

综合化学实验设计：单/双核铜配合物的 温度控制合成、表征及转化*

楚进锋 齐 继 白恩颖 孔泽华 宋宇飞[†]

(北京化工大学化学学院, 化工资源有效利用国家重点实验室, 100029, 北京)

摘要 化学类专业本科生在理论课学习中, 对反应的热力学产物和动力学产物有了一定的理论认识, 但目前鲜有实验能够使其直观体会 2 种产物在制备时的差异. 本实验以氯化铜和邻氨基苯甲酰胺为原料, 水和乙醇为溶剂, 通过仅改变反应温度, 分别在 60 °C 水浴加热和冰水浴冷却条件下得到了红色的热力学产物二(μ -氯)·二[氯·(邻氨基苯甲酰胺)合铜(II)](1)和黄绿色的动力学产物二氯·二(邻氨基苯甲酰胺)合铜(II)(2), 产率分别为 80.4% 和 76.4%. 采用络合滴定法和仪器分析方法对产物进行了表征测试, 结果表明在不同温度下可制备 2 种不同组成、结构和性质的热力学和动力学产物, 且在加热条件下, 配合物 2 可以转化为配合物 1. 本设计为化学类相关专业本科生综合实验教学提供了一个成功案例, 可加深学生对结构与性能的科学关联以及构效关系的认识和理解.

关键词 综合化学实验; 铜配合物; 邻氨基苯甲酰胺; 温度控制; 热力学产物; 动力学产物

中图分类号 O641.4

DOI: 10.12202/j.0476-0301.2022049

在本科无机化学教学实验中, 鲜有通过控制反应条件分别合成热力学产物与动力学产物的例子. Forster 等^[1]在丁二酸与 Co^{2+} 的组装系统中, 通过改变温度得到了不同的产物. 温度较低时, 易形成单核配合物, 温度升高时, 有利于形成桥联多核配合物, 不同产物的形成可能受到热力学和动力学等因素的控制. 但 Forster 等人的实验反应温度较高, 不便于操作; 且 Co^{2+} 价格较高, 若用作本科教学实验成本较高. Cui 等^[2]通过改变溶液浓度设计合成了草酸合铜酸钾的热力学产物与动力学产物, 但 2 种产物均为蓝色, 颜色差异不明显. 因此迫切需要开发一个新创实验, 以便学生通过实际操作, 直观体会热力学和动力学产物的合成差异, 从而更深刻地理解相关原理.

本实验以廉价易得的氯化铜和邻氨基苯甲酰胺

(L) 为原料设计了一个综合化学实验. 首先在保持相同原料配比和溶剂条件下, 通过仅改变反应温度, 合成热力学产物二(μ -氯)·二[氯·(邻氨基苯甲酰胺)合铜(II)](配合物 1)和动力学产物二氯·二(邻氨基苯甲酰胺)合铜(II)(配合物 2)^[3-4], 然后对 2 种产物分别进行表征确认, 并实现产物 2 向产物 1 的转化.

1 实验部分

1.1 实验原理

1.1.1 配合物 1 和 2 的合成原理 配合物 1 为深红色块状晶体, 化学式为 $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O})_2]_2$, 其结构如图 1-a 所示; 配合物 2 为黄绿色片状晶体, 化学式为 $[\text{CuCl}_2(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O})_2]$, 其可能结构如图 1-b 所示^[4].

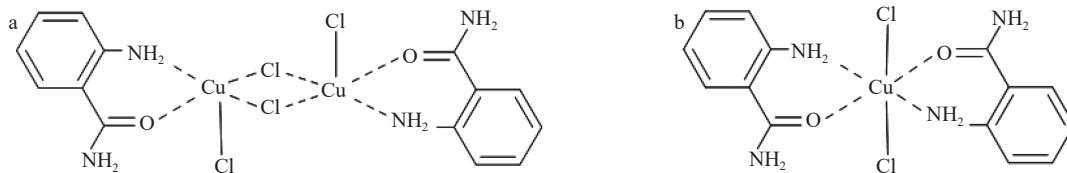


图 1 配合物 1 和 2 的结构

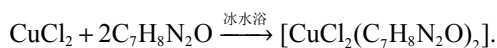
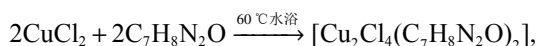
60 °C 水浴加热或冰水浴冷却条件下, 将邻氨基 苯甲酰胺的乙醇溶液缓慢滴加到 CuCl_2 的水溶液中,

* 国家自然科学基金资助项目(22178019); 北京化工大学国际教育学院 2022 年中外合作办学教育教学改革立项资助(HZBX202209)

[†] 通信作者: 宋宇飞, 男, 教授, 博士生导师, 国家杰出青年科学基金获得者. 研究方向: 多酸和水滑石类无机功能材料. E-mail: songyf@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2022-03-20

可分别得到 **1** 和 **2**. 化学反应方程式如下:



如图 2 所示: 60 °C 水浴中, 环境提供的能量足以越过 2 种配合物的能垒, 溶液中析出更稳定的配合物 **1**; 冰水浴中, 环境提供的能量不足以越过配合物 **1** 的能垒, 但可越过配合物 **2** 的能垒, 溶液中析出配合物 **2**^[2].

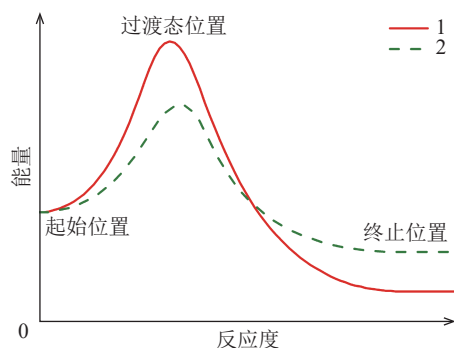
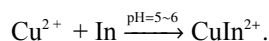


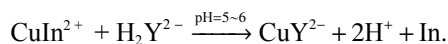
图 2 反应体系的能量变化

1.1.2 铜含量的测定原理 采用络合滴定法, 用 EDTA 标准溶液作滴定剂。

滴定开始前, Cu^{2+} 与 PAN 指示剂络合, 溶液呈紫色。反应式为



滴定开始后, Cu^{2+} 逐步被 EDTA 络合, 化学计量点时, 已与 Cu^{2+} 络合的 PAN 被 EDTA 置换出来, 溶液变为亮绿色, 反应式为



根据 EDTA 的消耗体积和浓度, 计算样品中 Cu 质量分数。

1.2 试剂和仪器 主要试剂: 邻氨基苯甲酰胺、二水合氯化铜、二水合乙二胺四乙酸二钠(EDTA), 以上试剂均为分析纯, 实验用水为去离子水。

仪器: Elementar Vario EL cube 型元素分析仪, Vector-22 型傅里叶变换红外光谱仪, Shimadzu XRD-6000 型粉末 X 射线衍射仪, EMX-500 10/12 型电子顺磁共振波谱仪(100 K, X 波段), TGA 4000 型热重分析仪(氩气, 升温速率 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$), UV-2501PC 型紫外-可见分光光度计, RF-5301PC 型荧光分光光度计, Gemini S Ultra 型四圆单晶 X 射线衍射仪。

1.3 实验方法

1.3.1 配合物的合成 配合物 **1**: 称取 1.36 g (0.01 mol)

邻氨基苯甲酰胺和 1.70 g (0.01 mol) 二水合氯化铜, 分别溶于 30.0 mL 无水乙醇和 4.0 mL 去离子水。60 °C 水浴预热 5 min, 水浴加热和搅拌下, 将邻氨基苯甲酰胺乙醇溶液逐滴加入 CuCl_2 水溶液中, 滴毕, 继续保温搅拌 10 min. 减压抽滤, 用 5.0 mL 无水乙醇洗涤产品 2 次。抽干后, 将产品转移至蒸发皿中, 60 °C 水浴上烘干 30 min, 得配合物 **1**, 称质量并计算产率。

配合物 **2**: 用冰水浴代替 60 °C 恒温水浴, 用冰水冷却的去离子水代替无水乙醇洗涤产品, 重复上述步骤, 得配合物 **2**。

1.3.2 配合物中 Cu 含量的测定 首先参考文献 [5] 方法配制并标定 EDTA 溶液的准确浓度。然后减量法称取 0.54~0.81 g 配合物 **1**(或 0.81~1.22 g 配合物 **2**) 并溶解, 转移并定容于 250.0 mL 容量瓶中, 摇匀。准确移取 25.00 mL 该溶液于锥形瓶中, 依次加入 20.0 mL 无水乙醇、5 滴 PAN 指示剂和 20.0 mL 邻苯二甲酸氢钾-邻苯二甲酸钠钾缓冲液^[6](pH=5.6), 用 EDTA 滴定至溶液由紫色变为亮绿色即为终点, 记录体积。重复滴定 3 次, 要求极差 < 0.05 mL。

1.3.3 配合物 **2 向 **1** 的转化** 将冰水浴中合成的配合物 **2** 悬浊液置于 60 °C 水浴中加热 10 min, 观察实验现象, 并用前述配合物 **1** 的合成方法抽滤和处理产物。

2 结果与讨论

2.1 配合物的制备 配合物 **1** 外观如图 3 所示, 为红色块状晶体, 质量为 2.18 g, 产率为 80.4%。

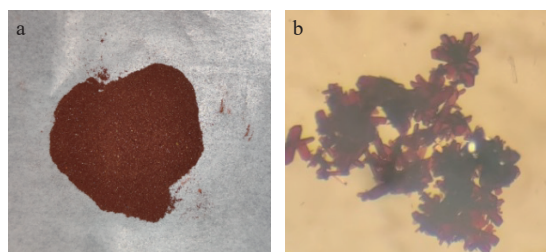


图 3 配合物 **1** 的外观 (b 为显微镜下拍摄)

配合物 **2** 外观如图 4 所示, 为黄绿色片状晶体, 质量为 1.55 g, 产率为 76.4%。

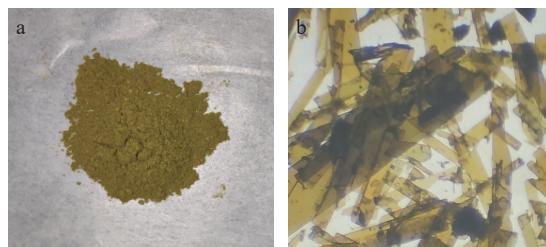


图 4 配合物 **2** 的外观 (b 为显微镜下拍摄)

2.2 配合物的组成测定 元素分析和络合滴定测试所得铜质量分数结果见表 1, 由此可看出: 配合物

1 和 **2** 中 C、H、N 及 Cu 质量分数的测定值均与理论值一致, 表明产品纯度较高.

表 1 组成测定结果

配合物		w(C)	w(H)	w(N)	w(Cu)
配合物1	理论值	31.07	2.98	10.35	23.48
	测定值	31.34	3.01	10.26	23.38
配合物2	理论值	41.34	3.96	13.77	15.62
	测定值	41.52	4.16	13.71	15.29

2.3 配合物的表征

2.3.1 红外分析 红外光谱图如图 5 所示. 配合物 **1** 和 **2** 的氨基吸收峰分别位于 3426 和 3422 cm^{-1} ; $3320\sim 3120\text{ cm}^{-1}$ 处多重谱带归属于酰胺 N-H 伸缩振动. 配合物 **1** 和 **2** 羰基吸收峰分别位于 1630 和 1651 cm^{-1} 处, 相比邻氨基苯甲酰胺羰基吸收峰在 1661 cm^{-1} 处, 均向低波数位移, 是因为配体与 Cu^{2+} 形成了配位键. 1610 cm^{-1} 附近谱带归属于 N-H 弯曲振动; 1500 cm^{-1} 附近谱带归属于苯环 C=C 伸缩振动; 750 cm^{-1} 附近振动吸收归属于苯环 C-H 面外弯曲振动^[7]. 配合物 **1** 和 **2** 在 498 和 505 cm^{-1} 处出现新的吸收峰, 归属于 Cu-O 振动, 表明邻氨基苯甲酰胺与 Cu^{2+} 进行了配位.

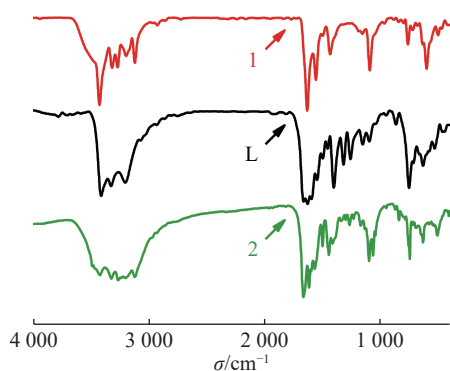


图 5 配合物和配体的红外光谱

2.3.2 单晶 X 射线衍射分析 1.3.1 实验中减压抽滤处理前的配合物 **1** 可直接用于单晶测试. 实验教学中, 配合物 **1** 的晶体学数据表(表 2)及 CIF 文件建议由指导教师给出. 教师可指导学生课后练习使用 Diamond 等软件绘制配合物 **1** 的晶体结构图, 如图 6 所示, 配合物 **1** 中 2 个以 Cu^{2+} 为中心的畸变三角双锥通过共棱形成了双核结构. 通过绘图练习, 可提高学生的学习兴趣, 增长其晶体学知识.

2.3.3 粉末 X 射线衍射分析 由图 7 可看出, 配合物 **1** 的粉末 X 射线衍射测试结果与单晶 X 射线衍射模拟分析结果的特征峰位置一致, 且主峰尖锐, 说明样

表 2 配合物 1 的晶体学数据

实验式	$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{Cl}_4\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_2$
相对分子质量	541.18
晶系	单斜
空间群	$P2_1/C$
a/nm	0.82120(1)
b/nm	1.38845(2)
c/nm	0.81923(1)
$\beta/(\circ)$	98.8493(15)
V/nm^3	0.92296(3)
Z	4
GOOF	1.065
$R_1, w(R_2) [I > 2\sigma(I)]$	0.0384/0.1034
$R_1, w(R_2) [\text{all data}]$	0.0397/0.1049

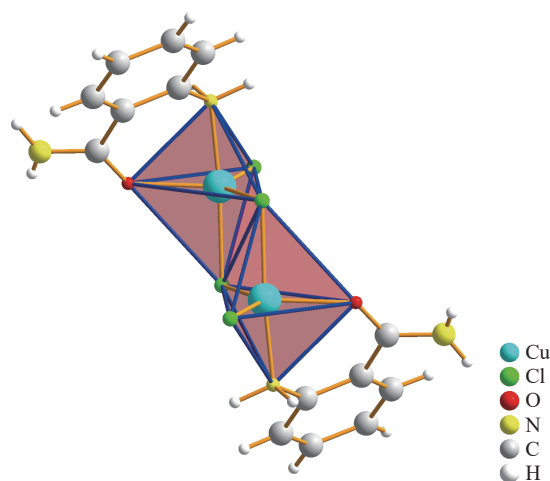


图 6 配合物 1 的双核结构

品结晶性好且杂质较少, 产品纯度较高. 配合物 **2** 与 **1** 衍射峰位置明显不同, 可知二者具有不同的晶体结构.

2.3.4 电子顺磁共振分析 如图 8 所示, 2 种配合物的电子顺磁共振谱中未出现超精细分裂, 谱线大且宽, 是由于电子处在 Cu^{2+} 的 d 壳层中, 其自旋运动和轨道运动间有很强的自旋-轨道耦合作用, 且 Cu^{2+} 并

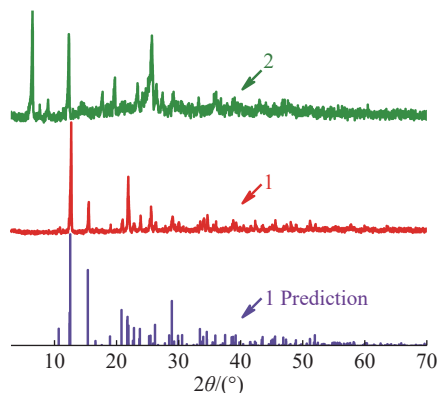


图7 配合物的粉末X射线衍射

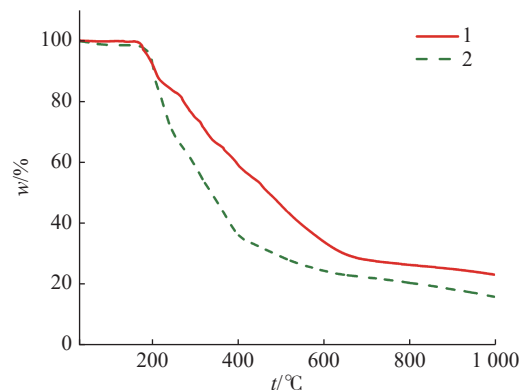


图9 配合物的热重曲线

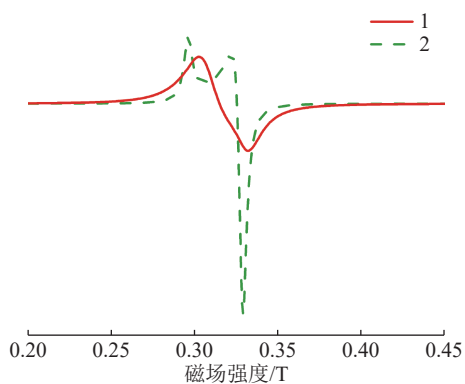


图8 配合物的电子顺磁共振谱(一阶微分谱)

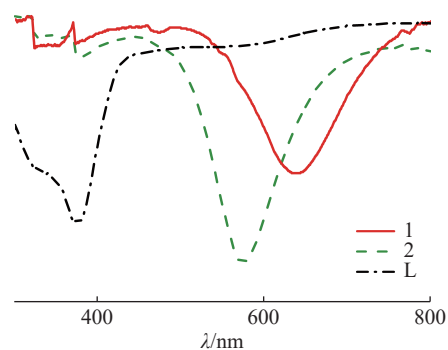


图10 配合物和配体的紫外-可见吸收光谱

非以自由形式存在,而是处在由配体组成的晶体场中.配合物**1**和**2**的 g 值分别为2.1410和2.1399.对于配合物**2**, $g_{\perp}=2.0716$, $g_{\parallel}=2.2766$, $g_{\parallel}>g_{\perp}>g_e=2.0023$,说明 Cu^{2+} 的未成对电子位于伸长八面体场配位环境中的 $d_{x^2-y^2}$ 轨道上^[8].而配合物**1**中 g_{xx} 、 g_{yy} 和 g_{zz} 没有在谱线中分开,说明配合物**1**和**2**的 Cu^{2+} 分别处于不同的晶体场中.

2.3.5 热重分析 如图9所示,2种配合物在170℃之前均比较稳定,170℃后逐渐分解,700℃之前没有出现明显的平台,700℃之后的平台可归属于 CuO ,此时配合物**1**和**2**的实际剩余质量分数分别为27.9%和22.1%,与理论值(分别为29.4%和19.6%)基本一致.

2.3.6 紫外-可见光谱分析 配合物**1**和**2**及配体**L**的固体紫外-可见吸收光谱如图10所示.由图10可看出,配合物**1**和**2**的最弱吸收波长出现在638和575 nm,与配合物的颜色一致.由于配合物**1**和**2**中 Cu^{2+} 分别处在不同的晶体场中,晶体场分裂能不同, $d-d$ 跃迁时所吸收的能量也不同.配合物**1**和**2**在638和575 nm以上的吸收带可归属于 Cu^{2+} 的 $d-d$ 跃迁,638和575 nm以下的吸收带可归属于配体到金属的电荷转移跃迁.

2.3.7 荧光光谱分析 选定激发波长为255 nm条件下对配合物及配体**L**进行了固态荧光测试,结果如图11所示.由图11可看出,配体的荧光发射峰位于362和422 nm,可分别归属于配体的 $\pi^*\rightarrow n$ 与 $\pi^*\rightarrow\pi$ 跃迁.与配体发射峰相比,配合物**1**和**2**的荧光发射峰蓝移(位于355和408 nm),其主要原因可能是邻氨基苯甲酰胺与铜离子的配位作用导致的电荷转移与能隙增大^[9-10].此外,配合物**1**相比配合物**2**具有更好的对称结构,导致配合物**1**的刚性较大且更稳定,从而具有更高的发光效率,荧光强度更强^[11].

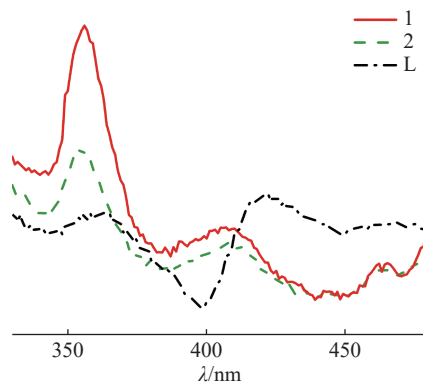


图11 配合物和配体的荧光发射光谱

2.4 配合物2**向**1**的转化** 将冰水浴中合成的配合

物 2 悬浊液置于 60 °C 水浴中加热 10 min, 可肉眼观察到沉淀由黄绿色逐渐变为红色, 过滤后得到的红色晶体(记作配合物 GR)与 60 °C 水浴加热条件下直接合成的配合物 1 外观一致. 配合物 GR 与配合物 1 和 2 的 XRD 对比如图 12 所示, 配合物 GR 与配合物 1 的 XRD 图一致, 其在 6.68° 未出现类似配合物 2 的衍射峰. 进一步元素分析和滴定测试结果表明, 配合物 GR 中 C、H、N 及 Cu 质量分数分别为 31.40%、3.11%、10.18% 和 23.29%, 与配合物 1 的理论质量分数一致. 以上结果表明, 配合物 2 可完全转化为配合物 1, 因此在溶液中可能存在下列转化反应:

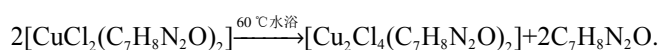


图 12 配合物 GR、1 和 2 的 XRD 对比

若先在 60 °C 水浴下合成配合物 1, 再将其转移至冰水浴中长时间放置, 未能观测到红色产物转化为黄绿色产物.

综上, 推测配合物 2 合成反应的能垒较低, 主要由动力学控制; 配合物 1 合成反应的能垒较高, 主要由热力学控制^[12-13]. 同时, 通过此环节的实验教学, 可使学生进一步树立“量变引起质变”的辩证唯物主义观点.

3 结论

本实验为学生直观感受热力学和动力学产物提供了一个成功的创新实验设计. 利用廉价易得的原料, 通过仅改变反应温度, 采用简便的实验步骤成功制备了 2 种不同颜色的铜配合物 1 和 2, 并实现了由动力学产物 2 向热力学产物 1 的转化. 通过对配合物进行表征测试, 可训练学生的滴定分析和仪器分析操作. 结合课下学生对画图软件的练习, 有助于激发学生兴趣, 发挥学生的主观能动性, 加深学生对“结构决定性质”的理解, 提高学生分析解决问题的能力. 此外, 配合物 2 向配合物 1 的转化便于学生树立“量变引起质变”的观点, 因此本实验亦可作为课程思政

教学案例.

4 参考文献

- [1] FORSTER P M, BURBANK A R, LIVAGE C, et al. The role of temperature in the synthesis of hybrid inorganic-organic materials: the example of cobalt succinates[J]. *Chemical Communications (Cambridge, England)*, 2004 (4): 368
- [2] CUI A L, WEI J Z, YANG J, et al. Controlled synthesis of two copper oxalate hydrate complexes: kinetic versus thermodynamic factors. A laboratory experiment for undergraduates[J]. *Journal of Chemical Education*, 2009, 86(5): 598
- [3] DAMOUS M, DÉNÈS G, BOUACIDA S, et al. Di- $[\mu]$ -chlorido-bis $[(2\text{-aminobenzamide-}\kappa^2\text{N}^2, \text{O})\text{chloridocopper(II)}]$ [J]. *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online*, 2013, 69(9): m488
- [4] ALLAN J R, MCCLOY B, PATON A D, et al. Thermal, structural and electrical studies of the chloro complexes of cobalt, nickel and copper with anthranilamide[J]. *Thermo-chimica Acta*, 1992, 205: 127
- [5] 柯以侃, 王桂花. 大学化学实验[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2010
- [6] 华东理工大学分析化学教研组, 四川大学工科化学基础课程教学基地. 分析化学[M]. 6版. 北京: 高等教育出版社, 2009
- [7] Robert M S, Francis X W, David J K, et al. 有机化合物的波谱解析(原著第8版)[M]//药明康德新药开发有限公司, 译. 上海: 华东理工大学出版社, 2017: 85
- [8] 翟滨, 王宏胜, 张向飞. 二维超分子配位化合物 $[\text{Cu}(\text{mal})(\text{tpm})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的合成、结构及表征[J]. *安阳师范学院学报*, 2009(5): 88
- [9] SHRAIM A M, SALIH K S M, AL-SOUFI R E, et al. Synthesis of novel aqua η^4 -NNNO/Cu(II) complexes as rapid and selective oxidative catalysts for O-catechol: fluorescence, spectral, chromotropism and thermal analyses[J]. *Crystals*, 2021, 11(9): 1072
- [10] 关磊, 刘泽汉, 任冰洁. 新型含氮配体钴配合物的水热合成、晶体结构及荧光性质[J]. *合成化学*, 2019, 27(11): 904
- [11] GONG L K, HU Q Q, HUANG F Q, et al. Efficient modulation of photoluminescence by hydrogen bonding interactions between inorganic $[\text{MnBr}_4]^{2-}$ anions and organic cations[J]. *Chemical Communications*, 2019, 55 (51): 7303
- [12] 何立芳. 浅谈动力学控制与热力学控制的比较[J]. *龙岩师专学报*, 1992, 10(3): 140
- [13] 雷光东, 邓盛刚. 关于动力学控制和热力学控制之管见[J]. *内江师范学院学报*, 2003, 18(6): 21

Comprehensive chemical experiment: temperature controlled synthesis, characterization and conversion of mononuclear and binuclear copper complexes

CHU Jinfeng QI Ji BAI Enying KONG Zehua SONG Yufei

(College of Chemistry, State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, 100029, Beijing, China)

Abstract Undergraduates in chemistry have a certain theoretical understanding of thermodynamic and kinetic products, but few experiments can demonstrate directly differences in the preparation of these two products. Copper chloride and *o*-aminobenzamide were used in the present experiment as raw materials, water and ethanol were used as solvents. The reaction temperature only was changed: the thermodynamic red product (**1**) was obtained at 60 °C with water bath heating, but the kinetic olive product (**2**) was obtained with ice water bath cooling, with yield of 80.4% and 76.4% respectively. The thermodynamic and kinetic products with different compositions, structures and properties were obtained at different temperatures. In addition, complex **2** can be converted to complex **1** with heating. This will be an excellent comprehensive-experiment for undergraduates in chemistry. Such experiments will facilitate their understanding of structure-activity relationship.

Keywords comprehensive chemical experiment; copper complex; *o*-aminobenzamide; temperature control; thermodynamic product; kinetic product

【责任编辑: 武 佳】