2-羟基-1-萘甲醛缩邻苯二胺席夫碱及其铜(II)配合物的合成及组成测定

——介绍一个大学化学综合实验

罗米娜*, 朱鹏飞, 陈馥, 邓茂青, 甘绮龙, 陈龙

西南石油大学化学化工学院, 成都 610500

摘要: 设计开发了一个大学化学综合性实验, 合成了 2-羟基-1-萘甲醛缩邻苯二胺席夫碱及其铜(II)配合物, 分别采用化学分析法和仪器分析法对配合物的组成进行了测定, 并结合红外光谱、核磁共振氢谱对产物的结构进行了表征, 取得了满意的实验结果。该实验一定程度上弥补了大学化学教学实验中合成有机金属配位化合物教学资源的匮乏。通过该实验的实施, 可使学生进一步巩固回流、纯化、离心等基本操作技能, 掌握摩尔比法测定配合物配位数及稳定常数的原理和方法, 同时掌握运用有机波谱技术推断和鉴定分子结构的方法。本实验有利于培养学生综合运用有机化学、无机化学、化学分析及仪器分析等知识解决具体问题的能力, 同时有利于学生了解席夫碱及其金属配合物的性质、研究动态等, 激发学生对科学研究的热情, 培养学生系统的科学思维和研究能力。

关键词: 席夫碱; 有机金属配合物; 配合物组成; 综合性实验

中图分类号: G64; O6

Synthesis and Composition Determination of 2-Hydroxy-1-Naphthalene Formaldehyde o-Phenylenediamine Schiff Base and Its Copper(II) Complexes: An Introduction of a Comprehensive Chemical Experiment

Mina Luo *, Pengfei Zhu, Fu Chen, Maoqing Deng, Qilong Gan, Long Chen

College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, P. R. China.

Abstract: A comprehensive chemistry experiment was designed. In this article, the synthesis process of 2-hydroxy-1-naphthalene formaldehyde o-phenylenediamine Schiff base and its copper(II) complex was successfully optimized. The composition of the above complex was determined by chemical and instrumental analysis, while the structure was characterized by FTIR and ¹H NMR. All of the experimental results are excellent. In general, this experiment could make up for the shortage in teaching synthesis of organometallic coordination compounds. From this experiment, students could consolidate and improve their basic experimental skills such as reflux, purification and centrifugation. They could master the principle and method of the molar ratio method to determine the coordination number and stability constant of complexes. Meanwhile they could understand how to characterize the molecule structure by spectroscopy. It is beneficial for cultivating students' ability to comprehensively apply organic chemistry, inorganic chemistry, chemical analysis and instrumental analysis knowledge to solve specific problems. Besides, it is also helpful for students to understand the properties and research trends of the Schiff base and its metal complexes, stimulating students' enthusiasm for scientific research, cultivating a systematic scientific thinking and research ability.

收稿: 2019-11-25; 录用: 2019-12-06; 网络发表: 2020-02-07

*通讯作者, Email: luo_mn@126.com

基金资助: 四川省 2018–2020 年高等教育人才培养质量和教学改革项目(JG2018-383, JG2018-393)

Key Words: Schiff base; Organometallic complex; Complex composition; Comprehensive experiment

席夫碱主要是指含有亚胺或甲亚胺特性基团($-\text{RC}=\text{N}-$)的一类有机化合物,通常是由胺和活性羰基缩合而成。席夫碱类化合物及其金属配合物在药学、催化、分析化学、防腐等领域有重要的用途。研究表明,席夫碱具有良好的抑菌、杀菌、抗肿瘤、抗病毒生物活性^[1-3]。同时,席夫碱可用做催化剂,在聚合反应、不对称催化环丙烷化反应、烯烃催化氧化反应和电催化反应等领域均具有很好的催化性能^[4-6]。由于席夫碱可与金属离子发生配位作用,通过建立色谱分析、荧光分析、光度分析等方法可以用来定性和定量检测金属离子^[7,8]。此外,席夫碱作为金属缓蚀剂得到了广泛的研究与应用,如水杨醛衍生物类席夫碱中含有 $\text{C}=\text{N}$ 双键和 $-\text{OH}$, 极易与金属形成配合物,从而阻止了金属的腐蚀^[9-11]。可见,对席夫碱类化合物及其金属配合物的研究具有重要的意义。

本实验以邻苯二胺、2-羟基-1-萘甲醛为原料,合成具有双席夫碱结构的配体 2-羟基-1-萘甲醛缩邻苯二胺席夫碱(L),并将其与醋酸铜反应,制备得到其铜(II)配合物(ML_n)。同时,利用红外光谱对 L 及 ML_n 的结构进行表征,并对 L 进行了核磁共振氢谱表征;以高温灰化、酸溶制样的方法进行样品前处理,采用间接碘量法测定得到了配合物中的铜含量;利用分光光度法测定了配合物的配位数和稳定平衡常数。本实验综合运用无机化学、有机化学、化学分析和仪器分析等相关知识,有利于培养学生的综合实验技能,并进一步培养学生分析问题、解决问题的能力,深化对所学理论知识的理解和运用。

1 实验目的

- (1) 通过文献检索,了解席夫碱及其金属配合物的合成方法、应用领域和发展前景。
- (2) 掌握有机金属配合物合成的原理,并理解红外光谱、核磁共振等波谱分析法在有机化合物结构鉴定中的运用。
- (3) 掌握碘量法等化学分析法在测定有机金属配合物中金属离子含量中的应用。
- (4) 掌握分光光度法测定配合物的配位数和稳定常数的方法。

2 实验方案

2.1 L 及 ML_n 的合成

在无水乙醇中,以邻苯二胺和 2-羟基-1-萘甲醛为原料,回流条件下脱水形成具有双缩席夫碱结构的配体 L (合成路线见图 1)。再利用 Cu^{2+} 与 N、O 的配合作用,将配体 L 与醋酸铜在无水乙醇-二氯甲烷体系中反应制得其铜(II)配合物 ML_n (合成路线见图 2)。

图 1 L 的合成

图 2 ML_n 的合成

合成方法在文献^[12]基础上进行了优化, 主要为以下几点: 1) 配体的合成在回流条件下进行, 缩短了反应时间; 2) 铜(II)配合物的制备过程中, 配体须用二氯甲烷溶解, 为了减少二氯甲烷的用量及挥发量, 实验过程选择将配体加入至三口烧瓶中溶解, 把醋酸铜溶液滴加至三口烧瓶中。

2.2 间接碘量法测定配位数

测定铜含量前, 采用高温灰化法、酸溶制样法对样品进行前处理, 制得含铜试液。考虑到本实验中铜含量的测定为常量分析, 可采用间接碘量法测定试液中的铜离子含量。测得铜含量后, 通过计算即可得到配合物的配位数。

间接碘量法是实验室必开的分析化学实验项目, 原理在此不做赘述, 主要化学方程式如下:

2.3 分光光度法测定配位数及稳定常数

分光光度法是测定配合物组成及稳定常数的常用方法, 包括摩尔比法、等摩尔连续递变法、斜率比法、平衡移动法^[13]。其中, 摩尔比法是利用金属离子与显色剂的摩尔比例变化来测定配合物组成和稳定常数的方法^[14]。对于有色的金属配合物, 摩尔比法是固定配体 L (或金属离子 M) 的浓度, 依次从低到高地改变金属离子 M (或配体 L) 的浓度, 测定每组溶液在最大吸收波长 $\lambda_{\max}$ 处的吸光度 A , 得到吸光度 A - $c_{\text{M}}/c_{\text{L}}$ 曲线。随着 c_{M} (或 c_{L}) 增大, 形成配合物的浓度 $[\text{ML}_n]$ 不断增大, 吸光度 A 增大。当 $c_{\text{M}}/c_{\text{L}} = 1/n$ 时, $[\text{ML}_n]$ 达到最大值, 吸光度 A 也最大。继续增加 c_{M} (或 c_{L}), 吸光度 A 不再有明显变化, 体现在 A - $c_{\text{M}}/c_{\text{L}}$ 曲线上即出现转折点, 转折点所对应的 $c_{\text{M}}/c_{\text{L}}$ 值为配合物的配位数 n 。若配合物比较稳定, 则转折点明显; 反之, 转折点不明显, 此时可用外推法求得两直线的交点, 交点对应的 $c_{\text{M}}/c_{\text{L}}$ 值即为配合物的配位数 n ^[14]。

溶液中, 金属离子 M 和配体 L 形成配合物 ML_n , 当达到配位平衡时, 配合物 ML_n 稳定常数 K 可表示为^[15]:

$$K = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}][\text{L}]^n} = \frac{A/\varepsilon}{(c_{\text{M}} - A/\varepsilon)(c_{\text{L}} - nA/\varepsilon)^n} \quad (1)$$

式中, $[\text{ML}_n]$ 、 $[\text{M}]$ 、 $[\text{L}]$ 分别为配位平衡时配合物 ML_n 、金属离子 M、配体 L 的浓度, n 为配位数, A 为配合物最大吸收波长处的吸光度, ε 为摩尔吸光系数, c_{M} 、 c_{L} 为溶液中金属离子 M、配体 L 的总浓度。其中, ε 由饱和吸光度 $A_{\max}$ 计算, 即当 $c_{\text{M}} \gg c_{\text{L}}$ 时, $\varepsilon = nA_{\max}/c_{\text{L}}$ 。 n 、 c_{M} 、 c_{L} 已知, A 由实验测得, 因此可计算出配合物的稳定常数。

3 仪器与试剂

仪器: 调温磁力搅拌电热套、恒温水浴、真空干燥箱、低速离心机、马弗炉、电子分析天平、双光束紫外-可见分光光度计(日本岛津公司)、傅里叶红外光谱仪(北京瑞利分析仪器公司)、核磁共振波谱仪(瑞士布鲁克公司)。

药品: 2-羟基-1-萘甲醛、邻苯二胺、一水合醋酸铜、无水乙醇、二氯甲烷、二甲亚砜、重铬酸钾、五水合硫代硫酸钠、碘化钾、硫氰酸钾、浓硫酸、无水碳酸钠、去离子水。所有试剂均为市售分析纯。

4 实验步骤

4.1 配体 L 的合成

在 100 mL 烧杯中加入 3.62 g (0.021 mol) 2-羟基-1-萘甲醛、60 mL 无水乙醇, 于磁力搅拌电热套上微热并搅拌使其溶解。溶解完全后, 转入 100 mL 恒压滴液漏斗中, 并用 10 mL 无水乙醇洗涤烧杯, 洗涤液转入恒压滴液漏斗。

将 1.08 g (0.01 mol) 邻苯二胺和 20 mL 无水乙醇加入至 250 mL 三口烧瓶中, 以磁力搅拌电热套作为热源, 按图 3 所示接好仪器。加热、搅拌, 使邻苯二胺完全溶解。待邻苯二胺溶液沸腾后, 匀速滴入 2-羟基-1-萘甲醛溶液。然后用 10 mL 无水乙醇洗涤恒压滴液漏斗, 30 min 内滴加并洗涤完毕。回流 90 min (注: 在回流 20–30 min 后, 会析出大量粉末状固体, 此时应适当减小加热套电压, 增大转速, 保持微沸即可, 以防产生暴沸), 冷却后置于冰水浴中。离心分离, 沉淀用无水乙醇洗涤三次。于 60 °C 真空干燥 4 h。得到 2.77 g 黄色粉末状固体, 产率: 66.6%。

图 3 合成 L、ML_n 实验装置图

4.2 铜(II)配合物 ML_n 的合成

取 1.46 g (0.0035 mol) L 于 250 mL 三口烧瓶中, 加入 60 mL 二氯甲烷, 将三口烧瓶置于 35 °C 恒温水浴中, 按图 3 连接好仪器。

称取 0.75 g (0.0038 mol) 醋酸铜于 100 mL 烧杯中, 加入 60 mL 无水乙醇, 微热、搅拌, 使其完全溶解。转移至 100 mL 恒压滴液漏斗, 并用 10 mL 无水乙醇洗涤烧杯, 洗涤液转入恒压滴液漏斗。向三口烧瓶中滴加醋酸铜溶液, 滴完后, 用 10 mL 无水乙醇洗涤恒压滴液漏斗, 20 min 内滴加并洗涤完毕。回流 1 h, 置于冰水浴中冷却, 离心分离, 沉淀用无水乙醇洗涤 2–3 次, 于 60 °C 真空干燥 4 h。得到 1.52 g 褐色粉末状固体, 产率: 90.8%。

4.3 间接碘量法测定配位数

4.3.1 溶液的配制

(1) 0.03 mol·L⁻¹ Na₂S₂O₃ 溶液的配制。

配制前, 应将纯水煮沸并冷却。称取 3.72 g Na₂S₂O₃·5H₂O、0.1 g Na₂CO₃ 于 500 mL 烧杯中, 用少量水溶解完全后, 稀释至 500 mL, 存储于棕色瓶中, 并在暗处放置 3–5 天后标定。

(2) K₂Cr₂O₇ 标准溶液的配制。

将 K₂Cr₂O₇ 于 120 °C 下干燥 2 h, 冷却。准确称取 K₂Cr₂O₇ *m*₁ g (0.29–0.44 g) 于 100 mL 烧杯中, 加入少量水溶解后转移至 250 mL 容量瓶中, 定容, 摇匀。

4.3.2 Na₂S₂O₃ 溶液的标定

移取 25.00 mL K₂Cr₂O₇ 标准溶液于 250 mL 锥形瓶中, 加入 5 mL 3 mol·L⁻¹ H₂SO₄, 5 mL 10% KI 溶液, 用洗瓶冲洗锥形瓶壁, 在暗处放置 5 min, 加入 20 mL 水, 用 Na₂S₂O₃ 溶液滴定至呈浅黄绿色, 加入 1 mL 1% 淀粉溶液, 溶液变为蓝色, 继续滴定至绿色, 且 30 s 内不再变蓝即为滴定终点, 平行滴定 3 次。

4.3.3 铜(II)配合物中铜含量的测定

- (1) 准确称取已烘干的铜(II)配合物 m_2 g (约 0.3 g) 于坩埚中, 放入马弗炉中 600 °C 下焙烧 1 h。
- (2) 将焙烧产物转入 100 mL 烧杯中, 加入 20 mL 水, 使焙烧产物充分润湿, 并用少量水洗涤坩埚, 向烧杯中加入 4 mL 3 mol·L⁻¹ H₂SO₄, 搅拌, 待固体充分溶解后, 滴加少量 10% NaOH 调节溶液 pH 至 3~4。
- (3) 将上述含铜溶液转入 250 mL 锥形瓶中, 加入 7~8 mL 10% KI 溶液, 立即用 Na₂S₂O₃ 标准溶液滴定至呈浅黄色, 加入 1 mL 1% 淀粉溶液, 继续滴定至呈浅蓝色。再加入 10 mL 5% KSCN 溶液, 继续滴定到蓝色恰好消失且 30 s 内不再变蓝, 到达滴定终点, 此时溶液为米色 CuSCN 悬浮液。
- (4) 重复步骤(1)、(2)、(3), 平行实验三次。

4.4 分光光度法测定配位比及稳定常数

以二甲亚砜(DMSO)为溶剂配制 25 mL 浓度为 1.0×10^{-3} mol·L⁻¹ 的醋酸铜、配体 L 母液。按照表 1 所示, 在 25 mL 容量瓶中依次加入对应体积的醋酸铜、配体 L 母液, DMSO 定容, 摇匀。

以 0[#] 作参比溶液, 测定 1[#]~11[#] 溶液在 400~600 nm 的吸收曲线。根据所测吸收曲线, 确定配合物最大吸收峰对应的波长 λ_{max} 。由 1[#]~11[#] 溶液在 λ_{max} 时的吸光度 A 绘制 A - $c_{\text{M}}/c_{\text{L}}$ 曲线。

表 1 配合物 ML_n 溶液的配制

溶液编号	配体 L 母液体积/mL	醋酸铜母液体积/mL
0 [#]	1.20	0.00
1 [#]	1.20	0.40
2 [#]	1.20	0.60
3 [#]	1.20	0.80
4 [#]	1.20	1.00
5 [#]	1.20	1.20
6 [#]	1.20	1.40
7 [#]	1.20	1.60
8 [#]	1.20	1.80
9 [#]	1.20	2.00
10 [#]	1.20	2.20
11 [#]	1.20	2.40

5 结果与讨论

5.1 配体 L 及配合物 ML_n 的表征

5.1.1 配体 L 及配合物 ML_n 的红外光谱

配体 L 及配合物 ML_n 的红外光谱图见图 4。

在配体 L 的谱图中, 3432、1323 和 572 cm⁻¹ 处的吸收峰分别为 -OH 的伸缩振动、面内和面外弯曲振动吸收, 3060 cm⁻¹ 附近的吸收带为芳环上的 C-H 和 -CH=N- 中的 C-H 伸缩振动吸收所产生, 1565 cm⁻¹ 和 1475 cm⁻¹ 处的吸收峰对应于芳环的骨架伸缩振动, 748 cm⁻¹ 处的强峰为邻二取代芳氢的特征吸收, 1618 cm⁻¹ 处的吸收峰对应于配体中的 C=N 伸缩振动吸收, 1176 cm⁻¹ 处的吸收峰为 Ar-O 伸缩振动吸收所产生, 827 cm⁻¹ 处的吸收峰为 -CH=N- 中的 C-H 面外弯曲振动吸收, 以上吸收峰的存在证实了配体 L 合成成功。

图4 配体 L 及配合物 ML_n 的红外光谱图

电子版为彩图

与 L 的红外光谱相比,一方面, ML_n 没有羟基吸收峰出现;另一方面, Ar—O 伸缩振动吸收峰从 1176 cm^{-1} 蓝移至 1192 cm^{-1} , 并且还在 499 cm^{-1} 处出现了一个 Cu—O 伸缩振动的吸收峰, 由此说明 L 在与 Cu^{2+} 配位后, 原有的羟基已脱去氢与 Cu^{2+} 结合成键。从 ML_n 的谱图中还可以看出, 559 cm^{-1} 处有一个明显的 Cu—N 伸缩振动吸收峰出现^[16], 并且其 C=N 伸缩振动吸收峰红移至 1606 cm^{-1} , 这是 ML_n 中 C=N 双键上的 N 与 Cu^{2+} 配位成键, 同时铜离子 $3d$ 轨道上的电子反馈到 C=N 双键中 π 键的反键轨道 π^* , 由此削弱了 C=N 化学键的强度引起的^[17]。综上结果表明, 配体 L 中的两个羟基与两个 C=N 双键中的 N 均与 Cu^{2+} 成功配位, 形成了配合物 ML_n 。

5.1.2 配体 L 的核磁共振氢谱

配体 L 的核磁共振氢谱见图 5。

根据图 5 所示, 配体 L 的 ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 15.10 (s, 2H), 9.66 (s, 2H), 8.51 (d, $J = 8.6\text{ Hz}$, 2H), 7.93 (d, $J = 9.2\text{ Hz}$, 2H), 7.81–7.78 (m, 4H), 7.52 (t, $J = 8.0\text{ Hz}$, 2H), 7.42–7.40 (m, 2H), 7.34 (t, $J = 7.8\text{ Hz}$, 2H), 7.03 (d, $J = 7.2\text{ Hz}$, 2H)。由此可推断配体 L 的结构如图 5 所示, 进一步证实席夫碱配体 L 合成成功。

5.2 间接碘量法测定配位数

5.2.1 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的标定

按照 4.3.2 小节所述, 对 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液进行了标定, 其浓度可由式(2)计算:

$$c = \frac{m_1}{M_1} \times \frac{1}{10} \times 6 \times \frac{1}{\Delta V_1 \times 10^{-3}} \quad (2)$$

式(2)中 c 为 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的浓度, 单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; m_1 为 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的质量, 单位为 g; M 为 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的摩尔质量, $M_1 = 294.18\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; ΔV_1 为 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液消耗的体积, 单位为 mL。

通过滴定, 计算得到 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液浓度为 $0.02992\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (相对标准偏差为 0.2%, 平行滴定 3 组)。

5.2.2 铜含量的测定

按照 4.3.3 小节所述, 对铜(II)配合物 ML_n 中的铜含量进行测定, 配合物中的铜含量可根据式(3)计算:

图5 配体 L 的核磁共振氢谱

$$\omega(\text{Cu}) = \frac{c \times \Delta V_2 \times 10^{-3} \times M_2}{m_2} \times 100\% \quad (3)$$

式(3)中, $\omega(\text{Cu})$ 为铜含量; c 为 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的浓度, 单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; ΔV_2 为 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液消耗的体积, 单位为 mL ; M_2 为铜的相对原子质量, $M_2 = 63.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; m_2 为铜(II)配合物的质量, 单位为 g 。

通过滴定, 计算得到配合物中的铜含量为 12.92% (相对标准偏差为 0.2%, 平行滴定三组), 假设合成出的席夫碱铜(II)配合物分子式为 CuL_n , 可根据计算得到 n 近似等于 1。

5.3 分光光度法测定配位数及稳定常数

5.3.1 配位数 n 的确定

按照 4.4 小节所述进行实验, 得到 1#-11# 溶液的吸收曲线如图 6 所示。

图6 配合物 ML_n 的吸收曲线

电子版为彩图

根据图 6 中吸光曲线的变化可知, 固定配体浓度 $c_L = 4.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 随着铜离子浓度 $c_{\text{Cu(II)}}$ 增大, 1[#]–5[#]溶液, 最大吸收波长 $\lambda_{\text{max}} = 427 \text{ nm}$ 处配合物的吸光度 A 逐渐增大, 5[#]–11[#]溶液 λ_{max} 处的吸光度 A 基本不变, 说明 5[#]溶液对应的 Cu^{2+} 浓度($4.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)已经使得配体 L 基本络合完全, 此时 $c_M/c_L = 1$, 说明配体 L 与 Cu^{2+} 的配位数 $n = 1$ 。

根据 1[#]–11[#]溶液在 $\lambda_{\text{max}} = 427 \text{ nm}$ 下的吸光度绘制 A – c_M/c_L 曲线, 如图 7 所示。

图 7 吸光度 A – c_M/c_L 曲线

由图 7 可知, 转折点对应的 c_M/c_L 值约为 1.0, 由此证实铜(II)配合物的配位数 $n = 1$ 。

5.3.2 计算配合物稳定常数 K

在图 6 中取曲线转折点后配体 L 与 Cu^{2+} 完全络合的点, 查出其对应吸光度为: $A = 0.605$, 则 $\varepsilon = nA/c_L = 1 \times 0.605/4.8 \times 10^{-5} = 1.26 \times 10^4$ 。将 ε 、 A 及溶液中配体和金属离子的浓度代入式(1), 即得配合物的稳定常数 $K = 4.2 \times 10^5$ 。

6 实验注意事项

(1) 配体合成过程中, 产物应该用溶剂充分洗涤。在用低速离心机使固液分离后, 可继续用少量无水乙醇洗涤产物, 直到上清液变成黄色, 此时得到的固体进行烘干, 才能保证产品的纯度。

(2) 配合物的合成过程中, 由于二氯甲烷的沸点低, 若反应温度超过其沸点, 则会导致二氯甲烷的大量挥发, 同时反应过程中需要维持一定温度来提高反应速率, 所以, 最终选择以恒温水浴作为热源, 在 35°C 下进行反应, 注意实验过程中控制温度的稳定。

(3) 间接碘量法测定铜含量的实验中, 配合物须在高温(600°C)下焙烧 1 h, 才能彻底将配合物中的铜离子转化成氧化铜, 每个马弗炉中的样品数量不宜过多, 以免氧气不足导致焙烧不完全。同时焙烧过程中可安排学生进行溶液的配制与标定等工作, 合理安排时间。

(4) 分光光度法测定配位数和稳定常数的实验中, 溶液的浓度应小于 $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 浓度过高会影响吸收曲线的测定。

7 实验组织运行建议

本实验可进行模块化教学, 建议学时安排: 配体的合成(4 学时)、配合物的合成(3 学时)、配体及配合物的表征(2 学时)、配合物中铜含量的测定(4 学时)、配位数和稳定常数的测定(3 学时)五个部分, 开展时各学校可根据教学目标、实验条件, 选择适宜的模块进行教学。

其中, 配体的合成与配合物的合成, 可独立成实验项目, 也可以与表征、铜含量测定等结合开展; 配合物的配位数和稳定常数测定可单独开设成仪器分析实验项目, 也可以作为综合实验的一部分。当然, 本项目也可开展成设计实验, 让学生自行设计实验方案, 以小组的方式开展, 不限制实验时间, 以开放实验的方式进行。

8 结语

本文设计了一个综合性化学实验,合成出具有双席夫碱结构的配体及其铜(II)配合物,利用间接碘量法测定了配合物的铜含量,采用分光光度法对配合物的配位数和平衡常数进行了测定。将配合物 ML_n 在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下焙烧 1 h,转化为铜氧化物,用硫酸溶解,利用间接碘量法测定铜含量为 12.92%。当配体 L 与 Cu^{2+} 的配位比为 1:1 时,理论铜含量为 13.28%,实验值与理论值接近,表明配体与 Cu^{2+} 的配位数 n 为 1,通过分光光度法进一步证实了配体 L 与 Cu^{2+} 的络合比为 1:1,稳定常数 $K = 4.2 \times 10^5$ 。

本实验综合性强,将有机合成、化学分析、仪器分析的知识充分融合。所用的仪器设备、药品均为实验室常用,弥补了教学实验中有机金属配合物合成实验教学资源的匮乏。通过该实验,可以培养学生综合运用所学知识解决问题的能力,同时有利于学生了解席夫碱及其金属配合物的性质、研究动态等,激发学生对科学研究的热情,培养学生系统的科学思维和研究能力。

参 考 文 献

- [1] Liu, Y. T.; Lian, G. D.; Yin, D. W.; Su, B. J. *Spectrochim Acta Pt A-Mol. Bio.* **2013**, *100*, 131.
- [2] Abdel Aziz, A. A.; Elantabli, F. M.; Moustafa, H.; El-Medani, S. M. *J. Mol. Struct.* **2017**, *1141*, 563.
- [3] 杨丰科, 韩健, 王永春, 陈芳. 应用化学, **2015**, *32* (4), 392.
- [4] 卢荣, 黄金艳, 朱路群, 胡春梅, 吕兴强. 化工技术与开发, **2018**, *47* (6), 5.
- [5] 张建, 赵苑, 李昂, 丁佳佳, 张刚, 李洵洲. 分子催化, **2018**, *32* (1), 70.
- [6] Rayati, S.; Rafiee, N.; Wojtczak, A. *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *386*, 27.
- [7] 李媛媛, 侯不唯, 李恺. 化学研究, **2017**, *28* (2), 177.
- [8] Yan, F. Y.; Sun, X. D.; Zhang, R. Q.; Jiang, Y. X.; Xu, J. X.; Wei, J. F. *Spectrochim Acta Pt A-Mol. Bio.* **2019**, *222*, 1.
- [9] 任正博, 卢爽, 刘琳. 石油化工高等学校学报, **2019**, *32* (2), 8.
- [10] 刘红. 腐蚀与防护, **2019**, *40* (6), 402.
- [11] Alwan, W. M. *J. Phys. Conf. Ser.* **2018**, *1003* (1), 1742.
- [12] 张晓松, 丁国华, 樊润梅. 合成化学, **2010**, *18* (1), 67.
- [13] 李红利, 李红军, 帅行明. 漯河职业技术学院学报(综合版), **2004**, No. 2, 16.
- [14] 谢远武. 化学通报, **1988**, No. 2, 39.
- [15] 高吉刚, 周杰, 盛锋, 付蕾, 汪建民. 分析化学, **2002**, No. 5, 594.
- [16] 李翠勤, 孟祥荣, 张鹏, 景常荣, 刘长环, 朱秀雨. 化学与生物工程, **2011**, *28* (7), 55.
- [17] 张雅然, 赵继全, 何乐芹, 张松梅. 无机化学学报, **2005**, No. 12, 106.