

有机杂化硫代碲酸盐化合物(H_2en) TeS_3 和 $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{TeS}_3$ 的 溶剂热合成与表征

白音孟和^{*,1,2} 娜仁吉如嘎¹ 达力玛¹ 刘 芳¹ 包永胜¹

(¹ 内蒙古师范大学化学与环境科学学院, 呼和浩特 010022)

(² 内蒙古自治区功能材料物理与化学重点实验室, 呼和浩特 010022)

摘要: 用低温溶剂热法合成了 2 种分立结构的有机杂化硫代碲(IV)酸盐化合物(H_2en) TeS_3 (**1**)和 $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{TeS}_3$ (**2**)(en =乙二胺), 通过 X-射线单晶衍射, 红外光谱, 元素分析等手段对它们的结构进行了表征。晶体结构解析结果表明: 2 个化合物均属单斜晶系, 空间群分别为 $P2_1$ 和 $P2_1/c$ 。化合物 **1** 和 **2** 具有孤立三角锥 $[\text{TeS}_3]^{2-}$ 阴离子, 化合物 **1** 的平衡阳离子为双质子化乙二胺 $[\text{H}_2\text{en}]^{2+}$, 阴离子基团 $[\text{TeS}_3]^{2-}$ 和阳离子基团 $[\text{H}_2\text{en}]^{2+}$ 之间通过 N-H...S 氢键连接。化合物 **2** 的阳离子基团为过渡金属 Ni 与乙二胺的配合物 $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ 。另外, 对该 2 种晶体进行了紫外-可见漫反射光谱测试和热重分析。

关键词: 溶剂热合成; 硫代碲酸盐; 晶体结构; 表征

中图分类号: O613.53

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)08-1763-08

DOI: 10.11862/CJIC.2014.313

Solvothermal Synthesis and Characterization of Two Thio-Tellurite (H_2en) TeS_3 and $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{TeS}_3$

BAIYIN Meng-He^{*,1,2} NAREN Ji-Ru-Ga¹ DA Li-Ma¹ LIU Fang¹ BAO Yong-Sheng¹

(¹College of Chemistry & Environmental Science, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, China)

(²Key Laboratory for Physics and Chemistry of Functional Materials, Inner Mongolia, Hohhot 010022, China)

Abstract: Two organic hybrid tellurite(IV) sulfide compound (H_2en) TeS_3 (**1**) and $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{TeS}_3$ (**2**) (en = ethylenediamine) were Solvothermally synthesized and structurally characterized by elemental analysis, single-crystal and powder X-ray diffraction, IR, TGA and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy. Compound **1** and **2** crystallizes in the monoclinic space group $P2_1$ and $P2_1/c$. Both composed of the discrete trigonal-pyramidal $[\text{TeS}_3]^{2-}$ anion with complex cations $[\text{H}_2\text{en}]^{2+}$ or $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ as counterions. In the compound **1**, the bio-protonated amine of $[\text{H}_2\text{en}]^{2+}$ and $[\text{TeS}_3]^{2-}$ are connected by N-H...S hydrogen bonds. In the compound **2**, the Ni^{2+} is octahedral coordination geometry coordinated by six N atoms from three ethylenediamine ligands. CCDC: 927921, **1**; 927922, **2**.

Key words: solvothermal synthesis; thio-tellurites; crystal structure; characterization

有机杂化硫属化合物是一类新型的多功能材料, 不仅具有微孔氧化物所特有的离子交换、催化、吸附等性能, 而且具有硫属化合物独特的光电性能, 在半导体、光催化、非线性光学等领域有重要的应用前景, 是近 20 多年来无机材料中十分活跃的研究领

域^[1-3]。该类化合物通常利用低温溶剂热(或水热)法合成。近年来, 以有机物为模板或配体合成了大量结构多样的有机杂化硫代锗酸盐、硫代锡酸盐、硫代砷酸盐、硫代铋酸盐、硫代铟酸盐。如: 贾定先等在乙二胺体系中合成了一系列化合物 $(\text{Hen})_4\text{Ge}_2\text{S}_6$ 、 $[\text{M}(\text{en})_3]_2\text{Ge}_2\text{S}_6$

收稿日期: 2013-10-14。收修改稿日期: 2014-04-09。

教育部科学技术研究重点项目(No.210041); 内蒙古自然科学基金(No.20080404MS021)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: baiymh@imnu.edu.cn

($M=Mn^{2+}, Ni^{2+}$)^[4]和 $[M(en)_3]_2Sn_2S_6$ ($M=Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$)^[5-6]、 $[Ln(en)_3(H_2O)_x(\mu_3-\text{SbS}_4)]$ ($Ln=La, x=0; Ln=Nd, x=1$)以及 $[Ln(en)_4]SbS_4 \cdot 0.5en$ ($Ln=Eu, Dy, Yb$)^[7], 周建等用二乙烯三胺合成了化合物 $[Ni(dien)_2]_3[Ge_3Sb_8S_{21}] \cdot 0.5H_2O$ ^[8], 黄小荧等利用邻菲罗啉合成了 $[Ni(phen)_3]_2Sb_{18}S_{29}$ ^[9], 白音孟和等在乙二胺、1,2-丙二胺、1,4-丁二胺溶液中引入过渡金属离子, 在不同的温度下合成了化合物 $(H_2en)Ge_2S_6$ ^[10]、 $(1,4\text{-dabH}_2)Cd_2Sb_2S_6$ ^[11]、 $Mn_3(dap)_2(AsS_3)_2$ ^[12]、 $(1,4\text{-dabH}_2)MnSnSe_4$ 和 $(1,4\text{-dabH}_2)Cu_2SnSe_4$ ^[13]等, 但关于有机杂化硫代碲酸盐的报道非常有限。已见报道的只有 $(NH_4)_2TeS_3$ ^[14]、 $(NEt_4)_2[TeS_3]$ ^[15]、 $[Zn(NH_3)_6][Zn(NH_3)_4]_2(TeS_3)_3$ 和 $[Mn(NH_3)_6](TeS_3)$ ^[16]、 $(PPh_4)_2(TeS_3) \cdot 2CH_3CN$ 和 $(PPh_4)_2[Te(S_5)_2]$ ^[17]、 $(Me_4N)_2\{Au_2(TeS_3)_2\}$ 和 $[(Ph_3P)_2N]_2[Ag_2Te(TeS_3)_2] \cdot DMF$ ^[18]。然而, 到目前为止尚未见报道以质子化乙二胺或过渡金属配离子 $[M(en)_x]^{n+}$ (M =过渡金属)为平衡阳离子的有机杂化硫代碲酸盐。

本文报道 2 种具有孤立三角锥 $[TeS_3]^-$ 阴离子的有机杂化硫代碲酸盐化合物 **1** 和 **2** 的合成、结构及性质表征。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

Te 粉(上海市国药集团化学试剂有限公司, 分析纯)、 $NiCl_2 \cdot 4H_2O$ (天津市福晨化学试剂厂, 分析纯)、升华硫(天津市化学试剂三厂, 化学纯)、乙二胺(沈阳市试剂二厂, 化学纯)、吡啶(北京化工厂, 99.0%)、1,2-乙二硫醇(Alfa Aesar, 98+%), 使用前未经进一步纯化。

用 PW1830 型 X 射线衍射仪(荷兰 Philips 公司)鉴定产物的物相, 管压为 40 kV, 管流 40 mA, Cu 靶 $K\alpha$ 射线, 扫描范围 $5^\circ < 2\theta < 50^\circ$; 通过将样品的粉末衍射谱与由单晶数据得到的 XRD 谱对比来确定产物的纯度; 元素含量在 Vario MICRO 元素分析仪(德国)上测定。红外光谱用 KBr 压片法, 在 Nicolet 公司 NEXUS607 型傅里叶红外光谱仪上测定, 光谱扫描范围 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 4 cm^{-1} ; 紫外-可见漫反射光谱在 Shimadzu UV-2550 型双光束紫外-可见分光光度计(日本)上进行测量, $BaSO_4$ 作参比, 波长扫描范围为 $200 \sim 800\text{ nm}$, 积分球直径为 27 mm。差热重仪为 DTG-60H(岛津公司), 升温速率为 $5\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 在 Bruker Smart Apex-II 型 CCD 单晶衍射仪上收集衍射数据。

1.2 实验过程

将 0.013 g Te(0.1 mmol), 0.020 g S(0.6 mmol)放入厚壁玻璃管中, 依次加入 0.5 mL 乙二胺和 0.6 mL 吡啶/1,2-乙二硫醇(2:1, V/V)混合溶剂后封管(填充率约为 10%)。然后把密封后的玻璃管放入不锈钢反应釜中, 于烘箱内 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 6 d 后自然冷却至室温, 将产物分别用无水乙醇和蒸馏水洗涤, 即可得到浅黄色长方形晶体 **1**。该化合物的元素分析: 计算值(%): C, 8.39; H, 3.50; N, 9.79; 实验值(%): C, 8.68; H, 3.22; N, 9.38。IR(KBr, cm^{-1}): 3 440(s)、2 920(w)、2 830(m)、2 570(w)、1 920(b)、1 630(sh)、1 580(sh)、1 490(s)、1 310(w)、1 110(w)、1 080(w)、1 010(m)、754(s)、609(m)、453(w)。

如上述方法操作, 将 0.013 g (0.1 mmol) Te 粉, 0.023 7 g (0.1 mmol) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 和 0.100 0 g (0.4 mmol) 升华硫混合后, 放入厚壁玻璃管中, 再加入 0.50 mL 乙二胺, 封管后放入不锈钢反应釜中, 于 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱里反应 6 d, 产物用无水乙醇洗涤, 得到橘黄色六面体晶体 **2**。化合物 **2** 的元素分析: 计算值(%): C, 15.56; N, 18.15; S, 20.74; H, 5.19; 实验值(%): C, 15.96; N, 17.71; S, 19.95; H, 4.98。IR(KBr, cm^{-1}): 3 440(m)、3 300(m)、3 230(s)、2 930(s)、2 870(s)、1 601(m)、1 466(m)、1 378(s)、1 320(w)、1 020(s)、682(m)、528(m)。

1.3 晶体结构的测定

在 Bruker Smart Apex-II 型 CCD 单晶衍射仪上收集衍射数据, 分别在 296(2) K 和 293(2) K 温度下, 采用石墨单色器单色化的 $Mo\ K\alpha$ 射线($\lambda = 0.071\,073\text{ nm}$), 以 φ - ω 扫描方式, 对于化合物 **1**, 在 $1.67^\circ \leq \theta \leq 25.99^\circ$ 范围内共收集 4 533 个衍射点, 其中独立衍射点 3 129 个($R_{int} = 0.023\,6$), $I > 2\sigma(I)$ 的可观测数据 3 079 个; 对于化合物 **2**, 在 $2.02^\circ \leq \theta \leq 25.98^\circ$ 范围内共收集 8 798 个衍射点, 其中独立衍射点 3 254 个($R_{int} = 0.019\,1$), $I > 2\sigma(I)$ 的可观测数据 2 999 个。全部数据经 L_p 校正和经验吸收校正。晶体结构采用直接法解出, 全部非氢原子坐标用差值 Fourier 合成确定, 非氢原子坐标及各向异性热参数用全矩阵最小二乘法修正。结构中所有氢原子均用理论加氢的方法获得, 所有结构计算工作用 SHELXTL-97 程序^[19]完成。有关晶体学数据列于表 1。X-射线单晶衍射结果表明化合物 **1** 和 **2** 属单斜晶系, 空间群分别为 $P2_1$ 和 $P2_1/c$, 部分键长和键角数据列于表 2, 氢键数据列于表 3。

CCDC: 927921, **1**; 927922, **2**。

表 1 化合物 1 和 2 的晶体学数据和结构修正结果

Table 1 Crystallographic data and structure refinements for compound 1 and 2

Complex	1	2
Empirical formula	C ₂ H ₁₀ N ₂ S ₃ Te	C ₆ H ₂₄ N ₆ NiS ₃ Te
Formula weight	285.90	462.80
Temperature / K	296(2)	293(2)
Wavelength / nm	0.071 073	0.071 073
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> / nm	0.570 52(10)	1.333 0(3)
<i>b</i> / nm	1.228 2(2)	0.868 1(2)
<i>c</i> / nm	1.227 6(2)	1.898 2(4)
β / (°)	97.200(2)	130.924(11)
<i>V</i> / nm ³	0.853 4(3)	1.659 7(6)
<i>Z</i>	4	4
<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	2.225	1.852
<i>F</i> (000)	544	920
θ rang for data collection / (°)	1.67~25.99	2.02~25.98
Absorption coefficient / mm ⁻¹	4.136	3.260
Reflections collected / unique (<i>R_{int}</i>)	4 533/3 129(0.023 6)	8 798/3 254 (0.019 1)
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	0.021 7, 0.052 2	0.018 0, 0.049 5
<i>R</i> indices (all data)	0.022 2, 0.052 4	0.020 3, 0.050 7
Largest diff. peak and hole / (e·nm ⁻³)	0.838 and -719	0.502 and -496

表 2 化合物1和2的部分键长键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for compound 1 and 2

1					
Te(1)-S(2)	0.233 10(12)	Te(1)-S(3)	0.233 28(14)	Te(1)-S(1)	0.234 00(10)
Te(2)-S(5)	0.233 19(11)	Te(2)-S(4)	0.233 64(13)	Te(2)-S(6)	0.234 06(10)
S(2)-Te(1)-S(3)	104.25(5)	S(2)-Te(1)-S(1)	101.14(4)	S(3)-Te(1)-S(1)	101.58(5)
S(5)-Te(2)-S(4)	104.31(5)	S(5)-Te(2)-S(6)	102.03(4)	S(4)-Te(2)-S(6)	99.49(4)
N(1)-C(1)-C(2)-N(2)	178.8(4)	N(3)-C(3)-C(4)-N(4)	-179.3(5)		
2					
Ni(1)-N(1)	0.211 37(19)	Ni(1)-N(5)	0.212 11(18)	Ni(1)-N(3)	0.213 23(18)
Ni(1)-N(6)	0.213 68(19)	Ni(1)-N(4)	0.214 6(2)	Ni(1)-N(2)	0.216 08(19)
Te(1)-S(1)	0.233 62(7)	Te(1)-S(3)	0.233 63(8)	Te(1)-S(2)	0.235 10(9)
N(1)-Ni(1)-N(5)	170.86(7)	N(1)-Ni(1)-N(3)	92.61(8)	N(5)-Ni(1)-N(3)	91.25(7)
N(1)-Ni(1)-N(6)	94.72(8)	N(5)-Ni(1)-N(6)	82.41(7)	N(3)-Ni(1)-N(6)	170.45(7)
N(1)-Ni(1)-N(4)	95.07(8)	N(5)-Ni(1)-N(4)	93.68(8)	N(3)-Ni(1)-N(4)	81.70(8)
N(6)-Ni(1)-N(4)	91.55(8)	N(1)-Ni(1)-N(2)	81.55(8)	N(5)-Ni(1)-N(2)	89.91(7)
N(3)-Ni(1)-N(2)	94.27(7)	N(6)-Ni(1)-N(2)	92.86(8)	N(4)-Ni(1)-N(2)	174.64(8)
S(1)-Te(1)-S(3)	104.36(3)	S(1)-Te(1)-S(2)	105.17(3)	S(3)-Te(1)-S(2)	103.88(2)

表 3 化合物 1 的氢键键长和键角

Table 3 Hydrogen bond distances(nm) and angles (°) for compound 1

D-H...A	<i>d</i> (D-H)	<i>d</i> (H...A)	<i>d</i> (D...A)	∠(DHA)
N(1)-H(1C)···S(3)	0.089	0.236	0.322 9(4)	165.7
N(1)-H(1D)···S(3) ⁱⁱ	0.089	0.245	0.332 7(4)	169.9
N(3)-H(3D)···S(1) ⁱ	0.089	0.259	0.336 0(4)	144.7
N(3)-H(3E)···S(5) ^{iv}	0.089	0.244	0.328 5(4)	159.1
N(1)-H(1E)···S(1) ^{iv}	0.089	0.252	0.327 6(5)	142.6
N(2)-H(2E)···S(4) ^{iv}	0.089	0.243	0.330 9(4)	171
N(4)-H(4D)···S(2) ⁱⁱ	0.089	0.246	0.329 5(4)	156.7
N(2)-H(2C)···S(4) ^v	0.089	0.236	0.324 2(4)	168.5
N(4)-H(4C)···S(2) ⁱⁱⁱ	0.089	0.236	0.324 6(4)	171.2
N(2)-H(2D)···S(6) ⁱ	0.089	0.254	0.328 0(5)	141
N(4)-H(4E)···S(6) ^{iv}	0.089	0.254	0.333 2(4)	149
N(4)-H(4E)···S(4) ^{iv}	0.089	0.302	0.355 4(4)	120.4

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: ⁱ*x*, *y*, *z*-1; ⁱⁱ-*x*+1, *y*-1/2, -*z*+1; ⁱⁱⁱ*x*, *y*-1/2, *z*; ^{iv}-*x*+1, *y*-1/2, -*z*+2; ^v*x*, *y*-1, *z*-1

2 结果与讨论

2.1 晶体的合成

在 Te/S/en(en=乙二胺)体系中,采用溶剂热法于 110 ℃和 120 ℃的低温条件下合成了两种具有分立结构的化合物 1 和 2。化合物 1 是在吡啶/1,2-乙二硫醇(体积比为 2:1)的混合溶剂中合成出来的,若反应体系中不存在吡啶/1,2-乙二硫醇混合溶剂时得到的并非是晶体而是黄色溶液。若吡啶/1,2-乙二硫醇混合溶剂换成甲醇/1,2-乙二硫醇(体积比为 2:1)的混合溶剂也能得到黄色晶体,但晶体比较小,表面不光滑,规整度差。

2.2 晶体结构描述

化合物 1 的结构是由 2 个独立的双质子化乙二胺[H₃N(1)-C(1)H₂C(2)H₂-N(2)H₃]²⁺, [H₃N(3)-C(3)H₂C(4)H₂-N(4)H₃]²⁺阳离子和 2 个独立的三角锥[Te(1)S₃]²⁻, [Te(2)S₃]²⁻阴离子组成(图 1),质子化[H₂en]²⁺离子作为[TeS₃]²⁻的平衡阳离子。[TeS₃]²⁻阴离子中每个 Te⁴⁺离子与 3 个 S 原子结合形成 1 个三角锥构型,这种含有三角锥[TeS₃]²⁻阴离子化合物的报道相对较多,如:碱金属硫属化物 K₂TeS₃^[20]、K₃(SH)TeS₃^[21]、Li₂TeS₃^[22];碱土金属硫属化物 BaTeS₃^[23]、BaTeS₃·2H₂O^[14];过渡金属硫属化物 AMTeS₃ (A=K, Rb, Cs; M=Cu, Ag)^[24]、A₂Mn(TeS₃)₂ (A=Cs, Rb)^[25]、Ag₂TeS₃·A₂S₆ (A=Rb, Cs)^[26]、

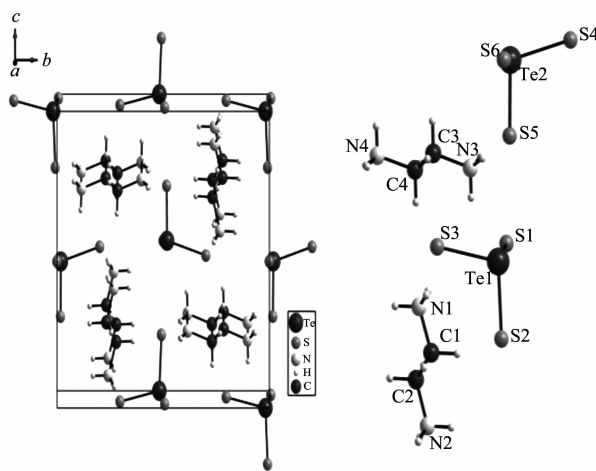


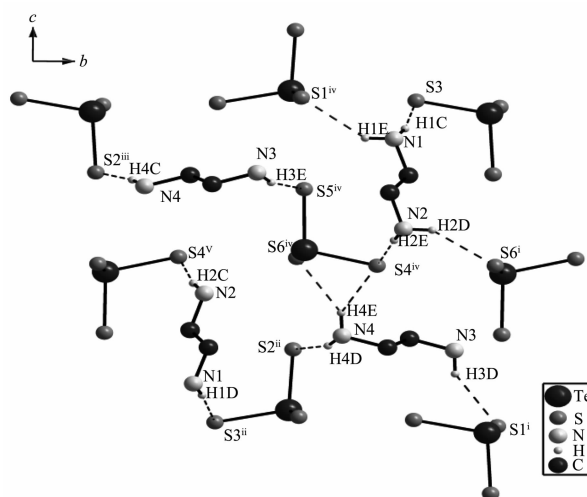
图 1 化合物 1 的晶胞结构及结构基元图

Fig.1 Unit cell and the anions in the structure of compound 1

MAgTeS₃(M=K, Rb)^[27]、CuClCu₂TeS₃^[28]以及有机杂化硫代碲酸盐^[14-18]。化合物 **1** 中三角锥[Te(1)S₃]²⁻为较规则的,其 Te-S 键长为 0.233 10(12)~0.234 00(10) nm, S-Te-S 键角在 101.14(4)°至 104.25(5)°范围内,这与化合物 K₂TeS₃^[20]和(NH₄)₂TeS₃^[14]中所报道的键长和键角基本一致。而[Te(2)S₃]²⁻的 Te-S 键长在 0.233 19(11)~0.234 06(10) nm, S-Te-S 键角在 99.49(4)°~104.31(5)°之间,因此[Te(2)S₃]²⁻是稍微扭曲的三角锥。

质子化乙二胺 [H₃N (1)-C (1)H₂C (2)H₂-N (2)H₃]²⁺

和 [H₃N (3)-C (3)H₂C (4)H₂-N (4)H₃]²⁺ 分别是扭转角 178.8(4)°(N(1)-C(1)-C(2)-N(2)) 和 -179.3(5)°(N(3)-C(3)-C(4)-N(4)) 的顺式构象,化合物 **1** 中平衡阳离子[H₂en]²⁺ 与阴离子[TeS₃]²⁻之间通过 N-H...S 氢键作用连接(图 2),双质子化乙二胺的-NH₃²⁺通过 N-H 键与不同的 S 原子连接,氢键键长在 0.322 9(4)~0.355 4(4) nm 之间(表 3)。



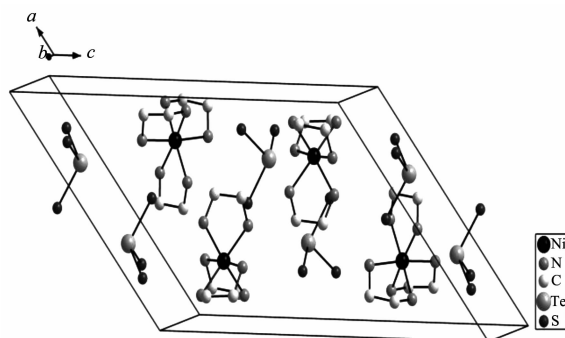
Irrelative H atoms omitted for clarity; Symmetry codes: ⁱ $x, y, z-1$; ⁱⁱ $-x+1, y-1/2, -z+1$; ⁱⁱⁱ $x, y-1/2, z$; ^{iv} $-x+1, y-1/2, -z+2$; ^v $x, y-1, z-1$

图 2 化合物 **1** 中的氢键作用

Fig.2 View of the hydrogen bonds (shown in dashed lines) in **1**

化合物[Ni(en)₃]TeS₃ 具有分立的结构,由过渡金属 Ni 与 3 个 en 配位的八面体配阳离子[Ni(en)₃]²⁺ 和三角锥阴离子[TeS₃]²⁻组成,结构单元见图 3,其阴离子基团[TeS₃]²⁻的 Te-S 键长范围为 0.233 62(7)~0.235 10 (9) nm, 与化合物 **1** 中的 Te-S 键长范围和化合物 [Zn(NH₃)₆][Zn(NH₃)₄]₂(TeS₃)₃^[16] 的键长范围

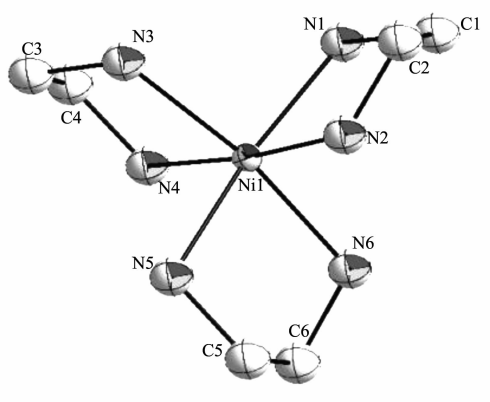
0.233 8(2)~0.234 9(2) nm 接近,化合物 **2** 中 S-Te-S 键角范围为 103.88(2)°~105.17(3)°,键角值略微偏离 109.5°,说明[TeS₃]²⁻为稍微变形的三角锥。在八面体 [Ni(en)₃]²⁺ 中,3 个 en 以五员环环绕在中心金属离子 Ni 的周围(图 4),Ni-N 键长在 0.211 37(19)~0.216 08(19) nm 的范围内,3 个轴向 N-Ni-N 键角值



Hydrogen atoms are omitted for clarity

图 3 化合物 **2** 的晶胞结构

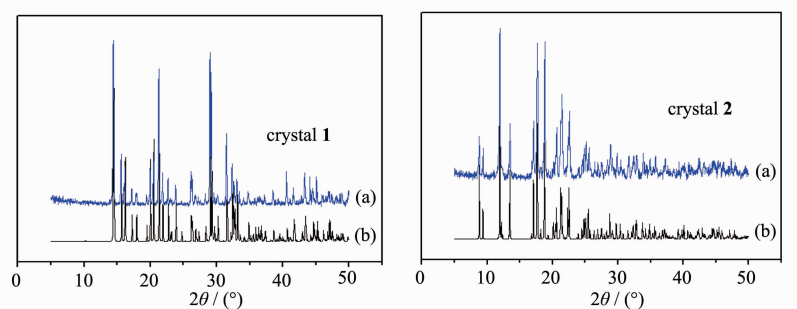
Fig.3 Unit cell structure of compound **2**

图 4 化合物 **2** 中配阳离子 Ni(en)_3^{2+} 的结构Fig.4 Structure of the complex cations Ni(en)_3^{2+} in the crystal structure of compound **2** with labelling

均偏离理想度 180° , 分别为 $170.86(7)^\circ$ 、 $170.45(7)^\circ$ 和 $174.64(8)^\circ$, 说明 $[\text{Ni(en)}_3]^{2+}$ 为变形八面体。其 Ni-N 键长值与其它含有 $[\text{Ni(en)}_3]^{2+}$ 配阳离子的化合物 $[\text{Ni(en)}_3(\text{Hen})]_2\text{SbS}_4^{[4]}$ 、 $[\text{Ni(en)}_3]_2\text{Sn}_2\text{S}_6^{[5]}$ 基本一致。

2.3 晶体的 XRD 分析

化合物 **1** 和化合物 **2** 的粉末衍射图谱和由单晶结构模拟计算出的 XRD 粉末衍射图如图 5 所示, 由图我们可以看出其主要衍射峰的位置与单晶数据拟合的结果基本一致, 由此可以确定合成得到的这 2 种晶体均为纯相。

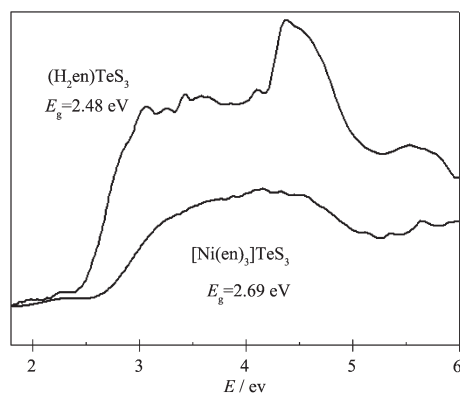
(a) Recorded for obtained compound **1** and **2**; (b) Calculated for the compound **1** and **2** from single crystal structure data图 5 化合物 **1** 和 **2** 的 X 射线粉末衍射图谱Fig.5 X-ray powder diffraction patterns (XRD) of compounds **1** and **2**

2.4 紫外-可见漫反射光谱研究

对化合物 **1** 和 **2** 样品进行了紫外-可见漫反射光谱研究, 用反射率的实验数据计算 Kubelka-Munk^[29]函数 $als=(1-R_\infty)^2/R_\infty$, 式中 R_∞ 为样品涂层无限厚时的反射率, 将 Kubelka-Munk 函数(als)对入射光子能量 $E(\text{eV})$ 作图得到曲线(图 6), 由图 6 可知 2 个化合物的带隙分别为 $E_g=2.48 \text{ eV}$ 和 $E_g=2.69 \text{ eV}$, 均为宽带半导体材料。

2.5 晶体的热重分析

在室温~ 600°C , 氮气保护条件下对化合物 **1** 和 **2** 的样品进行了 TGA 研究 (图 7), 样品 **1** 在 $119\sim 187^\circ\text{C}$ 之间的失重率为 32.19% , 可能是 1 分子的乙

图 6 化合物 **1** 和 **2** 的紫外-可见漫反射光谱Fig.6 Optical diffuse reflectance spectrum of compound **1** and **2**

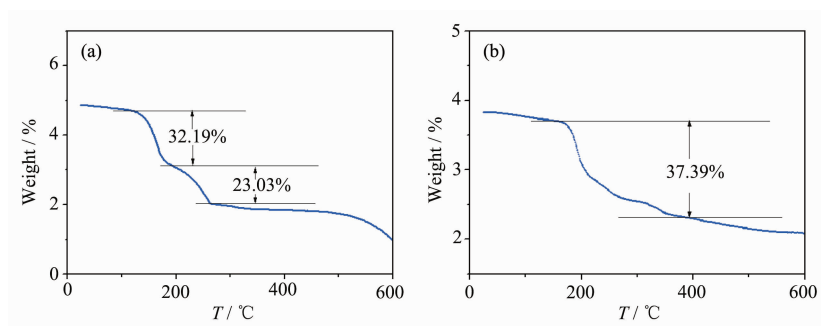


图 7 化合物 1(a)和 2(b)的 TGA 曲线

Fig.7 TGA curves of the compounds 1 (a) and 2 (b)

二胺和 1 分子 H_2S (理论值为 32.98%)的挥发所致, 187~265 $^{\circ}\text{C}$ 之间的失重率为 23.03%,这可看作为氧化还原反应后生成的 2 分子 S 的升华(理论值为 22.46%),化合物 1 分解可用下面反应表示^[30]:



化合物 2 在 170~390 $^{\circ}\text{C}$ 之间的失重率为 37.39%,这有可能是 3 个乙二胺分子的挥发所致,与理论值 38.89%基本相近。

3 结 论

本文用溶剂热法,在 $\text{Te}/\text{S}/\text{en}$ 体系中合成了具有分立三角锥结构 $[\text{TeS}_3]^{2-}$ 的有机杂化硫代碲酸盐 ($\text{H}_2\text{en})\text{TeS}_3$ 和 $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{TeS}_3$ 。紫外-可见漫反射光谱研究表明,化合物 1 和 2 是宽带半导体材料。这 2 种化合物的合成不仅丰富了有机杂化硫属化物的合成化学和结构化学,而且对进一步探索新颖的硫属化物多功能材料具有一定的意义。

参考文献:

- [1] Zheng N F, Bu X H, Feng P Y, et al. *Science*, **2002**,**298**: 2366-2371
- [2] Li J H, Zhang J F, Humphrey M G, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**,**3**:328-346
- [3] Dubois M R. *Chem. Rev.*, **1989**,**89**(1):1-9
- [4] Jia D X, Dai J, Zhu Q Y, et al. *J. Solid State Chem.*, **2004**, **178**:874-881
- [5] Jia D X, Zhang Y, Dai J, et al. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, **630**:313-318
- [6] Jia D X, Dai J, Zhu Q Y, et al. *Polyhedron*, **2004**,**23**:937-942
- [7] Jia D X, Zhao Q X, Zhang Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2005**,**44**: 8861-8867
- [8] Zhou J, Liu X, Liang G, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2013**,**27**:92-96
- [9] Du K Z, Feng M L, Huang X Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2012**, **51**:3926-3928
- [10] BAIYIN Meng-He(白音孟和), LIU Xin(刘新), JI Min(纪敏), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2004**,**25**:7-10
- [11] GANG Gang(刚刚), BAIYIN Meng-He(白音孟和), WANG Xiao-Jing(王晓靖), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**,**29**(5):979-984
- [12] WANG Xiao-Jing(王晓靖), BAIYIN Meng-He(白音孟和), GANG Gang(刚刚), et al. *J. Synth. Cryst.*(人工晶体学报), **2012**,**41**(6):1657-1663
- [13] Baiyin M, Naren J, Gang G, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2013**,**35**:135-139
- [14] Gerl H, Eisenmann B, Roth P, et al. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1974**,**407**:135-143
- [15] Müller U, Bubenheim W. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1999**,**625**: 1522-1526
- [16] Kysliak O, Beck J. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**,**1**:124-133
- [17] Bubenheim W, Frenzen G, Müller U, et al. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1994**,**620**:1046-1050
- [18] Chung D Y, Huang S P, Kanatzidis M G, et al. *Inorg. Chem.*, **1995**,**34**:4292-4293
- [19] Sheldrick G M. *SHELXTL, Program for the Solution and the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [20] Rumpf C, Näether C, Bensch W. *Acta Crystallogr., Sect. C.*, **1999**,**55**:1046-1047
- [21] Dittmar G, Schäfer H. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1978**,**439**: 212-218
- [22] Preitschaft C, Zabel M, Pfitzner A. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2005**,**631**:1227-1232
- [23] Jumas P J, Ribes M, Maurin M, et al. *Acta Crystallogr. Sect. B*, **1976**,**32**:444-448
- [24] Zhang X, Kanatzidis M G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**,**116**: 1890-1898

- [25]Zhang X, Kanatzidis M G. *Inorg. Chem.* **1994**,**33**:1238-1240
- [26]Nguyen S L, Ketterson J B, Kanatzidis M G, et al. *Inorg. Chem.* **2010**,**49**:9098-9100
- [27]BAIYIN Meng-He(白音孟和), YE Ling(叶玲), JI Shou-Hua(季首华) et al. *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2005**,**63**(19): 1829-1833
- [28]Pfitzner A. *Inorg. Chem.* **1998**,**37**:5164-5167
- [29]Wendlandt W W, Hecht H G. *Reflectance Spectroscopy*. New York: Interscience Publishers, **1966**.
- [30]JIA Ding-Xian(贾定先). *Thesis for the Doctorate of Suzhou University* (苏州大学博士论文). **2005**.