

均相配位反应中硫氰酸根配体配位模式的影响因素研究^①

李秀艳^② 姜斌^a 丰丽霞

(北京服装学院 材料科学与工程学院 北京市朝阳区和平街北口 100029)

(北京市服装材料研究开发与评价重点实验室 北京市 100029)

^a(山东医学高等专科学校 济南市 250002)

摘要 研究了均相硫氰化铜反应中, 试剂的初始浓度对硫氰酸根配位模式的影响。结果表明, 水溶液中铜离子的德拜厚度直接影响了硫氰酸根的配位模式。

关键词 硫氰化铜; 配位; 离子环境; Debye 厚度

中图分类号: O657.61

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2010)03-0983-03

1 引言

均相法是将金属盐和有机配体溶于适当溶剂中配成一定浓度的溶液, 然后在一定温度(通常是室温)和适当 pH 值下, 将一种溶液缓慢地加入到另一种溶液中生成配位聚合物。一般静置一天或几天以产生适当的晶型。在均相法中, 选择合适的溶剂和溶液的浓度以及溶液的混合速度是生成理想晶型的关键, 选择不同溶剂将生成不同结构(包括骨架结构和配体空间构型)的聚合物。此外, 对于金属盐溶液, 选用不同的阴离子, 对结构的排列将有很大影响。

SCN^- 是双齿配体, 可以通过 S 和(或) N 与金属生成多种配位聚合物。目前已经报道了多种有价值的含 SCN^- 和其他一种或多种配体与铜所形成的配位聚合物(Heterogeneous copper thiocyanates)。作者以 Cu(II) 为中心金属离子, 采用均相法合成了两种一维链状结构的配位聚合物。由于这两种类型的配位聚合物都有 SCN^- 参与成键, 因此有必要了解 SCN^- 的配位规律。

大量研究表明, SCN^- 与过渡金属离子的配位模式取决于中心金属离子的本质^[1]; 内配位球中其他配体的性质^[1,2]; 溶剂^[3]和温度等。

在本文中, 用双电层理论解释了反应物的瞬时初始浓度(试剂的加入过程)对 SCN^- 与铜配位模式的影响。

2 实验部分

2.1 实验原材料

KSCN(CR, 北京化工厂); $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (CR, 北京化工厂)。

① 北京市教育委员会科技发展计划面上项目(No. 2005-06); 北京市服装材料与纤维开发重点实验室开放课题资助项目(2008ZK-09)

② 联系人, 手机: (0) 13691480569; E-mail: li-xyan02@sina.com

作者简介: 李秀艳(1970—), 女, 河北省保定市人, 副教授, 博士, 主要从事有机化合物和配位化合物的合成与应用工作。

收稿日期: 2009-09-10(接受日期: 2009-10-26)

2.2 主要仪器

XRD-6000 型粉末 X-射线衍射仪(日本岛津公司); ESCALab 220I-XL 型光电子能谱仪(英国 VG 公司); Vario EL 型微量有机元素分析仪(德国 Elementar 公司)。

2.3 实验方法

在搅拌条件下, KSCN 水溶液(0.1 mol/L, 75 mL) 缓慢滴入到 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (0.10 mol/L, 25 mL) 水溶液中, 然后继续搅拌 10 min。室温下, 黑色的晶状粉体很快沉淀出来。经过分离、洗涤后于 70°C 干燥。在对比实验中, 如果按照相反的顺序滴加, 即将 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (0.10 mol/L, 25 mL) 水溶液在搅拌条件下, 缓慢滴入到 KSCN 水溶液(0.1 mol/L, 75 mL) 中, 经分离、洗涤、干燥后, 得到白色的微晶状粉体。

3 结果与讨论

将黑色产物进行了 X-射线衍射分析。结果表明, 这种黑色产物是主产物为 $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ 、副产物为 $\beta\text{-Cu}(\text{SCN})$ 的混合物。另外从该产物的 XPS 图(图 1) 可以看出, 黑色产物的中心金属离子为 $\text{Cu}(\text{II})$, 而不是 $\text{Cu}(\text{I})$ 。

已经知道, 黑色的 $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ 形成三角双锥结构的 $\text{Cu}-\text{N}$ 配位键。一般而言, 水平位置 $\text{Cu}-\text{N}$ 键长为 0.195—0.216 nm, 轴向 $\text{Cu}-\text{N}$ 键长为 0.192—0.196 nm^[1]。

对白色产物进行了 X-射线粉末衍射分析。结果表明 $\alpha\text{-Cu}(\text{SCN})$ 是混合物中基本的存在形式。图 2 表明铜是以 Cu^+ 形式存在于反应产物中。在 $\alpha\text{-Cu}(\text{SCN})$ 晶体中, 每一个 Cu^+ 中心配位 4 个 SCN^- , 具有变形的四面体构型。四面体的尖端由 3 个 S 和一个 N 原子所配位。 $\text{Cu}-\text{S}$ 键长范围是 0.234—0.237 nm, 而 $\text{Cu}-\text{N}$ 键长是 0.193 nm^[4]。

我们知道, 中心离子和配体的反应比直接影响着配位化合物的结构。但以上实验结果是很难用中心离子与配体的反应物相对比例来解释的。这是因为, 在实验中, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液被缓慢滴加到 KSCN 水溶液时, 铜离子的初始浓度是低的, 理应得到含 SCN^- 多的 $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ 。反过来, 把 KSCN 水溶液缓慢滴入 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液时, 铜离子的初始浓度是高的, 理应得到含 SCN^- 少的 $\text{Cu}(\text{SCN})$ 。但实验结果与此恰恰相反。

上述现象表明, 由于滴加顺序的不同, 导致了硫化铜不同的配位模式。 SCN^- 在铜-多配体络合物中的配位模式主要决定于铜原子正电荷的大小。也就是说, 随着铜原子正电荷的减少, 有利于形成 S 配位模式。按照非缔合电解质理论^[5], 可以对实验结果进行如下解释: NO_3^- 阴离子虽然不直接进入铜的配位球, 但其浓度直接影响着铜离子的 Debye 厚度(离子氛厚度或者说屏蔽厚度)。当 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液缓慢加入时, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 的浓度是低的。德拜厚度随着 NO_3^- 浓度的降低而增加。铜正离子的大体积有利于 SCN^- 的 S 配位, 从而产生 $\text{Cu}-\text{S}$ 键的长键长。在反向滴加过程中, 由于 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 的浓度高, 铜正电荷的体积较小, 有利于

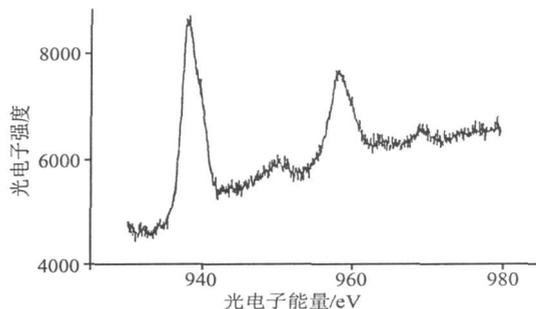


图 1 黑色反应产物中 $\text{Cu}2p$ 的 XPS 图

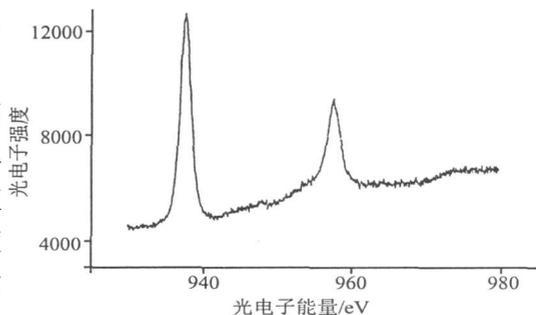


图 2 白色反应产物中 $\text{Cu}2p$ 的 XPS 图

形成 N 配位的化合物。具体结果示于表 1。

表 1 实验结果

	产物分子式	颜色	配位模式	反应产物	
				键长(nm)	
				Cu—N	Cu—S
KSCN 滴加到 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 中	$\text{Cu}(\text{SCN})_2$	黑	- SCN	0.192—0.216	
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 滴加到 KSCN 中	$\text{Cu}(\text{SCN})$	白	-SCN \equiv	0.193	0.234—0.237

4 结论

用非缔合电解质水溶液理论说明了在水溶液中 Cu-SCN 不同配位模式的原因在于铜离子体积的大小。当 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液缓慢加入时, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 的浓度是低的, 不能进入配位球的 NO_3^- 的浓度很低。铜离子双电层(离子氛, 德拜长度)厚度较大, 即铜离子半径较大, 有利于半径较大的 S 原子配位, 可以形成(-SCN \equiv)配位, 即形成 $\text{Cu}(\text{SCN})$ 。反过来, 将 KSCN 水溶液缓慢滴入 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 的初始浓度是高的, 铜离子半径较小, 半径较大的硫原子难以配位, 只能形成 -SCN 配位模式, 即形成 $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ 。

参考文献

- [1] Kabesova M, Boca R, Melnk M *et al.* Bonding Properties of Thiocyanate Groups in Copper(II) and Copper(I) Complexes[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 1995, **140**(2): 115—135.
- [2] Turco A, Pecile C. Polymeric Diaquatetra- μ -Thiocyanato- Manganese(II)-Mercury(II) Bis(N, N-Dimethylacetamide) Solvate[J]. *Nature*, 1996, **191**(4): 66—67.
- [3] Rotzinger F P, Benoit D M. Mechanism of the S \rightarrow N Isomerization and Acquisition of the Thiocyanate Pentaammine Cobalt(II) Ions[J]. *Inorg. Chem.*, 2000, **39**(5): 944—950.
- [4] Kabesova M, Dunaj-Jurco M, Sernator M *et al.* The Crystal Structure of Copper(I) Thiocyanate and Its Relation to the Crystal Structure of Copper(II) Diammine Dithiocyanate Complex[J]. *Inorganic Chimica Acta*, 1976, **17**(1): 161—166.
- [5] Atkins P W. *Physical Chemistry*[M]. UK: Oxford University Press, 1978. 316—320.

Study on Coordination Modes of Thiocyanato Group in Homogeneous Copper Thiocyanates

LI Xiu-Yan JIANG Bin^a FENG Li-Xia

(College of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Clothing Technology, Beijing 100029, P. R. China)

(Beijing Key Laboratory of Clothing Materials R&D and Assessment, Beijing 100029, P. R. China)

^a(Shandong Medicine Higher Training School, Jinan 250002, P. R. China)

Abstract The effects of the initial concentration of adding reactants on the coordination modes of thiocyanato group in homogeneous copper thiocyanates were studied. The Debye length of copper ion in aqueous solution influence the coordination modes of thiocyanates.

Key words Copper Thiocyanates; Coordination; Ionic Atmosphere; Debye Length