

## 可逆SCSC转变中铜(II)配合物的可视变色：结构对颜色的影响

齐继, 朱建安, 张延旭, 杨嘉豪, 张春婷\*

北京化工大学化学学院, 北京 100029

**摘要:** 设计了一个以单晶-单晶(SCSC)转变这种新的固相无机合成方法为核心的8学时综合化学实验。首先采用直接加成法分别合成了粉末形态与大单晶形态的绿色配合物 $(\text{H}_3\text{O})[\text{K}(\text{15C5})_2][\text{CuCl}_4]$  (**1**), 其在温度诱导下转变为红色配合物 $[\text{K}(\text{15C5})_2][\text{CuCl}_3]$  (**2**), 这是由于在固相中 $[\text{K}(\text{15C5})_2]^+$ 的空间位阻效应限制了 $[\text{CuCl}_3]^-$ 的二聚。并且配合物**2**在盐酸蒸气诱导下经过SCSC转变恢复为配合物**1**。配合物**1**和**2**之间的SCSC转变也可以通过文字或图画颜色可逆变化的形式在滤纸上呈现, 反应迅速, 实验现象直观明显, 有助于激发学习兴趣。进而, 学生可以根据学过的本科无机化学中涉及的晶体场理论内容判断出两种配合物颜色的差异是因为铜(II)的配位数不同而导致, 有效地促进其将理论知识应用于实践中。通过单晶X射线衍射、粉末X射线衍射、紫外-可见光谱和傅里叶红外变换光谱等对产品进行表征, 结果表明, 配合物**1**和**2**晶型不同而且单晶转化完全, 该过程锻炼了学生对剑桥晶体结构数据库的使用, 有助于提升学生的数据分析能力和规范安全操作大型仪器的科学素养。本实验学时安排紧凑, 可进行模块化教学, 试剂成本低廉, 适合在化学及相关专业的本科实验教学中推广。

**关键词:** 单晶-单晶转变; 铜(II)配合物; 空间位阻效应; 晶体场理论; 综合化学实验

**中图分类号:** G64; O6

## Visible Color Change of Copper (II) Complexes in Reversible SCSC Transformation: The Effect of Structure on Color

Ji Qi, Jianan Zhu, Yanxu Zhang, Jiahao Yang, Chunting Zhang \*

College of Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China.

**Abstract:** A comprehensive 8-hour chemical experiment was devised around the single crystal-to-single crystal (SCSC) transformation, an emerging method in solid-phase inorganic synthesis. By employing a direct additive process technology, the green complexes  $(\text{H}_3\text{O})[\text{K}(\text{15C5})_2][\text{CuCl}_4]$  (**1**) were synthesized in both powder and macro-single crystal forms. Upon temperature induction, complex **1** transitions to the red complex  $[\text{K}(\text{15C5})_2][\text{CuCl}_3]$  (**2**), a shift attributed to the restricted dimerization of  $[\text{CuCl}_3]^-$  resulting from steric repulsion effects in the solid phase. Notably, complex **2** can revert back to complex **1** when exposed to hydrochloric steam through an SCSC transformation. This SCSC transformation between complexes **1** and **2** is vividly demonstrated on filter paper, showcasing dynamic color changes, either as texts or drawings. This rapid and visually engaging process is poised to spark students' curiosity. Furthermore, learners can bridge theory with practice, recognizing that the distinct colors of the two complexes arise from varying coordination numbers of copper (II), grounded in the crystal field theory of inorganic chemistry. Characterization of the complexes was achieved using single crystal X-ray diffraction, powder X-ray diffraction, UV-visible spectroscopy, and Fourier transform infrared spectroscopy, confirming the differentiation of the complexes and the successful SCSC transformation. This aspect of the experiment allows students to hone their skills with the Cambridge crystal structure database and enhance their data analysis capabilities, fostering proficiency

收稿: 2023-07-19; 录用: 2023-08-20; 网络发表: 2023-09-04

\*通讯作者, Email: zhangct@mail.buct.edu.cn

基金资助: 2021年北京高等教育“本科教学改革创新项目”(2021-632-58)

in operating large-scale instruments safely and accurately. With its streamlined design, modular teaching approach, and cost-effective reagents, this experiment is primed for integration into undergraduate curriculum for chemistry and related disciplines.

**Key Words:** Single-crystal to single-crystal transformation; Copper (II) complex; Steric repulsion effect; Crystal field theory; Comprehensive chemical experiment

## 1 引言

在化学反应的过程中, 反应物的状态可以是固相、液相和气相这三种状态中的任意一种或者是它们之间的组合<sup>[1]</sup>。较气相、液相反应而言, 在有晶体参加的固相反应中, 其产物可能由于反应物内部的高度有序而具有特定的结构<sup>[2]</sup>。单晶-单晶(SCSC)转变是指单晶发生化学反应, 生成单晶形式的产物。由于这一过程的反应物和产物均可通过X射线衍射技术表征, 使得研究晶态物质的结构具有了更加便利的条件, 进而为人们深入了解和揭示物质结构与性质之间的关系提供了一个高效的研究方法。作为一种新兴的无机合成技术, SCSC转变对于制备采用传统方法难以合成的功能材料具有重要意义, 有助于实现面向功能的晶体合成, 近年来已在晶体化学领域受到了广泛的关注<sup>[3]</sup>。

铜(II)的配位环境多种多样, 以四、五和六配位为多见<sup>[4-6]</sup>, 三配位的铜(II)配合物相对罕见。人们在使用单晶X射线衍射方法测定了实验式为 $\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>[7]</sup>、 $\text{KCuCl}_3$ <sup>[8]</sup>、 $\text{NH}_4\text{CuCl}_3$ <sup>[9]</sup>、 $(\text{CH}_3)_3\text{NHCuCl}_3$ <sup>[10]</sup>、 $\text{Ph}_4\text{AsCuCl}_3$ <sup>[11]</sup>和 $\text{Ph}_4\text{PCuCl}_3$ <sup>[12]</sup>等物质的结构后, 发现这些物质中的阴离子并非三配位的 $[\text{CuCl}_3]^-$ , 而是四配位的 $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ 。其中每个铜分别与两个桥氯和两个端基氯成键。王序昆等<sup>[13]</sup>首次观测到三配位平面三角形的 $[\text{CuCl}_3]^-$ 存在于固态的 $[(\text{Ph}_3\text{P}=\text{O})_4(\text{GdCl}_2)][\text{CuCl}_3]$ 中。通过分析 $[\text{CuCl}_3]^-$ 的配位化学性质, 发现 $[\text{CuCl}_3]^-$ 容易二聚<sup>[14]</sup>。Cai等<sup>[15]</sup>通过先合成阴离子为 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ 的 $(\text{H}_3\text{O})[\text{K}(\text{15C5})_2][\text{CuCl}_4]$  (配合物1)单晶, 再通过温度诱导SCSC转变的方式使 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ 转化为 $[\text{CuCl}_3]^-$ , 得到 $[\text{K}(\text{15C5})_2][\text{CuCl}_3]$  (配合物2)单晶。由于反应在固相中进行, 并且配合物中的阳离子 $[\text{K}(\text{15C5})_2]^+$ 位阻较大, 导致 $[\text{CuCl}_3]^-$ 被限制在配合物的晶格内部, 从而没有办法互相接触发生二聚, 因此在固相反应中引入大位阻的抗衡阳离子已成为制备三配位 $[\text{CuCl}_3]^-$ 的行之有效的策略。

在本科化学实验中配位化合物的制备通常采用液相反应, 但是对于一些特殊的物质, 如上述提到的 $[\text{CuCl}_3]^-$ , 由于其在液相中相互接触而二聚为更稳定的 $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ , 因此无法通过液相反应制备。且在本科化学实验中, 未见到通过改变具有相同中心离子和配体的配合物的空间构型从而使配合物颜色发生变化并使用晶体场理论解释颜色变化原因的实验项目。因此本文拟基于Cai报道的SCSC转变实验<sup>[15]</sup>将这种全新的极具应用前景的固相无机合成方法引入化学实验教学中, 以开拓学生的科研思维并提高学生的实验设计能力。但在转化为本科教学实验时, 存在几个不足之处: (1) 使用的晶体母液浓度较低, 配合物1单晶的析出时间长达2-3天, 不适用于教学实验的学时安排; (2) 使用的盐酸浓度为19%, 浓度较高, 用于本科教学实验有一定的危险性; (3) SCSC转变的时间长达30 min, 不利于学生直观地观察现象。针对以上几点, 本实验采用了粉末产品和大单晶产品合成的分段式设计, 通过配制过饱和溶液使粉末产品(小单晶)快速析出, 再通过过滤的方式得到饱和溶液培养大单晶, 使配合物1大单晶的析出时间缩短至2 h。通过将粉末产品均匀铺展在滤纸上的方法, 增大了其与盐酸蒸气的接触面积, 使所需盐酸的浓度降低到10%, 同时使SCSC转变所需的时长降低至10 min。此外, 我们还设计了趣味实验的内容, 将SCSC转变过程中的颜色变化更加直观清晰地展现给学生, 使学生直观感受到配合物空间构型对其颜色的影响, 培养学生对晶体化学的兴趣与热爱。

## 2 实验部分

### 2.1 实验目的

- (1) 了解“单晶”的概念, 认识单晶产品的宏观与微观形貌;
- (2) 学会使用常温挥发溶剂法培养大单晶的实验操作技能;

- (3) 掌握在晶体化学领域极具前景的固相无机合成方法——SCSC转变；
- (4) 巩固用晶体场理论定性分析配合物空间构型与颜色变化的关系；
- (5) 了解冠醚配体能够选择性络合碱金属阳离子的特性。

## 2.2 实验原理

### 2.2.1 单晶、多晶与粉末的区别和联系

处于固体状态的物质按其中的微粒空间排列的有序和无序分为晶体和无定形体两大类。所谓有序，是指固体微粒在空间呈周期性的、有规律的排列。单晶是指在晶体结构中仅存在一种晶格方向且没有晶界的晶体，具有一定的几何外形。若两颗或以上组成、结构均相同但是晶格方向不同的单晶之间相互接触，由于二者代表的仍然是同一个相，这样的物质被称作多晶。多晶可以视作大量单晶的集合体，在宏观上有时以粉末的形态呈现。

当X射线投射到单晶上时，会在单晶中电子的作用下产生衍射。通过测定衍射的相对强度，可以确定晶胞中原子的种类、数目和位置。这种方法被称作单晶X射线衍射法，是研究物质结构的最重要的手段之一。对于由大量单晶所组成的粉末，可以采用粉末X射线衍射法，通过粉末衍射线的分布及强度推测晶胞中的原子位置。但对于对称性较低的晶体，因为粉末衍射线很多，容易发生重叠而难于分析。因此一般可以采用与标准卡对照或者与单晶X射线衍射模拟结果对照的方式对粉末的结构进行验证。

### 2.2.2 配合物1的合成原理

15-冠-5是冠醚的一种，在配位化学中可作为大环配体。因其环状空腔具有一定的尺寸，导致了其与阳离子配合时具有较高的选择性，可用于碱金属的分离、分析。且由于冠醚配体具有亲水性的空腔和疏水性的外表面，使其可以携带不溶于有机相的阳离子进入有机相，作为相转移催化剂促使反应发生。本实验中选用15-冠-5与 $K^+$ 配位得到 $[K(15C5)_2]^+$ ，由于 $K^+$ 的离子半径略大于15-冠-5的空腔尺寸，导致形成了类似于二茂铁的“双帽夹心”结构，如图1(a)所示。将O原子作为多面体的顶点， $[K(15C5)_2]^+$ 的空间构型可抽象为五角反棱柱体，如图1(b)所示。

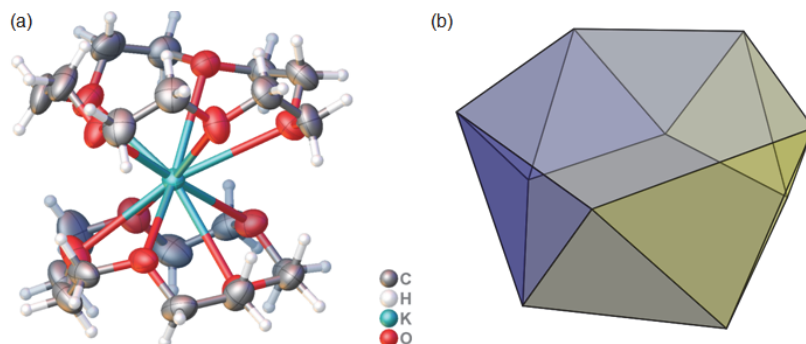
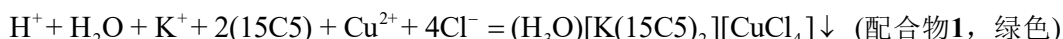


图1  $[K(15C5)_2]^+$ 的空间构型(a)及抽象成的五角反棱柱体(b)

电子版为彩图，下同

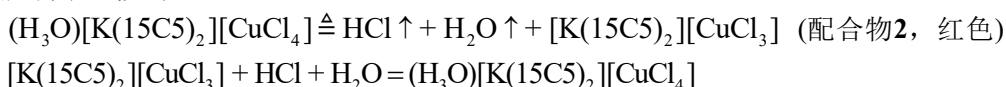
由于 $[K(15C5)_2]^+$ 包含 $K^+$ 不具有的疏水性外表面，因此其盐溶解性较差。根据溶解度规律，大体积的阴阳离子间更易形成沉淀盐<sup>[16]</sup>，因此在本实验中，通过直接加成法即可合成配合物1：



在直接加成过程中，配合物1的浓度迅速升高，形成过饱和溶液。对过饱和溶液进行搅拌，会使其处于介稳态的时间减小，生成大量的晶核。这些晶核同时生长，形成显微镜下可观测的小单晶。此时所得到的产品在宏观上表现为粉末形态。在常温挥发过程中，由于母液的浓度变化小，成核速率慢，晶体生长过程长，配合物1以肉眼可见的大单晶形态缓慢析出。

### 2.2.3 配合物2的合成原理——SCSC转变

由于配合物2中的阴离子 $[\text{CuCl}_3]^-$ 在液相中可通过相互接触而二聚为更稳定的 $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ ，无法通过液相反应制备。因此在本实验中选择固相的配合物1作为合成配合物2的起始原料，通过加热的方式诱导配合物1向配合物2进行转化。通常当外部作用力(如加热、光照等)直接作用于单晶时，会导致其结晶度降低，宏观上可表现为单晶粉化、开裂甚至分解成更小的碎片<sup>[17]</sup>。但是经过化学家的合理设计，就有可能使得在化学反应前后反应物和生成物都保持单晶的形态。这样的化学反应被称作SCSC转变。SCSC转变属于固相化学反应的一种，和反应物单晶先溶于液相发生化学反应，再以单晶的形态从液相中析出存在本质的差别。在本实验中，配合物1和配合物2之间可通过SCSC过程可逆转变。反应方程式如下：



### 2.3 试剂或材料

实验中所用的试剂列于表1中。

表1 实验所用主要化学试剂

试剂名称	纯度	试剂来源
氯化铜二水合物	AR	上海麦克林生化科技股份有限公司
氯化钾	99.5%	上海麦克林生化科技股份有限公司
去离子水	25 °C电导率 $\leq 0.0548 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	实验室自制 <sup>a</sup>
盐酸	10%	由36%–38%盐酸(西陇科学股份有限公司)配制 <sup>b</sup>
15-冠醚-5	97%	上海麦克林生化科技股份有限公司
二甲基硅油	AR	上海麦克林生化科技股份有限公司
溴化钾	SP	上海麦克林生化科技股份有限公司
硫酸钡	SP	上海麦克林生化科技股份有限公司

<sup>a</sup>使用EDI高纯水系统一体机(北京中扬永康环保科技有限公司)制备；<sup>b</sup>配制方法：向16.8 mL去离子水中逐滴加入5.0 mL浓盐酸搅拌均匀，并转移至滴瓶中备用

实验中所使用的材料：称量纸、塑料吸管、中速定性滤纸、微量离心管、自加墨水笔、A4白纸、透明塑料瓶、载玻片、手术刀片。

### 2.4 仪器和表征方法

本实验所用主要仪器设备列于表2中。

单晶X射线衍射(SXRD)测试方法：于显微镜下挑取一颗几何外形规整，表面有光泽，尺寸大小处于0.1–0.5 mm之间的单颗晶体。将其用少量硅脂粘在晶体环(M2-L18SP-200, MiTeGen)上，并安装在载晶座上固定。在0°–270°范围内每间隔90°通过显微成像单元检查并调节晶体的水平和垂直位置，使晶体始终处于液晶显示器的十字中心。使用经石墨单色器单色化的Mo-K $\alpha$ 射线( $\lambda = 0.071073 \text{ nm}$ )为衍射光源，以 $\phi$ - $\omega$ 扫描方式，在170.0 K的温度下收集衍射数据。全部衍射数据采用multi-scan方法，使用SADABS程序进行半经验吸收校正，使用SAINT程序对所有的衍射数据进行还原<sup>[18]</sup>。结构的初解采用SHELX程序包完成<sup>[19–21]</sup>，所有的非氢原子均进行各向异性精修。

粉末X射线衍射(PXRD)测试方法：称取0.10 g样品于研钵中研成粉末。将粉末均匀添加到XRD样品台的槽位中并填满槽位。用玻璃棒将粉末压实，使粉末的表面平整并与XRD样品台的玻璃表面基本持平。设置扫描速度为5 (°)·min<sup>-1</sup>，步长为0.02°，在2 $\theta$ 为5.0000°–50.0000°的测量范围内进行测试。

表2 实验中所用主要仪器设备

仪器设备名称	仪器型号	制造商
电子天平	YP1002	上海佑科仪器仪表有限公司
电子分析天平	ME204/02	梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司
数显恒温磁力搅拌器	85-2	常州越新仪器制造有限公司
循环水式多用真空泵	SHB-III	北京浩海科仪科技有限公司
电热恒温水浴锅	DK-S22	上海精宏实验设备有限公司
双目生物显微镜	JS-500	北京京昊永成商贸有限公司
连续变倍体式显微镜	SG900	苏州神鹰光学有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	DH-101-2BY	天津中环电炉股份有限公司
单晶X射线衍射仪	APEX II	Bruker (德国)
粉末X射线衍射仪	XRD-6100	Shimadzu (日本)
紫外-可见分光光度计	UV-2600	Shimadzu (日本)
傅里叶变换红外光谱仪	ALPHA II	Bruker (德国)

紫外-可见(UV-Vis)光谱测试方法: 称取0.10 g样品于研钵中研成粉末。先后在粉末样品槽中添加约4/5的BaSO<sub>4</sub>粉末和约1/5的样品粉末, 使用玻璃棒压平、压实, 使其表面平整且与粉末样品槽的托盘上沿基本持平。设置狭缝宽为5.0 nm, 采样间隔为0.5 nm, 于220–800 nm的波长测量范围内进行测试。

红外(IR)光谱测试方法: 使用减量法称取样品0.0010–0.0015 g于研钵中, 按1:100的质量比称取KBr 0.10–0.15 g于研钵中。将混合物使用研杵研细。取适量研细后的混合物装入压片模具中, 打压至8–10吨后, 保持压力1–2 min, 得到样品的KBr压片。设置分辨率为2 cm<sup>-1</sup>, 背景扫描时间和样品扫描时间均为64 Scans, 于4000–400 cm<sup>-1</sup>的波数范围内进行测试。

## 2.5 实验步骤/方法

### 2.5.1 直接加成法合成配合物1粉末

称取0.85 g (5.0 mmol)二水合氯化铜和0.37 g (5.0 mmol)氯化钾于10 mL烧杯中。加入1.7 mL 10%盐酸室温搅拌溶解。搅拌条件下, 向混合液中逐滴加入2.0 mL (10 mmol) 15-冠-5。滴毕, 继续搅拌10 min。使用塑料吸管吸取2–3滴反应液于载玻片上, 在显微镜下观察产品的微观形貌。进行减压过滤。抽干后, 将产品用滤纸压干, 得配合物1粉末, 称重并计算产率(产率约为13%–15%)。

### 2.5.2 常温挥发法培养配合物1大单晶

将2.5.1步骤中减压过滤所得的饱和溶液转移至烧杯中, 使用滤纸包裹烧杯开口处并用橡皮筋封好, 置于通风橱内使母液自然挥发2 h。在自然挥发的过程中, 学生可先进行后续2.5.3 (1)步骤。挥发毕, 将滤纸取下并观察大单晶生长情况。进行减压抽滤。抽干后, 将产品自然风干, 得配合物1大单晶, 称重并计算产率(产率约为3.8%–4.5%)。

### 2.5.3 配合物1和2的可逆SCSC转变

(1) 称取0.30 g配合物1粉末转移至蒸发皿中, 于85 °C水浴加热条件下搅拌10 min, 得配合物2, 观察颜色变化, 称重并计算转化率(转化率约为96%–100%)。向结晶皿中加入约5 mL 10%盐酸, 并置于透明塑料瓶中。称取0.17 g配合物2在研钵中研细后, 在滤纸上铺展成一薄层, 置于结晶皿的表面, 并在透明塑料瓶表面倒扣1只培养皿防止气体逸出。10 min后, 得配合物1, 观察颜色变化, 称重并计算转化率(转化率约为94%–100%)。

(2) 用2.5.2的产品代替0.30 g配合物1粉末, 重复2.5.3 (1)操作。观察并记录产物颜色。

### 2.5.4 趣味实验

取一支自加墨水笔, 蘸取2.5.2步骤中减压过滤所得的滤液, 在滤纸上写字, 画画。写好后, 使用

吹风机的冷风模式将滤纸吹干。使用重物固定滤纸，并于热风模式下使用吹风机吹扫滤纸表面10 min，观察滤纸上图样的颜色变化。将滤纸置于盛有5 mL 10%盐酸的结晶皿表面，将结晶皿置于透明塑料瓶中并在透明塑料瓶表面倒扣1只培养皿防止气体逸出。在10 min以内观察滤纸上图样的颜色变化。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 配合物1的合成及教学设计

在本科无机化学理论课上，学生已经学习并掌握了“晶体”的概念<sup>[22]</sup>。但是对于“单晶”和“粉末”等概念的区别和联系还存在着认识不够全面、理解尚未深刻等问题。本实验在配合物1的合成这一教学环节中，设计了“配合物1粉末的直接加成法合成”和“配合物1大单晶的常温挥发法培养”两部分。该设计的优势包括以下三点：

(1) 通过在显微镜下观察配合物1粉末，同学们能够看出配合物1粉末在显微镜下的形貌特征与配合物1大单晶一致，二者均具有自发形成的多面体几何外形。进而直观地认识到配合物1粉末是由大量的配合物1小单晶组成的(图2)。

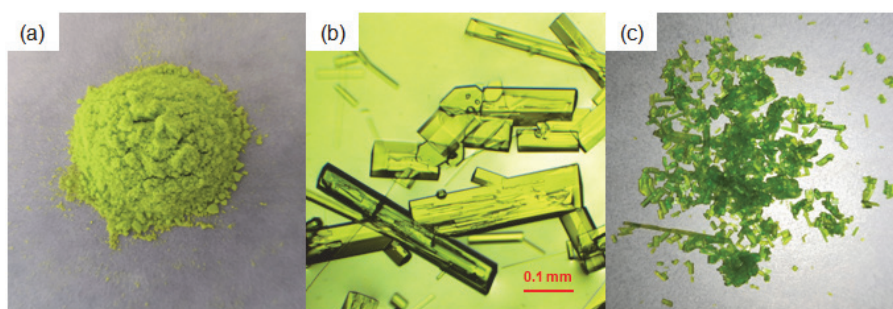


图2 配合物1粉末的宏观形貌(a)、微观形貌(b)及配合物1大单晶的宏观形貌(c)

(2) 在滴加反应时配合物1的过饱和度变化大，且在搅拌条件下有利于母液中生成大量的晶核，导致配合物1以粉末的形态析出；而在常温挥发时配合物1的过饱和度变化小，在静置条件下更有利于均匀成核，导致配合物1以大单晶的形态析出。学生通过对比粉末和大单晶的成因，可加深对《化学类专业化学实验教学建议内容》<sup>[23]</sup>中要求的“晶体生长法”原理和实验操作技能的掌握。

(3) 在科学研究中使用常温挥发法培养单晶时，一般配制不饱和的母液，并静置挥发溶剂数天后收集产品。但是由于教学时长的限制，这种方法不适用教学实验，存在耗时过长的困难。因此本实验采用析出粉末后的饱和母液培养单晶，让学生直观地体会单晶生长的过程，认识单晶的外观形貌，尽管这种方法牺牲了一定的单晶质量，但是大大缩短了得到大单晶所需的时间，更适合教学实验的开展。

本实验中粉末产品的产率较低(约为13%–15%)，可归因于配合物1在常温下具有较好的溶解性，反应结束后仍有较多溶质溶解于母液中。母液中的溶质可进一步用于培养大单晶和进行趣味实验。如将反应条件更改为冰水浴冷却条件，则可得到更高的产率。但是过滤后所得的母液由于温度降低，挥发速率减慢，无法在适合本科化学实验教学的时长内通过挥发溶剂法生长出大单晶。所以在本实验选择常温条件。

#### 3.2 配合物1和2的可逆SCSC转变及趣味变色反应

配合物1和2粉末产品和大单晶产品的可逆SCSC转变过程如图3所示。在此实验步骤中，通过温度诱导的SCSC转变，配位化合物1转化为配位化合物2，颜色由绿色变为红色。再通过盐酸蒸气诱导的SCSC转变，配位化合物2转化为配位化合物1，颜色由红色恢复绿色。配合物1和2在SCSC转变前后于显微镜下的形貌对比如图4(a)、图4(b)所示。

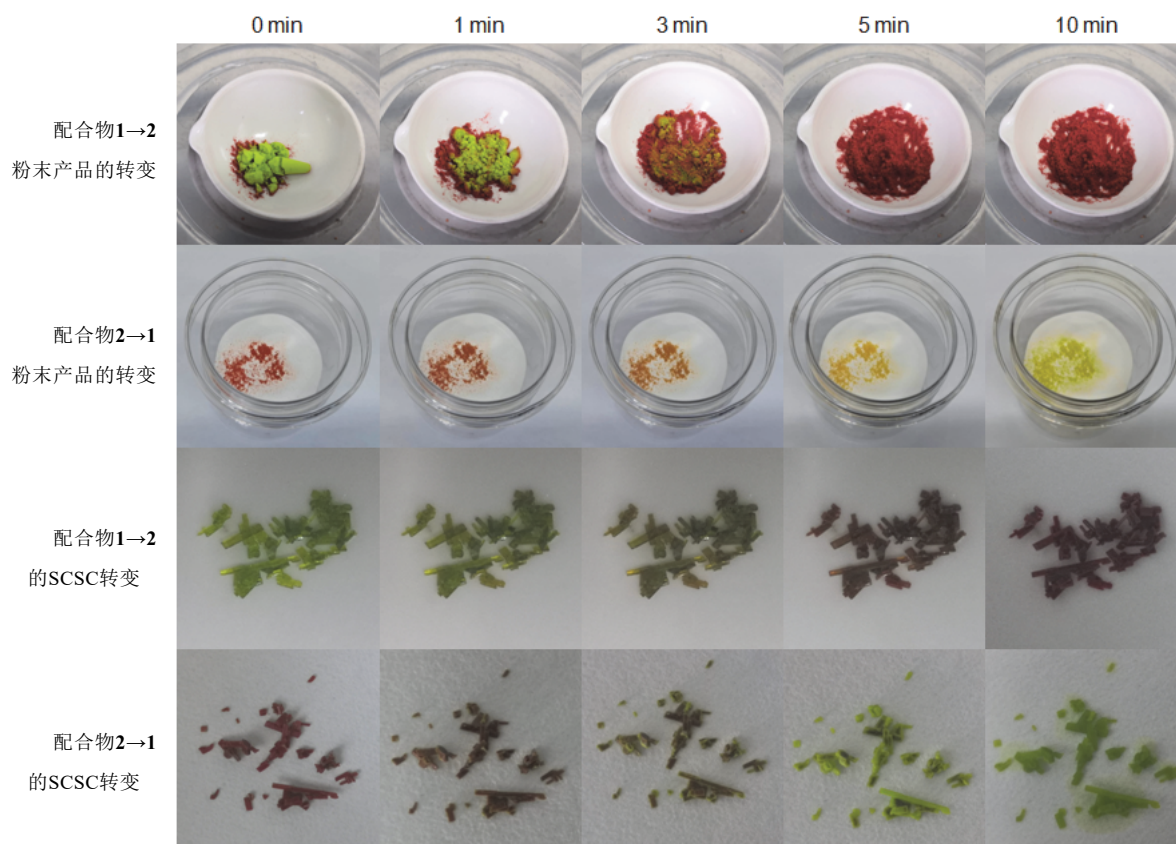


图3 粉末产品和大单晶产品的可逆SCSC转变过程中颜色随时间变化

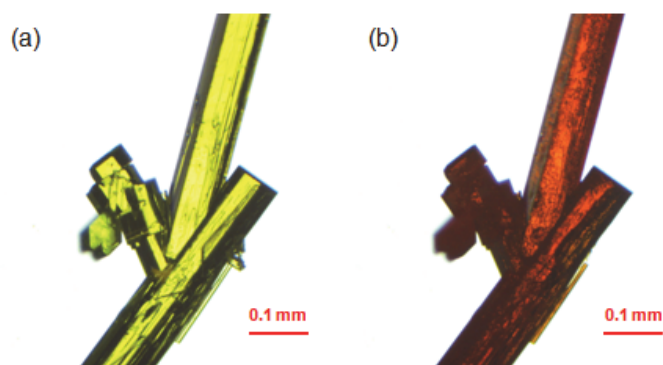


图4 配合物1在SCSC转变前(a)和转变后(b)的微观形貌对比

由粉末产品发生SCSC转变前后的质量变化(表3)可看出:产品质量变化的测定值与理论值一致,表明产品发生SCSC转变是较完全的,产品纯度较高。

表3 SCSC转变前后粉末产品的质量变化

SCSC转变方向	转变前质量 $m_1/g$	转变后质量 $m_2/g$	质量差实验值( $m_2 - m_1$ )/g	质量差理论值/g
配合物1→配合物2	0.30	0.28	-0.02	-0.02
配合物2→配合物1	0.17	0.18	0.01	0.01

目前, SCSC转变原理已经被应用于温度传感器<sup>[24]</sup>和生物成像<sup>[25]</sup>等领域, 并展现出广泛的应用前景。为了让学生直观地感受到SCSC转变的应用价值, 激发学生的兴趣, 我们设计了配合物1和2的趣味变色反应。在这部分实验中, 当含有配合物1的滤纸与热气流接触时, 可迅速发生SCSC转变得配合物2, 使滤纸上图样的颜色由绿色变为红色。其进一步可通过与盐酸蒸气接触一段时间恢复绿色, 如图5所示。实验现象明显且变化快速, 妙趣横生, 能够极大的吸引学生的注意力。在此基础上, 教师可启发学生探究颜色变化的原因及影响因素, 并就此展开讨论, 有助于培养学生的发散思维和科研思维。

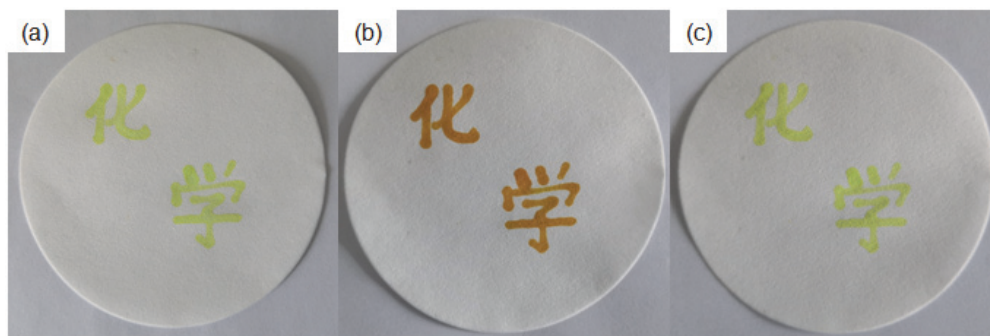


图5 使用配合物1饱和溶液作为墨水写字并吹干后的滤纸(a)、与热气流接触10 min后的滤纸(b)和在盐酸蒸气中保存10 min后的滤纸(c)之间的颜色对比

### 3.3 产品的结构表征

#### 3.3.1 产品的SXRD分析

单晶X射线衍射仪较为贵重, 且仪器操作复杂。建议有条件进行SXRD测试的高等院校在开设本实验时, 由指导教师进行演示实验。由于本实验中所得到的晶体尺寸较大, 可将晶体置于载玻片上, 于体式显微镜下观察。用医用手术刀将其切割为尺寸较小的晶体后, 再进行上样。测试时, 教师可以先采用在 $0^{\circ}$ – $30^{\circ}$ 区间内快扫的方法测试单胞, 同时指导学生在计算机上观察单帧衍射图, 根据衍射图的实际情况(如衍射点是否清晰明亮, 是否有拖尾现象, 是否过于密集)来判断晶体质量的好坏。由配合物2通过SCSC转变得到的配合物1记做1-re。配合物1、配合物2和配合物1-re的晶胞参数分别如表4所示。

在慢扫的过程中, 对于对称性较高的晶体(如等轴晶系、四方晶系)往往扫描一轮即可获得完整度较高的数据。而本实验中配合物1与配合物2对称性均较低, 在实际操作中往往需要扫描4–6轮, 需

表4 配合物1、配合物2和配合物1-re的晶胞参数

晶胞参数	配合物1	配合物2	配合物1-re
晶系	三斜	单斜	三斜
$a/\text{\AA}$ <sup>a</sup>	13.05	9.10	13.10
$b/\text{\AA}$	14.33	28.25	14.30
$c/\text{\AA}$	17.23	11.82	17.27
$\alpha$	$90.54^{\circ}$	$90^{\circ}$	$90.81^{\circ}$
$\beta$	$97.67^{\circ}$	$103.43^{\circ}$	$98.16^{\circ}$
$\gamma$	$101.12^{\circ}$	$90^{\circ}$	$100.86^{\circ}$
$V/\text{\AA}^3$	3130	2954	3094

<sup>a</sup> 1  $\text{\AA}$  = 0.1 nm

要约2–3 h。在测试的等待过程中，教师可讲解晶体学软件(如Olex2、Diamond 4、Mercury、Ortep-3等)的使用方法，布置练习使用软件绘制配合物的晶体结构图的课后作业。配合物1和配合物2的晶体结构椭球图<sup>[26]</sup>如图6所示。

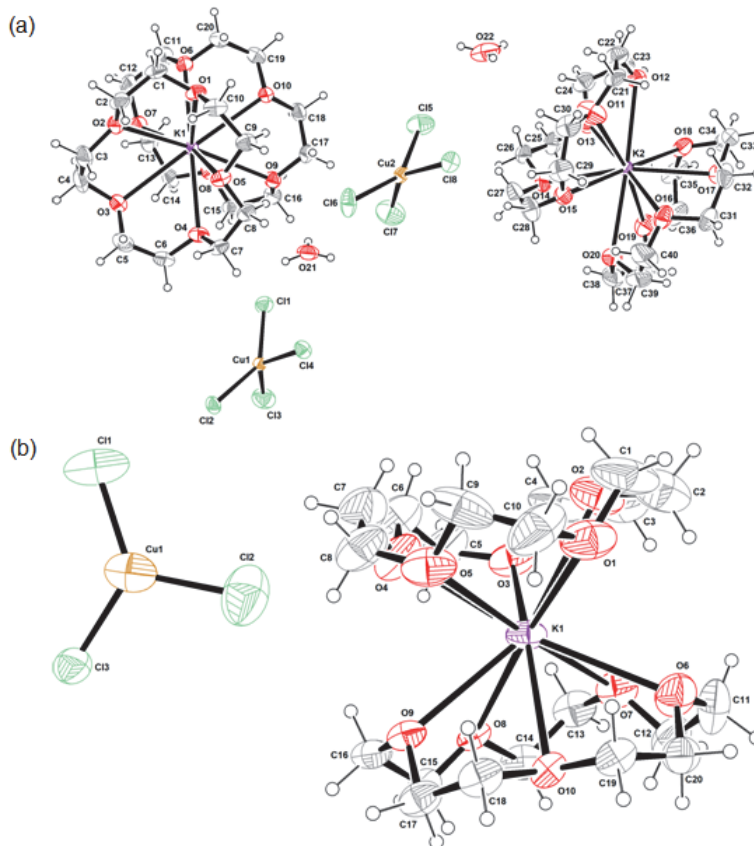


图6 配合物1 (a)和配合物2 (b)的晶体结构椭球图(热椭球概率水平: 30%)

由图6可知，配合物1和配合物2中均含有 $[\text{K}(\text{15C5})_2]^+$ ，具有由2分子15-冠-5将1个 $\text{K}^+$ 夹在中心而形成的夹心结构。由于空间位阻的影响，和同一个 $\text{K}^+$ 配位但分别处于不同15-冠-5分子中的O倾向于形成全交叉式构象。配合物2的不对称单元中含有1个 $[\text{K}(\text{15C5})_2][\text{CuCl}_3]$ ，而配合物1的不对称单元中含有2个 $(\text{H}_3\text{O})[\text{K}(\text{15C5})_2][\text{CuCl}_4]$ 。其中阴离子 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ 的空间构型为变形四面体。由光谱化学序列可知， $\text{Cl}^-$ 属于弱场配体，其晶体场分裂能比较小，因此在四面体配位方式下，配体对轨道的排斥力更小。但是，对于中心离子同样为 $\text{Cu}(\text{II})$ 的 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 而言， $\text{NH}_3$ 属于强场配体，其晶体场分裂能比较大，采用平面四方的配位方式能够使体系能量更低<sup>[27]</sup>。通过对二者具有不同空间构型的比较，学生可以更好地理解晶体场理论的有关知识。

配合物1和配合物2在三维空间中的堆积方式如图7所示<sup>[28]</sup>。可见配合物1和配合物2都是离散的，没有形成一维、二维或三维的配位聚合物。配合物1中的 $[\text{K}(\text{15C5})_2]^+$ 沿 $c$ 轴堆积，且沿 $c$ 轴相邻的 $[\text{K}(\text{15C5})_2]^+$ 之间，位于 $\text{K}^+$ 两侧冠醚环中心的连线相互垂直。配合物2中的 $[\text{K}(\text{15C5})_2]^+$ 沿 $a$ 轴堆积，位于 $\text{K}^+$ 两侧冠醚环中心的连线相互平行。

### 3.3.2 产品的PXRD分析

在处理PXRD数据时，教师可让学生练习在剑桥晶体结构数据库(CSD)中检索配合物1、2的晶体学CIF文件，并使用Mercury模拟配合物1、2的PXRD结果，分别记做1-simu和2-simu。PXRD结果的对比如图8所示。

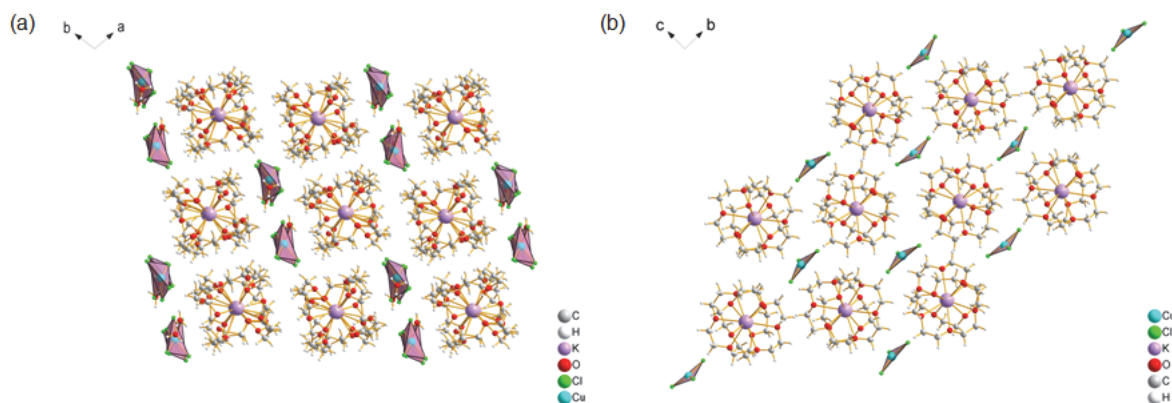


图7 配合物1 (a)和配合物2 (b)的空间堆积图

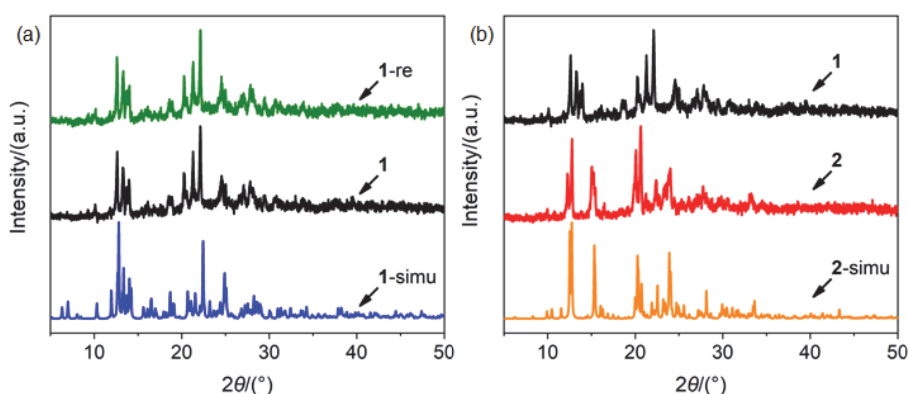


图8 配合物1 (a)和配合物2 (b)的PXRD对比图

通过图8(a)可看出配合物1与1-simu出峰位置一致，且主峰尖锐，说明配合物1产品结晶性好且杂质少，产品纯度较高；1与1-re出峰位置一致，说明配合物1到配合物2的SCSC转变具有可逆性。在图8(b)中，可见配合物1与配合物2出峰位置不同，说明二者具有不同的晶体结构，配合物1到配合物2的转变属于SCSC转变；且配合物2与2-simu同样具有一致的出峰位置和尖锐的主峰，说明配合物2产品纯度较高，SCSC转变进行得较为完全。

### 3.3.3 产品的UV-Vis分析

配合物2中的阴离子 $[\text{CuCl}_3]^-$ 在液相中相互接触时容易二聚，故不可将配合物2配成溶液。因此本实验中采用固体UV-Vis漫反射光谱法对配合物1、2和1-re进行测试，结果如图9所示。

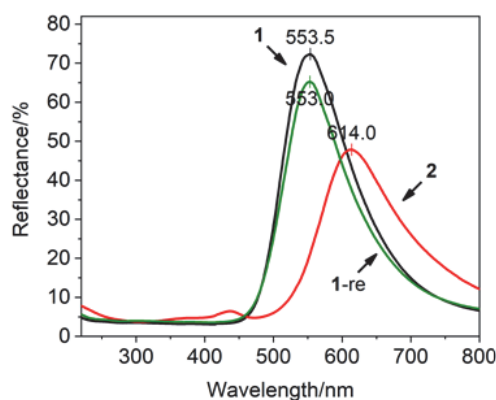


图9 配合物1、2和1-re的固体UV-Vis漫反射光谱图

由图9可看出配合物1和1-re在最大反射率处的波长基本一致。配合物1和2在最大反射率处的波长不一致,说明配合物1和2在可见光区吸收光的波长不同。配合物1吸收波长较长的红光,呈现出其互补色绿色;而配合物2吸收波长较短的绿光,呈现出其互补色红色。

根据晶体场理论,  $\text{Cu}^{2+}$ 的3d轨道在配体的作用下会发生能级分裂。当处于低能级d轨道上的电子吸收光的能量后,就可向能级高的d轨道发生d-d跃迁。当电子d-d跃迁所吸收光的波长处于可见光的波长范围内时,配合物就会呈现出所吸收光的互补色。其吸收光的波长和中心离子、配体以及配合物的空间构型有关。在配合物1和2中,  $(\text{H}_3\text{O})^+$ 和  $[\text{K}(\text{15C5})_2]^+$ 在可见光波长范围内均没有吸收,且中心离子均为  $\text{Cu}^{2+}$ ,配体均为  $\text{Cl}^-$ ,因此其吸收光的波长的变化可归因于配合物空间构型的变化。

根据配合物的价键理论,在  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ 中  $\text{Cu}^{2+}$ 采取  $sp^3$ 杂化,其空间构型为四面体,如图10(a)所示;  $[\text{CuCl}_3]^-$ 中  $\text{Cu}^{2+}$ 采取  $sp^2$ 杂化,其空间构型为平面三角形,如图10(b)所示。在四面体场和平面三角形场中,d轨道的能级分裂情况分别如图11(a)和图11(b)所示。可见四面体场中d-d跃迁的能隙值小于平面三角形场中d-d跃迁的能隙值。当配合物1转变为配合物2时,d-d跃迁吸收光的能量增大,吸收光的波长减小,进一步导致肉眼观察到的颜色(互补色)红移。

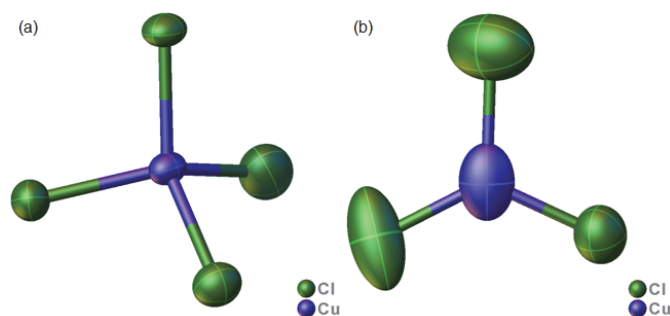


图10  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  (a)和  $[\text{CuCl}_3]^-$  (b)的空间构型图

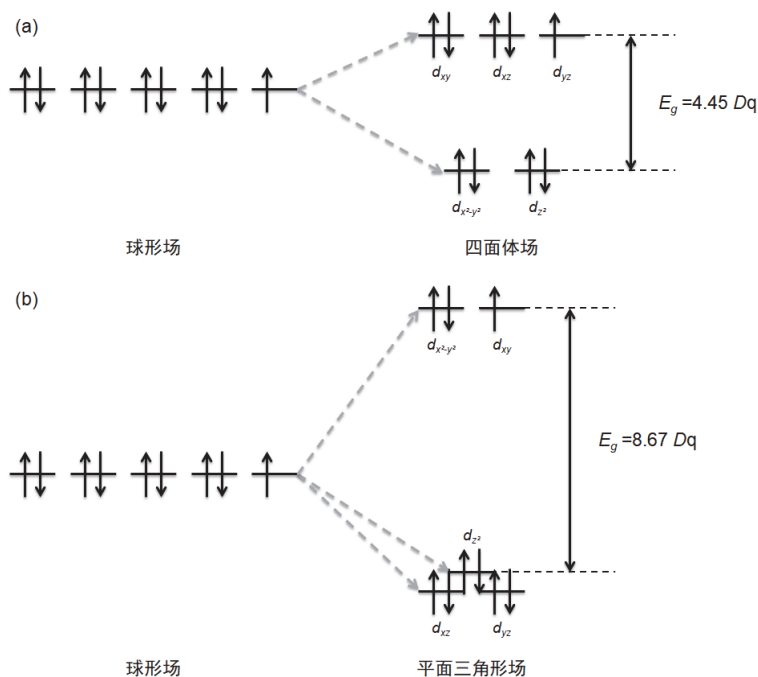


图11 d轨道在四面体场(a)和平面三角形场(b)中的能级分裂

能量计算均以八面体场的  $D_q$  为单位;计算平面三角形场的能级分裂时,配体位于xy平面;  $E_g$  为d-d跃迁的能隙值

### 3.3.4 产品的FTIR分析

配合物1、2和1-re的IR光谱中的主要吸收频率列于表5。观察到配合物IR光谱之间的主要区别在于3441和1633  $\text{cm}^{-1}$ 处是否存在吸收峰，二者可分别归属于O—H键的伸缩振动和弯曲振动<sup>[29]</sup>。配合物1和1-re中存在上述吸收，可知其中存在 $\text{H}_3\text{O}^+$ ；而配合物2中不存在上述吸收，可认为配合物2中不存在 $\text{H}_3\text{O}^+$ 。说明在配合物进行SCSC转变的过程中，发生了水分子的脱除和结合的化学变化。在三种配合物中均观察到亚甲基和醚键的振动吸收，可见15-冠-5参与了配位<sup>[30]</sup>。

表5 配合物1、2和1-re的主要IR光谱数据

配合物	$\nu(\text{O}-\text{H})/\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)/\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)/\text{cm}^{-1}$	$\delta(\text{O}-\text{H})/\text{cm}^{-1}$	$\delta(\text{CH}_2)/\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})/\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})/\text{cm}^{-1}$
1	3441 m, b	2903 s	2869 s	1633 w	1456 w, 1355 m	1118 vs, 1091 vs	941 s
2	—	2922 s	2865 s	—	1456 w, 1356 m	1121 vs, 1093 s	940 s
1-re	3444 m, b	2921 s	2868 s	1631 w	1455 w, 1357 m	1121 vs, 1092 s	941 s

vs—极强；s—强；m—中强；w—弱；b—宽

## 3.4 教学建议

### 3.4.1 本实验的组织运行建议

本实验全程共需8学时。其中课堂讲解需1学时；配合物的合成、配合物的SCSC转变及趣味实验模块(合成和转化实验部分，即表6中序号2–22所对应的内容)共需4学时，建议该部分内容由每位学生单独完成。仪器表征模块共需3学时，建议教师将一个教学班内的学生(约24人)按自由组队的形式将3位学生分为一组，组内每生各负责一种仪器表征，合作完成测试。

表6 本实验的课堂安排<sup>a</sup>

序号	用时	操作步骤	
1	45 min	课前讲解	
2	5 min	称量	称取0.85 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和0.37 g $\text{KCl}$ 置于同一个10 mL烧杯中
3	5 min	溶解	向烧杯中加入1.7 mL 10%盐酸，搅拌5 min至完全溶解
4	15 min	滴加反应	向混合液中滑入一枚磁子，于搅拌条件下向其中滴加2.0 mL 15-冠-5，滴毕继续搅拌10 min
5	5 min	观察形貌	吸取反应液于载玻片上，用显微镜观察粉末样品的微观形貌
6	5 min	减压抽滤	减压抽滤反应液，滤饼为产品，滤液为培养晶体所需母液
7	5 min	晶体生长	将母液转移至烧杯中覆盖多孔滤纸，于通风橱中常温挥发，准备完毕后继续进行后续步骤
8	10 min	干燥	使用滤纸将产品压干，收集得到的绿色粉末
9	5 min	称量	称量压干后的产品，并称取其中0.30 g产品备用
10	20 min	观察现象	将产品转移至蒸发皿中，置于85 $^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴锅上搅拌10 min，收集得到的红色粉末
11	5 min	称量	称量转变后的产品，并称取其中0.17 g产品备用
12	20 min	观察现象	将产品转移至滤纸上均匀铺展，置于盐酸气氛中反应10 min，收集得到的绿色粉末
13	5 min	称量	称量转变后的产品
14	10 min	样品准备	取一张空白滤纸，使用自加墨水笔蘸取抽滤瓶中的饱和溶液在滤纸上写字、画画
15	5 min	干燥	使用吹风机的冷风模式将滤纸吹干
16	10 min	观察现象	使用吹风机的热风模式吹扫滤纸10 min，观察滤纸上图样的颜色变化
17	10 min	观察现象	将滤纸置于盐酸气氛中保存10 min，观察滤纸上图样的颜色变化
18	10 min	课堂讨论	教师引导学生讨论滤纸上图样颜色变化的原因

(待续)

(续表1)

序号	用时	操作步骤	
19	5 min	观察形貌	观察绿色大晶体的生长情况及宏观形貌
20	5 min	减压抽滤	减压抽滤反应液，滤饼为配合物1大晶体
21	10 min	观察现象	将绿色大晶体转移至蒸发皿中，置于85 °C恒温水浴锅上反应5 min，收集得到的红色大晶体
22	10 min	观察现象	将红色大晶体转移至滤纸上均匀铺展，置于盐酸气氛中反应5 min，收集得到的绿色大晶体
23	20 min	样品准备	学生分组进行对应仪器表征测试部分的样品准备
24	90 min	仪器表征	学生分组进行对应仪器表征测试
25	10 min	数据整理	填写原始实验数据记录册，由课代表统一拷贝仪器电脑上的测试文件，计算合成实验的产率
26	15 min	清洗仪器	产物回收，废液回收，仪器清洗整理
总时长	360 min		

<sup>a</sup>以上实验所需时间均为多次实验得出的平均数据，具体实验时间可以根据实验现象进行调整

本实验中的部分模块也可以根据不同年级学生的学习需求灵活调整，教师也可结合学校的基础设施情况及教学大纲的课时安排灵活授课。如面向低年级本科生，可不安排大型仪器例如PXRD表征模块，将本实验作为基础无机化学实验来开设。

### 3.4.2 本实验的教学效果

北京化工大学化学学院及材料科学与工程学院的二年级本科生对本实验的合成和转化实验部分反响较好，激起了强烈的求知欲。部分学生在课后联系指导教师进入科研实验室，对本实验的产品进行了热重分析及元素分析等表征，对该实验的内容进行了进一步的扩展，同时提升了仪器分析理论课内容的应用能力。也有学生在指导教师的帮助下，进行了最新的文献调研，提出将本实验中的15-冠-5替换为12-冠-4、苯并15-冠-5和氮杂15-冠-5等大环配体的想法，进行实验结果后可以参加“萌芽杯”“北京化工大学化学实验竞赛”等科研训练项目。本实验所具有的良好可拓展性有助于培养学生的自主学习能力和创新精神。

### 3.4.3 本实验的试剂成本核算

本实验采用试剂的用量和成本如表7所示。可见完成每组实验的试剂成本为17.16元/人，成本低廉，便于推广至本科化学实验教学。

### 3.4.4 本实验中危险预防措施及注意事项

(1) 为了避免吸入15-冠-5蒸汽和盐酸蒸气，本实验中配合物的合成、配合物的SCSC转变及趣味实验部分应该在通风橱中进行。

表7 本实验涉及的试剂用量和成本<sup>a</sup>

试剂名称	价格	用量	成本
氯化铜二水合物	0.158元/g	0.85 g	0.13元
氯化钾	0.072元/g	0.37 g	0.03元
盐酸	0.050元/mL	4.0 mL <sup>b</sup>	0.20元
15-冠醚-5	6.590元/g	2.23 g	14.70元
二甲基硅油	0.228元/mL	1.0 mL	0.23元
溴化钾	3.196元/g	0.15 g	0.48元
硫酸钡	1.392元/g	1.00 g	1.39元
总计			17.16元

<sup>a</sup>成本估算依据麦克林试剂网(<https://www.macklin.cn/>)采购价格；

<sup>b</sup>表中用量为配制实验用10%盐酸所需的市售盐酸的用量

(2) 15-冠-5是一种优良的相转移催化剂, 其与 $K^+$ 形成的大环配离子 $[K(15C5)_2]^+$ 在水相和有机相中都具有较好的溶解度, 故不宜对产品进行洗涤。

(3) 配合物1在40 °C时就会缓慢地转变为配合物2, 因此不能用烘干的方式干燥配合物1。由于醚类物质易挥发, 压干后自然风干10 min即可得到干燥的产品。

(4) 配合物2在常温空气中长时间放置容易吸潮, 进而导致其在粉末X射线衍射的测试过程中出现杂峰。在合成后宜迅速转移至样品管中并密封。

(5) 在趣味实验环节, 教师应强调吹风机使用的安全注意事项。在不使用吹风机时应及时将吹风机插头拔掉, 防止高温电热丝与滤纸接触起火。

(6) 教师在课前讲解环节应向学生讲解辐射及防护相关知识, 特别注意强调在粉末X射线衍射测试的过程中禁止打开仪器上的活动门。

(7) 红外光谱测试所使用的KBr最好在60 °C烘箱中烘干30 min后再使用。红外光谱仪的光学腔内放置的变色硅胶如由蓝色变为粉色需及时更换。

## 4 结语

本实验通过绿色配合物1与红色配合物2之间的可逆SCSC转变, 向学生介绍了一种新型的固相无机合成方法, 有助于学生了解晶体化学发展的前沿理论。在配合物1的合成部分, 学生可巩固称量、减压抽滤、显微镜的使用等大学化学实验的基本操作技能。配合物1、2间的SCSC转变具有现象明显、变化快速的优势, 能激发学生学习热情。趣味实验环节寓教于乐, 且与SCSC转变的实际应用紧密结合, 有助于提升学生学以致用能力。结合本科无机化学理论课中晶体场理论等内容, 解释了两种配合物颜色差异的成因, 加深学生对课本知识的理解。本实验学时安排紧凑, 可模块化教学, 试剂成本低廉, 为更好地开展大学化学实验教学提供了一项高度综合的实用案例。

## 5 创新性/特点/特色声明

- (1) 将SCSC转变这种新无机合成方法引入本科实验教学, 拓宽学生的合成思路。
- (2) 将 $[K(15C5)_2]^+$ 用于在固相中限制 $[CuCl_3]^-$ 的二聚, 加深学生对空间位阻效应的理解。
- (3) 用晶体场理论解释配合物的颜色差异, 提高学生理论与实践结合的能力。

**致谢:** 感谢北京化工大学化学实验教学中心主任陈咏梅教授和北京化工大学化学学院杨屹教授对本文的意见与帮助。

## 参 考 文 献

- [1] Fernandez-Bartolome, E.; Martinez-Martinez, A.; Resines-Urien, E.; Piñero-Lopez, L.; Costa, J. S. *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *452*, 214281.
- [2] Chaudhary, A.; Mohammad, A.; Mobin, S. M. *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17*, 2893.
- [3] Li, Q. Q.; Liu, H.; Zheng, T. T.; Liu, P.; Song, J. X.; Wang, Y. Y. *CrystEngComm* **2020**, *22*, 6750.
- [4] 王志飞, 陈金喜, 姜勇. *化学教学*, **2022**, *85* (12), 1523.
- [5] 楚进锋, 齐继, 白恩颖, 孔泽华, 宋宇飞. *北京师范大学学报(自然科学版)*, **2022**, *58* (6), 972.
- [6] 刘志红, 吕佳. *化学教育*, **2016**, *37* (4), 29.
- [7] Abrahams, S. C.; Williams, H. J. *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 2923.
- [8] Maass, G. J.; Gerstein, B. C.; Willett, R. D. *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 401.
- [9] Willett, R. D.; Dwigings, C., Jr.; Kruh, R. F.; Rundle, R. E. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2429.
- [10] Gerstein, B. C.; Gehring, F. D.; Willett, R. D. *J. Appl. Phys.* **1972**, *43*, 1932.
- [11] Willett, R. D. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1973**, *17*, 607.

- [12] Textor, M.; Dubler, E.; Oswald, H. R. *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1361.
- [13] Wang, X.; Zhang, M.; Wang, J. *Chin. J. Struct. Chem.* **1988**, *7*, 142.
- [14] 王序昆, 张明杰, 王积涛. *Chin. J. Struct. Chem.* **1989**, *8*, 289.
- [15] Cai, L. Z.; Jiang, X. M.; Zhang, Z. J.; Guo, P. Y.; Jin, A. P.; Wang, M. S.; Guo, G. C. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 1036.
- [16] 陈景. 贵金属, **1994**, *15* (1), 15.
- [17] He, W. W.; Li, S. L.; Lan, Y. Q. *Inorg. Chem. Front.* **2018**, *5*, 279.
- [18] Bruker. *APEX3, SAINT and SADABS*, Revision 2016/2; Bruker AXS Inc.: Madison, WI, USA, 2016.
- [19] Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. *J. Appl. Cryst.* **2009**, *42*, 339.
- [20] Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr.* **2015**, *C71*, 3.
- [21] Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr.* **2015**, *A71*, 3.
- [22] 宋天佑, 程鹏, 徐家宁, 张丽荣. 无机化学(上册). 第4版. 北京: 高等教育出版社, 2019: 33–34.
- [23] 2013–2017年教育部高等学校化学类专业教学指导委员会. 大学化学, **2017**, *32* (8), 1.
- [24] Azmi, N. I.; Zhan, S. Z.; Li, J. H.; Razali, M. R. *Inorg. Chim. Acta* **2019**, *498*, 119167.
- [25] Li, W. Y.; Yang, S.; Li, Y. A.; Li, Q. Y.; Guan, Q.; Dong, Y. B. *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 16502.
- [26] Louis, J. F. *J. Appl. Cryst.* **2012**, *45*, 849.
- [27] 齐继, 杨又缘何, 张春婷. 化学教育(中英文), **2023**, *44* (16), 48.
- [28] Brandenburg, K. *DIAMOND. Visual Crystal Structure Information System*, Revision 4.6.8; Crystal Impact: Bonn, NRW, Germany, 2012.
- [29] Vasylieva, A.; Doroshenko, I.; Vaskivskiy, Y.; Chernolevska, Y.; Pogorelov, V. *J. Mol. Struct.* **2018**, *1167*, 232.
- [30] 胡安全, 谭民裕, 翟应离, 甘新民. 中南矿冶学院学报, **1989**, *20* (3), 324.