

【选必二 晶体】【一化辞典】7 配位键与配合物（重要）

配位键

1. 定义：成键原子或离子一方提供**空轨道**，另一方提供**孤电子对**而形成的这类“电子对给予-接受”键被称为**配位键**。

2. 特点：

(1) 配位键是一种特殊的共价键，配位键同样具有共价键的饱和性和方向性。

(2) 配位键与普通共价键只是形成过程上有所不同。配位键的共用电子对由成键原子单方面提供，普通共价键的共用电子对由成键原子双方共同提供，但它们的实质是相同的，都是由成键原子双方共用。形成 NH_4^+ 后，这四个共价键的键长、键角、键能完全相同，表现的化学性质也完全相同，所以 NH_4^+ 空间构型为正四面体。

配位键

3. 形成条件：

- ①成键的一方，有能够**提供孤电子对**的原子，
- ②成键的另一方，具有能够**接受孤电子对**的**空轨道**。

4. 表示方法：电子对(给予体) $\text{A} \rightarrow \text{B}$ (电子对接受体)或 $\text{A}-\text{B}$

NH_4^+ ：

H_3O^+ ：

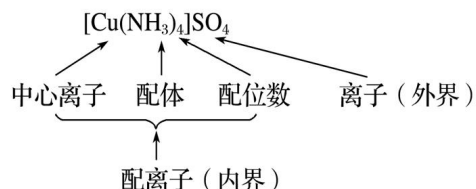
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ：

配合物

1. 概念:

通常把金属离子或原子(称为中心离子或原子)与某些分子或离子(称为配体或配位体)以**配位键**结合形成的化合物称为**配位化合物**, 简称**配合物**。如 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 、 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ 等均为配合物。

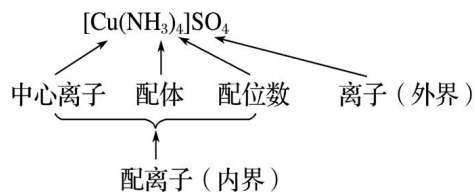
2. 形成: 配合物 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 的组成如图所示:



(1) 中心原子(离子): 提供空轨道, 接受孤电子对。通常是**过渡元素**的原子或离子, 如**Fe**、**Ni**、**Fe³⁺**、**Cu²⁺**、**Zn²⁺**、**Ag⁺**、**Co³⁺**、**Cr³⁺**等。许多过渡元素的离子对多种配体具有较强的结合力, 因此, 过渡金属配合物远比主族金属配合物多。

配合物

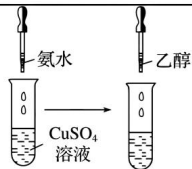
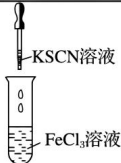
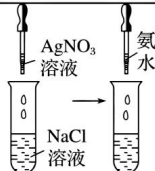
配合物 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 的组成如图所示:



(2) 配体: 提供孤电子对的离子或分子, 如**CO**、**NH₃**、**H₂O**、**OH⁻**、**F⁻**、**Cl⁻**、**CN⁻**、**SCN⁻**等。配体中直接同中心原子配位的原子叫做配位原子。配位原子必须是含有孤电子对的原子, 如NH₃中的N原子, H₂O中的O原子等。

(3) 配位数: 直接与中心原子形成的配位键的数目。如 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 中Fe²⁺的配位数为6。

常见配合物的形成实验

实验操作	实验现象	有关离子方程式
	滴加氨水后，试管中首先出现蓝色沉淀，氨水过量后沉淀逐渐溶解，得到深蓝色的透明溶液，滴加乙醇后析出深蓝色晶体	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{NH}_4^+$ $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{OH}^-$ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{乙醇}} [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \downarrow$
	溶液变为红色	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})_3$
	滴加 AgNO_3 溶液后，试管中出现白色沉淀，再滴加氨水后沉淀溶解，溶液呈无色	$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl} \downarrow$ $\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$

化学与生命

血红蛋白中的配位键

在血液中,氧气的输送是由血红蛋白来完成的。那么,氧气和血红蛋白是怎样结合的呢?载氧前,血红蛋白中 Fe^{2+} 与卟啉环中的四个氮原子和蛋白质上咪唑环的氮原子均通过配位键相连。此时, Fe^{2+} 没有嵌入卟啉环平面,而是位于其下方约 0.08 nm 处 [图 2-3-9 (a)]。载氧后,氧分子通过配位键与 Fe^{2+} 连接,使 Fe^{2+} 滑入卟啉环中 [图 2-3-9 (b)]。

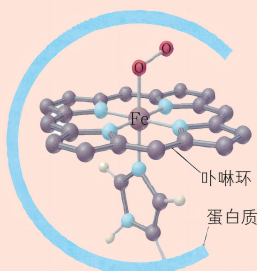


图2-3-8 血红蛋白中的配位键

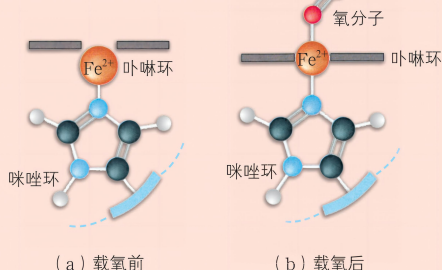


图2-3-9 载氧前与载氧后血红蛋白中 Fe^{2+} 的配位情况

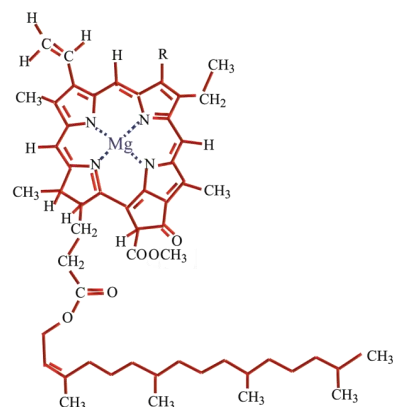


图 4-19 叶绿素的结构示意图

一氧化碳分子也能通过配位键与血红蛋白中的 Fe^{2+} 结合, 并且其结合能力比氧气分子与 Fe^{2+} 的结合能力强得多, 因而会导致血红蛋白与一氧化碳结合失去载氧能力。当一氧化碳的浓度超过一定量时, 会导致人体因缺氧而中毒。

配合物的形成与颜色的改变（鲁科版）

我们熟悉的许多物质都是以配合物形式存在的。

例如 Cu^{2+} 在水溶液中与 H_2O 结合形成水合铜离子 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ，从而使溶液显蓝色。

外界条件的变化往往会影响配合物的存在形式。

1. Fe^{3+} 在水溶液中由于水解与 OH^- 配位而显黄色，而在酸化抑制水解的情况下，生成的水合铁离子 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 溶液为无色（非常浅的紫色，肉眼无法识别）。
2. FeCl_3 溶液含有 $[\text{FeCl}_4]^-$ ，使溶液呈黄色。
3. CuCl_2 溶液中存在平衡： $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ (蓝色) + $4\text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{CuCl}_4]^{2-}$ (黄色) + $4\text{H}_2\text{O}$ $\Delta H > 0$
 Cl^- 和 H_2O 相互竞争引起平衡移动，从而使溶液颜色发生改变。
加水稀释：溶液由黄绿色变为蓝色；加热：溶液由蓝色变为黄绿色

配合物的形成与颜色的改变（鲁科版）

4. 有些配合物显现出特征颜色，从而可以用于物质的检验。

例如，在化学必修课程中你已经学过用 SCN^- 检验 Fe^{3+} ， SCN^- 能够以不同的比例通过配位键与 Fe^{3+} 结合生成 $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$ （ $n=1\sim 6$ ）而呈现血红色； n 不同，配离子颜色的深浅也略有不同。

5. 与 OH^- 相比， NH_3 与 Cu^{2+} 配位生成的四氨合铜离子 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 呈现更深的蓝色。