同，半径越大，稳定相越差

高价金属配合物稳定性比低价金属离子配合物稳定性要高



② d¹⁰型金属离子



其配合物一般比电荷相同、体积相近惰气型金属离子的配合物稳定性高

对于Zn副族来说，大量的数据表白：





③ $d^{10}s^2$ 型配合物

Ga^+ 、 In^+ 、 Tl^+

Ge^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+}

As^{3+} 、 Sb^{3+} 、 Bi^{3+}

数据少，极难探讨其规律性

但是，从既有数据能够看出：

这些离子的配合物的稳定性比电荷相同、半径相近的惰气型离子的相应配合物高



③ d¹⁻⁹型配合物

过渡金属离子，电荷高，半径小

研究发觉第一过渡系列金属离子的高自旋八面体配合物，其稳定性顺序如下：

Irving-Williams顺序：



CFSE(Dq)	0	-4	-8	-12	-6	0
-----------------	----------	-----------	-----------	------------	-----------	----------

Irving-Williams顺序，可用CFSE解释。

Ni²⁺ < Cu²⁺，可用Jahn-Teller效应解释。

对于第二、第三过渡系列金属离子的配合物稳定性因为数据少，还难以进行详细讨论

5.2 影响配合物稳定性的原因

配体性质对配合物稳定性的影响

① 配体碱性

配体的碱性表达结合质子的能力，既配体的亲核能力配体的碱性越强，表达它的亲核能力也越强。



↓
质子化常数



配位原子相同，构造类似的配体与同种金属离子形成配合物时，配体碱性越强，配合物越稳定。

例：Cu²⁺的配合物：

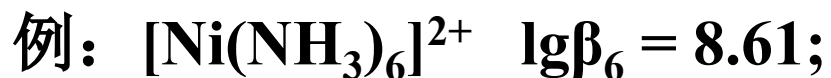
配体	lgK ^H	lgK ₁
BrCH ₂ CO ₂ H	2.86	1.59
ICH ₂ CO ₂ H	4.05	1.91
phCH ₂ CO ₂ H	4.31	1.98

5.2 影响配合物稳定性的原因



螯合效应

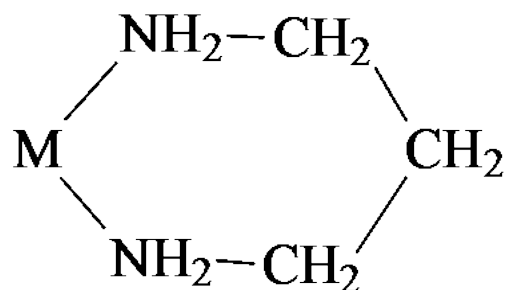
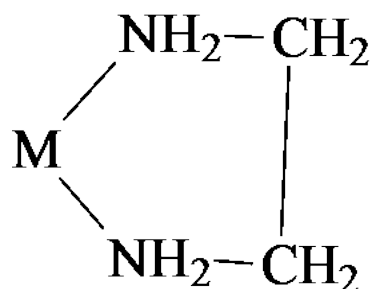
螯合效应：螯合环的形成使配合物稳定性与构成和构造相同的非螯合配合物相比大大提升，称为螯合效应。



① 螯合环的大小

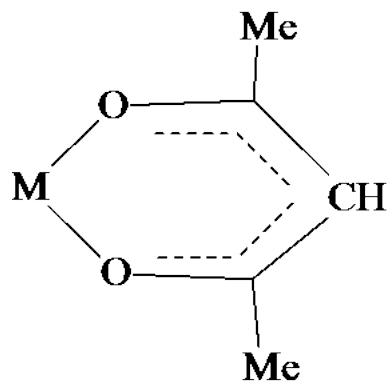
A、5元及6元饱和环稳定性很好，且5元饱和环更为稳定。

如：乙二胺与1, 3-丙二胺相比，形成的配合物更为稳定。



B、具有共轭体系的六原子环螯合物也很稳定。

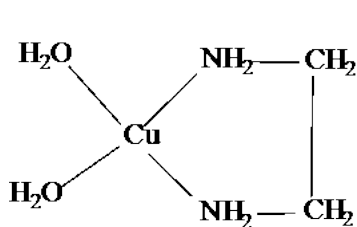
如：乙酰丙酮的负离子配合物， $M(\text{acac})_n$ 。



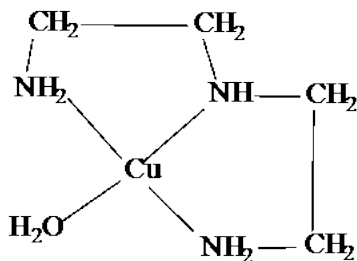
5.2 影响配合物稳定性的原因

② 螯合环的数目

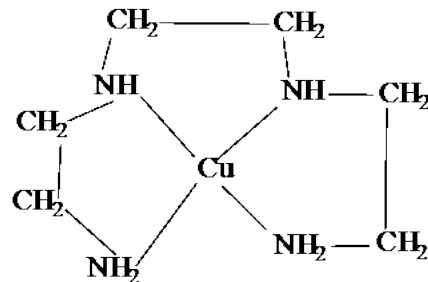
试验证明：对构造上相同的某些多齿配体而言形成的螯合环数目越多，螯合物越稳定。



$$\lg\beta_1=10.72$$



$$\lg\beta_1=15.9$$



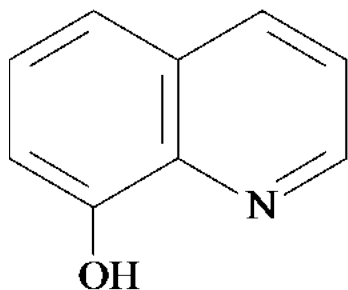
$$\lg\beta_1=20.5$$

5.2 影响配合物稳定性的原因

③ 空间位阻和强制构型

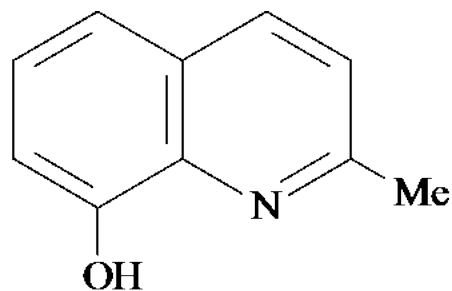
空间位阻：在多齿配体的配位原子附近假如结合着体积较大的基团则有可能阻碍配合物的顺利形成，从而降低配合物的稳定性

如：



8-羟基喹啉

$$\lg\beta_2(\text{Cu}^{2+}) = 13.11$$



2-甲基-8-羟基喹啉

$$\lg\beta_2(\text{Cu}^{2+}) = 12.31$$

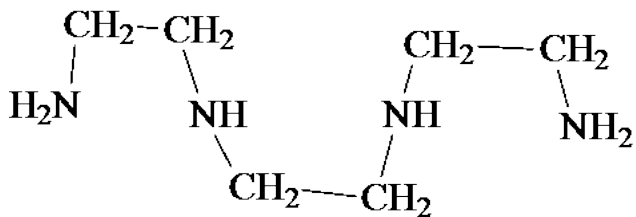


强制构型 \longrightarrow 中心离子形成配合物时要求一定的空间构型

Cu^{2+} 倾向于形成平面正方形配合物。

Zn^{2+} 倾向于形成四面体配合物。

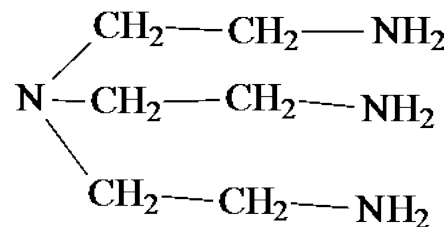
所以：



(适于平面正方形)

$$\lg K(\text{Cu}^{2+}) = 20.8$$

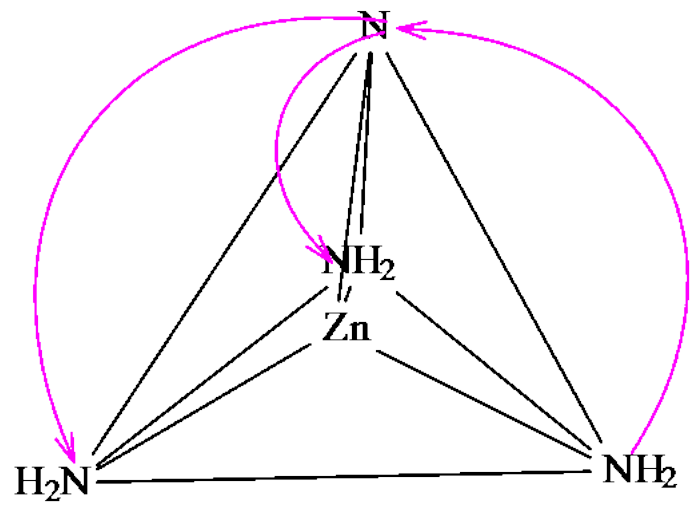
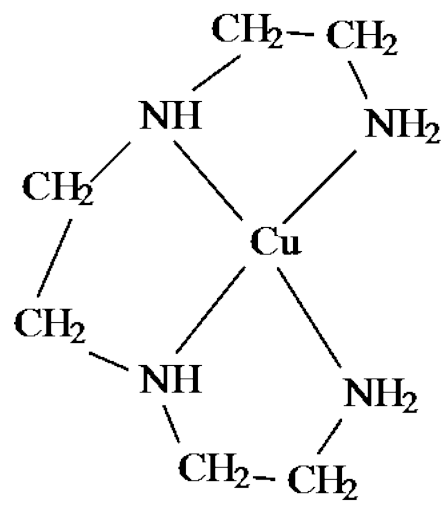
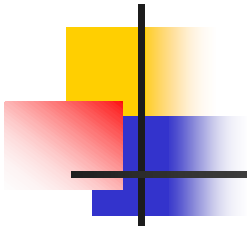
$$\lg K(\text{Zn}^{2+}) = 12.1$$



(适于四面体构型)

$$\lg K(\text{Cu}^{2+}) = 18.8$$

$$\lg K(\text{Zn}^{2+}) = 14.7$$



5.2 影响配合物稳定性的原因

软硬酸碱理论 (HSAB)

1、软硬酸、碱概念

硬酸：其接受电子对的原子（离子）正电荷高，体积小，变形性低。

如： Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 。

软酸：其接受电子对的原子（离子）正电荷低（或为0），体积大，变形性高。如： Cu^+ 、 Ag^+ 、 Au^+ 。

硬碱：其给出电子对的原子变形性小，电负性大。如 F^- 、 OH^- 。

软碱：其给出电子对的原子变形性大，电负性小。如 I^- 、 S^{2-} 。

软, 硬和交界酸的分类表

硬



酸





交界酸





$\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}, \text{Pd}^{2+}, \text{Pt}^{2+}, \text{Pt}^{4+}$

$\text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Au}^+, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^+, \text{Hg}^{2+}$

软

$\text{BH}_3, \text{Ga}(\text{CH}_3)_3, \text{GaCl}_3, \text{GaBr}_3, \text{GaI}_3, \text{Ti}^+, \text{Tl}(\text{CH}_3)_3$

CH_2 , 碳烯类

π 接受体: 三硝基苯, 醌类

酸

$\text{HO}^+, \text{RO}^+, \text{RS}^+, \text{RSe}^+, \text{Te}^{4+}, \text{RTe}^+$

$\text{Br}_2, \text{Br}^+, \text{I}_2, \text{I}^+, \text{ICN}$ 等

金属

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/748130036110006140>