铌硫簇离子的激光产生与质谱分析

黄荣彬 张 鹏 朱永宝** 郑兰荪*

(厦门大学化学系, 厦门 361005)

关键词: 激光等离子体反应 类芳香性 铌硫簇离子

黄建全、卢嘉锡等提出的 $[\text{Mo}_3\text{S}_4]^{4+}$ 簇络中 Mo_3S_3 簇环具有类芳香性本质的观点,已逐渐为国内外化学者所接受^[1]。围绕着这一思想,我们最近在自制的仪器上进行了铌与硫的激光等离子体反应。在高温的激光等离子体中,各种物种一般皆有较高的内能,所以只有结构很稳定的化合物离子才可能较大量地生存下来,为质谱计所检测。铌仅比钼少一个价电子, Nb_3S_4^+ 与 $[\text{Mo}_3\text{S}_4]^{4+}$ 是等电子的,铌与钼为同一周期的相邻元素,所以 Nb_3S_4^+ 很可能也同样具有类芳香性的 Nb_3S_3 簇环,结构比较稳定。如果是这样的话,它应当在激光等离子体质谱中有突出的信号强度。我们的实验结果正是如此。

图1 铌与硫激光等离子体反应产生的正离子的飞行时间质谱

Fig.1 Time-of-flight mass spectrum of positive ions generated with laser plasma reaction between niobium and sulfur

实验装置的原理与构造详见另文介绍^[2]。将分析纯的铌粉和硫粉按摩尔比1:2均匀混合后,压成3mm厚的圆片,置于距质谱计加速区8cm的样品架上。作用于样品的脉冲激光束的功率密度 $10^8 \text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$,波长532nm。质谱计的加速电压1kV,离子无场漂移距离1.15m,信号的取样速度 $2 \times 10^7 \text{s}^{-1}$ 。实验在 10^{-4}Pa 的真空下进行。

图1是实验记录的正离子质谱。图中出现的主要是单电荷离子及少量双电荷离子,这是激光等离子体的特点,也是我们选择铌为反应物的原因,因为带4个正电荷的 $[\text{Mo}_3\text{S}_4]^{4+}$ 在激光等离子体中是难以产生与存在的。从图1看,尽管经由等离子体反应产生的铌硫簇离子的种类相当丰富,但是不同组成的离子的信号强度差别很大, Nb_3S_4^+ 的信号确实强于其它大小的 Nb_3S_m^+ 和 Nb_nS_4^+ 。

然而,图1中信号突出的簇离子不只是 Nb_3S_4^+ 。凡是满足 $n < 4, m = n + 1; n \geq 4, m = n + 2$

的 $Nb_nS_m^+$ 的信号均很突出。如同苯并不是唯一的芳香烃, 上述簇离子也同样可能具有类芳香性。如 $Nb_5S_7^+$ 可以形成类似萘的结构, 有两个共轭的簇环, 其中的两个 S 原子是簇环上的硫帽, 1 个 Nb 原子和 1 个 S 原子则为两个 Nb_3S_3 簇环所共用。 $Nb_4S_6^+$ 中的 4 个 Nb 原子如形成正四面体, 则 6 个 S 原子正好位于四面体的 6 条棱上, 形成 4 个 Nb_3S_3 簇环。

当然, 以上根据对正离子质谱的分析所描绘的结构模型还有待于结构数据和量化计算的证明。但是, 这些推测已经从实验同时记录的负离子质谱得到佐证。在这些由等离子体反应产生的负离子中, 信号强度较突出的依次是 NbS_6^- 、 $Nb_2S_7^-$ 、 $Nb_3S_8^-$ 、 $Nb_4S_{10}^-$ 、 $Nb_5S_{11}^-$ …… , 均比相应的正离子恰恰多了 4 个 S 原子 (及因所带电荷极性不同而增加的 2 个电子), 这显然不可能是巧合, 而是反映出了铌硫簇合物的结构规律, 很可能与簇合物的类芳香性有关。

上述可能具类芳香性的正离子只是簇合物中的簇整, 配位都是不饱和的, 只有在等离子体中才能存在, 但是相应的负离子却可能是配位饱和或接近饱和的。如 NbS_6^- 就满足 18 电子规则。在 $Nb_3S_8^-$ 中, 如 S 原子均成桥或帽配位, 每个硫原子只保留一对孤对电子的话, 则体系中的价电子总数是 48 个, 与 Lauher 计算的骨架为三角形的簇合物中的价电子数 (CVE) 相等^[3]。同样算得 $Nb_4S_{10}^-$ 的价电子数是 61 个, 相应于正四面体的构型 (CVE = 60); $Nb_5S_{11}^-$ 的价电子数 87 个, 相应正八面体构型 (CVE = 86); $Nb_5S_{11}^-$ 中的价电子数也比三角双锥构型 (CVE = 72) 应有的少 2 个。

迄今为止, 类芳香性的研究还限于 $[3+3]$ 的类苯六元簇环。我们的观点如能得到进一步的证实, 必将加深对金属簇合物结构本质的认识。

参 考 文 献

- [1] 卢嘉锡, 结构化学, 1989, 8 (5), 327
- [2] 郑兰荪等, 分析仪器, 1991, 3, 35
- [3] Lauher, J.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101, 2604

MASS SPECTROMETRY OF NIOBIUM AND SULFUR MIXED CLUSTER IONS GENERATED IN LASER PLASMA

Huang Rongbin Zhang Peng Zhu Yongbao Zheng Lansun*

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

ABSTRACT

Cluster ions of niobium and sulfur were generated in laser plasma reactions on a self-built apparatus. Among all $Nb_nS_m^+$, the cluster cations with the compositions of $n < 4$, $m = n + 1$; $n > 3$, $m = n + 2$ have special high ion intensities in mass spectrum. The cluster anions of high intensities have four more sulfur atoms compared with the relative cations. By analogising to $[Mo_3S_4]^{4+}$ clusters, it is proposed that these cluster ions contain non-planar puckered rings with quasi-aromaticity.

Keywords: laser plasma reaction, quasi-aromaticity mixed cluster ions of niobium and sulfur