

关于叶绿素中配位键的教学思考



湖北 邢泰宇 许剑平

2009 年版人教版化学选修 3 第 43 页将叶绿素配合物叶绿素的结构表示为图 1。图中上、下方的 N 原子与 Mg 原子以虚线相连,左、右方的 N 原子与 Mg 原子以实线相连。课本编写者想表示这 4 个 N 原子原子与 Mg 原子原子间的成键情况不尽相同,用虚线和实线以示区别。那虚线和实线到底哪个表示配位键,亦或是表示一般共价键?

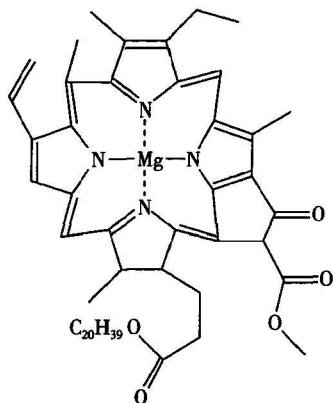


图 1 叶绿素结构 1

一、叶绿素中镁、氮原子的成键情况分析

1. 虚线和实线表示配位键和一般共价键

该问题在中学化学界的争论由来已久,2005 年有文献中阐述,虚线和实线分别表示两个配位键、两个共价键。有的老师认为,从中心离子 Mg^{2+} 来看,一是镁的电负性为 1.2,金属性较强,氮的电负性为 3.0,非金属性较强,二者电负性差异较大,一般不易通过共用电子对形成共价键;二则 Mg^{2+} 带有 2 个单位正电荷,电荷较高,利于形成较高配位数的配位单元,故此虚线和实线都表示配位键。还有的老师从氮原子成键情况分析:以虚线与 Mg 原子相连的 N 原子已经与 C 原子形成三个共价键,N 原子上的三个成单电子均配对,形成八电子稳定结构,还有一对孤电子对可与 Mg 形成配位键;而以实线与 Mg 原子相连的 N 原子与 C 原子形成两个共价键,N 原子上的三个单电子配对两个,还有一个单电子要与 Mg 原子配对,形成一般共价键。争论的

焦点主要为 N 原子与 Mg 原子以实线相连的键是配位键还是一般共价键。

2. 虚线和实线均表示配位键

笔者认为要分析叶绿素中镁、氮原子的成键情况,除了分析中心离子、配原子,还应了解其配体的结构。叶绿素的配体卟啉是一类大环化合物,它的基本骨架是环状的卟吩,卟吩环由 4 个吡咯环和 4 个次甲基($-CH=$)交替相连形成,如图 2 所示。卟吩大环周围的氢原子,被其他的基团取代,便形成各种不同的卟啉。项斯芬等编著的《中级无机化学》中有这样的描述:卟啉能得到 2 个氢离子,形成 +2 价阳离子,也能给出 2 个质子,形成 -2 价阴离子,后者能与金属离子整合。如与镁离子、亚铁离子等整合,形成金属卟啉配合物,基本骨架结构如图 3 所示。绿色植物中的叶绿素是镁(II)的卟啉配合物,而血红素则是铁(II)的卟啉配合物。

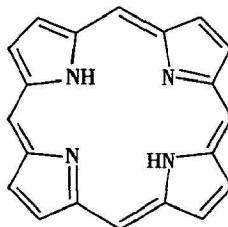


图 2 卟吩结构

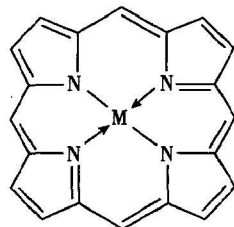


图 3 金属卟啉骨架结构

由此可见,金属卟啉结构中,与 C 原子形成两个共价键的 N 原子带一个单位负电荷,是卟吩失去该 N 原子上的

H 形成的阴离子 $[(C-N:)^-]$ 。 $(-N:)^-$ 已经形成八电子稳定结构,无单电子,既可提供孤电子对与金属离子配位,又有负电荷可以中和中心离子的正电荷,即满足电价,最终形成中性分子内配盐。因此,如图 3 所示的金属卟啉结构中,与 C 原子形成三个共价键的 N 原子,它与金属离子间形成配位键,配位键常用箭头表示,有时也可用没有箭头的短实线表示;与 C 原子形成两个共价键的 N 原子,它与金



属离子间形成的也是配位键,该配位键同时也满足电价,用没有箭头的短实线表示。大学主流化学教材,如曹锡章等主编的第3版《无机化学(下)》、宋天佑等主编的第3版《无机化学(下)》、北京师范大学等主编的第4版《无机化学(下)》及胡宏纹主编的第4版《有机化学(下)》等,均采用类似图3的结构表示卟啉配合物中的配位键,即用箭头和没有箭头的短实线表示镁(II)、铁(II)等的卟啉配合物中的配位键。叶绿素的结构一般用图4表示。

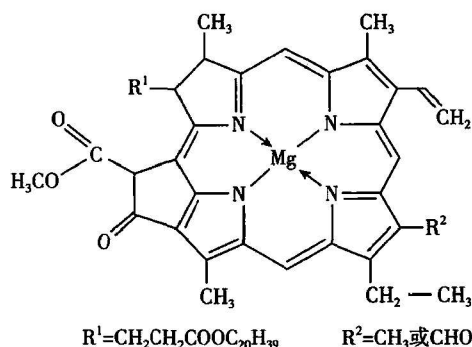


图4 叶绿素结构2

故此,图1所示的2009年版人教版化学选修3第43页卟啉配合物叶绿素的结构中,N原子与Mg原子以虚线相连表示配位键,N原子与Mg原子以实线相连也表示配位键,该配位键同时也满足电价,整个分子构成中性分子内配盐。课本编写者的意思应该是两者成键情况不尽相同,用虚线和实线以示区别,与图4中用箭头和没有箭头的短实线表示并没有本质区别。当然,图4中N原子与Mg原子之间成键情况表达得更加规范和普遍。

2019年版化学选择性必修2物质结构与性质,已将叶绿素的结构示意图换成了图5,教材的编写者可能是基于上述原因,为避免虚线和实线带来的争论,N原子与Mg原子间统一用实线相连,既兼顾了学生的认知水平,又与大学化学主流教材表达保持基本一致,更利于学生后续的学习和深造。

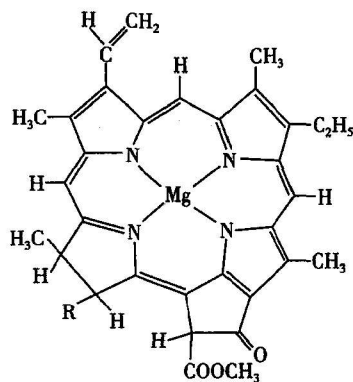


图5 叶绿素结构3

二、教学思考与启示

1. 重视配合物、配位键教学

自1798年法国化学家塔萨厄尔合成第一个配合物以来,目前已合成成千上万种配合物,配合物在化工生产、生物、医药等领域发挥着日益重要的作用。因此,让学生了解配合物的相关知识能让学生深刻认识到化学对创造物质财富、满足人民日益增长的美好生活需求做出的重大贡献。《普通高中化学课程标准(2017年版2020年修订)》(以下简称《课程标准》)中关于配合物、配位键的要求如表1。

表1 《课程标准》关于配合物、配位键的要求

《课程标准》		《普通高中化学课程标准(实验)》
内容要求	学业要求	
2.1 微粒间的相互作用 结合常见的离子化合物和共价分子的实例,认识物质的构成微粒、微粒间相互作用与物质性质的关系。知道配位键的特点,认识简单的配位化合物的成键特征,了解配位化合物的存在与应用 2.5 学生必做实验 • 简单配合物的制备	1. 能说出微粒间作用(离子键、共价键、配位键和分子间作用力等)的主要类型、特征和实质;能比较不同类型的微粒间作用的联系与区别;能说明典型物质的成键类型 2. 能运用离子键、配位键、金属键等模型,解释离子化合物、配合物、金属等物质的某些典型性质	4. 认识共价分子结构的多样性和复杂性,能根据有关理论判断简单分子或离子的构型,能说明简单配合物的成键情况

与《普通高中化学课程标准(实验)》相比,《课程标准》适度强化了配合物的概念,还增设了学生必做实验“简单配

合物的制备”。基于《课程标准》命题的高考试题中关于配位键的考查如表2所示。



表 2 2019 年—2021 年高考卷中关于配位键的考查

高考卷类别	考查内容
2019 年全国卷 I	乙二胺能与 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 等形成稳定环状离子的原因及形成的配合物稳定性比较
2019 年全国卷 III	$FeCl_3$ 双聚分子的结构式及其中 Fe 的配位数
2019 年海南卷	$MnCl_2$ 与 NH_3 反应生成 $[Mn(NH_3)_6]Cl_2$ 中新生成的化学键
2019 年江苏卷	$[Cu(OH)_4]^{2-}$ 中的配位原子
2020 年全国卷 I	铑的配合物离子 $[Rh(CO)_2I_2]^-$ 可催化甲醇羰基化, 反应过程 Rh 成键数目的变化
2020 年全国卷 II	$Fe(CO)_5$ 催化某反应的催化循环中 Fe 的成键数目的变化
2020 年全国卷 III	氨硼烷(NH_3BH_3)分子中, N—B 化学键及提供电子对的原子
2020 年山东卷	Cd^{2+} 的螯合物中通过螯合作用形成的配位键数
2020 年海南卷	向 $CuSO_4$ 溶液中滴加氨水至过量, Cu^{2+} 与 NH_3 中的氮原子的成键方式
2020 年江苏卷	$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ 中与 Fe^{2+} 配位的原子
2020 年天津卷	由实验推测比较配离子 $[ZnCl_4]^{2-}$ 、 $[CoCl_4]^{2-}$ 的稳定性
2020 年浙江 7 月选考	限定条件找反应原理与“ $HCl + NH_3 \rightleftharpoons NH_4Cl$ ”相同的化合反应(答案为 $AlCl_3 + Cl^- \rightleftharpoons AlCl_4^-$ 或 $AlCl_3 + NH_3 \rightleftharpoons AlCl_3NH_3$)
2021 年全国乙卷	$[Cr(NH_3)_3(H_2O)_2Cl]^{2+}$ 中提供电子对形成配位键的原子及中心离子的配位数
2021 年浙江 6 月选考	$AlCl_4^-$ 的电子式
2021 年湖南省选择性考试	①铁的的配合物离子 $[L-Fe-H]^+$ 催化某反应中 Fe 元素的化合价的变化 ② $SiCl_4$ 与 N-甲基咪唑($H_3C-N \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} N$) 反应得到 M^{2+} , M^{2+} 中含有的 σ 键数

由表 1、2 的内容可见, 配位键与离子键、共价键、金属键等都是化学键的典型模型, 是从微观上认识构成物质的微粒间相互作用的典型视角, 高考试题中关于配合物、配位

键的考查形式主要是: 配位键名称、配位(键)数、配位原子、配合物的稳定性等。因此, 教学中适当重视配合物、配位键的教学是很有必要的。

2. 多角度认识配位键

在教学中教师应该教会学生从多角度认识配位键, 引导学生分析配位键时, 可分析中心离(原)子的电负性、电荷及半径, 配原子的电负性及成键情况, 还应分析配体的结构, 如带电情况、空间结构等等。

例如(2021·湖北模拟·12 节选)在碱性溶液中, Cu^{2+} 可以与缩二脲形成紫色配离子, 其结构如图 6 所示。下列说法错误的是 ()

B. 该配离子中铜离子的配位数是 4

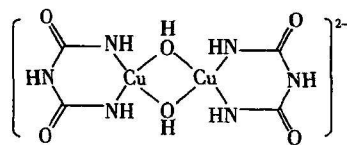


图 6 Cu^{2+} 的配离子

中心离子为 Cu^{2+} , 离子半径较大, 一般配位数为 4 或 6; 配离子带两个单位负电荷, 从电荷的角度来看, 配体为氢氧根离子 $[: \ddot{O} : H]^-$ (不是羟基 $\cdot \ddot{O} : H$) 和 $-NHCNHCHN^-$ 离子, 配位原子 O 和 N 均无成单电子, 与 Cu^{2+} 间形成 4 个配位键, 同时该配位键也满足电价, 使整个配离子带两个单位负电荷。

3. 审慎命制含配位键的试题

教师在日常命制配位键相关的题目时, 要认清学生的认知水平, 不要一味拔高试题的难度, 而罔顾学生的能力水平。例如金属卟啉等复杂结构中配位键的分析, 如果不在题目信息中告知配体的相关结构, 学生很难分析清楚该结构中的成键情况。当然, 对于结构比较简单的配体, 如 H_2O 、 NH_3 、 Cl^- 和 OH^- 等, 或结构不是太复杂的配体, 如 $H_2NCH_2CH_2NH_2$ 和 $H_2NCH_2COO^-$ 等, 不告知配体的相关结构, 学生能够通过相关知识分析推理得出结论, 也是考查学生思维能力的不错方式。如上例中的 Cu^{2+} 与缩二脲形成的紫色配离子的考查, 在考查了学生的必备知识与关键能力的同时, 也彰显了“宏观辨识与微观探析”“证据推理与模型认知”等化学核心素养。[7]

(作者单位: 湖北省应城市第一高级中学
湖北省潜江市园林高级中学)

