

Mo(W)-Cu(Ag)-S 原子簇化合物的研究现状

侯红卫 郎建平 李纪国 忻新泉*

(南京大学化学系, 配位化学国家重点实验室, 210008)

本文在研究 Mo(W)-Cu(Ag)-S 原子簇化合物的低热固态合成化学基础上, 详细地对该类簇合物进行了归纳, 从中提出:

1. $\text{MO}_4-n\text{S}_n^{2-}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}; n = 2, 3, 4$) 作为配体中心。
2. 氧原子在簇合物中仅作为端基, 不参与同其他金属成键。
3. 单个 MS_4 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) 基团最多只能键合六个 Cu(Ag) 原子, 即最大核数为七。
4. 迄今为止所有 Mo(W)-Cu-S 原子簇化合物中 Cu 均为 +1 价。
5. 预计含低价态 Mo(W) 的这类簇合物将会有很大进展。

关键词: Mo(W)-Cu(Ag)-S 簇合物

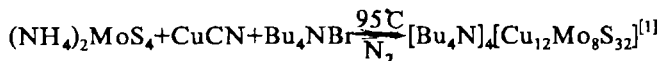
前 言

原子簇化合物是无机化学的边缘学科, 它在理论和某些应用方面都处于化学学科的前沿, 而 Mo(W)-Cu(Ag)-S 簇合物由于其结构的多样性、催化性能、生物活性及作为新型材料等重要应用前景格外引人注目。至今已报道的这类簇合物已有一百六十余个, 它们大都是在液相合成。近年来, 我们实验室开创了一种与众不同的低热固相合成方法, 该方法简述如下:

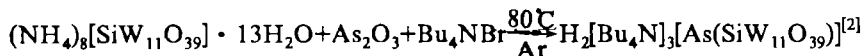
将一定量的硫代钼酸盐(或硫代钨酸盐)和 Cu(Ag) 的化合物及 $(n\text{-Bu})_4\text{NBr}$ 或 PPh_3 等混合研细, 移入一反应管中, 一般控温在 90°C 左右, 氮气保护下反应数小时, 然后选择适当溶剂萃取, 过滤, 滤液上通常加入某种扩散剂(如异丙醇), 放置数日, 可得到簇合物的晶体。

此方法同液相和高温固相合成法相比, 有几个明显的优点:

1. 能得到一些独特的簇合物, 如:



2. 该方法也适用于配合物及其他类型化合物的合成。



3. 同高温固相反应相比, 反应温度低, 甚至室温即可。



4. 高温固相反应所得到的是三维或二维网状的无机聚合物结构^[4], 而本方法所得到的产物结构接近于液相反应的产物。

5. 仪器简单, 操作方便, 反应周期短, 速度快。本实验室用此方法已合成出近百个 Mo(W)-Cu(Ag)-S 簇合物, 其中已解出五十余个晶体结构^[5]。

近年来, 我们实验室较为详细的研究了温度等因素对固相成簇反应的影响; 用电导, DSC 及 DTA 等手段探讨了固相反应机理; 用 IR, XRD 和 UV 等方法证实了低温固相反应的可靠性。该方法缺点是产率低。

目前报道的 Mo(W)-Cu(Ag)-S 簇合物约有一百六十余个, 国内外许多学者已有一些综述报道^[5-8]。我们在对该类簇合物研究基础上, 根据 Mo(W)在簇合物中的个数分为: 单 Mo(W)的簇合物, 双 Mo(W)的簇合物和多 Mo(W)的簇合物。

Mo(W)-Cu(Ag)-S 原子簇化合物的结构分类

一. 单 Mo(W)和 Cu(Ag)形成的簇合物

1. 双核[一个 Mo(W), 一个 Cu(Ag)]

$\text{MO}_{4-n}\text{S}_n^{2-}$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}; n=2, 3, 4$)^{*} 上加一个 M'L 基团 ($\text{M}'=\text{Cu}, \text{Ag}$)^{*} 只形成一种线性结构(图 1), 即 $\text{MO}_{4-n}\text{S}_n^{2-}$ 以双齿配体与 M'配体。这类化合物有 $[(\text{CNCu})\text{MoS}_4]^{2- [9]}$, $[\text{Cu}(\text{SPh})\text{MoS}_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{P}-\text{Me})\text{MoS}_4]^{2-}$, $[(\text{AgCN})\text{MS}_4]^{2-}$, $[(\text{CNCu})\text{MOS}_3]^{2-}$, $[(\text{PhSCu})\text{MoO}_2\text{S}_2]^{2- [10]}$, $[\text{NCSCuMoS}_4]^{2-}$, $[(o\text{-phen})\text{CuMS}_4]^{2- [7]}$, $[\text{MoO}_2\text{S}_2\text{Cu}\{(\text{NH}_2)_2\text{CS}\}]^{[11]}$, $[\text{CNCuMoOS}_3]^{2-} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{NH}_4\text{CuMS}_4]$ 以及 $[-\text{AgMS}_4 \cdot \gamma\text{-MepyH-}]_n$, $[-\text{AgMoS}_4 \cdot \alpha\text{-MepyH-}]_n^{[12]}$ 。

2. 三核[一个 Mo(W), 二个 Cu(Ag)]

二个 M'L 加到 $\text{MO}_{4-n}\text{S}_n^{2-}$ 上有二种结构骨架, 一种是 MS_4^{2-} 以四齿配体与二个 M'成键, $\text{M}'\text{-M-M}'=180^\circ$, 骨架结构如图 2。两个 M'呈现出相同配位环境的簇合物 $[(o\text{-phen})_2\text{Cu}_2\text{MS}_4]^{[7]}$, $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{WS}_4]^{2- [13]}$, $[\text{Cu}_2(\text{SPh})_2\text{MoS}_4]^{2-}$, $[\text{Cu}_2(\text{NCS})_2\text{WS}_4]^{2- [14]}$, $[\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CS}_2)_2\text{MoS}_4]^{2-}$, $[\text{Cu}_2\text{Br}_2\text{MoS}_4]^{2- [8]}$, $[\text{Cu}_2(\text{CN})_2\text{MoS}_4]^{2- [9]}$, $[(\text{CN})_2\text{Cu}_2\text{MS}_4]^{2-} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[(\text{PPh}_3)_4\text{Ag}_2\text{MS}_4]$, $[(\text{PMePh}_2)_4\text{Ag}_2\text{MS}_4]^{[15]}$, $[\text{py}_2\text{CuS}_2\text{MoS}_2\text{Cupy}_2]^{[16]}$ 和 $[\text{WS}_4\text{Cu}_2(\text{PPh}_3)_4] \cdot \text{py}$ 。两个 M'也可呈现出不同的配位环境: 三角平面或畸变四面体, 这种化合物有 $[\text{Cu}_2(\text{PPh}_3)_3\text{MS}_4] \cdot 0.8\text{CH}_2\text{Cl}_2^{[17]}$, $[(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}_2\text{MS}_4] \cdot 0.8\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 及 $[\text{Ag}(\text{CN})\text{MoS}_4\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]^{[18]}$ 。

第二类骨架结构如图 3, MOS_3^{2-} 以三齿配体与两个 M'成键, $\text{M}'\text{-M-M}' \sim 90^\circ$, 此类簇合物都含端基氧, 有 $[\text{MOS}_3\text{Cu}_2(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{MOS}_3\text{Cu}_2(\text{PPh}_3)_3] \cdot 0.8\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $[\text{MOS}_3\text{Ag}_2(\text{PPh}_3)_3]^{[19]}$, $[(\text{PPh}_3)_2\text{MoOS}_3\text{AgCu}(\text{CN})]^{[18]}$, $[(\text{PhSCu})_2\text{MOS}_3]^{2-}$ 和 $[\text{MOS}_3(\text{CuNCS})_2]^{2- [20]}$ 。

3. 四核[一个 Mo(W), 三个 Cu(Ag)]

根据 M'键合到 $\text{MO}_{4-n}\text{S}_n^{2-}$ 的相对位置可分为三类骨架结构:

第一类是 MS_4 以四齿配体与三个 M'配位, 因此, 此类簇合物没有端基氧或硫(见图 4), 化合物有 $[\text{Cu}_3\text{Cl}_3(\text{MS}_4)]^{2-}$, $[\text{Cu}_3\text{Br}_3(\text{WS}_4)]^{2-}$, $[\text{Cu}_3\text{I}_3\text{MoS}_4]^{2- [10]}$ 。用双齿配体也可得到此骨架簇合物: $[\text{MCu}_3\text{S}_4(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]^{[21]}$, $[\text{MoCu}_3\text{S}_4(\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10})_3]^{2-} \cdot \text{DMF}$ 和

* 注: 以后若未加说明, $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$; $\text{M}'=\text{Cu}, \text{Ag}$; $n=2, 3, 4$

$[\text{Cu}_3\text{MS}_4(\text{dtcC}_5\text{H}_{10})_3]^{2- [22]}$ 。而 $[\text{NEt}_4]_2[\text{Cu}_3(\text{NCS})_3\text{WS}_4]^{[23]}$ 是通过 $\text{Cu}(\mu_2\text{-NCS})_2\text{Cu}$ 桥联成一维聚合物。 $[\text{Cu}_3\text{MoS}_4(\text{PPh}_3)_4\text{CN}]$ 中三个Cu原子呈现不对称配位。

第二类骨架结构为鸟巢状的缺顶类立方烷(图5)。簇合物都含 MOS_3 基团,有 $[(\text{ClCu})_3\text{MOS}_3]^{2-}$, $[(\text{CuNCS})_3\text{MOS}_3]^{2-}$,后者在晶体中由于 $\text{Cu}(\mu_2\text{-NCS})_2\text{Cu}$ 桥联成二聚物;簇合物 $[\text{Cu}_3\text{S}_3\text{W}(\text{S}_2\text{COEt})(\text{O})(\text{PPh}_3)_3]$,配体 S_2COEt 中一个S与二个Cu配位,另一个S与一个Cu配位。

在缺顶的类立方烷上再加入额外配体X,即形成第三类骨架结构闭合的类立方烷(图6)。它们是低热固相合成的 $[\text{Cu}_3\text{WS}_4\text{Br}(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{Cu}_3\text{MoS}_4\text{I}(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{Ag}_3\text{WS}_4\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3] \cdot 0.5\text{P}(\text{S})\text{Ph}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ag}_3\text{WS}_4\text{Br}(\text{PPh}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}^{[26]}$, $[\text{Ag}_3\text{MoS}_4\text{I}(\text{PPh}_3)_3]^{[25]}$, $[\text{MoS}_4\text{Ag}_3\text{I}_3\text{Br}]^{3-}$, $[\text{WS}_4\text{Ag}_3\text{Cl}]^{3- [27]}$, $[\text{MoOS}_3\text{Ag}_3\text{Br}]^{3-}$, $[\text{WS}_4\text{Cu}_3\text{Br}]^{3-}$, $[\text{MS}_4\text{Ag}_3\text{Br}]^{3-}$, $[\text{MoOS}_3\text{Ag}_3\text{I}_3\text{Br}]^{3-}$ 。液相合成的有 $[\text{Cu}_3\text{MS}_4\text{Cl}]^{3- [28]}$, $[\text{Cu}_3(\text{PPh}_3)_3\text{BrMS}_4]$, $[\text{Ag}_3\text{MS}_4\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{Cu}_3\text{MS}_4\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{MAG}_3\text{S}_3\text{Cl}(\text{O})(\text{PPh}_3)_3]^{[29]}$, $[(\text{PPh}_3)_3(\text{Cu}_3\text{S}_3\text{MoBr})(\text{O})] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $[\text{Cu}_3(\text{AsPh}_3)_3\text{ClMOS}_3]^{[7]}$, $[\text{MCu}_3\text{S}_3\text{Br}(\text{O})(\text{PPh}_3)_3]$ 和 $[\text{OMoCu}_3(\mu_3\text{-S})_3(\mu_3\text{-Cl})(\text{PPh}_3)_3] \cdot 2\text{THF}$ 。

4. 五核[一个Mo(W), 四个Cu(Ag)]

根据目前所合成的五核簇合物结构模式, MS_4^{2-} 都是以四齿配体与金属配位,有二种骨架构型。第一种是在上述四核类立方烷上再加一个 $\text{M}'\text{L}$ 基团,形成多一个面的类立方烷(图7)。化合物有 $[\text{MS}_4\text{Cu}_4\text{Cl}]^{3- [8]}$,由于CuCl配位的位置不同,它可以形成三种异构体。

第二种骨架是“开式”结构,其中母核部分 $[\text{MS}_4\text{Cu}_4]$ 的五个金属近似地处于同一平面(图8)。有关簇合物可通过 $\text{Cu}(\mu_2\text{-Br})_2\text{Cu}$ 桥形成线性多聚体的 $[\text{Cu}_4\text{Br}_4\text{MoS}_4]^{2- [30]}$,通过 $\text{Cu}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Cu}$ 形成二聚体的 $[\text{Cu}_4\text{Cl}_4\text{WS}_4]^{2- [31]}$,二维聚合物 $[\text{Cu}_4(\text{SCN})_4\text{MoS}_4]^{2- [32]}$,三维聚合物 $[\text{Cu}_4(\text{SCN})_4\text{WS}_4]^{2- [23]}$,及 $[\text{py}_4\text{Cu}_4(\text{SCN})_2\text{MS}_4]$, $[(\gamma\text{-pic})_4\text{Cu}_4(\text{SCN})_2\text{MS}_4]$, $[\text{Cu}_4\text{Br}_4\text{WS}_4]^{2-}$ 和 $[\text{Cu}_4\text{Cl}_4\text{MoS}_4]^{2-}$ 。仅有一个簇合物 $[\text{Cu}_4(\text{SCN})_5\text{WS}_4]^{3- [23]}$,SCN不对称的键合到Cu原子上,形成无限的直链。本实验室还合成了一系列“开式”结构的中性簇合物 $[\text{MS}_4\text{Cu}_4\text{X}_2\text{L}_6](\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}, \text{SCN}; \text{L}=\text{py}, \gamma\text{-Mepy})$,另外还有低热固相反应合成的 $[\text{NEt}_4]_4[\text{MS}_4\text{Cu}_4\text{I}_6]$ 和 $[\text{W}_6\text{O}_{19}][\text{WS}_4\text{Cu}_4(\gamma\text{-Mepy})]$ 。

5. 六核[一个Mo(W); 五个Cu(Ag)]

仅有一种骨架结构即双立方烷结构(如图9),此结构的簇合物有 $[\text{Cu}_5\text{Cl}_7\text{MS}_4]^{4- [33,34]}$ 和低热固相反应合成的 $[\text{Cu}_5\text{Br}_7\text{WS}_4]^{4- [35]}$ 。

6. 七核[一个Mo(W), 六个Cu(Ag)]

七核簇合物骨架结构可视为 MS_4 四面体被 Cu_6 八面体包围而成的八面体簇合物(图10)。化合物有 $[\text{Cu}_6\text{Cl}_9\text{MoS}_4]^{5- [36]}$,低热固相反应合成的有 $[-\text{MS}_4\text{Cu}_6\text{Br}_4(\text{py})_4-]_n$ 和 $[-\text{WS}_4\text{Cu}_6\text{I}_4(\text{py})_4-]_n$ 。从骨架结构可看出, MS_4^{2-} 中六个S-S边都已配位金属,且每个S与三个Cu和一个M成键,已不可能再配位另外的金属,因此,七核簇合物代表了单个 MS_4 簇合物的最大核数。

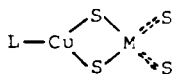


图 1 Fig.1

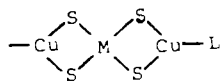


图 2 Fig.2

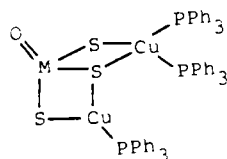


图 3 Fig.3

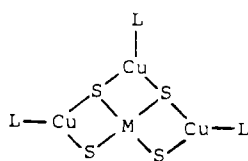


图 4 Fig.4

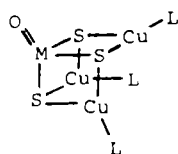


图 5 Fig.5

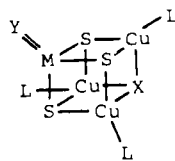


图 6 Fig.6

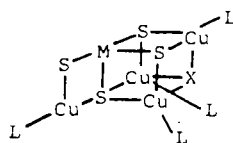


图 7 Fig.7

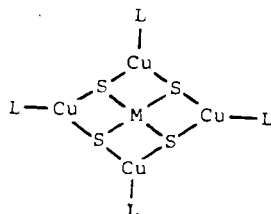


图 8 Fig.8

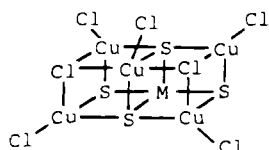


图 9 Fig.9

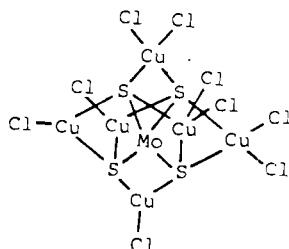


图 10 Fig.10

二. 含二个 Mo(W)的 Mo(W)—Cu(Ag)—S 簇合物

1. 三核[二个 Mo(W), 一个 Cu(Ag)]

二个 $\text{MO}_{4-n}\text{S}_n^{2-}$ 都作为二齿配体与一个 M' 成键形成线性结构 $[\text{M}'(\text{MO}_{4-n}\text{S}_n)_2]^{3-}$ (如图 11). 簇合物有 $[\text{Cu}(\text{MS}_4)_2]^{3-}$, $[\text{Ag}(\text{MS}_4)_2]^{3-}$, $[\text{Mo}_2\text{AgS}_4(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PPh}_3)]^- \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2^{[37]}$. 后者 Mo 的表观氧化态为+4 价.

2. 四核[二个 Mo(W), 二个 Cu(Ag)]

此类簇合物具有类立方烷的骨架结构(图 12). 簇合物有 $[\text{M}_2\text{Cu}_2\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2](\text{PPh}_3)_2^{[38]}$, $[\text{Mo}_2\text{Ag}_2\text{S}_4](\text{TDT})_2(\text{PPh}_3)_2$ 和 $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{S}_4]^{[39]}$. 二个 M 和 M' 分别处于立方体的四个交叉顶点, 其中 M 的表观氧化态是+5 价.

3. 五核[二个 Mo(W), 三个 Cu(Ag)]

$[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{M}_2\text{Ag}_3(\mu_3-\text{S})_2(\mu-\text{S})_4\text{S}_2\text{Et}_2\text{dtc}]$ 和 $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{W}_2\text{Ag}_3\text{S}_8(\text{C}_6\text{H}_5\text{CSS})]^{[40]}$ 是仅有的几个五核化合物, 骨架结构见(图 13). 五个金属原子形成一个五员环, 二个硫原子在五员环内分别与三个金属配位, 四个硫作为四个 $\text{M}-\text{Ag}$ 的桥基, 另二个硫原子作为端基键合于二个 M 上.

4. 六核[二个 Mo(W), 四个 Cu(Ag)]

骨架结构为闭式的双立方烷(如图 14). 二个 M 原子都有端基硫或氧原子. 化合物为 $[\text{Ag}_4\text{W}_2\text{S}_8](\text{PPh}_2\text{Me})_4$, $[\text{Ag}_4\text{M}_2\text{S}_8](\text{PPh}_3)_4^{[41,42]}$, $[(\text{MS}_4)_2\text{Cu}_4(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2]^{2-}$, $[\text{Cu}_4\text{M}_2\text{S}_6\text{O}_2](\text{PPh}_3)_4^{[43]}$, $[\text{Cu}_4\text{M}_2\text{S}_6\{\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3\}_4\text{O}_2]$ 和 $[\text{Cu}_4\text{M}_2\text{S}_6(\text{PPh}_2\text{Me})_4\text{O}_2]$.

5. 七核[二个 Mo(W), 五个 Cu(Ag)]

将二个有缺陷的立方单元 $[\text{YMS}_3\text{Cu}_2]$ 和 $[\text{YMS}_3\text{Cu}_3]$ ($\text{Y} = \text{S}, \text{O}$)桥联就形成了一系列七核簇合物(图 15). 有 $[\text{M}_2\text{Cu}_5\text{S}_6(\text{Et}_2\text{NCS})_3\text{O}_2]^{2-}$, $[\text{M}_2\text{Cu}_5\text{S}_6(\text{Me}_2\text{dtc})_3]^{2-}$, $[\text{Mo}_2\text{Cu}_5\text{S}_6\text{O}_2(\text{SCNET}_2)_3]^{2-} \cdot \text{DMF}$, $[\text{M}_2\text{Cu}_5\text{S}_6\text{O}_2(\text{Me}_2\text{dtc})_3]^{2-}$ [44]等化合物.

6. 八核[二个 Mo(W), 六个 Cu(Ag)]

二个类立方单元 $[\text{OMM}'_3\text{S}_3]$ 通过 M' -配体键连结在一起, 就形成了含二个 Mo(W)的八核簇合物, 这里的配体是包含硫的有机配体, 且为三齿配体. 骨架结构(如图 16). 簇合物有 $[\text{Mo}_2\text{Cu}_6\text{S}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2(\text{O})_2(\text{PPh}_3)_4]^{4+}$, $[\text{Cu}_6\text{S}_6\text{W}_2(\text{SCMe}_3)_2(\text{O})_2(\text{PPh}_3)_4]^{24+}$ 及 $[\text{Mo}_2\text{Ag}_6\text{S}_6(\text{SCMe}_3)_2(\text{O})_2(\text{PPh}_3)_4]^{19+}$.

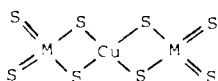


图 11 Fig.11

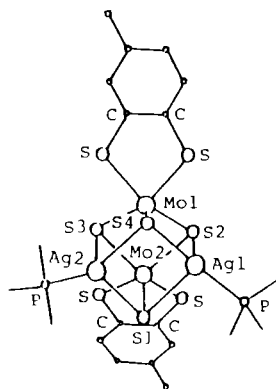


图 12 Fig.12

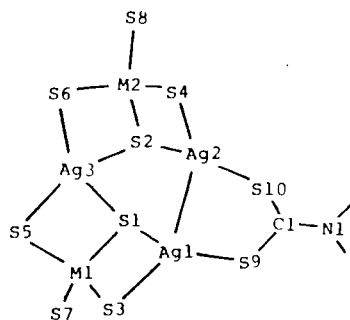


图 13 Fig.13

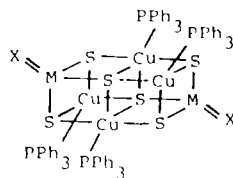


图 14 Fig.14

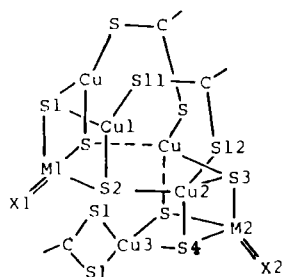


图 15 Fig.15

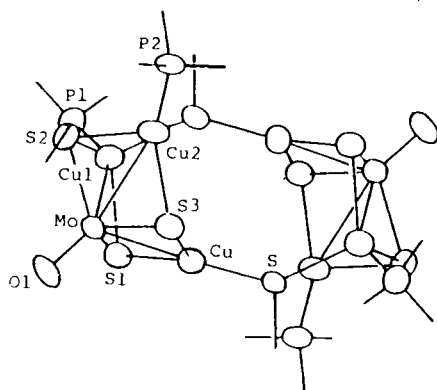


图 16 Fig.16

三. 含多个 Mo(W)的 Mo(W)-Cu(Ag)-S 簇合物

1. 三个 Mo(W)的 Mo(W)-Cu(Ag)-S 簇合物

此类化合物仅有类立方烷 $[M_3CuS_4]$ 骨架的四核簇合物： $\{W_3CuS_4[S_2P(OC_2H_5)_2]_3(I)(\mu-CH_3COO)(C_2H_5N)\}$ ， $\{Mo_3CuS_4[S_2P(OEt)_2]_3(I)(\mu-CH_3COO)(DMF)\}$ 和 $\{Mo_3CuS_4[S_2P(OC_2H_5)_2]_3(I)(\mu-CCl_3COO)(CH_3CN)\}$ ^[46]，M 的表观氧化态为+5 价。骨架结构见(图 17)。

2. 六个 Mo(W)的 Mo(W)-Cu(Ag)-S 簇合物

六个 Mo 和两个 Cu 原子形成的八核簇合物是由两个 Mo_3Cu 结合而成的双类立方烷结构。化合物是 $[(H_2O)_9Mo_3S_4CuCuS_4Mo_3(H_2O)_9](CH_3C_6H_5SO_3)_8 \cdot 12H_2O$ ^[47]见(图 18)。Mo 的表观氧化态为 11/3，配位数为 6。

第二个化合物是由六个 Mo 和六个 Cu 原子形成的十二核簇合物 $[Et_2N]_2[(\mu_6-S)Cu_6S_6(S_2)_6Mo_6O_6](DMF)$ ^[48](如图 19)。Mo 的表观氧化态为+5 价，配位数为 4，簇阳离子中心含有一个 μ_6-S 原子，它被 6 个 Cu 原子以变形八面体所包围。

3. 八个 Mo(W)的 Mo(W)-Cu(Ag)-S 簇合物

通过低热固相反应方法，合成了目前 Mo(W)-Cu(Ag)-S 类化合物的最大核数二十核簇合物 $[Bu_4N]_4[Mo_8Cu_{12}S_{32}]$ ，结构(如图 20)。其簇核可以认为是二十个金属原子有秩序的排列成类立方的金属笼，八个 Mo 原子位于立方体的八个顶点，十二个 Cu 原子位于十二条边的中点。Mo 的表观氧化态为+6 价，金属原子通过 μ_2-S ， μ_3-S 和 μ_4-S 连接起来。

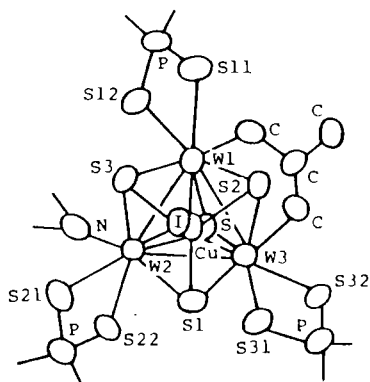


图 17 Fig.17

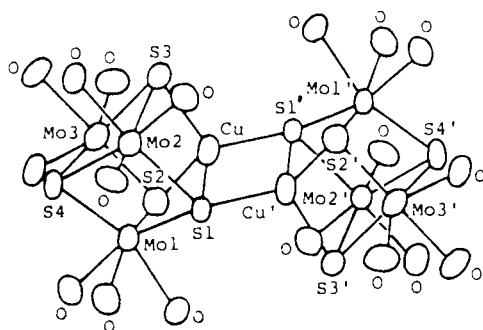


图 18 Fig.18

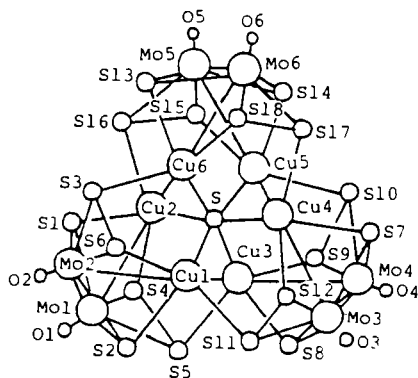


图 19 Fig.19

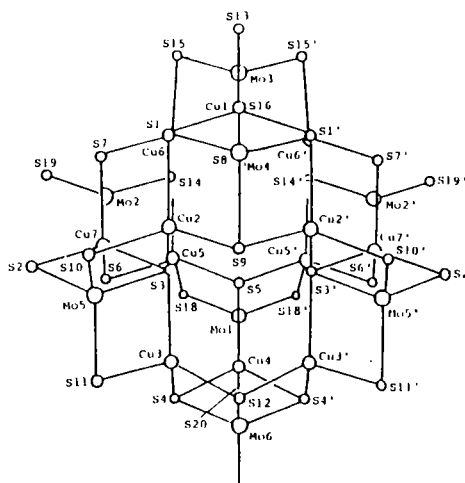


图 20 Fig.20

通过以上对 Mo(W)-Cu(Ag)-S 原子簇化合物的总结, 从中可得出几点启示:

1. 配位化合物中金属离子或原子为配位中心接受配体, 而在 Mo(W)-Cu(Ag)-S 簇合物中, 以 $\text{MO}_4\text{-nS}_n^{2-}$ 作为配体中心, 通过硫桥与 Cu(Ag) 配位。
2. $\text{MO}_4\text{-nS}_n$ 基团中, 氧原子只作为端基, 不参与同其他金属配位。
3. 每个 MS_4 基团有六个 S-S 边, 每条边上只能结合一个 Cu(Ag) 原子, 因此六个 Cu(Ag) 原子就使 MS_4 达到饱和, 不能再直接结合另外的金属, 即单个 MS_4 基团形成的簇合物最大核数为七。
4. 含 $\text{MO}_4\text{-nS}_n^{2-}$ 基团的化合物中 M 的表观氧化态为 +6 价, 配位数为 4。已知的 +6 价 M 的 Mo(W)-Cu(Ag)-S 簇合物只有二核—八核及具有很完整构型的二十核, 而九核—十九核以及二十核以上的簇合物还未见报道过。使用 $\text{MO}_4\text{-nS}_n^{2-}$ 为原料合成新骨架结构估计很难进展, 若能把含硫的有机配体加入到簇合物中去是条很好的思路。

含低价态 Mo(W) 的 Mo(W)-Cu(Ag)-S 簇合物中 Mo(W) 的配位数可高于 4。因此, 使用低价态的 Mo(W) 代替 +6 价的 Mo(W), 有可能合成更多的新骨架结构的化合物。目前, 已报道的含低价态 Mo(W) 的簇合物有三核如 $[\text{Mo}_2\text{AgS}_4(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PPh}_3)]^- \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ [37], 四核如 $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{S}_4]$ [39], 五核如 $[\text{W}_2\text{Ag}_3\text{S}_8(\text{C}_6\text{H}_5\text{CSS})]^{2-}$ [40], 八核 $[(\text{H}_2\text{O})_9\text{Mo}_3\text{S}_4\text{CuCuS}_4\text{Mo}_3(\text{H}_2\text{O})_9](\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [47] 及十二核 $[(\mu_6\text{-S})\text{Cu}_6\text{S}_6(\text{S}_2)_6\text{Mo}_6\text{O}_6]^{2-} \cdot \text{DMF}$ [48]。其中五核和十二核具有独特的结构。预计含低价态 Mo(W) 的 Mo(W)-Cu(Ag)-S 簇合物将会有新的进展。

参 考 文 献

- [1] Li Jiguo, Xin Xinquan, Zhou Zhongyuan, Yu Kaibei, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 250(1991).
- [2] Lang J.P., Xin X.Q., *J. Solid State Chem.*, 39, 4, 2, 349(1994).
- [3] 郎建平、鲍时安、忻新泉、蔡进华、康北笙, 高等学校化学学报, 14, 750(1993).
- [4] Chevrel, R., Segrant, M., Prigent, J., *J. Solid State Chem.*, 3, 515(1971).

- [5] Xin, X. Q., Lang, J. P., Yu, K. B., Zhou, Z. Y., Chen, M. Q., Zheng, P. J., Cai, J. H., Kang, B. S., *J. Inorg. Chem.*, **8**(4), 472(1992).
- [6] Muller, A., Dicmann, E., Jostes, R., Bogge, H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **20**, 934(1981).
- [7] Sarkar, S., Mishra, S. B. S., *Coord. Chem. Rev.*, **59**, 239(1984).
- [8] Jeannin, Y., Secheresse, F., Bernes, S., Robert, F., *Inorg. Chem. Acta*, **198-200**, 493(1992).
- [9] Muller, A., Dartmann, M., Romer, C., Clegg, W., Sheldrick, G. M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **20**, 1060(1981).
- [10] Minelli, M., Enemark, J. H., Nicholson, J. R., Garner, C. D., *Inorg. Chem.*, **23**, 4384(1984).
- [11] Lin Chichang, Zheng Zishan, *J. Struct. Chem.*, **8**(1), 50(1989).
- [12] Lang, J. P., Bao, S. A., Xin, X. Q., Yu, K. B., *Polyhedron*, **12**, 801(1993).
- [13] Secheresse, F., Salis, M., Potvin, C., Maroll, J. M., *Inorg. Chem. Acta*, **114**, 19(1986).
- [14] Potvin, C., Maroll, J. M., Secheresse, F., Marzak, S., *Inorg. Chem.*, **26**, 4370(1987).
- [15] Stalick, J. K., Siede, A. R., Mighell, A. D., Hubbard, C. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2903(1979).
- [16] 金祥林、汤卡罗、童亮、唐有祺, *中国科学*, **11**, 1136(1986).
- [17] Muller, A., Bogge, H., Tolle, H. G., Jostes, R., Shimanski, U., Dartmann, M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **19**, 654(1980).
- [18] Du, S. W., Zhu, N. Y., Chen, P. C., Wu, X. T., Lu, J. X., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 339(1992).
- [19] Du, S. W., Zhu, N. Y., Chen, P. C., Wu, X. T., *Polyhedron*, **19**, 2489(1992).
- [20] Beheshti, A., Garner, C. D., *J. Sci. Islamic. Repub. Iran.*, **1**(4), 270(1990).
- [21] Liu, J. N., Lei, X. J., Kang, B. S., Huang, Z. Y., Hong, M. C., *J. Struct. Chem.*, **10**(3), 196(1991).
- [22] Huang, Z. Y., Lei, X. J., Liu, J. N., Kang, B. S., Liu, Q. T., Hong, M. C., Liu, H. Q., *Inorg. Chim. Acta*, **169**, 25(1990).
- [23] Manoli, J. M., Potvin, C., Secheresse, F., Marzak, S., *Inorg. Chim. Acta*, **150**, 257(1988).
- [24] Du, S. W., Zhu, N. Y., Chen, P. C., Wu, X. T., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **8**, 1085(1992).
- [25] Lang, J. P., Bao, S. A., Zhu, H. Z., Xin, X. Q., Yu, K. B., *Chin. J. Chem.*, **11**(2), 126(1993).
- [26] Lang, J. P., Zhu, H. Z., Xin, X. Q., Yu, K. B., Zhou, Z. Y., *J. Struct. Chem.*, **11**(4), 274(1992).
- [27] Lang, J. P., Bao, S. A., Zhu, H. Z., Xin, X. Q., Cai, J. H., Kang, B. S., *Chin. J. Chem.*, **11**(5), (1993).
- [28] Jeannin, Y., Secheresse, F., Bernes, S., Robert, F., *Inorg. Chim. Acta*, **69**, 5(1983).
- [29] Wu, J. H., Zhu, N. Y., Du, S. W., Wu, X. T., Lu, J. X., *Polyhedron*, **11**, 1201(1992).
- [30] Nicholson, J. R., Ellood, A. C., Garner, C. D., Clegg, W., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1179(1983).
- [31] Secheresse, F., Bernes, S., Robert, F., Jeannin, Y., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2875(1991).
- [32] Manoli, J. M., Potvin, C., Secheresse, F., Marzak, S., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1557(1986).
- [33] Secheresse, F., Robert, F., Marzak, S., Manoli, J. M., Potvin, C., *Inorg. Chim. Acta*, **182**, 221(1991).
- [34] Secheresse, F., Manoli, J. M., Potvin, C., Marzak, S., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3055(1988).

- [35] Lang, J.P., Zhou, W. Y., Xin, X. Q., Cai, J. H., Kang, B.S., Yu, K. B., *Polyhedron*, **12**, 1647(1993).
- [36] Bernes, S., Secheresse, F., Jeannin, Y., *Inorg. Chim. Acta*, **191**, 11(1991).
- [37] Zhu, N. Y., Wu, X. T., Lu, J. X., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 235(1991).
- [38] Zhu, N. Y., Zheng, Y. F., Wu, X. T., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 780(1990).
- [39] Henri, B., Roland, G., Joachim, W., Bernd, N., *J. Organomet. Chem.*, **393**(1), 119(1990).
- [40] 金祥林、倪海洪、汤卡罗、唐有祺, 高等学校化学学报, **6**, 724(1992).
- [41] Muller, A., Bogger, H., Koniger-Ahlborn, E., Hellmenn, W., *Inorg. Chem.*, **18**, 2301(1979).
- [42] Muller, A., Bogge, H., Koniger-Ahlbron, E., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 739(1978).
- [43] Muller, A., Bogge, H., Hwang, T., *Inorg. Chim. Acta*, **39**, 73(1980).
- [44] Liu, H. Q., Cao, R., Lei, X. J., Wu, D. X., Wei, G. W., Huang, Z. Y., Hong, M. C., Kang, B. S., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1023(1990).
- [45] Du, S. W., Zhu, N. Y., Chen, P. C., Wu, X. T., *Polyhedron*, **19**, 2495(1992).
- [46] Zhan, H. Q., Zheng, Y. F., Wu, X. T., Lu, J. X., *J. Struct. Chem.*, **7**(2), 157(1988).
- [47] Shibahara, T., Akashi, H., Kuroya, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 3313(1988).
- [48] Wu, X. T., Wang, B., Zheng, Y. F., Lu, J. X., *J. Struct. Chem.*, **7**(1), 47(1988).

STUDIES OF Mo(W)—Cu(Ag)—S CLUSTER COMPOUNDS

Hou Hongwei Lang Jianping Li Jiguo Xin Xinquan

(Department of Chemistry, State Key Laboratory of Coordination

Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210008)

On the basis of studying the low-heating solid state synthesis of Mo(W)—Cu(Ag)—S cluster compounds, we systematically classify this kind of clusters and propose several suggestions, which might be useful for further research.

1. In Mo(W)—Cu(Ag)—S clusters, $\text{MO}_{4-n}\text{S}_n^{2-}$ can be regarded as coordination center.
2. Oxygen atoms only act as terminal group.
3. Single MS_4 moiety can form dinuclear, trinuclear, tetranuclear, pentanuclear, hexanuclear, heptanuclear step by step when it coordinates with Cu(Ag) atoms.
4. Using lower valence Mo(W), we may synthesize new framework clusters with higher nuclearity.

Keywords: Mo(W)—Cu(Ag)—S cluster