

一种层状锗酸盐的溶解热途径合成及其结构特征

郭 兵¹ 林秀珍¹ 任铁真^{*2} 袁忠勇^{*1,3}

(¹南开大学化学学院新催化材料科学研究所,天津 300071)

(²河北工业大学化工学院,天津 300130)

(³南开大学先进能源材料化学教育部重点实验室,天津 300071)

摘要: 采用苄胺作为结构导向剂,在吡啶-乙醇-氢氟酸溶剂热体系中合成得到层状锗酸盐 ICMM-8。对比文献报道的合成体系,本工作中溶剂热前体混合物的酸碱度对 ICMM-8 的晶化生成有着至关重要的影响,反应体系中反应物之间复杂的相互作用以及由此形成的缓冲机制对保持体系酸碱度起到重要作用。基于簇单元的概念对 ICMM-8 的结构进行分析,发现 ICMM-8 中包含的次级结构单元 SBU-6 与其他微孔锗酸盐中发现的特征簇单元有着显著的不同。

关键词: 锗酸盐;层状结构;结构导向剂;溶剂热;氟离子

中图分类号: O614.43^{†1}; O611.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)04-0604-07

Layered Germanate: Synthesis via Solvothermal Route and Structural Characteristics

GUO Bing¹ LIN Xiu-Zhen¹ REN Tie-Zhen^{*2} YUAN Zhong-Yong^{*1,3}

(¹Institute of New Catalytic Materials Science, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

(²School of Chemical Engineering and Technology, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

(³Ministry-of-Education Key Laboratory of Advanced Energy Materials Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: By using benzylamine as the structure-directing agent, the layered germanate ICMM-8 was solvothermally synthesized in the Pyridine-Ethanol-HF system. Compared with the reported synthesis, appropriate basicity of the precursor mixture in this work plays a key role for the formation of ICMM-8. Delicate and complex interactions between the reactants and the resulting buffering mechanism are considered to function in maintaining the expected basicity of the solvothermal media. The secondary building unit SBU-6 involved in ICMM-8 exhibits its distinct features that differentiate SBU-6 from several other known clusters found in the reported open-framework germanates.

Key words: germanate; layer structure; structure directing agent; solvothermal synthesis; fluoride ion

0 引 言

由于结构上包含规则均一的孔道,以硅铝酸盐沸石为代表的微孔分子筛在催化、吸附、分离和离子交换等工业领域获得了极为重要的应用。在元素周期表中,锗与硅处于同一主族的相邻周期,早期的研究者曾展开将锗作为杂原子引入沸石分子筛

骨架的研究。然而第一个具有微孔结构的纯锗酸盐直到 1990 年代初才被合成出来^[1-3];此后 20 多年时间里,超过 100 种具有微孔开放结构的锗酸盐、金属锗酸盐和杂合锗酸盐先后被报道。它们中一小部分是以 GeO_4 四面体为初级结构单元缩合而成,具有典型的沸石型骨架^[4-5];而大部分则具有非沸石型结构,即其骨架中不仅包含 GeO_4 四面体,同时还包

收稿日期:2010-11-01。收修改稿日期:2010-12-28。

国家自然科学基金(No.20803017,20973096),国家 973 计划(No.2009CB623502),及教育部创新团队(No.IRT0927)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: rtz@hebut.edu.cn, zzyuan@nankai.edu.cn, Tel: 022-23509610; 会员登记号: S06N0706M1006。

含 GeO_5 三角双锥/四角锥和 GeO_6 八面体^[6-22]。随后,人们对微孔锗酸盐的结构化学已有了清晰和理性的认识,其中簇单元的概念作为理解微孔锗酸盐结构化学的关键,已被大多数研究者所接受。然而,在揭示这些独特骨架结构的形成机理以及相应水热溶剂热合成体系的内在特征方面,仍然面临着巨大的挑战,尽管有不少研究者在各自的研究过程中已经发现了一些规律,并提出相应的机理模型^[23-26]。总的来说,对微孔锗酸盐骨架化合物形成机理的研究都是基于传统的沸石分子筛晶化模型,而相应的合成体系更为复杂,主要表现在多样化的溶剂介质、发挥多重功能的结构导向剂分子和特定类型的添加剂等等。

层状纯锗酸盐 ICMM-8 由西班牙 ICMM 研究小组^[27]于 2006 年首先合成得到的。他们使用混合的三乙烯二胺 (DABCO) 和乙二胺作为结构导向剂在乙醇-水溶剂热体系中合成了 ICMM-8,而 ICMM-8 骨架结构中不包含客体为质子化的乙二胺分子,没有 DABCO 组分;同时在只添加乙二胺的合成体系中得不到 ICMM-8。本文报道一种新的合成方法,在添加 HF 酸的吡啶-乙醇溶剂热体系中,采用苄胺作为结构导向剂成功合成出 ICMM-8。基于两个合成体系的比较分析,我们发现保持前体混合物的弱碱性是决定 ICMM-8 选择性晶化生成的重要因素,并进一步考察了 ICMM-8 独特的结构特征。

1 实验部分

1.1 ICMM-8 的合成

在容积为 22 mL 的四氟乙烯反应釜中,依次加入二氧化锗(GeO_2) 0.156 g、苄胺 1.0 mL、乙醇 1.0 mL、吡啶 3.0 mL 和 6 mol·L⁻¹ 的 HF 酸 0.3 mL(计算物质的量的比 GeO_2 :苄胺:乙醇:吡啶:HF:水=1:6.1:11.4:14.8:1.2:10.1)。反应物混合后于室温下磁力搅拌 1 h,形成外观均一的溶胶。溶剂热反应在 170 °C 下持续 96 h,反应完成后过滤收集得到固体产物,并用去离子水多次洗涤,置于空气中自然干燥,产率高于 80%。在光学显微镜下观察到产物为无色片状晶体。

1.2 结构解析

从产物中挑选尺寸 20~30 μm 的片状晶体进行单晶衍射结构分析。衍射实验在装配了增强型铜靶 $K\alpha$ 衍射($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$)和 CCD 面检测器的 Oxford Xcalibur-3 衍射仪上进行。SHELXTL 程序用

于结构解析和精修,数据吸收校正通过多次扫描方法进行。产物的粉末 XRD 表征是在装配了铜靶($K\alpha$, $\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$)的 Panalytical X'Pert Pro 衍射仪上进行,数据收集范围为 $2\theta=3^\circ\sim 50^\circ$ 。

2 结果与讨论

2.1 ICMM-8 产物的确认

以苄胺作为结构导向剂在 HF 酸存在下合成得到了无色片状的结晶产物,单晶衍射得到的晶体学数据为:单斜晶系,空间群 $P2_1/c$ (No.14)^[27], $a=1.135\ 42(3)\ \text{nm}$ 、 $b=0.888\ 01(5)\ \text{nm}$ 、 $c=0.991\ 34(8)\ \text{nm}$ 、 $\beta=90.73(0)^\circ$ 。这些基本的晶胞参数和更为详细的晶体学数据都清晰显示,这一结构与报道的 ICMM-8 完全一致,其中包含的客体分子是双质子化的乙二胺离子即 $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2^{2+}$ ^[27]。

根据单晶衍射得到的晶体学结构数据,使用 PowderCell v2.4 for Windows 计算机程序模拟了 ICMM-8 的粉末 XRD 图^[28],并和实测的 XRD 图进行对比,如图 1 所示。从图中可以看到,两个图中所有衍射峰的 2θ 角完全吻合,其中 100 晶面对应的衍射峰强度最大,表明得到的产物为单一纯相 ICMM-8,也验证了单晶结构数据的可靠性。然而,在衍射角 2θ 更高的区域,衍射峰的相对强度并不完全一致,这主要是因为片状结晶的 ICMM-8 在粉末 XRD 测试时在某些衍射方向上具有优先取向。

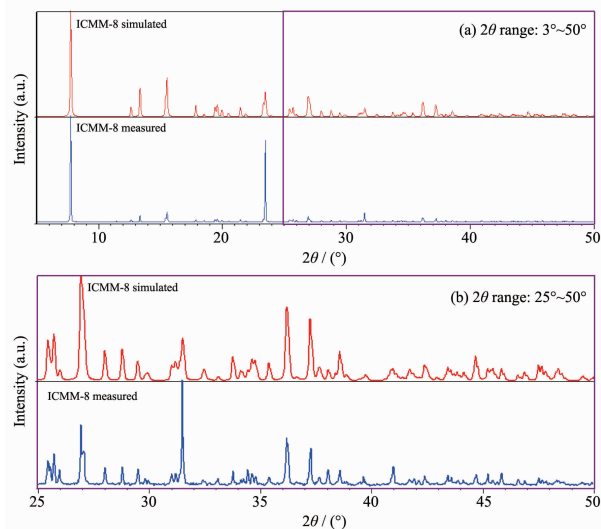


图1 ICMM-8 实验测得的粉末 XRD 图与计算模拟粉末 XRD 图对比

Fig.1 A comparison of the experimental and simulated powder X-ray diffraction patterns of the synthesized germanate ICMM-8

2.2 ICMM-8 的结构特征

关于 ICMM-8 的结构,文献中已有描述。以下从簇单元的观点重新认识这一结构。

如图 2 所示,ICMM-8 的无机骨架是由 GeO_4 四面体和 GeO_6 八面体两种初级单元构筑而成的。其结构可以看成两个部分:首先 GeO_4 四面体以三连接的方式构成(4,8,8)单层,而 GeO_6 八面体单元装饰在每个层的两侧。如果将每个 GeO_4 四面体简化为一个节点,那么可以清晰的观察到 GeO_4 四面体构成的(4,8,8)平面层。相对于理想化的(4,8,8)平面拓扑,由 GeO_4 平面层简化得到的拓扑点阵发生了明显的扭曲:理想化的(4,8,8)平面拓扑中包含正八边形的八元环,而 ICMM-8 骨架的单层中对应的八元环扭曲拉长成椭圆形。同样可以看到,在(4,8,8)平面拓扑中,每个节点都是三连接的,而每个 GeO_4

四面体单元具有 4 个配位端,因此剩余的 1 个配位端必须通过某种方式缩合或者终止。在 ICMM-8 骨架结构中,装饰于(4,8,8)层两侧的 GeO_6 八面体贡献出 2 个配位顶点,与邻近 2 个 GeO_4 四面体的顶点缩合,终止了 GeO_4 四面体的第 4 个配位端。在每个 Ge_4O_{12} 四元环单元中,2 个相邻四面体相对于 bc 平面具有相同的取向,而另外 2 个与前 2 个取向相反。因此,在每个 SBU-6 次级单元中,2 个 GeO_6 八面体以中心对称的方式装饰于 Ge_4O_{12} 四元环的两侧。需要注意的是,与其他微孔锗酸盐骨架化合物中包含的六配位锗原子相比,ICMM-8 结构中出现了包含 4 个羟基的 $\text{GeO}_2(\text{OH})_4$ 八面体单元,只有 2 个配位端参与缩合,而另外 4 个配位端被 OH 基团所终止,这种连接方式并不常见。

ICMM-8 的层与层之间没有直接的化学键作

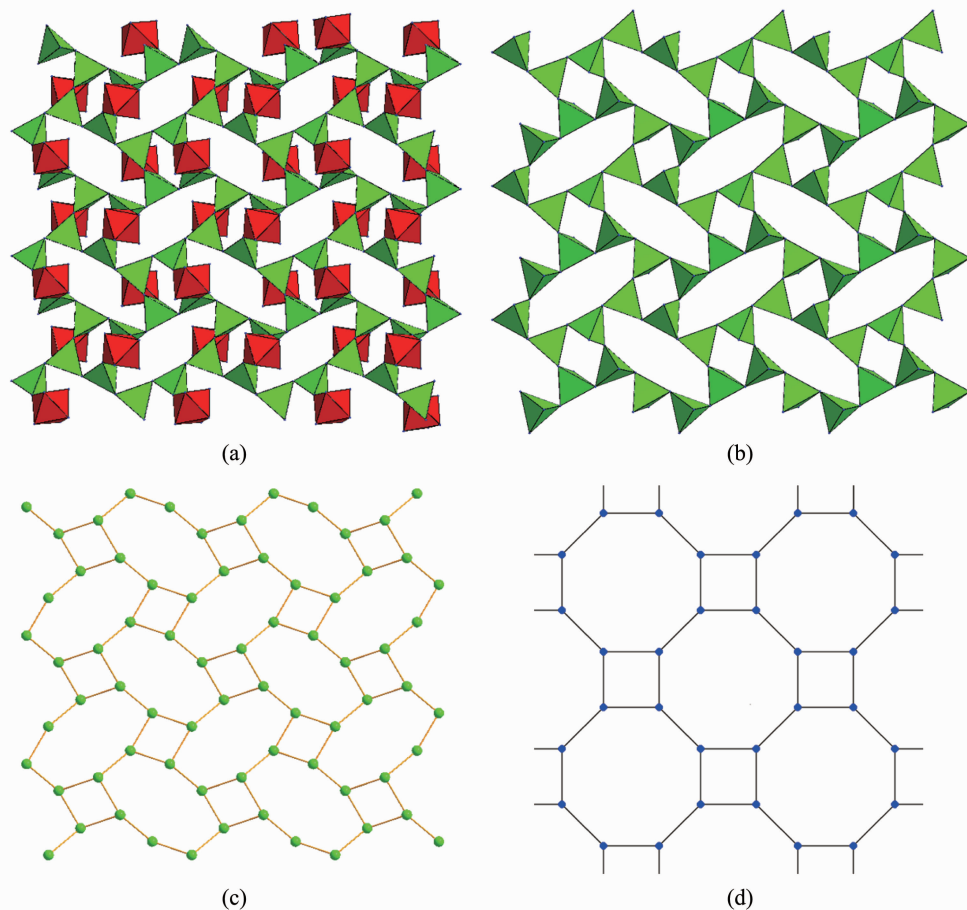


图 2 层状锗酸盐 ICMM-8 骨架结构及其包含的(4,8,8)层:(a) 从 a 方向看到的一个单层;(b) GeO_4 四面体构成(4,8,8)骨架层;(c) 抽象得到的(4,8,8)拓扑连接;(d) 理想化的(4,8,8)平面拓扑点阵,其中每个节点都完全等同;注:图中红色为 GeO_6 八面体,绿色为 GeO_4 四面体

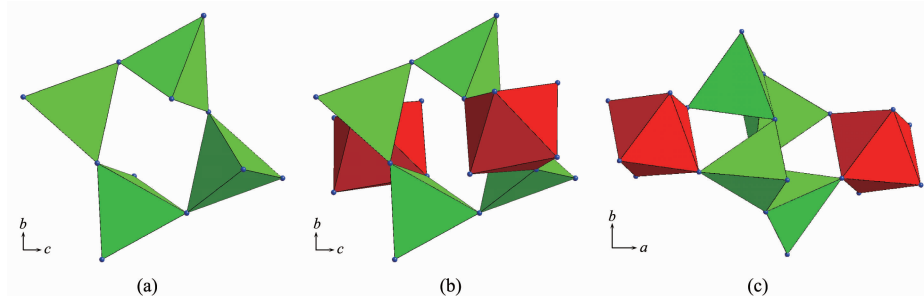
Fig.2 Framework of layered germanate ICMM-8, containing the (4,8,8) layer: (a) a single layer viewed along a ; (b) the (4,8,8) layer constructed by GeO_4 tetrahedra; (c) (4,8,8) planar topology abstracted from the single layer; (d) the idealized regular (4,8,8) topological plane, in which each node is identical

用, GeO_6 八面体以松散的方式装饰于层的两侧, 这导致了较大的层间距; 由于每个 GeO_6 八面体分别有 4 个配位终端被羟基基团终止, 层与层之间包含大量羟基基团。这种松散的层状结构特征直接反映到其较低的骨架密度 ($12 \text{ Ge} \cdot \text{nm}^{-3}$) 上。从热力学的观点来看, 相对于共价键紧密连接形成的三维致密晶格, 类似的松散结构在能量上是不利的, 由此推测 ICMM-8 热稳定性较差, 文献报道的 TG 结果验证了这一点。另一方面, 双质子化了的乙二胺阳离子填充于层间空隙内, 它们通过强烈的氢键作用与无机骨架连接。而每个单层两侧包含的大量羟基基团, 它们与客体乙二胺正离子之间存在着复杂而强烈的氢键作用, 这对 ICMM-8 结构的稳定化发挥了重要作用。

在 ICMM-8 层状结构中, 出现了由 6 个锗氧多

面体缩合而成的次级结构单元 SBU-6。SBU-6 的构成包括两部分, 首先 4 个 GeO_4 四面体缩合成中心对称的 Ge_4O_{12} 四元环, 2 个 GeO_6 八面体装饰于四元环的两侧, 分别与平面取向相同的 2 个相邻的四面体缩合, 共同的对称中心得以保持。组成平面层的 GeO_4 四面体以及相应的 GeO_6 八面体具有独特的取向, 因此 SBU-6 单元呈现一种独特的椅式构型, 如图 3 所示。

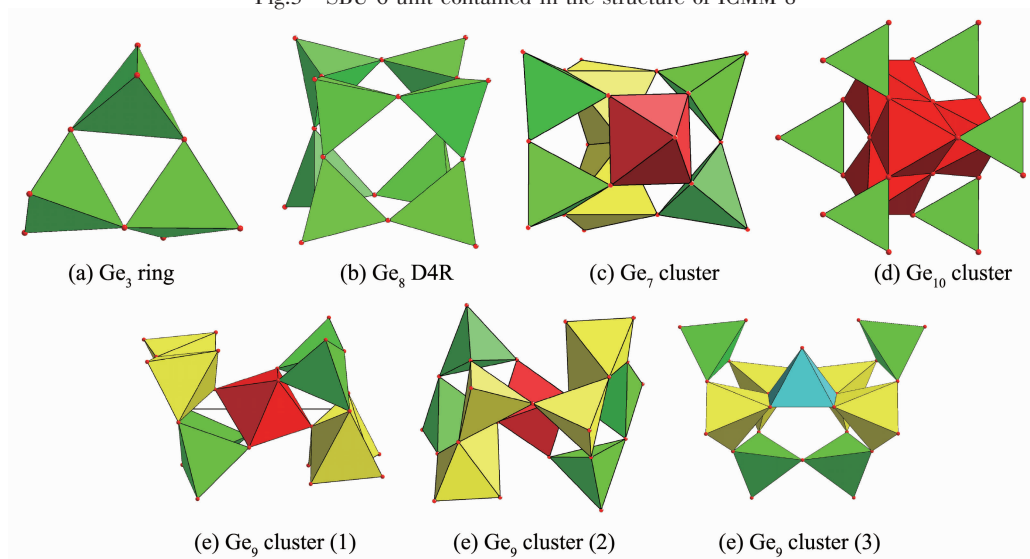
我们注意到, ICMM-8 中包含的 SBU-6 单元展现出一些独特的特征, 与已知的锗酸盐骨架化合物中发现的其他簇单元有着显著的不同^[29-31]。首先, SBU-6 单元中包含混合配位的锗原子, 因此不是沸石型结构单元; 另一方面, SBU-6 单元也不同于其他几种非沸石型簇单元(图 4)。在图 4 中, 除了 Ge_3 和 Ge_8 两种沸石型次级结构单元只包括单一的



(a) Ge_4O_{12} ring composed of four GeO_4 tetrahedra; (b) SBU-6 consisting of a Ge_4O_{12} ring and two GeO_6 octahedra; (c) viewed along c , the SBU-6 forms a Chair with two GeO_6 octahedra located centrosymmetrically against the Ge_4O_{12} ring

图 3 ICMM-8 结构中出现的 SBU-6 单元及其构型

Fig.3 SBU-6 unit contained in the structure of ICMM-8



GeO_4 tetrahedra are colored in green while GeO_5 trigonal bipyramids in yellow, GeO_5 quadrangular pyramids in cyan, and GeO_6 octahedra in red

图 4 微孔锗酸盐结构中常见的几种簇单元

Fig.4 Several clusters found in crystalline open-framework germanates

GeO_4 四面体并采取了顶点共享的(4,2)连接之外;其他 5 种非沸石型簇单元内部多面体都以更为紧凑的方式缩合:即在连接方式上除了顶点共享之外,还包含棱边共享的方式,同时其结构中都包含三配位的氧原子。而 SBU-6 单元中虽然包含了混合配位的锗原子,其内部 6 个多面体却是通过简单的顶点共享方式相互连接。因此 SBU-6 不应被识别为一种独特簇单元。虽然到目前为止,对于微孔锗酸盐骨架化合物中簇单元的识别并没有经过严格论证的规则,但是大多数研究者都认同一些基本规则:即簇单元内部以紧凑的方式缩合,而簇单元之间的连接则通过简单的顶点共享的方式实现;另外,特定的簇单元总是在结构不同的多个锗酸盐中反复出现,这也可以作为验证簇单元的一个依据。然而 SBU-6 的结构特征不能满足这些要求,到目前为止这一结构单元还没有在其他锗酸盐化合物中出现。

2.3 ICMM-8 合成体系的研究

2.3.1 两个合成体系的对比

我们采用添加 HF 酸的吡啶-乙醇溶剂热体系合成了 ICMM-8,这与文献报道的 DABCO-醇-水合成体系有着显著的不同^[27]。文献报道的系列合成试验显示,ICMM-8 的晶化生成对这一混合结构导向剂体系显示出独特而微妙的依赖性,即 ICMM-8 必须在乙二胺和 DABCO 同时存在的条件下才能生成。此前该研究小组曾在类似的 DABCO-正丁醇-水体系中合成了一个手性锗酸盐 ICMM-6^[32],其结构中包含的客体分子也是乙二胺;然而合成体系中初始添加的结构导向剂为 DABCO 而没有乙二胺,即 ICMM-6 结构中包含的客体分子乙二胺来自于 DABCO 的分解。结构导向剂在合成中发生结构转变并由次级客体分子导向特定结构的形成,这一现象在之前沸石分子筛合成研究中已经观察到^[33-34]。可能的结构转变包括异构化、碎化或环化、降解和缩合等。典型的是一类缩酮化合物(Ketal)作为结构导向剂,它们在合成中解构成尺寸更小的碎片分子,后者作为空间填充剂存在于主体骨架结构中^[35-36]。

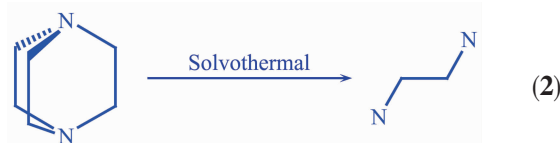
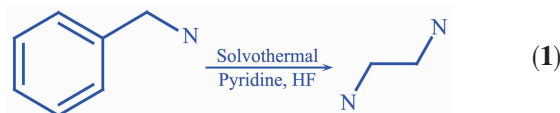
与文献报道的 ICMM-8 的合成方案相比,我们采用的 ICMM-8 的合成体系有着显著的差别。这些差别可以简要描述为以下 4 个方面:

(1) 溶剂体系不同:文献中 ICMM-8 的合成采用的是醇-水溶剂体系,前体反应物中包含了大量的水;我们的合成体系中采用的溶剂为吡啶,除了随 HF 酸加入少量水之外,没有额外添加水;

(2) 结构导向剂不同:我们的合成采用了单一的结构导向剂苄胺,而文献报道的合成采用了混合结构导向剂(乙二胺+DABCO),二者对 ICMM-8 晶化生成都是必要的,虽然最终产物 ICMM-8 结构中包含的客体分子只有乙二胺;

(3) 矿化剂离子不同:我们采取了含 F⁻离子的溶剂热合成体系,其中作为矿化剂是 F⁻离子在合成中的重要作用之一;而文献报道的是醇-水体系中不含 F⁻离子,基于对同类沸石分子筛合成体系的理解,其中的矿化剂为有机胺在水中电离出的氢氧根离子(OH⁻);

(4) 反应历程不同:在本研究采用的反应体系中,添加到反应体系中的是苄胺,产物 ICMM-8 结构中包含的客体分子是双质子化的乙二胺,合成中发生了结构导向剂的反应转化可用式(1)表示;而文献报道的 ICMM-8 合成体系中,结构导向剂为 DABCO 和乙二胺的混合物,是否发生胺转化反应作者并未提及。而在相似的水热体系合成锗酸盐 ICMM-6 的过程中,发生的胺转化反应如式(2)所示^[32]。



对于式(1)描述的转化反应的细节,目前还不完全清楚;一个已知的事实是,在通常有机反应体系中这一转化很难发生,已知文献也没有关于这一反应的记录。我们推测,水热溶剂热封闭体系中的高温高压条件使这些复杂的胺转化成为可能,同时体系中的某些组分,如胶体化的 GeO_2 或者 F⁻离子可能对转化反应起到一定的催化作用。实际反应的细节和历程可能非常复杂。

2.3.2 DABCO 对体系酸碱度的缓冲效应

文献报道的合成体系中同时包含乙二胺和 DABCO,对于 ICMM-8 的晶化生成都是不可或缺的,然而 ICMM-8 结构中包含的客体是质子化的乙二胺分子,而没有 DABCO;作者认为 DABCO 仍然发挥了结构导向剂的作用,然而对这一作用的具体细节没有进一步的讨论。我们提出新的模型来认识 DABCO 分子在合成体系中的角色。首先,DABCO 可能起到辅助结构导向剂的作用,即 DABCO 的存在

增强了乙二胺导向晶化 ICMM-8 的能力,这一增强效应可能与 DABCO 分子独特的三维空间构型有关,如图 5 所示。

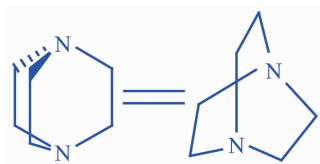
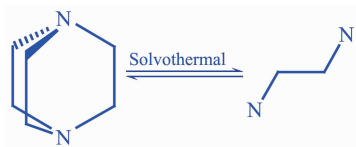


图 5 DABCO 分子的立体结构
Fig.5 3D structure of DABCO molecule

另一方面,我们认为 DABCO 对调节反应体系酸碱度、维持溶解热环境的稳定发挥重要作用,后者对于特定产物的选择性晶化至关重要,这一观点的提出是基于以下分析。乙二胺是一种很强的有机碱,DABCO 碱性明显弱于乙二胺;由此在醇-水溶剂热体系中,DABCO 的存在对体系的酸碱度等物理化学性质的变化起到一定的缓冲作用。这一缓冲机制类似于水溶液中的 pH 缓冲体系:可以将碱性较强的乙二胺和碱性较弱的 DABCO 看作一个缓冲对,二者之间的平衡对反应消耗等因素引起体系酸碱度的变化起到缓冲作用。下面事实可以作为支持这一观点的证据:在文献报道的优化合成方案中,反应物体系中 DABCO 的物质的量是乙二胺的 3 倍。这是因为如果把乙二胺-DABCO 作为一个缓冲对,DABCO 含量越高,其缓冲效应越显著,对维持体系酸碱度和晶化环境更有利。同时基于这一结果可以知道,ICMM-8 对晶化环境的要求相当苛刻。

除了这一缓冲效应,DABCO 可能通过另一种方式对 ICMM-8 晶化环境的稳定发挥作用。比较发现,制备 ICMM-6 的 DABCO-醇-水体系与 ICMM-8 的合成体系非常相似,不过初始添加的结构导向剂为 DABCO,而 ICMM-6 结构中不包含的客体分子是乙二胺,即其中发生了结构导向剂的转化:DABCO $\rightarrow$ 乙二胺。基于两个合成体系中反应物组成以及反应条件上明显的相似性,DABCO 分解转化可能同样发生于 ICMM-8 合成体系中。推测的一种可能是,反应中 DABCO 分解生成乙二胺,分解反应不能彻底进行而达到如式(3)表示的平衡,而这一平衡也对缓冲体系物理化学性质的骤变做出贡献,保证 ICMM-8 晶化环境的持续稳定。



(3)

2.3.3 HF 酸对合成体系酸碱度的调节作用

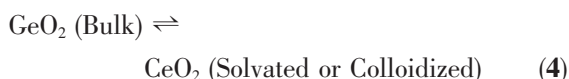
虽然本研究采用的合成途径与文献报道的有着显著的不同,但是 ICMM-8 晶化生成的环境条件有一些共性:其中反应体系的酸碱度是影响 ICMM-8 晶化生成的重要因素。

初始反应物体系较弱的碱性环境有利于 ICMM-8 的晶化合成。在文献的合成方法中,前体混合物的 pH 值为 8.5。乙二胺的碱性较强,而体系中包含大量的水和乙醇的稀释作用,降低了体系的碱度。另一方面,碱性较弱的 DABCO 对于维持体系的酸碱度发挥缓冲效应。这些因素共同维持了 ICMM-8 晶化生成的弱碱性环境。

在本研究采取的 F⁻离子合成体系中,结构导向剂苄胺是很强的有机碱,而溶剂吡啶呈弱碱性;由上述分析可知,虽然强-弱碱组合可以作为一个有效的缓冲对,由于没有大量的水发挥稀释功能,整个体系的碱度将会增强。与文献报道的合成体系中前体混合物的 pH 值 8.5 相比,这样碱度更强的环境不利于 ICMM-8 的晶化生成。然而,我们的合成体系中同时添加的 HF 酸,将起到降低体系碱度的作用;这也是 HF 酸在本合成体系中最重要功能之一。我们没有测定反应物溶胶体系的 pH 值,因为根据定义,pH 值主要适用于稀的水溶液体系。实际上,在保持其它合成参数不变的条件下,不添加 HF 酸的合成尝试只得到了重结晶的 GeO₂。在以往的研究中,不少研究者发现在沸石分子筛和其他无机晶态骨架化合物的合成体系中添加 F⁻离子通常会导致截然不同的结果。F⁻离子在这些合成中发挥的独特作用引起了极大的关注,其中作为矿化剂是 F⁻离子在合成中最为重要的角色之一。

在本研究采用包含 F⁻离子的溶剂热体系中,弱碱性溶剂吡啶能够对体系酸碱度的变化起到一定的缓冲作用,由此对维持晶化环境的稳定做出贡献。此外 GeO₂、苄胺和 HF 酸三者之间微妙的反应和互动关系也成为维持产物品化环境的重要因素。已知 GeO₂ 是一种酸性为主的两性氧化物,它能与碱发生反应,除了常见无机强碱之外,碱性的有机胺也能与 GeO₂ 发生作用,作用的强弱主要决定于所采用的有机胺碱性的强弱;同时 HF 酸对 GeO₂ 表现出特殊的反应活性。GeO₂ 微溶于水,而有机胺或者 HF 的存在都能对 GeO₂ 起到增溶作用。同时有机胺和 HF 酸会发生酸碱中和,由此它们会相互抑制对方的增溶作用。这 3 种反应物之间微妙的反应

和互动关系对溶剂热环境的特性和产物的晶化产生特殊影响。首先,卞胺和 HF 酸之间的量比关系成为影响体系酸碱性的重要因素,进而决定整个溶剂热体系的酸碱环境。其次,三者之间的量比关系决定了 GeO_2 在反应体系中的状态。基于此前分子筛晶化合成机理的研究,组成骨架的 T 原子源在反应体系中以尺寸 3~5 nm 的微小粒子实体的形态,作为参与骨架晶化组装的单元;这一模型也适用于微孔锗酸盐骨架化合物合成体系^[24]。从块体 GeO_2 到细微粒子实体的转化被描述为溶剂化或者胶体化过程 (Solvated/Colloidized),即在液相反应物的作用下,块体 GeO_2 转化为尺寸更小的活性粒子实体,如下反应式所示,



基于有机胺和 HF 酸对 GeO_2 的反应活性,3 种反应物之间微妙的反应关系将会影响 GeO_2 的溶剂化过程,进而对维持反应体系的酸碱度及其反应环境的稳定性也做出贡献。

基于以上分析知道,虽然两个合成途径包含的结构导向剂和其他反应物体系有着显著的不同,但是它们有一些共同的特征:保持体系的酸碱度在适当的范围内对于 ICM-8 产物的晶化生成非常重要。而合成体系中反应物之间的反应与相互作用以及由此形成的缓冲机制对维持晶化环境的稳定发挥作用。期望这一观察有助于理解同类溶解热晶化体系中特定产物的选择性晶化机制。

参考文献:

- [1] Cheng J, Xu R, Yang G. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, **1991**, 6:1537-1540
- [2] Cheng J, Xu R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 7:483-485
- [3] Jones R H, Chen J, Thomas J M, et al. *Chem. Mater.*, **1992**, 4:808-812
- [4] Li H, Yaghi O M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120:10569-10570
- [5] Conradsson T, Dadachov M S, Zou X. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2000**, 41:183-191
- [6] Li H, Eddaoudi M, Richardson D A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120:8567-8568
- [7] Plévert J, Gentz T M, Laine A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123:12706-12707
- [8] Plévert J, Gentz T M, Groy T L, et al. *Chem. Mater.*, **2003**, 15:714-718
- [9] Shi L, Bonneau C, Li Y, et al. *Cryst. Growth Design*, **2008**, 8:3695-3699
- [10] Beitone L, Loiseau T, Férey G. *Inorg. Chem.*, **2002**, 41:3962-3966
- [11] Zhang H, Zhang J, Zheng S, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**, 42:6595-6597
- [12] Pan Q, Li J, Ren X, et al. *Chem. Mater.*, **2008**, 20:370-372
- [13] Pan Q, Li J, Ren X, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 120:7986-7989
- [14] Christensen K E, Shi L, Conradsson T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128:14238-14239
- [15] Ren X, Li Y, Pan Q, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131:14128-14129
- [16] Zhou Y, Zhu H, Chen Z, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40:2166-2168
- [17] Lin Z, Zhang J, Zheng S, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2004**, 74:205-211
- [18] Bu X, Feng P, Stucky G D. *Chem. Mater.*, **2000**, 12:1505-1507
- [19] Attfield M P, Al-Ebini Y, Pritchard R G, et al. *Chem. Mater.*, **2007**, 19:316-322
- [20] Zou X, Conradsson T, Klingstedt M, et al. *Nature*, **2005**, 437:716-718
- [21] Christensen K E, Shi L, Conradsson T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128:14238-14239
- [22] Bonneau C, Sun J, Sanchez-Smith R, et al. *Inorg. Chem.*, **2009**, 48:9962-9964
- [23] Piccione P M, Yang S, Navrotsky A, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106:3629-3638
- [24] Corma A, Davis M E. *ChemPhysChem*, **2004**, 5:304-313
- [25] Burton A W, Zones S I, Elomari S. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2005**, 10:211-219
- [26] Zones S I, Hwang S J, Elomari S, et al. *C. R. Chimie*, **2005**, 8:267-282
- [27] Snejko N, Medina M E, Gutierrez-Puebla E, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**, 45:1591-1594
- [28] Kraus W, Nolze G. *Powdercell Version 2.3 for Windows*, Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing, Germany, **1999**.
- [29] Férey G. *J. Solid State Chem.*, **2000**, 152:37-48
- [30] O'Keeffe M, Eddaoudi M, Li H, et al. *J. Solid State Chem.*, **2000**, 152:3-20
- [31] Férey G, Mellot-Draznieks C, Loiseau T. *Solid State Sci.*, **2003**, 5:79-94
- [32] Medina M E, Iglesias M, Snejko N, et al. *Chem. Mater.*, **2004**, 16:594-599
- [33] Pluth J J, Smith J V, Bennet J M, et al. *Acta Crystallogr. C*, **1984**, 40:2008-2011
- [34] Yan W, Yu J, Shi Z, et al. *Chem. Commun.*, **2000**:1431-1432
- [35] Lee H, Zones S I, Davis M E. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2006**, 88:266-274
- [36] Lee H, Zones S I, Davis M E. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109:2187-2191