

· 师生笔谈 ·

doi: 10.3866/PKU.DXHX201506003

www.dxhx.pku.edu.cn

通过实验教学探讨配位化学基本概念

陈水生* 盛良全 乔 瑞 杨 松

(阜阳师范学院化学与材料工程学院, 安徽 阜阳 236041)

摘要: 以4-咪唑基苯甲酸(H_2L)为配体, 与硝酸铜反应合成铜的配合物 $[Cu^II Cu^I(HL)(L)(H_2O)_2] \cdot H_2O$ 。通过配合物的合成、结构表征、结构分析的实验教学过程, 引导学生挖掘并理解配位化学学科的基本概念及理论, 培养学生将理论与实践相结合的能力, 促进学生自身知识体系的构建。

关键词: 配位化学; 实验教学; 理论知识体系

中图分类号: O611.4; G642

Exploration on the Basic Concept of Coordination Chemistry via Laboratory Teaching

CHEN Shui-Sheng* SHENG Liang-Quan QIAO Rui YANG Song

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Fuyang Normal College, Fuyang 236041, Anhui Province, P. R. China)

Abstract: The synthesis of a copper complex $[Cu^II Cu^I(HL)(L)(H_2O)_2] \cdot H_2O$ based on the hydrothermal synthesis of 4-(1H-imidazol-4-yl)benzoic acid (H_2L) with $Cu(II)$ cation, was taken as laboratory teaching project for undergraduates, which covered the aspects of the designed synthesis, structural characterization and analysis. The aim of the laboratory teaching is to enhance the theoretical knowledge of coordination chemistry, promote the mutual integration between the theoretical knowledge and laboratory skills, and facilitate the construction of comprehensive knowledge system for undergraduates.

Key Words: Coordination chemistry; Laboratory teaching; Theoretical knowledge system

配位化学是在无机化学基础上发展起来的与物理化学、有机化学、生物化学、环境科学和固体物理相互渗透、交叉的新兴学科^[1,2]。大学配位化学课程涉及到配合物的基础知识, 如配合物组成、命名方法, 配合物的异构现象, 配合物的价键理论、晶体场理论和分子轨道理论, 配合物的电子光谱和磁学性质, 配合物的稳定性等。配位化学理论相对抽象, 内容枯燥, 当前配位化学仍沿用灌输式教学法, 如学生对价键理论、价层电子对互斥理论、晶体场理论的理解易停留在表象, 一知半解。而当前我国在新型配合物、簇合物、有机金属化合物和生物无机配合物, 特别是配位超分子化合物方面的研究已步入国际先进行列^[3]。将配位化学学科的发展与基本理论相结合, 改变以往学生单纯接受教师传授知识的学习方式, 开展教学改革与实践教学, 让学生在实践中主动深化理解配位化学理论知识, 具有重要的现实意义^[4,5]。

我们设计了有机分子4-咪唑基苯甲酸(H_2L)与硝酸铜反应制备铜的配合物, 作为创新研究型实验, 从配合物的合成、表征、分析测试等实验结果, 引导学生串联配位化学基本理论, 以此作为实践

*通讯作者, Email: chenss@fync.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金项目(2117104); 安徽省高校振兴计划重大教研项目(2014zdyj081); 优秀教研室(2013JCSJ01)

教学的切入点, 促进理论知识与实践的相互渗透, 加强对配位化学基本理论的理解, 构建一体化知识体系, 提升学生综合素质和创新能力。

1 教学设计的总体思路

以配合物的合成、表征、测试分析作为配位化学课程的实践教学, 让学生了解配合物的合成方法。引导学生在实验实践过程中, 理解配合物的概念, 配合物的组成、命名方法, 配合物的异构现象, 配合物的价键理论(即价键理论的理论要点及应用、晶体场理论和分子轨道理论), 配合物的电子光谱和配合物的稳定性。在实践中理解配位化学学科的基本概念, 达到理论与实践的统一。

2 实验方案的设计

2.1 配合物 $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{I}}(\text{HL})(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的合成

将4-咪唑基苯甲酸(H_2L , 21.0 mg, 0.1 mmol)、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (24.2 mg, 0.1 mmol)混合, 加入2 mL DMF 和 10 mL H_2O , 室温下搅拌 10 分钟, 转移至 16 mL 的反应釜中, 密封, 于 120 °C 反应 1 天。然后冷却至室温, 获得绿色块状晶体, 并用乙醇洗涤 3 次, 产率 62%。元素分析($\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}_7\text{Cu}_2$), 理论值(%): C, 43.32; H, 3.45; N, 10.10; 实际值(%): C, 43.16; H, 3.58; N, 10.01。红外光谱(IR, KBr 压片, cm^{-1}): 3650–2530 (m), 1609 (s), 1584 (s), 1528 (vs), 1413 (vs), 1379 (vs), 1174 (m), 1151 (m), 1098 (m), 967 (w), 855 (s), 835 (s), 786 (s), 657 (w), 628 (w), 525 (w), 505 (w)。

2.2 配合物的结构表征

分析技术的发展及不同学科的相互渗透, 为实验教学提供了空间。现代分析测试技术目前已经成为科研实践活动必不可少的手段。在实验过程中, 引导学生通过X射线单晶衍射、热分析、红外光谱等测试手段来理解物质的结构信息。

2.2.1 配合物的X射线单晶衍射

X射线单晶衍射分析技术广泛应用于分子的绝对构型的确定, 实现了在分子水平上直观理解配合物的结构特征。多款直观作图软件如Diamond、Shelxtl、Mercury等引入到配位化学教学实践中, 将被动的知识灌输变为人机交互式的主动汲取, 从而更新和完善了教学手段, 丰富了教学内容, 给教学双方提供了多元化的信息展示方式^[6]。如学会用Diamond软件表达配合物的结构信息。首先用Diamond软件面板file选项打开晶体cif文件, 再利用Build菜单中的Filter选项选择配合物分子中的原子种类, 随后再选择Build菜单中的Add Atoms选项, 再连续点击工具栏Fill Coordination Spheres Directly选项, 得到配合物的结构。点击配合物分子的原子得到原子的对称码, 从而知道配合物的最小结构单元, 图1为我们分析所得配合物的配位环境图。

2.2.2 配合物的热分析

热分析技术能直接准确地测定样品在受热过程中质量、热量等性质的变化。将热分析技术简单应用到配合物配位键的键强度分析中, 直观地反应键强度, 使学生对抽象空洞、很难理解的配位键有了直观的感觉和认识, 图2反映了配合物受热分析过程的质量变化。

2.2.3 配合物的红外光谱

红外光谱能反映分子振动情况, 是一种特征性强的分子吸收光谱, 每种化合物都具有特征的红外光谱。我们通过对配合物的红外光谱的测定(图3), 可以实现对配合物定性(或结构)分析。

3 结果与讨论

3.1 配合物的合成方法

配合物是由中心原子(离子)和配体以配位键的形式结合而成的微观粒子的基本单元有序连结而

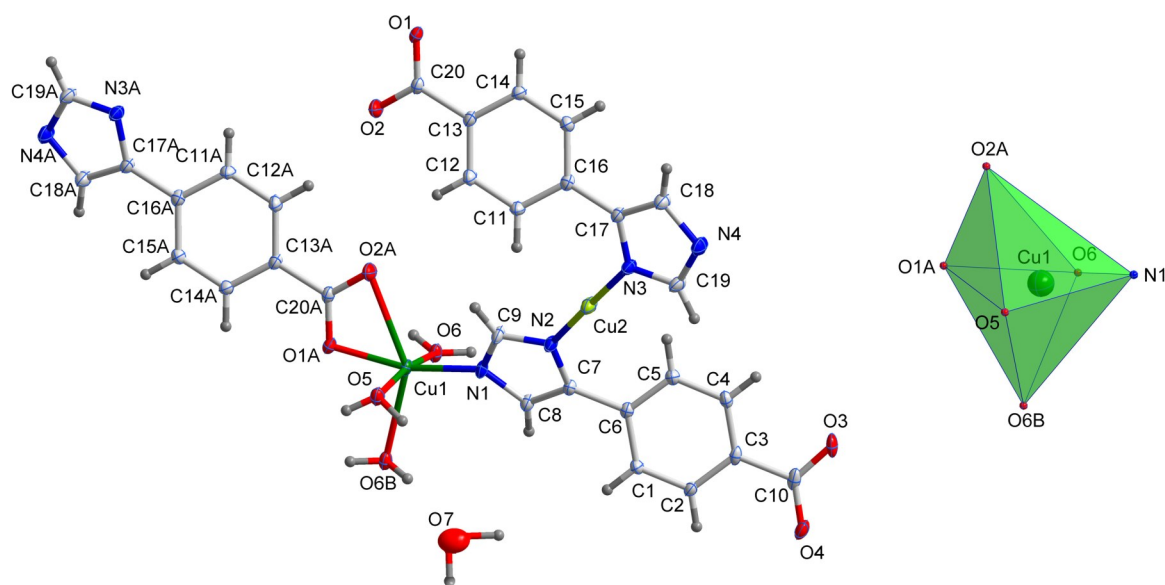


图1 配合物的配位环境图

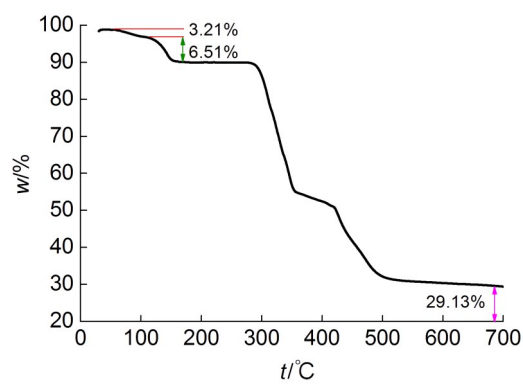


图2 配合物的热分析

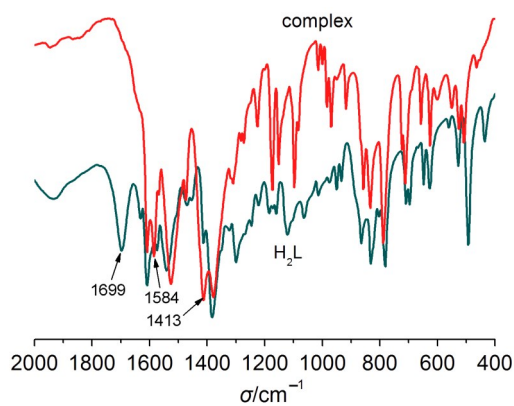


图3 配合物的红外光谱

成^[3]，尽管微观上过于抽象，宏观上却很具体，生活中常见的食盐、胆矾等晶态物质都属于配合物。学生了解了可以采取分层、扩散、挥发等手段来制备配合物，可避免对配合物本身的神秘化。在本反应中，采用水热合成法，原因是配体与金属反应生成的配合物，在常态下的溶解性不好，很难结晶成可测试的单晶，而在密封体系，高温高压下，配体的溶解性和反应性都会发生相应的变化，有利于产物的快速结晶。通过宏观具体化的合成操作，揭示配合物微观结构的神秘面纱，使学生了解金属配合物是微观阴、阳离子有序的结合体。

3.2 X射线单晶衍射分析

配合物是一类由中心金属原子(离子)和配体组成的化合物。分析Diamond软件对配合物结构的配位环境图可以看出(图1)，在结构单元中，存在+2和+1价的Cu(II)和Cu(I)离子，其中，Cu(I)由Cu(II)还原得到，与理论课程中有关Cu(II)离子具有还原性、且Cu(I)离子在固态时能稳定存在的性质相一致。金属铜离子具有空轨道，与来自配体的氮、氧原子及水分子发生了配位。Cu1是六配位的，配位模式为CuO₃N，5个O原子(O1A、O2A、O5、O6、O6B)来自于1个4-咪唑基苯甲酸的羧基和2个配位的水分子，N原子(N1)来自另一个4-咪唑基苯甲酸的4-咪唑基团，形成了畸变的八面体构型，O1A、O5、O6、N1构成赤道平面，O2A、O6B占据轴向位置(图1)，赤道平面内Cu—O键长在0.197(17)–0.224(16) nm范围内，而轴向Cu1—O2A和Cu1—O6B的键长分别为0.247和0.250 nm，而Cu2与来自两个不同配体的2个N原子形成了CuN₂的直线型配位模式。

根据以上信息，学生可具体理解配合物的基本概念：金属离子配体的配位特点；配合物的内、外界；配位数；螯合物；配合物的最小单元及对称性；配合物的组成及电中性。结合具体的配位环境图，知道含有孤电子对的氮原子和氧原子是配位化学中最典型的配位原子，而金属离子有空轨道能接受来自配位原子的孤对电子。最小不对称结构单元中，存在2种铜离子，其中Cu1离子为2价，而Cu2离子为1价，结构单元中的A和B为两种对称操作，因此存在2个4-咪唑基苯甲酸配体(其中1个4-咪唑基苯甲酸的咪唑基团去质子化与2个铜离子配位)，2个配位的水分子和1个游离的水分子。因此，可写出配合物的分子式为[Cu^{II}Cu^I(HL)(L)(H₂O)₂]·H₂O(图4)。

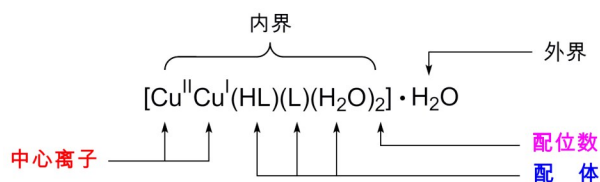


图4 配合物的分子式

配体是2个不同价态的HL⁻和L²⁻阴离子和水分子，2个H₂L分子的羧基均去质子化为羧酸根离子，其中HL⁻分子羧基的O原子(O1，O2)通过孤对电子与金属配位，另一分子L²⁻的羧基去质子化为阴离子平衡正电荷，未参与配位，但咪唑基团同时去质子化为咪唑阴离子与铜(I)离子进行配位。从电荷平衡角度讲，阳离子Cu(II)离子和Cu(I)总价态为+3价，阴离子HL⁻和L²⁻的价态总和为-3价，配合物的总电荷的代数和为零。

更有意义的是，可以综合运用配合物价键理论分析配合物的结构。由图1可看出，Cu²离子是配位数为2的直线型的配位几何构型，从理论上可解释为Cu²离子采取sp的杂化模式，Cu^{II}离子是6配位，形成了畸变的八面体构型，特别注意的是，Cu—O键在轴线方向的长度均为0.25 nm，明显长于赤道平面约0.20 nm的键长，符合配位化学理论的姜-泰勒效应。Cu(II)离子在八面体晶体场中的电子构型为(t_{2g})⁶(e_g)³，与呈Oh对称的d¹⁰层相比，缺少一个e_g电子。如所缺的为d_{x²-y²}轨道中的一个电子，那么与d¹⁰壳层的电子云密度相比，d⁹离子在xy平面内的电子云密度就要显得小一些。于是，有效核

正电荷对位于 xy 平面内的4个带负电荷的配体的吸引力,就大于对 z 轴上的2个配体的吸引力,从而形成 xy 平面内的4个短键和 z 轴方向上的2个长键,使配位正八面体畸变成为沿 z 轴拉长了的配位四方双锥体^[7]。

3.3 热重分析

热重分析的测试结果如图2所示,配合物的分解经历几个过程:第一阶段60–115 °C,失重3.21%,对应于失去1个游离水;第二阶段115–164 °C,失重6.51%,对应于失去2个配位水;第三阶段样品继续受热,278–720 °C间出现的急剧失重,对应于4-咪唑苯甲酸有机配体的分解及失去,与4-咪唑苯甲酸根的理论值67.4%相吻合。样品继续受热,最终残余物呈黑色,残余量为起始量的29.13%,与残余物质是CuO的理论值28.93%较好吻合。从实验测试结果很容易分析结构:键的强弱不同,配合物的分解包括水分的损失,随着温度从低到高,是从结构单元的外界到内界依次进行,参与形成配位键的水分子由于破坏配位键需要更多的能量,配位水的离去使得温度升高达到160 °C,随后伴随骨架的分解。

3.4 红外光谱分析

羧基的配位方式丰富多样,通常参与配位的金属原子与羧基在同一平面内形成配位键,配位方式可大致归结为3大类,即单齿配位、螯合配位和桥式配位(图5)。

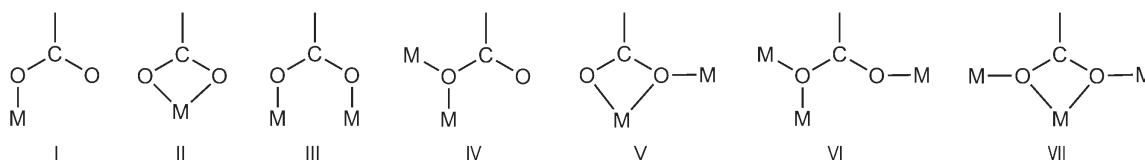


图5 羧基常见的配位模式

羧基的配位模式,可以通过红外光谱表达出来。图3为配体和配合物的主要官能团区的红外光谱图。配体在 1699 cm^{-1} 处观察到的吸收峰是属于 $-\text{COOH}$ 的特征吸收。而配合物中,未出现 1699 cm^{-1} 对应 $-\text{COOH}$ 的特征吸收,表明 $-\text{COOH}$ 基团已参与配位。位于 1584 和 1413 cm^{-1} 处尖锐的强吸收峰,可归属为酸根离子上 $-\text{COO}^-$ 基团的反对称伸缩振动(ν_{as})和对称伸缩振动(ν_{s}),其峰值差 $\Delta\nu = \nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}} = 171\text{ cm}^{-1}$,与具有螯合配位模式的 $-\text{COO}^-$ 基团的相应文献值吻合^[8],归属为螯合配位方式(图5-II),结果与图1中羧基的实际配位模式相一致。

4 结 语

设计以4-咪唑基苯甲酸为配体,与金属铜离子反应合成铜的配合物,结合最新学科发展成果,进行实验教学,通过配合物的合成、结构表征、结构分析,串联配位化学基础理论。将理论与实践结合为一个有机整体,可以促进学生综合知识体系的构建。

参 考 文 献

- [1] 游效曾,孟庆金,韩万书. 配位化学进展. 北京: 高等教育出版社, 2000.
- [2] 苏成勇,潘 梅. 配位超分子结构化学基础与进展. 北京: 科学出版社, 2010.
- [3] 孙为银. 配位化学. 第2版. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [4] 蔡吉清,李秀玲,曾秀琼,何巧红. 大学化学, **2015**, *30* (1), 55.
- [5] 张万群,杨凯萍,柯玉萍. 大学化学, **2015**, *30* (1), 49.
- [6] 黄紫洋,吴华婷,林 深. 大学化学, **2011**, *26* (2), 8.
- [7] 罗勤慧. 配位化学. 第2版. 北京: 科学出版社, 2012.
- [8] 邓奕芳,陈满生,张春华,旷代治,聂 雪,杨颖群,李 薇. 无机化学学报, **2013**, *29* (10), 2195.