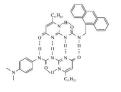
- 3. 某超分子的结构如图所示,下列有关超分子的描述不正确的是
 - A. 该超分子是两个不同的分子通过氢键形成的分子聚集体
 - B. 超分子的特征是分子识别和分子自组装
 - C. 超分子就是高分子
 - D. 图示中的超分子中的 N 原子采取 sp²、sp³ 杂化
- 4. 下列说法正确的是
 - A HCl和Cl。分子中均含有s-ng键



- 5. 物质结构决定物质的性质。下列说法错误的是
 - A. 由于钙离子半径大于镁离子半径,可推测碳酸钙的分解温度高于碳酸镁 从产物看
 - B. 由于氢键的存在,可推测邻羟基苯甲醛沸点高于对羟基苯甲醛
 - C. 由于 N 的电负性小于 F, 可推测 NH3 具有碱性(可与 H+结合)而 NF3 没有碱性
 - D. 由于孤电子对排斥作用较大,可推测单个水分子中 \angle H-O-H 小于 $Ti(H_2O)6^{2+}$ 中 \angle H-O-H

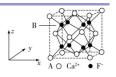
D. 因金属性 K>Na>Mg,所以熔点: KCl>NaCl>MgCl₂

10. 近日, 科学家研究利用 CaF2 晶体释放出的 Ca²⁺和 F.脱除硅烷, 拓展了金属氟化物材料的生物医学功能。下列说法错误的是

- A. F、Si和 Ca,原子半径依次增大
- B. SiO_2 与 OF_2 的晶体类型及氧原子的杂化方式均相同
- C. 图中 A 处原子分数坐标为(0,0,0),则 B 处原子分数坐标

为(1/4, 1/4, 3/4)

D. 脱除硅烷反应速率依赖于晶体提供自由氟离子的能力,脱硅能力 $BaF_2 < CaF_2 < MgF_2$



配合物与超分子

2025.04.27

一、配位键

条 件

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。

 $H_2NCH_2CH_2NH_2$

形 成

如分子有NH₃、H₂O、CO、乙二胺等; 一方能提供孤电子对 离子有CI-、OH-、CN-、SCN-、C₂O₄²等。

孤电子对: 分子或离子中没有与其他原子共用的电子对

另一方能提供空轨道

如Fe、Ni、Fe³⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Ag⁺、 Co3+、Cr3+等过渡金属的原子或离子。 (非金属元素中也可能有,如B)

配位键是一种特殊的共价键,同样具有饱和性和方向性。

一、配位键

配位键的表示方法

(电子对给体)A→B(电子对接受体)或A—B

[H:O:H]+ 例如: H₃O+的电子式为

结构式为:
$$\begin{bmatrix} H-O-H \\ \downarrow \\ H \end{bmatrix}^{\dagger} \stackrel{\text{II}}{=} \begin{bmatrix} H-O-H \\ \downarrow \\ H \end{bmatrix}^{\dagger}$$

$$\left[\begin{array}{c} H_2O \\ \downarrow \\ H_2O \rightarrow Cu \leftarrow OH_2 \\ \uparrow \\ H_2O \end{array}\right]^{2+} \stackrel{}{\Longrightarrow} \left[\begin{array}{c} H_2O \\ \downarrow \\ H_2O - Cu - OH_2 \\ \downarrow \\ H_2O \end{array}\right]$$

二、配位化合物

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。



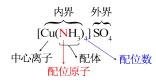
配位化合物一定含有配位键

但含有配位键的化合物不一定是配位化合物

例如: CO、NH₄+、H₃O+、SO₄²-、P₂O₅

二、配位化合物

配合物的组成



[Cu(NH₃)₄]²⁺称为<mark>配离子</mark>,为配合 物的内界,是配合物的特征部分

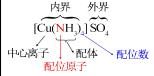
SO₄2-仍为游离的离子,为配合物 的外界。表示在方括号外,离中心 较远。内界与外界之间以离子键结

对于配合物,外界在水溶液中易电离,但内界却难电离。 但并不是不能电离

有些配合物没有外界,如Ni(CO)4

二、配位化合物

(1) 中心离子(或中心原子)-一电子对接受体



中心离子大多数是带正电荷的金属阳离子, 其中以过渡金属离子居多,如Mn2+、Fe3+、 Co²⁺、Ni²⁺、Cu²⁺、Ag+等,少数高氧化 态的非金属元素也可以作中心离子,如 [BF₄]-中的B(III)等。



Ni²⁺



47Ag: 4d105s1

28Ni: 3d84s2

二、配位化合物

(2) 配体(离子或中性分子) — -电子对给予体

单齿配体	只有 <mark>一个</mark> 配位	原子的配体	多齿配体 含有多个配位原子的配体		
中性配体	配位原子	离子配体	配位原子	9 0	草酸根
H ₂ O	0	X ⁻	X);—ç″	配位原子: 0
NH ₃	N	OH ⁻	0	-ċ ò-	缩写: ox
CO	C	CN	C	Н.С—СН.	乙二胺
RNH ₂	N	NO ₂	N	H _. N: :NH ₂	配位原子: N
•		SCN ⁻	S	112144 114112	缩写: en



注意:对于配体中两端原子均有孤电子 对时,<u>电负性小的原子为配位原子</u>。如 配体CO、CN-中的C为配位原子。

配位原子指配体中给出孤电子对与中心直接形成配位键的原子。

二、配位化合物

(3) 配位数——与一个中心原子成键的配位原子总数(2、4、6较常见) 注意配体数和配位数的区别

单齿配体形成的配合物,中心离子的配位数=配体的数目

 K₃[Fe(CN)₆]
 Na[Al(OH)₄]
 [Co(NH₃)₅(H₂O)]Cl₃

 配位数: 6
 配位数: 4
 配位数: 5+1=6

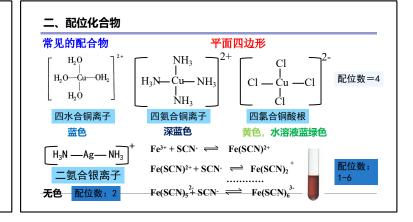
H_2 H_2 \rceil^{2+}	常见多	齿配体	
H ₂ C CH ₂	分子式	名称	缩写符号
H ₂ C Cu CH ₂	., , , ,	草酸根	(ox)
$\begin{bmatrix} \mathbf{N} & \mathbf{N} \\ \mathbf{H}_2 & \mathbf{H}_2 \end{bmatrix}$	$ \begin{array}{c c} \mathbf{H_2C} & \mathbf{-CH_2} \\ & \\ & \mathbf{H_2N} \\ \end{array} $	乙二胺	(en)
$[Cu(en)_2]^{2+}$		邻菲罗啉	(o-phen)
配位数: 2×2=4		联吡啶	(bipy)
若配体是 <mark>多齿配体</mark> ,配体 的数目≠中心离子的配位数	HÖOCCH ₂ CH ₂ COÖH :NCH ₂ CH ₂ N: HÖOCCH ₂ CH ₂ COÖH	乙二胺 四乙酸	(H ₄ edta)

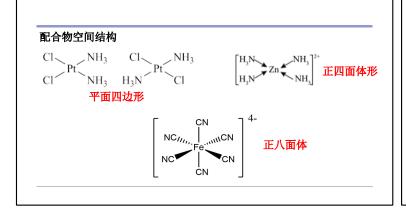
二、配位化合物

(4) 配离子的电荷:等于中心离子和配体总电荷的代数和,如:[Fe(SCN)₆]³-

如何计算配离子的电荷?

如何计算中心离子的化合价?





配合物的形成对性质的影响

1. 对溶解性的影响

一些难溶于水的金属氢氧化物、卤化物、氰化物,可以溶解于氨水中,或依次溶解于含过量的OH、Ch、Br、I、CN·的溶液中,形成可溶性的配合物。

如: $Cu(OH)_2 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^{-}$

Al(OH)₃ + NaOH = Na[Al(OH)₄] 四羟基合铝酸钠

 $\mathbf{AgCl} + 2\mathbf{NH_3} \cdot \mathbf{H_2O} = \mathbf{Ag(NH_3)_2Cl} + 2\mathbf{H_2O}$

 $Au+HNO_3+3HCl = AuCl_3+NO+2H_2O$ $AuCl_3+HCl = HAuCl_4$

在CI-的浓度极高时,形成的CuCl₄2-呈黄色。

配合物的形成对性质的影响

3. 稳定性增强 配合物具有一定的稳定性,配位键越强,配合物越稳定。

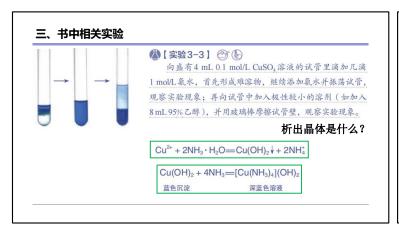
(1)当中心原子(离子)相同时,配合物的稳定性与配体的性质有关。

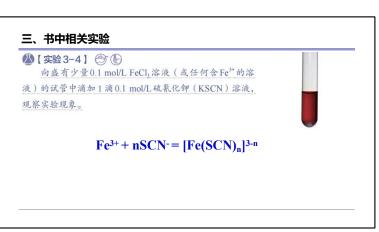
例如,血红素中的 Fe^{2+} 与 $CO分子形成的配位键比Fe^{2+}$ 与 O_2 分子形成的配位键强,因此血红素中的 Fe^{2+} 与 $CO分子结合后,就很难再与<math>O_2$ 分子结合,血红素失去输送氧气的功能,从而导致人体CO中毒。

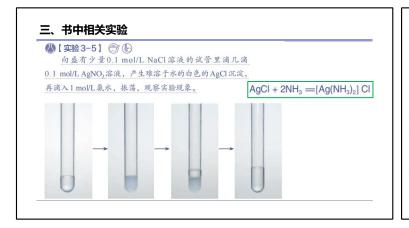
(2)相对的稳定性 CuSO₄(aq) 蓝色沉淀 **氨水** 深蓝色溶液 HsO₄

【思考】[Cu(NH3)4]2+中加入Na2S会有什么现象?为什么?

 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}(aq) \xrightarrow{Na_2S}$ 黑色沉淀, $K_{sp}(CuS)$ 极小,比配合物更稳定。







2. (1)人体内血红蛋白是 Fe^2 +卟啉配合物, Fe^2 +与 O_2 结合形成配合物,而 CO与血红蛋白中 Fe^2 +也能形成配合物。根据生活常识,比较说明其配合物 的稳定性。

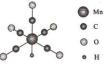
血红蛋白中Fe2+与CO形成的配合物更稳定。

 $(2)[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 与 $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ 哪个配位离子更稳定?原因是什么? $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 更稳定。因为N和O都有孤电子对,但O电负性大,吸引孤电子对的能力强,故 NH_5 提供孤电子对的能力比 H_5O 大。

 $(3)NH_3$ 与 Cu^2+ 形成配合物,但 NF_3 很难与 Cu^2+ 形成配合物,原因是什么? 电负性: F>H,使得 NF_3 提供孤电子对的能力小于 NH_3 。

类型二:配位原子、配体、配位数的分析与判断

(2021海南19节选)配位化合物中的中心原子配位数是指和中 心原子直接成键的原子的数目。HMn(CO)。中锰原子的配位数 为 6。



类型三: 与硼有关的问题

 $(1) 2p_x^{1}2p_y^{0}2p_z^{0}$

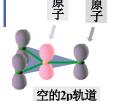
3个价电子,4个价层轨道 价电子数<价轨道数

B: 2s²2p¹

缺电子元素可形成配位键





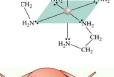


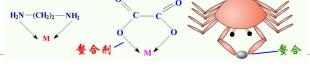
典例1: BF,的分子结构特点 BF, +:NH,=F,B←NH,

类型四: 螯合作用

螯合作用:由中心离子和多齿配体结 合而成的具有环状结构的配合物。螯 合物具有特殊的稳定性。整合物比结 构相似且配原子相同的非螯形配合物







1. (2016 江苏卷)|Zn(CN)₄|2-中Zn²⁺与CN-的C原子形成配位键。不考 虑空间构型,[Zn(CN)4]2的结构可用示意图表示为_



2. AICI3在熔融态、气态和非极性溶剂中均以二聚体的形 式存在,写出其二聚体的结构示意图



3. [2019·新课标Ⅲ]FeCl₃中的化学键具有明显的共价性,蒸 汽状态下以双聚分子存在的FeCl₃的结构式为_____,其中 Fe的配位数为_4__。



4. CO为配合物中常见的配体。CO作配体时,提供孤电子对的通常是C原子而不是O 原子, 其原因是

C的电负性比O小,C原子提供孤电子对的倾向更大,更易形成配位键

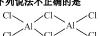
5. 配位化学创始人维尔纳发现,取CoCl₃·6NH₃(黄色)、CoCl₃·5NH₃(紫红色)、 CoCl₃·4NH₃(绿色)和CoCl₃·4NH₃(紫色)四种化合物各1 mol, 分别溶于水, 加入足量 硝酸银溶液,立即产生氯化银,沉淀的量分别为3 mol、2 mol、1 mol和1 mol。 ①请根据实验事实用配合物的形式写出它们的化学式。

C₀Cl₃·6NH₃ [C₀(NH₃)₆|Cl₃ , C₀Cl₃·4NH₃(绿色和紫色) [C₀(NH₃)₄Cl₂|Cl 。

②上述配合物中,中心离子的配位数都是____6___。

【202301月浙江】共价化合物AI,CI。中所有原子均满足8电子稳定结构,一定条件下 可发生反应: Al₂Cl₆+2NH₃=2Al(NH₃)Cl₃,下列说法不正确的是

- A. Al₂Cl₆的结构式为
- B. Al₂Cl₆为非极性分子
- C. 该反应中NH₃的配位能力大于氯
- D. Al₂Br₆比Al₂Cl₆更难与NH₃发生反应



1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
AC	С	C	C	A	D	BD	D	C	C	В	A
13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	
В	D	AD	С	С	D	С	С	AC	D	C	
Cu²+形成 H ₃		-HO Ni	CH ₃		O。故答	案为: H	_Ю 与 С	u产的自己在	Z键比 N	H₃ 与 Cu	产的弱。
(2)过氧化	氢为氧化	н 七剂,将	Cu氧化	为Cu²+,	氨分子		形成配位	键【原】			4合,增强
25. (1)① (2)过氧化 了 Cu 单 	氢为氧化	н 七剂,将	Cu氧化	为Cu²+,	氨分子	与 Cu ²⁺)	形成配位	键【原】			66、增强

7. 下列关于配合物的说法中不正确的是

A. 许多过渡金属离子对多种配体具有很强的结合力,因而过渡金属配合物远比主族金属配合物多

B. 配合物中,中心离子与配体间、配离子与酸根离子间都是以配位键结合

C. 配离子中,中心离子提供空轨道,配体提供孤电子对

D. 中心离子所结合配体的个数称为配位数,不同离子的配位数可能不同

配体数不一定等于配位数,如多齿配体

15. Fe²⁺的配位化合物较稳定且用运广泛。Fe²⁺可与H₂O、SCN、F等配体形成溶液呈浅紫色的
[Fe(H₂O)₂P²⁺、红色的[Fe(SCN)₂P²-、无色的
[Fef₃P²配离了。某同学按如下步骤完成实验:

□知: 向 Co²⁺的溶液中加入KSCN 溶液生成
蓝色的[Co(SCN)₂P²的配离子: Co²⁺不能与于形成配位离子。下列说法正确的是 F· 更容易与Fe³⁺配位

A. Fe 郑即电离能(1)₃大于第三电离能(1)₃B. 向溶液中滴加少量 NaOH 溶液。溶液逐渐变为浅紫色

C. 配离子[Fe(H₂O)₂P²H-O-H的键角与H₂O 分子中 H-O-H的键角相等

D. 可用 NaF 和 KSCN 溶液检验 FeC1; 溶液中是含含有 Co²⁺
先加NaF,掩蔽Fe³⁺,再加KSCN

21. 冠醚能与阳离子作用,将阳离子以及对应的阴离子都带入有机溶剂,例如KMnO₄ 水溶液对烯烃的氧化效果较差,在烯烃中溶入 冠醚,可使氧化反应迅速发生, 原理如图。下列说法错误的是 A. 冠醚属于超骨子 B. 冠醚与K-结合后将 MnO₄ 带入烯烃中,MnO₄与烯烃充分接触而迅速反应 C. K.通过配位键与冠醚相结合 偶极-离子静电作用

四、超分子

- 1.定义:超分子是由两种或两种以上的分子通过分子间相互作用形成的分子聚集体。 超分子定义中的分子是广义的,包括离子。
- 2. 徽粒间作用力—非共价键,主要是静电作用、范德华力和氢键、疏水作用以及一 些分子与金属离子形成的弱配位作用(偶极-离子静电作用)等。
- 3.结构特点: 超分子是组成复杂的,有组织的分子聚集体,并保持一定的完整性使其 具有明确的微观结构和宏观特性。超分子这种分子聚集体,有的是有限的,有的是无 限伸展的。 分离C60和C70
- 4.超分子的重要特征: (1) 分子识别

冠醚识别碱金属离子(如K+)

(2) 自组装 双分子膜

四、超分子

1.分子识别

(1) "杯酚"分离C60和C70





向C60和C70的混合物中加入一种空腔 大小适配C60的"杯酚",再加入甲苯 溶剂,溶解未装入"杯酚"的C70, 过滤后分离C70; 再向不溶物中加入 氯仿,溶解"杯酚"而将不溶解的 C₆₀释放出来并沉淀。

杯酚与 C_{60} 通过<mark>范德华力</mark>相结合, 通过尺寸匹配实现分子识别



四、超分子

1.分子识别

(2) 冠醚识别碱金属离子(如K+)

冠醚是皇冠状的分子,有不同大小的空穴,能与正离子,尤其是碱金属离子相匹配





冠醚	冠醚空腔直径/pm	适合的粒子(直径/pm)		
12-班-4	120~150	Li*(152)		
15-班-5	170~220	Na*(204)		
18- 冠 -6	260~320	K*(276)		
		Rb*(304)		
21-短-7	340~430	Cs+(334)		



C 原子是环的骨架,稳定了整个冠醚,O 原子吸引阳离子。

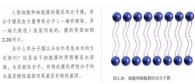
冠醚与金属阳离子通过静电作用相结合。

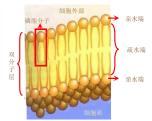
不同冠醚的空腔尺寸不同,与不同的阳离子相匹配,从而实现选择性结合。

四、超分子

2.自组装

超分子组装的过程称为分子自组装,自组装过程是使超分子产生高度有序的过程。



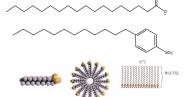


超分子自组装:分子之间依靠分子间相互作用, 自发的结合起来,形成分立的或伸展的超分子。

四、超分子

2.自组装

表面活性剂:一端为亲水基团,另一端为疏水基团。



硬脂酸根 (传统肥皂的有效成分之一)

十二烷基苯磺酸根 (合成洗涤剂中常用的表面活性剂)

低浓度时,优先在溶液表面形成单分子 层,降低表面张力。 高浓度时,剩余的表面活性剂在溶液中 形成胶束。

【202406浙江】物质微观结构决定宏观性质,进而影响用途。下列结构或性质不能 解释其用途的是

选项	结构或性质	用途
A	石墨呈层状结构,层间以范德华力结合	石墨可用作润滑剂
В	SO ₂ 具有氧化性	SO ₂ 可用作漂白剂
С	聚丙烯酸钠(聚丙烯酸钠可用于制备高吸水性 树脂
D	冠醚18-冠-6空腔直径(260~320pm)与K+ 直径(276pm)接近	冠醚18-冠-6可识别K+,能增大 KMnO ₄ 在有机溶剂中的溶解度

【2024吉林高考】环六糊精(D-吡喃葡萄糖缩合物)具有空腔结构,腔内极性较小,腔外极性较大,可包合某些分子形成超分子。图1、图2和图3分别表示环六糊精结构、超分子示意图及相关应用。下列说法错误的是



- A. 环六糊精属于寡糖 B. 非极性分子均可被环六糊精包合形成超分子 直径匹配 C. 图2中甲氧基暴露在反应环境中
- D. 可用萃取法分离环六糊精和氯代苯甲醚 H₂O为萃取剂,环六糊精溶在水中

【2024潮北】科学家合成了一种如图所示的纳米"分子客车",能装载多种稠环芳香 烃。三种芳烃与"分子客车"的结合常数(值越大越稳定)见表。下列说法错误的是

芳烃	芘	并四苯	蔻	B 2.2mm
结构				
结合常数	385	3764	176000	0.7nm

- A. 芳烃与"分子客车"可通过分子间相互作用形成超分子
- B. 并四苯直立装载与平躺装载的稳定性基本相同 **芳烃π电子平**行
- C. 从分子大小适配看"分子客车"可装载2个芘
- D. 芳烃π电子数越多越有利于和"分子客车"的结合