

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 20520101151571

UDC _____

廈門大學

碩 士 学 位 论 文

阴离子模板诱导混配银簇合物的合成与表
征

Synthesis and Characterization of Anion-Templated
Silver Clusters with Mixed Ligands

曹金莲

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: 2013年 6月

论文答辩日期: 2013年 6月

学位授予日期: 2013年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2013年 6月



Synthesis and Characterization of Anion-Templated Silver Clusters with Mixed Ligands

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

By

Jin-lian Cao

Supervised by

Prof. Quan-ming Wang

Department of Chemistry

Xiamen University

June, 2013

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()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()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.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论	1
1.1 模板法指导化合物合成进展	1
1.1.1 阴离子模板类型.....	1
1.1.1.1 球形模板.....	1
1.1.1.2 三角形模板.....	5
1.1.1.3 四面体形模板.....	5
1.2 阴离子模板指导的炔/硫银簇化合物的研究进展	6
1.2.1 阴离子模板指导的炔银化合物.....	7
1.2.2 阴离子模板指导的硫银化合物.....	12
1.2.3 高核银簇化合物的发展.....	14
1.3 二价银簇化合物的研究进展	15
1.3.1 二价银簇化合物.....	15
1.4 含膦配体/咪唑配体炔银簇化合物的研究进展	25
1.4.1 含膦配体炔银化合物.....	25
1.4.2 含咪唑配体银簇化合物.....	30
1.5 选题依据	34
1.6 参考文献	35
第二章 阴离子模板指导的炔硫混配银簇化合物的合成与表征.....	47
2.1 引言	47
2.2 试剂	47
2.3 测试仪器	48
2.4 合成	48
2.5 结果与讨论	49

2.5.1 晶体结构.....	49
2.5.2 配合物的红外光谱.....	54
2.5.3 X 射线粉末衍射模拟谱图和实验谱图对比.....	54
2.5.4 配合物的热重谱图.....	55
2.5.5 配合物的液体紫外谱图.....	56
2.5.6 小结.....	57
2.6 参考文献	57
第三章 卤素阴离子模板指导的混价银簇化合物的合成与表征.....	60
3.1 引言	60
3.2 试剂	60
3.3 测试仪器	61
3.4 合成	61
3.5 结果与讨论	62
3.5.1 晶体结构.....	62
3.5.2 配合物的红外光谱.....	65
3.5.3 X 射线粉末衍射模拟谱图和实验谱图对比.....	65
3.5.4 配合物的 ESR 谱图	66
3.5.5 配合物的 XPS 谱图	66
3.5.6 配合物的紫外谱图.....	67
3.5.7 配合物的荧光谱图.....	68
3.5.8 配合物的质谱图.....	70
3.5.9 咪唑配体作用.....	72
3.5.10 原料 dppm 的合成图和磷谱	73
3.5.11 氧化剂来源.....	74
3.5.12 小结.....	74
3.6 参考文献	75
第四章 含磷配体和咪唑配体混配快银簇化合物的合成与表征.....	79
4.1 引言	79
4.2 试剂	79

4.3 测试仪器	80
4.4 合成	80
4.5 结果与讨论	81
4.5.1 晶体结构.....	81
4.5.2 配合物的红外光谱.....	84
4.5.3 X 射线粉末衍射模拟谱图和实验谱图对比.....	84
4.5.4 配合物的热重谱图.....	87
4.5.5 配合物的固体发光光谱.....	87
4.5.6 配合物的固体紫外漫反射图谱.....	89
4.5.7 配合物变色 XRD 图谱对比	89
4.5.8 小结.....	90
4.6 参考文献	90
第五章 全文工作总结和展望	94
附录一 化合物索引	96
附录二 晶体学数据	97
附录三 配合物部分键长(Å)和键角(deg).....	101
附录四 在学期间发表论文	133
致 谢.....	134

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 General introduction	1
1.1 Template-Controlled Synthesis	1
1.1.1 The type of anion template	1
1.1.1.1 Spherical Templates	1
1.1.1.2 Triangular Templates.....	5
1.1.1.3 Tetrahedral Templates	5
1.2 The research progress of template-controlled silver(I) alkynyl clusters and silver thiolate clusters	6
1.2.1 The structures of silver(I) alkynyl clusters	7
1.2.2 The structures of silver(I) thiolate clusters	12
1.2.3 The structures of high-nuclearity silver(I) thiolate clusters	14
1.3 The research progress of silver(II) clusters	15
1.3.1 The structures of silver(II) clusters	15
1.4 The research progress of silver(I) alkynyl clusters with phosphine and imidazole ligands	25
1.4.1 The structures of silver(I) alkynyl clusters with phosphine ligand.....	25
1.4.2 The structures of silver(I) alkynyl clusters with imidazole ligand.....	30
1.5 Research objective	34
1.6 Reference	35
Chapter 2 Synthese and characterization of silver(I) alkynyl and thiolate clusters	47
2.1 Introduction	47
2.2 Reagent	47
2.3 Instrumentation	48

2.4 Synthesis	48
2.5 Results and discussion	49
2.5.1 Crystal structures	49
2.5.2 IR Spectra.....	54
2.5.3 Power XRD Patterns	54
2.5.4 TG spectre	55
2.5.5 UV spectre of liquid.....	56
2.5.6 Conclusion	57
2.6 Reference	57
Chapter 3 Synthese and characterization of Halide-Templated mixed-valent AgI/AgII Silver Cage Compounds	60
3.1 Introduction	60
3.2 Reagent	60
3.3 Instrumentation	61
3.4 Synthesis	61
3.5 Results and discussion	62
3.5.1 Crystal structures	62
3.5.2 IR Spectra.....	65
3.5.3 Power XRD Patterns	65
3.5.4 ESR Spectra	66
3.5.5 XPS Spectra	66
3.5.6 UV Spectra.....	67
3.5.7 Luminescence Spectra	68
3.5.8 MS Spectra.....	70
3.5.9 The effect of imidazole	72
3.5.10 The synthesis and ³¹ P NMR of dppm	73
3.5.11 The source of oxidant.....	74
3.5.12 Conclusion	74
3.6 Reference	75

Chapter 4 Synthese and characterization of silver(I) alkynyl clusters with phosphine and imidazole ligands	79
4.1 Introduction.....	79
4.2 Reagent.....	79
4.3 Instrumentation.....	80
4.4 Synthesis.....	80
4.5 Results and discussion	81
4.5.1 Crystal structures	81
4.5.2 IR Spectra.....	84
4.5.3 Power XRD Patterns	84
4.5.4 TG Spectra	87
4.5.5 Luminescence spectre of solid.....	87
4.5.6 Diffuse reflectance UV-Vis spectrum	89
4.5.7 Power XRD Patterns of Complex in Different Colour	89
4.5.8 Conclusion	90
4.6 Reference	90
Chapter 5 Summary and Outlook.....	94
Appendix I Index of complexes	96
Appendix II Single crystal data of complexes	97
Appendix III Bond lengths and angles of complexes	101
Appendix IV Publications based on research findings	133
Acknowledgement.....	134

摘要

阴离子模板法是一种简单有效的合成银簇的方法,对银簇结构的控制表现出独特的优越性。同时,外围的保护基团对于促进银簇的形成和稳定起重要作用。在已报道的阴离子模板法合成的银簇中,往往以单一的烷基乙炔或硫醇为保护基团。我们的研究以此为切入点,尝试以炔银与硫醇银或炔银与膦配体、咪唑配体为研究对象,利用混合配体在模板法合成银簇过程中的共同作用,合成了一系列结构新颖的高核银簇合物。此外,二价银化合物的氧化性、磁性及光电性质,一直备受科学家们的关注。然而,由于二价银簇合物的不稳定性,目前文献报道的二价银化合物的种类少,均是一些简单的无机盐和一维银链,使其研究受到一定限制。我们期望能通过以阴离子为模板,在混合配体的作用下诱导形成稳定的具有混价(I, II)的银簇合物,并对其结构和性质进行研究。

我们主要以炔配体和硫醇配体与可溶性银盐反应,通过改变可溶性银盐及阴离子模板等条件来合成不同的银簇配合物;在咪唑配体和膦配体的共同作用下,以卤素为阴离子模板,获得一系列具有混价(I, II)的银簇合物,对其性质进行了研究。通过单晶结构解析、元素分析、热重谱图、红外光谱、X射线粉末衍射、质谱、紫外、荧光、顺磁、电子能谱等手段对配合物的结构组成和性质进行了系统表征。

本文主要有以下三部分内容:

一、含炔和硫醇配体混配的银簇化合物的合成与表征。以 AgBF_4 为可溶性银盐, AgSBu^t 和 $\text{AgC}\equiv\text{CBu}^t$ 为配体,与阴离子模板源 Na_2SO_4 和 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 反应合成了不同核数的炔硫混配银簇配合物 $P\text{-}[\text{Ag}_{33}(\text{SBu}^t)_{15}(\text{C}_2\text{Bu}^t)_{12}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3](\text{BF}_4)_2$ (**1**), $M\text{-}[\text{Ag}_{33}(\text{SBu}^t)_{15}(\text{C}_2\text{Bu}^t)_{12}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3](\text{BF}_4)_2$ (**2**), $[\text{Ag}_{112}(\text{SBu}^t)_{52}(\text{C}_2\text{Bu}^t)_{16}(\text{CrO}_4)_{16}(\text{CH}_3\text{CN})_{16}](\text{H}_2\text{O})_{108}(\text{BF}_4)_{12}$ **8**(CH_3CN)₄(MeOH)₄(H_2O) (**3**)。实验结果表明阴离子的种类和反应比例对配合物的结构有很大的影响。

二、混价(I, II)银簇化合物的合成与表征。通过加入具有螯合作用的膦配体和起着弱碱性的咪唑,与 AgBF_4 和 PhC_2Ag 进行溶剂热反应,得到了混价银簇化

合 物 $([\text{Ag}_{21}(\text{PhC}_2)_{16}(\text{dppm})_4\text{Cl}](\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4(\text{BF}_4)_5$
(4), $[\text{Ag}_{21}(\text{PhC}_2)_{16}(\text{dppm})_4\text{Br}](\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4(\text{BF}_4)_5$ **(5)**, $[\text{Ag}_{21}(\text{PhC}_2)_{16}(\text{dppm})_4(\text{Cl})_{0.6}(\text{I})_{0.4}](\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4(\text{BF}_4)_5$ **(6)**), 研究了此类同构化合物的紫外、荧光和光致变色现象。实验结果表明, 我们成功得到了新型的混价(I, II)银簇合物, 为我们对二价银化合物的研究提供了更丰富的内容。

三、含膦和咪唑配体混配银簇化合物的合成与表征。首先以银盐和炔银与膦配体、咪唑配体进行溶剂热反应, 得到了简单的六核和九核银化合物 $([\text{Ag}_6(\text{PhC}_2)_4(\text{dppm})_2(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2](\text{BF}_4)_2$ **(7)**, $[\text{Ag}_9(\text{dppm})_3(\text{PhC}_2)_6(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_3](\text{OTf})_3(\text{CH}_3\text{OH})_8$ **(8)**)。在阴离子模板的存在下, 诱导形成了高核银簇化合物 $([\text{Ag}_{34}(\text{PhC}_2)_{26}(\text{dppm})_4(\text{CrO}_4)_2](\text{OTf})_4$ **(9)**, $[\text{Ag}_{42}(\text{PhC}_2)_{34}(\text{CrO}_4)_2(\text{dppy})_2(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)\text{Cl}](\text{OTf})_3$ **(10)**)。实验结果表明, 阴离子模板对于银簇核数的提高具有重要作用。

关键词: 阴离子模板 混配银簇合物 混价银簇

Abstract

Anion-templated synthesis is a simple and useful approach for the preparation of silver clusters, which exhibit unique superiority in controlling the structures of silver clusters. The external ligands act as the protecting groups, which play an important role in the formation and stabilization of silver clusters. In previous studies, alkynyl or thiolate ligands have been commonly used as protecting ligands, however, no mixed-ligands (i.e. alkynyl and thiol groups) have been applied in the synthesis of silver clusters. In this thesis, we aim to extend the anion-templated approach based on the strategy of using mixed ligands, such as alkynyl and thiol ligands or phosphine and imidazole ligands, as the protecting groups. We have successfully synthesized a serial of novel high nuclearity silver clusters. In addition, several stable silver clusters with mixed valences (I, II) have been obtained as well.

On the other hand, divalent Ag(II) compounds have attracted great attention due to the fascinating properties, such as strong oxidability, magnetism, photoelectric properties as well as their various potential applications. However, since the highly instability of silver(II), Ag(II) compounds are rare and most of them are simple divalent argentic salts or one-dimensional silver(II) chains. The combination of anion-templated synthesis and the mixed ligands are favorable for the formation of the stable silver clusters containing Ag(II).

Reactions of silver alkynyl and thiolate with soluble silver salts, various silver clusters with mixed ligands have been obtained by changing silver salts and anions. Meanwhile, in the presence of phosphine and imidazole ligands, a series of silver clusters with mixed valences (I, II) containing halide-templates have been synthesized. All these compounds were fully characterized by single crystal analysis, elemental analysis, thermogravimetry (TG), infrared spectroscopy (IR), X-ray powder diffraction (XRD), mass spectrometry (MS), ultraviolet-visible spectrum (UV-Vis), Emission spectroscopy, electron spin resonance (ESR) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS).

This paper consists of three experimental parts:

I Synthesis and characterization of polynuclear silver(I) clusters with mixed alkynyl and thioalate ligands. Reaction of AgBF_4 with AgSBU^t and $\text{AgC}\equiv\text{CBu}^t$ in the presence of Na_2SO_4 or $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, we have synthesized three silver clusters with mixed alkynyl and thioalate ligands P - $[\text{Ag}_{33}(\text{SBU}^t)_{15}(\text{C}_2\text{Bu}^t)_{12}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3](\text{BF}_4)_2$ (**1**), M - $[\text{Ag}_{33}(\text{SBU}^t)_{15}(\text{C}_2\text{Bu}^t)_{12}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3](\text{BF}_4)_2$ (**2**), $[\text{Ag}_{112}(\text{SBU}^t)_{52}(\text{C}_2\text{Bu}^t)_{16}(\text{CrO}_4)_{16}(\text{CH}_3\text{CN})_{16}](\text{H}_2\text{O})_{108}(\text{BF}_4)_{12}$ (**3**). The type of the anions and the ratio of reactants are the key factors of the formation of the corresponding silver clusters.

II Synthesis and characterization of mixed-valent (I, II) silver clusters. Reaction of AgBF_4 and PhC_2Ag with diphosphine ligands and imidazole ligands under solvothermal reaction conditions, we have obtained three mixed-valent silver clusters, $([\text{Ag}_{21}(\text{PhC}_2)_{16}(\text{dppm})_4\text{Cl}](\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4(\text{BF}_4)_5$ (**4**), $[\text{Ag}_{21}(\text{PhC}_2)_{16}(\text{dppm})_4\text{Br}](\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4(\text{BF}_4)_5$ (**5**), $[\text{Ag}_{21}(\text{PhC}_2)_{16}(\text{dppm})_4(\text{Cl})_{0.6}(\text{I})_{0.4}](\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4(\text{BF}_4)_5$ (**6**). The type of anion templates (Cl^- , Br^- , I^-) seem not affect the formation of the mixed-valent silver clusters. The optical properties have been investigated.

III Synthesis and characterization of silver(I) clusters with both phosphine and imidazole ligands. In the absence of anion templates, only low nuclearity silver clusters $([\text{Ag}_6(\text{PhC}_2)_4(\text{dppm})_2(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2](\text{BF}_4)_2$ (**7**), $[\text{Ag}_9(\text{dppm})_3(\text{PhC}_2)_6(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_3](\text{OTf})_3(\text{CH}_3\text{OH})_8$ (**8**) were afforded, whereas the higher nuclearity silver clusters $([\text{Ag}_{34}(\text{PhC}_2)_{26}(\text{dppm})_4(\text{CrO}_4)_2](\text{OTf})_4$ (**9**), $[\text{Ag}_{42}(\text{PhC}_2)_{34}(\text{CrO}_4)_2(\text{dppy})_2(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)\text{Cl}](\text{OTf})_3$ (**10**) can be obtained when the anion templates were added. The results confirmed again the anion templates play significant roles in the generation of facilitating silver clusters.

Keywords: anion-templated synthesis; mixed-ligand approach; silver clusters; mixed-valent silver clusters

第一章 绪论

1.1 模板法指导化合物合成进展

Busch 认为化学模板就是对原子进行自组装，从而达到一种特定的原子间的连接方式^[1]。模板又被分为两种类型：热力学模板和动力学模板，但是在很多动力学控制的反应中，模板既是动力学模板也是热力学模板。

金属阳离子作为模板控制反应的研究已经有几十年的历史了，早在1974年，化学家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。由于阴离子的分散能、pH敏感性和相对高的溶剂化自由能^[2]等性质，限制了其作为模板的发展。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方兴未艾。

1998年，Mingos^[3]等人用叔丁基乙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，但在随后的十年的时间里，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，本课题组合成了一系列的以简单阴离子为模板合成的炔银笼状化合物^[4-6]，开启了阴离子模板控制合成炔银簇化合物的新进程，并引起了广泛的关注。

1.1.1 阴离子模板类型

根据简单阴离子的外形，我们将其分为几大类，主要包括：球形、三角形、和四面体形等，下面我们将从外形对阴离子模板的发展进行概述。

1.1.1.1 球形模板

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1.1所示的第一例以氯离子为模板的化合物^[7]。

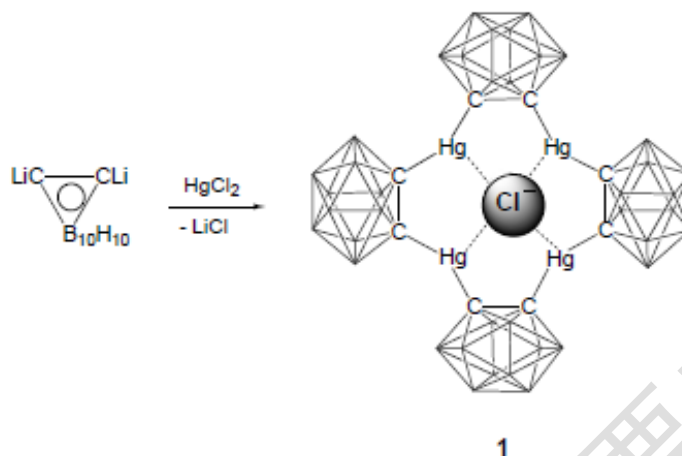


图 1.1 四核汞化合物的合成与结构

在氯离子存在的情况下含锂的化合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 1.25 Å。此后，卤素离子被广泛用于合成金属大环化合物。

Lehn^[8,9]等人利用卤素为模板合成了 5 核和 6 核的环状螺旋化合物，研究表明，配体 L 与 FeCl₂ 反应先形成一个线性的螺旋化合物，在氯离子的作用下，在慢慢的转化成环状的螺旋化合物，反应过程和结构如下图 1.2 所示。

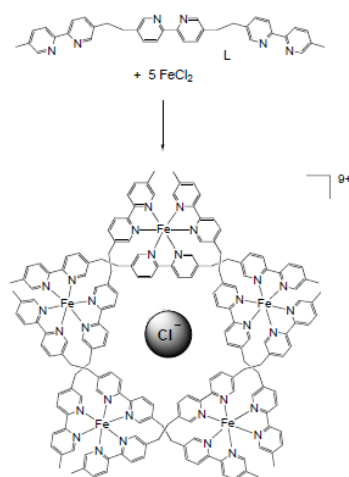


图 1.2 [Fe₅L₅Cl]⁹⁺的合成

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

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.

厦门大学博硕士学位论文摘要库