

学校编码：
学 号：20520131151635

分类号 _____ 密级 _____
UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

阴离子导向的高核银簇的合成与表征

The Synthesis and Characterization of Anion-Templated
High-nuclear Silver Clusters

汪 剑 宇

指导教师姓名： 王 泉 明 教 授
 林 玉 妹 副 教 授
专 业 名 称： 物 理 化 学
论文提交日期： 2 0 1 6 年 5 月
论文答辩时间： 2 0 1 6 年 5 月
学位授予日期： 2 0 1 6 年 9 月

答辩委员会主席： 莫亦荣
评 阅 人： 盛天录 陶军

2016年 5 月



The Synthesis and Characterization of Anion-templated High-nuclear Silver Clusters

A Dissertation Submitted to the Graduates School in Partial Fulfillment of
the Requirements for the Master Degree of Science

By

Jian-Yu Wang

Supervised by

Prof. Quan-Ming Wang

Yu-Mei Lin

Department of Chemistry

Xiamen University

May, 2016

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为(王泉明 教授)课题(组)的研究成果,获得(王泉明 教授)课题(组)经费或实验室的资助,在(王泉明课题组)实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

| | |
|--|-----------|
| 摘 要..... | 9 |
| Abstract..... | 11 |
| 第一章 绪论..... | 13 |
| 1.1 阴离子模板法指导化合物合成的发展..... | 13 |
| 1.2 以多酸为模板法的银笼簇合物合成的发展..... | 17 |
| 1.3 以碳负离子为模板的超配位 C-Au 配合物的研究发展..... | 26 |
| 1.4 选题依据..... | 29 |
| 第二章 以 NH_4ReO_4 为前驱体的银簇合物的合成..... | 34 |
| 2.1 引言..... | 34 |
| 2.2 相关试剂和仪器..... | 34 |
| 2.3 化合物的合成..... | 35 |
| 2.4 单晶结构..... | 36 |
| 2.5 光谱性质..... | 37 |
| 2.6 小结..... | 38 |
| 第三章 以 $(\text{NH}_4)_6\text{MnMo}_9\text{O}_{32}$ 为前驱体合成的银簇合物..... | 39 |
| 3.1 引言..... | 39 |
| 3.2 相关试剂和仪器..... | 39 |
| 3.3 化合物的合成..... | 40 |
| 3.4 单晶结构..... | 42 |
| 3.5 光谱性质..... | 45 |
| 3.6 小结..... | 50 |
| 第四章 超配位 C-Ag(I) 化合物的合成和表征..... | 52 |
| 4.1 引言..... | 52 |
| 4.2 相关试剂和仪器..... | 52 |
| 4.3 化合物的合成..... | 53 |
| 4.4 单晶结构..... | 54 |
| 4.5 机理探讨..... | 56 |

| | |
|-------------------|-----------|
| 4.6 光谱性质..... | 58 |
| 4.7 小结..... | 60 |
| 总结与展望..... | 62 |
| 晶体学数据..... | 63 |
| 论文列表..... | 79 |
| 致 谢..... | 80 |

厦门大学博硕士论文摘要库

Catalogue

| | |
|--|----|
| Abstract..... | 11 |
| Chapter I Introduction..... | 13 |
| 1.1 The development of anion-templated compound..... | 13 |
| 1.2 The development of POM-Templated silver cluster..... | 17 |
| 1.3 The development of hypercoordination C-Au compound..... | 26 |
| 1.4 Topic basis..... | 29 |
| Chapter II Synthesis of NH_4ReO_4 templated silver cluster..... | 34 |
| 2.1 Introduction..... | 34 |
| 2.2 Relevant Reagent and Instrument..... | 34 |
| 2.3 Compound Synthesis..... | 35 |
| 2.4 Single-crystal Structure..... | 36 |
| 2.5 Spectral Quality..... | 34 |
| 2.6 Brief Summary..... | 38 |
| Chapter III Synthesis of $(\text{NH}_4)_6\text{MnMo}_9\text{O}_{32}$ templated silver cluster..... | 39 |
| 3.1 Introduction..... | 39 |
| 3.2 Relevant Reagent and Instrument..... | 39 |
| 3.3 Compound Synthesis..... | 40 |
| 3.4 Single-crystal Structure..... | 42 |
| 3.5 Spectral Quality..... | 45 |
| 3.6 Brief Summary..... | 50 |
| Chapter IV The synthesis of hypercoordination C-Ag compound..... | 52 |
| 4.1 Introduction..... | 52 |
| 4.2 Relevant Reagent and Instrument..... | 52 |
| 4.3 Compound Synthesis..... | 53 |
| 4.4 Single-crystal Structure..... | 54 |
| 4.5 Discussion on mechanism..... | 56 |
| 4.6 Spectral Quality..... | 58 |

Catalogue

| | |
|----------------------------|----|
| 4.7 Brief Summary..... | 60 |
| Summary and Prospect | 62 |
| Crystal data | 63 |
| Thesis List..... | 79 |
| Ackownlegement | 80 |

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

近年来, 阴离子模板法应用于高核银簇的合成受到人们极大的关注。阴离子模板可以控制团簇的形状和尺寸, 还深刻影响团簇的物理化学性质。引入新型的阴离子为模板是构筑结构新颖、性质优良的高核银簇合物的重要手段。本文通过不同的方法引入多样化的阴离子, 包括简单的无机阴离子 $[\text{ReO}_4]^-$ 、复杂的多酸阴离子 $[\text{Mn}_3\text{Mo}_{14}\text{O}_{56}]^{17-}$, $[\text{MnMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$ 以及碳负离子等, 合成了一系列有趣的高核银簇合物, 并发现了银簇的包裹形式对于稳定一些特殊的阴离子有重要作用。

论文主要有以下内容:

一、以 NH_4ReO_4 为前驱体合成银簇合物。将 NH_4ReO_4 和 $\text{AgC}\equiv\text{C}^t\text{Bu}$ 和 AgSbF_6 反应可以得到簇合物 $\text{Ag}_{24}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_{20}(\text{ReO}_4)(\text{SbF}_6)_3$; 当把银盐 AgSbF_6 换成 AgPF_6 时, 获得了另一例簇合物 $\text{Ag}_{18}(\text{C}\equiv\text{CBu})_{12}(\text{ReO}_4)_6$ 。三种阴离子 $[\text{SbF}_6]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 和 $[\text{ReO}_4]^-$ 存在模板和阴离子竞争效应, 发现 $[\text{ReO}_4]^-$ 是更好的阴离子模板, 而 $[\text{SbF}_6]^-$ 倾向于充当外围阴离子。

二、选取易转化的 $(\text{NH}_4)_6\text{MnMo}_9\text{O}_{32}$ 多酸为前驱体, 和炔银 $\text{AgC}\equiv\text{C}^t\text{Bu}$ 反应, 获得了以罕见的内消旋体新型多酸 $(\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}_2\text{Mo}_{14}\text{O}_{56})$ 为模板的银簇合物 $[\text{Ag}_{64}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_{38}(\text{CF}_3\text{COO})_8(\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}_2\text{Mo}_{14}\text{O}_{56})](\text{OH})$ (化合物3); 将 $(\text{NH}_4)_6\text{MnMo}_9\text{O}_{32}$ 多酸引入硫银体系获得了一例以 $[\text{MnMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$ 为模板的银簇合物 $\text{Ag}_{44}(\text{SPR}^i)_{22}(\text{tfa})_{14}(\text{MnMo}_6\text{O}_{24})$ (化合物4), 而将多酸引入硫银和磷配体体系中获得了以 $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ 为模板的银簇合 $[\text{Ag}_{21}(\text{SphBu}^i)_{12}(\text{dppp})_6(\text{Mo}_7\text{O}_{24})(\text{MeCN})_2](\text{OTf})_3$ (化合物5)。活泼性的多酸阴离子在反应条件下会自组装转化成不同形式的阴离子, 并指导合成了不同核数的新型银簇。

三、以碳负离子为模板的C-Ag超配位簇合物的合成。利用苯乙炔银为原料, 在四甲基氢氧化铵碱性的条件下引入碳源, 获得了首例以一碳六银为核心的超配位银簇合物 $\text{C}@\text{Ag}_{30}(\text{PhC}\equiv\text{C})_{22}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_4$, 该簇合物在固态和液态都能发出强烈荧光。将苯乙炔银换成对甲基苯乙炔银, 获得了类似物超配位簇合物 $\text{C}@\text{Ag}_{30}(\text{MePhC}\equiv\text{C})_{22}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_4$ 。

关键词 阴离子模板 银簇 多酸 超配位化合物

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

In recent years, the anionic template used in high silver clusters nuclear synthesis is of great concern. Anionic template can control the shape and size of the clusters, but also a profound impact on the physical and chemical properties of the clusters. The introduction of new anion as a template is an important means to build a new structure, excellent properties of high nuclear Silver Clusters. This paper introduces a variety of anions by various methods, including simple inorganic anion $[\text{ReO}_4]^-$, polyoxometalate anion $[\text{Mn}_3\text{Mo}_{14}\text{O}_{56}]^{17-}$, $[\text{MnMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$ and carbon negative ions, to synthesize a series of interesting high nuclear silver clusters and found a package in the form of silver clusters stabilized for some special anion.

Paper has the following contents:

I. The synthesis of NH_4ReO_4 anion as the precursor into a silver cage-like compounds. By introduce into the system of $\text{AgC}\equiv\text{C}^t\text{Bu}$ and AgSbF_6 , we can get the compound $\text{Ag}_{24}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_{20}(\text{ReO}_4)(\text{SbF}_6)_3$ and another compound can $\text{Ag}_{18}(\text{C}\equiv\text{CBu})_{12}(\text{ReO}_4)_6$ be obtained by changing the AgSbF_6 into AgPF_6 , there are templated and anion-competed effect among these $[\text{SbF}_6]^-$, $[\text{PF}_6]^-$ and $[\text{ReO}_4]^-$ anion and find that $[\text{ReO}_4]^-$ would be the better anion template and $[\text{SbF}_6]^-$ tend to be peripheral anion.

II. The synthesis of converted $(\text{NH}_4)_6\text{MnMo}_9\text{O}_{32}$ anion as the precursor into $\text{AgC}\equiv\text{C}^t\text{Bu}$ and AgCF_3COO , so the compound $[\text{Ag}_{64}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_{38}(\text{CF}_3\text{COO})_8(\text{Mn}_3\text{Mo}_{14}\text{O}_{56})](\text{OH})$ and consisting of the racemic polyoxometals $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}_2\text{Mo}_{14}\text{O}_{56}]^{17-}$ can be obtained. By adding $(\text{NH}_4)_6\text{MnMo}_9\text{O}_{32}$ into the system of alkyne silver, compound $[\text{Ag}_{44}(\text{SPr}^i)_{22}(\text{tfa})_{14}(\text{MnMo}_6\text{O}_{24})]$ can be obtained by adding $(\text{NH}_4)_6\text{MnMo}_9\text{O}_{32}$ into the system of sulfur silver and while compound $[\text{Ag}_{21}(\text{SphBu}^i)_{12}(\text{dppp})_6(\text{Mo}_7\text{O}_{24})(\text{MeCN})_2](\text{OTf})_3$ can be get in the system of sulfur silver and phosphorus ligand. Polyoxometalate anion inert under the reaction conditions can be converted into different forms of self-assembled anionic and directed the synthesis of a new different silver cluster.

III. The synthesis of carbanion as the template into hypercoordination C-Ag compound. This is the first example C-Ag hypercoordination $\text{C}@\text{Ag}_{30}(\text{PhC}\equiv\text{C})_{22}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_4$ with strong fluorescence intensity in the absence of Me_4NOH methanol solution. We can get another hypercoordination $\text{C}@\text{Ag}_{30}(\text{MePhC}\equiv\text{C})_{22}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_4$ on the basis of previous instead of the $\text{PhC}\equiv\text{C}@\text{Ag}$ into $\text{MePhC}\equiv\text{C}@\text{Ag}$.

Keywords : Anion template, hypercoordination carbon atom, silver cluster, polyoxometalate ;

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第一章 绪论

1.1 阴离子模板法指导化合物合成的发展

金属阳离子作为模板控制反应的研究由来已久，在1974年，人们就开始利用金属离子的尺寸大小及亲水性来合成冠醚和穴状化合物。但是阴离子的扩散能、pH敏感性和相对高的溶剂自由能^[1]等性质，限制了其发展。然而阴离子尺寸多样化、构型多变的特点使其近20年越来越多的被关注，作为模板指导化合物的合成也引起人们的兴趣。

1998年，Mingos^[2]等人用含有取代基的炔合成了含有卤素离子模板的笼状的炔银配合物，这也是第一个含有阴离子模板的炔银化合物，之后阴离子模板法合成银簇的研究就进入了停滞阶段。直到2008年，王泉明课题组合成了一系列的以简单阴离子模板的银簇化合物，开启了阴离子模板控制合成银簇化合物的新进程，并引起了广泛的关注。

由于卤素阴离子简单的球状对称和多样的半径(由氟的1.33Å到碘的2.20Å)，使得这类化合物成为了简单的多功能模板试剂，指导一系列有机和金属有机的自组装，Hawthorne等在1991年报道了如图1.5所示的第一例以氯离子为模板的化合物^[3]。

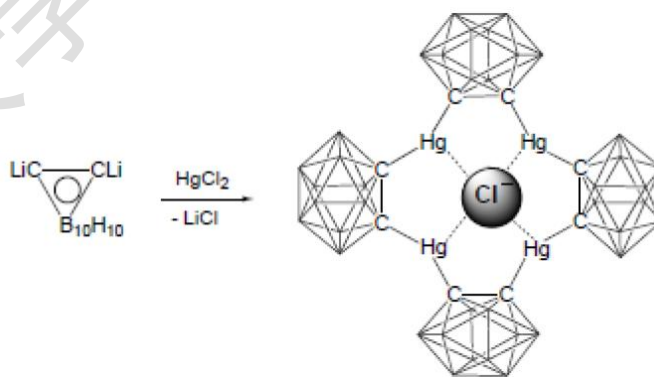


图 1.1 四核汞化合物的合成与结构

在氯离子存在的情况下锂化物与氯化汞反应得到4核汞的化合物，在碘离子存在的情况下最终产物的结构与图1.1中化合物结构类似，不同的是碘离子位于四个汞形成的平面上，距此平面约有1.25Å。此后，卤素离子被广泛用于合成金属大环化合物。

Lehn^[4, 5]等人利用卤素为模板合成了五核和六核的环状螺旋化合物，研究表明，在 FeCl_2 存在的情况下二价的铁盐与三联吡啶配体L反应可得到五核的环状螺旋化合物 $[\text{Fe}_5\text{L}_5\text{Cl}]^{9+}$ ，在溴离子存在的情况下则得到五核和六核螺旋化合物的混合物，在硫酸根存在的情况下只得到了六核的螺旋化合物 $[\text{Fe}_6\text{L}_6(\text{SO}_4)]^{10+}$ 。研究表明三联吡啶配体L与 FeCl_2 反应先形成一个线性的螺旋化合物，然后再慢慢转化成环状的螺旋化合物 $[\text{Fe}_5\text{L}_5\text{Cl}]^{9+}$ ，反应过程和结构如下图1.2 所示。

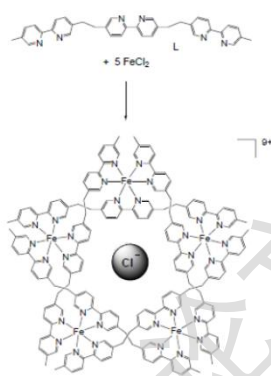


图 1.2 $[\text{Fe}_5\text{L}_5\text{Cl}]^{9+}$ 的合成

Zheng 等人近来报道了以卤素离子为模板的一系列多核镧系金属大环化合物的合成^[6, 7]。当卤素离子是氯离子或溴离子时，镧系元素高氯酸盐通过络氨酸控制的水解可形成多核的氢氧根镧系化合物，通式 $[\text{Ln}_{15}(\mu_3\text{-OH})_{20}(\mu_5\text{-X})]^{24+}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}; \text{Ln}=\text{Eu}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Pr}, \text{Eu}$)，结构如下图1.3 所示：

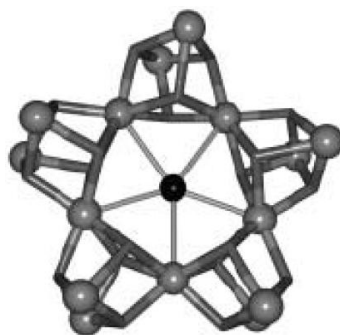


图 1.3 $[\text{Ln}_{15}(\mu_3\text{-OH})_{20}(\mu_5\text{-Cl})]^{24+}$ 的结构

上图中的五角形结构是由五个立方烷 $[\text{Ln}_4(\mu_3\text{-OH})_4]_8^+$ 的结构单元组成，中间卤素离子与金属中心的距离比相应的卤素离子和金属的半径和要长，故两者间主要是静电作用。当卤素离子是碘离子时，所得到的氢氧根镧系化合物的通式为 $[\text{Ln}_{12}(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{I})_2]_{18}^+$ ($\text{Ln}=\text{Dy}, \text{Er}$)，与Hawthorne 等所制备的以碘离子为模板的

汞化合物很类似，化合物是由四方形环状结构组成。

除了静电作用，氢键在有阴离子模板参与的反应中也起到了很大的作用。**Wright** 等人利用氢键的相互作用，合成以一系列以卤素离子为模板的大环化合物^[8]，其主要框架为 $\{P(\mu\text{-NBut})_2\}(\mu\text{-NH})_n$ ，如下图1.4 所示：

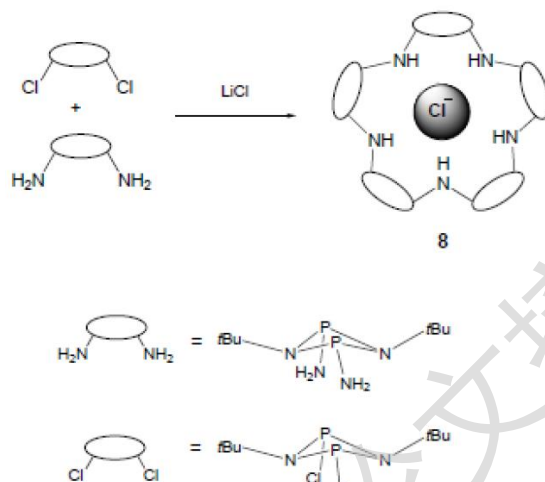


图 1.4 氯离子为模板控制的 $[ClP(\mu\text{-NBut})_2]$ 与 $[NH_2P(\mu\text{-NBut})_2]$ 的反应

这样的组装只有在特定的卤素离子存在的情况下才会发生，而在其它阴离子如三氟甲磺酸根，硝酸根以及乙酸根存在下主要产物都是单核金属的化合物，当往这个化合物里添加适量的卤素的时候可以得到相应的金属组装化合物，这进一步证实了卤素的模板作用。结构数据表明，氯离子整个大环框架的中心，并且和5个NH基团形成氢键。上述反应是在过量的LiCl 存在的情况下的主要产物，否则生成的 $\{P(\mu\text{-NtBu})_2\}(\mu\text{-NH})_4$ ，说明卤素在形成银笼状物的反应中起到很关键的作用。**Steel** 和**Summy** 合成了以氟离子为模板的6核银簇^[9]，如下图所示。研究表明，氟离子模板来自 $AgBF_4$ ，位于笼的中间。

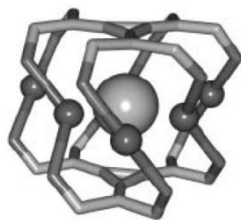
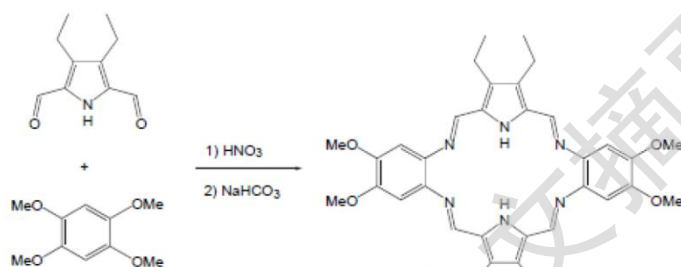


图 1.5 $[Ag_6L_2F][BF_4]_5$ 的结构

当用硝酸银和六氟磷酸银代替四氟硼酸银时，无法提供氟离子，也无法形成笼状的化合物，说明了阴离子可以很大程度上控制笼状化合物的合成。

早在1992年，Sessler等人^[10]就报道了硝酸根指导的大环反应。当用硝酸催化反应时，可以得到带有两个HNO₃分子的大环化合物C₃₆H₄₂N₆O₄·2HNO₃，反应如下图1.10所示，且分子上的HNO₃可用碳酸氢钠洗去，当用盐酸催化时不能得到下列的化合物，他们称为“阴离子模板效应”。



Dunbar 等人用镍盐与3,6-bis(2-pyridyl)1,2,4,5-tetrazine(bptz)反应得到了不同结构的产物，且可以通过改变条件，使得不同结构之间进行转换，证实了阴离子模板在合成中所起的重要作用^[11, 12]，如下图所示。

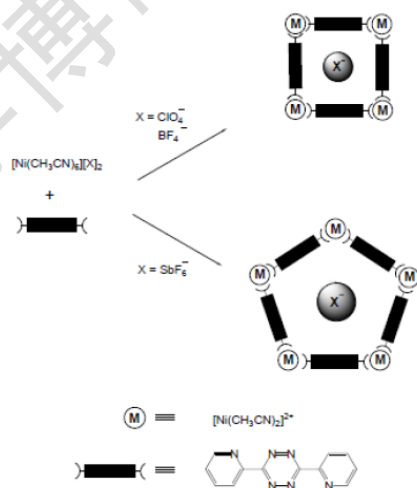


图 1.6 镍盐和3,6-bis(2-pyridyl)1,2,4,5-tetrazine(bptz)在不同阴离子模板控制下的反应

当模板为四面体的阴离子[BF₄]⁻和[ClO₄]⁻，产物主要为正方形的化合物，当模板换成[SbF₆]⁻时，主要产物就变成了五边形的化合物。因为，四边形的产物中有一个直径和阴离子[BF₄]⁻和[ClO₄]⁻相匹配的洞，将阴离子容纳在其中，而对于[SbF₆]⁻来说，这个空隙较小，因此在一定的条件下转变为更大的五角形的化合物。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库