

学校编码: 10384

分类号 \_\_\_\_\_ 密级 \_\_\_\_\_

学 号: 20520091151396

UDC \_\_\_\_\_

# 厦 门 大 学

## 硕 士 学 位 论 文

### 阴离子模板指导的炔银簇、硫醇银簇 的合成与表征

Synthesis and Characterization of Anion-Templated Silver Alkynyl  
Clusters and Silver Thiolate Clusters

孙利佳

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: 2012 年 6 月

论文答辩日期: 2012 年 6 月

学位授予日期: 2012 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2012年6月



**Synthesis and Characterization of Anion-Templated Silver Alkynyl  
Clusters and Silver Thiolate Clusters**

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

By

**Li-jia Sun**

Supervised by

**Prof. Quan-ming Wang**

Department of Chemistry

Xiamen University

June, 2012

## 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):

2012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）：

2012 年    月    日

# 目 录

摘 要.....	I
Abstract .....	II
<b>第一章 绪论</b> .....	1
<b>1.1 引言</b> .....	1
<b>1.2 阴离子模板法在银簇合成中的研究进展</b> .....	1
1.2.1 阴离子模板指导的炔银化合物的合成 .....	1
1.2.2 阴离子模板指导的硫银化合物的合成 .....	10
<b>1.3 硫醇银化合物的研究进展</b> .....	11
1.3.1 简单硫醇银配合物的结构 .....	11
1.3.2 包含 S <sup>2-</sup> 桥连配体的硫醇银配合物的结构 .....	16
<b>1.4 研究背景和合成策略</b> .....	21
参 考 文 献 .....	22
<b>第二章 钨酸根指导的炔银簇的合成</b> .....	30
<b>2.1 序言</b> .....	30
<b>2.2 试剂和仪器</b> .....	30
2.2.1 试剂 .....	30
2.2.2 测试仪器 .....	30
<b>2.3 合成</b> .....	31
<b>2.4 结果与讨论</b> .....	32
2.4.1 配合物 1 的晶体结构 .....	32
2.4.2 配合物 1 的表征 .....	36
<b>2.5 小结</b> .....	38
参 考 文 献 .....	38

<b>第三章 钼酸根指导的双膦配体参与的硫醇银簇的合成</b> .....	40
<b>3.1 序言</b> .....	40
<b>3.2 试剂和仪器</b> .....	41
3.2.1 试剂.....	41
3.2.2 测试仪器.....	41
<b>3.3 合成</b> .....	41
<b>3.4 结果与讨论</b> .....	44
3.4.1 配合物 2 的晶体结构.....	44
3.4.2 配合物 2 的表征.....	46
3.4.3 配合物 3 的晶体结构.....	47
3.4.4 配合物 3 的表征.....	49
3.4.5 配合物 4 的晶体结构.....	51
3.4.6 配合物 4 的表征.....	56
3.4.7 配合物 5 的晶体结构.....	58
3.4.8 配合物 5 的表征.....	62
3.4.9 配合物 6 的晶体结构.....	63
3.4.10 配合物 6 的表征.....	70
<b>3.5 小结</b> .....	70
<b>参 考 文 献</b> .....	72
<b>第四章 以钼酸根为模板的硫醇银簇发光机理的探讨</b> .....	74
<b>4.1 序言</b> .....	74
<b>4.2 试剂和仪器</b> .....	74
4.2.1 试剂.....	74
4.2.2 测试仪器.....	74
<b>4.3 合成</b> .....	75
<b>4.4 结果与讨论</b> .....	77
<b>4.5 小结</b> .....	81
<b>参 考 文 献</b> .....	82

第五章 课题总结和展望 .....	83
附录 I 化合物索引 .....	84
附录 II 晶体学数据 .....	85
附录 III 在学期间发表论文 .....	89
致 谢 .....	90

厦门大学博硕士论文摘要库

## Table of Contents

<b>Abstract in Chinese</b> .....	VII
<b>Abstract in English</b> .....	II
<b>Chapter 1 Introduction</b> .....	1
<b>1.1 Foreword</b> .....	1
<b>1.2 Synthesis of anion-templated silver clusters</b> .....	1
1.2.1 Synthesis of anion-templated silver alkynyl clusters .....	1
1.2.2 Synthesis of anion-templated Ag-S clusters .....	10
<b>1.3 Introduction and research status of silver thiolate compounds</b> .....	11
1.3.1 Structures of simple silver thiolate complexes .....	11
1.3.2 Structures of silver thiolate complexes containing S <sup>2-</sup> bridging ligands .....	16
<b>1.4 Background and objectives of this thesis</b> .....	21
<b>References</b> .....	22
<b>Chapter 2 The synthesis of silver alkynyl cage compound templated by polyoxotungstates</b> .....	30
<b>2.1 Foreword</b> .....	30
<b>2.2 Reagents and analysis instruments</b> .....	30
2.2.1 Reagents .....	30
2.2.2 Analysis instruments .....	30
<b>2.3 Synthesis</b> .....	31
<b>2.4 Results and discussion</b> .....	32
2.4.1 Crystal structure of complex <b>1</b> .....	32
2.4.2 Characterization of complex <b>1</b> .....	36
<b>2.5 Summary</b> .....	38



References.....	38
<b>Chapter 3 Molybdate templated syntheses of Silver thiolate clusters</b>	
<b>assisted by diphosphine ligands .....</b>	<b>40</b>
<b>3.1 Foreword .....</b>	<b>40</b>
<b>3.2 Reagents and analysis instruments.....</b>	<b>41</b>
3.2.1 Reagents .....	41
3.2.2 Analysis instruments .....	41
<b>3.3 Synthesis.....</b>	<b>41</b>
<b>3.4 Results and discussion .....</b>	<b>44</b>
3.4.1 Crystal structure of complex <b>2</b> .....	44
3.4.2 Characterization of complex <b>2</b> .....	46
3.4.3 Crystal structure of complex <b>3</b> .....	47
3.4.4 Characterization of complex <b>3</b> .....	49
3.4.5 Crystal structure of complex <b>4</b> .....	51
3.4.6 Characterization of complex <b>4</b> .....	56
3.4.7 Crystal structure of complex <b>5</b> .....	58
3.4.8 Characterization of complex <b>5</b> .....	62
3.4.9 Crystal structure of complex <b>6</b> .....	63
3.4.10 Characterization of complex <b>6</b> .....	70
<b>3.5 Summary.....</b>	<b>70</b>
References.....	72
<b>Chapter 4 Investigation of luminescence mechanism of molybdate-</b>	
<b>templated silver thiolate clusters.....</b>	<b>74</b>
<b>4.1 Foreword .....</b>	<b>74</b>
<b>4.2 Reagents and analysis instruments.....</b>	<b>74</b>
4.2.1 Reagents .....	74
4.2.2 Analysis instruments .....	74
<b>4.3 Synthesis.....</b>	<b>75</b>
<b>4.4 Results and discussion .....</b>	<b>77</b>
<b>4.5 Summary.....</b>	<b>81</b>

<b>References</b> .....	82
<b>Chapter 5 Summary and outlook</b> .....	83
<b>Appendix I Index of complexes</b> .....	84
<b>Appendix II Crystal data</b> .....	85
<b>Appendix III Publications based on research findings</b> .....	89
<b>Aknowledgement</b> .....	90

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 摘要

阴离子模板法是一种简单有效的合成银簇的方法，特别是在对银簇结构的控制方面表现出了独特的优越性。但迄今为止，阴离子模板的种类较少，有待扩展，同时在已报道的阴离子模板法合成的银簇中，外围的保护基团仅以烷基乙炔为主。我们的研究以此为切入点，尝试合成多酸阴离子为模板的炔银簇和阴离子模板指导的硫醇银簇，以期进一步拓展模板法在银簇合成中的应用。

本文主要分为以下三部分的内容：

一、钨酸根指导的炔银簇的合成。我们在反应中得到了以 $[\text{W}_4\text{O}_{16}]^{8-}$ 为模板的三十四核银簇，该模板阴离子是比较少见于报道的，且该化合物具有发光性质也是在模板法合成的炔银簇中首次发现。

二、钼酸根指导的双膦配体参与的硫醇银簇的合成。我们利用不同的双膦配体和硫醇银得到了一系列钼酸根为模板的硫醇银簇。研究中发现，模板种类、硫醇的 R 基、双膦配体烷基链的长度均对产物结构有直接影响，同时一些配合物具有发光性质。

三、以钼酸根为模板的硫醇银簇发光机理的探讨。我们合成了一系列同构的二十四核银簇，通过对它们发光及结构的对比分析，推测其发光机理为金属中心的电荷转移 (MC) 和金属金属键到配体的电荷跃迁 (MMLCT  $[\text{Ag}\cdots\text{Ag}\rightarrow\text{SAr}/\text{phosphine}]$ )。

关键词：阴离子模板 炔银簇 硫醇银簇 发光

## Abstract

Anion-templated synthesis is a facile approach to silver clusters, which controls the structures of silver clusters. This synthetic method is useful in the preparation of silver alkynyl clusters. In order to test the generality of this method, we have been worked on the polyoxometalates-templated silver alkynyl clusters and anion-templated silver thiolate clusters.

This thesis consists of three parts:

I: The synthesis of a silver alkynyl cage compound templated by polyoxotungstates.  $\text{Ag}_{34}$  cluster was isolated and the template  $[\text{W}_4\text{O}_{16}]^{8-}$  was rare in literatures. To the best of our knowledge, this is the first observation of luminescence from an anion-templated silver alkynyl cluster.

II: Molybdate templated syntheses of Silver thiolate clusters assisted by diphosphine ligands. We have found that the kinds of anions, R group of thiolate and the length of alkyl in diphosphine ligands directly affect the structure of clusters, and some compounds are luminescent.

III: Investigation of luminescence mechanism of molybdate-templated silver thiolate clusters. By studying the structures and the emission spectra of several isomorphous  $\text{Ag}_{24}$  compounds, we infer the excited state relates to an admixture of metal-centred (MC) and metal···metal bond to ligand charge transfer (MMLCT).

**Keywords:** Anion templates Silver alkynyl clusters Silver thiolate clusters  
Luminescence

# 第一章 绪论

## 1.1 引言

超分子化学是一门处于近代化学、材料化学和生命科学交汇点的新型学科,是研究两种以上的化学物种通过分子间力相互作用(范德华力、静电力、疏水作用、氢键等)缔结而成的复杂有序且具有特定功能的体系的科学<sup>[1]</sup>。上世纪八十年代以来,超分子化学及其应用研究已经越来越多的受到各国化学家的重视<sup>[2]</sup>,大量结构新颖的超分子化合物被合成出来,同时他们在光,电,催化等领域表现出来的应用前景使得超分子化学成为当今科学研究的一个热点课题<sup>[3]</sup>。

Busch 对于化学模板的定义是:能够通过组织原子间的组装,使原子间形成特定连接而构成一种或多种几何构型的化学物质称为化学模板<sup>[4]</sup>。超分子化学的诞生离不开模板效应,例如 Pedersen 在首次获得冠醚二苯并 18-冠-6 的过程中,钾离子的模板效应对成环起着关键的作用<sup>[5,6]</sup>。随后化学家们开始利用金属离子的物理特性如尺寸大小、亲水性等来合成冠醚,逐步开启了模板法在超分子化学合成中的大门。

## 1.2 阴离子模板法在银簇合成中的研究进展

金属阳离子作为模板在超分子化合物合成中的应用发展迅猛,而对于阴离子由于其具有的一些内在性质如分散能, pH 敏感性和相对高的溶剂自由能<sup>[7]</sup>限制了它们作为模板在合成中的应用。直到上世纪九十年代中期,这个领域才开始发展<sup>[8-11]</sup>,人们逐渐发现阴离子的内在性质并不像以前认为的那么关键。下面将对主要讨论阴离子模板在银簇合成中的应用。

### 1.2.1 阴离子模板指导的炔银化合物的合成

第一个以阴离子为模板合成的炔银簇是 Mingos 等人在 2001 年报道的十四核炔银簇<sup>[12]</sup>。该课题组在合成二索炔金的反应中意外的得到了以氯离子为模板的笼状银簇化合物。从图 1.1 中可以看出,十四个银离子包裹球状卤素阴离子组成了近似规则的十二面体。从结晶学上面看,十四个银离子中有三种类型,如图中

标示。六个银离子 (type 2) 构成了八面体, 其余八个银离子 (type 1、type 3) 构成了六面体, 两个多面体相互穿插成簇。外围十二个  $(\text{C}\equiv\text{CBu}')^-$  以  $\mu_3-\eta^1$  的模式帽在每三个银离子形成的三角面上, 组成了带两个正电荷的阳离子簇。反应过程中最初的卤素来源于溶剂氯仿脱下来的氯离子, 在随后的实验中, 他们分别用  $[\text{NMe}_4]\text{Cl}$ 、 $[\text{NBu}_4]\text{Br}$ 、 $[\text{NBu}_4]\text{F}$  提供模板阴离子, 得到了同构的化合物<sup>[13]</sup>。该课题组的这两篇报道开辟了模板法合成银簇的新方法, 对后来者的工作有很好的启发作用。

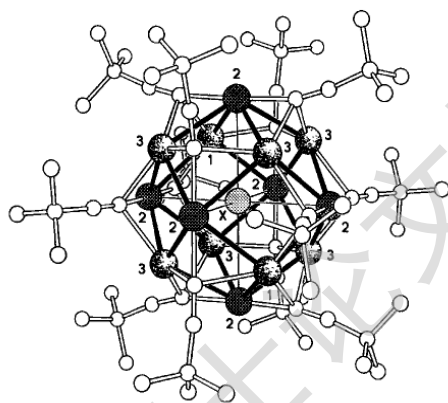


图 1.1  $[\text{Ag}_{14}(\text{C}\equiv\text{CBu}')_{12}\text{X}]^+$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{F}$ ) 的结构

在随后的几年里, 此类化合物报道非常少。Zhong-Ning Chen 等人使用含有双膦配体的双核金属配合物  $[\text{M}_2(\text{Ph}_2\text{PNHPPH}_2)_2(\text{MeCN})_2](\text{BF}_4)_2$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$ ) 与二茂铁乙炔银  $(\text{AgC}\equiv\text{CFc})_n$  反应得到氯离子为模板的  $\text{Ag}_8\text{M}_6$  异金属笼状化合物<sup>[14]</sup>, 由于二茂铁基团的引入使该化合物具有电化学性质。该化合物的  $\text{Ag}_8\text{M}_6$  笼与前面提到的 Mingos 课题组报道的十四核银笼同构, 不过这是由八个  $\text{Ag}^+$  和六个  $\text{M}^+$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$ ) 经十二个  $(\text{C}\equiv\text{CFc})^-$  分别以  $\mu_3-\eta^1$ 、 $\mu_3-\eta^1$ ,  $\eta^1$ ,  $\eta^2$  配位模式连接而成的菱形十二面体。

Quan-Ming Wang 课题组在 2008 年报道的以氯离子为模板的炔银笼状化合物具有新颖的银骨架结构<sup>[15]</sup>。在该银簇中存在一个通过  $\text{Ag}_3$ 、 $\text{Ag}_5$ 、 $\text{Ag}_{10}$ 、 $\text{Ag}_{11}$  和  $\text{Ag}_{12}$  的对称面, 其中骨架中含有两个银笼, 二者以  $\text{Ag}_3$   $\text{Ag}_4$   $\text{Ag}_5$   $\text{Ag}_{4a}$  共用面相连接, 模板氯离子存在于下面较大的 B 笼中。该化合物中含有十一个叔丁基乙炔配体, 按配位类型可以分为三种: 一个 type1 类型, 以  $\mu_4-\eta^1$ ,  $\eta^1$ ,  $\eta^2$ ,  $\eta^2$  配位; 六个 type2 类型, 以  $\mu_4-\eta^1$ ,  $\eta^1$ ,  $\eta^1$ ,  $\eta^2$  配位; 四个 type3 类型, 以  $\mu_3-\eta^1$ ,  $\eta^1$ ,  $\eta^2$  配位。同时七个三氟乙酸根负离子与骨架上面的银配位, 形成了中性的簇。

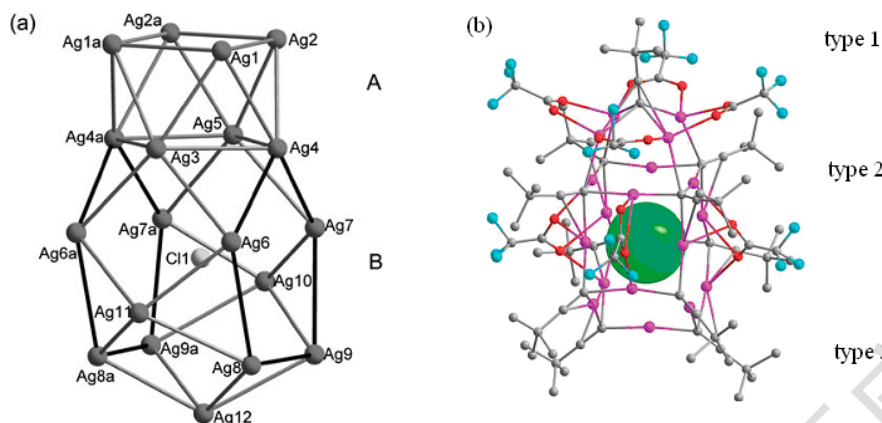


图 1.2  $[\text{Ag}_{19}(\text{C}\equiv\text{CBu}')_{11}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_7\text{Cl}]$ 的晶体结构

2009 年该课题组又报道了以碳酸根为模板的炔银簇合物<sup>[16]</sup>。该课题组在尝试合成多核炔银化合物的时候，在反应体系中加入了四甲基乙二胺（TMEDA），使得反应溶液呈弱碱性。空气中的二氧化碳被溶液吸收转换为碳酸根离子，并充当模板指导了银簇的形成。在该报道中他们使用不同可溶性银盐（三氟甲烷磺酸银和四氟硼酸银）得到了不同核数的银簇，证明了簇外围的抗衡阴离子对该自组装过程有影响。该报道是首次用 Ag(I)化合物固定空气中  $\text{CO}_2$  的例子。Quan-Ming Wang 课题组的这两篇报道真正揭开了模板法合成炔银簇的大幕，丰富了炔银簇合物的结构，探讨了外围抗衡阴离子的作用，特别是使得模板从简单的卤素离子扩展到三角形的碳酸根离子，不仅增加了银簇的核数，同时对于模板指导银簇合成这一方法的发展起到了极大的启发和推动作用。

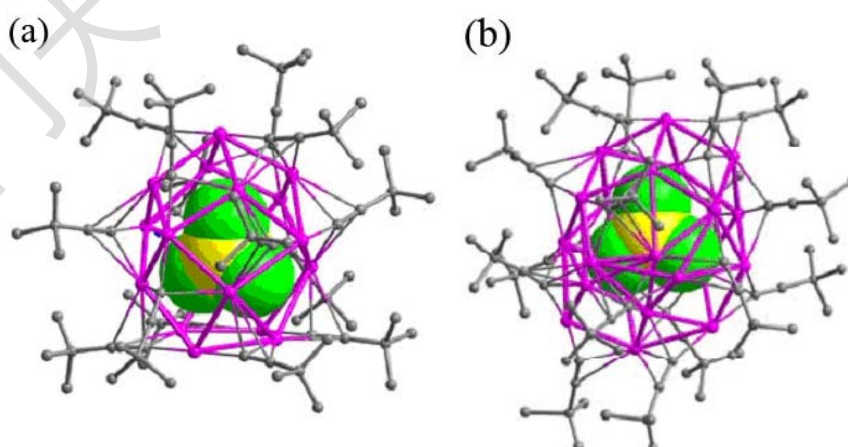


图 1.3 (a)  $[\text{Ag}_{17}(\text{Bu}'\text{C}\equiv\text{C})_{14}(\text{CO}_3)]\text{OTf}$  阳离子部分  
(b)  $[\text{Ag}_{19}(\text{Bu}'\text{C}\equiv\text{C})_{16}(\text{CO}_3)]\text{BF}_4$  阳离子部分

在获得了一系列的实验成果后，Quan-Ming Wang 课题组总结归纳了该类化

合物的基本模型<sup>[17]</sup>。如图 1.4 所示，在一般自组装过程中的影响因素有模板阴离子，烷基乙炔的 R 基团以及外围抗衡阴离子。同时该篇通讯还报道了一系列以四面体阴离子为模板的炔银簇<sup>[17]</sup>，如图 1.5 所示。结合前面的研究成果，可知在模板法合成炔银簇的过程中，模板不仅可以是简单的球状阴离子，还可以是其他简单的阴离子，如三角形的碳酸根，四面体的硫酸根、铬酸根，不难发现随着模板阴离子体积的增大，银簇的核数和体积均有增大的趋势。不同的乙炔 R 基团，具有不同的位阻，必然也会显著的影响到簇的结构，例如图 1.5 中，化合物 a 和 c 的对比，二者在反应过程中分别使用不同 R 基的炔银，尽管使用相同的模板重铬酸根，但得到了结构迥异的银簇。此外，外围抗衡阴离子的影响已由前面报道所证实<sup>[16]</sup>。

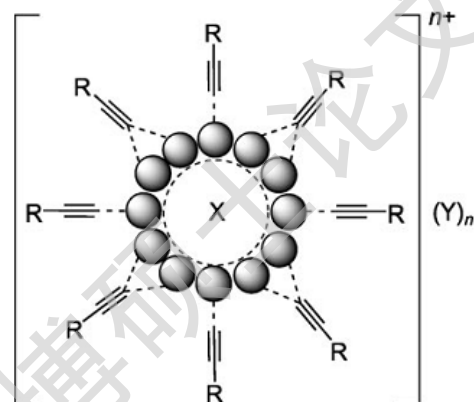
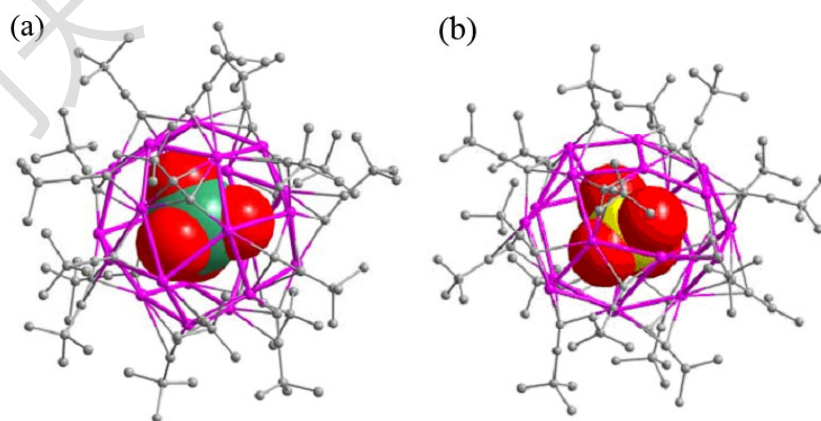


图 1.4 阴离子模板为模板炔银笼状化合物基本模型





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](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库