

学校编码: 10384
学号: 20520141151583

分类号_____密级_____
UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

金-银纳米团簇的调控合成及结构和性质研究

Modulating Synthesis, structures and properties of gold-
silver clusters

李培

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 1 7 年 5 月
论文答辩时间: 2 0 1 7 年 5 月
学位授予日期: 2 0 1 7 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2017 年 5 月



Modulating Synthesis, structures and properties of gold-silver clusters

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

By

Pei Li

Supervised by

Prof. Quan-Ming Wang

Department of Chemistry

Xiamen University

May, 2017

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 2017 年 6 月 1 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）：李培

2017 年 5 月 20 日

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): 李培

2017 年 6 月 日

摘要.....	1
Abstract.....	111
第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 金属纳米团簇简介	2
1.2.1 金属纳米团簇的合成方法及研究手段.....	2
1.2.2 膦配体保护的金属纳米团簇.....	5
1.2.3 硫醇配体保护的金属纳米团簇.....	7
1.2.4 炔、膦混合配体保护的金属纳米团簇.....	10
1.2.5 金银掺杂的混金属纳米团簇.....	12
1.3 Au₁₃ 作为构筑单元的高核金属纳米团簇	19
1.4 选题依据	23
参考文献	24
第二章 硝酸根对高核金银纳米团簇的控制合成	36
2.1 引言	36
2.2 试剂和仪器	37
2.2.1 试剂.....	37
2.2.2 测试仪器.....	37
2.3 金银纳米团簇的合成	37
2.4 结果与讨论	40
2.4.1 晶体结构分析.....	40

2.4.2 金属纳米团簇的紫外可见吸收光谱分析	48
2.4.3 金属纳米团簇的 MALDI-TOF-MS 分析	51
2.4.4 金属纳米团簇的其他表征	52
2.5 本章小结	53
参考文献	54
第三章 炔配体和膦配体保护的金-银纳米团簇	58
3.1 引言	58
3.2 试剂和仪器	59
3.2.1 试剂	59
3.2.2 测试仪器	59
3.3 金银纳米团簇的合成	59
3.4 结果与讨论	61
3.4.1 晶体结构分析	61
3.4.2 金属纳米团簇的紫外可见吸收光谱分析	66
3.4.3 金属纳米团簇的 ESI-TOF-MS 分析	69
3.5 本章小结	70
参考文献	71
第四章 硫醇配体和膦配体共同保护的金银纳米团簇	75
4.1 引言	75
4.2 试剂和仪器	76
4.2.1 试剂	76
4.2.2 测试仪器	76
4.3 金银纳米团簇的合成	77
4.4 结果与讨论	78

4.4.1 晶体结构分析	78
4.4.2 金属纳米团簇的紫外可见吸收光谱分析	82
4.4.3 金属纳米团簇的 ESI-TOF-MS 分析	83
4.4.4 金属纳米团簇的其他表征	84
4.5 本章小结	86
参考文献	87
第五章 总结与展望	90
附录 I 晶体学数据	92
发表论文列表	97
致谢	98

Contents

Abstract in Chinese	1
Abstract in English	111
Chapter 1 General Introduction	1
1.1 Introduction	1
1.2 Metal nanoclusters	2
1.2.1 Synthesis and research means of metal nanoclusters.....	2
1.2.2 Phosphine ligand-protected gold clusters.....	5
1.2.3 Thiol ligand-protected gold clusters.....	7
1.2.4 Phosphine and alkyne ligand-protected gold clusters.....	10
1.2.5 Gold-silver mixed metal nanoclusters.....	12
1.3 Au₁₃ as a building unit in high nuclear metal clusters	19
1.4 Research objective	23
Reference	24
Chapter 2 The regulation of nitrate ions to the synthesis of the gold and silver mixed metal nanoclusters	36
2.1 Introduction	36
2.2 Reagents and Instruments	37
2.2.1 Reagents.....	37
2.2.2 Instruments.....	37
2.3 Synthesis of gold and silver clusters	37
2.4 Results and discussion	40
2.4.1 The crystal structure of metal clusters.....	40

2.4.2 UV-vis spectrum of metal clusters	48
2.4.3 MALDI-TOF-MS of metal clusters.....	51
2.4.4 Other characterization of metal clusters	52
2.5 Conclusion.....	53
Reference.....	54
Chapter 3 Phosphine and alkyne protected gold and silver nanoclusters	58
3.1 Introduction	58
3.2 Reagents and Instruments	59
3.2.1 Reagents.....	59
3.2.2 Instruments	59
3.3 Synthesis of gold and silver clusters	59
3.4 Results and discussion.....	61
3.4.1 The crystal structure of metal clusters	61
3.4.2 UV-vis spectrum of metal clusters	66
3.4.3 ESI-TOF-MS of metal clusters.....	69
3.5 Conclusion.....	70
Reference.....	71
Chapter 4 Thiol and phosphine protected gold and silver nanoclusters	75
4.1 Introduction	75
4.2 Reagents and Instruments	76
4.2.1 Reagents.....	76
4.2.2 Instruments	76

4.3 Synthesis of gold and silver clusters	77
4.4 Results and discussion	78
4.4.1 The crystal structure of metal clusters	78
4.4.2 UV-vis spectrum of metal clusters	82
4.4.3 ESI-TOF-MS of metal clusters.....	83
4.4.4 Other characterization of metal clusters	84
4.5 Conclusion	86
Reference	87
Chapter 5 Summary and Outlook	90
Appendix I: Crystallographic Data Summary	92
Publication List	97
Acknowledgement	98

摘要

金属纳米团簇由于其特殊的尺寸，因此被视作是原子和块状金属之间的桥梁。与金属纳米颗粒相比，金属纳米团簇在催化、分子放光、电子学和生物学等方面都具有很好的性质和应用。近年来通过合成方法的不断探究和改进，科学家们成功合成了一系列金属纳米团簇，并且通过 X-射线单晶衍射仪对其单晶结构进行了精确的表征。

本论文主要通过尝试引入不同的有机配体和无机配体，通过调控合成的比例以及方法，合成了一系列金银混合纳米团簇，并探索总结一些控制合成金属纳米团簇尤其是高核的金属纳米团簇的规律和方法。具体内容如下：

一、硝酸根对高核金银纳米团簇的控制合成

基于我们课题组先前纯金的纳米团簇的直接还原合成，通过引入硝酸根以及控制硝酸根量的多少，从而实现了控制高核异金属纳米团簇的合成。通过调控，成功的合成了 $\text{Au}_{24}\text{Ag}_{22}$ 、 $\text{Au}_{46}\text{Ag}_{41}$ 和 $\text{Au}_{43}\text{Ag}_{38}$ 三个金银混合纳米团簇，并通过 X-射线单晶衍射仪对其单晶结构进行了表征，得到了三种金属纳米团簇的准确晶体结构。 $\text{Au}_{24}\text{Ag}_{22}$ 的晶体结构和 $\text{Au}_{24}\text{Ag}_{20}$ 的晶体结构相似，在原有金属核的基础上连接了两个银原子。 $\text{Au}_{46}\text{Ag}_{41}$ 的金属核心可以看作是由两个 $\text{Au}_{12}@\text{Ag}_{20}@\text{Au}_{11}\text{Ag}_1$ 通过用顶点而成， $\text{Au}_{43}\text{Ag}_{38}$ 的金属核心可以看作由两个 $\text{Au}_{12}@\text{Ag}_{19}\text{Au}_1@\text{Au}_9\text{Ag}_3$ 共用七个原子而成，并对其吸收光谱和电子数进行了表征和分析。通过分析发现它们的结构都是在 $\text{Au}_{24}\text{Ag}_{20}$ 变形组装而成的，我们发现了较大核数的基本结构单元： $\text{Au}_{24}\text{Ag}_{20}$ ，并通过硝酸银的引入和引入量的改变，成功实现了以 $\text{Au}_{24}\text{Ag}_{20}$ 为基本结构单元的调控合成。

二、炔配体膦配体保护的金银纳米团簇

基于我们课题原有的苯乙炔配体和三苯基膦配体共同保护的纯金纳米团簇的合成方法，进行改进，引入苯乙炔银，并通过改变反应物的比例和加入的先后顺序，尝试调控合成炔配体和膦配体共同保护的金银混合异金属纳米团簇。通过以先后不同的顺序引入苯乙炔银，控制合成了两个金银混合异纳米团簇 $[\text{Au}_{26}\text{Ag}_{18}(\text{C}_8\text{H}_5)_{24}(\text{PC}_{18}\text{H}_{15})_2\text{Cl}](\text{BF}_4)_2$ 和 $[\text{Au}_{28}\text{Ag}_{16}(\text{C}_8\text{H}_5)_{24}(\text{PC}_{18}\text{H}_{15})_4](\text{BF}_4)_2$ 。通过

X-射线单晶衍射仪对其单晶结构进行了表征,发现两个金属纳米团簇的金属核心都是在 $\text{Au}_{24}\text{Ag}_{20}$ 的基础上发生了取代,并对其吸收光谱和电子数进行了表征和分析。

三、硫醇配体和膦配体共同保护的金银纳米团簇

硫醇配体保护的银纳米团簇具有良好的稳定性能,基于我们课题组的纯金的纳米团簇的直接还原合成,我们通过改变将苯乙炔配体改为硫醇配体以及引入银原子,通过调控合成出了一个新的结构形式的二十五核的金银纳米团簇: $[\text{Au}_{19}\text{Ag}_6(\text{MeOPhS})_{17}(\text{PPh}_3)_6]^{2+}$ 。通过 X-射线单晶衍射仪,得到了准确的晶体结构,并对其进行了一系列的表征。通过表征部分保留了原有的 Au_{25} 的结构特征,银原子在中心的二十面体的结构中是准确的取代,通过质谱进一步证明了我们的实验结果。金银混合的纳米团簇在发光和催化领域都有很好的性能和研究潜力, $[\text{Au}_{19}\text{Ag}_6(\text{MeOPhS})_{17}(\text{PPh}_3)_6]^{2+}$ 的表面有很多空的活性位点,这为我们之后的催化研究工作提供了很好的晶体结构,需要我们进一步的去探索。

关键字: 金银纳米团簇, 膦配体, 炔配体, 硫醇配体, 硝酸根, 调控合成

Abstract

Metal nanoclusters are considered as a bridge between small molecules and bulk metal. Compared with metal nanoparticles, metal nanoclusters have potential applications in catalysis, molecular sensing, electronics and biology. Through continuous exploration and improvement of synthetic methods, scientists have synthesized many metal nanoclusters, and determined their crystal structures by single crystal X-ray diffraction.

This thesis mainly focuses on synthesis of Au-Ag mixed metal clusters by using different organic and inorganic ligands. This thesis aims at controllable synthesis of high-nuclearity metal clusters. More details are as follows:

I : The regulation of nitrate ions to the synthesis of the gold/silver mixed metal nanoclusters.

Based on the direct reduction method developed in our lab for preparation of gold nanoclusters, highnuclearity metal clusters are synthesized by modulating the amount of nitrate ions. We get three novel gold/silver mixed metal clusters: $\text{Au}_{24}\text{Ag}_{22}(\text{PhC}\equiv\text{C})_{24}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_4$, $\text{Au}_{46}\text{Ag}_{41}(\text{PhC}\equiv\text{C})_{44}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_5$ and $\text{Au}_{43}\text{Ag}_{38}(\text{PhC}\equiv\text{C})_{35}(\text{NO}_3)_4\text{Cl}_8(\text{CH}_3\text{CN})_2$. The structure of $\text{Au}_{24}\text{Ag}_{22}(\text{PhC}\equiv\text{C})_{24}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_4$ is similar to that of $\text{Au}_{24}\text{Ag}_{20}$ with two additional silver atoms connected to the metal core.. Single crystal X-ray structural analysis revealed that the $\text{Au}_{46}\text{Ag}_{41}$ core can be viewed as being generated from two $\text{Au}_{12}@\text{Ag}_{20}@\text{Au}_{11}\text{Ag}_1$ clusters via vertex sharing and the $\text{Au}_{43}\text{Ag}_{38}$ core is generated from the fusion of two $\text{Au}_{12}@\text{Ag}_{19}\text{Au}_1@\text{Au}_9\text{Ag}_3$ via sharing seven atoms. The optical properties have been investigated. This work indicates that $\text{Au}_{24}\text{Ag}_{20}$ can be an elementary unit for building high-nuclearity mixed-metal clusters. The nitrate ions play a critical role in the formation of large cluster aggregates.

II : Phosphine and alkynyl protected gold and silver nanoclusters

Two gold/silver mixed metal clusters, $[\text{Au}_{26}\text{Ag}_{18}(\text{C}_8\text{H}_5)_{24}(\text{PC}_{18}\text{H}_{15})_2\text{Cl}](\text{BF}_4)_2$ and $[\text{Au}_{28}\text{Ag}_{16}(\text{C}_8\text{H}_5)_{24}(\text{PC}_{18}\text{H}_{15})_4](\text{BF}_4)_2$ have been prepared by modulating the ratio

and order of reactants. Their crystal structures have been determined by single crystal X-ray diffraction. We found these two metal cluster cores are doped M_{44} with structures similar to that of $Au_{24}Ag_{20}$. The optical properties have been investigated.

III: Thiolate and phosphine protected gold and silver nanoclusters

We obtained a bimetallic nanocluster $[Au_{19}Ag_6(MeOPhS)_{17}(PPh_3)_6]^{2+}$ with mixed ligands of thiolates and phosphines. The structure of $Au_{19}Ag_6$ retains the characteristics of Au_{25} , with six gold atoms on the icosahedron Au_{12} being replaced by silver, which is confirmed by mass spectrometry. Mixed gold and silver nanoclusters have good performance in luminescence and catalysis. There are a lot of active site on the surface of $Au_{19}Ag_6$, so it provides a structural model for the catalytic study.

Keywords: gold-silver nanoclusters, phosphine, thiolate, nitrate ions, structural control

第一章 绪论

1.1 引言

纳米材料是指其在三维尺度上至少有一维处于 1-100 nm 的材料。在过去的几十年里，纳米材料在基础和应用科学的研究上取得了较大的关注和进展。^[1-3] 团簇是材料尺度纳米材料的一个概念，而金属纳米团簇通常则是指核心小于 2 nm，由几个至上百个原子、分子或离子通过共价键而形成的相对稳定的微观或亚微观的聚集体。^[4] 如图 1.1 所示，纳米团簇尺寸处在分子与纳米颗粒之间，因此，团簇被视作是原子和块状金属之间的桥梁。团簇的量子尺寸效应与纳米颗粒的相比有着相似之处，可以将其看作是尺寸较小的纳米颗粒，所以金属纳米团簇也具有相应的量子效应、小尺寸效应、界面效应和表面效应。^[5-12] 但也区别于纳米颗粒，金属纳米团簇通过不同的作用力生长成有序的单晶结构，这将有利于在研究中对其结构进行精准的特征，也可以在合成的过程中，通过调控其组成和结构，合成不同物化性质的金属纳米团簇。

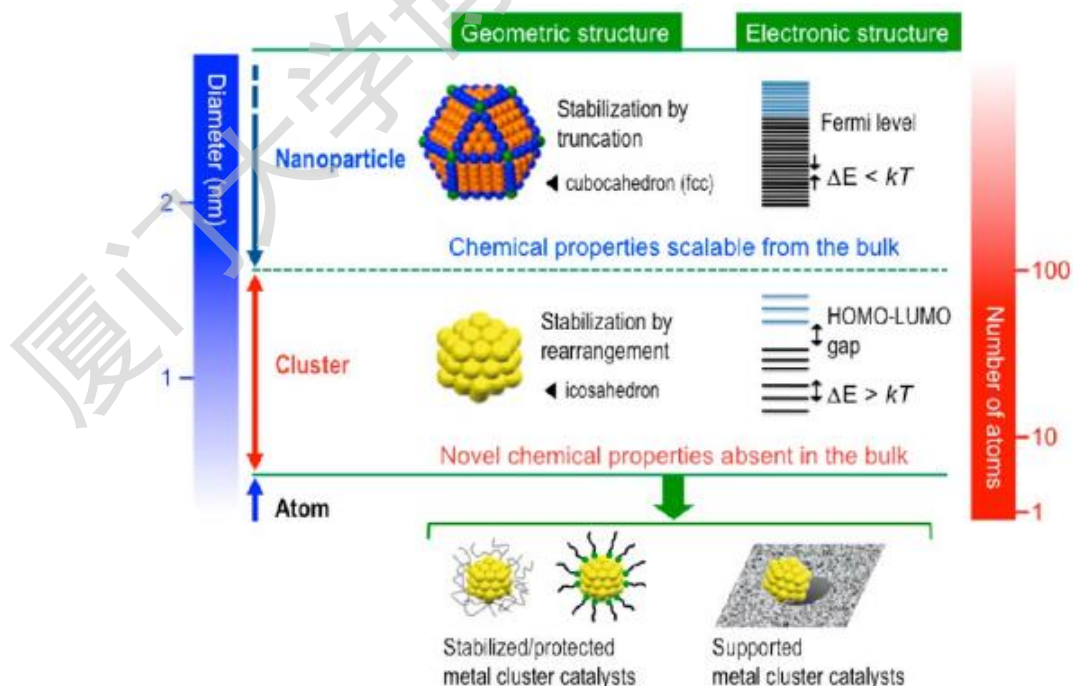


图 1.1 金属纳米颗粒与金属纳米团簇的比较

1.2 金属纳米团簇简介

众所周知，金在人类的历史长河中，总能占据一席之地，广泛的用来制作首饰、造币、高级装饰用品或者其它艺术品等。正是因为金位于第六周期第一副族，其在空气中具有较好的稳定性，被人们认为是化学惰性的贵金属。过去的半个世纪里，金属簇合物越来越受到人们的关注，即“金纳米团簇”。金纳米团簇由于其在催化、磁学、纳米电子学领域具有潜在的应用前景而被广泛研究。^[5, 13-14]金纳米团簇需要保护基（配体）来稳定金属核。金属核可以由几个到几百个单一的金属原子组成，也可以是掺杂其他金属原子的多原子核。通过单晶结构这种研究分子的方法用来研究性质介于分子和金属单质之间的金纳米团簇对了解高核簇合物的结构和相关性质具有非凡的意义。

1.2.1 金属纳米团簇的合成方法及研究手段

金纳米团簇的合成

目前，化学合成法是较为主流的纳米颗粒制备方法，通过选用适当的化学还原剂在特定的温度、配比、pH、反应时间下，将金化合物还原成纳米颗粒。具有代表性的有以下几种合成方法：

(1) Brust-Schiffrin 法

硫原子具有很强的配位能力，能够与金原子之间形成稳定的 Au-S 键。Schiffrin 等人将氯金酸与硫醇混合于双相溶剂之中，NaBH₄ 作为还原剂，将一价的金还原为粒径小于 5nm 的金纳米团簇。

(2) 微乳液法^[15-16]

微乳液法又叫做反胶束合成法。微乳液是分散于连续的有机相中的表面活性剂自发形成的且与正常胶束结构相反的一种含水聚合体。结合高分子化合物合成过程中经常用到的表面活性剂，如 AOT（磺基琥珀酸二辛酯钠盐），CTAB（氯化三辛基甲基铵）等，将其包裹在颗粒表面，避免颗粒之间发生碰撞聚合，从而使合成的颗粒具有较好的分散性好。

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