

近年来,本实验室和日本名古屋大学物质科学国际研究中心 Kazuyuki Tatsumi 教授合作,率先开发了新型的有机金属含硫配体 $[\text{PPh}_4][\text{Cp}^*\text{MS}_3]$ (Cp^* = pentamethylcyclopentadienyl; $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$)^[19, 20], 它们的合成方法简述如上图。

由于 $[\text{PPh}_4][\text{Cp}^*\text{MoS}_3]$ 的制备较为繁琐,产率较低,合成成本较高,我们主要采用 $[\text{PPh}_4][\text{Cp}^*\text{WS}_3]$ 和铜,银等金属反应,至今已得出钨(钨)/铜(银,金,钯)/硫簇合物二十多个(共九类,即: MM' 型, MM'_2 型, MM'_3 型, $\text{M}_2\text{M}'_3$ 型, $\text{M}_2\text{M}'_6$ 型, $\text{M}_3\text{M}'_6$ 型, $\text{M}_3\text{M}'_7$ 型, $\text{M}_4\text{M}'_4$ 型, $\text{M}_4\text{M}'_8$ 型)。这些簇合物大多体现出不同于用 $[\text{MS}_4^{2-}]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) 制备的钨(钨)/铜(银)/硫簇合物的结构,本文将对各类簇合物的合成作一简要描述,并就其结构特点逐一讨论。

1 MM' 型簇合物

此类簇合物有 2 个: $[\text{Cp}^*\text{WS}_3\text{AuPPh}_3]$ (1), $[\text{Cp}^*\text{WS}_3\text{Pd}(\text{dppe})]\text{Cl}$ (2)^[21]。1 和 2 分别通过 $[\text{PPh}_4][\text{Cp}^*\text{WS}_3]$ 和 $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ 或 $[\text{PdCl}_2(\text{dppe})]$ 在 CH_3CN 中反应获得的。它们的结构相似,均有一个 Cp^*WS_3 和一个 M' ($\text{M}' = \text{Au}$ 或 Pd) 配位,形成 WM' 线型骨架。不同的是, Au 是近似的平面三角型构型(图 1), Pd 是畸变四面体构型(图 2)。至今没有获得过含 Cp^*MS_3 的 MCu 或 MAg 型簇合物。

2 MM'_2 型簇合物

此类簇合物有 4 个: $[\text{Cp}^*\text{WS}_3(\text{M}'\text{PPh}_3)_2\text{Br}]$ (3: $\text{M}' = \text{Cu}$ ^[22]; 4: $\text{M}' = \text{Ag}$ ^[23]), $[\text{Cp}^*\text{WS}_3\text{Ag}_2\text{X}]_\infty$ (5: $\text{X} = \text{Br}$ ^[23]; 6 = CN ^[24])。3 是通过 $[\text{PPh}_4][\text{Cp}^*\text{WS}_3]$ 和 CuBr 及 PPh_3 在 CHCl_3 中反应获得的。4 是通过 5 和 PPh_3 在 CHCl_3 中反应获得的。它们的结构十分相似,均有一个 Cp^*WS_3 和二一个 M' 配位,由于 Br 外翻出 $\text{M}'(1)\text{S}(1)\text{M}'(2)$ 平面,可形象地认为是“butterfly”型的骨架(图 3),头部是 Cp^* 基团,尾是 Br,翅是 PPh_3 ,躯干是 $\text{WS}_3\text{M}'_2$ 骨架,其中 M' 和 1 个 Br, 1 个 PPh_3 和二一个 S 配位,形成畸变的四面体构型。

5 和 6 分别通过 $[\text{PPh}_4][\text{Cp}^*\text{WS}_3]$ 和 AgBr 或 AgCN 在 CH_3CN 中反应获得的。它们尽管分子

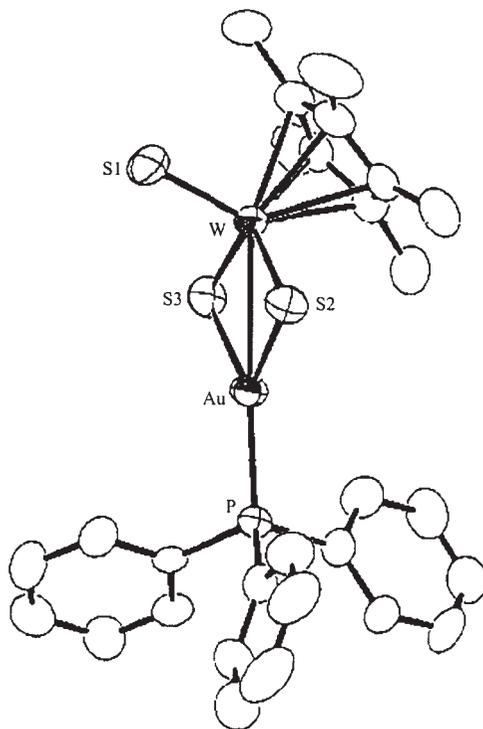


图 1 $[\text{Cp}^*\text{WS}_3\text{AuPPh}_3]$ 的分子结构(1)

Fig. 1 Molecular structure of $[\text{Cp}^*\text{WS}_3\text{AuPPh}_3]$ (1)

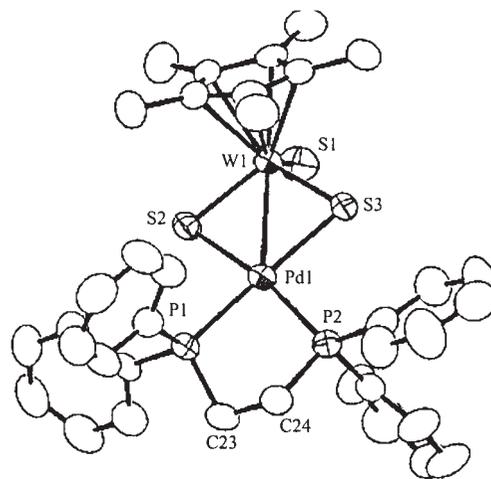


图 2 $[\text{Cp}^*\text{WS}_3\text{Pd}(\text{dppe})]^+$ (2) 簇阳离子的结构

Fig. 2 Perspective view of $[\text{Cp}^*\text{WS}_3\text{Pd}(\text{dppe})]^+$ cluster cation of (2)

式相近, 但结构完全不同。5 具有和 c 轴平行的扶梯状的一维结构 (图 4), 这种结构是通过两个 Br 桥把六核的 $[(\text{Cp}^* \text{WS}_3)_2 \text{Ag}_4]$ 簇单元连接而成的。 $[(\text{Cp}^* \text{WS}_3)_2 \text{Ag}_4]$ 簇单元本身具有一对称中心, 而在此簇合物内, 四个银原子通过较为复杂的形式将两个 $\text{Cp}^* \text{WS}_3$ 连接起来, 其中 Ag(1) 或 Ag(3) 和一个 $\text{Cp}^* \text{WS}_3$ 的两个 S 配位, 再连接一个 Br 及另一 $\text{Cp}^* \text{WS}_3$ 中的一个 S, 形成 AgS_3Br 畸变四面体构型。 Ag(2) 和 Ag(4) 仅和一个 $\text{Cp}^* \text{WS}_3$ 中的两个 S 及一个 Br 配位, 形成近似的平面三角构型。

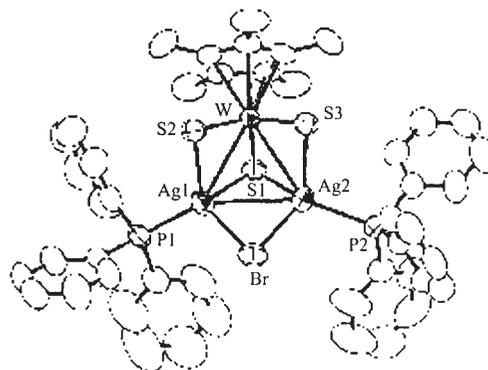


图 3 $[\text{Cp}^* \text{WS}_3(\text{AgPPh}_3)_2\text{Br}]$ (4) 的分子结构
Fig. 3 Molecular structure of $[\text{Cp}^* \text{WS}_3(\text{AgPPh}_3)_2\text{Br}]$ (4)

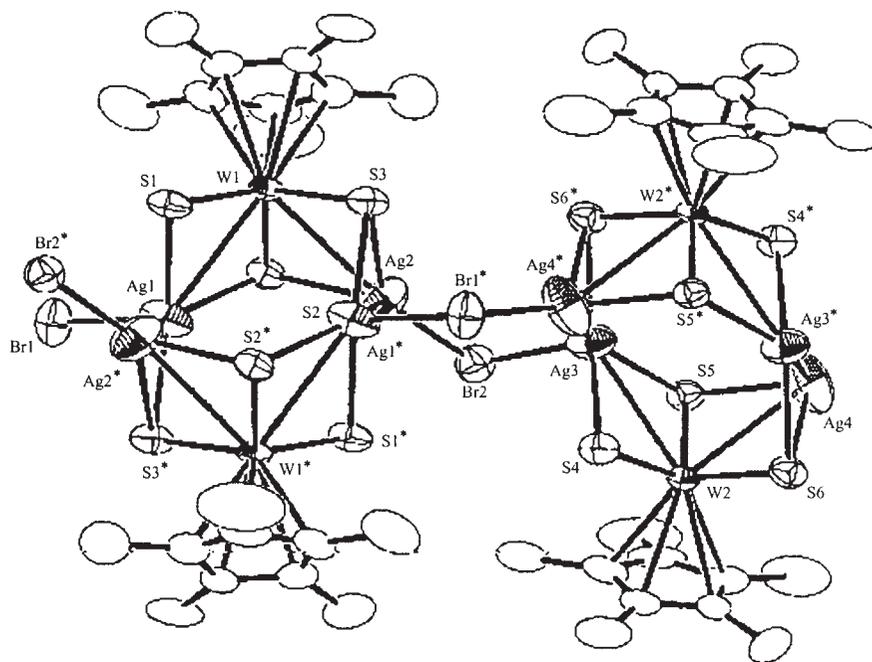


图 4 $[\text{Cp}^* \text{WS}_3\text{Ag}_2\text{Br}]_n$ (5) 的一维扶梯状结构
Fig. 4 Ladder-like 1D structure of $[\text{Cp}^* \text{WS}_3\text{Ag}_2\text{Br}]_n$ (5)

6 具有一维螺旋状结构 (图 5), 这种结构是由五核的 $[(\text{Cp}^* \text{WS}_3)_2 \text{Ag}_3]$ 簇单元 (图 6) 通过 CN 桥连接 Ag(1) 和 Ag(3^{*}) 而成。 $[(\text{Cp}^* \text{WS}_3)_2 \text{Ag}_3]$ 是由一个 $[(\text{Cp}^* \text{WS}_3) \text{Ag}]$ 和一个 $[(\text{Cp}^* \text{WS}_3) \text{Ag}_2]$ 簇亚单元通过共享 Ag 而成的。在 $[(\text{Cp}^* \text{WS}_3)_2 \text{Ag}_3]$ 簇单元中, 三个 Ag 原子的配位形式是不同的。 Ag(1) 和 S(1), S(2), S(4) 配位形成棱锥构型, 此外, Ag(1) 和 S(5) 还存在较弱的相互作用, 这种形式在 $\text{MS}_4^{2-} / \text{Ag}^+$ 体系中是前所未有的。 Ag(2) 和 Ag(3) 则是较为常见的近似的平面三角构型。

3 MM'_3 型簇合物

此类簇合物共获得 7 个: $[\text{Cp}^* \text{MS}_3\text{Cu}_3(\text{EPh}_3)_3\text{Br}_2]$ (**7**: $\text{M} = \text{Mo}$, $\text{E} = \text{P}$; **8**: $\text{M} = \text{Mo}$, $\text{E} = \text{As}$; **9**: $\text{M} = \text{W}$, $\text{E} = \text{P}$; **10**: $\text{M} = \text{W}$, $\text{E} = \text{As}$)^[25], $[\text{PPh}_4][\text{Cp}^* \text{WS}_3\text{Cu}_3\text{Br}_3(\text{dppm})]$ (**11**)^[25], $[\text{Cp}^* \text{WS}_3\text{Cu}_3(\text{PPh}_3)_3(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ (**12**)^[21], $[\text{Cp}^* \text{WS}_3\text{Cu}_3\text{Cl}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{pz})]_\infty(\text{PF}_6)_\infty$ (**13**)^[26]。 **7** ~ **11** 分别通过 $[\text{PPh}_4]_2[(\text{Cp}^* \text{MS}_3)_2\text{Cu}_6\text{Br}_6]$ ($\text{M} = \text{Mo}$, W) 和 PPh_3 或 dppm 在 CH_3CN 中反应获得的。其中 **7** ~ **10** 具有类似分子式, **9** 的晶体结构已确定, 它有一个 $\text{Cp}^* \text{WS}_3$ 和三个 Cu 配位, 形成一个 WS_3Cu_3 不完整立方烷型骨架(图 7), $\text{Cu}(1)$ 或 $\text{Cu}(2)$ 均和一个 $\mu_3\text{-S}$, 一个 $\mu_2\text{-Br}$ 及一个 PPh_3 配位形成畸变四面体构型, $\text{Cu}(3)$ 的配位为近似的平面三角构型。它和所谓的‘半开闭’的立方烷型簇合物 $[\text{NEt}_4]_3[\text{WOS}_3(\text{CuBr})_3(\mu_2\text{-Br})]$ 较为相似^[27]。

11 由簇阴离子 $[\text{Cp}^* \text{WS}_3\text{Cu}_3\text{Br}_3(\text{dppm})]^-$ 和 $[\text{PPh}_4]^+$ 构成的。簇阴离子也具有和 **9** 相同的 WS_3Cu_3 不完整立方烷型骨架(图 8), 和 **9** 不同的是, 其中两个 Cu 是由 dppm 连接的。

12 是通过 $[\text{PPh}_4][\text{Cp}^* \text{WS}_3]$ 和 $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{NO}_3)]$ 在 CH_3CN 中反应获得的。它是由簇阳离子 $[\text{Cp}^* \text{WS}_3\text{Cu}_3(\text{PPh}_3)_3(\text{NO}_3)]^+$ 和 $[\text{NO}_3]^-$ 构成的。此簇阳离子具有类似 **9**, **11** 的 WS_3Cu_3 不完整立方烷型骨架(图 9), 和 **9**, **11** 不同的是, 其中一个 NO_3^- 通过 $\text{O}(1)$ 与 $\text{O}(3)$ 和三个铜较弱的配位, 形成了一个畸变的立方烷结构。

13 是通过 $[\text{PPh}_4][\text{Cp}^* \text{WS}_3]$ 和 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{PF}_6)$ 及 LiCl 在 CH_3CN 中反应获得的。它具有二维网状结构(图 10), 此结构是通过以下联结方式构成的, $[\text{Cp}^* \text{WS}_3\text{Cu}_3\text{Cl}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{pz})]$ 簇单元通过 pyrazine 和 $\text{Cu}(1)$ 和 $\text{Cu}(2')$ 作用, 形成与 a 轴平行的 zigzag 链, 这些聚合物链再通过 Cl 桥和 $\text{Cu}(2^*)$ 、 $\text{Cu}(3)$ 沿 c 轴相连。 $[\text{Cp}^* \text{WS}_3\text{Cu}_3\text{Cl}(\text{MeCN})(\text{pz})]$ 也具有 WS_3Cu_3 不完整立方烷型骨架(图 11), 其中两个 Cu 均和 $\mu\text{-Cl}$, $\text{N}(\text{pz}$ 或 $\text{MeCN})$ 和两个 $\mu_3\text{-S}$ 原子形成畸变四面体构型, 第三个 Cu 还是平面三角构型(两个 $\mu_3\text{-S}$ 及一个 $\text{N}(\text{pz})$)。

4 $\text{M}_2\text{M}'_3$ 型簇合物

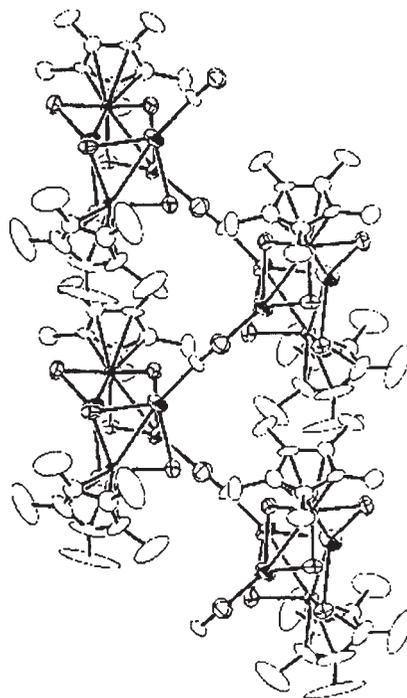


图 5 $[\text{Cp}^* \text{WS}_3\text{Ag}_2\text{CN}]_\infty$ (**5**) 的一维螺旋状结构

Fig. 5 1D helical chain structure of $[\text{Cp}^* \text{WS}_3\text{Ag}_2\text{CN}]_\infty$ (**5**)

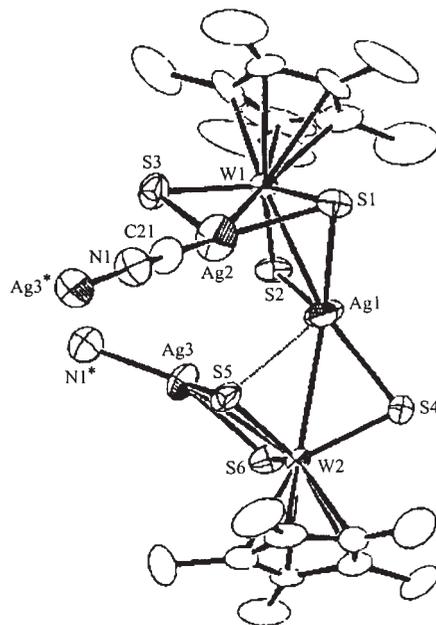


图 6 $[\text{Cp}^* \text{WS}_3\text{Ag}_2\text{CN}]_\infty$ (**5**) 的结构

Fig. 6 Perspective view of $[\text{Cp}^* \text{WS}_3\text{Ag}_2\text{CN}]_\infty$ (**5**)

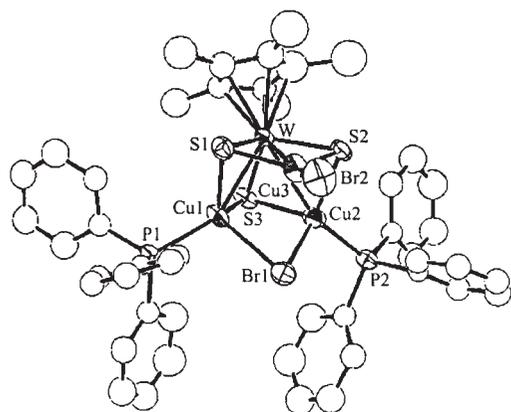


图 7 $[\text{Cp}^* \text{WS}_3 \text{Cu}_3 (\text{PPh}_3)_3 \text{Br}_2]$ (9) 的分子结构
Fig. 7 Molecular structure of $[\text{Cp}^* \text{WS}_3 \text{Cu}_3 (\text{PPh}_3)_3 \text{Br}_2]$ (9)

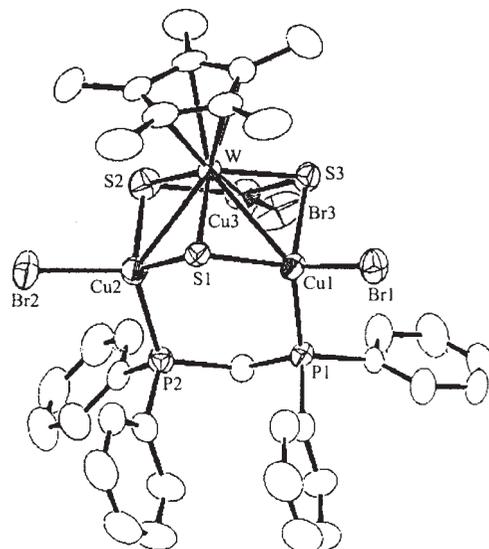


图 8 $[\text{Cp}^* \text{WS}_3 \text{Cu}_3 \text{Br}_3 (\text{dppm})]^-$ (11) 的簇阴离子结构
Fig. 8 Perspective view of $[\text{Cp}^* \text{WS}_3 \text{Cu}_3 \text{Br}_3 (\text{dppm})]^-$ (11) cluster anion

此类簇合物仅获得 1 个: $[(\text{Cp}^* \text{WS}_3)_2 \text{Ag}_3 (\text{PPh}_3)_3] (\text{NO}_3)$ (14)^[21]。14 是通过 $[\text{PPh}_4] [\text{Cp}^* \text{WS}_3]$ 和 $[\text{Ag} (\text{PPh}_3)_2] (\text{NO}_3)$ 在 CH_3CN 中反应获得的。它含一个簇阳离子 $[(\text{Cp}^* \text{WS}_3)_2 \text{Ag}_3 (\text{PPh}_3)_3]^+$ 和 NO_3^- 阴离子, 此簇阳离子是由 $[\text{Cp}^* \text{WS}_3 \text{Ag}_2 (\text{PPh}_3)_2]^+$ 和 $[\text{Cp}^* \text{WS}_3 \text{Ag} \text{PPh}_3]$ 二个簇单元通过较为复杂的 Ag-S 作用而成的 (图 12), 其中三个 Ag 均为严重畸变的四面体构型。

5 $\text{M}_2\text{M}'_6$ 型簇合物

此类簇合物共获得 4 个: $[\text{PPh}_4]_2 [(\text{Cp}^* \text{MS}_3)_2 \text{Cu}_6 \text{X}_6]$ (15: $\text{M} = \text{Mo}$, $\text{X} = \text{Br}$ ^[25]; 16: $\text{M} = \text{W}$, $\text{X} = \text{Cl}$ ^[25]; 17: $\text{M} = \text{W}$, $\text{X} = \text{Br}$ ^[28]; 18: $\text{M} = \text{W}$, $\text{X} = \text{SCN}$ ^[28])。15 ~ 18 是通过 $[\text{PPh}_4] [\text{Cp}^* \text{MS}_3]$ ($\text{M} = \text{Mo}$, W) 和 CuX ($\text{X} = \text{Cl}$, Br , SCN) 在 CH_3CN 中反应获得的。它们具有相似的分子式, 均含一个二价簇阴离子 $[(\text{Cp}^* \text{MS}_3)_2 \text{Cu}_6 \text{X}_6]^{2-}$ 和两个 $[\text{PPh}_4]^+$ 阳离子。但 15 ~ 17 和 18 的二价簇阴离子结构不尽相同。15 ~ 17 的是通过一对较弱的 Cu-X-Cu ($\text{X} = \text{Cl}$, Br) 桥, 将两个一价簇阴离子 $[\text{Cp}^* \text{MS}_3 \text{Cu}_3 \text{X}_3]^-$ ($\text{M} = \text{Mo}$, $\text{X} = \text{Br}$; $\text{M} = \text{W}$, Cl , Br) 连结而成的不完整双立方烷型结构 (图 13), 其中 $[\text{Cp}^* \text{MS}_3 \text{Cu}_3 \text{X}_3]^-$ 中的 $\text{MS}_3 \text{Cu}_3$ 不完整立方烷骨架和前面提到的 MM'_3 型簇合物的 $\text{WS}_3 \text{Cu}_3$ 骨架极为相似, 不同的是在 $[\text{Cp}^* \text{MS}_3 \text{Cu}_3 \text{X}_3]^-$ 中, 两个 Cu 的

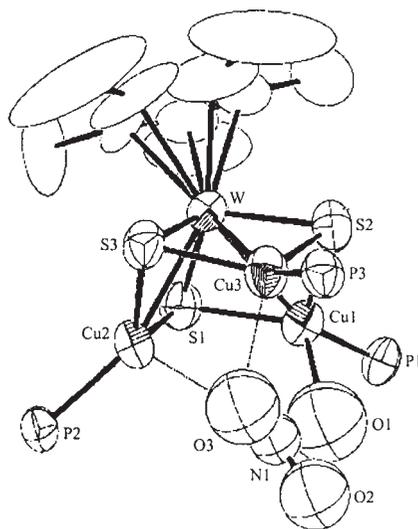


图 9 $[\text{Cp}^* \text{WS}_3 \text{Cu}_3 (\text{PPh}_3)_3 (\text{NO}_3)]^+$ (12) 的簇阳离子结构
Fig. 9 Perspective view of $[\text{Cp}^* \text{WS}_3 \text{Cu}_3 (\text{PPh}_3)_3 (\text{NO}_3)]^+$ (12) cluster cation

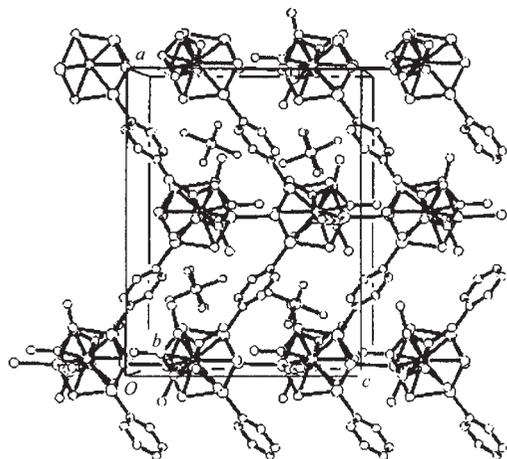


图 10 $[\text{Cp}^* \text{WS}_3 \text{Cu}_3 \text{Cl} (\text{CH}_3 \text{CN}) (\text{pz})]_\infty (\text{PF}_6)_\infty$ (**13**) 的二维网状结构

Fig. 10 2D sheet-like structure of $[\text{Cp}^* \text{WS}_3 \text{Cu}_3 \text{Cl} (\text{CH}_3 \text{CN}) (\text{pz})]_\infty (\text{PF}_6)_\infty$ (**13**)

配位结构为近似平面三角构型, 第三个 Cu 的配位构型为畸变四面体。

18 的二价簇阴离子是由两个一价簇阴离子 $[\text{Cp}^* \text{WS}_3 (\text{CuNCS})_3]^-$ 通过两个 NCS 桥形成的双立方烷结构 (图 14)。其中 $[\text{Cp}^* \text{WS}_3 (\text{CuNCS})_3]^-$ 中的三个 Cu 被另一个单元的一个 NCS 中的 S 以较弱的三重桥联结, 形成完整的单立方烷型结构, 这样每个 Cu 的配位构型均为畸变四面体。

6 $\text{M}_3\text{M}'_6$ 型簇合物

此类簇合物仅有 1 个: $[\text{PPh}_4][(\text{Cp}^* \text{WS}_3)_3 \text{Cu}_6 \text{S}_2]$ (**19**)^[29]。**19** 是通过 $[\text{PPh}_4]_2[(\text{Cp}^* \text{WS}_3)_2 \text{Cu}_6 \text{Br}_6]$ 和过量的 Li_2S_2 在 CH_3CN 中反应获得的。它的簇阴离子 $[(\text{Cp}^* \text{WS}_3)_3 \text{Cu}_6 \text{S}_2]^-$ 可视为由三个相同的 $[\text{Cp}^* \text{WS}_3 \text{Cu}_2]$ 簇单元通过两个 $\mu_3\text{-S}$ 联结而成 (图 15), 其中心的 $\text{Cu}_6 \text{S}_2$ 则视为二帽 (bicapped) 三棱柱结构, 每个 $[\text{Cp}^* \text{WS}_3 \text{Cu}_2]$ 具有不完整立方烷骨架, 所有的 Cu 均为近似平面三角构型。

7 $\text{M}_3\text{M}'_7$ 型簇合物

此类簇合物只有 1 个: $[(\text{Cp}^* \text{WS}_3)_3 \text{Cu}_7 (\text{CH}_3 \text{CN})_9] (\text{PF}_6)_4$ (**20**)^[26]。**20** 是通过 $[\text{PPh}_4][\text{Cp}^* \text{WS}_3]$ 和 $[\text{Cu}(\text{CH}_3 \text{CN})_4] (\text{PF}_6)$ 在 $\text{CH}_3 \text{CN}$ 中反应获得的。它是由四价簇阳离子 $[(\text{Cp}^*$

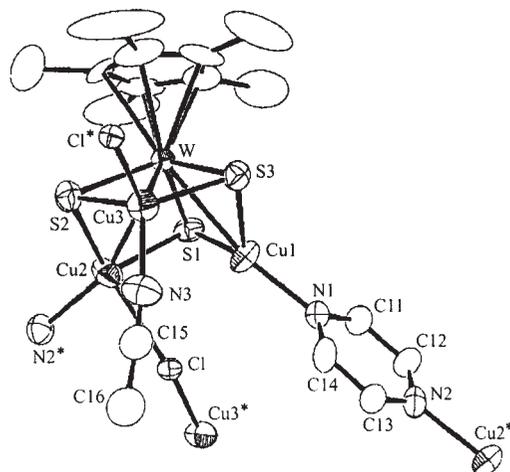


图 11 $[\text{Cp}^* \text{WS}_3 \text{Cu}_3 \text{Cl} (\text{CH}_3 \text{CN}) (\text{pz})]^+$ (**13**) 的簇阳离子结构

Fig. 11 Perspective view of $[\text{Cp}^* \text{WS}_3 \text{Cu}_3 \text{Cl} (\text{CH}_3 \text{CN}) (\text{pz})]^+$ (**13**) cluster cation

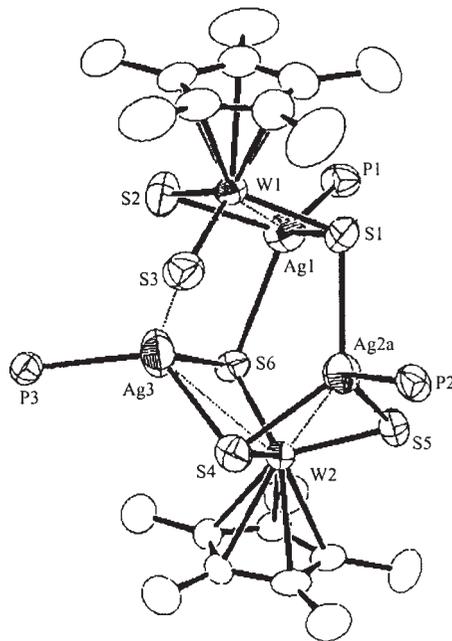


图 12 $[(\text{Cp}^* \text{WS}_3)_2 \text{Ag}_3 (\text{PPh}_3)_3]^+$ (**14**) 的簇阳离子结构

Fig. 12 Perspective view of $[(\text{Cp}^* \text{WS}_3)_2 \text{Ag}_3 (\text{PPh}_3)_3]^+$ (**14**) cluster cation

$\text{WS}_3)_3\text{Cu}_7(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{4+}$ 和 4 个 PF_6^- 构成的。其簇阳离子可视为三个簇单元 $[\text{Cp}^* \text{WS}_3\text{Cu}_3]$ 通过共享 Cu(3) 和 Cu(5) 而构成的不完整三重立方烷型结构(图 16)。每个簇单元也具有和 9, 11, 12, 13 相似的 WS_3Cu_3 不完整立方烷型骨架。其中 6 个 Cu 均和两个 μ_3 -S 及两个 CH_3CN 配位, 形成畸变的四面体构型。第七个 Cu 仅和一个 CH_3CN 及两个 μ_3 -S 配位, 形成近似的平面三角构型。

8 $\text{M}_4\text{M}'_4$ 型簇合物

此类簇合物有 2 个: $[\text{Cp}^* \text{WS}_3\text{M}']_4$ (**21**: $\text{M}' = \text{Cu}^{[22]}$; **22**: $\text{M}' = \text{Ag}^{[24]}$)。 **21** 是通过 $[\text{PPh}_4][\text{Cp}^* \text{WS}_3]$ 和 CuBr 在 CHCl_3 中反应获得的, 而 **22** 是通过 $[\text{PPh}_4][\text{Cp}^* \text{WS}_3]$ 和 $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{PF}_6)$ 在 CH_3CN 中反应获得的。它们的分子式相似, 结构也较为相似, 它们均可看作是 $[\text{Cp}^* \text{WS}_3\text{M}']$ 簇单元的四聚体。在 **21** 中, 四个 Cu 基本和四个 W 在同一平面(图 17)。而在 **22** 中, 四个 Ag 处于交替在 W_4 平面的上下位置, 整个结构可认为是一个“four-flier pinwheel”(图 18)。另一个不同之处是 **21** 中的 Cu 均为畸变四面体构型, 而 **22** 中 Ag 均为棱锥构型。

9 $\text{M}_4\text{M}'_8$ 型簇合物

此类簇合物只有 1 个: $[\text{Cp}^* \text{WS}_3\text{Cu}(\text{CuBr})_4]$ (**23**) (未发表结果)。 **23** 是通过 $[\text{Cp}^* \text{WS}_2(\text{S}^i\text{Bu})]$ 和过量的 CuBr 在 THF 中反应获得的。它可认为具有四个 $[\text{Cp}^* \text{WS}_3\text{Cu}_3\text{Br}]$ 簇单元通过共享 Cu 原子形成四重立方烷型结构(图 19), 每个簇单元也具有和 9, 11, 12, 13 相似的 WS_3Cu_3 不完整立方烷型骨架。 **23** 的结构也可视为在 **21** 的结构基础上交替加入四个 CuBr 基团而形成的, 其中 $[\text{Cp}^* \text{WS}_3\text{Cu}]_4$ 单元中的 Cu 保持四面体构型, 其他 4 个来自 CuBr 基团中的 Cu 则是近似的平面三角构型。

通过对所获得的九类簇合物结构的讨论, 我们可以得出以下几点总结:

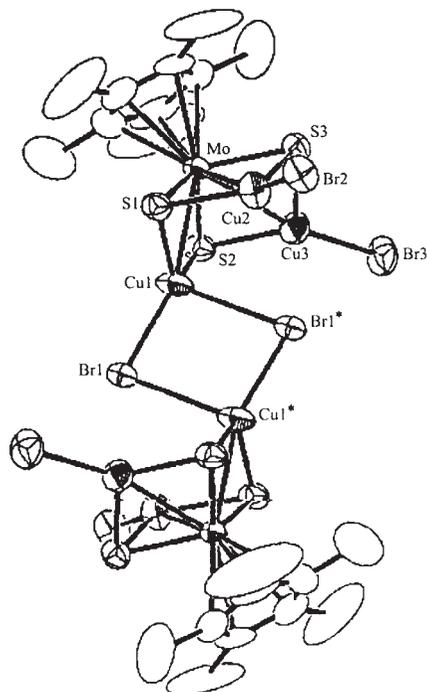


图 13 $[(\text{Cp}^* \text{MoS}_3)_2\text{Cu}_6\text{Br}_6]^{2-}$ (**15**) 的簇阴离子结构
Fig. 13 Perspective view of $[(\text{Cp}^* \text{MoS}_3)_2\text{Cu}_6\text{Br}_6]^{2-}$ (**15**) cluster dianion

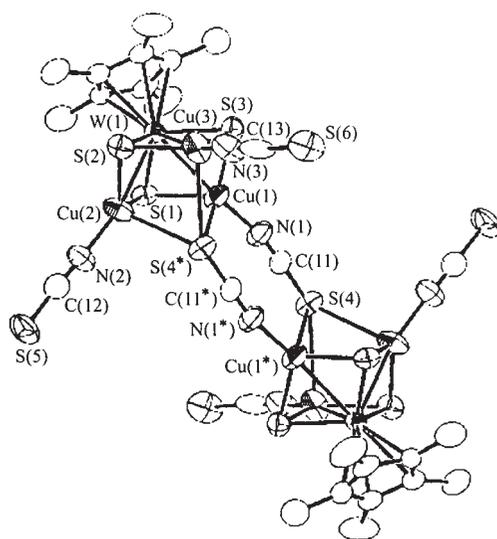


图 14 $[(\text{Cp}^* \text{WS}_3)_2\text{Cu}_6(\text{SCN})_6]^{2-}$ (**18**) 的簇阴离子结构
Fig. 14 Perspective view of $[(\text{Cp}^* \text{WS}_3)_2\text{Cu}_6(\text{SCN})_6]^{2-}$ (**18**) cluster dianion

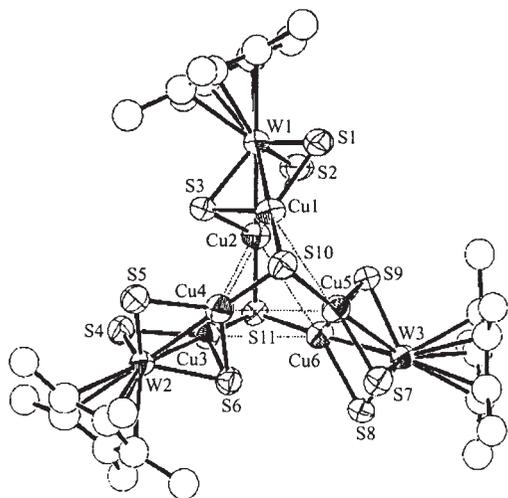


图 15 $[(\text{Cp}^*\text{WS}_3)_3\text{Cu}_6\text{S}_2]^-$ (**18**) 的簇阴离子结构
Fig. 15 Perspective view of $[(\text{Cp}^*\text{WS}_3)_3\text{Cu}_6\text{S}_2]^-$ (**18**) cluster anion

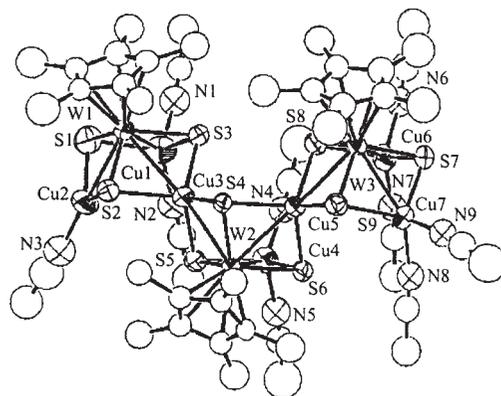


图 16 $[(\text{Cp}^*\text{WS}_3)_3\text{Cu}_7(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{4+}$ (**20**) 的簇离子结构
Fig. 16 Perspective view of $[(\text{Cp}^*\text{WS}_3)_3\text{Cu}_7(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{4+}$ (**20**) cluster tetracation

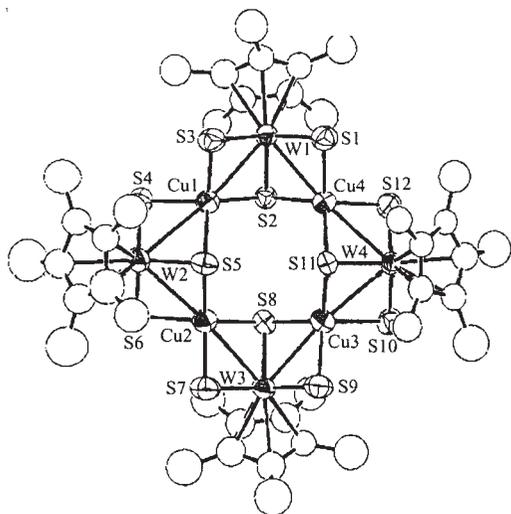


图 17 $[\text{Cp}^*\text{WS}_3\text{Cu}]_4$ (**21**) 的分子结构
Fig. 17 Molecular structure of $[\text{Cp}^*\text{WS}_3\text{Cu}]_4$ (**21**)

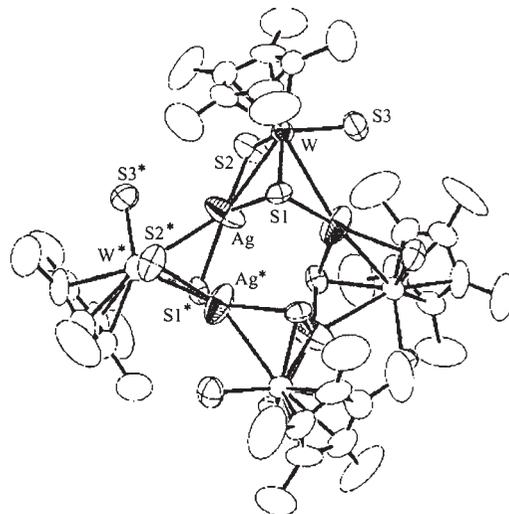


图 18 $[\text{Cp}^*\text{WS}_3\text{Ag}]_4$ (**22**) 的分子结构
Fig. 18 Molecular structure of $[\text{Cp}^*\text{WS}_3\text{Ag}]_4$ (**22**)

(1) 在本文所讨论的 23 个簇合物中, Cp^*MS_3 中 M 的表观氧化态均为 +6, 而与之配位的 M' ($\text{M}' = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) 的氧化态均为 +1 (2 中的 Pd(II) 除外)。

(2) 每个 Cp^*MS_3 基团有三条 S-S 边, 每条边上可结合一个 M' 原子, 三个 M' 原子就使 Cp^*MS_3 达到饱和, 因此单个 Cp^*MS_3 基团与 M' 结合, 可形成的 MM' 型, MM'_2 型, MM'_3 型簇合物。

(3) Cp^*MS_3 中的 S 原子常以二重桥或三重桥出现, 即以 μ_2 -S 或 μ_3 -S 和 M' 配位。

(4) 在这些簇合物中, Cu 主要以平面三角或四面体构型出现, 而 Ag 以平面三角, 棱锥型

或四面体构型出现。

(5) 除 3 与 4, 21 与 22 中 Cu 和 Ag 的簇合物结构相似以外, 其它 Cu 和 Ag 的簇合物结构均不相似。

(6) Cu 的簇合物似乎容易形成不完整立方烷状簇单元 $[\text{Cp}^* \text{MS}_3 \text{Cu}_3]$, 而 Ag 的簇合物主要形成 $[\text{Cp}^* \text{MS}_3 \text{Ag}]$ 或 $[\text{Cp}^* \text{MS}_3 \text{Ag}_2]$ 簇单元。

总之, $[\text{PPh}_4][\text{Cp}^* \text{MS}_3]$ 是一个非常有用的含硫金属配体, 除了和上面 Cu(Ag, Au, Pd) 配位, 还可以和 Fe, Co, Ni, Zn, Rh, Ru, 及主族 p - 区金属^[30] 等配位。此外, 和那些用 $[\text{MS}_4^{2-}]$ 获得的钨(钨)/铜(银)/硫簇合物一样, 含 $[\text{Cp}^* \text{MS}_3]$ 配体的簇合物如 $[\text{PPh}_4]_2 [(\text{Cp}^* \text{WS}_3)_2 \text{Cu}_6 \text{Br}_6]$ (17) 也呈现出较好的三次非线性光学响应(如 $\chi^{(3)} = 3.843 \times 10^{-13} \text{esu}$; 响应时间为 22ps), 这方面的工作目前正在进行。

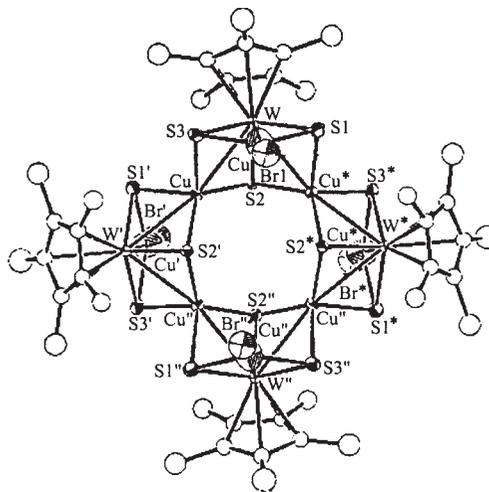


图 19 $[\text{Cp}^* \text{WS}_3 \text{Cu}(\text{CuBr})]_4$ (23) 的分子结构
Fig. 19 Molecular structure of $[\text{Cp}^* \text{WS}_3 \text{Cu}(\text{CuBr})]_4$ (23)

致谢: 本研究工作得到 Kazuyuki Tatsumi 教授的支持和帮助, 在此表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] Müller A., Diemann E., Jostes R., Bögge H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1981**, **20**, 934.
- [2] Sarkar S., Mishra S. B. S. *Coord. Chem. Rev.*, **1984**, **59**, 239.
- [3] Müller A., Bögge H. et al *Monatsh. Chem.*, **1989**, **120**, 367.
- [4] Coucouvanis D. *Acc. Chem. Res.*, **1991**, **24**, 1.
- [5] Jeannin Y., Sécheresse F., Bernes S., Robert F. *Inorg. Chim. Acta*, **1992**, **198 ~ 200**, 493.
- [6] Shibahara T. *Coord. Chem. Rev.*, **1993**, **123**, 73.
- [7] Holm R. H. *Pure Appl. Chem.*, **1995**, **67**, 2117.
- [8] Wu X. T., Chen P. C. et al *J. Cluster Sci.*, **1994**, **5**, 265.
- [9] Wu D. X., Hong M. C., Cao R., Liu H. Q. *Inorg. Chem.*, **1996**, **35**, 1080.
- [10] Liu H. Q., Cao R. et al *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1990**, 1023.
- [11] Hernandez-Molina R., Sykes A. G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 3137.
- [12] Lang J. P., Xin X. Q. *J. Solid State Chem.*, **1994**, **108**, 118.
- [13] Hou H. W., Xin X. Q., Shi S. *Coord. Chem. Rev.*, **1996**, **153**, 25.
- [14] (a) Eltzner W., Breyse M., Lacroix M., Vriant M. *Polyhedron*, **1986**, **5**, 203;
(b) Battaglia R., Henning R., Kisch H. Z. *Naturforsch.*, **1981**, **B36**, 396.
- [15] Brewer G. J. *J. Trace Elem. Exp. Med.*, **2000**, **13**(1), 51.
- [16] (a) Chevrel R., Sergent M., Prigent J. *J. Solid State Chem.*, **1971**, **3**, 515;
(b) Matthias B. T., Marezio M., Corenzwit E., Cooper A. S., Barz H. E. *Science*, **1972**, **175**, 1465;
(c) Chevrel R., Hirrien M., Sergent M. *Polyhedron*, **1986**, **5**, 87.

- [17] Shi S., Ji W. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, **116**, 3615.
- [18] ZHANG Chi(张 驰), JIN Guo-Cheng(金国城), XIN Xin-Quan(忻新泉) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2000**, **16**(2), 229.
- [19] Kawaguchi H., Yamada K., Lang J. P., Tatsumi K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, **119**, 10346.
- [20] Kawaguchi H., Tatsumi K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, **117**, 3885.
- [21] Lang J. P., Kawaguchi H., Tatsumi K. *J. Organomet. Chem.*, **1998**, **509**, 109.
- [22] Lang J. P., Tatsumi K. *J. Organomet. Chem.*, **1999**, **579**, 332.
- [23] Lang J. P., Kawaguchi H., Tatsumi K. *Inorg. Chem.*, **1997**, **36**, 6447.
- [24] Lang J. P., Tatsumi K. *Inorg. Chem.*, **1999**, **38**, 1364.
- [25] Lang J. P., Kawaguchi H., Onishi S., Tatsumi K. *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, **283**, 136.
- [26] Lang J. P., Kawaguchi H., Ohnishi S., Tatsumi K. *Chem. Commun.*, **1997**, 405.
- [27] Chen Z. R., Hou H. W., Xin X. Q., Yu K. B., Shi S. *J. Phys. Chem.*, **1995**, **99**(21), 8717.
- [28] Lang J. P., Kawaguchi H., Tatsumi K. *Chem. Commun.*, **1999**, 2315.
- [29] Lang J. P., Tatsumi K. *Inorg. Chem.*, **1998**, **37**, 160.
- [30] Tatsumi K., Lang J. P., Ohnishi S., Nagasawa T., Kawaguchi H. *J. Inorg. Biochem.*, **1997**, **67**(1~4), 269.

Progress in the Synthesis and Structure Chemistry of Mo(W)/Cu(Ag)/S Clusters Derived with $[\text{Cp}^* \text{MS}_3]^-$

LANG Jian-Ping* XU Qin-Feng JI Shun-Jun

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Suzhou University, Suzhou 215006)

In this paper, reactions of $[\text{PPh}_4][\text{Cp}^* \text{MS}_3]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) with copper (I) or silver (I) salts or their complexes were briefly summarized. On the basis of nuclearity, twenty-three clusters obtained were classified into nine categories. Those are: MM' , MM'_2 , MM'_3 , $\text{M}_2\text{M}'_3$, $\text{M}_2\text{M}'_6$, $\text{M}_3\text{M}'_6$, $\text{M}_3\text{M}'_7$, $\text{M}_4\text{M}'_4$ and $\text{M}_4\text{M}'_8$. The main structure feature for each type was outlined.

Keywords: $[\text{Cp}^* \text{MS}_3]^-$ cluster synthesis structure chemistry