

## Synthesis and crystal conversion processes of nonlinear optical crystal $3\text{BiCl}_3 \cdot 7\text{SC}(\text{NH}_2)_2$

Yunhe BAI<sup>1</sup>, Tiezhu PEI<sup>1</sup>, Liang ZHANG<sup>1</sup>, Ning ZHANG<sup>2</sup>, Dejia MA<sup>1</sup>, Qiuxiang YIN<sup>1,3,4</sup>, Chuang XIE<sup>1,3,4\*</sup>

1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China

2. Shandong Efirm Biochemistry and Environmental Protection Co., Ltd., Binzhou, Shandong 256500, China

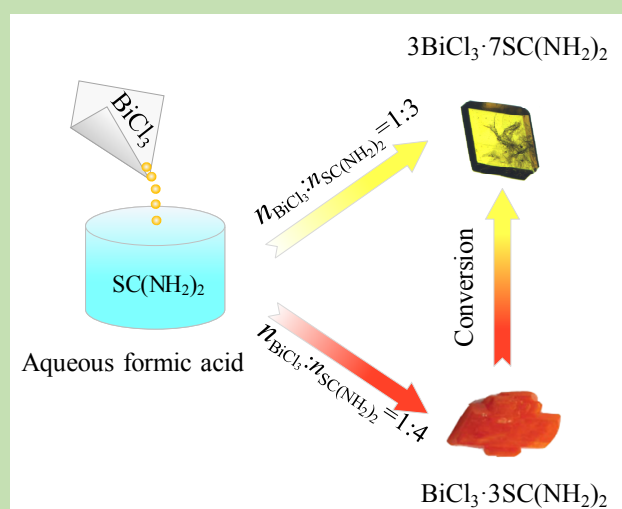
3. National Engineering Research Center of Industrial Crystallization Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China

4. National Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering (Tianjin), Tianjin 300072, China

**Abstract:** Semi-organic nonlinear optical (NLO) materials attract growing attention due to its balanced properties and potential applications in various fields. Thiourea-coordinating metal-organic NLO material is one of the famous semi-organic systems. In our previous work, new  $3\text{BiCl}_3 \cdot 7\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  (DCBPB) NLO crystals which exhibits excellent fluorescence properties and better optical transmission properties than other reported complexes of thiourea and bismuth(III) chloride were synthesized. However, during the synthesis of DCBPB, the coexistence of  $\text{BiCl}_3 \cdot 3\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  ( $\beta$ -BTC) was found to be difficult to avoid. In order to improve the quality of the synthesized DCBPB crystals, the effects of solvent ratio, reaction temperature, and reagent ratio on the purity of DCBPB using thiourea and bismuth(III) chloride as reagents in formic acid–water solvent system were investigated. The results showed that formic acid not only depressed the hydrolysis of bismuth(III) chloride, but also improved the selectivity of DCBPB. A high selectivity of DCBPB could be achieved when the molar ratio of bismuth(III) chloride to thiourea was larger than 1:3. The reaction temperature shouldn't exceed  $50^\circ\text{C}$  to avoid side reactions. The optimization of the synthesis indicated that the hydrolysis of bismuth(III) chloride was inevitable and the highest purity of DCBPB was 89.91wt%. A two-step mechanism of DCBPB synthesis was found which included the formation of  $\beta$ -BTC and the conversion of  $\beta$ -BTC to DCBPB. Furthermore, the conversion between  $\beta$ -BTC and DCBPB in formic acid aqueous solution was investigated based on XRD characteristic peak area correlation. The results showed that  $\beta$ -BTC almost completely converted to DCBPB and no hydrolysis of bismuth(III) was detected during the conversion, a high purity of more than 98wt% was achieved via conversion of  $\beta$ -BTC to DCBPB in formic acid.

The results showed that formic acid not only depressed the hydrolysis of bismuth(III) chloride, but also improved the selectivity of DCBPB. A high selectivity of DCBPB could be achieved when the molar ratio of bismuth(III) chloride to thiourea was larger than 1:3. The reaction temperature shouldn't exceed  $50^\circ\text{C}$  to avoid side reactions. The optimization of the synthesis indicated that the hydrolysis of bismuth(III) chloride was inevitable and the highest purity of DCBPB was 89.91wt%. A two-step mechanism of DCBPB synthesis was found which included the formation of  $\beta$ -BTC and the conversion of  $\beta$ -BTC to DCBPB. Furthermore, the conversion between  $\beta$ -BTC and DCBPB in formic acid aqueous solution was investigated based on XRD characteristic peak area correlation. The results showed that  $\beta$ -BTC almost completely converted to DCBPB and no hydrolysis of bismuth(III) was detected during the conversion, a high purity of more than 98wt% was achieved via conversion of  $\beta$ -BTC to DCBPB in formic acid.

**Key words:** nonlinear optical; bismuth chloride; thiourea; organometallic coordination complex



收稿: 2019-01-21, 修回: 2019-03-14, 网络发表: 2019-04-04, Received: 2019-01-21, Revised: 2019-03-14, Published online: 2019-04-04

作者简介: 白云鹤(1994-), 男, 河北省邯郸市人, 硕士研究生, 化学工程专业, Tel: 13132279298, E-mail: yunhe\_bai@tju.edu.cn; 谢闯, 通讯联系人, E-mail: acxie@tju.edu.cn.

**引用格式:** 白云鹤, 裴铁柱, 张良, 等. 非线性光学晶体  $3\text{BiCl}_3 \cdot 7\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  的合成及其转化过程. 过程工程学报, 2019, 19(5): 1030-1036.  
Bai Y H, Pei T Z, Zhang L, et al. Synthesis and crystal conversion processes of nonlinear optical crystal  $3\text{BiCl}_3 \cdot 7\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2019, 19(5): 1030-1036, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.219125.

# 非线性光学晶体 $3\text{BiCl}_3 \cdot 7\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 的合成及其转化过程

白云鹤<sup>1</sup>, 裴铁柱<sup>1</sup>, 张 良<sup>1</sup>, 张 宁<sup>2</sup>, 马得佳<sup>1</sup>, 尹秋响<sup>1,3,4</sup>, 谢 闯<sup>1,3,4\*</sup>

1. 天津大学化工学院, 天津 300072

2. 山东益丰生化环保股份有限公司, 山东 滨州 256500

3. 天津大学国家工业结晶工程技术研究中心, 天津 300072

4. 天津化学化工协同创新中心, 天津 300072

**摘 要:** 针对金属有机配合物非线性光学晶体  $3\text{BiCl}_3 \cdot 7\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  (DCBPB) 合成过程中伴生  $\text{BiCl}_3 \cdot 3\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  ( $\beta$ -BTC) 的问题, 以硫脲与氯化铋为原料, 在甲酸-水体系中研究了溶剂配比、反应温度、反应物配比等因素对 DCBPB 纯度的影响, 对反应条件进行了优化, 并基于 XRD 特征峰面积标准曲线法研究了  $\beta$ -BTC 与 DCBPB 之间的转化过程。结果表明, 甲酸抑制氯化铋水解且选择性生成 DCBPB, 氯化铋与硫脲摩尔配比大于 1:3 时可选择性生成 DCBPB。合成过程先生成  $\beta$ -BTC, 再由  $\beta$ -BTC 转化为 DCBPB, 甲酸-水体系中氯化铋水解发生在  $\beta$ -BTC 生成过程中, 且不可避免, 导致基于氯化铋直接合成只能获得最高含量为 89.91wt% 的 DCBPB 晶体。 $\beta$ -BTC 向 DCBPB 转化率极高且无水解, 可获得 DCBPB 含量大于 98wt% 的晶体。

**关键词:** 非线性光学; 氯化铋; 硫脲; 金属有机配合物

**中图分类号:** O79

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1009-606X(2019)05-1030-07

## 1 前 言

非线性光学(NLO)材料具有优异的光学特性, 自被 Franken 等<sup>[1]</sup>发现以来一直是研究热点, 并得到越来越多的关注, 在光通讯、数据存储、电光调制、光学信号传导和读取、光开关、激光频率的转换和光交换、医学设备和军事设备等领域应用广泛<sup>[2,3]</sup>。

NLO 晶体分为无机 NLO 晶体和有机 NLO 晶体。有机 NLO 晶体有较大的 NLO 系数, 易设计、合成和生长<sup>[4]</sup>, 但其机械性能和稳定性相对较差<sup>[5]</sup>。金属有机配合物 NLO 晶体可平衡 NLO 性质与机械性能, 硬度、带宽、熔点和生长习性更好, 竞争力很强<sup>[6-8]</sup>。

在金属有机配合物 NLO 晶体中, 硫脲的金属配位化合物 NLO 晶体研究较广泛<sup>[9-13]</sup>。过去 20 多年中, 已发现了一系列基于硫脲的半有机 NLO 化合物, 如双硫脲氯化镉(BTCC)<sup>[8]</sup>、硫化锌硫脲(ZTC)<sup>[14]</sup>、硫酸锌硫脲

(ZTS)<sup>[15]</sup>、氯化铋硫脲( $\alpha$ -BTC)<sup>[16]</sup>、氯化铋硫脲 [ $\beta$ - $\text{BiCl}_3 \cdot 3\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ ,  $\beta$ -BTC]<sup>[17]</sup> 和氯化铋硫脲二水合物 (TBNTNC)<sup>[18]</sup>。本课题组<sup>[19]</sup>已通过溶剂筛选法发现了一种由硫脲和  $\text{BiCl}_3$  配合生成的新型金属有机配合物 NLO 晶体材料  $3\text{BiCl}_3 \cdot 7\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  (DCBPB), 并分析和表征了其晶体结构(图 1)及性能。

$\beta$ -BTC 晶体是已发现的硫脲与  $\text{BiCl}_3$  生成的配合物中二次谐波系数最大的, 其结构如图 1 所示<sup>[17,19]</sup>。 $\beta$ -BTC 属于六方晶系, P3 空间群, 该晶胞中有 3 个铋原子, 配位模式分别为  $[\text{BiCl}_6]^{3-}$  阴离子、1 个  $\text{BiCl}_3(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_3$  分子、1 个  $[\text{Bi}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_6]^{3+}$  阳离子。DCBPB 属三斜晶系, P1 空间群, 该晶胞中的铋原子存在 2 种配位模式:  $[\text{BiCl}_5\text{SC}(\text{NH}_2)_2]^{2-}$  阴离子和  $[\text{Bi}_2\text{Cl}_4(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_6]^{2+}$  阳离子。由于  $[\text{Bi}_2\text{Cl}_4(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_6]^{2+}$  阳离子畸变程度更大, 所以可提供更多的非线性光学效应。DCBPB 在紫外-可见光区的截止波长为 517 nm, 透光窗口较宽, 在 500~1500 nm

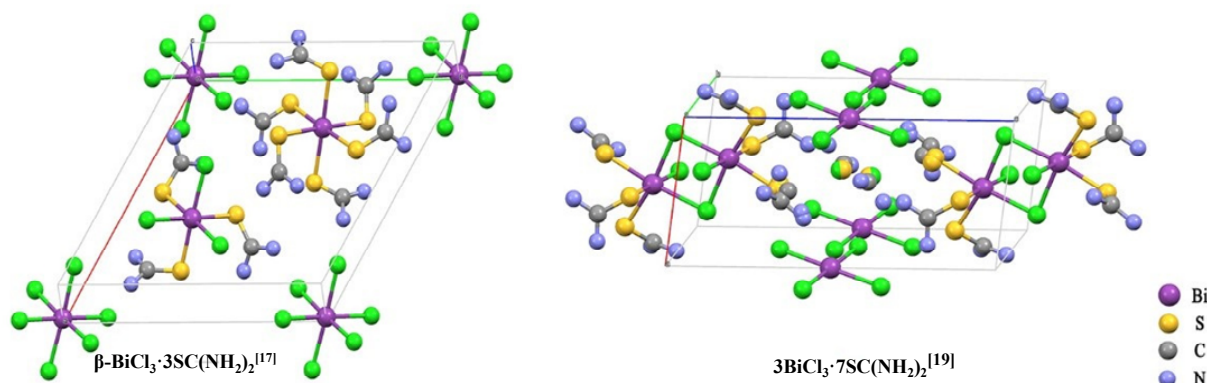


图 1  $\beta$ - $\text{BiCl}_3 \cdot 3\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  与  $3\text{BiCl}_3 \cdot 7\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  的单晶结构图(隐藏 H 原子)  
Fig.1 Unit cell of the  $\beta$ - $\text{BiCl}_3 \cdot 3\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  and  $3\text{BiCl}_3 \cdot 7\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  (H atoms are omitted)

波段的光透过率比  $\beta$ -BTC 晶体更好。此外, DCBPB 晶体还有更好的荧光性能。DCBPB 晶体的光学性质表明其在频率转换方面具有潜在的应用价值。

但 DCBPB 在制备过程中与  $\beta$ -BTC 伴生。因此, 降低  $\beta$ -BTC 的伴生、提高 DCBPB 的纯度对 DCBPB 后续应用具有重大的实际意义。为此, 本工作对 DCBPB 的合成过程进行研究, 优化了合成过程中的相关因素, 并对 DCBPB 与  $\beta$ -BTC 的相互转化过程进行了定量研究。

## 2 实验

### 2.1 材料与分析仪器

硫脲(纯度>99%, 天津市江天化工技术有限公司),  $\text{BiCl}_3$ (纯度>99%, 上海麦克林生化科技有限公司), 甲酸、去离子水、盐酸(纯度>99.5%, 天津市江天化工技术有限公司)。

MS105DU 型电子天平(梅特勒-托利多精密仪器有限公司), D/MAX2500 型 X 射线粉末衍射仪(XRD, 日本理学公司)。

### 2.2 甲酸-水体系中 DCBPB 合成

称取 0.3552 g 硫脲(0.00467 mol)置于 40 mL 结晶器中, 加入甲酸-水溶液 20 mL, 放入恒温水浴中, 开启搅拌溶解硫脲, 搅拌速率 200 r/min。待结晶器中溶液温度稳定在 40℃后, 加入 0.6306 g  $\text{BiCl}_3$  (0.002 mol), 反应 10 h 后过滤, 60℃下真空干燥 10 h, 称重。通过调整甲酸水体积配比、反应物摩尔配比及反应温度获得不同产物, 并进行 XRD 分析。

### 2.3 $\beta$ -BTC 与 DCBPB 的相互转化

#### 2.3.1 $\beta$ -BTC 向 DCBPB 转化

向 40 mL 结晶器中加入 20 mL 甲酸-水溶液, 设置搅拌速率为 200 r/min, 恒温水浴温度为 40℃, 待结晶器内温度稳定在 40℃后, 称取 1.0023 g  $\beta$ -BTC 粉晶加入结晶器中, 将该时刻作为转化过程的时间起点( $t=0$ )。转化时间  $t=10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120$  min 时, 用移液枪吸取结晶器中的悬浮物, 快速抽滤干燥, 进行 XRD 分析。

#### 2.3.2 DCBPB 向 $\beta$ -BTC 转化

向 40 mL 结晶器中加入 20 mL 盐酸( $\text{pH}=0.50$ ), 设置搅拌速率为 200 r/min, 恒温水浴温度为 40℃, 待结晶器内温度稳定在 40℃后, 称取 1.0031 g DCBPB 粉晶加入结晶器中, 将该时刻作为转化过程时间起点( $t=0$ )。转化时间  $t=1, 2, 3, 4, 5, 6$  h 时, 用移液枪吸取结晶器中的悬浮物, 快速抽滤干燥, 进行 XRD 分析。

### 2.4 产物纯度分析方法

本课题组<sup>[19]</sup>以硫脲与  $\text{BiCl}_3$  为原料, 在甲酸-水溶液中已经培养出了 DCBPB 的单晶, 并发现 DCBPB 晶体(黄色)只能在甲酸-水溶液中合成, 且在合成过程中可能有  $\beta$ -BTC 晶体(橙色)生成, 同时反应物  $\text{BiCl}_3$  在水中易水解生成  $\text{BiOCl}$ 。

在反应产物组成分析中, 主要考虑了 DCBPB,  $\beta$ -BTC 与氯氧化铋( $\text{BiOCl}$ ), 其中  $\beta$ -BTC 与 DCBPB 易在溶液中相互转化, 常规的液相测量方法难以测量混合物中二者各自的含量。因此本实验选用 XRD 半定量<sup>[20-24]</sup>的方法测定所得产品中 DCBPB,  $\beta$ -BTC 和  $\text{BiOCl}$  的含量。

使用文献<sup>[17,19,25]</sup>提供的方法制备出  $\beta$ -BTC、DCBPB 和  $\text{BiOCl}$  样品, 经多次悬浮纯后进行 XRD 分析, 得三种样品的 XRD 谱, 如图 2 所示。选择 DCBPB,  $\beta$ -BTC 和  $\text{BiOCl}$  分别在  $2\theta=16.6^\circ, 19.5^\circ, 24.0^\circ$  处的 XRD 衍射峰作为特征峰, 以该处纯物质的峰面积作为基准峰面积, 根据峰面积与基准峰面积的比值确定产物中各物质的含量。

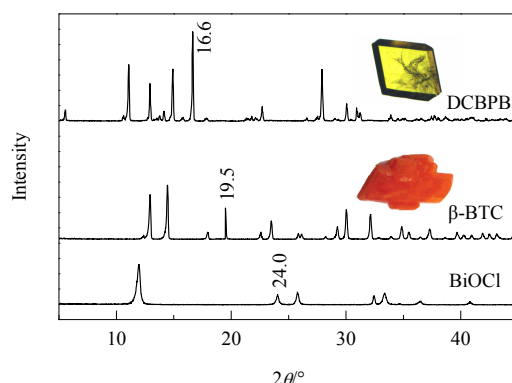


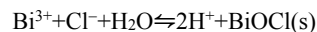
图2 纯 DCBPB,  $\beta$ -BTC 和  $\text{BiOCl}$  样品的 XRD 谱  
Fig.2 XRD patterns of pure DCBPB,  $\beta$ -BTC and  $\text{BiOCl}$

## 3 结果与讨论

### 3.1 DCBPB 合成过程优化

#### 3.1.1 反应溶剂配比的影响

通过调节甲酸与水的体积比(总体积 20 mL)得到不同的产物, 产物组成随甲酸体积分数的变化如图 3 所示。可以看出, 当甲酸体积分数为 0.2 时, 反应产物与  $\text{BiOCl}$  的 XRD 谱几乎完全一致, 且几乎没有 DCBPB 的特征峰, 表明此时  $\text{BiCl}_3$ (强酸弱碱盐)发生如下水解反应, 生成了  $\text{BiOCl}$ , 无 DCBPB 生成:



随甲酸体积分数增大, 产物中  $\text{BiOCl}$  含量持续下降, 在甲酸体积分数大于 0.6 后稳定在较低水平。纯甲酸中  $\text{BiCl}_3$  几乎不发生水解。

文献<sup>[18]</sup>报道盐酸中的  $\text{H}^+$  亦可抑制  $\text{BiCl}_3$  的水解, 但在盐酸中只能生成  $\beta\text{-BTC}$ 。本工作在甲酸-水反应体系中所获得最终产物主要为 DCBPB, 仅有少量  $\beta\text{-BTC}$  及其它副产物, 表明甲酸对生成 DCBPB 具有很高的选择性, 是制备 DCBPB 的关键因素。

随甲酸体积分数增大, 产物中 DCBPB 含量先快速

升高后逐步降低, 甲酸体积分数约为 0.6 时达最大值。甲酸抑制  $\text{BiCl}_3$  水解减少了其消耗, 促进 DCBPB 生成, 导致其含量升高。但甲酸体积分数超过 0.6 后,  $\text{BiCl}_3$  水解基本稳定, 而产物中 DCBPB 含量却减少, XRD 谱中有新的杂峰, 表明在高甲酸浓度下发生了副反应。

综上所述, 甲酸在反应中起抑制  $\text{BiCl}_3$  水解和选择性生成 DCBPB 的双重作用, 但高浓度甲酸会导致其它副反应发生, 降低产物中 DCBPB 含量。因此较优的甲酸体积分数为 0.6。

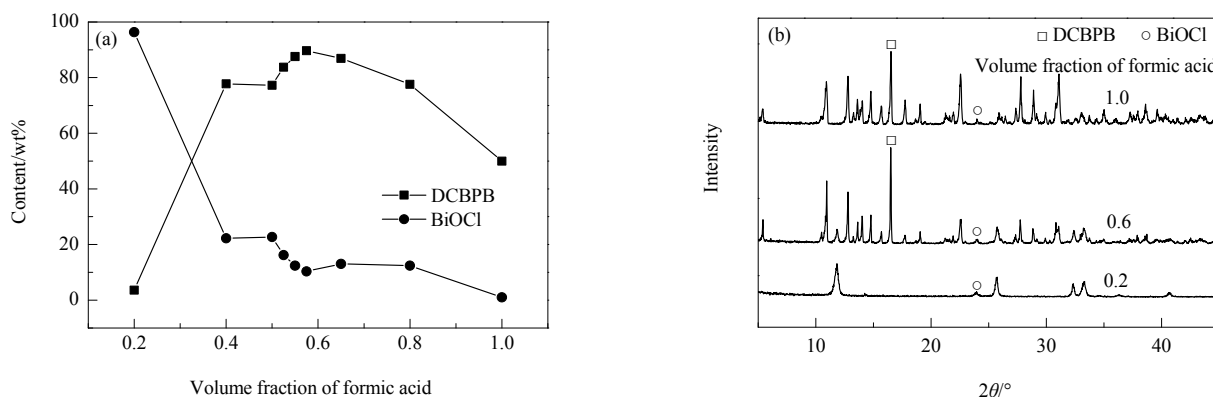


图 3 不同甲酸体积分数下产物的组成及 XRD 谱

Fig.3 Compositions of the products and their XRD patterns with different formic acid volume fractions

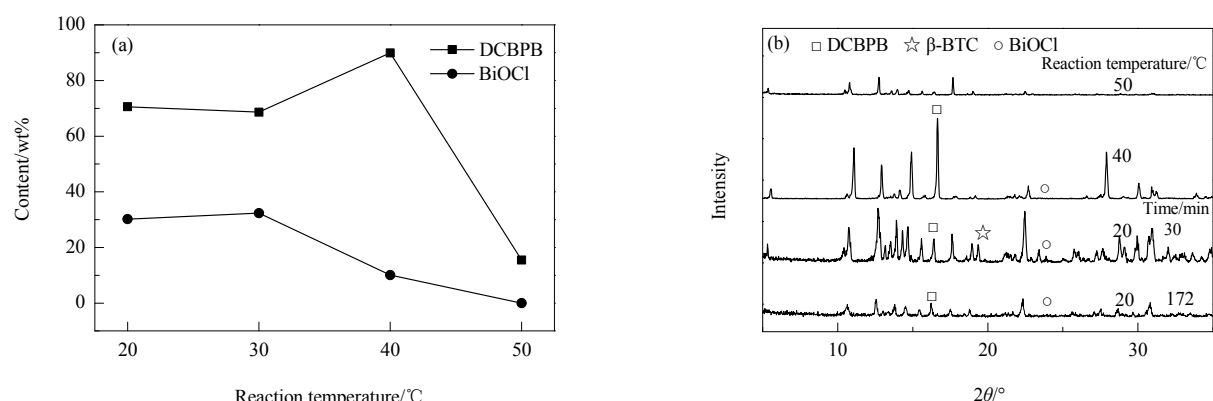


图 4 不同反应温度下产物的组成及 XRD 谱

Fig.4 Compositions of the products and their XRD patterns at different reaction temperatures

### 3.1.2 反应温度的影响

不同反应温度下反应产物的组成如图 4 所示。20 °C 时  $\text{BiCl}_3$  快速溶解, 颜色由无色透明变为黄绿色透明; 1 min 后溶液中有少量黄色悬浮物生成, 应为中间产物; 2 min 后悬浮物的颜色逐渐转变为橙红色, 且逐渐增多; 30 min 时基本稳定, XRD 分析发现此悬浮物含  $\beta\text{-BTC}$ ; 52 min 时溶液中橙红色悬浮物的颜色开始逐渐变为黄色; 172 min 后颜色不再变化, XRD 分析可知其主要为 DCBPB。综上所述, 制备 DCBPB 的过程分为两步:  $\beta\text{-BTC}$  生成和  $\beta\text{-BTC}$  向 DCBPB 转化。

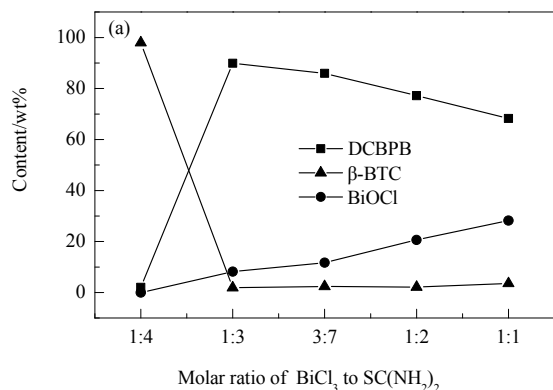
反应温度升至 30 和 40 °C 时, 溶液中出现中间黄色悬浮物的时间略滞后, 分别为 4 和 15 min, 这可能是由于温度升高后中间产物的溶解度增大, 导致达到饱和并析出晶体所需时间更长。反应过程中可见的悬浮物始终为黄色, 表明 30 和 40 °C 时  $\beta\text{-BTC}$  向 DCBPB 转化较快。50 °C 时 XRD 谱出现了新的杂质峰, 表明温度过高导致副反应生成了新物质。从图 4(a) 可以看出, 反应温度为 20 和 30 °C 时, 产物中 DCBPB 含量约为 70 wt%; 反应温度为 40 °C 时, DCBPB 含量增至 89.91 wt%, 这可能是因为  $\text{BiOCl}$  溶解度随温度升高而增大<sup>[25]</sup>, 且增幅大于

DCBPB 溶解度的增幅,从而使固相中 DCBPB 含量提高。

由以上分析可知,在 DCBPB 制备过程中存在  $\beta$ -BTC 中间产物和  $\beta$ -BTC 向 DCBPB 的转化过程。提高反应温度会增大转化速率;但  $\beta$ -BTC 向 DCBPB 的转化程度基本不受温度影响;不同反应温度下最终产物的 XRD 谱中  $\beta$ -BTC 的特征峰均较微弱。

### 3.1.3 反应物摩尔配比的影响

不同反应物  $\text{BiCl}_3$  与硫脲的摩尔配比时产物的组成如图 5 所示。可以看出,  $\text{BiCl}_3$  与硫脲的摩尔配比为 1:1 和 1:2 时,反应结束时没有析出晶体,可能是反应产物较少而溶解度较大的原因。将这两组反应液以  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  速度由  $40^\circ\text{C}$  冷却至  $20^\circ\text{C}$ ,维持 10 h,获得固体产品。当  $\text{BiCl}_3$  与硫脲的摩尔配比为 1:3 时,反应 15 min 后溶液中生成 DCBPB;摩尔配比为 1:4 时,反应 10 min 后溶液中出现  $\beta$ -BTC。



为验证降温对产物的影响,将摩尔配比为 1:3 和 1:4 的反应液以  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  速度冷却至  $20^\circ\text{C}$ ,维持 10 h。冷却前与冷却后产物的 XRD 谱稍有不同,产物中 DCBPB 纯度稍有降低。但缓慢冷却结晶过程能提高反应收率,可能是由于降温降低了产物的溶解度。

由图 5 可以看出,  $\text{BiOCl}$  含量随  $\text{BiCl}_3$  摩尔配比增大而增大。这是由于溶液中铋离子浓度增大,加剧水解反应,导致产物中  $\text{BiOCl}$  含量增大,DCBPB 含量减少。 $\text{BiCl}_3$  与硫脲摩尔配比为 1:4 时,反应产物主要为  $\beta$ -BTC,含量接近 100wt%。 $\text{Bi}^{3+}$  通常形成六配位化合物<sup>[19]</sup>,  $\text{Bi}^{3+}$  与硫脲的摩尔配比一般为 1:3, DCBPB 中的铋离子通过氯桥相连,而  $\beta$ -BTC 中不存在氯桥。当溶液中  $\text{BiCl}_3$  与硫脲的摩尔配比大于 1:3,过量的硫脲会抑制氯桥形成,从而生成  $\beta$ -BTC。当二者摩尔配比由 1:3 增加至 1:1 时,  $\beta$ -BTC 含量接近 0,表明硫脲浓度达到一定值后会强烈抑制氯桥生成。

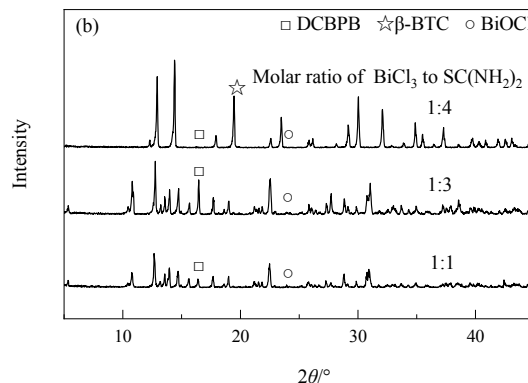


图 5 不同  $\text{BiCl}_3$  与硫脲摩尔配比下产物的组成及 XRD 谱

Fig.5 Compositions of the products and their XRD patterns with different molar ratios of  $\text{BiCl}_3$  to thiourea

## 3.2 $\beta$ -BTC 与 DCBPB 的相互转化

### 3.2.1 标准曲线

为减小操作误差,配制固定质量比的  $\beta$ -BTC 与 DCBPB 混合样品,根据各自特征峰的相对峰面积占比计算各自含量,结果见图 6。相对峰面积占比用  $A/(A+B)$  表示,其中 A 为样品在  $2\theta=16.6^\circ$  处 XRD 的峰面积与 DCBPB 基准峰面积之比, B 为样品在  $2\theta=19.5^\circ$  处的峰面积与  $\beta$ -BTC 基准峰面积之比。通过线性拟合得标准曲线方程  $y=0.9504x+0.002$ ,  $R^2=0.9800$ 。可以看出,用相对峰面积方法测定 DCBPB 与  $\beta$ -BTC 含量准确度较高。

### 3.2.2 $\beta$ -BTC 转化成 DCBPB

$\beta$ -BTC 向 DCBPB 转化过程中,随时间增加,悬浮物中的固体由红橙色逐渐转变为黄色,  $\beta$ -BTC 的特征峰强度逐渐减弱, DCBPB 的特征峰从无到有逐渐增强。根据峰面积和标准曲线(图 6)计算样品中 DCBPB 和  $\beta$ -BTC 的含量,如图 7 所示。可以看出, 10~30 min 时,

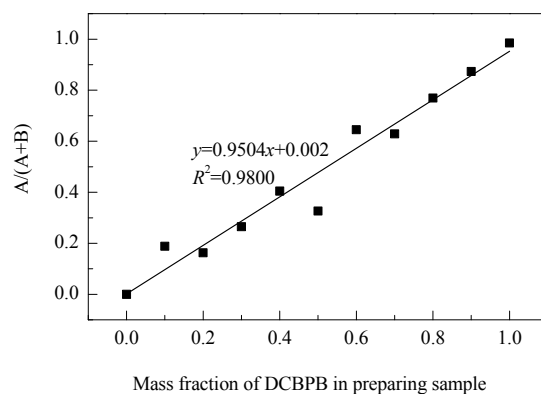
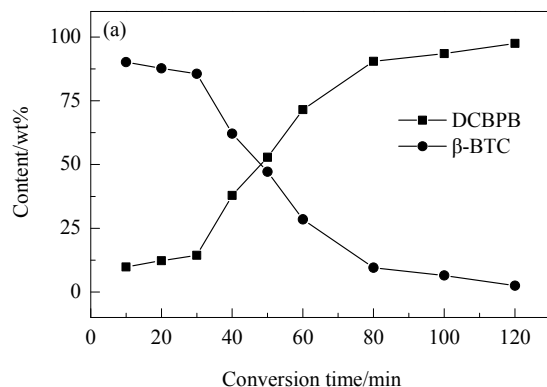


图 6 基于 XRD 特征峰的 DCBPB 定量标准曲线

Fig.6 Quantitative standard curve of DCBPB based on relative XRD peak area ratio

转化速度较慢,悬浮液中生成的 DCBPB 较少, DCBPB 处于成核过程,其生长表面较小,转化速率主要由 DCBPB 生长控制; 30~80 min 时,约 90wt% 的  $\beta$ -BTC 转

化为 DCBPB, 转化速度较快, 此时已存在大量晶核, 生长面积较大且反应物浓度较高, 所以转化速率较快; 80 min 后转化速度较慢, 此时大多数  $\beta$ -BTC 已转化为 DCBPB, 转化过程主要由  $\beta$ -BTC 浓度控制。120 min 时转化基本达平衡, XRD 几乎检测不到  $\beta$ -BTC 的特征峰, 表明  $\beta$ -BTC 几乎全部转化为 DCBPB, 其纯度高于 98wt%。



值得注意的是, 最终的 XRD 谱中未发现水解产物  $\text{BiOCl}$  的特征峰, 表明  $\beta$ -BTC 向 DCBPB 转化过程中  $\beta$ -BTC 中的配位单元  $[\text{BiCl}_6]^{3-}$ ,  $\text{BiCl}_3(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_3$  和  $[\text{Bi}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_6]^{3+}$  直接重构为  $[\text{BiCl}_5\text{SC}(\text{NH}_2)_2]^{2-}$  和  $[\text{Bi}_2\text{Cl}_4(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_6]^{2+}$ ,  $\beta$ -BTC 中多余的硫脲分子脱落后进入溶液。  $\text{BiCl}_3$  水解主要发生在生成  $\beta$ -BTC 阶段。

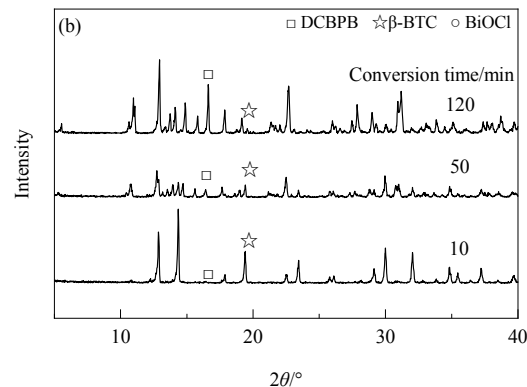


图7  $\beta$ -BTC 转化过程中固相的组成及其 XRD 谱随转化时间的变化

Fig.7 Solid phase composition and XRD patterns in  $\beta$ -BTC conversion process at different conversion time

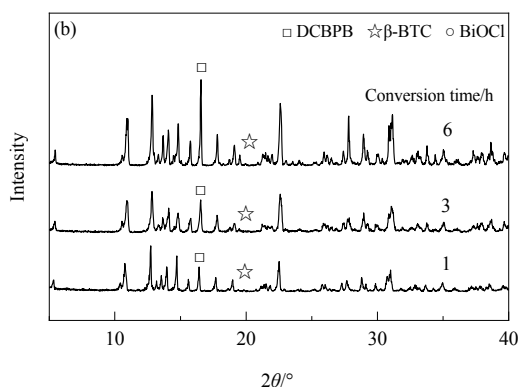
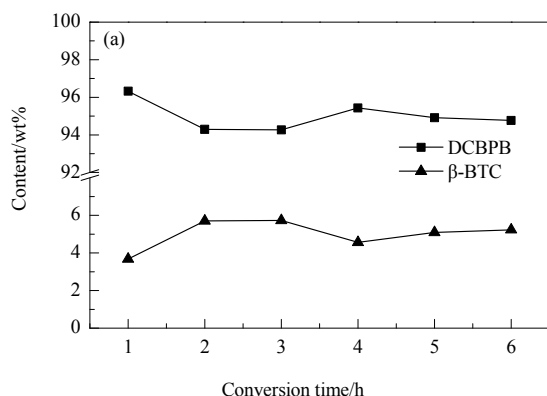


图8 DCBPB 转化过程中固相的组成及其 XRD 谱随转化时间的变化

Fig.8 Solid phase composition and XRD patterns in DCBPB conversion process at different conversion time

### 3.2.3 DCBPB 转化成 $\beta$ -BTC

$\beta$ -BTC 更易在盐酸溶液中生成<sup>[18]</sup>, 因此 DCBPB 向  $\beta$ -BTC 转化过程选用盐酸作为反应溶液。转化过程中间隔取样, 分析样品中各物质含量, 结果情况见图 8。可以看出, 随转化时间延长, 悬浮液中出现了少许橙色。DCBPB 的特征峰在各取样样品中均能观测到。与此同时,  $\beta$ -BTC 的特征峰从无到有, 表明有少量 DCBPB 在盐酸溶液(pH=0.50)中转变为  $\beta$ -BTC, 约 2 h 转化基本达平衡, 仅有约 5%的 DCBPB 生成了  $\beta$ -BTC。

总体来看, DCBPB 转化为  $\beta$ -BTC 可看成  $\text{BiCl}_3$  从固相脱离进入液相的过程, 而盐酸(pH=0.50)所含的大量  $\text{Cl}^-$  会抑制其脱离, 抑制 DCBPB 在盐酸中转化成  $\beta$ -BTC, 表明 DCBPB 晶体在盐酸中较稳定。

## 4 结 论

以硫脲与  $\text{BiCl}_3$  为原料, 在甲酸-水体系中合成 DCBPB, 研究了反应溶剂配比、反应温度及反应物摩尔比对合成产物中 DCBPB 含量的影响, 并考察了 DCBPB 与  $\beta$ -BTC 的相互转化过程, 得到如下结论:

(1) 甲酸是选择性生成 DCBPB 的关键因素, 提高甲酸浓度可抑制反应物水解, 同时会引起副反应; 反应温度升高可加快反应速率, 但不影响对 DCBPB 的选择性;  $\text{BiCl}_3$  与硫脲的摩尔配比是决定产品选择性的另一关键因素, 摩尔配比大于 1:3 时, 生成 DCBPB。

(2) DCBPB 的合成过程包含  $\beta$ -BTC 生成和  $\beta$ -BTC 向 DCBPB 转化 2 个阶段。  $\beta$ -BTC 向 DCBPB 转化前期



为成核过程控制,速度较慢;成核完成后转化速度加快,后期反应物浓度降低导致转化速率变慢。 $\beta$ -BTC 几乎可完全转化为 DCBPB,不发生水解反应,水解反应主要发生在  $\beta$ -BTC 生成阶段。

(3) 在 DCBPB 合成过程中,原料  $\text{BiCl}_3$  的水解不可避免,导致产物中 DCBPB 纯度最高为 89.91wt%。而  $\beta$ -BTC 向 DCBPB 的转化过程中没有水解发生,同时转化也很完全,所以通过  $\beta$ -BTC 向 DCBPB 转化可制备出纯度大于 98wt% 的 DCBPB 产品。

#### 参考文献

- [1] Franken P A, Hill A E, Peters C W, et al. Generation of optical harmonics [J]. *Physical Review Letters*, 1961, 7(4): 118–119.
- [2] Jang S H, Jen A K. Electro-optic (E-O) molecular glasses [J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2010, 4(1): 20–31.
- [3] Wu K C, Chen X H, Snijders J G, et al. Theoretical studies of nonlinear optical crystals in metal cluster compounds [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2002, 237/238/239(Part 1): 663–667.
- [4] Gaab M, Trukhan N, Maurer S, et al. The progression of Al-based metal-organic frameworks—from academic research to industrial production and applications [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2012, 157(4): 131–136.
- [5] Kirupavathy S S, Mary S S, Srinivasan P, et al. Investigations on the growth and characterization studies of cadmium thiourea acetate (CTA) single crystals [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2007, 306(1): 102–110.
- [6] Antochshuk V, Olkhovik O, Jaroniec M, et al. Benzoylthiourea-modified mesoporous silica for mercury(II) removal [J]. *Langmuir*, 2003, 19(7): 3031–3034.
- [7] Dibella S, Fragala I, Ledoux I, et al. Synthesis, characterization, optical spectroscopic, electronic structure, and second-order nonlinear optical (NLO) properties of a novel class of donor-acceptor bis(salicylaldiminato) nickel(II) schiff base NLO chromophores [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1997, 119(40): 9550–9557.
- [8] Xing G C, Jiang M H, Shao Z S, et al. Bis-thiourea cadmium chloride (BTCC)—a novel nonlinear optical crystal of organometallic complex [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 1987, 14(5): 302–308.
- [9] Bierbach U, Hambley T W, Roberts J D, et al. Oxidative addition of the dithiobis(formamidinium) cation to platinum(II) chloro am(m)ine compounds: studies on structure, spectroscopic properties, reactivity, and cytotoxicity of a new class of platinum(IV) complexes exhibiting S-thiourea coordination [J]. *Inorganic Chemistry*, 1996, 35(17): 4865–4872.
- [10] El Din A M S, El Hosary A A, Saleh R M, et al. Peculiarities in the behaviour of thiourea as corrosion-inhibitor [J]. *Materials & Corrosion*, 2015, 28(1): 26–31.
- [11] Elkholy A, Etman M, Kertit S, et al. Chemical and electrochemical inhibition studies of corrosion and hydrogen surface embrittlement: II.  $\text{Fe}_{0.81}\text{B}_{0.13}\text{Si}_{0.04}\text{C}_{0.02}$  amorphous alloy in molar HCl [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1989, 19(4): 512–518.
- [12] Henderson W, Nicholson B K, Rickard C E F. Platinum(II) complexes of chelating and monodentate thiourea monoanions incorporating chiral, fluorescent or chromophoric groups [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2001, 320(1/2): 101–109.
- [13] Lochran S, Bailey R T, Cruickshank F R, et al. The nonlinear optical properties of the crystal (S)-3-methyl-5-nitro-n-(1-phenylethyl)-2-pyridinamine [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104(29): 6710–6716.
- [14] Rajasekaran R, Ushasree P, Jayavel R, et al. Growth and characterization of zinc thiourea chloride (ZTC): a semiorganic nonlinear optical crystal [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2001, 229(1/2/3/4): 563–567.
- [15] Ushasree P, Jayavel R, Subramanian C, et al. Growth of zinc thiourea sulfate (ZTS) single crystals: a potential semiorganic NLO material [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1999, 197(1/2): 216–220.
- [16] Li M, Li R K. Crystal growth and characterization of a new polymorph of bismuth trithiourea chloride [J]. *CrystEngComm*, 2013, 15(20): 4176–4180.
- [17] Bhat S, Dharmaprakash S. A new metal-organic crystal: bismuth thiourea chloride [J]. *Materials Research Bulletin*, 1998, 33(6): 833–840.
- [18] Krishnakumar V, Sheik Saleem S, Guru Prasad L. Crystal structure, vibrational, and optical investigations of semiorganic nonlinear optical crystal:  $\text{Bi}_3[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_9\text{C}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2009, 40(8): 1011–1015.
- [19] Zhang L, Zhou L N, Hou B H, et al. Synthesis, growth, and characterization of a new thiourea and bismuth chloride complex with excellent nonlinear optical properties [J]. *Transactions of Tianjin University*, 2018, 24(6): 532–537.
- [20] Mei M, Li Y, Yang W F. Application of X-ray powder diffraction to quantitative analysis of pharmaceutical polymorphism [J]. *Chinese Journal of Modern Applied Pharmacy*, 2017, 34(9): 1356–1360.
- [21] Rius J, Plana F, Palanques A. A standardless X-ray diffraction method for the quantitative analysis of multiphase mixtures [J]. *Journal of Applied Crystallography*, 1987, 20(6): 457–460.
- [22] Wang N, Tao X L, Shi H H, et al. Application of process analytical tools in polymorphism of crystalline materials [J]. *Chemical Industry and Engineering*, 2017, 34(2): 1–9.
- [23] Klug H P, Alexander L, Kummer E. Quantitative analysis with X-ray spectrometer [J]. 1948, 20(7): 606–609.
- [24] Alexander L, Klug H P. Basic aspects of X-ray absorption in quantitative diffraction analysis of powder mixtures [J]. *Powder Diffraction*, 1948, 20(2): 66–69.
- [25] Xie D P, Fu C P. Study on preparation of pearlescent bismuth oxychloride by the method of bismuth chloride hydrolysis [J]. *Hunan Nonferrous Metals*, 2010, 26(6): 13–14, 60.