

簇合物 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{WS}_3\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)\}_3\text{Cl}](\text{PF}_6)$ 的合成及晶体结构

虞虹 张文华 曹向前 陈阳 任志刚 郎建平*
(江苏省有机合成重点实验室, 苏州大学化学化工学院, 苏州 215123)

关键词: 钨簇合物; 铜簇合物; 晶体结构; 合成

中图分类号: O614.61+3; O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)01-0187-04

Synthesis and Crystal Structure of an Organometallic Tetranuclear Cationic Cluster $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{WS}_3\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)\}_3\text{Cl}](\text{PF}_6)$

YU Hong ZHANG Weng-Hua CAO Xiang-Qian CHEN Yang REN Zhi-Gang LANG Jian-Ping*

(Key Laboratory of Organic Synthesis of Jiangsu Province, School of Chemistry and
Chemical Engineering, Suzhou University, Suzhou, Jiangsu 215123)

Abstract: Reaction of a preformed cluster $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{WS}_3\{\text{Cu}_7(\text{MeCN})_9](\text{PF}_6)_4$ (**1**) in MeCN with LiCl and PPh_3 gave rise to a tetranuclear cationic cluster $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{WS}_3\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)\}_3\text{Cl}](\text{PF}_6)$ (**2**). The title compound **2** was characterized by elementary analysis, IR, UV-Vis, ^1H NMR, and its crystal structure was determined by X-ray single crystal diffraction. It belongs to monoclinic, space group $P2_1/c$ with $a=1.799\ 8(4)$ nm, $b=2.083\ 6(4)$ nm, $c=1.913\ 5(4)$ nm, $\beta=113.63(3)^\circ$, $V=6.574(3)$ nm³, $Z=4$. The cluster cation $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{WS}_3\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)\}_3\text{Cl}]^+$ of **2** contains a strongly distorted, cubane-like structure $[\text{WS}_3\text{Cu}_3\text{Cl}]$ in which one Cl weakly fills into the void of the nido-like $[\text{WS}_3\text{Cu}_3]$ fragment with three relatively long Cu-Cl distances. CCDC: 270415.

Key words: tungsten cluster; copper cluster; crystal structure; synthesis

近几十年来, 由于 Mo(W)/Cu/S 簇合物具有丰富多彩的结构化学及其在非线性光学材料方面的应用前景, 一直受到人们的重视^[1-4]。这类簇合物主要有 3 种合成方法。第一种方法是通过硫代金属酸盐 $[\text{MO}_{4-n}\text{S}_n]^{2-}$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}; n=1\sim 4$) 或 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MS}_3]^-$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$) 与铜(I)盐或配合物在溶液或固相时反应, 来获得核数不等的 Mo(W)/Cu/S 簇合物^[1,2,4]。第二种方法是用一个较小的 Mo(W)/Cu/S 簇前驱物与某些配体反应, 制备核数较大的簇合物或聚合簇合物^[5-7]。第三种方法则相反, 用一个核数较大的 Mo(W)/Cu/S

簇前驱物与配体反应, 簇前驱物的簇核分解成核数较小的簇核, 从而合成较小核数的簇合物^[8,9]。相对于前 2 种方法, 运用后一种方法合成 Mo(W)/Cu/S 簇合物的例子较少。

我们近年来一直在从事 Mo(W)/Cu/S 簇合物的合成及其性质研究^[4,6,7,9]。我们曾报道了以十核簇合物 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{WS}_3\{\text{Cu}_7(\text{MeCN})_9](\text{PF}_6)_4$ (**1**) 与 LiCl 及 4-吡嗪(1,4-pyz)反应, 得到了新颖 2D 聚合簇合物 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{WS}_3\text{Cu}_3\text{Cl}(\text{MeCN})(1,4\text{-pyz})](\text{PF}_6)]_\infty$ ^[9], 在此反应中, 簇前驱物 **1** 中 $[\text{W}_3\text{S}_9\text{Cu}_7]$ 簇核被分解为四核

收稿日期: 2005-07-08。收修改稿日期: 2005-10-24。

江苏省自然科学基金资助项目(No.BK2004205), 江苏省有机合成重点实验室开放基金资助项目(No.JSK001)和苏州大学青年教师研究基金项目(No.Q3109510)。

*通讯联系人。E-mail: jplang@suda.edu.cn

第一作者: 虞虹, 女, 38 岁, 副教授; 研究方向: 金属簇合物化学。

[WS₃Cu₃]簇核。为了进一步发展此种合成方法,我们进行了簇前驱物 **1** 与 LiCl 及 PPh₃ 的反应,结果分离到了一个新的阳离子型四核簇合物[(η⁵-C₅Me₅)WS₃{Cu(PPh₃)₃Cl](PF₆) (**2**)。本文报道标题簇合物 **2** 的合成、表征及晶体结构。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

簇前驱物 [(η⁵-C₅Me₅)WS₃]₃Cu₇(MeCN)₉(PF₆)₄ (**1**) 按文献方法^[9]合成,其他试剂为市售分析纯试剂。

Perkin-Elmer 2000FT-IR 仪(Perkin-Elmer 公司); Varian UNITYINOVA-500 NMR 仪 (Varian 公司); LECO-CHNS-932 元素分析仪 (LECO 公司); JASCO V-560 紫外可见光谱仪(JASCO 公司)。

1.2 簇合物 **2** 的合成

将 0.126 g (0.05 mmol) 簇前驱物 **1** 溶解在 10 mL 乙腈中,再分别加入 0.005 g (0.12 mmol) LiCl 和 0.085 g (0.325 mmol) PPh₃,室温下搅拌 1 h。过滤除去少量橙红色沉淀,用 10 mL 乙醚小心覆盖于滤液液面,在室温下放置数天后析出红色针状晶体[(η⁵-C₅Me₅)WS₃{Cu(PPh₃)₃Cl}(PF₆) (**2**)。用乙醚进行洗涤,真空下干燥。其产量为 0.094 g,产率为 59.8%。C₆₄H₆₀ClCu₃F₆P₄S₃W 元素分析值(计算值,%):C 48.86 (48.56);H 3.85(3.93)。IR(KBr,cm⁻¹):1 484m,1 437m,1 380m,1 186w,1 097s,1 025m,996w,843s,747s,698s,555m,520s,507m,427w,408m cm⁻¹。UV-Vis(MeCN) (λ_{max}/nm (ε/(L·mol⁻¹·cm⁻¹)):397(6 300),324(9 500)。¹H NMR(CD₃CN,500 MHz,25 °C):δ (ppm) 7.28~7.81 (m,45H,PPh₃),2.15(s,15H,η⁵-C₅Me₅)。

1.3 晶体结构的测定

衍射使用的单晶直接从上面的合成得到。用 Siemens P4 四圆衍射仪收集衍射数据,采用经石墨单色器单色化的 Mo Kα 辐射(λ=0.071 069 nm),T=295 K,ω 扫描方式。晶胞参数采用在 6.0°<2θ<24.8° 的范围内的 28 个衍射点经最小二乘法修正后得到。在 2θ_{max}=50°范围内收集到 11 987 个衍射数据,其中 11 571 个(R_{int}=0.043 6)为独立衍射。衍射数据经 Lp 因子和经验吸收校正,其中 I≥3σ(I)的 5 695 个衍射点参加结构解析和修正。结晶学数据:C₆₄H₆₀ClCu₃F₆

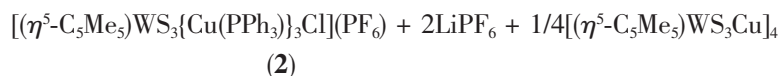
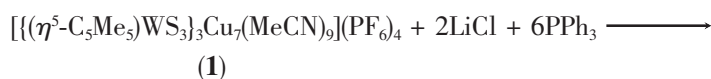
P₄S₃W,M_r=1 030.71,monoclinic,space group P2₁/c,a=1.799 8(4) nm,b=2.083 6(4) nm,c=1.913 5(4) nm,β=113.63(3)°,V=6.574(3) nm³,Z=4,D_c=1.589 g·cm⁻³,F(000)=3 136,μ=2.990 cm⁻¹。晶体结构用直接法(SHELXS-97)解出^[10],随后用数轮差值 Fourier 合成法确定了全部非氢原子的坐标。用全矩阵最小二乘法对结构进行修正^[11]。晶体中 PF₆ 上的 6 个 F 原子的热参数较高,表明这些原子可能是无序的,但我们解决这些无序问题的尝试没有成功,因而对这些 F 原子采用了各向同性温度因子修正。对其它非氢原子采用各向异性温度因子进行修正。所有氢原子坐标均用理论方法加入,并采用各向同性温度因子。修正参数的数目为 618 个。最终偏离因子 R₁=0.063 9,wR₂=0.134 6,w=1/[σ²(F_o²)+(0.051 8P)²],P=(F_o²+2F_c²)/3,S=0.987,最大和最小残峰值为 1 638 e·nm⁻³ 和 -919 e·nm⁻³。所有的计算均采用 Crystal-Structure 程序包(Rigaku & MSC,Ver. 3.60,2001)在 DELL 计算机上完成。

CCDC:270415。

2 结果与讨论

2.1 簇合物 **2** 的合成及表征

如下面反应式所示,簇前驱物 [(η⁵-C₅Me₅)WS₃]₃Cu₇(MeCN)₉(PF₆)₄ (**1**) 与 LiCl 及 PPh₃ 反应后,过滤,滤液用 Et₂O 扩散,几天后红色针状晶体 **2** 从溶液中析出,副产物 LiPF₆ 留在溶液中。过滤得到的少量橙红色沉淀,不溶于 CH₃CN,可溶于 CH₂Cl₂,CHCl₃ 等,通过分析表征证实可能是已知的[(η⁵-C₅Me₅)WS₃Cu]₄^[12]。簇合物 **2** 在空气中较稳定,易溶于 CH₃CN 及 DMF,难溶于 CH₂Cl₂,CH₃OH 及 Et₂O。簇合物 **2** 的元素分析值和理论计算值基本一致。在簇合物 **2** 的红外光谱图中,843,555 cm⁻¹ 为 PF₆⁻ 振动吸收,427,408 cm⁻¹ 为 W-S_{br} 的振动吸收。其 CH₃CN 溶液紫外可见光谱中,在 397 nm 有一较强的吸收峰,可能是(η⁵-C₅Me₅)WS₃ 中 S → W 荷移跃迁所致^[7,13,14]。簇合物 **2** 的 ¹H NMR 的化学位移表明,在 7.28~7.81 ppm 是 Ph 质子的多重峰,在 2.15 ppm 是 η⁵-C₅Me₅ 的质子单峰。



2.2 标题簇合物的晶体结构

簇合物 **2** 的晶体属单斜晶系, 空间群是 $P2_1/c$, 其不对称单元含有一个独立的 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{WS}_3\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}\}]^+$ 阳离子和一个 PF_6^- 阴离子。图 1 为标题簇合物的晶胞堆积图, 晶胞中阴阳离子间除静电作用之外没有其它明显的相互作用。图 2 给出了簇阳离子 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{WS}_3\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}\}]^+$ 的结构示意图。表 1 列出了簇阳离子中主要的键长和键角。

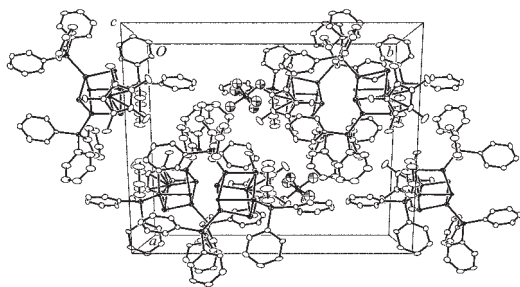


图 1 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{WS}_3\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}\}(\text{PF}_6)]$ (**2**) 的晶胞堆积图

Fig.1 Cell packing diagram of $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{WS}_3\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}\}(\text{PF}_6)]$ (**2**)

在该簇阳离子结构中, W 和 Cu 原子的氧化态分别为 +6 和 +1, 3 个 $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)]^+$ 单元和 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{WS}_3]^-$ 单元通过 S 桥形成一个网兜状 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{WS}_3\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\}]^+$ 骨架, 其中 3 个 Cu 原子再和 1 个 Cl 以 3 个较弱 $\text{Cu}\cdots\text{Cl}$ 键相连, 构成了 1 个畸变的 $[\text{WS}_3\text{Cu}_3\text{Cl}]$ 立方烷型结构。该结构与中性簇合物 $[\text{WES}_3(\text{CuPPh}_3)_3\text{Cl}](\text{E}=\text{S}, \text{O})^{[15]}$ 中的簇核 $[\text{WS}_3\text{Cu}_3\text{Cl}]$ 结构相似。

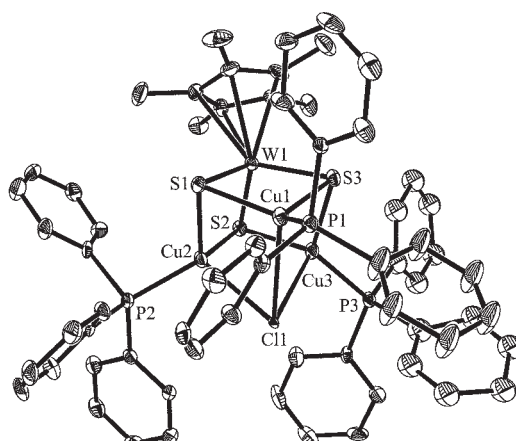


图 2 簇合物 **2** 的阳离子结构图

Fig.2 Perspective view of the $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{WS}_3\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}\}]^+$ cation of **2**

该簇阳离子结构中 3 个 Cu 原子配位几何构型是不同的, Cu(1) 及 Cu(3) 周围的键角之和分别为 $345.49(13)^\circ$ 和 $348.66(14)^\circ$, 因此, Cu(1) 和 Cu(3) 可看成近似平面三角配位构型。而 Cu(2) 周围的键角之和为 $335.16(13)^\circ$, 可认为是畸变的四面体构型。由于 Cu 原子不同的配位构型, 该簇阳离子中 $\text{W}(1)\cdots\text{Cu}$ 距离也因此有所不同。平面三角配位的 $\text{W}(1)\cdots\text{Cu}(3)$ 的距离为 $0.269\,50(16)\text{ nm}$, 和具有平面三角配位的 Cu(1) 的簇合物如 $(\text{PPh}_4)[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{WS}_3\text{Cu}_2\text{S}_2]$ 的 $\text{W}\cdots\text{Cu}$ 距离 ($0.266\,5(3)\sim 0.268\,3(3)\text{ nm}$)^[16] 是相近的, 但比 $[\text{WOS}_3(\text{CuPPh}_3)_3\text{Cl}]$ 的 $\text{W}\cdots\text{Cu}$ 距离 ($0.272\,1(2)\sim 0.273\,0(2)\text{ nm}$)^[15] 稍短。有意思的是, 同是平面三角配

表 1 主要的键长和键角

Table 1 Selected bond lengths (nm) and angles ($^\circ$) for the compound **2**

W1 $\cdots$ Cu1	0.288 45(18)	W1 $\cdots$ Cu2	0.274 28(16)	W1 $\cdots$ Cu3	0.269 50(16)
Cu1-Cl1	0.270 7(3)	Cu2-Cl1	0.264 2(3)	Cu3-Cl1	0.274 7(3)
Cu1-S1	0.223 3(4)	Cu1-S3	0.222 9(4)	Cu2-S1	0.227 2(3)
Cu2-S2	0.229 1(3)	Cu3-S3	0.225 6(4)	Cu3-S2	0.228 5(4)
Cu1-P1	0.231 3(4)	Cu2-P2	0.214 5(3)	Cu3-P3	0.213 6(3)
W1-S1	0.222 4(3)	W1-S2	0.227 5(3)	W1-S3	0.225 0(3)
Cu3 $\cdots$ W1 $\cdots$ Cu2	64.00(5)	Cu3 $\cdots$ W1 $\cdots$ Cu1	65.49(5)	Cu2 $\cdots$ W1 $\cdots$ Cu1	65.25(5)
S1-W1-S3	98.27(12)	S1-W1-S2	105.48(11)	S3-W1-S2	106.44(12)
S3-Cu1-S1	98.65(14)	S3-Cu1-P1	121.49(13)	S1-Cu1-P1	125.35(13)
S3-Cu1-Cl1	102.77(11)	S1-Cu1-Cl1	100.17(11)	P1-Cu1-Cl1	104.60(12)
P2-Cu2-S1	118.08(13)	P2-Cu2-S2	113.69(14)	S1-Cu2-S2	103.39(12)
P2-Cu2-Cl1	112.11(12)	S1-Cu2-Cl1	101.04(12)	S2-Cu2-Cl1	107.21(11)
P3-Cu3-S3	122.70(14)	P3-Cu3-S2	120.54(14)	S3-Cu3-S2	105.92(13)
P3-Cu3-Cl1	98.59(12)	S3-Cu3-Cl1	100.80(11)	S2-Cu3-Cl1	104.05(11)
Cu2-Cl1-Cu1	69.17(7)	Cu2-Cl1-Cu3	64.62(7)	Cu1-Cl1-Cu3	67.30(7)

位的 W(1)⋯Cu(1)的距离为 0.288 45(18) nm,是所有已知的含平面三角配位 Cu(I)的 W/Cu/S 簇合物中最长的,这可能是 Cu(1)上的 PPh₃ 的苯基和 η^5 -C₅Me₅ 的甲基有较大的空间位阻所致。畸变四面体配位的 W(1)⋯Cu(2)的距离为 0.274 28(16) nm,则与具有四面体配位的 Cu(I)的簇合物如 [WS₄Cu₄(dppm)₄](PF₆)₂ 的 W⋯Cu 平均距离(0.276 0(2) nm)^[17]及 [(η^5 -C₅Me₅)WS₃Cu]₄^[12]的 W⋯Cu 平均距离(0.274 9(3) nm)是比较接近的。同样,不同 Cu- μ_3 -S 键长也反应了 3 个 Cu 原子的不同配位情况。对平面三角配位的 Cu(1)和 Cu(3)而言,它们的 Cu- μ_3 -S 平均键长为 0.224 9(3) nm,非常接近于具有平面三角配位的 Cu(I)的簇合物 [(η^5 -C₅Me₅)WS₃Cu₃Br₂(PPh₃)₂] 的 Cu- μ_3 -S 平均距离(0.224 0(5) nm)^[13]。四面体配位的 Cu- μ_3 -S 平均键长为 0.228 2(3) nm,与具有四面体配位的 Cu(I)的簇合物 [(η^5 -C₅Me₅)WS₃Cu₃Br₂(PPh₃)₂] 的 Cu- μ_3 -S 平均键长(0.227 2(4) nm)^[13]相近,但比 [WS₄Cu₄(dppm)₄](PF₆)₂ 的 Cu- μ_3 -S 平均键长(0.235 1(3) nm)稍短。

3 个 Cu 原子和 Cl(1)原子作用较弱,Cu-Cl (1)键长在 0.264 2(3)~0.274 7(3) nm 之间,其中,平面三角配位的 Cu(1)-Cl(1)和 Cu(3)-Cl(1)的键长与 [WES₃(CuPPh₃)₃Cl](E=S,O)^[15] 中的对应的 2 个 Cu-Cl 键长相似,而四面体配位的 Cu(2)-Cl(1)键长则比 [WES₃(CuPPh₃)₃Cl](E=S,O) 中对应的 1 个 Cu-Cl 键长(0.245 7(5)~0.247 2(4) nm)长 0.017~0.019 nm。Cu(1)-P(1)键长为 0.231 3(4) nm,比其他 2 个 Cu-P 键长分别长 0.016 8 nm 和 0.017 7 nm,这也可能是由于 Cu(1)上的 PPh₃ 的苯基和 η^5 -C₅Me₅ 的甲基存在较大的空间位阻造成的。但 3 个 Cu-P 平均键长 0.219 4(4) nm 与 [CuCl(PPh₃)₄]^[18]的 Cu-P 平均键长(0.219 2(3) nm)及 [WOS₃(CuPPh₃)₃Cl] 的 Cu-P 平均键长(0.220 0(5) nm)十分接近,比 [WS₄(CuPPh₃)₃Cl] 的 Cu-P 平均键长(0.221 6(4) nm)及 [(η^5 -C₅Me₅)WS₃Cu₃Br₂(PPh₃)₂]^[13]的 Cu-P 平均键长(0.224 7(3) nm)^[15]稍短。簇阳离子中[(η^5 -C₅Me₅)WS₃]⁻阴离子基本保留了游离 [(η^5 -C₅Me₅)WS₃]⁻阴离子的畸变三角钢琴架构型,S-W(1)-S 键角为 98.27(12)°~106.44(12)°。由于 3 个 Cu 原子和硫原子发生了配位,和 [PPh₄][(η^5 -C₅Me₅)WS₃]^[19]的端基 W-S 平均键长为 0.219 2(2) nm 相比,其 W- μ_3 -S 平均键长(0.225 0(3) nm)有所伸长。

参考文献:

- [1] Stiefel E I, Matsumoto K. *Transition Metal Sulfur Chemistry, Biological and Industrial Significance*, Acs. Symp. Ser. 65. Am. Chem. Soc.: Washington, DC, U.S.A., **1996**.
- [2] Hou H W, Xin X Q, Shi S. *Coord. Chem. Rev.*, **1996**,**153**:25~56
- [3] Shi S. *Optoelectronic Properties of Inorganic Compounds*. Roundhill D M, Fackler J P Jr. Eds., New York: Plenum Press, **1998**.55~105
- [4] Lang J P, Ji S J, Xu Q F, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2003**,**241**:47~60
- [5] Zhang W J, Behrens A, Gätjens J, et al. *Inorg. Chem.*, **2004**,**43**:3020~3023
- [6] Lang J P, Xu Q F, Chen Z N, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**:12682~12683
- [7] Lang J P, Xu Q F, Ji W, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**:86~92
- [8] Bernés S, Séheresse F, Jeannin Y. *Inorg. Chim. Acta*, **1992**,**194**:105~112
- [9] Lang J P, Kawaguchi H, Tatsumi K. *Chem. Commun.*, **1999**:2315~2316
- [10] Sheldrick G M. *SHELX-97, Program for the Solution of Crystal Structure*, University of Göttingen: Göttingen, Germany, **1997**.
- [11] Beurskens P T, Admiraal G, Beurskens G, et al. *DIRDIF99, The DIRDIF-99 Program System, Technical Report of the Crystallography Laboratory*. University of Nijmegen: Nijmegen, The Netherlands, **1999**.
- [12] Lang J P, Tatsumi K. *J. Organomet. Chem.*, **1999**,**579**:332~337
- [13] Lang J P, Kawaguchi H, Ohnishi S, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **1998**,**283**:136~144
- [14] CHEN Jin-Xiang(陈金香), WEI Zhen-Hong(魏振宏), LI Bao-Long(李宝龙), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**,**19**:527~530
- [15] Müller A, Bögge H, Schimanski U. *Inorg. Chim. Acta*, **1983**,**69**:5~16
- [16] Lang J P, Tatsumi K. *Inorg. Chem.*, **1998**,**37**:160~162
- [17] Lang J P, Tatsumi K. *Inorg. Chem.*, **1998**,**37**:6308~6316
- [18] Churchill M R, Kalra K L. *Inorg. Chem.*, **1974**,**13**:1065~1071
- [19] Kawaguchi H, Tatsumi K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**,**117**:3885~3886