

基础课教学中培养本科生科研素养的探索 ——以《无机化学》碱金属/碱土金属配合物为例

梁作中, 魏玲玲, 曹译文, 魏韵涵, 史海媚, 郑浩铨*, 高胜利

陕西师范大学化学化工学院, 西安 710119

摘要: 新时代教育背景下, 在基础课程中培养本科生的知识应用能力、科研能力和创新思维已经成为《无机化学》的主要教学目标之一。《无机化学》下册“碱金属/碱土金属”章节中大部分教学内容学生已在高中学习, 针对教学内容重复和课堂讲授单调、单纯注重知识的课堂教学现状, 结合学科发展和科学前沿对教学内容进行重构和拓展, 重点引入碱金属/碱土金属配合物相关内容, 该部分既是对上一章配位化学基础的巩固和深化, 也是对当前无机化学科学前沿重要方向的扩展和补充。采取探究式教学方法, 综合运用线上线下混合、课程思政、科研进展、软件操作、实验实践等将碱金属/碱土金属的课堂教学变得生动且有深度, 师生合作互动, 提升学生的学习积极性, 引导学生思考和探究, 强化和培养学生的自主学习、知识应用、创新思维和科研能力。

关键词: 碱金属/碱土金属; 配合物; 教学改革; 科研实践

中图分类号: G64; O6

Exploring the Development of Undergraduate Scientific Research Ability in Basic Course Instruction: A Case Study of Alkali and Alkaline Earth Metal Complexes in Inorganic Chemistry

Zuozhong Liang, Lingling Wei, Yiwen Cao, Yunhan Wei, Haimei Shi, Haoquan Zheng*, Shengli Gao
School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China.

Abstract: In the evolving landscape of modern education, fostering the knowledge application, scientific research abilities and innovative thinking of undergraduates has emerged as a primary goal in the teaching of Inorganic Chemistry. A majority of the content in the chapter on “Alkali and Alkaline Earth Metals” of *Inorganic Chemistry II* has already been covered by students in high school. This prior exposure has led to a repetitive and monotonous classroom teaching experience, primarily focused on rote learning. To address this issue, the curriculum has been reconstructed and expanded, integrating developments in the disciplinary development and scientific frontier. The incorporation of alkali and alkaline earth metal complexes serves not only to reinforce and deepen the understanding of coordination chemistry from the earlier chapters, but also to extend into important current research areas in inorganic chemistry. An exploratory teaching method has been adopted, employing a blend of online and offline resources, course-based ideological and political education, scientific research progress, software applications, and experimental practice. This approach revitalizes the teaching of alkali and alkali earth metals, making it engaging and profound. It fosters teacher-student collaboration and interaction, enhancing student engagement, encouraging thoughtful inquiry, and strengthening their independent learning, knowledge application, innovative thinking, and scientific research skills.

Key Words: Alkali metal/alkaline earth metals; Coordination compounds; Teaching reform; Scientific research practice

收稿: 2023-10-25; 录用: 2023-11-23; 网络发表: 2023-12-07

*通讯作者, Email: zhenghaoquan@snnu.edu.cn

基金资助: 陕西师范大学2023年校级综合教改项目(23JG06, 23JG11)

1 主题内容和教学现状

“碱金属和碱土金属”选自吉林大学《无机化学》第四版下册教材第12章^[1]。该章节主要介绍碱金属和碱土金属元素及其化合物的制备、性质、重要反应、用途以及它们之间的联系和规律。教科书分别从金属单质、含氧化合物和盐类三个方面进行了介绍。金属单质部分介绍了其物理性质、化学性质及相关制备；含氧化合物介绍了氧化物、过氧化物、超氧化物、臭氧化物、以及氢氧化物；盐类主要介绍了盐的溶解性、结晶水合与复盐、热稳定性、重要盐类(如卤化物、碳酸盐、硫酸盐、硝酸盐和卤素含氧酸盐等)的规律性与特殊性。鉴于碱金属和碱土金属元素及其化合物中的大部分内容，学生在高中阶段已经非常熟悉或者有所了解，大学阶段如果仅围绕以上三个方面采取讲授式展开的话，会导致教学内容重复、课堂教学枯燥单调、学生学习兴趣不高、难以发挥主动性等问题。因此，为了落实“两性一度”，优化教学方法以促进实现对学生知识-能力-素质的综合培养，我们将教学内容进行重构和拓展，在教材原有内容的基础上，基于上册配位化学学习，引入当前科学前沿的重要方向——碱金属和碱土金属配合物的发现、结构、性能与用途等，探索设计以学生为中心，以解决问题为导向的探究式教学活动，实现科研反哺教学，促进学生综合利用理论知识和原理，在了解碱金属和碱土金属配合物前沿的同时，建立结构、性质与用途之间的构效关系，拓展学生的知识宽度，开拓学生的科研视野，培养学生的创新思维。

针对“碱金属和碱土金属”章节的教学内容，为了发挥学生主动性并提升课堂效果，我们近年来采取的教学方式主要是事先提出本章的具体问题，安排学生根据自身情况结合线上平台的视频进行自学或小组协作解决，并在课前完成平台上的习题测试，课堂上教师组织学生对具体问题汇报和探究，同时做好补充强调^[2]。从知识学习、理解和掌握的程度来看，通过这种教学方式，学生能够很好地掌握本章内容。然而，新时代无机化学学科的培养目标除了强调学生具备坚实深厚的无机化学理论与系统全面的无机化学知识，还要求在强化学生的探究思维和知识应用能力的同时，促进学生了解无机化学的学科发展和科学前沿，在新工科人才培养的背景下，进一步培养学生的科学研究方法和思路，激发其创新意识^[3]。可见，只讲授传统教学内容已经不能适应如今教育发展和信息时代的特征，不能满足当下高等教育教学变革的需求，尤其是无法满足当下急需培养创新型人才的需要。近年来，在有限学时的情况下，为了实现课堂教学的扩容，高校教师探索了多种教学方法和教学模式：如就基础无机化学中“氧族元素”课程进行重构，主线合理编排的同时增加新原理、新应用、新成果介绍，以及贴近内容主线的“历史事件回顾”专题讲座，从而促进知识-能力-素质的有机融合^[4]；基于“三全育人”理论，进行线上线下混合递进式教学实践，在教学过程中从“显性教育”与“隐性沁润”两个维度深入梳理，有效挖掘元素化学中的思政元素^[5,6]；采用以实验为情境的问题导向教学法(Problem-Based-Learning, PBL)，让学生将元素化学理论和实践联系起来，促进提升学生对知识的学习和应用效果^[7]；此外，还有采用“三线合一”(知识，思想和方法)^[8]，“一平三端”(“超星”学习通平台-教室端-移动端-管理端)^[9]，“四化”课程教学模式^[10]等，均取得了良好的教学效果。然而，在元素化学部分着重于提高学生科研能力的教学研究较少。因此，结合团队多年来对无机化学元素部分的教学设计改革与实践探索^[11]，我们在第12章教学中重点引入碱金属/碱土金属配合物相关内容，该部分既是对上一章配位化学基础的巩固和深化，也是对当前无机化学科学前沿重要方向的扩展和补充。本文采取探究式教学方法，综合运用线上线下混合、课程思政、科研进展、软件操作、实验实践等手段将碱金属/碱土金属的课堂教学变得生动且有深度，从教学内容，教学目标，教学组织三方面开展教学改革，提升学生的学习积极性，引导学生思考和探究，强化和培养学生的自主学习、知识应用、创新思维和科研能力。

2 教学内容重构与拓展

第12章教学内容为“碱金属和碱土金属”，教学活动共6学时。其中，通过探究式教学方法学习本章节的基本内容占1学时，具体过程为学生课前通过线上自学+平台检测了解本章节的基本内容，

课堂上运用问题导向探究式方法对重点内容进行处理。另外,科学前沿拓展占1学时,通过教师讲解和学生讨论的方式实施碱金属和碱土金属配合物的相关内容。此外,课后和辅导课占2学时,学生通过虚拟仿真实验、晶体结构查询及软件自主学习等方式完成实践体验和练习,并基于实践激发学生进入相关课题组开展金属卟啉分子的合成和表征科研实验的兴趣和积极性。最后,实践课占2学时,以具有类似催化活性的钴卟啉为例开展实验课程,启发学生自行查阅资料,设计碱金属/碱土金属卟啉的技术路线,并联系指导教师进入相关实验室进行科研拓展实验。

2.1 教材教学内容重构

本文对“碱金属和碱土金属”教学内容进行重构,表1为教材内容教学设计。

表1 “碱金属和碱土金属”教材内容教学设计

模块与体系(1学时)	探究式问题	核心内容	讲授设计策略
12.1 金属单质(制备、物理性质、化学性质)	① 碱金属和碱土金属活泼性体现在哪些方面? ② 碱金属和碱土金属化学性质十分活泼,如何制备? ③ 对角线规则的定义?	① 碱金属及Ca, Sr, Ba均可溶于液氨生成蓝色导电溶液(溶液中含有金属离子和溶剂化的自由电子,非常活泼,具有极强还原性) ② 碱金属及碱土金属不从不水溶液中制备,通常采用熔盐电解法和热还原法 ③ 对角线规则是指周期表中相邻两族位于左上右下对角线上的元素具有相似性	① 学生先根据教材预习并自学相关内容 ② 线上Bb平台提供相关的辅助学习资料 ③ 针对问题,课堂开展探究式学习引导学生思考和解决问题
12.2 含氧化合物(氧化物、氢氧化物)	① 氧化物的分类及各自形成条件是什么? ② 如何分析氢氧化物的酸碱性?	① 碱金属和碱土金属形成的氧化物包括普通氧化物、过氧化物、超氧化物,甚至有臭氧化物 ② ROH的解离方式取决于R与O之间键的强弱,与R的电场直接相关,可用离子势衡量	
12.3 盐类(溶解性、结晶水合物与复盐、含氧酸盐的热稳定性、重要盐类、锂的特殊性)	① 如何定性分析重要的碱金属、碱土金属离子? ② 如何分析盐类的溶解过程? ③ 如何理解盐类的热稳定性? ④ 如何理解BeCl ₂ 的特殊性?	① K ⁺ 、Na ⁺ 、Mg ²⁺ 、Ca ²⁺ 、Ba ²⁺ 的鉴定。如Mg ²⁺ 可以用镁试剂鉴定,溶液呈天蓝色 ② 盐类的溶解一般包括晶格的破坏和离子的水合两步 ③ BeCl ₂ 呈现较强的共价性,熔沸点低易升华	

2.2 碱金属/碱土金属配合物教学拓展内容

在配合物部分,我们围绕配合物的结构、性质、应用及其相关原理展开了系统学习,包括配合物的基本概念如定义、构成、命名以及其异构现象;将杂化轨道理论应用于理解和分析配位单元的结构,形成配位化合物的价键理论,并与分子结构部分的杂化轨道理论进行对比和联系;为定量讨论能量变化问题,解释配位化合物的稳定性和颜色等问题,引入配合物的晶体场理论,解析d轨道在不同晶体场中的分裂情况,同时研究分裂能大小的影响因素;借助平衡思想和方法处理配合物内界在溶液中的配位解离问题,强化平衡之间的相互耦合和作用情况。基于此部分内容的学习和掌握,我们在碱金属/碱土金属部分的教学增加了碱金属/碱土金属配合物内容,在深化学生对配合物部分进行巩固掌握和应用的同时,引导学生学习和总结碱金属/碱土金属配合物的相关性质及其递变规律,进一步分析规律背后的相关原理,探讨碱金属/碱土金属配合物的相关应用和科研进展,让学生不拘泥于传统意义上的课本和课堂,能够结合学科发展与应用实践,激发学生的思维能力、创新创造能力。本节课占时1学时,教学思路设计如图1。

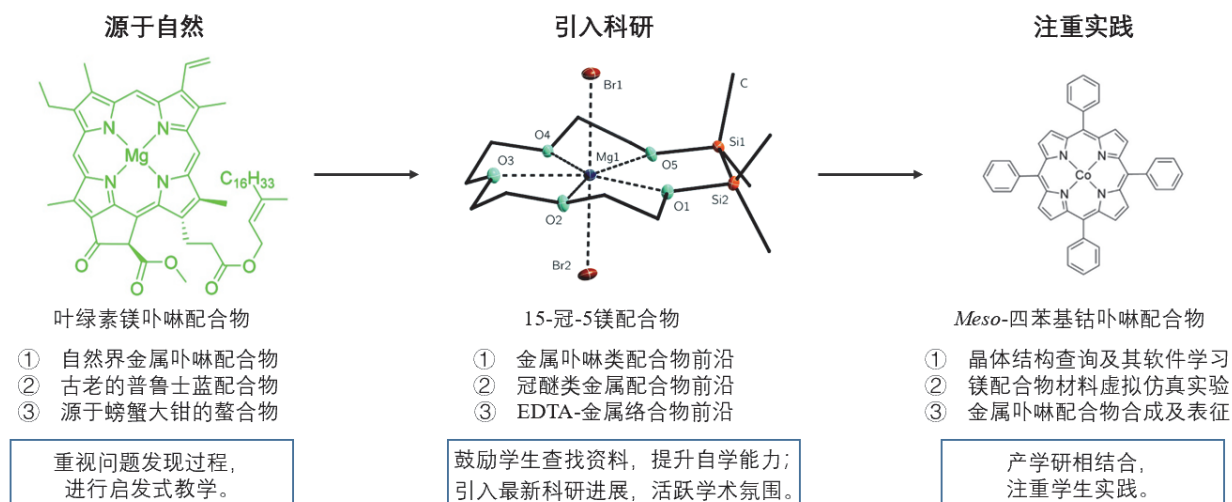


图1 碱金属/碱土金属配合物教学思路

首先, 从自然界广泛存在的众多碱金属/碱土金属配合物导入新课。通过介绍自然界金属卟啉配合物如叶绿素和血红素, 古老的普鲁士蓝配合物的发现以及源于螃蟹大钳的螯合物等, 引入碱金属/碱土金属配合物, 明确金属配合物存在的重要意义。可以提前在线上平台发布配合物相关资料和重要科研进展论文, 收集学生的想法和疑问, 重视问题发现的过程, 进行启发式教学。例如通过发布金属配位化合物的发展历史的文献资料, 启发学生思考金属配合物的结构是如何逐步确定的, 种类有哪些, 又有哪些应用等问题。然后, 以碱金属/碱土金属配合物为核心, 引入最新科研进展, 包括金属卟啉类配合物的合成及应用, 冠醚类金属配合物的发现及应用, 以及乙二胺四乙酸金属络合物的制备及应用等, 加强课堂的学术氛围。在该部分, 引导学生整合和分析文献资料, 教师引导和组织学生互动讨论, 解决相关问题。最后, 理论联系实际, 注重学习内容的实践性。学生通过自学了解金属卟啉类配合物以及乙二胺四乙酸(Ethylene Diamine Tetraacetic Acid, EDTA)-金属络合物的合成, 并结合晶体结构视图软件, 利用该软件深理解配合物的配位结构及配位构型, 由表及里地引导学生深入探究问题的本质, 提升学生的科研创新能力, 最大程度保证学习的有效发生。

2.2.1 碱金属/碱土金属配合物的基本原理

化学基本原理融入元素化学教学, 有助于培养学生的化学思维, 为后续专业学习和研究做准备^[12]。对于碱金属而言, 碱金属离子难以和常见的单齿配体形成稳定的配合物。通常, 碱金属配合物很少: 一方面, 碱金属离子属于路易斯酸, 由于它们半径大、电荷少, 跟路易斯碱的给予体原子的电子对之间的静电引力较小; 另一方面, 碱金属的电负性小, 与给予体之间形成配合物的倾向也小。但它们可以和配位能力较强的多齿配体螯合剂(如EDTA、冠醚等)发生作用, 形成稳定的螯合物和大环配合物。如与水杨醛反应, 可以生成配位数为4或6的配合物。

对于碱土金属而言, 其离子的体积大、电荷小, 不易形成共价键, 所以其离子主要通过库仑力作用与含有小体积原子N、O或C的配体配位, 形成碱土金属配合物。因此, 可以通过对比过渡金属形成配位化合物的特点及性质, 引导学生推测碱土金属形成配位化合物的特点, 让学生基于证据进行正确推理, 在这过程中, 旧知识的巩固与新知识的习得相辅相成, 这也是传统课堂往往忽视的^[13]。

(1) 配位能力及其稳定性。

从配位化学基础章节的学习中知道, 配合物的稳定性可以通过标准稳定常数来反映, 标准稳定常数越大, 配位化合物越稳定。一般来说, 同族元素作为中心, 中心所处周期数较大时, 半径增大, 生成配合物的能力减弱。所以碱土金属本身配位能力的大小次序为: $\text{Be} > \text{Mg} > \text{Ca} > \text{Sr} > \text{Ba}$, 且其形成配合物的稳定性随着离子体积的增大(由Be至Ba)而减小, 其标准稳定常数由Be至Ba减小。碱土

金属阳离子半径越小、电负性较大、电荷密度越高，越容易与氧原子配位。

(2) 配位数及其影响因素。

配位数的多少和中心的电荷、半径及配体的电荷、半径有关。一般来说，中心的电荷高、半径大，有利于形成高配位数的配位单元。中心的电荷高，则中心对配体引力大，中心可以吸引更多的配体以形成高配位数的配位单元；另一方面，中心的半径大时其周围才有足够的空间容纳多个配位原子。碱土金属的配位数一般在2-13范围内变动，其最高配位数随Be(II) < Mg(II) < Ca(II) < Sr(II) < Ba(II)序列递增。Mg的最低的配位数为2，最常见的配位数是6，Ca的配位数在3-9范围内变动，最常见配位数为6、7和8，Sr和Ba的配位数常常出现在6-12范围内。可见，随着碱土金属离子的原子序数的增大，半径递增，其配位数也增大，而碱土金属离子的配位数不仅由其自身决定还与参与配位的配体有关，当配体的空间位阻增大，反而使碱土金属离子的配位数减小。

2.2.2 碱金属/碱土金属配合物的相关内容

以N、O、C配位原子分类整合，从配合物理论知识角度阐述配位剂与配位原子之间的各种作用对配合物稳定性的影响，包括：中心和配位原子的结合方式及其影响因素，螯合物与大环醚各自形成稳定配合物的原因，如何克服碱土金属不易形成配合物的问题，几种大环醚的稳定性和结构之间的关系。

2.2.2.1 以氮为配位原子

(1) 氨配合物。

氨配合物是指金属离子与氨分子形成的配位化合物。氨和水都是最为普通的小分子配体，氨的配位能力仅次于水。但对于过渡元素来说，氨的键合能力大都超过水。氨配合物通常是将金属盐的水溶液用氨处理即可获得，有的则须在无水条件下制备，所生成氨配合物的稳定性与制备过程的难易无关，例如，很容易被酸分解的铜、银和锌的氨配合物，只需加氨到该金属离子的水溶液中便可制得。在23 °C水溶液中碱土金属氨配合物 $M(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 的各级生成常数如表2所示。

表2 碱土金属氨配合物 $M(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 的各级生成常数

	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	K_6
Mg^{2+}	0.23	-0.15	-0.42	-0.7	-0.95	-1.3
Ca^{2+}	-0.2	-0.6	-0.8	-1.1	-1.3	-1.7

例如， Li^+ 与胺 RNH_2 的N原子的相互作用会导致胺具有更好的氢键性质。2001年Klaus Harms等人^[14]在[茛菪基锂2(*N,N,N'*-三甲基乙二胺)]_∞中发现了这种“碳负离子”的氢键桥结构，如图2a；Be的*N,N,N'*-三甲基乙二胺的配合物^[15]是二聚体，如图2b，表示为 $[\text{HBeN}(\text{Me})\text{C}_2\text{H}_4\text{NMe}_2]_2$ 。每个铍原子都与两种不同类型的氮原子键合，氮充当二聚体单元中的桥接原子。Mg的*N,N,N'*-三甲基乙二胺的配合物^[16]同样是二聚体，如图2c。

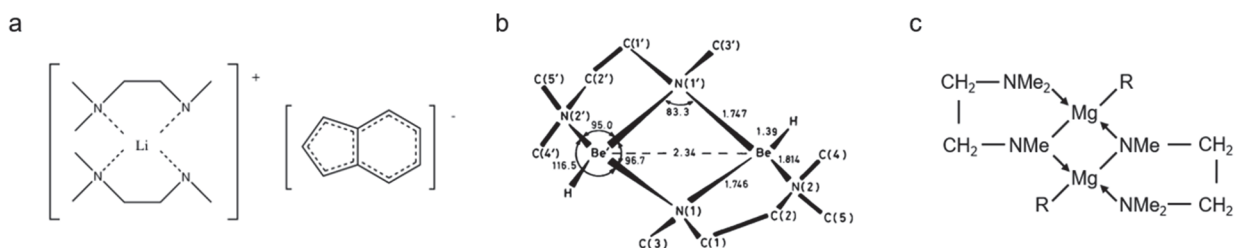


图2 (a) Li、(b) Be、(c) Mg的*N,N,N'*-三甲基乙二胺配合物

(2) 卟啉配合物。

介绍碱金属/碱土金属配合物后，即可引入最新的科研进展。这里以金属卟啉类配合物的合成及应用为例。卟啉是生物体内含有的一类具有共轭环状结构的大分子杂环有机化合物。其母体化合物是卟吩($C_{20}H_{14}N_4$)，如图3a所示，被取代的卟吩即称为卟啉。卟啉的基本结构是由4个吡咯环与4个碳原子互相连接形成的一个多元杂环共轭体系，在4个吡咯环上可以被不同的取代基取代，且卟吩环中的4个氮原子可通过配位键与不同金属原子配合，如图3b。

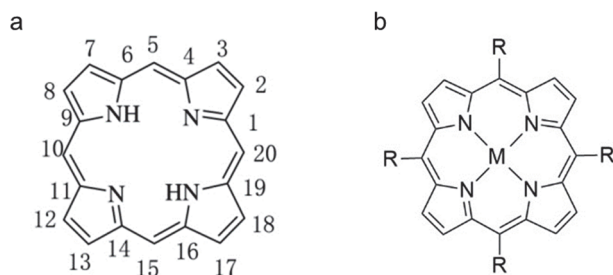


图3 (a) 卟吩及(b) 卟啉分子式($M =$ 金属离子, $R =$ 取代基)

卟啉化合物与生命活动紧密相关，在自然界中，卟啉化合物可以与金属离子配位形成重要的物质，这些物质广泛分布在各类生命体内：如动物体内的血蓝素(铜卟啉)和血红素(铁卟啉)，是血细胞载氧进行呼吸作用的主要物质；植物体内的维生素 B_{12} (钴卟啉)和叶绿素(镁卟啉)，在细胞进行光合作用过程中起着重要作用。其中，含有镁配位和二氢卟吩结构的叶绿素结构主要包括叶绿素a、b、c、d、f以及原叶绿素和细菌叶绿素等。图4给出了部分叶绿素的分子结构图，它们都属于镁的稳定氮配合物。

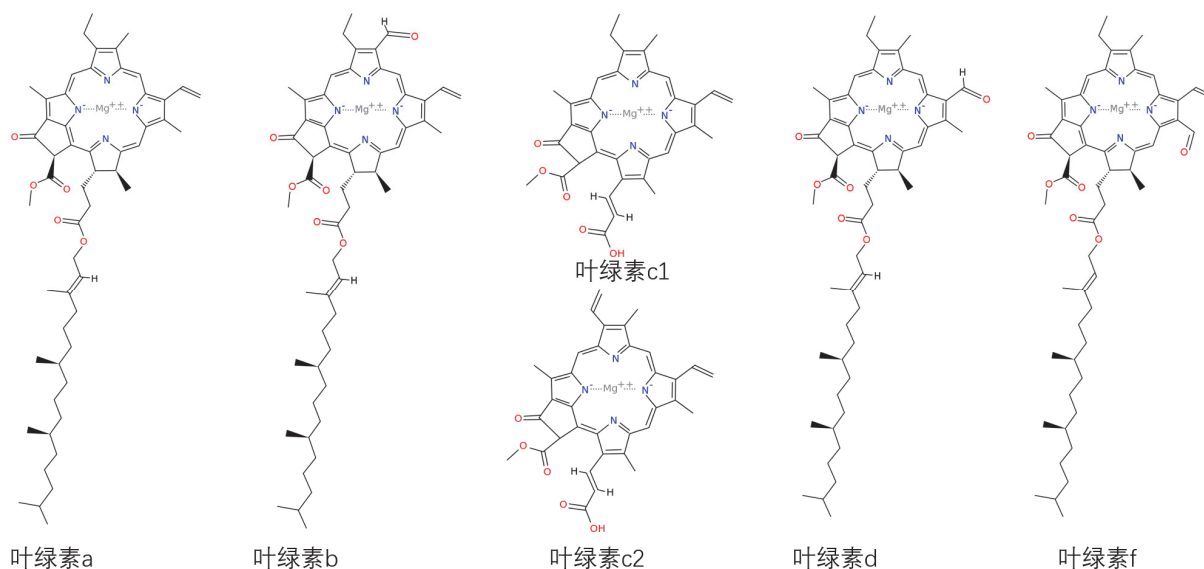


图4 叶绿素a, b, c1, c2, d和f的分子结构图

卟啉化合物熔点高，多数难溶于水，但能溶于酸。溶液呈荧光色，耐热性能好，着色能力较强，常被用作颜料和染料。卟啉化合物因其特殊的大环芳香性结构、选择性的络合金属离子的作用和生物物理活性等，在催化科学、生物氧载体、模拟生物光合作用、酶催化作用、太阳能电池、有机电致发光材料、光存储器件等尖端领域彰显出广阔的应用前景^[17]。如于红侠等人^[18]研究了碱土金属卟

啉在中性态(MPP)和失电子态(MPP⁺)下对水分子分解的催化效果, 并得出结论: 如果氢原子上占有的电子数少, 并且氧原子与基底的吸附作用越强, 则水分子越容易分离出氢质子; 余远斌等人^[19]采用类叶绿素化合物四苯基镁卟啉(MgTPP)为催化剂, 研究了超临界CO₂介质中CO₂与系列环氧化物偶联合成环碳酸酯的反应, 发现MgTPP在超临界CO₂介质中表现出很高的催化活性, 主产物环碳酸酯的选择性均超过97%, 收率则在74%–94%之间。近年来, 陕西师范大学曹睿教授基于卟啉分子的电催化小分子活化取得了一系列研究进展, 并撰写了多篇相关的综述文章^[20–23]。这些研究主要集中在均相催化。实现均相卟啉分子的实际应用, 可以将卟啉基分子催化剂连接到材料上, 构建复合材料, 也可以直接将卟啉分子催化剂构建成框架材料^[24]。如今, 卟啉基框架材料作为特定种类的金属有机骨架和共价有机骨架, 已广泛用于与能源有关的小分子活化与转化过程^[25], 包括氧还原反应、析氧反应、二氧化碳还原反应, 以及与能源有关的存储技术, 例如可充电锌空气电池等。

(3) 氮杂环配合物。

除了碱土金属氨配合物和卟啉配合物之外, 还有一类氮杂大环配体, 如图5所示, 它们也能够和碱土金属形成稳定的螯合物。

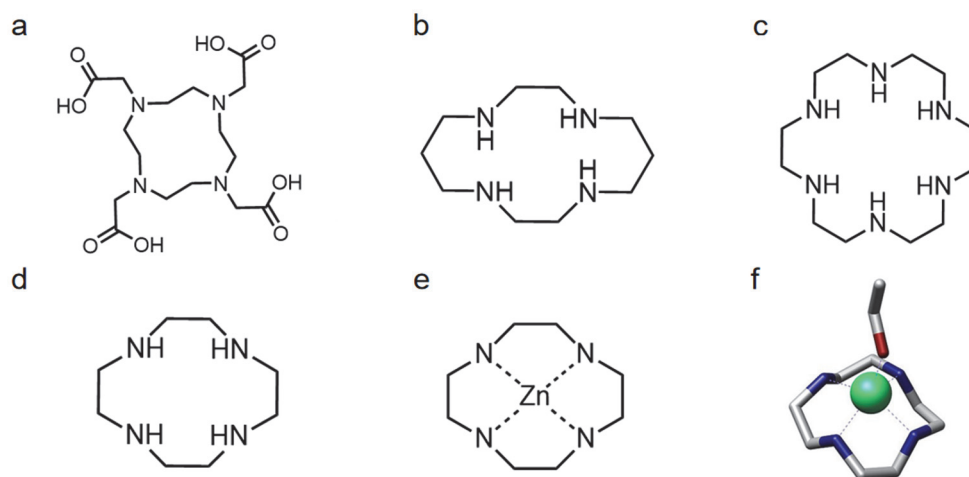


图5 氮杂大环配体的分子结构图。(a) 1,4,7,10-四氮杂环十二烷-1,4,7,10-四羧酸的分子结构图; (b) 1,4,8,11-四氮杂环十四烷的分子结构图; (c) 1,4,7,10,13,16-六氮杂环十八烷的分子结构图; (d) 1,4,7,10-四氮杂环十二烷的分子结构图; (e) 氮杂大环配体锌配合物的分子结构图及其(f) 晶体结构示意图

其中, 1,4,7,10-四氮杂环十二烷, 又称“轮环藤宁”, 是一种非常典型的四氮杂环配体, 该化合物及其衍生物, 如1,4,7,10-四氮杂环十二烷-1,4,7,10-四羧酸(简称DOTA)等, 能够与碱土金属形成非常稳定的螯合物。除此之外, 还有很多类似物, 如1,4,8,11-四氮杂环十四烷和1,4,7,10,13,16-六氮杂环十八烷等。图5e, f给出了Zn(II)与1,4,7,10-四氮杂环十二烷配位的分子结构图和其与乙醇配位的晶体结构图^[26]。该晶体是单斜晶体, 空间群 $P2_1/n$, 其晶胞参数如下所示: $a = 12.707(5) \text{ \AA}$, $b = 11.780(5) \text{ \AA}$, $c = 15.642(5) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 105.250(5)^\circ$ 。与乙醇配位时, 金属中心Zn与四个N供体原子和乙醇的O配位。

2.2.2.2 以氧为配位原子

碱土金属与氮、氧配位形成的配合物主要有两类: 螯合物和大环醚(冠醚和穴醚)。进一步介绍常见的螯合剂, 如EDTA螯合物、乙酰丙酮(acetylacetonone, acac, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$)、乙二胺(ethylenediamine, en), 2,2'-联吡啶(2,2'-bipyridine, bipy), 1,10-邻二氮杂菲(1,10-phenanthroline, phen), 草酸根(oxalic, ox)等。图6给出了EDTA-Mg及Mg乙酰丙酮配合物分子结构图及其EDTA-Mg晶体结构图。

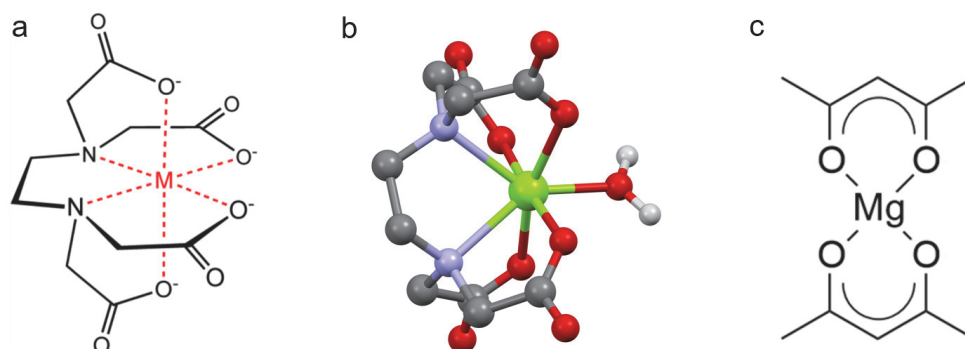


图6 (a) EDTA-M配合物的分子结构图；(b) EDTA-Mg的晶体结构图；(c) 乙酰丙酮Mg配合物的分子结构图

Mg和Ca的EDTA螯合物是非常稳定的配合物，常应用于分析测定Ca和Mg的含量。在工业上，EDTA可以用来清理重金属离子及 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子。具体来讲，就是用1分子EDTA把需要六配位的 Ca^{2+} 紧紧包裹起来，生成极稳定的产物。值得注意的是，不同碱土金属在配合物中表现的配位行为是复杂的，例如Mg(II)-EDTA配合物中Mg的配位数为7，而非一般的6，其中一个配位点被 H_2O 占据，如图6b所示。借助碱土金属EDTA螯合物及碱土金属乙酰丙酮螯合物的 $\text{p}K$ 值，可以帮助学生理解螯合物的稳定性。结合所学知识，物质的 $\text{p}K$ 值越大，它所对应的物质越稳定。由表3可见， $\text{Ca}(\text{EDTA})^{2-}$ 螯合物的 $\text{p}K$ 值最大，因此，其最稳定，这是因为在Ca配合物中的四面体几乎没有张力，而较小的 Mg^{2+} 离子配合时张力较大。此外，碱土金属Be、Mg、Ca、Sr和Ba离子都能与乙酰丙酮生成螯合物，通常简写为 $\text{M}(\text{acac})_x$ 。由表3可看出，Mg的乙酰丙酮螯合物最稳定。

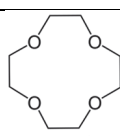
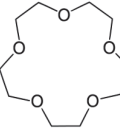
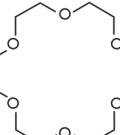
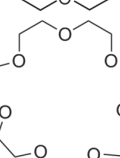
表3 碱土金属EDTA及acac螯合物的 $\text{p}K$ 值

螯合物	$\text{Be}(\text{EDTA})^{2-}$	$\text{Mg}(\text{EDTA})^{2-}$	$\text{Ca}(\text{EDTA})^{2-}$	$\text{Sr}(\text{EDTA})^{2-}$	$\text{Ba}(\text{EDTA})^{2-}$
$\text{p}K$	3.8	8.69	10.59	8.63	7.76
螯合物		$\text{Mg}(\text{acac})_2$	$\text{Ca}(\text{acac})_2$	$\text{Sr}(\text{acac})_2$	$\text{Ba}(\text{acac})_2$
$\text{p}K$		4.5	3.1	2.7	2.5

除了螯合物之外，大环醚(冠醚和穴醚)也是一类氮、氧配位的分子。冠醚是一种氧配体，它是大环多醚的一种，分子中含有多个乙烯氧基($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$)结构单元，呈环形，中间有一个空腔，具有环腔结构。其中氧原子向内， $-\text{CH}_2-$ 向外，故外层亲油而内腔亲水。因分子形状类似王冠而得名。冠醚能够和一个阳离子成键。在冠醚的命名法中，如18-冠-6，前面那个数字代表环内的原子数，第二个数字代表氧的个数，如图7a所示。自1967年查尔斯·佩特森合成了冠醚18-冠-6以来^[27]，此后，他相继合成了约50种大环多元醚，目前，该类化合物已经合成了数百种。冠醚的大环结构以及氧的配位作用使得它容易与碱金属/碱土金属形成配合物，如表4所示。对于12-冠-4，其内腔直径为120–150 pm， Mg^{2+} 离子与其配位最合适；15-冠-5的腔孔直径为170–220 pm， Ca^{2+} 的直径最为合适。18-冠-6的腔孔直径为260–320 pm，与 Ba^{2+} 最匹配。图7b给出了冠醚络合钾离子 K^+ 的空间填充模型，可见，该螯合物空间与钾离子大小比较契合，说明其稳定性较好。

冠醚因其结构简单、易于衍生化且能与多种阳离子选择性络合而备受关注。其中，含有荧光基团或生色基团的冠醚因具有有色及络合离子的双重性能而在超分子化学中具有重要研究价值。荧光基团和生色基团会因冠醚络合离子后分子内电子云密度的改变而发生颜色的变化，这种变化因金属离子的不同而存在差异，因此，设计合成含有不同荧光基团或生色基团的冠醚用于金属离子的选择性键合是化学领域的研究热点之一^[28]。基于冠醚的结构与性质，展开介绍冠醚的应用领域及相关研究，如Dankert等^[29]合成了一系列碱土金属(Mg, Ca, Sr, Ba)与双硅原子掺杂的15-冠-5与18-冠-6的

表4 冠醚内腔直径和碱金属离子大小的匹配关系

冠醚	分子结构	内腔直径/pm	阳离子	直径/pm	阳离子	直径/pm
12-冠-4		120–150	Li ⁺	120	Mg ²⁺	130
15-冠-5		170–220	Na ⁺	190	Ca ²⁺	198
18-冠-6		260–320	K ⁺	266	Sr ²⁺	226
21-冠-7		340–430	Rb ⁺	296	Ba ²⁺	270

配合物(CCDC: 1497467–1497471), 并系统研究了它们的分子结构和配位情况。研究表明, 即使有硅原子掺杂冠醚大环, 其仍然可以与碱金属配位, 形成结构稳定的配合物。田霞等^[28]合成了一系列含有1,3,4-噁二唑基团的大环冠醚, 并研究了它们对金属离子的识别性能。陈岭等^[30]合成了一种基于均苯四甲酸二酰亚胺和1,5-茶二酚结构的37-冠-10化合物, 解析了该化合物的单晶结构, 并研究了其对碱金属/碱土金属离子的键合能力。此外, 盛怀禹等^[31]合成了一系列新型大环聚醚, 并研究了它们的络合性能, 结果表明, 选择合适大小的聚醚, 可得到选择性较高及络合性较强的络合剂, 通过改变端基可以改变大环聚醚的油溶性, 这一类大环聚醚可能对重金属也有良好的络合性能, 应用范围较广。李华平等^[32]介绍了一种新型黄酮冠醚的合成, 并研究了这种冠醚与碱金属和碱土金属高氯酸盐发生配位作用时的吸收光谱和荧光光谱的变化, 通过不同的处理方法求出了该冠醚与几种离子配位的稳定常数。

与冠醚类似, 有一类含桥头氮原子的大多环多元醚, 称为穴醚。穴醚是一类人工合成的、可以与阳离子发生配位的双环和多环多齿配体。让-马里·莱恩基于冠醚分子, 合成了一系列穴醚^[33,34]。最为常见且最为重要的穴醚是N[CH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂]₃N, 其名称为1,10-二氮杂-4,7,13,16,21,24-六氧杂双环[8,8,8]二十六碳烷, 俗称[2,2,2]-穴醚, 方括号内的数字表示在两个氮桥头之间每个桥上的氧原子个数(图7c)。穴醚分子的结构为“笼”形, 分子构型似地穴, 穴醚与金属离子形成配离子时, 金属离子可进入“笼”或“穴”中, 这是“穴醚”名称的由来。图7d给出了[2,2,2]-穴醚与钾离子的络合物结构。由此可见, 钾离子进入穴醚的笼中, “笼”尺寸与金属离子尺寸大小匹配, 形成了稳定的金属配合物。一般来说, 穴醚是三环或多环, 其对金属离子有特殊的选择性, 并能形成稳定的金属配合物, 与单环的冠醚相比, 穴醚的金属配合物更加稳定, 一般要大3–4个数量级, 碱金属阳离子的穴醚配合物甚至能存在于水溶液中。类似地, 唐纳德·克拉姆合成了主客体化合物分子(图7e)。

查尔斯·佩特森(Charles J. Pedersen, 图7f)、让-马里·莱恩(Jean-Marie Lehn, 图7g)与唐纳德·克拉姆(Donald J. Cram, 图7h)因开发并应用了具有高度选择性、结构特异性相互作用的分子, 并一起获得了1987年的诺贝尔化学奖^[35]。这些化合物中的分子主要是以特定和选择性的方式结合金属阳离子(正离子), 也结合阴离子(负离子)和中性分子。图7中, K⁺和Li⁺的大小与相应的空腔尺寸大小匹配, 相互作用力强, 因而可以结合成为稳定的配合物。这三位化学家研究了这些配合物的化学和物理性

质，并阐明了决定分子相互识别能力的因素，以及像钥匙和锁一样相互配合的能力。此外，该研究对配位化学、有机合成、分析化学以及生物有机和生物无机化学的发展具有重要意义，从而为化学领域中活跃的跨学科领域奠定了基础，这一领域现在被称为主体化学或超分子化学。

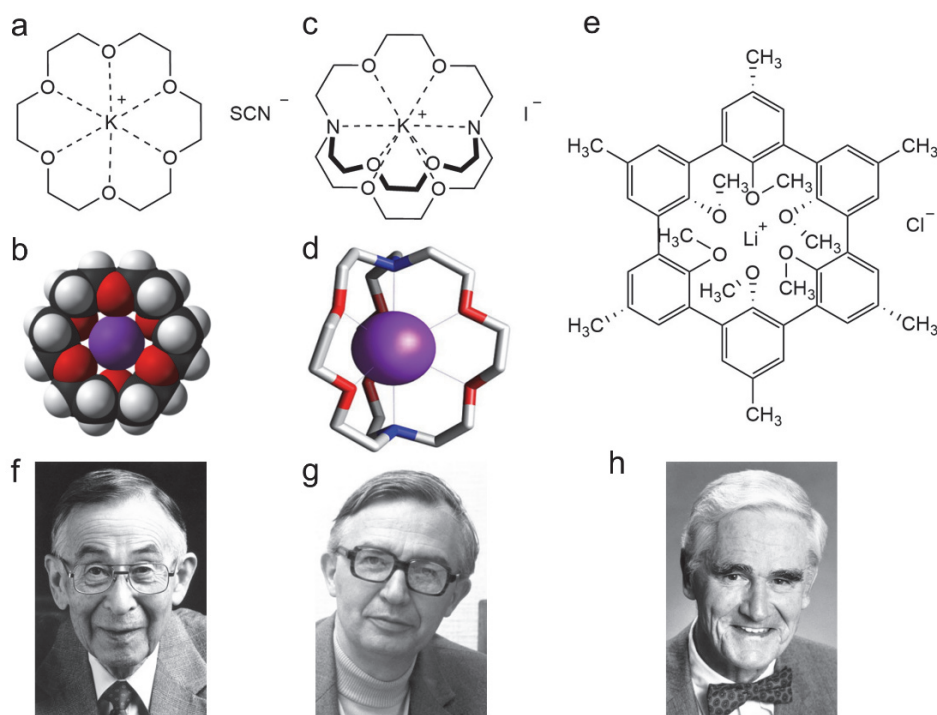


图7 (a) 钾离子与18-冠-6的配合物分子式及其(b) 空间填充模型；(c) [2,2,2]穴醚钾络合物的分子式及其(d) 球棍模型图；(e) 主体化合物分子；1987年诺贝尔化学奖得主(f) 查尔斯·佩特森(Charles J. Pedersen, 冠醚)；(g) 让-马里·莱恩(Jean-Marie Lehn, 穴醚)；(h) 唐纳德·克拉姆(Donald J. Cram, 主-客体化学)

穴醚和冠醚一样，都能与碱土金属离子生成相应的配合物，但与冠醚之类的其他配位剂相比，穴醚与碱土金属离子结合更紧密，选择性更强。例如， Ba^{2+} 与穴醚[2,2,2]的配合物 $[\text{Ba}^{2+} \subset [2,2,2]]$ 稳定常数要比单环冠醚高 10^5 倍；穴醚络合物 $[\text{Sr}^{2+} \subset [2,2,2]]$ 和 $[\text{Ba}^{2+} \subset [2,2,2]]$ 均比Sr和Ba与EDTA形成的络合物更为稳定。值得注意的是，穴醚络合物在水溶液中也是非常稳定的，穴醚[2,2,2]可使 BaSO_4 溶于水中(约 $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)，其溶解度增加 10^4 倍以上，因此，可用此配体慢慢地溶解 BaSO_4 。

2.2.2.3 以氮/氧为配位原子

此外，还有一些以氮氧为配位原子的化合物。例如，Mg可以形成 β -双亚胺镁配合物^[36]，如图8a，这是一种催化聚丙交酯高活性的催化剂，其中四氢呋喃(THF)与中心金属配位会使得中心金属的配位位阻变大；2013年，Jesús Cano^[37]报道了一种基于偶氮单酚配体的Li-Mg双金属配合物，如图8b。其中双金属配合物的结构为两个各截去一个顶点的立方体，它们共享面为一个 Mg_2O_2 环。以三吡唑基硼酸盐为配体可以形成的Ca配合物^[38]，如图8c，该配合物具有大空间位阻的三齿配体，钙离子与三个N和一个O配位形成四配位化合物。此外，也有一系列基于N、O-三齿配体的Ca配合物^[39]，如图8d，这些配合物均为单核结构，六配位的金属中心钙与两个配体配位，配位原子为四个N和两个O。2007年，Matthew G. Davidson^[40]报道了结构独特的三核钡配合物，并将其作为开环聚合的催化剂，如图8e所示。其中，中间一个钡离子与配体的两个N和四个O配位，另外两个钡离子分别与配体的两个N和三个O以及一个THF溶剂分子配位，三个钡离子都是六配位化合物。除此之外，EDTA也

有与氮的配位作用，它由乙酸根上的4个O和胺上的2个N参与配位(图6a)；穴醚是同时含有N和O原子的多大环有机配体，具有更强的配位能力(图7d)。

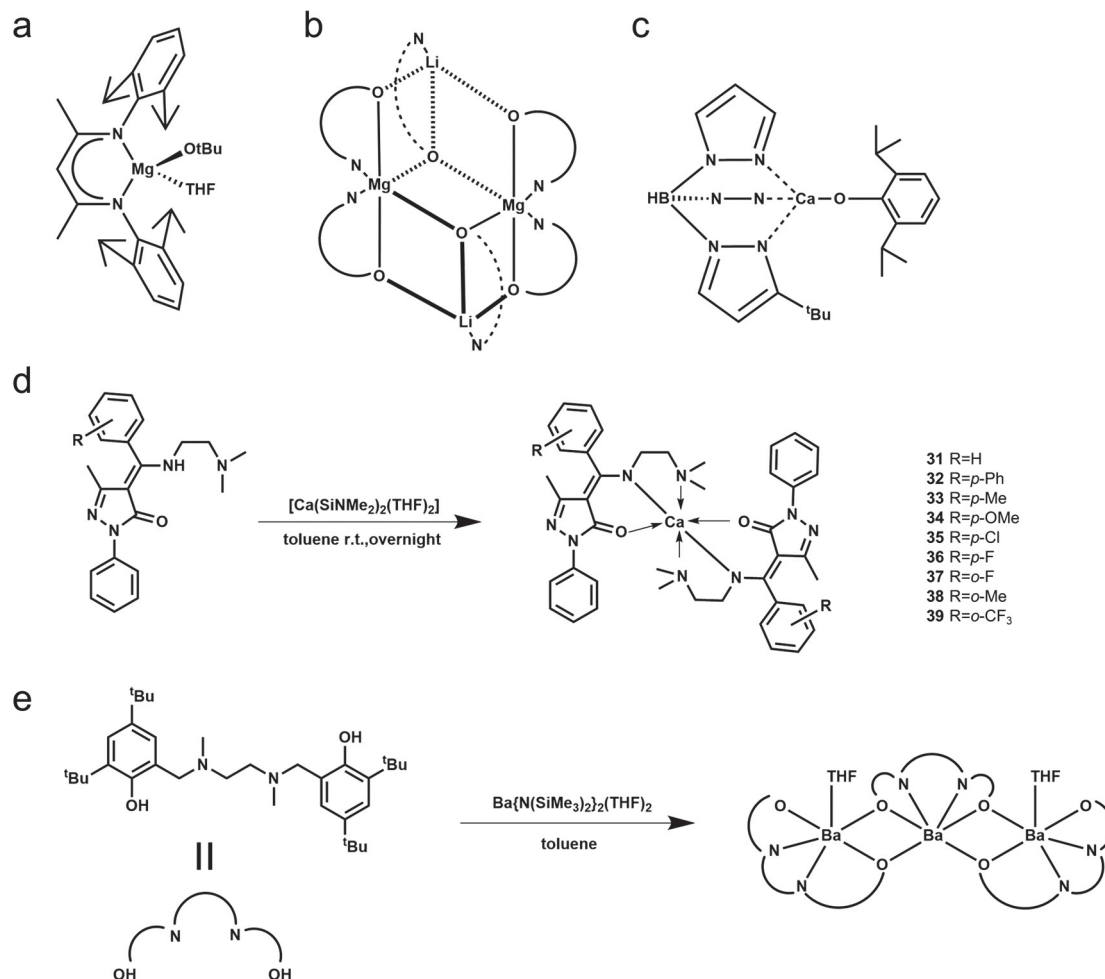


图8 (a) β -双亚胺镁配合物；(b) Li-Mg双金属配合物；(c) 以三吡啶基硼酸盐为配体的钙配合物；
 (d) 钙配合物的形成；(e) 三核钡配合物的形成

2.2.2.4 以碳为配位原子

以碳为配位原子配合物主要介绍碱土金属八羰基化合物。在这里，主要介绍了复旦大学化学系周鸣飞教授课题组和德国马德堡大学的Gernot Frenking教授课题组合作在主族元素化学键研究方面所取得的重要进展：碱土金属中心与一氧化碳配体之间通过 $s-p$ 配键方式结合，与过渡金属羰基配合物的成键完全一致，成键主要来自于碱土金属 $(n-1)dp$ 轨道的贡献(图9)，相关成果于2018年8月31日以《观察到类似过渡金属的碱土金属八羰基化合物》为题在*Science*杂志上发表^[41]。

该研究成果突破了人们对碱土金属的一般认知，碱土金属钙、锶和钡元素除其 ns 和 np 价电子轨道以外，其 $(n-1)d$ 轨道在一定条件下可以参与或主导化学成键，表现出典型的过渡金属成键特性^[42,43]。这一发现模糊了主族元素与过渡金属元素的划分界限，预示了碱土金属元素或具有与一般认知相比更为丰富的化学性质，将过渡金属的成键规则拓展到碱土金属羰基化合物体系，对理解碱土金属成键规则迈出重要的一步，有助于未来设计合成出更多具有特殊结构、成键和反应特性的碱土金属化合物，对学生来说具有十分重要的探索意义。

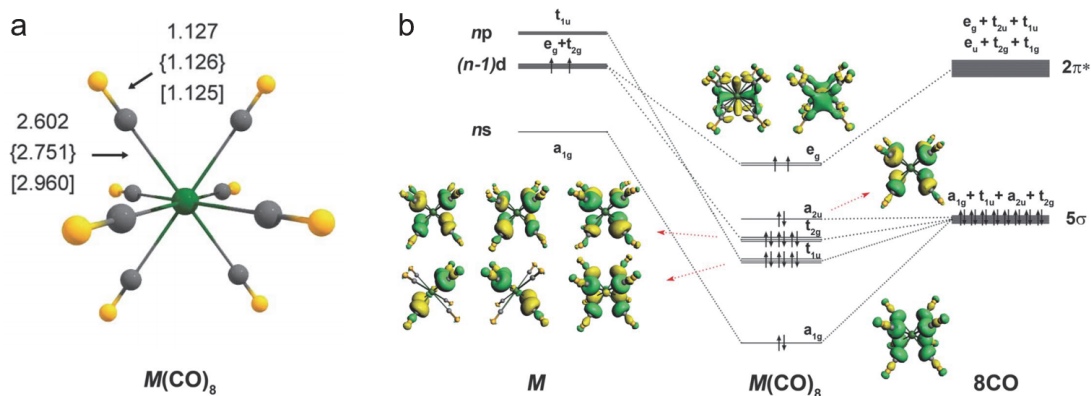


图9 碱土金属八羰基化合物的(a) 计算平衡几何结构; (b) 能级结构图

2.2.3 碱金属/碱土金属配合物的课外实践

(1) 辅导课上: 晶体结构查询及其可视化软件学习。

为了深入分析EDTA-M螯合物的配位结构等信息, 指导学生开展剑桥晶体数据中心(CCDC, Cambridge Crystallographic Data Centre)晶体结构查询, 通过输入配合物的名称, 如输入配体EDTA, 获得不同金属配位的EDTA-M螯合物, 重点比较不同碱土金属所形成的螯合物的配位构型情况, 如图10a所示。该部分主要是学习晶体结构的查询。此外, 碱金属/碱土金属配合物结构的认识离不开晶体结构视图软件, 如图10b所示, 推荐Mercury软件, 让学生课后进行学习和使用, 便于巩固金属配合物的结构及金属-配体的配位构型等信息, 学以致用。该部分主要学习和实践晶体结构可视化软件的应用。

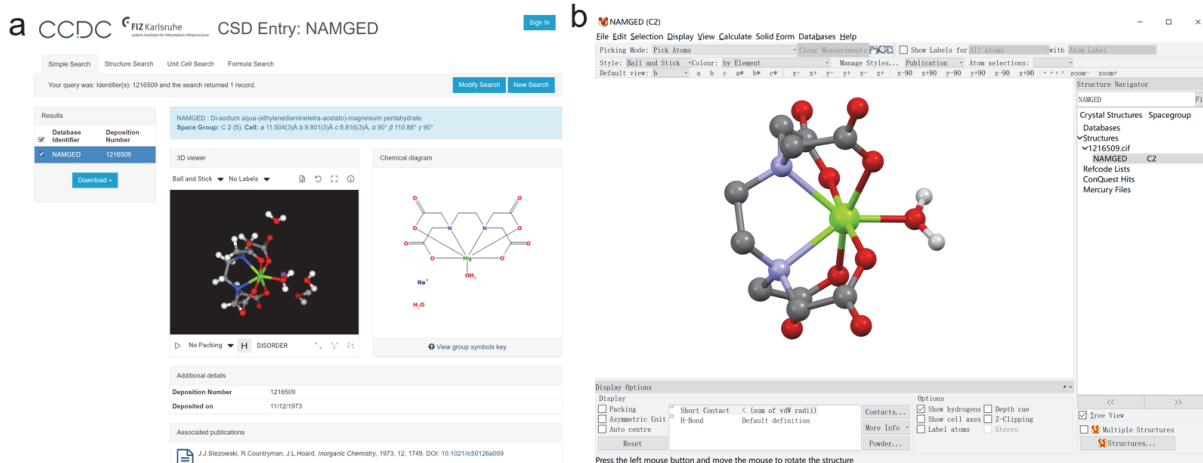


图10 (a) CCDC数据库晶体结构查询; (b) 晶体结构可视化软件Mercury

(2) 课后体验: 金属配合物材料虚拟仿真实验。

为了帮助学生建立起化学课本知识学习和实验实践的联系桥梁, 我们在教学中引入了该部分的国家虚拟仿真实验: 镁基金属有机配合物(Mg-MOF-74)材料捕获CO₂, 实验内容包括材料的制备、结构表征和性能评价。实验目的为: 了解金属有机配合物材料的基本概念; 掌握金属有机配合物材料的制备和结构表征方法; 熟悉配合物材料捕获CO₂的原理和过程检测分析。该实验利用溶剂热合成方法, 制备Mg-MOF-74金属配合物, 通过单晶X射线衍射仪和粉末X射线衍射仪等, 确定化合物的结构, 进而基于活化的配合物, 实现CO₂的高效捕获。Mg-MOF-74的合成反应方程式如下:



Mg-MOF-74由二价金属离子 Mg^{2+} 与配体2,5-二羟基对苯二甲酸自组装构成,形成二维六方孔道、三维类蜂窝状的空间网络结构,孔直径在1.1–1.2 nm,金属原子为八面体配位(由五个氧原子及一个水分子占据),如图11所示^[44]。该配合物材料的Brunauer-Emmett-Teller(BET)表面积相对较高,可达 $S_{\text{BET}} = 1495 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,在 $1.01 \times 10^2 \text{ Pa}$ 下提供23.6 wt%(质量分数)的 CO_2 吸收,在 $1.01 \times 10^3 \text{ Pa}$ 下达到35.2 wt%,这远高于等结构类似物M/DOBDC (M = Co、Ni和Zn)系列,导致其优异的 CO_2 吸附性能的关键是由于配位不饱和金属位点、小圆柱孔和大表面积的存在。

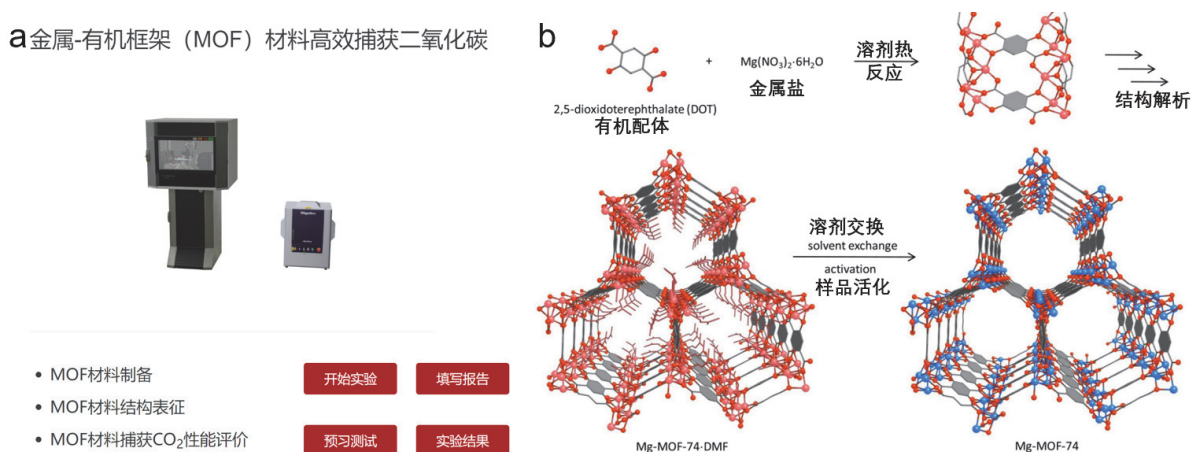


图11 金属有机框架Mg-MOF-74捕获二氧化碳虚拟仿真实验及其结构制备示意图

C: 灰色; O: 红色; 6配位Mg: 粉红色; 5配位Mg: 蓝色。省略了H原子和末端配体。电子版为彩图。

实验结束后,给学生预留一系列思考问题,例如① MOF与传统配合物的关系? 查阅有关资料并写出MOF材料的用途。② 什么是溶剂热合成法? MOF材料的制备还有哪些方法? ③ 单晶化合物测试的基本步骤有哪些? 请简要写出来。④ 气体吸附等温线的类型有哪些? ⑤ 请分别说明微孔、介孔和大孔材料的孔径范围? 这些任务均需要学生自己查阅相关的资料和文献得以解决,可有效锻炼学生的个人探索能力,对后续的研究发展有所帮助。预计通过此次的实验,可以让学生将课堂所学的知识运用起来,加深对课堂知识的理解,同时可以增加学生的学习兴趣,兴趣的产生是学习的动力,在此次实验中,许多实验现象会对学生的视觉产生一定的冲击力,从而让学生产生对化学的好奇心,并可以在老师的辅助下,对其进行下一步的探索,锻炼自身的创新思维能力。

(3) 科研拓展: 仿生金属卟啉配合物的合成及表征。

受自然界金属铁卟啉分子在氧气还原反应中发挥的关键作用的启发,这里我们以具有类似催化活性的钴卟啉为例,如图12所示,介绍金属卟啉的合成,金属配位方式及分子结构表征:首先,苯甲醛和吡咯原料按照1:1的摩尔量加入到三氟乙酸溶剂中,加入DDQ(2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-苯醌)氧化剂,获得四苯基卟啉配体(图12a),该配体的成功合成通过 ^1H 核磁表征进行了验证(图12b),然后,将卟啉配体和金属钴盐在DMF溶剂中回流,络合金属Co,对于其他的金属配体,步骤也是一样的,合成之后的钴卟啉通过质谱验证了其成功合成(图12c)。此外,也可通过CCDC晶体数据库查询该金属配合物的晶体结构,加深印象。该部分主要学习和实践仿生金属卟啉分子的合成及表征,提升学生对于知识的应用能力。接着让感兴趣的学生自行查阅资料,设计碱金属/碱土金属卟啉的技术路线,联系指导教师进入相关实验室进行科研拓展实验。

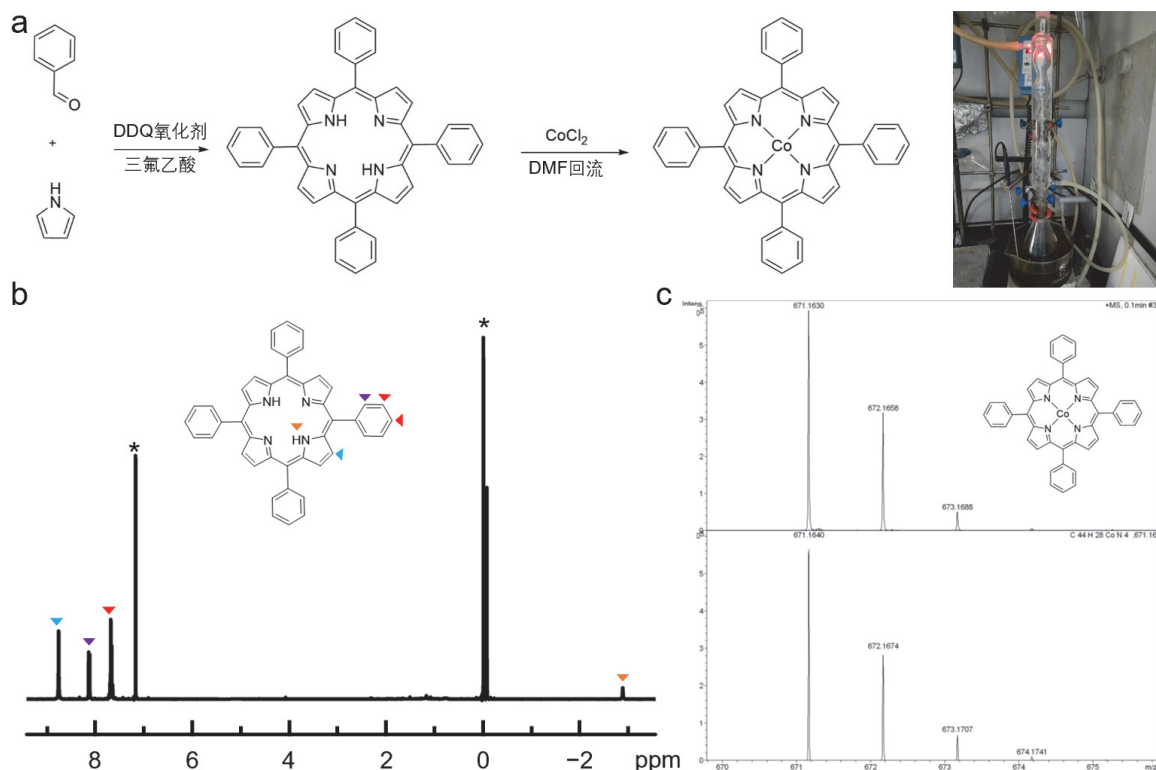


图12 四苯基钴卟啉的(a) 合成路线; (b) 核磁; (c) 质谱表征

3 教学目标

本节课的教学目标主要有知识目标、能力目标和素养目标三个方面，见图13所示。具体而言，对于知识目标，在原有基础知识目标内容的基础上，提出了扩展内容目标，重点了解不同金属配合

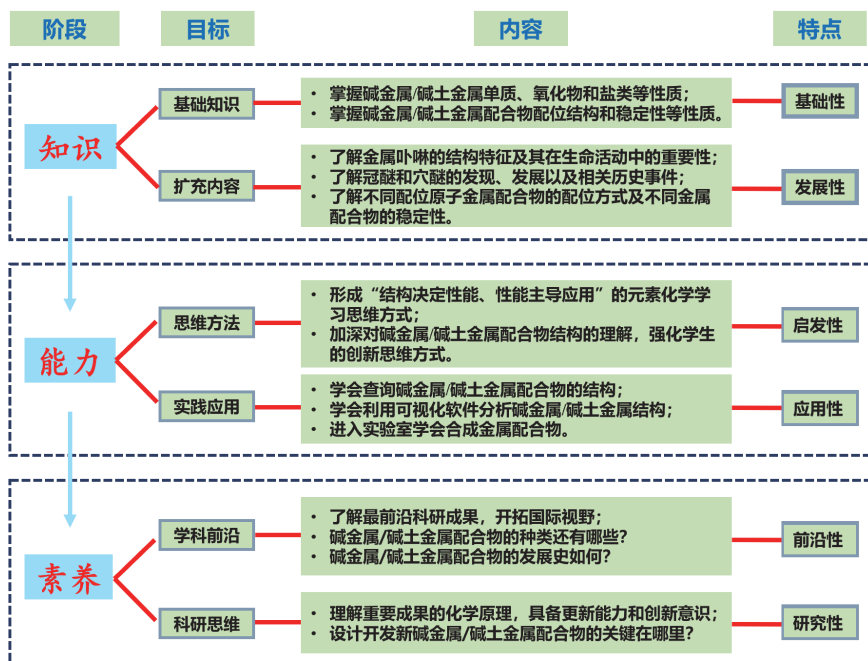


图13 本节课的教学目标及教学内容的特点和分类

物的结构、配位原子、稳定性、发现过程和发展史等，具有基础性和发展性的特点。对于能力目标，不仅启发学生形成“结构决定性能、性能主导应用”的元素化学学习方式，加深学生对于配合物结构的理解和认识，强化学生的创新思维方式，还提出了实践应用的目标，鼓励学生学会查询金属配位结构，学会利用可视化软件分析配合物结构并能够实际动手操作，进入实验室实践金属配合物的合成过程，具有启发性和应用性的特点。对于素养目标，主要从两个方面入手，一方面，鼓励学生了解最新最前沿的科研成果，另一方面，以理解重要成果的化学原理为主，培养学生的更新能力和创新意识，具有前沿性和研究性的特点。

4 教学组织

当前，无机化学课程教学都面临学时少和内容多的矛盾，“碱金属和碱土金属”教学内容仍然是2学时，该部分教学学时的设置可以进行适当的调整和细化，比如课堂学时2，辅导课时2，实践课时2，以便于更好的开展教学实践。一方面，我们充分利用学校无机化学课程Blackboard (Bb)平台，实施线上线下混合式教学模式，学生通过自学教材资料以及Bb平台的资料了解本章的基本内容，课堂上进行预习测试，探究式问题学习及课堂讨论等主要内容的学习和讲解。由于无机化学该章节的元素部分与高中化学衔接较多，在课堂上减少已学内容的重复讲解，比如单质元素的基本性质等，通过自主学习和课堂测验来巩固前面学过的内容。另一方面，碱金属和碱土金属配合物部分，通过不同的配位原子分类进行讲解和介绍，重点突出最新的科研进展，激发学生的科学探究热情。最后，通过辅导课和选修实践课，进行巩固和提升。本章“碱金属和碱土金属”教学活动的具体实施流程如图14所示。

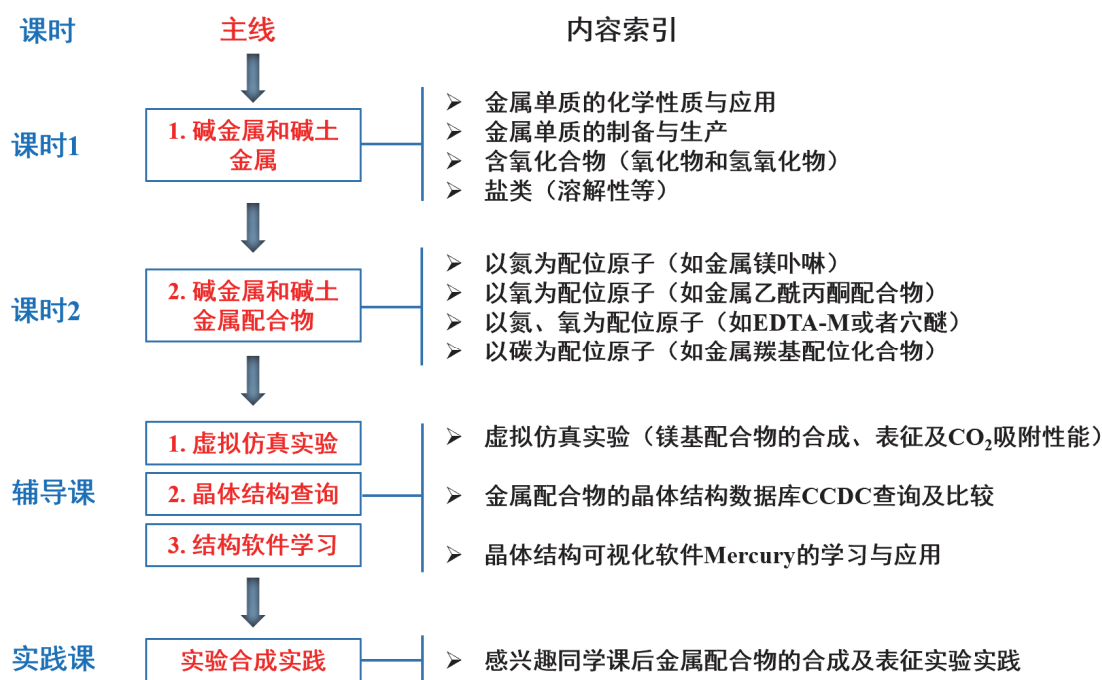


图14 “碱金属和碱土金属”教学活动的具体实施流程

此外，教学组织上主要采用PBL教学法，在课堂上通过提出问题、开展讨论和现场交流等课题活动来完成知识点的学习和巩固。比如，在第一课时碱金属和碱土金属，采用PBL方法分析和解决以下几个问题：① 碱金属和碱土金属活泼性体现在哪些方面？② 碱金属和碱土金属化学性质十分

活泼, 如何制备? ③ 对角线规则的定义和含义是什么? ④ 氧化物的分类及各自的形成条件是什么? ⑤ 如何分析氢氧化物的酸碱性? ⑥ 如何定性分析重要的碱金属、碱土金属离子? ⑦ 如何分析盐类的溶解过程? ⑧ 如何理解 BeCl_2 的特殊性? 教师通过制定详细的教学设计, 结合课前线上、课中线下和课后线上+线下的混合教学模式, 实现课题知识内容及框架体系的建立。此外, 我们还提供了课后思考问题, 以进一步提升学生的学习能力。比如① 如何鉴别 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$? NaOH 、 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 ? 以及 CaO 、 CaCO_3 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$? ② 解释现象: 向高锰酸钾溶液中加入过氧化氢溶液后, 紫色褪去? 向酸化的亚硝酸钾溶液中加入 CoCl_2 溶液, 有黄色沉淀生成? ③ 回答: 配制黑火药为什么选择硝酸钾而不是硝酸钠? 为什么 Be^{2+} 的配合物比同族其他离子要稳定? BeCl_2 熔盐不到电, 但加入 NaCl 后为优良导体? 通过以上的问题探究式教学模式, 实现知识-能力-素养目标的有机融合。

5 结语

新时代教学改革是一个漫长的探索过程, 教学效果虽不能立竿见影, 但毋庸置疑的是, 在无机化学教育教学的过程中, 要始终坚持以提升学生创新能力为目标, 让学生不仅掌握基础的理论知识, 还能拓展思维并勇于探索, 培养学生成为化学专业创新型人才。基于此, 本文以无机化学配位化学基础及碱金属/碱土金属章节为例, 在深化碱金属/碱土金属配合物课堂内容的同时, 增加了最新的科研进展以及相关的科研实践, 不仅拓展了学生的科学视野, 培养了学生的科学思维, 提高了学生的创新能力, 也有助于化学学科的学生将来致力于相关的科学研究, 探索未知的科研领域。此外, 无机化学的课堂上应充分利用现代信息技术资源, 注重实践教学, 实现化学本科生与科研直接对话的设想。

参 考 文 献

- [1] 宋天佑, 徐家宁, 程功臻, 王莉. 无机化学(下册). 第4版. 北京: 高等教育出版社, 2019: 1-500.
- [2] 朱亚先, 周立亚, 匡勤, 王凡, 王颖霞, 郑兰荪. 大学化学, 2022, 37 (11), 2205037.
- [3] 陈沛, 杨祖培, 陈新兵, 刘彬. 大学化学, 2023, 38 (3), 98.
- [4] 顾泉, 帅琪, 翟全国, 胡满成, 高胜利. 大学化学, 2022, 37 (11), 2209024.
- [5] 王莉, 范勇, 徐家宁. 化学教育(中英文), 2023, 44 (4), 27.
- [6] 臧丽坤, 路丽英, 闫红亮. 大学化学, 2023, 38 (8), 9.
- [7] 胡瑞祥, 郑少九, 张漫波. 大学化学, 2020, 35 (8), 28.
- [8] 杨玉琴, 谢兆贵. 化学教育, 2013, 34 (6), 14.
- [9] 闫慧君, 李思龙, 蔺彬彬, 姜艳丽, 白建伟. 高教学刊, 2023, 9 (4), 96.
- [10] 陈佳琪, 陈良, 钟丽萍, 吴旭. 大学化学, 2023, 38 (5), 67.
- [11] 梁作中, 魏灵灵, 李淑妮, 蒋育澄, 胡满成, 高胜利. 化学教育(中英文), 2023, 44 (16), 36.
- [12] 胡锴, 蔡莘, 张静, 彭天右, 程功臻. 大学化学, 2022, 37 (11), 2208032.
- [13] 王湘利, 邓远富. 大学化学, 2022, 37 (11), 2207050.
- [14] Boche, G.; Ledig, B.; Marsch, M.; Harms, K. *Acta Crystallogr. Sect. E* 2001, 57, 570.
- [15] Bell, N. A.; Coates, G. E.; Schneider, M. L.; Shearer, H. M. M. *Chem. Commun.* 1983, 15, 828.
- [16] 张青莲, 顾学民, 龚毅生, 臧希文, 汤卡罗, 吕云阳, 曾文臻. 无机化学丛书(第2卷). 北京: 科学出版社, 1990: 1-713.
- [17] 张来新, 赵卫星, 杜鹃. 合成材料老化与应用, 2011, 40 (5), 29.
- [18] 于洪侠. 卟啉分子可循环催化分解水分子的研究[博士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2019.
- [19] 王梅, 余远斌, 周贤太, 纪红兵. 科学技术与工程, 2012, 12 (10), 2268.
- [20] Zhang, W.; Lai, W.; Cao, R. *Chem. Rev.* 2017, 117, 3717.

- [21] Zhang, X.-P.; Wang, H.-Y.; Zheng, H.; Zhang, W.; Cao, R. *Chin. J. Catal.* **2021**, *42*, 1253.
- [22] Li, Y.; Wang, N.; Lei, H.; Li, X.; Zheng, H.; Wang, H.; Zhang, W.; Cao, R. *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *442*, 213996.
- [23] Wang, N.; Zheng, H.; Zhang, W.; Cao, R. *Chin. J. Catal.* **2018**, *39*, 228.
- [24] Liang, Z.; Guo, H.; Zhou, G.; Guo, K.; Wang, B.; Lei, H.; Zhang, W.; Zheng, H.; Apfel, U.-P.; Cao, R. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2021**, *60*, 8472.
- [25] Liang, Z.; Wang, H.-Y.; Zheng, H.; Zhang, W.; Cao, R. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 2540.
- [26] Schrodt, A.; Neubrand, A.; van Eldik, R. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4579.
- [27] Pedersen, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017.
- [28] 田霞, 杨福群, 袁伟, 赵雷, 姚雷, 甄小丽, 韩建荣, 刘守信. 高等学校化学学报, **2020**, *41* (3), 490.
- [29] Dankert, F.; Reuter, K.; Donsbach, C.; von Hänisch, C. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 8727.
- [30] 陈岭, 张衡益, 刘育. 高等学校化学学报, **2011**, *32* (9), 2087.
- [31] 盛怀禹, 李树森, 陆惠秀, 程德凯. 有机化学, **1982**, No. 6, 449.
- [32] 李华平, 汪鹏飞, 吴世康. 高等学校化学学报, **1998**, *19* (9), 1431.
- [33] Dietrich, B.; Lehn, J. M.; Sauvage, J. P. *Tetrahedron Lett.* **1969**, *10*, 2889.
- [34] Dietrich, B.; Lehn, J. M.; Sauvage, J. P. *Tetrahedron Lett.* **1969**, *10*, 2885.
- [35] The Nobel Prize in Chemistry 1987. [2023-09-25]. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1987/summary/>
- [36] Chisholm, M. H.; Gallucci, J. C.; Phomphrai, K. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8004.
- [37] Gallegos, C.; Tabernero, V.; García-Valle, F. M.; Mosquera, M. E. G.; Cuenca, T.; Cano, J. *Organometallics* **2013**, *32*, 6624.
- [38] Chisholm, M. H.; Eilerts, N. W.; Huffman, J.; Iyer, S. S.; Pacold, M.; Phomphrai, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11845.
- [39] Li, S.; Lu, H.; Zhu, L.; Yan, M.; Kang, X.; Luo, Y. *Polymer* **2022**, *246*, 124747.
- [40] Davidson, M. G.; O'Hara, C. T.; Jones, M. D.; Keir, C. G.; Mahon, M. F.; Kociok-Köhn, G. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7686.
- [41] Wu, X.; Zhao, L.; Jin, J.; Pan, S.; Li, W.; Jin, X.; Wang, G.; Zhou, M.; Frenking, G. *Science* **2018**, *361*, 912.
- [42] Lemonick, S. *Chem. Eng. News* **2018**, *96*, 8.
- [43] Armentrout, P. B. *Science* **2018**, *361*, 849.
- [44] Britt, D.; Furukawa, H.; Wang, B.; Glover, T. G.; Yaghi, O. M. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2009**, *106*, 20637.