

基于共轭驱动的Cu(II)氧化仲胺合成氯桥联双核Cu(I)配合物

张永坡, 李鑫峰, 宋亚菲, 孙萌瑶, 殷丛丛, 高春艳*, 赵晋忠*

山西农业大学基础部, 山西 晋中 030801

摘要: 现行的实验教材中缺乏双核桥联配合物合成的实验, 关于仲胺合成和Cu(II)氧化性的知识也较少。本实验从有机化学理论知识中的基本反应出发, 设计了两条路线合成目标仲胺配体, 即基于亲核取代反应的路线一和亲核加成缩合-还原的路线二。运用配位化学原理及有机化学中的共轭驱动效应, 使弱氧化性的Cu(II)将仲胺氧化成共轭的芳香亚胺(希夫碱)结构, 同时利用希夫碱的配位作用和氯离子的桥联配位作用形成稳定的氯桥联双核Cu(I)配合物。为适应普通高校的实验教学条件, 本实验还设计了一套操作简单、现象直观的Cu(I)配合物中铜离子价态的鉴定实验。本实验所涉实验原理既包含基础化学反应知识, 又体现最新的科学研究成果, 反应条件温和、实验现象直观、重现性好、收率高, 能有效提高学生的综合实验操作技能, 锻炼学生的有机合成、配位合成能力。

关键词: 双核配合物; 桥联; 仲胺; 氧化还原反应; 亚铜

中图分类号: G64; O4

Synthesis of Chlorine-Bridged Binuclear Cu(I) Complexes Based on Conjugation-Driven Cu(II) Oxidized Secondary Amines

Yongpo Zhang, Xinfeng Li, Yafei Song, Mengyao Sun, Congcong Yin, Chunyan Gao*, Jinzhong Zhao*

Department of Basic Science, Shanxi Agricultural University, Jinzhong 030801, Shanxi Province, China.

Abstract: There is a dearth of experiments on the synthesis of binuclear bridging complexes in current experimental textbooks, and limited knowledge exists regarding secondary amine synthesis and Cu(II) oxidation. In this study, drawing from the foundational reactions in organic chemistry theory, two routes were devised to synthesize the target secondary amine ligand. Route 1 is predicated on nucleophilic substitution reactions, while Route 2 involves nucleophilic addition condensation and reduction. Leveraging the principles of coordination chemistry and the conjugated drive effect in organic chemistry, Cu(II), with its weak oxidizing properties, oxidized secondary amines into conjugated aromatic imines (Schiff base) structures. Concurrently, the coordination of Schiff base and the bridging coordination of chloride ions were harnessed to form stable chlorine-bridged binuclear Cu(I) complexes. To suit the experimental teaching conditions in tertiary institutions, a straightforward operational set-up was designed to visually illustrate the identification of copper ion valence states in Cu(I) complexes. The experimental principles herein encompass not only fundamental chemical reaction knowledge but also embody the latest scientific research findings. With mild reaction conditions, intuitive experimental observations, good reproducibility, and high yields, this experiment effectively enhances students' comprehensive experimental operation skills and cultivates their abilities in organic synthesis and coordination chemistry.

Key Words: Dinuclear complexes; Bridging; Secondary amines; Redox reaction; Cuprous

收稿: 2023-09-25; 录用: 2024-01-17; 网络发表: 2024-02-23

*通讯作者, Emails: gaocy@sxau.edu.cn (高春艳); zhaojz@sxau.edu.cn (赵晋忠)

基金资助: 山西省高等学校教学改革创新项目(J2021226, J20230379, J20230434, J20220251)

1 引言

过渡金属桥联双核配合物因其独特的配位结构和成键模式，而具有区别于同类单核金属配合物的独特性能^[1]，双金属中心可以发挥协同的理化性质，特别是当两个金属离子通过桥联配体进行配位时更为有效^[2,3]。桥联双核配合物具有如下优点：利于电荷离域，降低反应活化能；利于结合较大的底物分子，促进底物活化；降低反应过渡态的能量；加强底物的识别和选择等^[4,5]。

虽然双核桥联配合物一直以来是配位化学研究中的热点，但在现行的实验教材中尚缺乏相关的合成实验。目前实验教材中也鲜有相关仲胺合成的实验，原因可能归因其制备过程中易发生多取代而产生副产物。因此，我们将配位化学领域的科研成果转化为可用于教学的实验项目^[6]，设计了一个双核桥联亚铜配合物的合成及鉴定实验，以及优化仲胺合成的实验条件，在保证不产生副产物的同时相应地缩短反应时间。本实验分三个模块：仲胺配体的合成(模块一)、氯桥联双核Cu(I)配合物的合成(模块二)、配合物中铜离子价态的鉴定(模块三)。

模块一：设计了两条合成路线，即基于亲核取代反应的路线一和基于亲核加成缩合-还原的路线二，两条路线所涉及的化学反应原理都是基础有机化学中的基本反应，但目前在现行的有机化学实验教材中很少有类似的实验，所以本实验的合成路线可有效拓展有机化学教学实验的种类。此外，通过不同合成路线合成同样的产品，达到殊途同归的结果，保证了实验结果的可靠性。在实验中对不同合成路线的优缺点，让学生在实验的过程中充分认识到有机合成路线设计的魅力，进一步培养学生的有机合成路线设计及选择的能力。

模块二：对于配合物的合成，本实验设计充分考虑到基础有机化学中的“共轭驱动”效应，使用弱氧化性的Cu(II)将仲胺氧化成共轭的亚胺(希夫碱)结构^[7,8]，同时利用希夫碱的配位作用和氯离子的桥联配位作用及时将生成的Cu(I)捕获，防止Cu(I)被继续氧化，形成稳定的氯桥联双核亚铜配合物。传统基础化学知识中对Cu(II)的氧化性提的较少，只有类似的斐林试剂(新制氢氧化铜)对醛基的氧化作用，涉及到的实验内容就更少了。本部分内容有助于学生对金属催化氧化反应的认识，拓展Cu(II)氧化反应的应用范围，并加深学生对配合物合成知识的认知。

模块三：关于配合物中铜离子价态的鉴定实验，本实验模块的设计也是遵循了基础化学知识中的一些基本原理，配位键可以被强碱(OH⁻)破坏，配体也可以被过量的NH₃取代。所以我们设计了两种鉴定铜离子价态的方法(氢氧化钠和氨水)，两种方法都有明显的现象，进一步加深学生对基础知识的理解和运用能力。

2 实验部分

2.1 实验原理

2.1.1 模块一：配体L的合成

合成路线一(S_N1亲核取代反应)：配体L由对甲基苯胺和2-氯甲基喹啉盐酸盐在以乙醇、蒸馏水为溶剂的条件下，经S_N1亲核取代反应合成，其中无水碳酸钾用于中和喹啉盐酸盐中的HCl以及反应中生成的HCl，合成路线如图1(路线一)所示。

合成路线二(亲核加成缩合-还原反应)：配体L由对甲基苯胺和喹啉-2-甲醛在以乙醇为溶剂的条件下，发生亲核加成缩合反应生成希夫碱，再由硼氢化钠还原得到，合成路线如图1(路线二)所示。

2.1.2 模块二：双核桥联亚铜配合物的合成

双核桥联亚铜配合物由配体和氯化铜在无水甲醇中反应得到，合成路线如图1所示。

2.1.3 模块三：配合物中铜离子价态的鉴定

将配合物分别与碱和氨水反应，配位键可以被强碱(OH⁻)破坏，生成黄色的CuOH，加热后生成砖红色的Cu₂O；配体也可以被过量的NH₃取代，Cu(I)与NH₃形成近于无色的[Cu(NH₃)_n]⁺。

2.2 试剂或药品

实验中所用化学试剂列于表1中，所用化学试剂或药品均为分析纯。

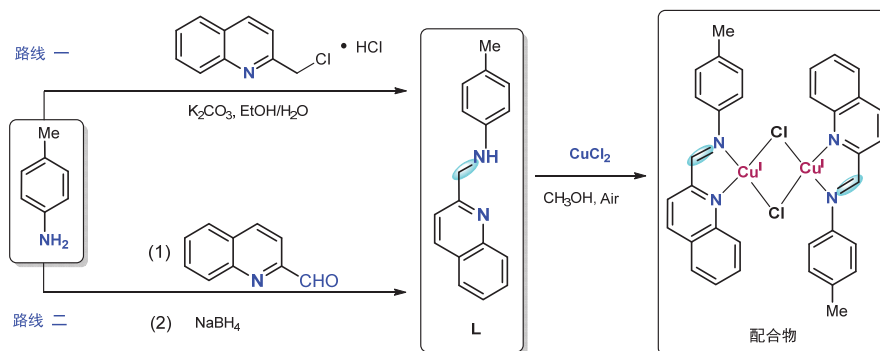


图1 配体L及配合物的合成路线

表1 实验所用主要化学试剂

| 试剂或材料 | 制造商 |
|------------|-----------------|
| 2-氯甲基喹啉盐酸盐 | 上海阿拉丁生化科技股份有限公司 |
| 对甲苯胺 | 天津市大茂化学试剂厂 |
| 喹啉-2-甲醛 | 上海阿拉丁生化科技股份有限公司 |
| 硼氢化钠 | 上海阿拉丁生化科技股份有限公司 |
| 无水碳酸钾 | 天津市天大化工实验厂 |
| 二水氯化铜 | 天津市天大化工实验厂 |
| 乙醇(95%) | 天津市科密欧化学试剂有限公司 |
| 甲醇 | 天津市科密欧化学试剂有限公司 |
| 氢氧化钠 | 天津市天大化工实验厂 |
| 氨水 | 天津市大茂化学试剂厂 |
| 乙腈 | 天津市大茂化学试剂厂 |
| 石油醚 | 天津市大茂化学试剂厂 |
| 乙酸乙酯 | 天津市天大化工实验厂 |
| 溴化钾(光谱纯) | 天津市大茂化学试剂厂 |

2.3 仪器和表征方法

合成过程中所用仪器为：圆底烧瓶(50 mL、100 mL)、10 mL量筒、50 mL烧杯、可调定量加液器、球形冷凝管、加料漏斗、抽滤漏斗、滤纸、十字夹、三爪夹、试管架、试管、层析缸、薄层层析硅胶板(HSGF254)。

表征过程所用仪器如表2所示。

表2 实验所用仪器

| 仪器及型号 | 制造商 |
|----------------------------|-----------------|
| 核磁共振波谱仪(Bruker Ascend 500) | 美国布鲁克 |
| 傅里叶变换红外光谱仪 Spectrum Two | 美国PerkinElmer |
| 数显智能控温磁力搅拌器 | 河南胜博仪器设备有限公司 |
| 循环水式多用真空泵 SHZ-D (III) | 上海振捷实验设备有限公司 |
| 分析天平 CP214 | 奥豪斯国际贸易(常州)有限公司 |
| ZF-20D暗箱式紫外分析仪 | 巩义市予华仪器有限责任公司 |
| 全自动熔点仪 MP430 | 济南海能仪器科技有限公司 |

2.4 实验步骤

2.4.1 模块一：配体L的合成

路线一(5学时):

(1) 用分析天平称取0.25 g (1.17 mmol) 2-氯甲基喹啉盐酸盐投入50 mL圆底烧瓶中, 量取5 mL蒸馏水, 缓慢加入到上述圆底烧瓶中, 加入搅拌磁子, 打开磁力搅拌器搅拌按钮, 使其充分溶解。

(2) 用分析天平称取0.64 g (4.63 mmol) K_2CO_3 , 使用5 mL蒸馏水使其溶解, 用胶头滴管将溶液缓慢加入到上述圆底烧瓶中, 补加7 mL乙醇溶液使析出的2-氯甲基喹啉溶解。

(3) 安装另一支装有搅拌子的50 mL圆底烧瓶, 依次加入0.16 g (1.49 mmol)对甲基苯胺和2 mL乙醇, 打开磁力搅拌器, 待其充分溶解后, 使用胶头滴管向烧瓶中缓慢滴加2-氯甲基喹啉盐酸盐和无水碳酸钾的反应液, 用2 mL蒸馏水洗涤烧瓶并加到反应液中, 补加6 mL蒸馏水, 使蒸馏水和乙醇体积比为2:1。塞上空心塞, 常温搅拌, 全程用薄层色谱(TLC)进行跟踪监测(展开剂为 $V_{\text{石油醚}} : V_{\text{乙酸乙酯}} = 6:1$)。0.5 h后, 反应液开始变浑浊, TLC显示反应2 h后原料点基本消失, 继续静止2 h使产物完全析出, 减压过滤得到淡黄色晶体, 称重为0.23 g, 计算产率为84.0%, M_p : 111.6–112.2 °C, 并测试红外吸收谱图。

路线二(2.5学时):

(1) 用分析天平分别称取0.16 g (1.0 mmol)喹啉-2-甲醛、0.12 g (1.1 mmol)对甲基苯胺, 然后依次投入50 mL圆底烧瓶中, 加入搅拌磁子。

(2) 量取10 mL乙醇, 缓慢加入到上述圆底烧瓶中, 打开磁力搅拌器搅拌按钮, 使其充分反应, 常温下反应10 min。

(3) 向上述反应体系中加入0.04 g (1.0 mmol)硼氢化钠, 常温下反应10 min, 反应全程用薄层色谱(TLC)进行跟踪监测(展开剂为 $V_{\text{石油醚}} : V_{\text{乙酸乙酯}} = 6:1$)。

(4) 反应完成后, 向反应体系中加入4 mL蒸馏水^[9], 安装球形冷凝管并通冷凝水, 将反应体系加热至沸腾, 再加入6 mL蒸馏水, 关闭加热按钮, 冷却至室温后, 配体L析出。减压过滤得到淡黄色晶体, 称重为0.21 g, 计算产率为91.3%, M_p : 111.6–112.2 °C, 并测试红外吸收谱图。

2.4.2 配合物 $[Cu_2(L)_2Cl_2]$ 的合成(1学时)

(1) 将0.10 g (0.59 mmol) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 用2 mL甲醇溶解于50 mL圆底烧瓶内, 溶液呈绿色。

(2) 将上述 $CuCl_2$ 甲醇溶液缓慢滴入溶有0.14 g (0.60 mmol)配体L的10 mL甲醇溶液中, 溶液立即由黄色变成红褐色, 室温搅拌0.5 h, 有大量固体析出, 抽滤, 滤纸上的棕黄色固体即为配合物 $[Cu_2(L)_2Cl_2]$, 称量为0.26 g, 计算产率为63.4%, 运用红外吸收光谱、紫外以及高分辨质谱进行表征。

(3) 如需制备晶体, 将两种原料混合均匀后, 静置2–3 h即观测到小烧杯底部有棕黑色的块状晶体析出。

2.4.3 铜离子价态的鉴定(1学时)

(1) NaOH鉴定法: 取约0.1 g氯化铜金属盐于试管①中, 用乙腈和水将其溶解后为蓝色溶液, 滴入10滴4%的NaOH溶液, 观察现象, 试管①溶液颜色为蓝色沉淀; 取少量上述合成的亚铜配合物于试管②中, 用乙腈使其充分溶解后呈紫色, 滴入10滴4%的NaOH溶液, 观察现象, 试管②溶液变为浅黄色, 水浴加热, 溶液中出现砖红色沉淀。

(2) $NH_3 \cdot H_2O$ 鉴定法: 同上述方法, 取约0.1 g氯化铜金属盐于试管③中, 用乙腈和水将其溶解后为蓝色溶液, 滴入5滴浓 $NH_3 \cdot H_2O$ 溶液, 观察现象, 试管③溶液颜色为深蓝色; 取少量上述合成的亚铜配合物于试管④中, 用乙腈使其充分溶解后呈紫色, 滴入5滴浓 $NH_3 \cdot H_2O$, 观察现象, 试管④溶液明显褪色。

3 注意事项

(1) 路线一中需严格按照加料顺序进行实验, 以防止副产物的生成。

(2) 配体析出时, 要自然冷却不要快速降温, 以防止出现油状物。如果出现油状物, 可将溶液重新加热复溶并补加1–2 mL乙醇, 缓慢降温。

(3) 硼氢化钠有腐蚀性, 称量时要小心操作, 勿与皮肤接触。

4 结果与讨论

(1) 配体L的核磁共振谱图如图2、图3所示。 ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.10–8.12 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.79–7.81 (dd, $J = 8.0, 1.0$ Hz, 1H), 7.70–7.74 (t, $J = 20.2$ Hz, 1H), 7.45–7.47 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.00–7.01 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 6.65–6.67 (dt, $J = 8.0, 1.5$ Hz, 2H), 4.62(s, 2H), 2.24(s, 3H)。 ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): 159.0, 147.5, 145.6, 136.7, 129.8, 129.6, 128.8, 127.6, 127.3, 126.7, 126.2, 119.7, 113.2, 77.3, 77.0, 76.8, 50.1, 20.4。

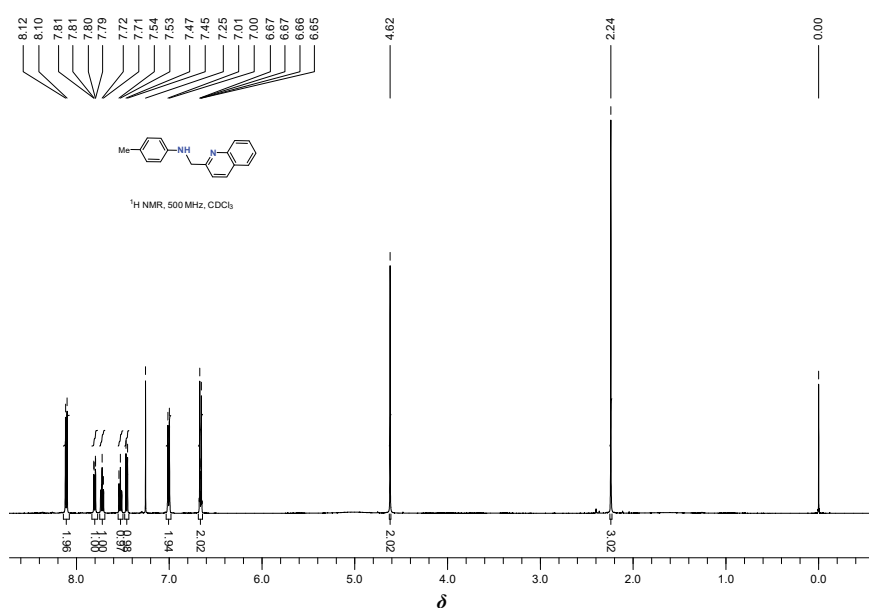


图2 配体L的 ^1H NMR谱图

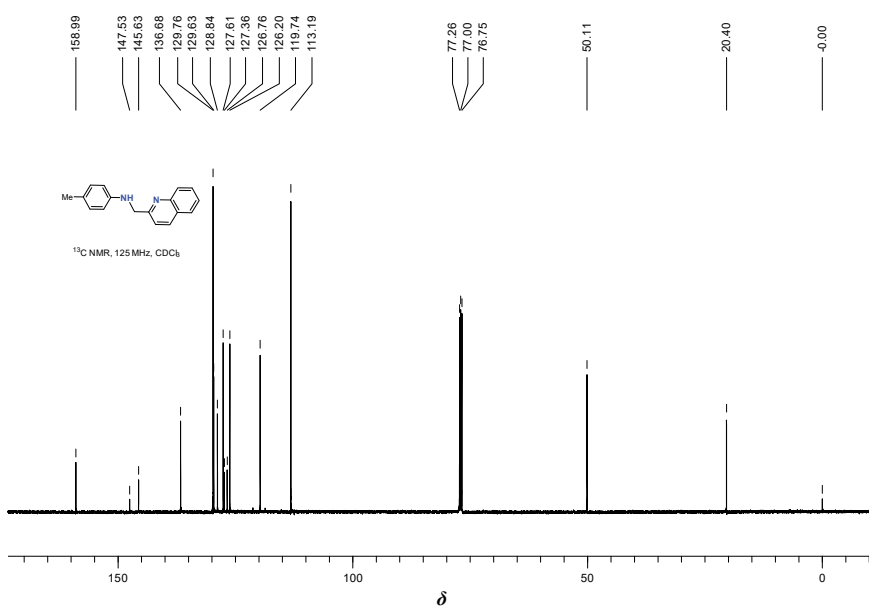


图3 配体L的 ^{13}C NMR谱图

本实验设计两条路线合成配体L，路线一是以对甲基苯胺和2-氯甲基喹啉盐酸盐在以乙醇、蒸馏水为溶剂的条件下，经 S_N1 亲核取代反应合成一种仲胺结构。此方法成本低，安全性高，操作简单，但反应时间较长。路线二是以对甲基苯胺和喹啉-2-甲醛在以乙醇为溶剂的条件下，经亲核加成缩合再经硼氢化钠还原得到仲胺结构配体。此方法反应时间短，操作简单，但成本相对较高，且硼氢化钠为易制爆类管制试剂(本实验为少量使用，能确保实验教学的安全性^[9])。两种合成路线的优缺点对比列于表3中。

表3 两条合成路线的优缺点对比

| 方法 | 优点 | 缺点 |
|-----|-------------------|-----------------------------|
| 路线一 | 反应条件温和，无污染 成本低 | 反应时间较长 快速降温易出现油状物体 |
| 路线二 | 反应时间短 产率高 | 成本较高 $NaBH_4$ 属于易制爆危险化学品 |

(2) 在配合物的合成实验模块，弱氧化性的Cu(II)将配体中的仲胺结构氧化成共轭的亚胺(希夫碱)结构，遵循了有机化学中的“共轭驱动”原理。生成的希夫碱配体上的两个氮原子和两个氯离子共同与生成的Cu(I)配位，防止Cu(I)被继续氧化，形成稳定的氯桥联双核亚铜配合物。本实验最终合成的配合物，既可以通过直接搅拌析出方法(时间较短，30 min)得到红褐色沉淀(图4)，又可以通过静置析出方法(时间较长，2-3 h)得到棕黑色块状晶体(图5)，使实验内容更加丰富。



图4 配合物沉淀图片

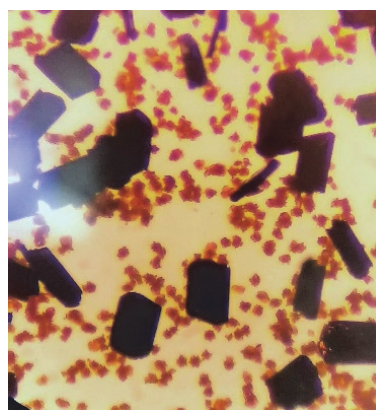


图5 配合物晶体图片

(3) 使用溴化钾压片测定产物红外吸收谱图(图6)。配体L红外谱图中， 1615.1 、 1603.2 、 1523.8 cm^{-1} 处的吸收峰为芳环上的 $\nu_{C=C}$ 和 $\nu_{C=N}$ 伸缩振动峰，弱氧化性的Cu(II)将仲胺($\nu_{N-H} = 3398.7\text{ cm}^{-1}$)氧化成共轭的芳香亚胺($\nu_{C=N} = 1618.7\text{ cm}^{-1}$)结构，由于配合物中存在大的共轭体系，使电子云密度平均化，双键的键强降低，从而使芳环上的 $\nu_{C=C}$ 和 $\nu_{C=N}$ 伸缩振动峰向低波数方向移动。

(4) 配合物的晶体结构如图7所示，单晶衍射数据表明：配合物由两个配体、两个Cu(I)中心通过两个氯原子桥联作用形成稳定的桥联双核亚铜配合物结构。C1-N1键长为 0.127 nm ，说明为C=N双键结构。图8为配合物和配体在乙腈水溶液中的紫外-可见吸收光谱图，可明显看出配合物的吸收峰发生了明显的红移，进一步证明了配合物中的共轭大 π 键结构。此外，配合物在 550 nm 左右有一个较宽的吸收峰，根据互补光原则，其溶液应呈现紫红色，这与实验现象也是一致的。

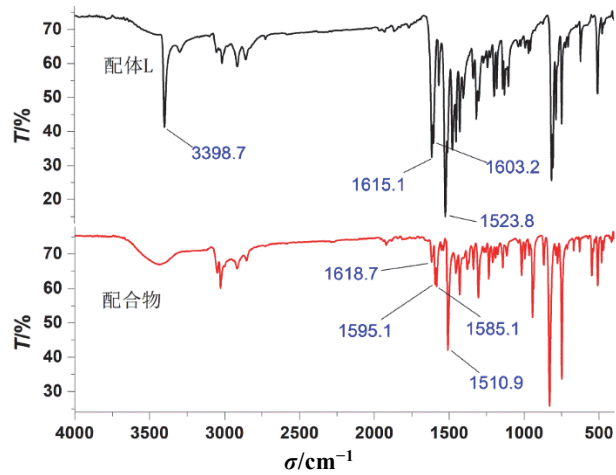


图6 配体L(黑色曲线)与配合物 $[Cu_2(L)_2Cl_2]$ (红色曲线)的红外光谱
电子版为彩图

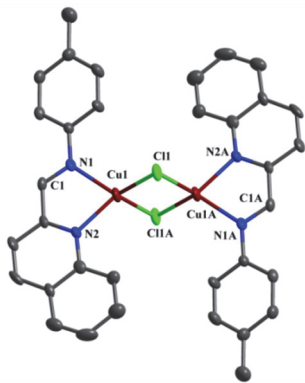


图7 配合物的晶体结构

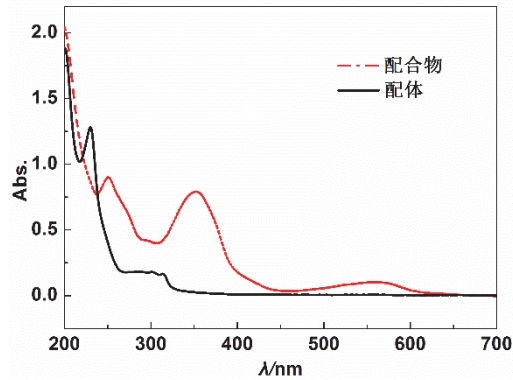


图8 配合物和配体的紫外-可见吸收光谱

生成配合物可能的机理如图9所示：首先，配体的两个N原子与相应的 Cu^{2+} 离子配位(步骤i)。仲胺N上的氢与一个氯离子发生氯化氢的消除，产生单氯N-Cu(II)盐中间体1(步骤ii)，中间体1与空气中的氧相互作用形成C=N键(步骤iii)。同时，Cu-N极性键断裂， Cu^{2+} 获得一个电子，使价态变为+1

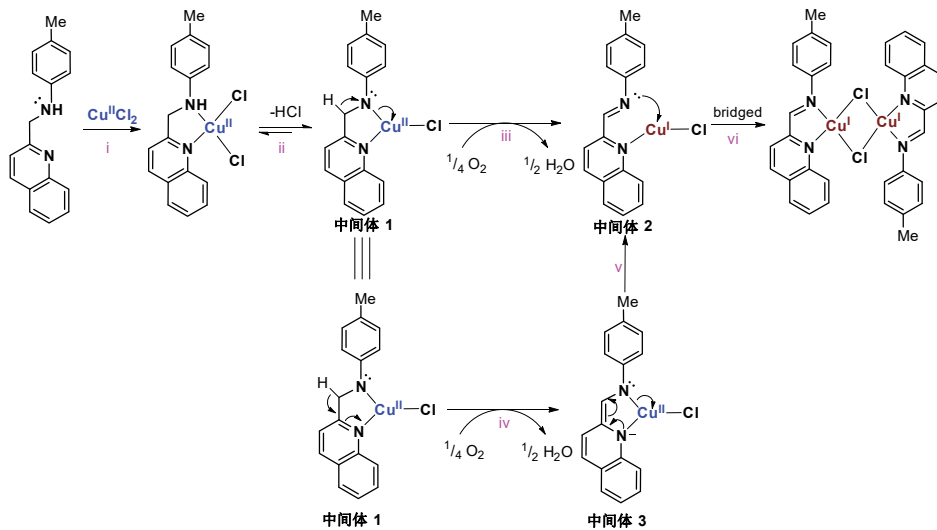


图9 配合物合成的可能的机理

价, 得到中间体2, 其中C=N的孤对电子重新与Cu(I)配位, 最后形成桥联的Cu(I)配合物(步骤vi)。另一方面, 中间体1也可能在喹啉环的作用下发生双键迁移, 得到中间体3(步骤iv), 再经重新芳构化, 进行类似的还原消除(步骤v)形成中间体2, 最终得到氯桥联的Cu(I)配合物。

(5) 在模块三中, 鉴定配合物中铜离子的价态所选用的两种方法均有明显的颜色变化、现象明显, 不需要大型仪器设备, 简单区分Cu(II)和Cu(I)。

5 结语

本实验从教材中最基础的亲核取代和缩合还原反应的理论出发, 结合绿色化学的理念, 使用水和乙醇做溶剂, 设计了两条操作简单的路线, 合成了特定的仲胺结构目标配体。运用配位化学原理及有机化学中的共轭驱动效应, 巧妙设计使弱氧化性的Cu(II)将仲胺氧化成共轭的芳香亚胺(希夫碱)结构, 同时利用希夫碱的配位作用和氯离子的桥联配位作用形成稳定的氯桥联双核Cu(I)配合物。设计了一套操作简单、现象直观的Cu(I)配合物中铜离子价态的鉴定实验。

本实验包括实验前准备(0.5 h)仲胺配体的合成(路线一: 5 h; 路线二: 2.5 h)、氯桥联双核Cu(I)配合物的合成(1 h)、配合物中铜离子价态的鉴定(1 h)。总计10 h。各实验室可根据实际情况选做路线一或路线二。也可将学生分组分别进行路线一和路线二的实验, 并进行对比。

6 创新点

- (1) 题材新, 基于最新研究成果, 由Cu(II)氧化仲胺合成桥联双核Cu(I)配合物;
- (2) 模块化, 将有机合成与无机配位化学组合成三个模块的综合性实验;
- (3) 易推广, 反应条件温和, 不依赖大型仪器, 普适性好。

参 考 文 献

- [1] Li, G.; Zhu, D.; Wang, X.; Su, Z.; Bryce, M. R. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49* (3), 765.
- [2] Khoshsefat, M.; Ma, Y.; Sun, W.-H. *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *434*, 213788.
- [3] 徐孙林. 硫桥联双金属配合物介导含氮小分子的活化与转化[博士学位论文]. 大连: 大连理工大学, 2022.
- [4] 王铁石, 陈建军, 叶霖, 张爱英, 冯增国. *高等学校化学学报*, **2018**, *39* (11), 2586.
- [5] 帅婷婷. 过渡金属桥联双核配合物的结构及性质的理论研究[硕士学位论文]. 重庆: 重庆师范大学, 2015.
- [6] Zhang, Y. P.; He, Q.; Zhou, X. H.; Liu, G. H.; Yue, A. Q.; Gao, C. Y.; Zhao, J. Z.; Du, W. J.; Yan, S. P. *J. Mol. Struct.* **2023**, *1292*, 136090.
- [7] Patil, R. D.; Adimurthy, S. *Asian J. Org. Chem.* **2013**, *2* (9), 726.
- [8] Serrano-Plana, J.; Garcia-Bosch, I.; Company, A.; Costas, M. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48* (8), 2397.
- [9] 王清廉, 李瀛, 高坤, 许鹏飞, 曹小平. *有机化学实验*. 第4版. 北京: 高等教育出版社, 2017: 223-225.