



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117123792 A

(43) 申请公布日 2023. 11. 28

(21) 申请号 202310950485.X
(22) 申请日 2023.07.31
(71) 申请人 同济大学
地址 200092 上海市杨浦区四平路1239号
(72) 发明人 刘国锋 王学娟 张向阳
(74) 专利代理机构 上海诺衣知识产权代理事务
所(普通合伙) 31298
专利代理师 李凯利
(51) Int. Cl.
B22F 9/24 (2006.01)
B22F 1/054 (2022.01)
C30B 7/14 (2006.01)
C30B 29/02 (2006.01)
C30B 29/52 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称
一种金属及合金纳米团簇的制备方法

(57) 摘要
本发明公开了一种金属及合金纳米团簇的制备方法,包括以下步骤:S1、称取一定量的N-杂环-2-硫酮配体和金属盐,加适量溶剂溶解,充分搅拌,混合均匀,得到相应的金属复合物;S2、持续搅拌,观察到颜色变化,继续反应一段时间,得到粗产物;S3、于暗处缓慢挥发,得到金属及合金纳米团簇的单晶;本发明提供了一种简便、产率高、结晶性好的用含N杂环-2-硫酮有机配体制备金属及合金纳米团簇的方法。

1. 一种金属及合金纳米团簇的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
S1、称取一定量的N-杂环-2-硫酮配体和金属盐,加适量溶剂溶解,充分搅拌,混合均匀,得到相应的金属复合物;
S2、持续搅拌,观察到颜色变化,继续反应一段时间,得到粗产物;
S3、于暗处缓慢挥发,得到金属及合金纳米团簇的单晶。
2. 如权利要求1所述的一种金属及合金纳米团簇的制备方法,其特征在于,步骤S1中,还可加入适量的还原剂,增强N-杂环-2-硫酮配体的还原性。
3. 如权利要求1所述的一种金属及合金纳米团簇的制备方法,其特征在于,步骤S2还包括:将得到的粗产物过滤,真空干燥箱干燥,用干净的反应溶剂反复洗涤,然后选择适当的溶剂溶解。
4. 如权利要求1所述的一种金属及合金纳米团簇的制备方法,其特征在于,步骤S1中,金属盐包括 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Au}(\text{SMe}_2)\text{Cl}$ 、 $\text{Au}(\text{tht})\text{Cl}$ 、 AgNO_3 、 AgBF_4 、 $\text{C}_2\text{AgF}_3\text{O}_2$ 、 AgPF_6 、 CH_3COOAg 、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{CuF}_6\text{N}_4\text{P}$ 、 CuCl_2 、 CuCl 、 CuSO_4 、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 K_2PtCl_6 中的一种或多种。
5. 如权利要求1所述的一种金属及合金纳米团簇的制备方法,其特征在于,步骤S1中,N-杂环-2-硫酮配体包括手性和非手性的含N-五元杂环及含N-六元杂环。
6. 如权利要求5所述的一种金属及合金纳米团簇的制备方法,其特征在于,步骤S1中,其中一种金属盐与N-杂环-2-硫酮配体的摩尔质量比为1:(1-4)。
7. 如权利要求1所述的一种金属及合金纳米团簇的制备方法,其特征在于,步骤S1中,溶剂为THF、 CH_3CN 、DMA、DMF、DMSO和 CH_2Cl_2 中的一种或多种。
8. 如权利要求2所述的一种金属及合金纳米团簇的制备方法,其特征在于,步骤S2中,还原剂包括三乙胺。
9. 如权利要求1所述的一种金属及合金纳米团簇的制备方法,其特征在于,步骤S2中,观察到颜色变化是指:观察到溶液的颜色从无色到淡黄色。
10. 如权利要求3所述的一种金属及合金纳米团簇的制备方法,其特征在于,步骤S2中,溶剂包括THF、 CH_2Cl_2 、DMA、 CH_3CN 、DMF、苯胺、DMSO、环己酮。

一种金属及合金纳米团簇的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及化合物合成技术领域,具体是一种金属及合金纳米团簇的制备方法。

背景技术

[0002] 金属纳米团簇是由几个至几千个金属原子通过物理或化学结合力组成的相对稳定的聚集体,其尺寸可与电子的费米波长相当,一般小于3nm。由于金属纳米团簇自身的特殊结构,通常表现出类分子的性质,从而展现出优异的物理化学性能,如光学、电学、磁学、催化、手性等。

[0003] 通常金属纳米团簇的合成方法主要包括以下四种:第一种是还原生长法,反应的快慢取决于还原剂还原能力的不同,常用到的有强还原剂硼氢化钠,温和还原剂氰基硼氢化钠,C0等等。第二种是种子生长法,采用较小尺寸金属纳米团簇作为种子,逐步生长为较大尺寸金属纳米团簇的方法。第三种是合金化法,利用一定量的外来模体(motif)逐步交换原来纳米团簇表面的模体实现金属交换从而得到异金属掺杂的合金纳米团簇的方法。第四种是配体交换法,是通过交换外围保护配体生成另一种配体保护的或者多配体保护的纳米团簇的方法。但大多数的金属纳米团簇合成过程复杂,需要严格控制热力学和动力学过程,且产率较低。另外,还原剂的使用会造成污染,不符合绿色化学的原则。因此,开发新的配体以及合成方法用于纳米团簇的高效合成是迫切需要的。

[0004] 目前用于合成金属纳米团簇的配体主要包括硫醇配体,炔基配体和膦配体三大类,但是这些配体合成纳米团簇的产率层次不齐,且方法复杂。

发明内容

[0005] 针对上述问题,本发明提供了一种简便、产率高、结晶性好的用含N杂环-2-硫酮有机配体(新配体)制备金属及合金纳米团簇的方法。

[0006] 为达此目的,本发明提供如下的技术方案:

[0007] 本发明提供了一种金属及合金纳米团簇的制备方法,包括以下步骤:

[0008] S1、称取一定量的N-杂环-2-硫酮配体和金属盐,加适量溶剂溶解,充分搅拌,混合均匀,得到相应的金属复合物;

[0009] S2、持续搅拌,观察到颜色变化,继续反应一段时间,得到粗产物;

[0010] S3、于暗处缓慢挥发,得到金属及合金纳米团簇的单晶。

[0011] 优选的,步骤S1中,还可加入适量的还原剂,增强N-杂环-2-硫酮配体的还原性。

[0012] 在本发明中,根据金属盐的种类决定是否添加还原剂。如,在本发明的实施例1和实施例2中,制备银纳米团簇和铜纳米团簇就不需要添加还原剂。而本发明的实施例3中,制备金纳米团簇需要添加还原剂。

[0013] 优选的,步骤S2还包括:将得到的粗产物过滤,真空干燥箱干燥,用干净的反应溶剂反复洗涤,然后选择适当的溶剂溶解。

[0014] 在本发明中,理论上来说,金属盐可以为任意含金属离子的盐。但是,本发明也筛

选了部分纳米团簇产率高(接近100%)且结晶性好、结构精确的金属盐包括 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Au}(\text{SMe}_2)\text{Cl}$ 、 $\text{Au}(\text{tht})\text{Cl}$ 、 AgNO_3 、 AgBF_4 、 $\text{C}_2\text{AgF}_3\text{O}_2$ 、 AgPF_6 、 CH_3COOAg 、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{CuF}_6\text{N}_4\text{P}$ 、 CuCl_2 、 CuCl 、 CuSO_4 、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 K_2PtCl_6 中的一种或多种。

[0015] 优选的,步骤S1中,N杂环-2-硫酮配体包括手性和非手性的含N-五元杂环及含N-六元杂环;更进一步优选的,N杂环-2-硫酮配体的结构如图1所示。

[0016] 优选的,步骤S1中,其中一种金属盐与N-杂环-2-硫酮配体的摩尔质量比为1:(1-4)。

[0017] 优选的,步骤S1中,溶剂为THF、 CH_3CN 、DMA、DMF、DMSO和 CH_2Cl_2 中的一种或多种。

[0018] 优选的,步骤S2中,还原剂包括三乙胺。

[0019] 优选的,步骤S2中,观察到颜色变化是指:观察到溶液的颜色从无色到淡黄色。

[0020] 优选的,步骤S2中,溶剂包括THF、 CH_2Cl_2 、DMA、 CH_3CN 、DMF、苯胺、DMSO、环己酮。

[0021] 综上所述,本发明提供可以合成金属及合金纳米团簇的新配体,含N杂环-2-硫酮配体,由于其特殊的电子结构及其在溶解状态下存在硫酮和硫醇两种结构的互变异构体而成为合成簇的优良配体。更重要的是含N杂环-2-硫酮配体易于修饰,通过配体结构的改变可以赋予纳米团簇良好的手性光学活性和优异的发光性能。本发明也用实验证明了,利用N杂环-2-硫酮配体合成金属纳米团簇,合成方法简便(简单的一锅法),反应条件温和(无需加热),合成过程环保(无需添加还原剂),产率高(接近100%)且结晶性好结构精确。

[0022] 与现有技术相比,应用本发明的技术方案的有益效果及显著进步在于:本发明中利用含N杂环-2-硫酮有机配体合成金属及合金纳米团簇,配体结构易于修饰,合成方法简便(简单的一锅法),配体适用范围广泛,反应条件温和(无需加热),合成过程环保(无需添加还原剂如硼氢化钠等,符合绿色化学的原则),产率高(接近100%)且结晶性好结构精确。适合大批量的生产。

附图说明

[0023] 为更清楚地说明本发明的技术方案,以下将对本发明的实施例使用的附图进行简单介绍。

[0024] 图1是本发明所包含的含N杂环-2-硫酮有机配体的结构总结;

[0025] 图2是本发明制备的金属及合金纳米团簇的反应机制图;

[0026] 图3是本发明制备的银纳米团簇和铜纳米团簇的单晶结构;

[0027] 图4是本发明制备的银纳米团簇和铜纳米团簇的透射电镜(TEM)图。

具体实施方式

[0028] 以下结合具体实施例进一步说明本发明。实施例仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的范围。此外,应理解在阅读了本发明的内容之后,本领域技术人员可以对本发明做各种改动和修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

[0029] 此外,以下实施例和对比例中所涉及的反应装置、化学试剂均市售可得,所涉及的检测仪器、检测试剂均市售可得。

[0030] 本发明中,如图2所示,为一种金属及合金纳米团簇的制备方法的翻译机制图,包括以下步骤:

[0031] S1、称取一定量的N-杂环-2-硫酮配体(含N杂环-2-硫酮有机配体的结构如图1所示)和金属盐,加适量溶剂溶解,充分搅拌,混合均匀,得到相应的金属复合物;

[0032] S2、持续搅拌,观察到颜色变化,继续反应一段时间,得到粗产物;

[0033] S3、于暗处缓慢挥发,得到金属及合金纳米团簇的单晶。

[0034] 在一个具体的实施例中,步骤S1中,还可加入适量的还原剂,增强N-杂环-2-硫酮配体的还原性。

[0035] 在一个具体的实施例中,步骤S2还包括:将得到的粗产物过滤,真空干燥箱干燥,用干净的反应溶剂反复洗涤,然后选择适当的溶剂溶解。

[0036] 在一个具体的实施例中,步骤S1中,金属盐包括 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Au}(\text{SMe}_2)\text{Cl}$ 、 $\text{Au}(\text{tht})\text{Cl}$ 、 AgNO_3 、 AgBF_4 、 $\text{C}_2\text{AgF}_3\text{O}_2$ 、 AgPF_6 、 CH_3COOAg 、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{CuF}_6\text{N}_4\text{P}$ 、 CuCl_2 、 CuCl 、 CuSO_4 、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 K_2PtCl_6 中的一种或多种。

[0037] 在一个具体的实施例中,步骤S1中,N杂环-2-硫酮配体包括手性和非手性的含N-五元杂环及含N-六元杂环。

[0038] 在一个具体的实施例中,步骤S1中,其中一种金属盐与N-杂环-2-硫酮配体的摩尔质量比为1:(1-4)。

[0039] 在一个具体的实施例中,步骤S1中,溶剂为THF、 CH_3CN 、DMA、DMF、DMSO和 CH_2Cl_2 中的一种或多种。

[0040] 在一个具体的实施例中,步骤S2中,还原剂包括三乙胺。

[0041] 在一个具体的实施例中,步骤S2中,观察到颜色变化是指:观察到溶液的颜色从无色到淡黄色。

[0042] 在一个具体的实施例中,步骤S2中,溶剂包括THF、 CH_2Cl_2 、DMA、 CH_3CN 、DMF、苯胺、DMSO、环己酮。

[0043] 实施例1

[0044] 本实施例的银纳米团簇的制备方法,具体包括以下步骤:

[0045] 1.1、称取一定量的N-杂环-2-硫酮配体和金属盐(含银离子)于5mL单晶瓶中,加适量溶剂溶解;

[0046] 1.2、充分混均,得到澄清透明的溶液;

[0047] 1.3、于暗处缓慢挥发(将得到的澄清溶液用0.22 μm 的针式滤器过滤,封口膜封口,置于室温暗处缓慢挥发3-15天),得到银纳米团簇的晶体(银纳米团簇的晶体结构如图3a所示)。

[0048] 其中,N-杂环-2-硫酮配体主要是指手性和非手性的五元N-杂环和六元N-杂环,金属盐主要指 AgNO_3 、 AgBF_4 、 $\text{C}_2\text{AgF}_3\text{O}_2$ 、 AgPF_6 、 CH_3COOAg 中的一种;金属盐与N-杂环-2-硫酮配体的摩尔质量比为1:1、1:1.5、1:2、1:2.5、1:3、1:3.5、1:4中的一种;适量溶剂是指溶剂体积为1-4mL不等;加入的溶剂为THF、 CH_3CN 、DMA、DMF、DMSO和 CH_2Cl_2 中的两种;混合溶剂的体积比为1:1、2:1、3:1、中的一种;混匀的过程可以是超声、搅拌。

[0049] 实施例2

[0050] 本实施例的铜纳米团簇的制备方法,具体包括以下步骤:

[0051] 2.1、称取一定量的N-杂环-2-硫酮配体和金属盐(含铜离子)于25mL单口瓶中,加适量溶剂溶解,充分搅拌,混合均匀,得到相应的金属复合物。

[0052] 其中,所用到的金属盐为 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{CuF}_6\text{N}_4\text{P}$ 、 CuCl_2 、 CuCl 、 CuSO_4 中的一种。所用的含N杂环2-硫酮涵盖手性和非手性的五元N-杂环和六元N-杂环。金属盐与N-杂环-2-硫酮配体的摩尔质量比为1:1、1:1.5、1:2、1:2.5、1:3、1:3.5、1:4中的一种。适量的溶剂体积为5-15mL,搅拌速率在500-800r/min。加入的溶剂为THF、 CH_3CN 、DMA、DMF、DMSO和 CH_2Cl_2 中的一种或两种的混合溶剂。

[0053] 2.2、将得到的粗产物过滤,真空干燥箱干燥,用干净的反应溶剂反复洗涤,然后选择适当的溶剂溶解;

[0054] 其中,用反应液反复洗涤是指洗到滤液变为无色为止。然后选择适当的溶剂溶解,这里用到的溶剂主要有THF、 CH_2Cl_2 、DMA、 CH_3CN 、DMF、苯胺、DMSO、环己酮等。

[0055] 2.3、于暗处缓慢挥发(溶解后液体用0.22 μm 的针式滤器过滤。封口膜封口,用10mL注射器的针头扎孔1-3个不等。室温置于暗处缓慢挥发3-15天),得到铜纳米团簇的晶体(铜纳米团簇的晶体结构如图3b所示)。

[0056] 实施例3

[0057] 本实施例的金纳米团簇的制备方法,具体包括以下步骤:

[0058] 3.1、将N-杂环-2-硫酮配体配制成一定浓度的母液,加适量三乙胺,充分搅拌一段时间,然后将金属盐(含金离子)配制成一定浓度的母液,加入上述混合体系,反应特定的时间;

[0059] 其中,所用到的金属盐为 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Au}(\text{SMe}_2)\text{Cl}$ 、 $\text{Au}(\text{tht})\text{Cl}$ 中的一种。所用的含N杂环-2-硫酮类有机配体主要是指手性和非手性的五元N-杂环和六元N-杂环。N-杂环-2-硫酮配体的母液浓度为5、6、7或8mg/mL中的一种,金盐母液浓度为5、6、7或8mg/mL中的一种。加入三乙胺的体积为5-15 μL 不等。反应液的总体积为2-5mL,搅拌速率在500-800r/min。加入三乙胺后搅拌的时间为3-10min。加入金属盐后反应的时间为10min-2h。配制N-杂环-2-硫酮母液所用溶剂为THF、 CH_2Cl_2 、DMA、DMF、DMSO、 CH_2Cl_3 中的一种,配制金属盐母液所用的溶剂为 CH_3CN 、MeOH、EtOH中的一种;

[0060] 3.2、充分混均;

[0061] 3.3、待反应完成后,离心(离心机的速率为8000-12000r/min),上清液置于暗处缓慢挥发,得到金纳米团簇的晶体。

[0062] 实施例4

[0063] 本实施例的合金纳米团簇的制备方法,具体包括以下步骤:

[0064] 4.1、称取一定量的N-杂环-2-硫酮配体和金属盐(含铜离子和银离子两种)于25mL单口瓶中,加适量溶剂溶解,充分搅拌,混合均匀,得到相应的金属复合物;

[0065] 其中,所用到的金属盐为 AgNO_3 、 AgBF_4 、 $\text{C}_2\text{AgF}_3\text{O}_2$ 、 AgPF_6 、 CH_3COOAg 、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{CuF}_6\text{N}_4\text{P}$ 、 CuCl_2 、 CuCl 、 CuSO_4 中的两种。所用的含N杂环2-硫酮涵盖手性和非手性的五元N-杂环和六元N-杂环。金属盐与N-杂环-2-硫酮配体的摩尔质量比为1:1:2、1:1:3、1:1:4、1:1:5、1:1:6中的一种。适量的溶剂体积为5-15mL,搅拌速率在500-800r/min。加入的溶剂为THF、 CH_3CN 、DMA、DMF、DMSO和 CH_2Cl_2 中的一种或两种的混合溶剂。

[0066] 4.2、将得到的粗产物过滤,真空干燥箱干燥,用干净的反应溶剂反复洗涤,后选择适当的溶剂溶解;

[0067] 其中,用反应液反复洗涤是指洗到滤液变为无色为止。然后选择适当的溶剂溶解,

这里用到的溶剂主要有THF、CH₂Cl₂、DMA、CH₃CN、DMF、苯胺、DMSO、环己酮等。

[0068] 4.3、于暗处缓慢挥发(溶解后液体用0.22μm的针式滤器过滤。封口膜封口,用10mL注射器的针头扎孔1-3个不等,室温置于暗处缓慢挥发3-15天)得到合金纳米团簇的晶体。

[0069] 实施例5

[0070] 将实施例1制备的银纳米团簇和实施例2制备的铜纳米团簇在透射电子显微镜下观察。其中透射电镜(TEM)测试方法包括:将实施例1制备的银纳米团簇和实施例2制备的铜纳米团簇研磨成粉,然后在乙醇中超声分散10min,取5μL悬滴在铜网上。将制备的纳米粒子溶于超纯水中配制成0.01M的母液,然后稀释100倍,取5μL悬滴在铜网上。60℃真空干燥箱烘干,在透射电镜下观察。

[0071] 结果如图4所示,从图中可以看出合成的Ag纳米团簇以及Cu纳米团簇的微观形貌为球形,纳米团簇分散性良好,大小均一,平均粒径为2nm左右,验证了预期的结果。

[0072] 综上所述,根据本发明利用含N杂环-2-硫酮作为配体和与相应的金属盐在合适的溶剂环境中制备金属及合金纳米团簇。方法合成简便(简单的一锅法),反应条件温和(无需加热),合成过程环保(无需添加还原剂如硼氢化钠等,符合绿色化学的原则),产率高(接近100%)且结晶性好。通过此方法可以得到适用于X-射线单晶衍射的晶体,准确的知道纳米团簇的结构。另外,制备得到的纳米团簇,从透射电子显微镜(TEM)图中可以看出其微观形貌为球形,纳米团簇分散性良好,大小均一,平均粒径为2nm左右。

[0073] 申请人声明,在上述说明书的描述过程中:

[0074] 术语“本实施例”、“本发明实施例”、“如……所示”、“进一步的”、“进一步改进的技术方案”等的描述,意指该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本发明的至少一个实施例或示例中;在本说明书中,对上述术语的示意性表述不是必须针对相同的实施例或示例,而且,描述的具体特征、结构、材料或者特点等可以在任意一个或者多个实施例或示例中以合适的方式结合或组合;此外,在不产生矛盾的前提下,本领域的普通技术人员可以将本说明书中描述的不同实施例或示例以及不同实施例或示例的特征进行结合或组合。

[0075] 最后应说明的是:

[0076] 以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非是对其的限制;

[0077] 尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解,其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换,而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围,本领域技术人员根据本说明书内容所做出的非本质改进和调整或者替换,均属本发明所要求保护的范围。

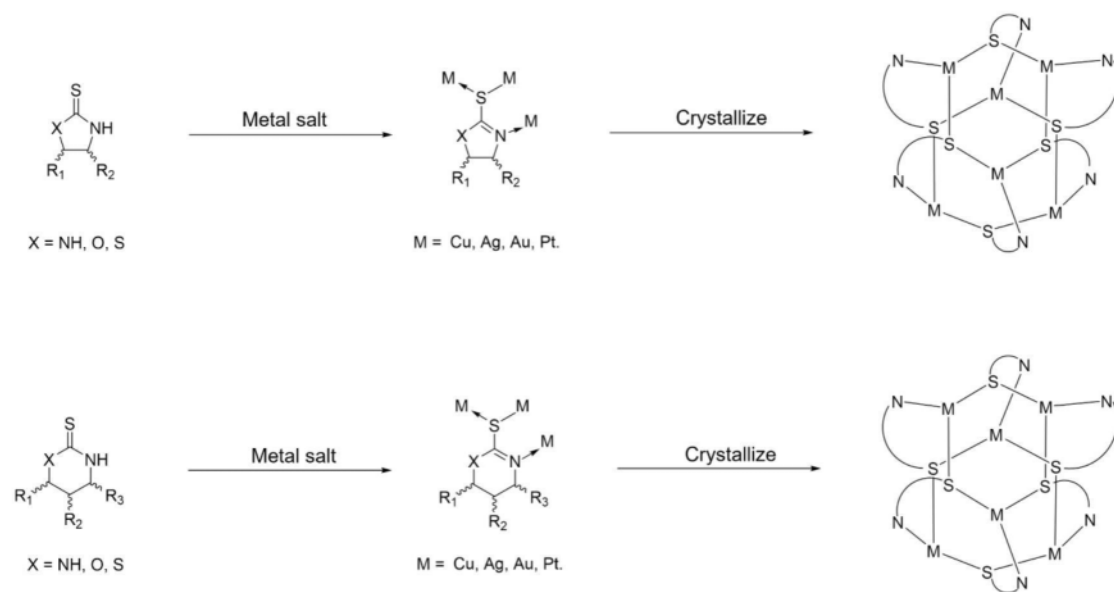


图2

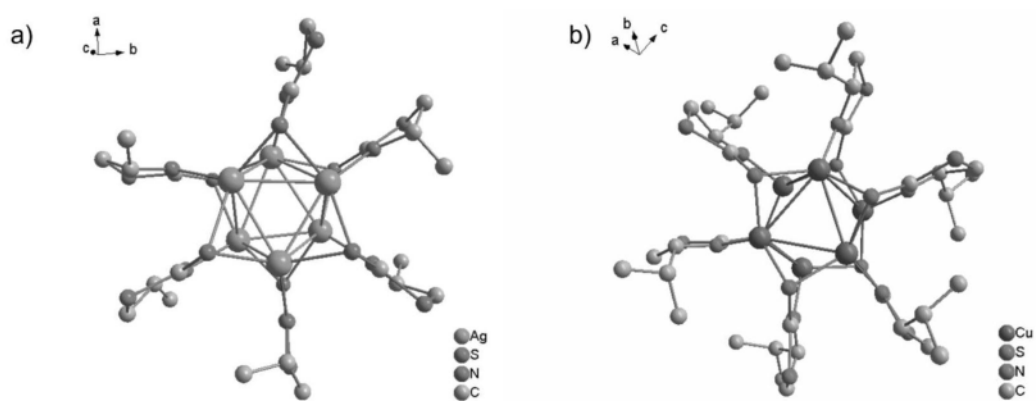


图3

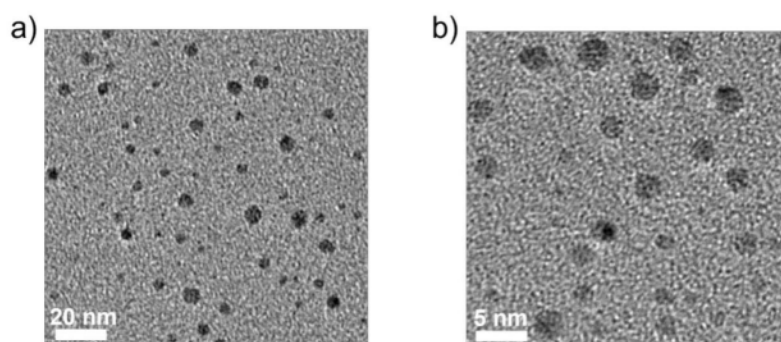


图4