

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 19120051301888

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

多核炔银配合物的合成与结构

Synthesis and Structure of Polynuclear Silver Alkynyl
Complexes

陈美丽

指导教师姓名: 王 泉 明 教授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2 0 0 8 年 6 月

论文答辩时间: 2 0 0 8 年 6 月

学位授予日期: 2 0 0 8 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2008 年 6 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，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的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：陈美丽

2008年 6月 18日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用于本文规定。

本学位论文属于

- 1、保密（）在 年解密后适用于本授权书
- 2、不保密

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名：陈美丽 日期：2008 年 6 月 18 日

导师签名：王泉明 日期 2008 年 6 月 18 日

目录

中文摘要

英文摘要

第一章 绪论	1
1.1 简单币金属炔化物结构	2
1.2 多核币金属炔化物研究进展	4
1.2.1 炔银化合物研究进展	4
1.2.2 炔铜化合物研究进展	12
1.2.3 炔金化合物研究进展	17
1.3 研究背景和合成策略	22
参考文献	23
第二章 实验部分	32
2.1 试剂及其缩写	32
2.2 测试仪器	32
2.3 合成	33
2.4 晶体学数据	39
第三章 阴离子的配位能力和反应比例调控的多核炔银配合物	44
3.1 引言	44
3.2 结果和讨论	44
3.2.1 晶体结构	44

3.2.2 X 射线粉末衍射模拟谱图和实验谱图对比	50
3.2.3 红外光谱	53
3.2.4 紫外可见光谱	53
3.2.5 发射光谱	54
3.3 小结	55
参考文献	55
第四章 阴离子的空间位阻和反应比例调控的多核炔银配合物	57
4.1 引言	57
4.2 结果与讨论	57
4.2.1 晶体结构	57
4.2.2 红外光谱	72
4.3 小结	72
参考文献	72
第五章 炔银配合物的超分子组装	73
5.1 引言	73
5.2 结果与讨论	73
5.2.1 晶体结构	73
5.2.2 配合物 15-17 的合成	77
5.3 小结	78

参考文献	78
第六章 两个新颖笼状炔银配合物	79
6.1 引言	79
6.2 结果和讨论	79
6.2.1 配合物 19 $\{ Ag_2C_2 \cdot 2[Ag(HOMeEtCC \equiv C)] \cdot 4Agtf \cdot 3(2,2' - bipy) \}_2$ 的 晶体结构	79
6.2.2 化合物 18 的结构	83
6.2.3 X 射线粉末衍射模拟谱图和实验谱图对比	83
6.2.4 红外光谱和拉曼光谱	84
6.3 小结	85
参考文献	85
附录一 化合物索引	87
附录二 缩写索引	88
附录三 在学期间发表论文	89
致谢	90

Contents

Abstract (Chinese)

Abstract (English)

Chapter 1 Introduction	1
1.1 Simple Coinage Metal Alkynyl Compounds	2
1.2 Polynuclear Coinage Metal Alkynyl Complexes	4
1.2.1 Silver Alkynyl Complexes	4
1.2.2 Copper Alkynyl Complexes	12
1.2.3 Gold Alkynyl Complexes	17
1.3 Background and Synthetic Strategy	22
Reference	23
Chapter 2 Experiment	32
2.1 Reagent	32
2.2 Instrumentation	32
2.3 Synthesis	33
2.4 Crystal Data	39
Chapter 3 Silver Alkynyl Oligomers Controlled by the Type of Anions and the Ratio of Reactants	44
3.1 Introduction	44
3.2 Results and Discussion	44
3.2.1 Crystal Structures	44
3.2.2 Powder XRD Patterns	50

3.2.3 IR Spectra	53
3.2.3 UV-Vis Spectra	53
3.2.5 Emission Spectra	54
3.3 Summary	55
References	55
Chapter 4 Polynuclear Silver Alkynyl Clusters Controlled by Steric Hindrance of Anions and the Ratio of Reactants	57
4.1 Introduction	57
4.2 Results and Discussion	57
4.2.1 Crystal Structures	57
4.2.2 IR Spectra	72
4.3 Summary	72
References	72
Chapter 5 Supramolecular Construction of Silver Alkynyl Systems	73
5.1 Introduction	73
5.2 Results and Discussion	73
5.2.1 Crystal Structures	73
5.2.2 Syntheses of Complex 15 , 16 and 17	77
5.3 Summary	78

References	78
Chapter 6 Two Novel Silver Cage Compounds	79
6.1 Introduction	79
6.2 Results and Discussion	79
6.2.1 The Crystal Structure of { Ag ₂ C ₂ • 2[Ag(HOMeEtCC≡C)] • 4Ag _{tfa} • 3(2,2'-bipy) } ₂	79
6.2.2 The Structure of Compound 18	83
6.2.3 Powder XRD Patterns	83
6.2.4 IR and Raman Spectra	84
6.3 Summary	85
References	85
Appendix I: Index of Complexes	87
Appendix II: Index of Abbreviation	88
Appendix III: Publications Based on Research Findings	89
Acknowledgement	90

摘要

币金属炔化物由于结构多样化以及在非线性光学、发光和有机光电子等领域的潜在应用，引起了人们的广泛关注。据文献报道，币金属炔化物大概有 800 种左右，但由于银的炔化物在有机溶剂中的溶解性差及对光敏感，对它们的研究相对较少。

本文主要以 $[\text{Ag}(\text{C}\equiv\text{CBu}')_n]$ 、 AgBF_4 等可溶性银盐以及 2,2'-bipy 等螯合配体为原料，通过改变可溶性银盐的阴离子、反应比例和配体种类来合成一系列炔银配合物，并研究影响它们结构的各种因素。通过单晶结构解析、元素分析、红外光谱、X 射线粉末衍射等手段对配合物的结构和组成进行表征。主要有以下三部分内容：

一 以 $[\text{Ag}(\text{C}\equiv\text{CBu}')_n]$ 、 AgBF_4 等可溶性银盐、2,2'-bipy 等含氮螯合配体为原料合成一系列多核配合物。研究表明阴离子的配位能力、空间位阻、配体种类和反应比例共同决定着配合物的结构；炔银与可溶性银盐的摩尔比大于或等于 1 的配合物往往以银离子形成的八面体为中心结构。

二 以含松散配位点的八面体化 $[\text{Ag}_6(\text{dppm})_2(\text{C}\equiv\text{CBu}')_4(\text{MeOH})_2](\text{OTf})_2$ ($\text{dppm} = 1, 1$ -二(二苯基磷)甲烷)为组装单元，实现了与 4-乙酰吡啶、4,4'-bipy、1,2-二(4-吡啶)乙烷的组装，获得零维、一维和二维三种结构，发现配体的配位性质决定了配合物结构。

三 合成了新颖的笼状簇合物 $\{\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot 2[\text{Ag}(\text{HOMeEtCC}\equiv\text{C})] \cdot 4\text{AgR} \cdot 3(2,2'\text{-bipy})\}_2$, ($\text{R} = \text{CF}_3\text{COO}$ 或 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO}$)。其中， $(\text{C}\equiv\text{C})^2$ 被包裹在笼内， $(\text{HOMeEtCC}\equiv\text{C})^-$ 则通过与银离子配位而排布在笼外。

关键词：多核配合物；炔银；含氮配体

Abstract

The chemistry of d^{10} alkynyl complexes is of great interest due to their rich structural diversity and potential applications in NLO, luminescence and organic optoelectronics. About 800 d^{10} alkynyl complexes have been reported, however, silver(I) derivatives are less explored because of their sensitivity to light and tendency to yield highly insoluble polymers/oligomers.

Several series of silver alkynyl complexes were synthesized by the reaction of $[\text{Ag}(\text{C}\equiv\text{CBu}^t)]_n$ and various soluble silver salts in the presence of different capping ligands. Factors such as the ratio of reactants and type of anions were found to have great effect on the structures of silver alkynyl complexes. The compounds were characterized by means of single crystal analysis, elemental analysis, IR, X-ray powder diffraction (XRD), NMR, UV-Vis and emission spectroscopy.

This paper consists of three parts:

I : A series of polynuclear silver(I) alkynyl clusters with nuclearity ranging from 5 to 14 were synthesized and characterized. The type of anions, steric hindrance of anions and the molar ratio of the reactants are the key factors controlling the resulted structures. When the molar ratio of $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{Bu}^t)]_n$ to a soluble silver salt is 1 or higher, polynuclear silver(I) alkynyl oligomers featuring octahedral cores were obtained easily.

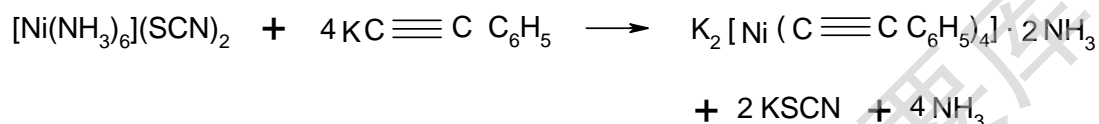
II : Octahedral hexanuclear silver(I) alkynyl cluster $[\text{Ag}_6(\text{dppm})_2(\text{C}_2\text{Bu}^t)_4(\text{MeOH})_2](\text{OTf})_2$ was used as a building unit to create zero-, one- and two-dimensional architectures through the ligation of 4-acetylpyridine, 4,4'-bipy and 1,2-bis(4-pyridyl)ethane.

III : Two novel silver cage compounds $\{\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot 2[\text{Ag}(\text{HOMeEtCC}\equiv\text{C})] \cdot 4\text{AgR} \cdot 3(2,2'\text{-bipy})\}_2$ ($\text{R}=\text{CF}_3\text{COO}$ or $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO}$) were synthesized and characterized. This is the first report of silver-alkynyl cages with both encapsulated acetylide dianion and peripheral $(\text{RC}\equiv\text{C})^-$ bridging ligands.

Keyword: Polynuclear complex; Silver alkynyl; N-containing ligand.

第一章 绪论

早在1953年,德国化学家Reinhard Nast^[1]等人就开始合成炔(RC≡CH)的配合物,他们设想(RC≡C)⁻和(C≡N)⁻同样是有着三键的阴离子基团,因此配位性质应该也相似,并设计了如下等实验:



合成了 $\text{K}_2(\text{NiR}_4)$ 、 $\text{K}_4(\text{NiR}_4)$ 、 $\text{K}_2(\text{CuR}_3)$ ($\text{R} = -\text{C}\equiv\text{CH}$ 、 $-\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ 、 $-\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$), 但当时未能提纯。后来这一设想由 $[\text{M}(\text{C}\equiv\text{CR})_z]^{(z-n)-}$ (M 为d区金属, z 为 M 的氧化态)^[2]分离出来而得到证实。他们早期合成了好多这种阴离子炔化物^[3], 包括 $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}\equiv\text{CR})_3]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$)^[4]等币金属炔化物。1959年以来, 他们将各种含磷的配体引入该体系又得到了中性的炔化物, 如: $[\text{PtC}\equiv\text{CPhCu}(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{Ph} = -\text{C}_6\text{H}_5$)、 $[\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CAuC}\equiv\text{CAuC}\equiv\text{CCH}_3]$, 所使用的金属也扩展到f区金属元素。这一课题组在炔的配合物领域进行了早期深入和广泛的研究, 并对炔与各种金属的配位模式和配合物的结构特点进行了详细的总结^[3]。

最早的币金属炔化物 $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}\equiv\text{CR})_3]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$)^[4]就是由Reinhard Nast等人于1956年合成提纯的。于1959年和1962年, G. E. Coates等人^[5]先后报道合成了 $[\text{CuC}\equiv\text{CR}]_n$ 、 $[\text{AgC}\equiv\text{CR}]_n$ (R 为烷基)、 $[\text{AuC}\equiv\text{CPh}]_n$, 并由于其不溶于一般有机溶剂而推断其为聚合物结构。此后, 关于币金属炔化物的研究进展缓慢。直到上个世纪八十年代, 沙特阿拉伯的O. M. Abu-Salsh^[6]等人发现 $[\text{M}(\text{C}_2\text{Ph})_2]$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$)可以溶于 $[\text{M}(\text{C}_2\text{Ph})]_n$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$), 得到同金属的 $[\text{Ag}_5(\text{C}_2\text{Ph})_6]^-$ 和异金属 $[\text{Au}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{Ph})_4]^-$ 、 $[\text{Au}_3\text{M}_2(\text{C}_2\text{Ph})_6]^-$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$)、 $[\text{Ag}_6\text{Cu}_7(\text{C}_2\text{Ph})_{14}]^-$ 、 $[\text{AuAg}_6\text{Cu}_6(\text{C}_2\text{Ph})_{14}]^-$ 分子簇, 币金属炔化物的研究才出现新的进展。

随着研究的深入, 人们发现币金属炔化物中由于存在金属金属间弱相互作用^[7], 结构方面有其独特之处; 同时它们往往具有发光、非线性光学等性质, 在相关材料领域具有潜在应用。到目前为止, 币金属炔化物的研究在合成方法、结构多样性及性质研究等方面都取得了显著进展, 几个具有代表性的课题组^[8-15]就各自的研究领域进行了综述。德国化学家Heinrich Lang^[8,9]等人用金属配体与卤化

铜、类卤化铜等币金属盐反应合成了各种结构的异金属炔化物并研究其电化学性质；澳大利亚的Mark G. Humphrey^[10]等人则极为关注炔金配合物的二阶和三阶非线性，他们合成了不同系列的单核和双核炔金配合物，研究影响其非线性的各种因素；国内的Vivian Wing-Wah Yam等人^[11-14]对同核币金属炔化物以及币金属与其它金属形成的混合金属炔化物的发光性质颇有研究，他们通过大量实验归属其发射光谱，用于指导人们合成具有发光性质的炔化物。

下面分别从简单币金属炔化物到多核币金属炔化物的研究进展进行简单介绍。

1.1 简单币金属炔化物结构

简单的币金属炔化物 $[RC\equiv CM]_n$ ($M = Cu, Ag, Au$) 由于在一般溶剂里几乎不溶^[5,16]，长期以来人们并不清楚它们的具体结构。当时 Nast^[5]等人推断其为聚合物结构，以 $[RC\equiv CCu]_n$ 为例，如图 1.1 所示：

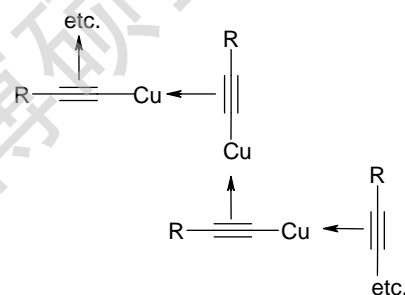
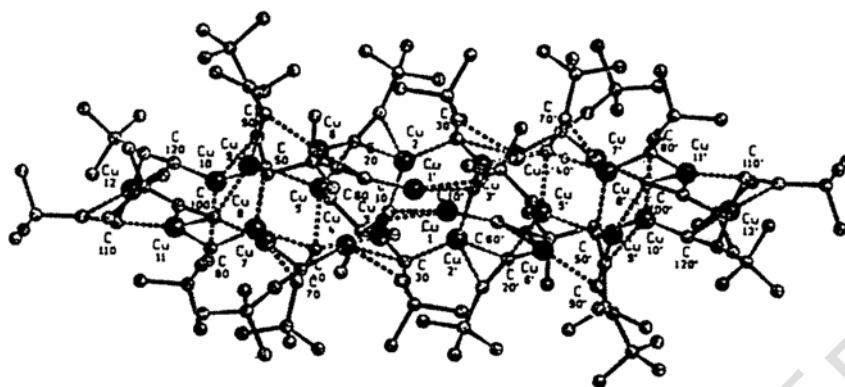


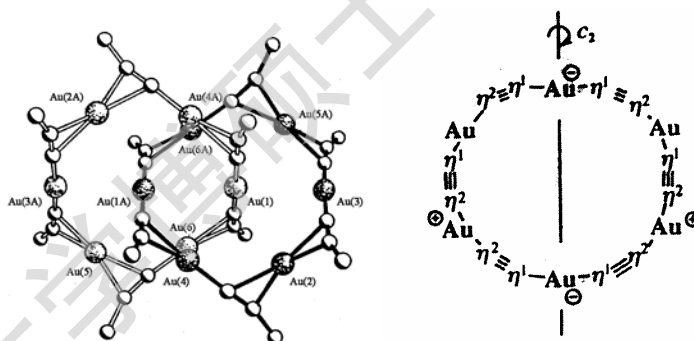
图 1.1 $[RC\equiv CCu]_n$ 的结构^[5]

对于 $[RC\equiv CAg]_n$ ，当取代基 R 为丁基或更高级的烷基时， $[RC\equiv CAg]_n$ 在一些非极性溶剂中有一定的溶解度。

1993 年，Erwin Weiss 等人^[17]用 $[CuBr(dms)]_n$ ($dms =$ 二甲硫醚) 和 $LiC\equiv CBu'$ 合成了 $[(Bu'C\equiv CCu)_{24}]$ ，如图 1.2 所示：

图 1.2 $[(\text{Bu}'\text{C}\equiv\text{CCu})_{24}]$ 的晶体结构^[7]

1995年, Mingos^[18]等人用 $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]\text{BF}_4$ 和 $\text{HC}\equiv\text{CBu}'$ 合成 $\{[(\text{Bu}'\text{C}\equiv\text{CAu})_6]_2\}$, 这是一个双环索烃的结构, 其结构及炔的配位模式如图1.3所示:

图1.3 $\{[(\text{Bu}'\text{C}\equiv\text{CAu})_6]_2\}$ 的晶体结构和炔配体的配位模式^[18]

近年来, 由于实验仪器的改进及人们应用X射线粉末衍射数据解结构技术水平的提高, Chi-Ming Che^[19]等人于2005年应用X射线粉末衍射技术成功地获得了 $[(\text{RC}\equiv\text{CM})_n]$ ($\text{R}=\text{Bu}'$, $\text{M}=\text{Cu}$ **1**; $\text{R}=\text{Pr}''$, $\text{M}=\text{Cu}$ **2**; $\text{R}=\text{Ph}$, $\text{M}=\text{Cu}$ **3**; $\text{R}=\text{Ph}$, $\text{M}=\text{Ag}$ **4**; $\text{R}=\text{Ph}$, $\text{M}=\text{Au}$ **5**) 的结构。除化合物**1** $[(\text{Bu}'\text{C}\equiv\text{CCu})_{20}]$ 是一个由二十个 $\text{Bu}'\text{C}\equiv\text{CCu}$ 单元形成的三环索烃分子簇外, 其余化合物均为一维或二维配位聚合物。

1.2 多核币金属炔化物研究进展

据目前文献报道, 币金属炔化物大概有800种左右, 其中炔铜和炔金配合物约有550种左右。相对于炔银配合物而言, 人们对这两类配合物从配位化学到发光、非线性光学及电化学性质等方面都进行了较为深入的研究。而银的炔化物则由于在有机溶剂中的溶解性差及对光敏感, 人们对这类化合物的研究相对较少。Cu(I)和Ag(I)的配位几何有相似之处, 同时 $(C\equiv C-R)^-$ 与Cu(I)和Ag(I)配位时普遍采取 $\mu_3-\eta^1(\sigma)$ 、 $\eta^2-(\pi)$ 的配位模式, 这两类配合物中有一些同构现象。Au(I)常常为直线型两配位, 在配位几何上与Cu(I)、Ag(I)相差甚远, 因而炔金配合物的分子结构与前两类炔化物大为不同; 另外, 人们对金的炔化物关注的焦点在于其发光或非线性光学性质。

下面就从炔银、炔铜和炔金配合物三方面对币金属炔化物的研究进展做一简单介绍。

1.2.1 炔银化合物研究进展

在为数不多的炔银配合物中, 由Thomas C.W. Mak等人^[20-33]合成的包裹 $(C\equiv C)^{2-}$ 的银的笼状化合物占有相当的数量, 他们合成了包裹不同数目 $(C\equiv C)^{2-}$ 的不同核数、不同形状的笼状化合物, 研究 $(C\equiv C)^{2-}$ 与银离子的成键模式和 $Ag\cdots Ag$ 相互作用; 近来, Mingos^[34,35]、Abu-Salah^[36]以及由Zhong-Ning Chen^[37,38]等人用含有取代基的炔也合成了笼状炔银配合物, 但与上面提到的包裹 $(C\equiv C)^{2-}$ 的笼状化合物不同, 炔配体 $(C\equiv CR)^-$ 以各种模式与Ag(I)配位而排列在笼子外围, 而且这类笼状化合物可溶; 除笼状化合物外, 主要是含磷配体的或由金属配体合成的炔银配合物。

下面按照配合物的结构以及 $(C\equiv CR)^-$ 与Ag(I)配位模式对炔银配合物研究进展进行简单总结。

1. 笼状化合物

$[Ag(C\equiv CR)]_n$ 大多为溶解性很差的聚合物, 但人们在实验中发现它们可以与

某些可溶性银盐发生化学反应，通过改变阴离子、控制反应比例可以将这些聚合物解聚而得到带状^[39]和笼状^[34-38]炔化合物。

Mingos^[34,35]等人通过引入氯仿、 $[\text{NMe}_4]\text{Cl}$ 等为模板，Abu-Salah^[36]等人则通过调整 $[\text{Ag}(\text{C}\equiv\text{CBu}')_n]$ 与 AgBF_4 的反应均得到十四核炔银笼状化合物，为菱形十二面体结构。前者得到的笼状化合物以卤离子为模板： $[\text{Ag}_{14}(\text{C}\equiv\text{C Bu}')_{12}\text{X}][\text{BF}_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{F}$)，如图1.4所示。从结晶学上看，14个银离子中有三种类型：type 1、type 2和type 3。位于中部的六个 Ag^+ (type 2) 形成一个八面体，它与其他八个 Ag^+ (包括六个type 3的 Ag^+ 和两个type 1的 Ag^+) 形成的平行六面体穿插形成这样一个具有一定空腔的笼，八面体的三角面和平行六面体的四边形上均帽一个 Ag^+ ； $(\text{C}\equiv\text{CBu}')$ 以 $\mu_3\text{-}\eta^1$ 的模式帽在每三个 Ag^+ 形成的三角面上。Mingos他们发现有模板的笼状化合物的空腔体积随 X 的体积增大而增大。

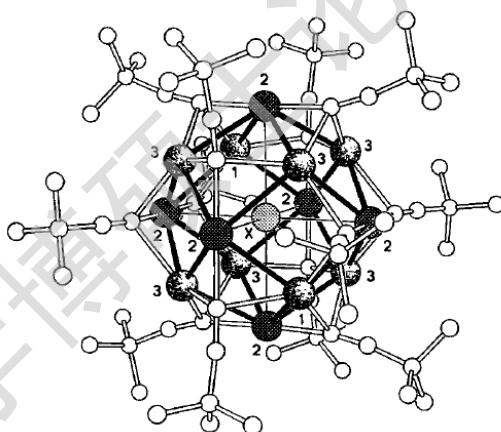


图1.4 $[\text{Ag}_{14}(\text{C}\equiv\text{CBu}')_{12}\text{X}][\text{BF}_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)的晶体结构^[35]

Zhong-Ning Chen^[37,38]等人使用含磷的双核金属配合物 $[\text{M}_2(\text{Ph}_2\text{PNHPPH}_2)_2(\text{MeCN})_2](\text{BF}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$), $[\text{Au}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2(\text{MeCN})_2](\text{SbF}_6)_2$ 与各种炔银 $(\text{AgC}\equiv\text{CFc})_n$ 、 $(\text{AgC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{R-4})_n$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Bu}'$)反应得到 $\text{Au}_6\text{Ag}_{13}$ 、 Ag_8M_6 等不同核数的混合金属笼状化合物，如图1.5所示，而且这些化合物具有电化学性质或荧光性质。 $\text{Au}_6\text{Ag}_{13}$ 笼是由十四个 $(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-4})^-$ 和三个dppm连接六个 Au^+ 和十三个 Ag^+ 形成的。六个 Au^+ 和十三个 Ag^+ 通过边缘共享形成了三个六棱柱；十四个 $(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-4})^-$ 均以 $\mu_3\text{-}\eta^1$ 的方式与三个金属离子配位。

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