

DOI:10.19431/j.cnki.1673-0062.2019.02.014

链状银硫簇合物的合成和晶体结构

白茹,刘鹏程,刘婧婧,王晓娟,谢宇蓉,谭春红*

(南华大学 化学化工学院,湖南 衡阳 421001)

摘要:选用叔丁硫醇和硝酸银在碱性条件下通过溶剂热反应制得一例新的银-硫配合物晶体 $[\text{Ag}_6(\mu\text{-StBu})_6]_n(1)$,对其进行X-射线单晶衍射、元素分析表征。结构分析表明1是以6核银 $\text{Ag}_6(\mu\text{-StBu})_6$ 为簇基结构基元的一维链状簇合物。

关键词:银;有机硫醇;一维链状簇合物;晶体结构

中图分类号:0641.4 **文献标志码:**A **文章编号:**1673-0062(2019)02-0085-05

Synthesis and Crystal Structure of a Silver Sulfur Cluster Coordination Compound

BAI Ru, LIU Pengcheng, LIU Jingjing, WANG Xiaojuan,
XIE Yurong, TAN Chunhong*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China,
Hengyang, Hunan 421001, China)

Abstract: Reaction of tert-butyl mercaptan and silver nitrate under alkaline condition has obtained the crystal $[\text{Ag}_6(\mu\text{-StBu})_6]_n(1)$. It was characterized by X-ray single crystal diffraction and elemental analysis. The structural analysis showed that 1 was one-dimensional chain based on the hexa-nuclear silver $\text{Ag}_6(\mu\text{-StBu})_6$ cluster.

key words: silver; organic thiol; one-dimensional chain with $\text{Ag}_6\text{-S}_6$ cluster; crystal structure

0 引言

金属原子簇合物是指含有两个或两个以上金

属原子,且存在有金属-金属键的化合物,它们的电子结构特征是含有非局域化的多中心键^[1-4]。该类型金属原子簇还可以作为次级单元(SBUs),

收稿日期:2018-09-04

基金项目:湖南省教育厅一般项目(17C1358);南华大学博士科研启动基金项目(2015XQD11;2010XQD13)

作者简介:白茹(1993-),女,硕士研究生,主要从事稀土配合物的合成、结构及性能方面的研究。E-mail:1668461873@qq.com。*通信作者:谭春红(1984-),女,讲师,博士,主要从事功能配合物的合成、结构及性能等方面的研究。E-mail:tanch2014@163.com

被合适的配体进一步连接形成一维、二维和三维的以金属团簇作为基元构筑的簇基扩展结构。比如将金属原子以三角形(M_3)、四边形(M_4)、六边形(M_6)、八面体(M_6)、立方体(M_8)等形成的团簇活化,设计合成含上述金属团簇 M_3 等基元的具有光电性能的一维、二维或三维扩展簇合物^[4-7]。在这类扩展簇合物中金属原子间有较强的相互作用,其电子可以在金属链或网间远程传递,使得这类化合物除了具有一般分子的性质外,还有一般分子所没有的特性,如类金属单质的属性:类似于固体或金属单质的能带和电子结构。正是由于其具有复杂多变的空间结构,以及由此引起的丰富多样的物理和化学性质等,扩展簇合物可以作为探索金属和新材料的模型物。诸如在氧化还原反应中充当电子库;可望进行单电子操作并制成微电子器件;或作为一类良好的光电材料等^[8-16]。因此,扩展簇合物的设计合成、化学结构、电子结构及其物理化学性能之间关系的研究,特别是寻找它们在具有特殊功能新材料中的应用,成为目前化学和物理学科中最重要的研究领域之一。国内外很多科研工作者致力于这方面的研究,合成了大量结构和功能多样的含金属团簇基元的扩展簇合物^[13-25]。但是就其中的银-硫簇合物而言,已报导的大多为零维多核簇合物,银-硫簇扩展结构相对很少,特别是银有机硫配体扩展簇合物迄今为止只有几例^[26-29]。

本文选用叔丁硫醇和硝酸银在碱性条件下,通过溶剂热反应成功合成得到了一个新的银有机硫金属簇合物 $[Ag_6(\mu-StBu)_6]_n$ (1),并对其进行 X-射线单晶衍射、元素分析等表征。单晶数据表明其结构是以 6 核银 $Ag_6(\mu-StBu)_6$ 为簇基元的一维链状簇合物。

1 实验部分

1.1 实验试剂及仪器

硝酸银, A. R.; 叔丁硫醇, A. R.; 乙醇钠, A. R.; 乙醇, A. R.。

Rigaku Saturn 724 CCD 型 X 射线衍射仪, Elementar Vario ELIII 型元素分析仪。

1.2 实验步骤

簇合物 1 的合成方法:取乙醇钠(0.028 g, 0.4 mmol)加入 6 mL 乙醇溶解,再加入叔丁硫醇(0.043 mL, 0.4 mmol),搅拌 30 min 待用。称取 $AgNO_3$ (0.034 g, 0.2 mmol),加入 1 mL 水和 2 mL 乙醇使之溶解完全,缓慢滴加入前述溶液中,溶液

呈乳白色,产生较多絮状物,加入 2 mL 丙酮,将其密封入水热反应釜中,放入烘箱,90 min 内加热到 130 °C,持续反应 33 h,在 10 h 内降至室温,得条状无色晶体,洗涤、纯化分离、干燥。称重 100 mg,产率:51%(基于 Ag)。

化学式: $C_{24}H_{54}Ag_6S_6$ 。化学式量:1 182.26。

元素分析:理论值(%)C 24.38, H 4.60;测定值(%)C 24.32, H 4.72。

红外吸收峰(cm^{-1}): 2 952(s), 2 931(s), 2 914(s), 2 884(s), 2 854(m), 1 468(m), 1 456(s), 1 388(w), 1 360(s), 1 214(w), 1 157(s), 1 024(w), 820(w), 572(m)。

2 结果与讨论

2.1 簇合物 1 的晶体结构测定

选取尺寸合适的单晶 1,用 Rigaku Saturn724 CCD 型 X 射线衍射仪,在 293 K 下,采用石墨单色器单色化的 MoK_{α} ($\lambda=0.071\ 073\ nm$)射线为光源,以 ω - 2θ 的扫描方式在 $2.05^{\circ}\leq\theta\leq27.49^{\circ}$ 角度范围内收集到 26 381 个衍射点,其中独立衍射点为 7 062 个($I>2\sigma$, $R_{int}=0.026\ 5$),用于晶体结构解析和修正。数据的收集、集成、吸收校正分别用 APEXII、SAINT、和 SADABS 软件包完成,所有的计算都使用 SHELX 晶体解析程序包进行^[16]。非氢原子晶体结构由直接法解出,并对它们的坐标以及其各向异性热参数用基于 F^2 的全矩阵最小二乘法进行结构修正。所有氢原子出于几何考虑加入到结构因子计算中。簇合物 1 的相关晶体数据和结构精修参数汇总在表 1。

表 1 簇合物 1 的晶体数据和结构精修参数
Table 1 Crystallographic data and structure refinement for compound 1

配合物	1
分子式	$C_{24}H_{54}Ag_6S_6$
分子量/($g\cdot mol^{-1}$)	1 182.25
晶系	Triclinic
空间群	$P\bar{1}$
晶体外观	无色条状
晶体尺寸/mm×mm×mm	0.25×0.2×0.18
晶胞参数	
a/nm	1.047 74(15)
b/nm	1.258 86(17)
c/nm	1.643 7(3)

续表

配合物	1
$\alpha/(\circ)$	71.344(4)
$\beta/(\circ)$	87.354(6)
$\gamma/(\circ)$	71.435(5)
V/nm^3	1.943 4(5)
晶胞中分子数	2
密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	2.020
测试温度/K	293(2)
衍射线波长/nm	0.071 073
θ 角范围/ $(\circ)$	2.05–27.49
最小与最大衍射指标	$-13 \leq h \leq 13$ $-16 \leq k \leq 16$ $-21 \leq l \leq 21$
衍射点数目	26 381
可观测衍射点数目 ($I > 2\sigma(I)$)	7 062
等效点平均标准误差	0.026 5
最小/最大透过率	0.727 4 and 1.000 0
拟合优度	1.006
残差因子($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.034\ 8, wR_2 = 0.078\ 5$

注: $R = \sum (|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$, $wR = \{ \sum w[(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum w[(F_o^2)^2] \}^{1/2}$

2.2 簇合物 1 的晶体结构描述

单晶 X-射线衍射数据显示簇合物 1 是三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, 以图 1 所示 6 核银 $\text{Ag}_6(\mu\text{-StBu})_6$ 为簇基结构基元的一维扩展簇合物, 其不对称单元中含有 6 个晶体学独立的 $\text{Ag}(\text{I})$ 离子, 6 个去质子的叔丁硫醇。 $\text{Ag}(\text{I})$ 均是二配位的近似直线构型, 每个银原子与两个 $\mu_2\text{-S}$ 配位, 键角 $\angle \text{S-Ag-S}$ 介于 $169.69(4)^\circ$ 与 $176.30(4)^\circ$ 之间, Ag-S 键长在 $0.236\ 8(1)\ \text{nm}$ 与 $0.239\ 4(1)\ \text{nm}$ 之间, Ag-S 平均键长为 $0.238\ 5\ \text{nm}$ 。配体叔丁硫醇的每个硫原子均以 $\mu_2\text{-S}$ 与两个 $\text{Ag}(\text{I})$ 离子配位; 因此形成六核 $\text{Ag}_6\text{-S}_6$ 簇。其中 Ag_6 构成扭曲的八面体构型, 其 Ag-Ag 间距为 $0.305\ 9(6)$ 与 $0.333\ 6(7)\ \text{nm}$ 之间, 与已报道的 AgStBu 簇合物相当, 其距离小于银的范德华半径之和 $0.344\ 2\ \text{nm}$, 表明在 Ag_6 簇中存在弱的银-银相互作用^[21-30]。如图 2 所示, 两个 $\mu_2\text{-StBu}$ 将相邻的 Ag_6 多面体的顶点桥连在一起, 形成一维扩展簇合物。相邻的一维链间存在的范德华力等分子间弱作用力使得一维链堆积形成图 3 所示的 3-D 超分子体系。

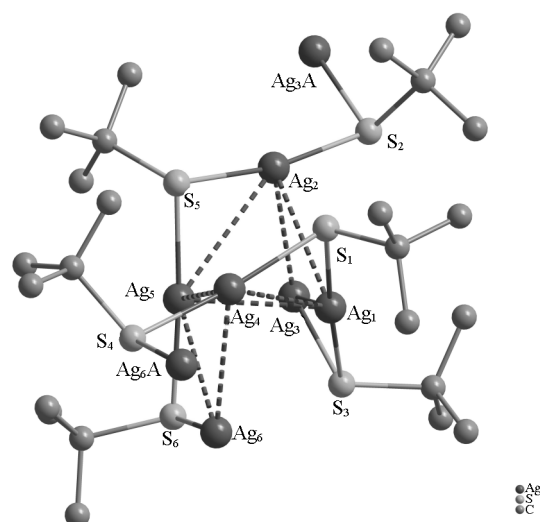


图 1 簇合物 1 的 6 核银簇基元

Fig. 1 Hexa-nuclear silver $\text{Ag}_6(\mu\text{-StBu})_6$ cluster in coordination compound 1

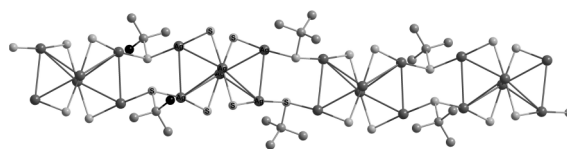


图 2 由 6 核银簇构成的一维簇合物

Fig. 2 One-dimensional chain based on the hexa-nuclear silver cluster

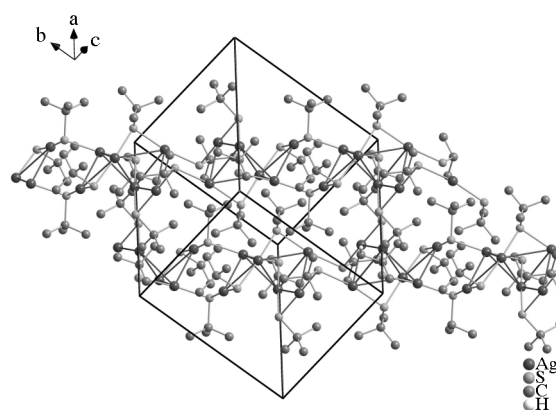


图 3 簇合物 1 的堆积图

Fig. 3 Projection of the unit cell of coordination compound 1

3 结 论

本文通过溶剂热合成技术, 选用叔丁硫醇和银盐在碱性条件下制备了一例较罕见的银-硫配合物晶体 $[\text{Ag}_6(\mu\text{-StBu})_6]_n(1)$ 。化合物的单晶 X-ray 衍射分析表明 1 是基于六核银簇的一维扩

展结构。相关的银硫簇合物合成及性能研究工作正在进行中,期待可以在超分子水平层次上提供更多有关扩展簇合物的单晶结构信息。

参考文献:

- [1] 徐如人,庞文琴.无机合成与制备[M].北京:高等教育出版社,2001:24-36.
- [2] 徐光宪,王祥云.物质结构[M].2版.北京:高等教育出版社,1987:48-54.
- [3] COTTON F A, WILKINSON G, MURILLO C A. Advanced inorganic chemistry[M]. New York: Wiley, 1988: 123-134.
- [4] 游效曾,孟庆金,韩万书.配位化学进[M].北京:高等教育出版社,2000:88-97.
- [5] 卢嘉锡,庄伯涛.过渡金属类立方烷型簇合物合成中的“活性元件组装”设想[J].结构化学,1989,8(4):5-20.
- [6] 吴新涛,卢嘉锡.“元件组装”设想用于合理合成过渡金属硫桥原子簇时硫原子的作用[J].结构化学,1989(增刊1):399-409.
- [7] ROUAULT T A, TONG W H. Iron-sulfur cluster biogenesis and human disease[J]. Trends in genetics, 2008, 24(8): 398-407.
- [8] VOLBEDA A, DODD E L, DARNAUL T, et al. Crystal structures of the NO sensor NsrR reveal how its iron-sulfur cluster modulates DNA binding[J]. Nature communications, 2017, 8: 15052-15061.
- [9] YANG S, WEI T, JIN F. When metal clusters meet carbon cages: endohedral clusterfullerenes[J]. Chemical society reviews, 2017, 46(16): 5005-5058.
- [10] LIU P P, WANG C Y, ZHANG M. Pentanuclear sandwich-type Zn II -Ln III clusters based on a new Salen-like salicylamide ligand: structure, near-infrared emission and magnetic properties[J]. Polyhedron, 2017, 129(17): 133-140.
- [11] LIU Y A, WANG C Y, ZHANG M. Structures and magnetic properties of cyclic heterometallic tetranuclear clusters[J]. Polyhedron, 2017, 127(8): 278-286.
- [12] SERRANO P N, WANG H, CRACK J C, et al. Nitrosylation of nitric-oxide-sensing regulatory proteins containing [4Fe-4S] clusters gives rise to multiple iron-nitrosyl complexes[J]. Angewandte chemie, 2016, 128(47): 14795-14799.
- [13] LIU Z J, WANG X L, QIN C, et al. Polyoxometalate-assisted synthesis of transition-metal cubane clusters as artificial mimics of the oxygen-evolving center of photosystem II[J]. Coordination chemistry reviews, 2016, 313(15): 94-110.
- [14] LIU Q, ZHANG W H, LANG J P. Versatile thiomolybdate (thiotungstate)-copper-sulfide clusters and multidimensional polymers linked by cyanides[J]. Coordination chemistry reviews, 2017, 350(1): 248-274.
- [15] XIE Y P, JIN J L, DUAN G X, et al. High-nuclearity silver(I) chalcogenide clusters: a novel class of supramolecular assembly[J]. Coordination chemistry reviews, 2017, 331(15): 54-72.
- [16] WU G, SUN Y, WU X, et al. Large scale structural optimization of trimetallic Cu-Au-Pt clusters up to 147 atoms[J]. Chemical physics letters, 2017, 686(16): 103-110.
- [17] LU S J, XU H G, XU X L, et al. Anion Photoelectron spectroscopy and theoretical investigation on Nb₂Si_n^{-/0} (n=2-12) clusters[J]. Journal of physical chemistry C, 2017, 121(21): 11851-11861.
- [18] NI D, JIANG D, VALDOVINOS H F, et al. Bioresponsive polyoxometalate cluster for redox-activated photoacoustic imaging-guided photothermal cancer therapy[J]. Nano letters, 2017, 17(5): 3282-3289.
- [19] LIVERA M M V S. Chemistry and materials of the lanthanides-from discrete clusters to extended framework solids[M]. Tucson: The University of Arizona, 2016.
- [20] YANG E C, DING B, LIU Z Y, et al. Structural transformation from a discrete Cu₄^{II} cluster to two extended Cu₄^{II} + Cu₁^{II} chain-based three-dimensional frameworks by changing the spacer functionality: synthesis, crystal structures, and magnetic properties[J]. Crystal growth & design, 2016, 12(3): 1185-1192.
- [21] CHITSAZ S, FENSKE D, FUHR O. Silver chalcogenide clusters with dimethylanilinomercapto ligands: syntheses and crystal structures of [Ag₆₅S₁₃(SC₆H₄NMe₂)₃₉(dppm)₅], [Ag₇₆Se₁₃(SC₆H₄NMe₂)₅₀(PPh₃)_{6.5}], and [Ag₈₈Se₁₂(SC₆H₄NMe₂)₆₃(PPh₃)₆][J]. Angewandte chemie international edition, 2006, 45(47): 8055-8059.
- [22] FENSKE D, PERSAU C, DEHNEN S. Syntheses and crystal structures of the AgS cluster compounds [Ag₇₀S₂₀(SPh)₂₈(dppm)₁₀](CF₃CO₂)₂ and [Ag₂₆₂S₁₀₀(StBu)₆₂(dppb)₆][J]. Angewandte chemie international edition, 2004, 43(3): 305-309.
- [23] WANG X J, LANGETEPE T, PERSAU C, et al. Syntheses and crystal structures of the new Ag-S clusters [Ag₇₀S₁₆(SPh)₃₄(PhCO₂)₄(triphos)₄] and [Ag₁₈₈S₉₄(PR₃)₃₀][J]. Angewandte chemie international edition, 2002, 41(20): 3818-3822.
- [24] ANSON C E, ISSAC I, FENSKE D, et al. Synthesis and crystal structures of the ligand-stabilized silver chalcogenide clusters [Ag₁₅₄Se₇₇(dppxy)₁₈], [Ag₃₂₀(StBu)₆₀S₁₃₀(dppp)₁₂], [Ag₃₅₂S₁₂₈(StC₅H₁₁)₉₆], and [Ag₄₉₀S₁₈₈(StC₅H₁₁)₁₁₄][J]. Angewandte chemie international edition, 2008, 47(7): 1326-1331.

- [25] SU W, HONG M, WENG J, et al. Tunable polymerization of silver complexes with organosulfur ligand: counterions effect, solvent- and temperature-dependence in the formation of silver (I)-thiolate (and/or thione) complexes [J]. *Inorganica chimica acta*, 2002, 331(1): 8-15.
- [26] HONG M, SU W, CAO R, et al. Controlled assembly based on multibridging thiolate ligands: new polymeric silver (I) complexes with one-dimensional chain and three-dimensional network structures [J]. *Inorganic chemistry*, 1999, 38(3): 600-602.
- [27] SU W, CAO R, CHEN J, et al. Assembly based on μ_4 -bridging thiolate: a new type of polymeric silver (I) complex having a one dimensional chain structure [J]. *Chemical communications*, 1998, 13(13): 1389-1390.
- [28] SU W, CAO R, HONG M, et al. A novel polymeric silver(I) complex with a one-dimensional chain structure [J]. *Inorganic chemistry communications*, 1999, 2(6): 241-243.
- [29] CAO Y, GUO J, SHI R, et al. Evolution of thiolate-stabilized Ag nanoclusters from Ag-thiolate cluster intermediates [J]. *Nature communications*, 2018, 9(1): 2379-2384.
- [30] HUANG R W, WEI Y S, DONG X Y, et al. Hypersensitive dual-function luminescence switching of a silver-chalcogenolate cluster-based metal-organic framework [J]. *Nature chemistry*, 2017, 9(7): 689-697.
- (责任编辑:扶文静)
-
- (上接第69页)
- [22] 刘超, 刘宸琦, 刘培德. 基于区间对偶犹豫不确定语言广义 Banzhaf Choquet 积分算子的多属性决策方法 [J]. *系统工程理论与实践*, 2018, 38(5): 1203-1216.
- [23] DELGADO M, VERDEGAY J L, VILA M A. Linguistic decision-making models [J]. *International journal of intelligent systems*, 2010, 7(5): 479-492.
- [24] 徐泽水. 基于语文标度中术语指标的多属性群决策法 [J]. *系统工程学报*, 2005, 20(1): 84-88.
- [25] ZHANG J L, QI X W. Research on multiple attribute decision making under hesitant fuzzy linguistic environment with application to production strategy decision making [J]. *Advanced materials research*, 2013, 753-755: 2829-2836.
- [26] GOU X, XU Z. Novel basic operational laws for linguistic terms, hesitant fuzzy linguistic term sets and probabilistic linguistic term sets [J]. *Information sciences*, 2016, 372: 407-427.
- [27] OPRICOVIC S. Multicriteria optimization of civil engineering systems [D]. Belgrade: Faculty of Civil Engineering, 1998.
- [28] 袁宇, 关涛, 闫相斌, 等. 基于混合 VIKOR 方法的供应商选择决策模型 [J]. *控制与决策*, 2014, 29(3): 551-560.
- [29] 田保珍, 余隋怀, 曲敏, 等. 不确定条件下产品模块划分方案评价方法 [J]. *机械科学与技术*, 2018, 37(2): 199-205.
- (责任编辑:扶文静)