

• 研究论文 •

微孔 $[\text{Me}_4\text{N}]_2\text{HgGe}_4\text{S}_{10}$ 的溶剂热合成与表征

朱阳春^a 白音孟和^a 刘新^a 贾翠英^a 刘晓阳^b 安永林^{*,a}

(^a大连理工大学化学系 大连 116024)

(^b吉林大学无机合成与制备国家重点实验室 长春 130012)

摘要 用溶剂热方法合成了 $[\text{Me}_4\text{N}]_2\text{HgGe}_4\text{S}_{10}$ 。通过单晶 X 射线衍射, IR, DSC-TG 手段对其进行了表征。结果表明, 标题化合物属四方晶系, $I-4$ 空间群, 晶胞参数 $a=0.92687(8)$ nm, $c=1.43739(12)$ nm, $V=1.23484(18)$ nm³, $Z=2$, Mo K α $\lambda=0.071073$ nm, $R_1=0.0570$, $wR_2=0.1374$, 空旷骨架结构由超四面体 Ge_4S_{10} 与 HgS_4 四面体共用顶点连接而成, 有机模板离子在一维孔道中。该化合物具有一定的热稳定性, 在 320 °C 发生分解形成 GeS_2 。

关键词 溶剂热合成; 晶体结构; 开放骨架; 热稳定性

Solvothermal Synthesis and Characterization of an Open-Framework $[\text{Me}_4\text{N}]_2\text{HgGe}_4\text{S}_{10}$

ZHU, Yang-Chun^a BAIYIN, Meng-He^a LIU, Xin^a

JIA, Cui-Ying^a LIU, Xiao-Yang^b AN, Yong-Lin^{*,a}

(^a Department of Chemistry, Dalian University of Technology, Dalian 116024)

(^b Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparation, Jilin University, Changchun 130012)

Abstract An open-framework $[\text{Me}_4\text{N}]_2\text{HgGe}_4\text{S}_{10}$ (**1**) was solvothermally synthesized and characterized by single crystal diffraction, IR and DSC-TG techniques. Compound **1** was built up from supertetrahedra $\text{Ge}_4\text{S}_{10}^{4-}$ and HgS_4 , and has 1D channels with pore sizes of 0.94 nm \times 0.65 nm along direction a or b . TG-DSC results indicated that **1** has a good thermal stability in a nitrogen. Crystal data for **1**: $M_r=957.55$, space group $I-4$, $a=0.92687(8)$ nm, $c=1.43739(12)$ nm, $V=1.23484(18)$ nm³, $Z=2$, Mo K α $\lambda=0.071073$ nm, $R_1=0.057$, $wR_2=0.1374$ for 906 reflections with $I>2\sigma(I)$.

Keywords solvothermal synthesis; crystal structure; open-framework; thermal stability

微孔硫化物由于其独特的结构与物理化学性质, 使之在催化、离子交换以及新材料等领域有着广泛的应用前景^[1-4]。目前对这类化合物合成反应规律的认识十分有限, 多元微孔金属硫化物的合成一直是无机合成领域的难题^[5]。上世纪 90 年代, Yaghi 等^[6]以 $[\text{Me}_4\text{N}]_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}$ 和 $\text{Mn}(\text{Ac})_2$ 为原料, 在室温条件下通过自组装合成了微孔硫化物 $[\text{Me}_4\text{N}]_2\text{MnGe}_4\text{S}_{10}$, 并提出了以硫属原子簇为基本结构单元, 通过自组装法合成多元微孔硫化物的构想。然而由于过渡金属多数是亲硫元素, 当过渡金属离

子遇到硫属原子簇单元时通常生成无定型沉淀, 而这些沉淀溶解度一般很小, 从而导致合成反应的终止, 得不到目标产物。为了克服上述问题, Parise 等^[7,8]开展了水热条件下的研究工作, 并合成了 $[(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_2)_2(\text{H}_3\text{O})(\text{H}_2\text{O})]\text{Ag}_2\text{Ge}_4\text{S}_{10}$, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{Cu}_2\text{Ge}_2\text{S}_5$ 等微孔硫化物。但是在水热条件下通常很难获得较大尺寸的单晶样品, 以满足传统单晶衍射研究的要求, 从而为结构表征工作带来了很大的难度; 同时在水热条件下由于硫属原子簇容易发生水解, 导致更难溶的过渡金属硫化物的生成, 而不能

* E-mail: ylan@dlut.edu.cn

Received May 18, 2005; revised September 12, 2005; accepted November 7, 2005.

国家自然科学基金(No. 20071006)资助项目。

获得目标物相或高纯度的产物. 2,3-二巯基丙醇是一种螯合剂, 它可以同重金属离子形成十分稳定的可溶性螯合物. 为了开发多元微孔硫属化合物有效的合成路线, 我们以 $\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{SH})\text{CH}_2\text{OH}$ 为矿化剂, 系统地开展了多元硫属化合物溶剂热合成研究^[9,10]. 本文报道了一种由超四面体原子簇 Ge_4S_{10} 构成的微孔硫化物 $[\text{Me}_4\text{N}]_2\text{HgGe}_4\text{S}_{10}$ 的合成及表征.

1 实验部分

1.1 试剂

实验用试剂: HgI_2 (分析纯, 北京金星化工厂); 2,3-二巯基丙醇(化学纯); 吡啶(分析纯, 沈阳市试剂三厂); $[\text{Me}_4\text{N}]_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}$ 按文献[11]方法制备.

1.2 合成方法

分别称取 HgI_2 (0.046 g), $[\text{Me}_4\text{N}]_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}$ (0.097 g) 放入厚壁的 Pyrex 玻璃管中, 加入 2,3-二巯基丙醇-吡啶混合溶剂(体积比 1:3) 0.980 g, 封管后放进不锈钢反应釜中, 在 160 °C 反应 7 d, 取出后自然冷却到室温, 以无水乙醇和去离子水洗涤数次后得到黄色晶体, 产率 85%(以 Hg 元素计).

1.3 仪器及测试条件

利用 JSM-5600LV 扫描电镜(日本)上的 EDS 手段, 以 HgTe , Ge , FeS_2 为标准样定量分析产物中 Hg, Ge, S 的含量. 用 XRD-6000 粉末 X 射线衍射仪(日本岛津)鉴定物相, 管压 40 kV, 管流 30 mA, $\text{Cu K}\alpha$ 射线, 扫描范围 $5^\circ < 2\theta < 60^\circ$. 晶体结构分析在 Siemens Smart CCD X 射线单晶衍射仪上进行, 选取大小为 $0.35 \text{ mm} \times 0.30 \text{ mm} \times 0.27 \text{ mm}$ 的晶体, 采用石墨单色器, $\text{Mo K}\alpha$ 射线, 在 $2.61^\circ < \theta < 28.28^\circ$ 范围内收集 1527 个独立衍射点, 其中可观察衍射点为 906 个 [$I > 2\sigma(I)$], 数据经 LP 和经验吸收修正. 晶体结构用直接法解出, 并经全矩阵最小二乘

法修正. 该晶体属于四方晶系, $I-4$ 空间群, 晶胞参数 $a = 0.92687(8) \text{ nm}$, $c = 1.43739(12) \text{ nm}$, $V = 1.23484(18) \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $D_c = 2.183 \text{ Mg}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu = 11.830 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1024$, $\text{GOF} = 0.927$, 最后一致性因子为 $R_1 = 0.0570$, $wR_2 = 0.1374$.

2 结果与讨论

$[\text{Me}_4\text{N}]_2\text{HgGe}_4\text{S}_{10}$ 部分键长和键角见表 1 和表 2.

X 射线单晶分析结果表明, 标题化合物具有由超四面体原子簇 Ge_4S_{10} 和四面体 HgS_4 共用顶点形成的空旷骨架结构. 在该结构中仅存在一种畸变的 HgS_4 四面体, 它的每一个 $\text{Hg}-\text{S}$ 键长相同, 均为 0.2530 nm, 这与 HgS (辰砂)中 $\text{Hg}-\text{S}$ (0.2534 nm) 十分相近; $\text{S}-\text{Hg}-\text{S}$ 具有两种角度, 分别为 $126.4(2)^\circ$ 和 $101.75(8)^\circ$. 在超四面体 Ge_4S_{10} 中(图 1), 每个 GeS_4 具有相同的几何结构, GeS_4 之间共用三个顶点, $\text{Ge}-\text{S}$ 键长在 0.2161~0.2244 nm 之间, 其中端基 $\text{Ge}-\text{S}$ 最短, 这种情况在硫属原子簇化合物中是常见的^[12]. 在 Ge_4S_{10} 中 $\text{Ge}-\text{S}$ 平均键长为 0.2216 nm, 同硫代锗酸盐 $[\text{Me}_4\text{N}]_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}$ 及硫化锗中 $\text{Ge}-\text{S}$ 的平均键长相差不大, 这反映出 $\text{Ge}-\text{S}$ 键的共价本性. $\text{S}-\text{Ge}-\text{S}$ 的角度处于 $102.1^\circ \sim 111.94^\circ$ 之间, 可见 GeS_4 也存在一定程度的畸变.

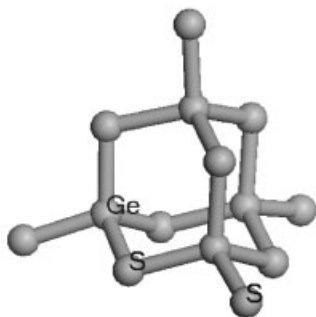
$\text{Ge}_4\text{S}_{10}^{4-}$ 是稳定的原子簇阴离子, 存在于很多可溶性的碱金属和有机铵硫代锗酸盐中. 从 $[\text{Me}_4\text{N}]_2\text{HgGe}_4\text{S}_{10}$

表 1 $[\text{Me}_4\text{N}]_2\text{HgGe}_4\text{S}_{10}$ 部分键长(nm)

$\text{Hg}(1)-\text{S}(1)\#1$	0.2530(4)	$\text{Hg}(1)-\text{S}(1)\#2$	0.2530(4)
$\text{Hg}(1)-\text{S}(1)\#3$	0.2530(4)	$\text{Hg}(1)-\text{S}(1)$	0.2530(4)
$\text{Ge}(1)-\text{S}(1)$	0.2161(4)	$\text{Ge}(1)-\text{S}(3)\#4$	0.2226(4)
$\text{Ge}(1)-\text{S}(2)$	0.2235(3)	$\text{Ge}(1)-\text{S}(3)$	0.2244(4)
$\text{S}(2)-\text{Ge}(1)\#5$	0.2235(3)	$\text{S}(3)-\text{Ge}(1)\#6$	0.2226(4)

表 2 $[\text{Me}_4\text{N}]_2\text{HgGe}_4\text{S}_{10}$ 部分键角($^\circ$)

$\text{S}(1)\#1-\text{Hg}(1)-\text{S}(1)\#2$	126.4(2)	$\text{S}(1)\#1-\text{Hg}(1)-\text{S}(1)\#3$	101.75(8)
$\text{S}(1)\#2-\text{Hg}(1)-\text{S}(1)\#3$	101.75(9)	$\text{S}(1)\#1-\text{Hg}(1)-\text{S}(1)$	101.75(9)
$\text{S}(1)\#2-\text{Hg}(1)-\text{S}(1)$	101.75(8)	$\text{S}(1)\#3-\text{Hg}(1)-\text{S}(1)$	126.4(2)
$\text{S}(1)-\text{Ge}(1)-\text{S}(3)\#4$	111.10(17)	$\text{S}(1)-\text{Ge}(1)-\text{S}(2)$	109.24(16)
$\text{S}(3)\#4-\text{Ge}(1)-\text{S}(2)$	111.11(13)	$\text{S}(1)-\text{Ge}(1)-\text{S}(3)$	102.51(16)
$\text{S}(3)\#4-\text{Ge}(1)-\text{S}(3)$	111.66(9)	$\text{S}(2)-\text{Ge}(1)-\text{S}(3)$	110.91(13)
$\text{Ge}(1)-\text{S}(1)-\text{Hg}(1)$	111.94(17)	$\text{Ge}(1)\#5-\text{S}(2)-\text{Ge}(1)$	106.3(2)
$\text{Ge}(1)\#6-\text{S}(3)-\text{Ge}(1)$	105.63(17)		

图1 $\text{Ge}_4\text{S}_{10}^{4-}$ 超四面体几何结构Figure 1 Geometry of a supertetrahedron anion $\text{Ge}_4\text{S}_{10}^{4-}$

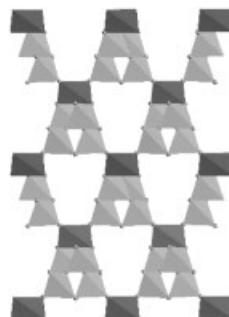
晶体结构可以看出, 这种阴离子与汞原子的连接方式和许多微孔磷酸盐中 PO_4 四面体与金属原子连接方式相同。

虽然很多过渡金属原子在硫化物中呈四面体配位, 但是到目前为止, 已合成出的由 Ge_4S_{10} 和过渡金属构成的多元硫化物单晶数量很少. 在相同的合成条件下, 我们以 $[\text{Me}_4\text{N}]_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}$ 为原料, 还开展了其它过渡金属硫锗酸盐的合成研究, 并成功地获得了与标题化合物具有相同结构的 $[\text{Me}_4\text{N}]_2\text{CdGe}_4\text{S}_{10}$ 单晶. 但是对于半径较小的 Mn, Fe, Zn, Co 等离子, 仅得到了具有方石英拓扑结构的微孔硫锗酸盐, 该硫锗酸盐仅由 Ge_4S_{10} 单元共用顶点连接而成, 过渡金属离子随机取代 Ge 原子进入骨架^[13]. 而 Yaghi 及 Ozin 等^[6,14]在室温条件下, 利用自组装合成了化合物 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{MGe}_4\text{S}_{10}$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}$), 它们与标题化合物具有相同的结构. 由此可以看出, 对于半径较小的第一过渡系列的金属, 可能是由于与 Ge 的半径差异较小, 溶剂热合成中发生过渡金属原子与 Ge 原子之间的取代, 形成具有方石英拓扑结构的硫化物. 而对于半径较大的过渡金属, 由于 Hg, Cd 难以同晶取代 Ge, 而形成与标题化合物同构的微孔硫化物.

标题化合物具有三维空旷骨架结构, 骨架密度(每 1 nm^3 晶体中四面体原子的数目)为 8, 远低于常见的沸石骨架密度(通常小于 20)^[15]. 在 a (或 b)轴方向, 该晶体存在由三个 Ge_4S_{10} 超四面体单元和三个 HgS_4 小四面体单元构成的 9 元环孔道, 孔道半径为 $0.94 \text{ nm} \times 0.65 \text{ nm}$, 阳离子 Me_4N^+ 在孔道中间(图 2).

红外光谱研究表明, 样品中存在四甲基铵离子. 在 2900 cm^{-1} 左右的宽带吸收为 C—H 伸缩振动所致, 1500 cm^{-1} 附近的吸收为 C—N 弯曲振动所致, $1300 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ 归属为 C—C 和 C—N 的伸缩振动(图 3).

对样品进行了 DSC-TG 研究, 在 $320 \text{ }^\circ\text{C}$ 附近有一个强的吸热峰, 相应的失重为 46%(图 4), 远远高于仅失去有机胺模板时的理论值(5.4%). 对失重后的剩余物用电子探针进行了组分鉴定, 发现其只含 Ge 和 S 两种元素. 由此推断, 在加热过程中 Hg^{2+} 被还原后挥发, 导致剩余物为 GeS_2 , 这与失重结果是非常吻合的. XRD 研究

图2 标题化合物沿 b 轴方向结构图Figure 2 View of the structure along the b axis for title compound

black tetrahedral: HgS_4 ; gray tetrahedral: GeS_4

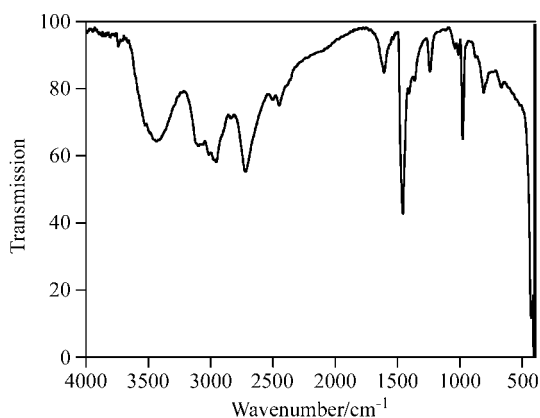


图3 标题化合物的红外光谱曲线

Figure 3 IR spectrum of title compound

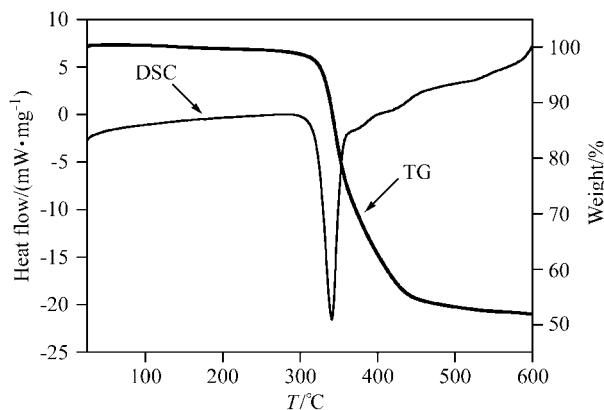


图4 标题化合物的 TG-DSC 曲线

Figure 4 TG-DSC curves of title compound

表明, 热分析残余物为结构未知的晶态 GeS_2 .

3 结论

用溶剂热方法合成了硫化物微孔材料, 该材料具有较好的热稳定性. 实验结果还表明, 2,3-二巯基丙醇在合成中是不可缺少的, 它与 Hg^{2+} 形成稳定的可溶性螯合物, 在多元微孔硫属化物的合成反应中起矿化剂作用,

使溶剂热反应顺利进行;同时也阻止了难溶HgS沉淀的生成,获得了纯的产物.

References

- 1 Bedard, R. L.; Wilson, S. T.; Vail, D.; Bennett, E. M.; Flanigen, E. M. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1989**, *49*, 375.
- 2 Sheldrick, W. S.; Wachhold, M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 206.
- 3 Wang, C.; Li, Y.; Bu, X.; Zheng, N.; Zivkovic, O.; Feng, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11506.
- 4 Wang, C.; Li, Y.; Bu, X.; Zheng, N.; Feng, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10268.
- 5 Sheldrick, W. S.; Wachhold, M. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 211.
- 6 Yaghi, O. M.; Sun, Z.; Richardson, D. A.; Groy, T. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 807.
- 7 Parise, J. B.; Tan, K. *Chem. Commun.* **1996**, 1687.
- 8 Tan, K.; Darovsky, A.; Parise, J. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7039.
- 9 Baiyin, M.; An, Y. L.; Liu, X.; Ji, M.; Jia, C. Y.; Ning, G. L. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3764.
- 10 An, Y.; Baiyin, M.; Liu, X.; Ji, M.; Jia, C.; Ning, G. *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 114.
- 11 Bowes, C. L.; Huynh, W. U.; Kirkby, S. J.; Malek, A.; Ozin, G. A.; Petrov, M.; Twardowski, M.; Young, D. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2147.
- 12 Krebs, B. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 113.
- 13 Zhu, Y. C.; Ye, L.; Baiyin, M. H.; Liu, X.; An, Y. L. *Chem. J. Chin. Univ.* **2004**, *25*, 2224 (in Chinese).
(朱阳春, 叶铃, 白音孟和, 刘新, 安永林, 高等学校化学学报, **2004**, *25*, 2224.)
- 14 Bowes, C. L.; Lough, A. J.; Malek, A.; Ozin, G. A.; Petrov, S.; Young, D. *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 283.
- 15 Cheetham, A. K.; Ferey, G.; Loiseau, T. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 3268.

(A0505181 SONG, J. P.; ZHENG, G. C.)