高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

基于苯磺酸配体构筑的Cu(II)配合物的合成、表征及催化性能

王　鑫, 祁金阳, 杨瑞杰, 宋志国, 王　敏
(渤海大学化学与材料工程学院, 锦州 121013)

摘要　以三水合硝酸铜、对甲基苯磺酸钠(p-$CH_3C_6H_4SO_3Na$)和咪唑(Im)为原料, 利用溶剂热合成法制备了配合物$Cu(Im)_4(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3)_2$. 通过单晶X射线衍射分析、红外光谱、热重分析、氮气吸附/脱附分析及粉末X射线衍射分析对其进行了表征. 由单晶X射线衍射分析可知, 该配合物的中心Cu^{2+}与2个对甲基苯磺酸根中的O原子和4个咪唑的N原子配位, 通过分子间氢键作用力形成了三维网状结构. 以Knoevenagel缩合反应为探针对配合物的催化性能进行了考察, 结果表明, 该配合物在Knoevenagel缩合反应中具有酸碱协同催化作用, 反应时间短, 产品产率高, 且催化剂可多次重复使用. 最后, 通过密度泛函理论(DFT)对$Cu(Im)_4(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3)_2$、苯甲醛和丙二腈进行了量化计算, 预测了活性位点和反应位点; 并利用X射线光电子能谱进行了验证, 进而推测出可能的催化作用机理.

关键词　苯磺酸配合物; Knoevenagel缩合反应; 酸碱协同催化; 密度泛函理论; 催化机理
中图分类号　O614.1　　**文献标志码**　A　　doi: 10.7503/cjcu20240297

Synthesis, Characterization and Catalytic Property of the Cu(II) Complex Based on Benzene Sulfonic Acid Ligand

WANG Xin, QI Jinyang, YANG Ruijie, SONG Zhiguo, WANG Min*
(*College of Chemistry and Materials Engineering, Bohai University, Jinzhou* 121013, *China*)

Abstract　$Cu(Im)_4(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3)_2$ was prepared by solvent thermal synthesis using copper nitrate trihydrate, sodium p-methylbenzenesulfonate (p-$CH_3C_6H_4SO_3Na$) and imidazole (Im) as raw materials. It was characterized by means of single crystal X-ray diffraction, infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, nitrogen adsorption/desorption analysis and powder X-ray diffraction. By single crystal X-ray diffraction analysis, it could be seen that the center Cu^{2+} of the complex was coordinated with O atoms in two p-methylbenzenesulfonate anions and N atoms in four imidazoles to form a three-dimensional network structure by intermolecular hydrogen bonding force. The Knoevenagel condensation reaction was used as a probe to investigate the catalytic activity of the complex. The results showed that the complex exhibited acid-base synergistic catalysis in the Knoevenagel condensation reaction. The reaction time was short, the products yields were high, and the catalyst could be reused many times. Finally, the activity sites and reaction sites of $Cu(Im)_4(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3)_2$, benzaldehyde and malononitrile were predicted by density functional theory (DFT) and verified by X-ray photoelectron spectroscopy, and the possible catalytic mechanism was deduced.

Keywords　Benzenesulfonic acid complex; Knoevenagel condensation reaction; Acid-base synergistic catalysis; Density functional theory; Catalytic mechanism

收稿日期: 2024-06-19. 网络首发日期: 2024-08-21.
联系人简介: 王　敏, 女, 博士, 教授, 主要从事绿色催化方面的研究. E-mail:wangmin@qymail.bhu.edu.cn
基金项目: 教育部产学合作协同育人项目2024年第一批次(批准号: 230805940290824)资助.
Supported by the Ministry of Education's Industry-University Collaborative Education Project of the First Batch in 2024, China (No. 230805940290824).

Knoevenagel缩合反应是合成碳碳双键的一种重要方法，在制备重要的化学中间体、药物及化妆品等工业领域被广泛应用[1,2]. 传统的Knoevenagel缩合反应通常是在有机溶剂中进行，并采用弱碱性或强碱性均相催化剂(如胺和碱金属氢氧化物)，但这些催化剂存在难以循环利用或后处理方法复杂等缺点[3~6]. 近年来，大量文献报道了功能离子液体催化或微波超声促进等方法[7,8]. 然而，这些方法会受到反应时间较长、工艺繁琐及催化剂不可回收再利用等因素的制约.

随着社会的不断发展，绿色环保以及可持续发展的理念逐渐得到人们的认可，发展对环境友好的“绿色化学”成为化学研究的一个重要方向. 近年来，由金属离子与多功能有机配体反应合成金属配合物受到重视[9~11]. 金属配合物因其配位方式的多样性而具有丰富的结构和多种优异性能. 因此，金属配合物被应用在诸多领域.

随着对金属配合物的深入研究，磺酸基团和含氮的杂环化合物日渐受到关注[12~16]. 磺酸基团中含有多个氧原子，它们可从多个方向与金属离子成键，也可与其它有机配体形成氢键. 这不仅使磺酸基团成为良好的氢键受体，也使其配位模式灵活多变，配位结构多种多样. 基于此，含磺酸基配合物在催化[17,18]、吸附[19,20]、电化学[21,22]和电镀[23,24]等方面得到广泛应用. 含氮杂环配体具有较多的配位点、灵活的配位模式以及良好的刚性和柔性，可与金属离子形成稳定的配合物. 此外，在金属离子上引入含氮杂环配体，可以促进磺酸基团与水分子的竞争，进而有利于磺酸基团与金属离子直接配位[25].

本文以过渡金属铜为中心离子，引入对甲基苯磺酸根(p-$CH_3C_6H_4SO_3^-$)和咪唑(Im)作为主配体和辅配体，合成了配合物$Cu(Im)_4(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3)_2$，并对其进行了表征. 以$Cu(Im)_4(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3)_2$为催化剂，在室温无溶剂条件下催化Knoevenagel缩合反应. 由于$Cu(Im)_4(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3)_2$的三维网状结构及其酸碱协同催化作用，芳香醛与丙二腈在此催化体系下顺利进行反应. 此外，通过对$Cu(Im)_4(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3)_2$、苯甲醛及丙二腈进行量化计算，并结合反应体系的X射线光电子能谱表征结果，探究了其催化机理.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

三水合硝酸铜[$Cu(NO_3)_2\cdot3H_2O$]和对羟基苯甲醛，分析纯，上海麦克林试剂有限公司；对甲基苯磺酸钠(p-$CH_3C_6H_4SO_3Na$)，分析纯，上海毕得医药科技股份有限公司；咪唑(Im)、甲醇、乙醇、苯甲醛、邻氯苯甲醛、对氯苯甲醛、2,4-二氯苯甲醛、间羟基苯甲醛、邻硝基苯甲醛、间硝基苯甲醛、对硝基苯甲醛、对甲基苯甲醛、2-甲氧基苯甲醛和丙二腈，分析纯，上海阿拉丁试剂有限公司；4-甲氧基苯甲醛，分析纯，国药集团化学试剂有限公司.

Bruker Smart Apex II型单晶X射线衍射仪(XRD)，德国布鲁克公司；IRTracer-100型傅里叶变换红外光谱仪(IR)，日本岛津公司；Pyris1型热重分析仪(TG)，美国Perkin-Elmer公司；Kubo-X1000型孔径与比表面积分析仪，北京彼奥德电子技术有限公司；Rigaku Ultima IV型粉末X射线衍射仪(XRD)，日本理学公司；RD-II型熔点仪，天津市天光仪器公司；Agilent 400-MR型核磁共振波谱仪(NMR)，美国Agilent公司；Perkin Elmer 2400型元素分析仪，美国Perkin-Elmer公司；AXIS SUPRA+型X射线光电子能谱仪(XPS)，日本岛津公司.

1.2 实验过程

1.2.1 $Cu(Im)_4(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3)_2$的制备 将0.488 g(2.0 mmol) $Cu(NO_3)_2\cdot3H_2O$和4.0 mmol(0.809 g) p-$CH_3C_6H_4SO_3Na$溶解于10 mL去离子水中制成A液；将0.550 g(8.0 mmol) Im溶于10 mL甲醇溶液中制成B液；将B液倒入A液中，于室温下充分搅拌后转移至25 mL内衬为聚四氟乙烯的不锈钢反应器中，于80 ℃反应48 h，待反应完毕将体系缓慢降至室温，静置7 d，析出1.118 g蓝紫色透明晶体，产率82.4%(基于Cu).

1.2.2 $Cu(Im)_4(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3)_2$的晶体结构表征 通过溶剂热法合成并在甲醇/水(体积比1∶1)混合溶剂中重结晶培养出目标配合物的单晶，选取大小为0.2 mm×0.22 mm×0.24 mm的单晶样品置于

Bruker Smart Apex II型单晶X射线衍射仪的样品台上，在296(2) K下以Mo $K\alpha$射线(λ=0.071073 nm)为辐射源，使用Smart程序收集单晶样品的衍射数据，以Saint程序进行数据还原，再经SADABS程序对数据进行半经验吸收校正[26]. 进一步在Olex2系统[27]中调用SHELX-97程序[28]，采用直接法解出初结构，用理论加氢法确定氢原子位置. 对非氢原子坐标及其各向异性热参数进行最小二乘法精修至收敛. 对氢原子则采用跨式(Riding model)进行精修，其各向同性热参数为其母原子平均热参数的1.2~1.5倍.

1.2.3 Knoevenagel缩合反应 室温下向25 mL锥形瓶中加入10 mmol芳香醛、10 mmol丙二腈及0.4 mmol $Cu(Im)_4(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3)_2$，充分搅拌，用薄层色谱监测反应进程；反应结束后，加入乙醇将产物全部溶解，经过滤分离后，对溶解的产物进行重结晶，并对重结晶得到的物质进行熔点测试. 而不溶解的催化剂则沉淀在反应瓶底部，经过滤分离后，用乙醇洗涤，待干燥后用于考察催化剂的重复使用性能.

2 结果与讨论

2.1 $Cu(Im)_4(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3)_2$的晶体结构

利用Diamond软件绘制的配合物$Cu(Im)_4(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3)_2$的晶体结构如图1所示. 在该配合物的分子结构中[图1(A)]，Cu^{2+}作为中心离子直接与4个咪唑分子上的N原子和2个对甲基苯磺酸根上的O原子配位，组成了$Cu(Im)_4(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3)_2$. 图1(B)示出了对甲基苯磺酸根的配位环境，其中对甲基苯磺酸根上的O原子与相邻咪唑分子上的N原子通过分子间氢键(N8#2—H8#2···O3，N2#3—H2#3···O3)相连接. 多个相邻的$Cu(Im)_4(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3)_2$分子通过分子间氢键相连接，形成一维链状结构[图1(C)]，相连的链状结构通过氢键作用连接形成三维网状结构[图1(D)].

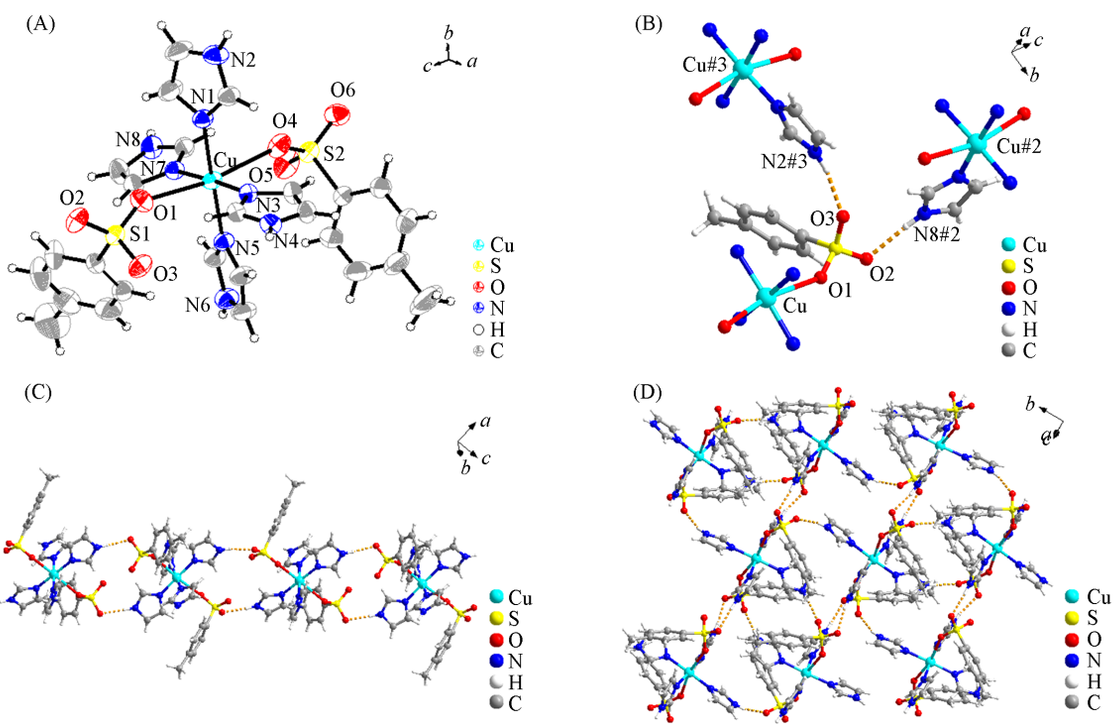


Fig. 1 Molecular structure of $Cu(Im)_4(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3)_2$ (A), coordination environment of $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3^-$ (B), one-dimensional chain structure(C) and three-dimensional network structure(D) of $Cu(Im)_4(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3)_2$

配合物的晶体学数据、部分键长、键角和氢键数据列于表1~表3中. 晶体学数据(表1)表明，$Cu(Im)_4(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3)_2$属于Monoclinic晶系的$P2_1/n$空间群，晶胞参数$a$=1.28841(12) nm，$b$=1.49801(15) nm，$c$=1.60396(16) nm，$\alpha$=90°，$\beta$=95.787(2)°，$\gamma$=90°，$V$=3.0799(5) nm^3，$Z$=4. 由表2可见，

Table 1　Crystallographic data of Cu(Im)$_4$(*p*-CH$_3$C$_6$H$_4$SO$_3$)$_2$(CCDC No.2111862)*

Formula	$C_{26}H_{30}CuN_8O_6S_2$	β/(°)	95.787(2)
Formula weight	678.24	γ/(°)	90
Crystal system	Monoclinic	V/nm^3	3.0799(5)
Space group	$P2_1/n$	Z	4
a/nm	1.28841(12)	D_c/(Mg·m^{-3})	1.463
b/nm	1.49801(15)	Goodness-of-fit F^2	1.122
c/nm	1.60396(16)	R_1, ωR_2	0.0380, 0.0947
α/(°)	90	R_1, ωR_2(all data)	0.0503, 0.1075

* $R_1=\sum||F_o|-|F_c||/\sum|F_o|$; $wR_2=\{\sum[w(F_o^2-F_c^2)^2]/\sum[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$.

Table 2　Partial bond lengths(nm) and bond angles(°) of Cu(Im)$_4$(*p*-CH$_3$C$_6$H$_4$SO$_3$)$_2$

Bond	Bond length/nm	Bond	Bond angle/(°)
Cu(1)—N(1)	0.20131(17)	N(1)—Cu(1)—N(5)	177.47(7)°
Cu(1)—N(3)	0.19966(15)	N(3)—Cu(1)—N(7)	177.48(7)°
Cu(1)—N(5)	0.20396(17)	O(1)—Cu(1)—O(4)	167.36(5)°
Cu(1)—N(7)	0.19953(16)	N(1)—Cu(1)—N(3)	92.06(7)°
Cu(1)—O(1)	0.27392(17)	N(1)—Cu(1)—O(1)	86.18(6)°
Cu(1)—O(4)	0.26029(17)	N(1)—Cu(1)—O(4)	81.87(6)°
S(1)—O(1)	0.14557(17)	N(3)—Cu(1)—N(5)	88.25(6)°
S(1)—O(2)	0.14553(16)	N(7)—Cu(1)—N(5)	89.85(7)°
S(1)—O(3)	0.14602(15)	N(7)—Cu(1)—N(1)	89.91(7)°

Table 3　Hydrogen bond lengths(nm) and bond angles(°) of Cu(Im)$_4$(*p*-CH$_3$C$_6$H$_4$SO$_3$)$_2$*

D—H···A	d(D—H)/nm	d(H···A)/nm	d(D···A)/nm	∠DHA/(°)
N(2)—H(2)···O(3)#3	0.086	0.196	0.2806(2)	166.9
N(4)—H(4)···O(6)#1	0.086	0.195	0.2795(2)	168.4
N(6)—H(6)···O(5)#4	0.086	0.189	0.2740(3)	171.8
N(8)—H(8)···O(2)#2	0.086	0.196	0.2822(2)	175.9

* Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1, x+1/2, −y+3/2, z+1/2; #2, x−1/2, −y+3/2, z−1/2; #3, −x+3/2, y+1/2, −z+3/2; #4, −x+1, −y+1, −z+1.

中心金属与相邻原子之间的所有键长均不相等，如Cu(1)—N(1)，Cu(1)—N(3)，Cu(1)—N(5)，Cu(1)—N(7)，Cu(1)—O(1)和Cu(1)—O(4)均不相等；轴向键角N(1)—Cu(1)—N(5)为177.47(7)°，N(3)—Cu(1)—N(7)为177.48(7)°，O(1)—Cu(1)—O(4)为167.36(5)°，而且3个轴向间的夹角也不等于90°，说明Cu(Im)$_4$(*p*-CH$_3$C$_6$H$_4$SO$_3$)$_2$为六配位略有畸变的八面体结构. 由表3数据可知，配合物Cu(Im)$_4$(*p*-CH$_3$C$_6$H$_4$SO$_3$)$_2$中含有大量氢键，其存在于对甲基苯磺酸根上的O原子和咪唑分子上的N原子之间.

以上特点不仅使Cu(Im)$_4$(*p*-CH$_3$C$_6$H$_4$SO$_3$)$_2$的结构更趋于稳定，还扩大了分子之间的空隙空间，促进了底物分子扩散，暴露更多的活性位点，使底物更容易与活性位点结合，进而有利于提高反应速率.

2.2　Cu(Im)$_4$(*p*-CH$_3$C$_6$H$_4$SO$_3$)$_2$的红外光谱

在4000~400 cm^{-1}范围内，分辨率为4 cm^{-1}，采用KBr压片法测定了Cu(Im)$_4$(*p*-CH$_3$C$_6$H$_4$SO$_3$)$_2$的红外光谱. 由图2可见，3158~2877 cm^{-1}区间的吸收峰归属为苯环和咪唑骨架上C—H键和N—H键的伸缩振动；1706~1449 cm^{-1}区间的吸收峰归属为苯环

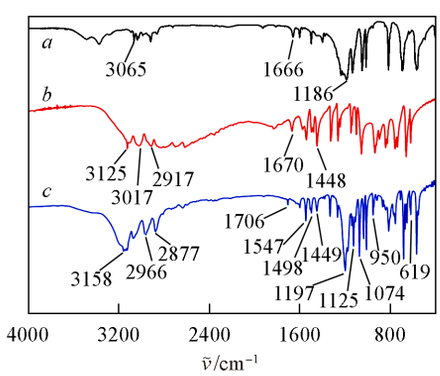


Fig. 2　IR spectra of sodium *p*-methylbenzenesulfonate(*a*), imidazole(*b*) and Cu(Im)$_4$(*p*-CH$_3$C$_6$H$_4$SO$_3$)$_2$(*c*)

骨架和咪唑骨架的伸缩振动，1197~1074 cm^{-1}处的强吸收峰归属为磺酸基中S═O键的伸缩振动；950 cm^{-1}处为Cu—N的特征峰，619 cm^{-1}处为Cu—O的特征峰[29]. 对比配合物和配体的红外光谱可见，配合物的吸收峰位置发生了偏移，证实了对甲基苯磺酸根及咪唑与金属铜的成功配位.

2.3 $Cu(Im)_4(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3)_2$的热重分析

在N_2气保护下，以10 ℃/min的速率将$Cu(Im)_4(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3)_2$样品从30 ℃加热到1000 ℃，所得热稳定性分析曲线如图3所示. 该配合物不含水，在217 ℃开始分解，骨架崩塌，然后持续失重至880 ℃，剩余物质量占起始物的11.61%. 由此推测，在217~880 ℃范围内，该配合物不断失去其配体，最终的热分解产物为氧化铜(理论值11.73%)[30,31]. 热重分析结果表明，该配合物在217 ℃之前可稳定存在，具有良好的热稳定性.

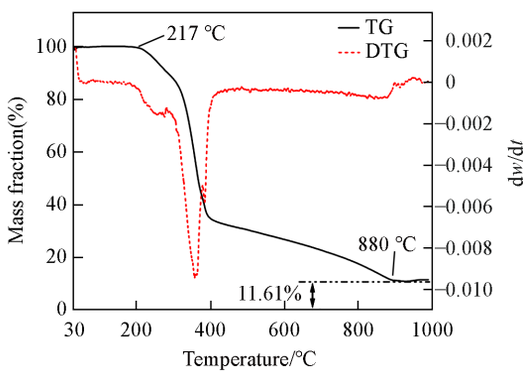


Fig. 3 TG curve of the $Cu(Im)_4(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3)_2$

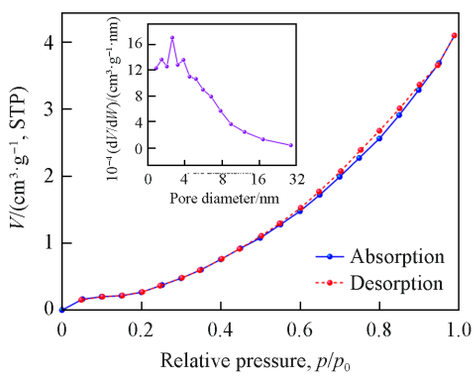


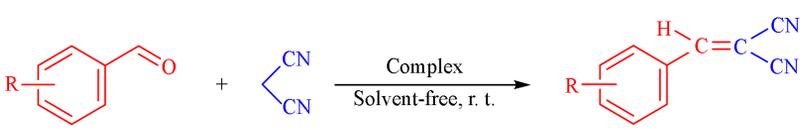
Fig. 4 N_2 adsorption-desorption isotherms and BJH pore size distribution(inset) of $Cu(Im)_4(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3)_2$

2.4 $Cu(Im)_4(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3)_2$的氮气吸附/脱附实验

采用N_2气吸附/脱附实验对$Cu(Im)_4(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3)_2$的吸附-脱附特性进行了研究. 图4示出$N_2$气吸附-脱附等温线及BJH孔径分布曲线，可见该配合物的吸附符合IUPAC分类的Ⅳ型曲线，孔隙结构主要属于介孔范围. 吸附等温线无明显的饱和吸附平台，在相对压力0.6~1.0范围内出现H3型滞后环. 表明该配合物孔结构不规整，存在部分平行狭缝型介孔[32]. BJH孔径分布图表明，$Cu(Im)_4(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3)_2$的介孔尺寸主要分布在2~32 nm之间. 介孔的存在使反应物与催化剂接触更充分，从而有利于催化反应的进行.

2.5 催化性能研究

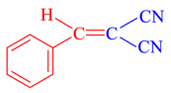
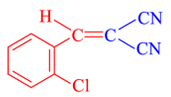
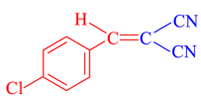
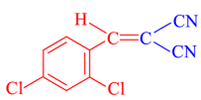
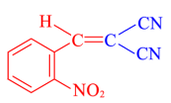
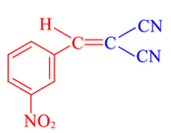
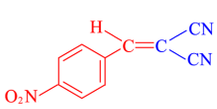
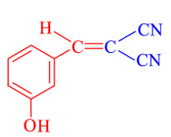
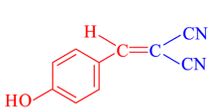
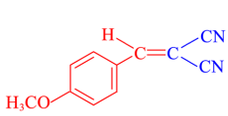
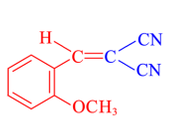
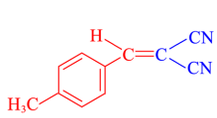
2.5.1 对不同底物Knoevenagel缩合反应的催化性能 以10 mmol芳香醛和等量的丙二腈为原料，0.4 mmol $Cu(Im)_4(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3)_2$为催化剂，在室温和无溶剂条件下考察了其对不同底物Knoevenagel缩合反应的催化性能，反应式如Scheme 1所示，结果列于表4. 实验结果表明，对于不同的芳香醛，$Cu(Im)_4(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3)_2$均具有显著的催化效果. 尤其是当苯环上取代基为吸电子基时，该反应能够在较短时间内以较高的产率得到相应的目标产物(**4**a~**4**g)，推测这是由于当苯环上的取代基为吸电子基时，苯环周围的电子云密度降低，产生吸电子效应，促使醛基活化，从而提高了反应速率. 而当苯环上的取代基为供电子基团时，与吸电子基团相比，反应时间有所增加，反应产率有所降低，但仍能以较好的时间和产率得到相应的目标产物(**4**h~**4**l).



R=H; 2Cl; 4Cl; 2,4-Cl_2; 2-NO_2; 3-NO_2; 4-NO_2; 3-OH; 4-OH; 4 CH_3O; 2-CH_3O; 4-CH_3

Scheme 1 $Cu(Im)_4(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3)_2$ catalyzed Knoevenagel condensation of aromatic aldehydes with malonitrile

Table 4 Synthesis of arylidene compounds catalyzed by Cu(Im)$_4$(*p*-CH$_3$C$_6$H$_4$SO$_3$)$_2$

Entry	R	Product	Time/min	Yield(%)	m. p./℃	
					Found	Reported
4a	H		10	93.6	81—83	82—84[33]
4b	2-Cl		7	93.4	95—96	95—96[34]
4c	4-Cl		8	94.3	161—163	161—163[33]
4d	2,4-Cl$_2$		9	93.8	154—156	154—155[34]
4e	2-NO$_2$		2	96.4	137—138	137—138[34]
4f	3-NO$_2$		10	97.9	103—105	102—104[34]
4g	4-NO$_2$		2	99.2	159—161	159—160[34]
4h	3-OH		23	88.8	154—155	——
4i	4-OH		10	93.9	188—189	187—188[34]
4j	4-CH$_3$O		19	90.6	115—116	115—116[33]
4k	2-CH$_3$O		10	87.6	84—86	84—86[34]
4l	4-CH$_3$		10	91.1	136—138	136—138[34]

2-(3-羟基苯亚甲基)丙二腈(**4h**)：黄色固体，1.51 mg，产率88.8%，m. p. 154~155 ℃. ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d$_6$), δ: 10.14(s, 1H, OH), 8.45(s, 1H, CH═), 7.38(t, 3H, J=12.1 Hz, ArH), 7.09(d, 1H, J=8.0 Hz, ArH); ^{13}C NMR(101 MHz, DMSO-d$_6$), δ: 161.65, 157.90, 132.44, 130.66, 122.08, 121.84, 116.10, 114.34, 113.25, 81.16; IR(KBr, $\tilde{\nu}$/cm^{-1}): 3368, 3024, 2242, 1573, 1473, 1324, 1233, 861, 786, 679; 元素分析实验值(C$_{10}$H$_6$N$_2$O 理论值)：C 70.51%(70.58%), H 3.57%(3.55%), N 16.44%(16.46%).

2.5.2 催化剂的重复使用性 以10 mmol苯甲醛和10 mmol丙二腈为原料，0.4 mmol $Cu(Im)_4\cdot(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3)_2$为催化剂，在室温和无溶剂条件下考察了催化剂的重复使用性. 由图5可见，该催化剂在连续使用5次后，反应时间均小于16 min，且产率均在75%以上. 对5次催化前后的催化剂进行了粉末X射线衍射表征，结果见图6. 通过对比发现，催化前后的衍射峰位与单晶X射线衍射数据模拟峰位表现出较高的吻合度，表明配合物纯度较高，化学性能稳定，且连续使用5次后其相纯度并未发生明显变化. 由此推测，催化剂后处理过程中的少量流失可能是导致反应时间增加及产率下降的主要原因. 以上分析说明，该配合物在催化Knoevenagel缩合反应中可多次重复使用，具有良好的催化效果和较佳的稳定性，符合绿色化学的理念.

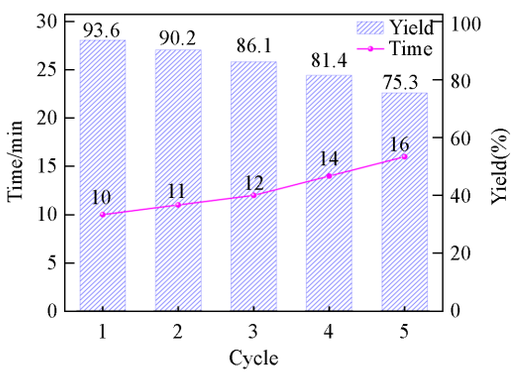


Fig. 5 Reuse of $Cu(Im)_4(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3)_2$

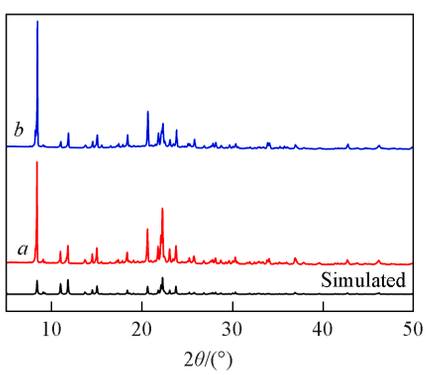


Fig. 6 Powder X-ray diffraction before(*a*) and after(*b*) $Cu(Im)_4(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3)_2$ catalytic reaction

2.6 催化反应机理研究

2.6.1 基于DFT方法的活性位点和反应位点预测 为了推断目标配合物催化Knoevenagel缩合反应的作用机理，运用Gaussian软件，采用密度泛函理论(DFT)在B3LYP/6-31G(*d*)与SDD水平上，对$Cu(Im)_4(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3)_2$、苯甲醛和丙二腈进行了几何优化计算和静电势计算，结果如图7所示. 由图7(A)可知，对甲基苯磺酸根上S═O中的O表现出较大的负静电势，咪唑中未与金属配位的吡咯氮表现出较大的正静电势. 苯甲醛上的O具有较强的负静电势[图7(B)]，丙二腈的亚甲基上的C具有较强的正静电势[图7(C)]. 由此推测，$Cu(Im)_4(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3)_2$中的S═O中的O和未与金属配位的吡咯氮为活性位点，苯甲醛上的O和丙二腈亚甲基上的C为反应位点，S═O中的O与丙二腈上亚甲基的C作用，吡咯氮原子与苯甲醛的O作用，进而达到催化反应的目的.

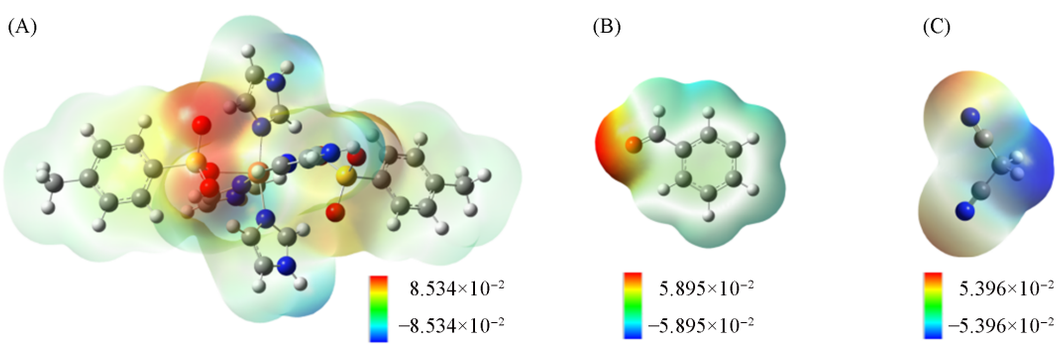


Fig. 7 Electrostatic potential diagram of $Cu(Im)_4(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3)_2$(A), benzaldehyde(B) and malonitrile(C)

2.6.2 活性位点对反应位点活化作用的XPS分析 为了证明$Cu(Im)_4(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3)_2$中活性位点对反应位点的活化作用，以配合物**4a**的合成为例，对$Cu(Im)_4(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3)_2$及6个不同反应时间的催化反应体系混合物分别进行了N，O和C元素的XPS检测. 由图8可见，反应一段时间后，吡咯氮结合能升高，羰基氧和S═O中O原子的结合能都有所降低，丙二腈亚甲基上C的结合能也有所降低. 这可能是

由于$Cu(Im)_4(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3)_2$中吡咯氮对醛上羰基氧进行活化，S═O中的O原子对丙二腈亚甲基上C进行活化，导致O原子和C原子的电子密度变大，亲核性增强，有利于反应的进行[35,36]. 此外，由图8可见，反应约2 min时活性位点和反应位点的结合能变化相对较大，这可能是反应进行至此时相关位点的反应速率较快，催化效率较高. 以上实验结果进一步证明了DFT方法预测结论的正确性，也为催化作用机理的提出提供了依据.

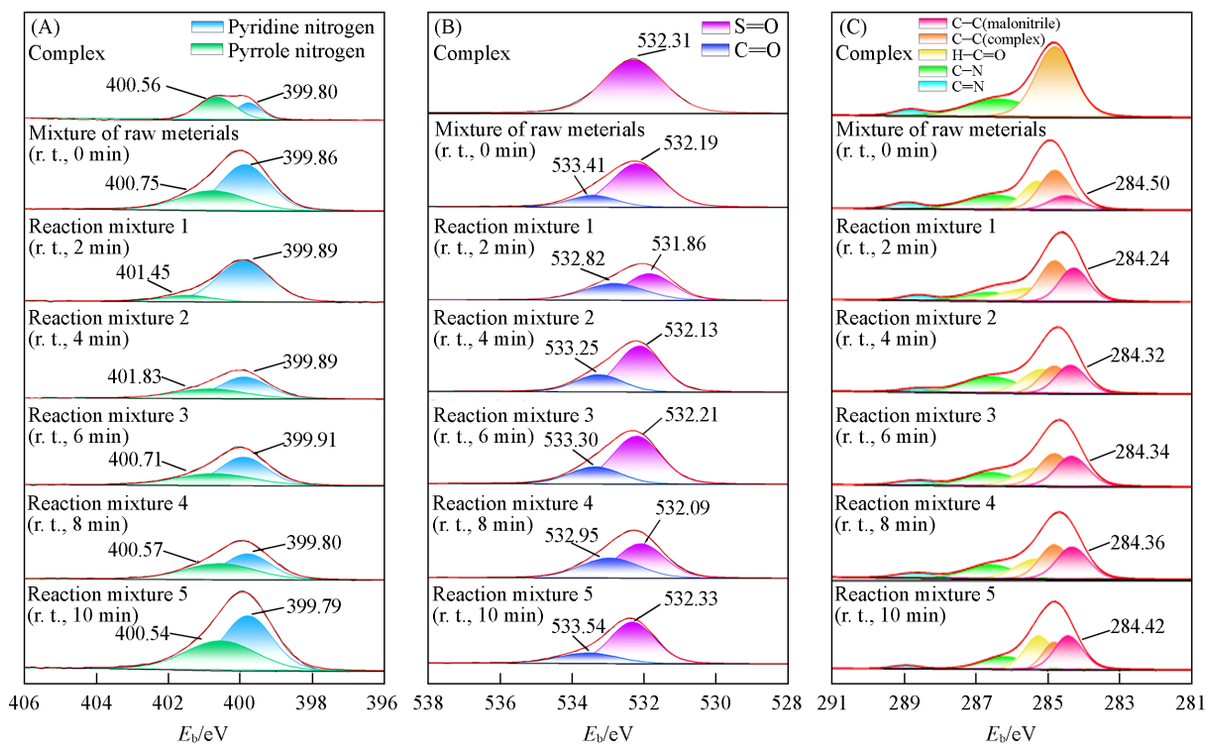
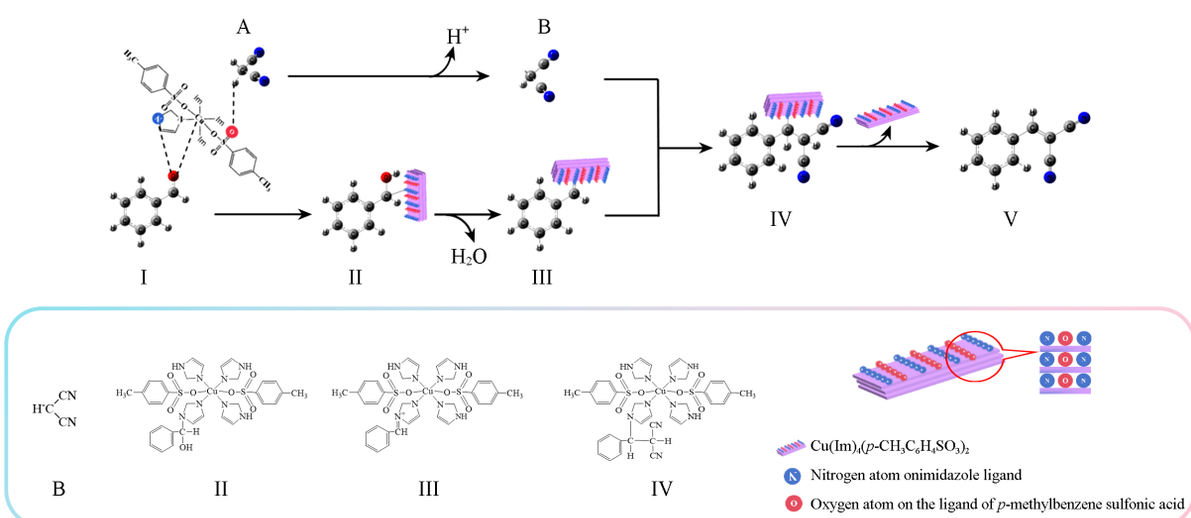


Fig. 8　XPS spectra of reaction system

(A) N_{1s}; (B) O_{1s}; (C) C_{1s}.

2.6.3　催化Knoevenagel缩合反应的机理　根据文献[37,38]报道的相关Knoevenagel缩合反应的机理，结合上述表征和计算结果，推测本文反应的催化机理如Scheme 2所示. 首先，$Cu(Im)_4(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3)_2$催化剂中的$Cu^{2+}$提供Lewis酸活性位点[13]，而其上未与金属配位的氮原子提供碱活性位点，在酸碱协同



Scheme 2　Possible catalytic mechanism of Knoevenagel condensation

作用下将苯甲醛的羰基氧活化(I)，降低了羰基碳周围的电子云密度，有利于苯甲醛上羰基碳原子与催化剂上的氮原子结合(II)，进一步脱水生成亚胺过渡态(III). 同时，丙二腈(A)在催化剂氧原子活化作用下，亚甲基上的质子发生转移，形成含碳负离子的化合物(B). 亚胺过渡态(III)与活化后的含碳负离子的化合物(B)加成形成化合物(IV)，释放$Cu(Im)_4(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3)_2$，形成碳碳双键，最终得到目标产物(V).

3 结　　论

制备了$Cu(Im)_4(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3)_2$配合物，并对其结构进行了表征. 以$Cu(Im)_4(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3)_2$为催化剂，在室温无溶剂条件下，催化化学计量的芳香醛与丙二腈的Knoevenagel缩合反应. 此外，采用密度泛函理论(DFT)对$Cu(Im)_4(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3)_2$、苯甲醛和丙二腈进行了量化计算，预测了配合物的活性位点，并利用XPS证明了活性位点的活化作用，进而阐述了配合物催化Knoevenagel缩合反应的机理.

结合DFT和XPS表征结果可知，$Cu(Im)_4(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3)_2$存在较多的活性位点，反应底物可以被充分活化. 结构表征结果显示，配合物中4个咪唑分子和2个对甲基苯磺酸根直接与中心离子Cu^{2+}以配位键的形式相连，配合物分子之间通过分子间氢键相连形成三维网状结构，同时该配合物具有较多的介孔，这些结构特点不仅暴露了更多的活性位点，还有利于底物的分子扩散，使底物更易于与催化剂的活性位点接触，进而有利于催化反应的进行. 由于$Cu(Im)_4(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3)_2$良好的配位组成使其在催化Knoevenagel缩合反应中具有酸碱协同催化作用，因此，该催化体系反应时间短、产率高、反应条件温和且底物适用广泛，通过简单的过滤分离便可对催化剂进行回收重复使用. 即使经过5次连续使用，催化剂仍保持较高的催化活性，绿色环保，符合绿色化学发展的要求.

参　考　文　献

[1] Yu N. F., Aramini J. M., Germann M. W., Huang Z., *Tetrahedron Lett.*, **2000**, *41*(36), 6993—6996
[2] Tietze L. F., Rackelmann N., *Pure Appl. Chem.*, **2004**, *76*(11), 1967—1983
[3] Jones G., *The Knoevenagel Condensation*, John Wiley & Sons, New York, **1967**, 204—273
[4] Prajapati D., Lekhok K. C., Sandhu J. S., Ghosh A. C., *J. Chem. Soc. Perk. T. 1*, **1996**, *9*, 959—956
[5] Rao P. S., Venkataratnam R. V., *Tetrahedron Lett.*, **1991**, *32*(41), 5821—5822
[6] Balalaie S., Sheikh-Ahmadi M., Bararjanian M., *Catal. Commun.*, **2007**, *8*(11), 1724—1728
[7] Liu Y. T., Li R., Xing Y. J., *Chin. J. Org. Chem.*, **2015**, *35*(7), 1520—1525(刘玉婷, 李戎, 邢彦军. 有机化学, **2015**, *35*(7), 1520—1525)
[8] Li J. T., Wang S. X., Chen G. F., Li T. S., *Curr. Org. Synth.*, **2005**, *2*(3), 415—436
[9] Chandrasekhar V., Thirumoorthi R., Metre R. K., Mahanti B., *J. Organomet. Chem.*, **2011**, *696*(2), 600—606
[10] Xie Z. L., Xie Y. R., Xu G. H., Du Z. Y., Zhou Z. G., Lai W. L., *Inorg. Chim. Acta*, **2012**, *384*, 117—124
[11] Jianrattanasawat S., Mezei G., *Inorg. Chim. Acta*, **2012**, *384*, 318—323
[12] Zhou Y. H., Huang R. J., Yan J. Y., Li Y. J., Qiu H. H., Yang J. X., Zheng Y. X., *Chem. J. Chinese Univerties*, **2022**, *43*(1), 20210415(周永慧, 黄如军, 严健洋, 李亚军, 邱欢欢, 杨进轩, 郑佑轩. 高等学校化学学报, **2022**, *43*(1), 20210415)
[13] Qi J. Y., Wang M., Yang R. J., Zhang Y. C., Song Z. G., *Chem. Res. Appl.*, **2024**, *53*(2), 300—306(祁金阳, 王敏, 杨瑞杰, 张迎春, 宋志国. 人工晶体学报, **2024**, *53*(2), 300—306)
[14] Guo T. T., Yin S. W., Wang Y., *Theor. Chem. Acc.*, **2017**, *136*(10), 126
[15] Sizova O. V., Ivanova N. V., Lyubimova O. O., Nikol'ski A. B., *Russ. J. Gen. Chem.*, **2004**, *74*(2), 155—163
[16] Türkyilmaz M., Dönmez M., Altun Ö., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2023**, *39*(6), 968—975
[17] He J. Y., Cui L., Qi Y. L., Dai Q. Q., Bai C. X., *Chin. J. Polym. Sci.*, **2019**, *37*(3), 208—215
[18] Leng Y., Wang J., Zhu D. R., Wu Y. J., Zhao P. P., *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **2009**, *313*(1/2), 1—6
[19] Burd S. D., Ma S. Q., Perman J. A., Sikora B. J., Snurr R. L. Q., Thallapally P. K., Tian J., Wojtas L., Zaworotko M. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*(8), 3663—3666
[20] Yang Y. T., Tu C. Z., Shi J. Y., Zhao T. X., Liu Z. N., Cheng F. X., Luo F., *J. Solid State Chem.*, **2021**, *302*, 122439
[21] Dai J. Y., Tao Y. X., Gu X. G., Liu Z., Kong Y., Liu W. J., Ma J. F., Wei Y., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2015**, *132*(17), 41895
[22] Liao Q. S., Hou H. Y., Duan J. X., Liu S., Yao Y., Dai Z. P., Yu C. Y., Li D. D., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2017**, *134*(24), 44935
[23] Martyak N. M., Seefeldt R., *Electrochim. Acta*, **2004**, *49*(25), 4303—4311

[24] Danilov F. I., Sknar I. V., Sknar Y. E., *Russ. J. Electrochem.*, **2014**, *50*(3), 293—330
[25] Qian B. H., Ma W. X., Lu L. D., Yang X. J., Wang X., *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2010**, *26*(3), 610—616(钱保华, 马卫兴, 陆路德, 杨绪杰, 汪信. 物理化学学报, **2010**, *26*(3), 610—616)
[26] Bruker S., SMART(Version 5.628), SAINT(Version 6.45), SADABS, Bruker AXS Inc., Madison, WI, **2001**
[27] Dolomanov O. V., Bourhis L. J., Gildea R. J., Howard J. A. K., Puschmann H., *J. Appl. Crystallogr.*, **2009**, *42*, 339—341
[28] Sheldrick G. M., SHELXL-97, Program for Crystal Structure Solution, University of G9ttingen, G9ttingen, **1997**
[29] Guo X. L., Ding Z. Y., Deng S. M., Wen C. C., Shen X. C., Jiang B. P., Liang H., *Carbon*, **2018**, *134*, 519—530
[30] Liu X. L., Wang C. J., Mao K. L., Zhang Y. J., Zhou X. L., Huang S., Shan L. H., Wang X. Y., *J. Inorg. Chem.*, **2014**, *30*(8), 1938—1946(刘晓雷, 王萃娟, 毛凯力, 张亚军, 周先礼, 黄帅, 单连海, 王尧宇. 无机化学学报, **2014**, *30*(8), 1938—1946)
[31] Wu G. Z., Wang P. F., Li S. Q., Fang X. L., *Inorg. Chem.*, **2020**, *36*(2), 226—232(吴国志, 汪鹏飞, 李善青, 方霄龙. 无机化学学报, **2020**, *36*(2), 226—232)
[32] Li C. C., Qiao X. C., *Chem. Eng. J.*, **2016**, *302*, 388—394
[33] Li Y. Q., Ye H. O., *Chin. J. Org. Chem.*, **2002**, 22(9), 678—680(李毅群, 叶海鸿. 有机化学, **2002**, *22*(9), 678—680)
[34] Wang X. S., Zeng Z. S., Li Y. L., Shi D. Q., Tu S. J., Wei X. Y., Zong Z. M., *Synth. Commun.*, **2005**, *35*(14), 1915—1920
[35] Vassileva P., Krastev V., Lakov L., Peshev O., *J. Mater. Sci.*, **2004**, *39*(9), 3201—3202
[36] Neuvonen H., Neuvonen K., Koch A., Kleinpeter E., Pasanen P., *J. Org. Chem.*, **2002**, *67*(20), 6995—7003
[37] Xiao J., Wu Z. Y., Chen Z. Y., Zhao P. F., Liu C. Y., *Chin. J. Org. Chem.*, **2022**, *42*(4), 1179—1187(肖剑, 武志英, 陈姿依, 赵朋飞, 刘春艳. 有机化学, **2022**, *42*(4), 1179—1187)
[38] Takakura R., Koyama K., Kuwata M., Yamada T., Sajiki H., Sawama Y., *Org. Biomol. Chem.*, **2020**, *18*(34), 6594—6597

(Ed.: L, W, K)