

具有异构发光变色的双核铜(I)配合物的合成、铜含量分析和发光性能研究

——推荐一个综合化学实验

郑琤^{1,2}, 郑诗颖^{1,2}, 张艳萍^{1,2}, 郑寿添¹, 魏巧华^{1,2,*}

¹ 福州大学化学学院, 福州 350116

² 化学化工国家级实验教学示范中心(福州大学), 福州 350116

摘要: 介绍了一个研究型综合化学实验——具有异构发光变色的双核铜(I)配合物的合成、铜含量分析和发光性能研究。本实验基于氧化还原反应和配位反应合成Cu(I)配合物, 采用薄层色谱法判断合成反应进程, 运用配位滴定法测定其铜含量, 利用荧光光度法和荧光定量分析法测定固态荧光以及判断产品的纯度。本实验综合了无机化学、有机化学、分析化学的基础知识和实验技能以及大型仪器的学习和操作, 同时体现了发光金属配合物这一科研热点, 探究物质结构与性质的关系。通过本实验的实践, 学生在巩固所学实验知识和实验技能的同时, 训练了运用所学知识解决实际问题的综合能力, 有利于学生初步建立科学的思维方式和研究能力。

关键词: 铜(I)配合物; 铜含量分析; 发光性能; 综合化学实验

中图分类号: G64; O6

Synthesis, Copper Content Analysis, and Luminescent Performance Study of Binuclear Copper (I) Complexes with Isomeric Luminescence Shift: A Comprehensive Chemical Experiment Recommendation

Cheng Zheng^{1,2}, Shiyong Zheng^{1,2}, Yanping Zhang^{1,2}, Shoutian Zheng¹, Qiaohua Wei^{1,2,*}

¹ College of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350116, China.

² National Experimental Teaching Demonstration Center for Chemistry and Chemical Engineering (Fuzhou University), Fuzhou 350116, China.

Abstract: This paper presents a research-oriented comprehensive chemical experiment on the synthesis, copper content analysis, and luminescence performance study of binuclear copper (I) complexes with isomeric luminescence shift. In this experiment, Cu (I) complexes were synthesized through redox and coordination reactions. Thin-layer chromatography was used to determine the reaction endpoint. The copper content in the complexes was then measured by coordination titration method. Finally, the fluorescence spectroscopy and fluorescence quantitative analysis were employed to evaluate the solid-state fluorescence and the purity of the product. This experiment integrates foundational knowledge and experimental skills from inorganic chemistry, organic chemistry and analytical chemistry, as well as the learning and operation of sophisticated instruments. It also reflects the current research hotspot of luminescent metal complexes and explores the relationship between material structure and properties. By participating in this experiment, students not only reinforce their learned experimental knowledge and skills, but also

收稿: 2023-10-31; 录用: 2023-12-25; 网络发表: 2024-01-22

*通讯作者, Email: qhw76@fzu.edu.cn

基金资助: 2022年福建省本科高校教育教学研究重大项目(闽教高(2022)36号); 福建省首批一流课程(闽教高(2019)23号); 福州大学2023年本科生开放探索性实验项目(课程); 福州大学2022年校级本科教育教学研究项目

develop their comprehensive ability to apply the knowledge to solve practical problems, fostering an initial scientific mindset and research ability.

Key Words: Copper (I) complexes; Copper content analysis; Luminescent performance; Comprehensive chemical experiment

随着化学学科的快速发展和化学实验改革的深入推进,综合化学实验已成为国内高校化学实验教学的重要组成部分,是实现“能力和素质导向型教学”的重要途径,对培养具有国际视野、未来在化学领域起引领作用的拔尖创新人才具有重要的意义^[1,2]。综合化学实验注重实验“三基”(即实验基本知识、基本理论和基本技能)、学科前沿和社会实际需求的有机结合,在实验设计上体现学科交叉,在实验教学中倡导创新实践,培养和提升学生的创新意识和科学思维以及运用所学知识和技能分析解决实际问题的综合素质^[3-5]。基于上述指导思想,我校自2000年来在化学专业的实验课程中开设综合化学实验,依托国家级教学和科研平台,利用我校化学学科的优势和特色,以“科研反哺教学和以赛促改、以赛促学”和课程思政理念设计实验内容,强化学生科研思维、团队合作、沟通表达等综合能力和创新思维能力训练,打造化学专业一流课程^[6-9]。

具有优良光致发光和发光变色性能的金属配合物在发光器件、传感以及生物标记等方面显示出巨大的发展潜力,已成为无机化学和材料化学领域的研究热点之一^[10-12]。相比于Au、Ag和Pt等贵金属配合物,Cu(I)配合物价格低廉,有利于大批量制备和大规模应用^[13]。Cu(I)能与有机膦配体或吡啶配体配位生成稳定的Cu(I)配合物,这种Cu(I)配合物通常具有独特的拓扑结构以及结构决定的发光变色性能。因此精确可控的合成Cu(I)配合物以实现对其结构和发光性能的调控具有非常重要的应用价值。

基于以上研究背景,本文将发光Cu(I)配合物的科研成果通过改造转化为综合化学实验的教学内容,设计了“具有异构发光变色的双核铜(I)配合物的合成、铜含量分析和发光性能研究”的研究性综合实验。目标产物是一种有机膦配体的双核Cu(I)配合物,其合成基于氧化还原反应和配位反应这两大无机化学反应类型,反应终点的判断和产物的分离提纯分别与薄层色谱、混合溶剂结晶等有机化学知识相关;目标产物中铜含量分析应用到配位滴定等定量分析知识;目标产物的发光性能研究则体现荧光光谱等仪器分析知识。在实验操作方面,本实验不仅涉及如减压过滤、旋转蒸发、结晶、滴定等基础操作,还训练了荧光分光光度计等大型仪器的使用。因此本实验综合性强,将本科阶段无机化学、分析化学和有机化学的诸多理论知识和实验技能囊括其中。另外,作为化学前沿知识的拓展和学习,本实验还引入金属配合物配体异构的概念,探究金属配合物发光性能与其结构的关系,让学生直观地认识到“结构决定性质,性质决定应用”这一科研理念,激发学生的科研热情,帮助学生初步建立科学的思维方式和研究能力。

1 实验目的

- (1) 熟悉发光金属配合物的发光机理、研究现状和应用前景。
- (2) 掌握铜的氧化还原反应和配位反应。
- (3) 学会运用薄层色谱法进行反应的监测和选择最优的展开剂,巩固减压过滤、旋转蒸发、结晶等分离提纯操作以及配合滴定等定量分析操作。
- (4) 掌握固态荧光的测定方法以及应用荧光定量分析法测定产品的纯度。

2 实验原理

$[\text{Cu}_2(\text{dppy})_3(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$ 的制备如图1所示。第一步:基于Cu(II)和Cu(0)能发生歧化反应生成Cu(I),六水合高氯酸铜 $[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 和铜粉在乙腈(CH_3CN)溶液中反应制得 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{ClO}_4)$ 。

第二步：由于含有N、P杂原子的二苯基-2-吡啶膦(dppy)与Cu(I)的配位能力强于CH₃CN，在铜粉的保护下[Cu(CH₃CN)₄ClO₄与dppy发生配位反应生成产物1 [Cu₂(dppy)₃(CH₃CN)](ClO₄)₂。第三步：产物1在二氯甲烷/甲醇溶液中发生配体异构获得产物2。

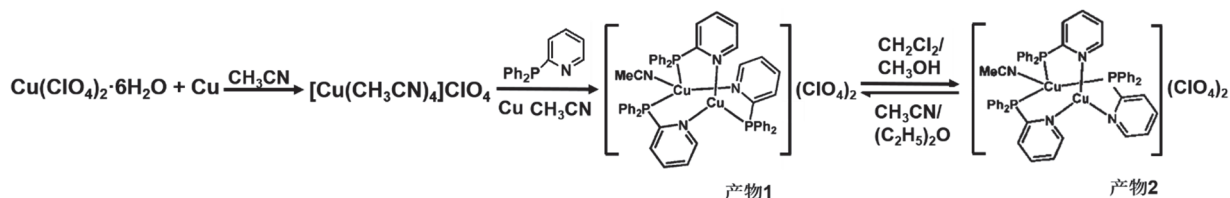


图1 [Cu₂(dppy)₃(CH₃CN)](ClO₄)₂的制备

[Cu₂(dppy)₃(CH₃CN)](ClO₄)₂中铜含量的测定是基于EDTA配位滴定法。由于Cu⁺无法与EDTA络合，因此目标产物中的Cu(I)先被氧化成Cu²⁺，再通过配位滴定定量。Cu²⁺均能与EDTA和1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚(PAN)形成稳定的配合物，其lgK⁰分别为18.70和6.70，两者的稳定性存在较大差别。因此以PAN为指示剂，用EDTA标准溶液可实现Cu²⁺的滴定，进而计算出产物中铜的含量。由表1可知，在滴定终点时，由于同时存在蓝色的CuY²⁻和黄色的PAN，溶液表现为蓝绿色。因此滴定终点为溶液颜色由蓝色突变为蓝绿色。

表1 EDTA配合滴定法测定[Cu₂(dppy)₃(CH₃CN)](ClO₄)₂中的铜含量

滴定过程	反应式	溶液颜色
滴定前	Cu ²⁺ + PAN (黄色) → {Cu-PAN} (紫红色)	紫色
滴定中	Cu ²⁺ + H ₂ Y ²⁻ → CuY ²⁻ (蓝色) + 2H ⁺	蓝色
滴定终点	{Cu-PAN} + H ₂ Y ²⁻ → CuY ²⁻ (蓝色) + PAN (黄色) + 2H ⁺	蓝绿色

[Cu₂(dppy)₃(CH₃CN)](ClO₄)₂的发光主要是基于中心金属到配体的电荷转移。乙腈合成体系中的[Cu₂(dppy)₃(CH₃CN)](ClO₄)₂ (产物1)发出蓝色光。而当用二氯甲烷/甲醇重结晶时，得到产物2，其发光性能发生变化，表现为黄色光。发光变色的原因是[Cu₂(dppy)₃(CH₃CN)](ClO₄)₂产生结构改变^[14]。如图1所示，产物1为head-to-tail结构，即中心Cu(I)分别与两个dppy中的P原子和一个dppy中的N原子配位，当其中一个dppy配体发生翻转后，Cu(I)同时与三个dppy的P原子配位，[Cu₂(dppy)₃(CH₃CN)](ClO₄)₂转变为head-to-head结构的产物2。

3 试剂与仪器

试剂：六水合高氯酸铜(98%，西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司)，二苯基-2-吡啶膦(98%，安耐吉化学有限公司)，铜粉(≥99.7%，国药集团化学试剂有限公司)，无水乙醚(分析纯，国药集团化学试剂有限公司)，无水甲醇(分析纯，国药集团化学试剂有限公司)，乙腈(分析纯和色谱纯，国药集团化学试剂有限公司)，二氯甲烷(分析纯，国药集团化学试剂有限公司)，浓硝酸(≥95.0%，国药集团化学试剂有限公司)，20%醋酸钠(分析纯，国药集团化学试剂有限公司)溶液，0.1000 mol·L⁻¹ EDTA(分析纯，国药集团化学试剂有限公司)标准溶液，0.2% PAN (98%，麦克林试剂)溶液。注：使用乙腈、二氯甲烷、乙醚以及浓硝酸时，须远离热源/火花/明火/热表面；避免与可燃物混合；在通风良好之处使用；个人须戴防护手套和护目镜，同时避免皮肤和眼睛接触，避免食入以及吸入蒸气。

仪器：滴定管(50 mL)，圆底烧瓶(19#，100 mL)，玻璃板漏斗(19#，30 mL)，空心塞(19#)，锥形瓶(250 mL)，磁力搅拌器(大龙兴创MS-H280-ProLED)，旋转蒸发器(庚雨RE-2000A)，循环水泵(庚雨SHB-IIIY)，超声波清洗器(昆山超声KQ5200DE)，电子分析天平(德国赛多利斯BSA124S，量程120 g，

精度0.1 mg), 荧光分光光度计(日本日立F-4600和英国爱丁堡FS5)。

4 实验步骤

4.1 [Cu(CH₃CN)₄]ClO₄的制备

往干燥的100 mL圆底烧瓶中依次加入约0.7 g Cu(ClO₄)₂·6H₂O、27 mL乙腈和过量2/3的铜粉, 室温搅拌反应至溶液基本无色。用玻璃板漏斗将反应液快速抽滤到干燥的100 mL圆底烧瓶中, 用旋转蒸发仪减压蒸除乙腈, 得到[Cu(CH₃CN)₄]ClO₄固体。

4.2 [Cu₂(dppy)₃(CH₃CN)](ClO₄)₂的制备

往干燥的100 mL圆底烧瓶中按正确的顺序加入10 mL乙腈、0.73 g dppy、0.10 g铜粉和0.58 g [Cu(CH₃CN)₄]ClO₄, 进行室温反应。反应期间, 用薄层色谱(TLC)法监测反应进程。在反应监测前, 先通过TLC实验分别从不同体积比的乙酸乙酯-石油醚混合溶剂和乙酸乙酯-甲醇混合溶剂选择出最适合dppy和产物1的TLC展开剂。在实验报告纸上以1:1的比例画出观察到的TLC现象, 分别计算比移值(R_f), 并记录展开剂的选择依据和结果。反应15 min后, 每隔15 min用已选出的展开剂通过TLC监测反应进程, 判断反应是否完成。将TLC板置于紫外灯箱中, 观察产物1和dppy点样变化(使用254 nm紫外灯照射)并拍照, 记录反应终点的判断依据和结果。

反应结束后, 将烧瓶中的反应液用玻璃板漏斗抽滤至干燥的100 mL圆底烧瓶中, 旋转蒸发浓缩溶液至约为5 mL, 滴加无水乙醚至白色浑浊。静置使浑浊溶液充分结晶, 后用倾析法弃去上清液, 再用混合溶剂(V_{乙腈}:V_{乙醚} = 1:3)洗涤晶体, 置于室温下晾干, 超声使晶体从瓶壁上脱落后称重, 得到产物1。

称取0.5 g产物1于干燥的100 mL圆底烧瓶中, 加入适量的二氯甲烷溶解, 之后滴加无水甲醇至浅黄色浑浊, 静置使浑浊溶液充分结晶, 后用倾析法弃去上清液, 再用混合溶剂(V_{二氯甲烷}:V_{甲醇} = 1:3)洗涤晶体, 置于室温下晾干, 超声使晶体从瓶壁上脱落后称重, 得到产物2。

4.3 [Cu₂(dppy)₃(CH₃CN)](ClO₄)₂中铜含量分析

准确称取0.14–0.16 g产物1于干燥的250 mL锥形瓶中, 先加入约1 mL浓硝酸使样品完全溶解, 再加入约50 mL去离子水, 然后加入10 mL 20%醋酸钠溶液和6–8滴0.2% PAN指示剂, 用乙二胺四乙酸二钠盐(ethylene diamine tetraacetic acid disodium salt, EDTA)标准溶液滴定至终点。

平行滴定两份, 计算产物中铜的质量百分含量及平均相对偏差。

4.4 [Cu₂(dppy)₃(CH₃CN)](ClO₄)₂的固态荧光测定

将少量经研磨的产物1平铺于固体支架的石英玻片夹层内置于样品室, 通过旋转固体支架调节好激发光与样品表面之间的夹角。选用365 nm的激发波长在400–650 nm的波长范围内对产物1进行荧光发射光谱的扫描, 以确定产物1荧光的最大发射波长, 然后用最大发射波长测定产物1的荧光激发光谱。从荧光激发光谱可知产物1荧光的最大激发波长, 之后用最大激发波长测定产物1的荧光发射光谱。对于产物2的荧光激发光谱和发射光谱的绘制, 步骤同上。

4.5 产品纯度的测定

准确称取适量的标准产物1, 用色谱纯的乙腈完全溶解后转入干燥容量瓶中, 用色谱纯的乙腈定容, 配成1.0 mmol L⁻¹的标准产物1标准储备溶液。将2 mL标准储备溶液移入石英比色皿, 在激发和发射狭缝分别为10 nm、测试电压为700 V的条件下, 进行荧光发射光谱和激发光谱的扫描, 以确定标准产物1在乙腈中荧光的最大激发波长和最大发射波长。

将标准储备溶液进一步稀释, 得到浓度分别为0.1、0.2、0.4、0.6和0.8 mmol·L⁻¹的标准溶液。在最大激发波长的激发条件下, 以乙腈溶液为空白, 测定浓度分别为0.1、0.2、0.4、0.6、0.8和1.0 mmol·L⁻¹的标准溶液在最大发射波长处的荧光强度。最后以荧光强度为纵坐标(y)、标准产物1浓度为横坐标(x)绘制标准工作曲线。

准确配制浓度为0.4–0.6 mmol·L⁻¹产物1的乙腈溶液。在上述荧光测试条件下, 测定其荧光强度。

根据上面所得标准工作曲线, 得到 $[\text{Cu}_2(\text{dppy})_3(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$ 的浓度, 从而计算出所制产品的纯度。

5 结果与讨论

5.1 $[\text{Cu}_2(\text{dppy})_3(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$ 反应进程的监测

TCL法对反应进程的监测首先需要使用合适的展开剂。标准产物1和dppy分别用不同体积比(1:1, 1:2, 1:4, 1:6, 1:8, 1:10)的乙酸乙酯-石油醚混合溶剂和不同体积比(1:2, 1:4, 1:6, 1:8, 1:10, 1:12)的甲醇-乙酸乙酯混合溶剂展开, TCL所得的 R_f 值见表2。如表所示, 当乙酸乙酯和石油醚体积比为1:8时, dppy的 R_f 值为0.49; 当甲醇和乙酸乙酯体积比为1:10时, 标准产物1的 R_f 值为0.47。因此在后续的TCL实验中, 选择 $V_{\text{乙酸乙酯}}:V_{\text{石油醚}}=1:8$ 和 $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{乙酸乙酯}}=1:10$ 的混合溶剂为最优展开剂。

表2 展开剂的选择

	$V_{\text{乙酸乙酯}}:V_{\text{石油醚}}$						$V_{\text{甲醇}}:V_{\text{乙酸乙酯}}$					
	1:1	1:2	1:4	1:6	1:8	1:10	1:2	1:4	1:6	1:8	1:10	1:12
R_f dppy	0.89	0.66	0.63	0.58	0.49	0.38	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
R_f 标准产物1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.93	0.87	0.65	0.60	0.47	0.49

图2是不同合成时间的反应液的薄层色谱图。以 $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{乙酸乙酯}}=1:10$ 的混合溶液为展开剂时, 反应液中产物1随反应时间的增加而逐渐增多, 同时反应液中dppy逐渐减小, 当反应时间为60 min后, 产物1的量基本不再变化, 因此选择60 min为最优合成时间。

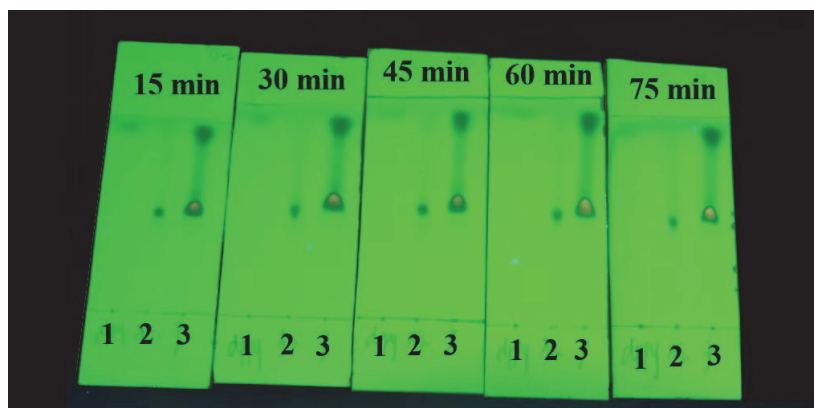


图2 不同合成时间反应液的薄层色谱图

1为dppy, 2为标准产物1, 3为反应液; 展开剂: $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{乙酸乙酯}}=1:10$, 254 nm紫外光照射

5.2 $[\text{Cu}_2(\text{dppy})_3(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$ 的产率 and 产品性状

本实验中产物1的产率可达到75%–86%, 而中间产物 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ 的产率高达98%。根据实验现象和实验结果, 产率的主要影响因素可归纳为以下几点: (1) 合成反应中是否遵循正确的投料顺序。铜粉在反应中的作用是保护Cu(I)不被氧化成Cu(II), 铜粉应先于 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ 加入到乙腈中, 此外dppy完全溶解于乙腈也需要一定时间。因此正确的投料顺序应是: dppy → 乙腈 → 铜粉 → $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ 。(2) 结晶时间是否足够, 以良性溶剂和不良溶剂的界面消失为参照点。(3) 结晶后洗涤产物是否选择合适的洗涤溶剂。为了除去产物中的杂质(可能是未反应的原料或生成的副产物), 同时保证目标产物不溶于洗涤剂, 产物1应选择乙腈(良性溶剂)和乙醚(不良性溶剂)的混合溶液进行洗涤。同理对于产物2, 应选择二氯甲烷(良性溶剂)和甲醇(不良性溶剂)的混合溶液作为洗涤剂。

在产品性状方面,如图3所示,产物1为乳白色固体,在365 nm的紫外灯照射下发出蓝色荧光;产物2为浅黄色固体,在365 nm的紫外灯照射下发出黄色荧光。

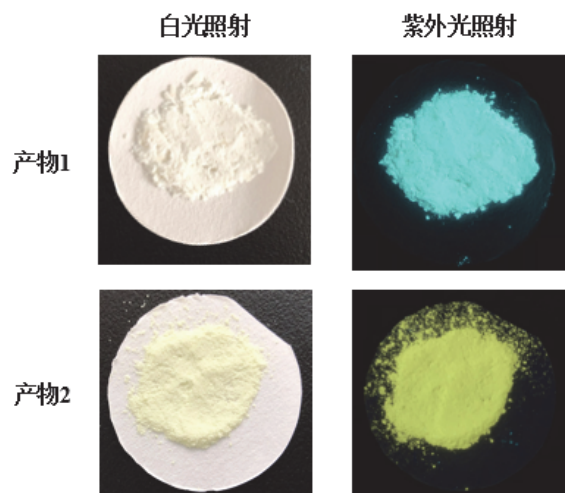


图3 产物1和产物2在白光和紫外光照射下的光学照片

5.3 $[\text{Cu}_2(\text{dppy})_3(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$ 中铜含量分析

EDTA滴定法的实验结果表明目标产物中铜含量的测定结果为10.94%,其理论值是10.99%,故测量平均绝对误差为-0.04,平均相对误差为0.36%。

5.4 $[\text{Cu}_2(\text{dppy})_3(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$ 的固态荧光性能

如图4所示,产物1在固体粉末状态下最大激发波长位于331 nm,最大发射波长位于492 nm。而对于产物2的固态荧光,其最大激发波长位于397 nm,最大发射波长位于544 nm。可以看出产物2的荧光发射峰相对于产物1有一定程度的红移,这是由于产物1在二氯甲烷/甲醇环境中重结晶获得的产物2中一个dppy配体发生翻转,其中一个Cu(I)同时与三个dppy的P原子配位。

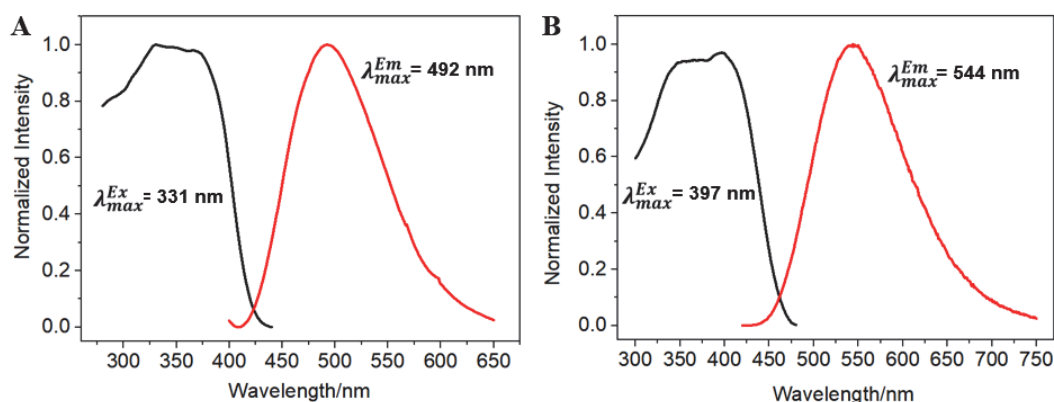


图4 (A) 产物1和(B) 产物2的荧光光谱图

黑线为激发光谱,红线为发射光谱。电子版为彩图,下同

5.5 产品的纯度

图5A显示的是标准产物1在乙腈中的荧光光谱图,其最大激发波长和最大发射波长分别位于352 nm和564 nm。按照4.5节测定不同浓度标准产物1的荧光强度,所获得的标准工作曲线见图5B。在0.1-1.0 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的浓度范围内荧光强度与标准产物1浓度呈良好的线性关系,其拟合回归方程为 $y =$

3396.4x - 296.05, $R^2 = 0.9927$ 。测定浓度为 $0.603 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的产物1的荧光强度, 根据标准工作曲线可知其对应的浓度为 $0.592 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 计算可知产物的纯度为97.1%。

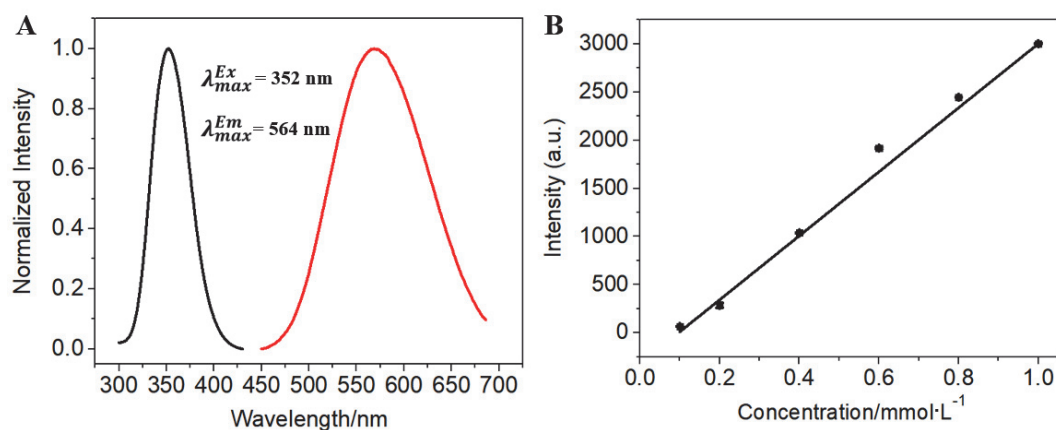


图5 (A) 产物1在乙腈溶液中的荧光光谱图(黑线为激发光谱, 红线为发射光谱); (B) 标准工作曲线

6 教学效果与拓展

本实验题材新颖, 紧贴学科前沿发展, 综合考查了无机化学、有机化学、分析化学和仪器分析实验技能和方法, 非常适合实验教学。同时实验具有很强的综合性, 很多实验环节设计了值得深入探索和讨论的地方, 给学生足够的思考和研究的空間。例如: 第一步合成时铜粉的用量如何计算, 为什么要过量2/3; 第二步合成时如何根据铜粉的作用进行正确的投料; 结晶时如何判断结晶完成, 混合溶剂的用量是多少; 产物洗涤时如何选择合适的洗涤剂, 洗涤剂中各溶剂的体积比是多少; 薄层色谱监测反应时如何选择参照物, 如何根据TLC结果判断反应的终点; 铜含量分析中滴定的最优pH是多少; 荧光光谱测定时如何根据物质的发光情况设置和调整仪器的参数, 在哪些浓度范围内浓度和荧光强度呈良好的线性关系。这些问题可以在实验开始前告知学生, 启发学生思考, 通过自行查阅文献或在教师的指导下提出自己的见解和改进思路; 也可以事先不告知学生, 而是引导学生在实验过程中发现这些问题, 鼓励学生思考讨论, 并提出改进的实验方案, 最后通过实验验证其可行性。这样在整个实验过程中, 学生的参与度得到提高, 切身经历了一个完整的科学研究过程, 激发了学生学习化学的热情和从事科研的积极性。

本实验可以在实验内容上进一步拓展, 例如: 铜含量分析可由电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定, 通过比较, 使学生对分析滴定和仪器分析基本原理和基本操作的认识更加透彻; 增加金属配合物表征的实验内容, 如X射线单晶衍射, 帮助学生初步了解和应用一些常用的表征手段和表征仪器。此外, 本实验可以根据教学情况和课程需要, 将实验内容拆分成“合成”、“含量分析”、“发光研究”和“应用”等多个模块, 引入到基础实验教学中; 也可以灵活组装成“合成+含量分析”、“合成+结构研究”、“合成+发光研究”、“合成+发光研究+应用”等多种组合, 构成基础型、研究型、甚至是结构化学类、仪器分析类等相关的综合实验, 采用问题导向式教学^[15], 使学生更加有效地学习和运用化学知识。

7 结语

本文设计的综合化学实验有机融合了前沿研究和实验教学, 既巩固了所学实验知识和实验技能, 也训练了运用所学知识解决实际问题的综合能力, 将实验创新研究真正融入到实验教学中。同时本实验按照“合成-分析-性能”的整体思路展开, 模拟了一个真实完整的科研过程, 让学生感受学以致

用的乐趣, 提高学生科研创新能力和综合素质。此外本实验以一价铜的元素性质为核心展开, 是无机化学元素实验教学的延伸。通过设计这样一个多学科交叉融合、体现当前研究热点的综合化学实验, 实现了元素性质实验教学由验证性实验向研究性实验的转变, 变满堂灌教学为启发式教学, 体现了实验教学的与时俱进和内涵式发展, 符合实验教学的变革趋势和国家对复合型创新人才培养的要求。

参 考 文 献

- [1] 张树永, 朱亚先, 张剑荣. 大学化学, **2018**, *33* (10), 1.
- [2] 李维红, 张奇涵, 李娜, 王颖霞, 裴坚. 大学化学, **2019**, *34* (10), 1.
- [3] 郝兰众, 刘云杰, 张亚萍, 刘伟华. 实验室研究与探索, **2019**, *38* (2), 149.
- [4] 连琰, 林红卫, 李敏. 化工教学, **2019**, *45* (6), 168.
- [5] 林树坤. 教育教学论坛, **2015**, No. 30, 74.
- [6] 高绍康, 陈建中, 李浩宏, 施小芳. 实验技术与管理, **2012**, *29* (3), 5.
- [7] 林佳丽, 林立超, 陈珠灵, 王建. 化学教育(中英文), **2021**, *42* (20), 63.
- [8] 陈珠灵, 汤傲, 许紫婷, 魏巧华, 袁耀锋. 实验技术与管理, **2018**, *35* (10), 22.
- [9] 袁耀锋, 林彩霞, 林伟, 谢再来, 王心晨. 大学化学, **2021**, *36* (5), 2102063.
- [10] McConnell, A. J.; Wood, C. S.; Neelakandan, P. P.; Nitschke, J. R. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (15), 7729.
- [11] Hietsoi, O.; Filatov, A. S.; Dubceac, C.; Petrukhina, M. A. *Coordin. Chem. Rev.* **2015**, *295*, 125.
- [12] He, X.; Yam, V. W. W. *Coordin. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2111.
- [13] Ford, P. C.; Cariati, E.; Bourassa, J. *Chem. Rev.* **1999**, *99* (12), 3625.
- [14] Li, Y. J.; Deng, Z. Y.; Xu, X. F.; Wu, H. B.; Cao, Z. X.; Wang, Q. M. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9179.
- [15] 田笑丛, 刘斌, 芦昌盛, 王凤彬. 大学化学, **2018**, *33* (12), 46.