



钼（钨）铜（银）硫 新簇体系的研究

New Cluster Systems of Molybdenum(Tungsten)-
Copper(Silver)-Sulfur Compounds

黄 群



高等教育出版社

HIGHER EDUCATION PRESS



钼（钨）铜（银）硫 新簇体系的研究

New Cluster Systems of Molybdenum(Tungsten)-
Copper(Silver)-Sulfur Compounds

黄 群



高等教育出版社

HIGHER EDUCATION PRESS

本书是“全国优秀博士学位论文”。

本书对簇化合物体系作了探索性的研究,建立了独特的无机配体合成 $\text{MO}_4-n\text{S}^{2-}/\text{M}'$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}; \text{M}' = \text{Cu}, \text{Ag}; n = 3, 4$) 新簇化合物的方法。用 EXAFS 方法表征了新化合物,还研究了系列簇化合物的 $^{95}\text{MoNMR}$, 并探索出其中的谱学规律。

图书在版编目(CIP)数据

钼(钨)铜(银)硫新簇体系的研究/黄群.

北京:高等教育出版社,2002.1

ISBN 7-04-010315-X

I. 钼... II. 黄... III. 化合物-研究
IV. 0611.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 064835 号

钼(钨)铜(银)硫新簇体系的研究

黄群

出版发行 高等教育出版社

社 址 北京市东城区沙滩后街 55 号

邮政编码 100009

电 话 010-64054588

传 真 010-64014048

网 址 <http://www.hep.edu.cn>

<http://www.hep.com.cn>

经 销 新华书店北京发行所

版 高等教育出版社照排中心

印 刷 高等教育出版社印刷厂

开 本 850×1168 1/32

版 次 2002 年 1 月第 1 版

印 张 8

印 次 2002 年 1 月第 1 次印刷

字 数 190 000

定 价 13.10 元

插 页 1

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

作者简介



黄群, 1968年4月生于江西省临川县。1991年毕业于中国科学技术大学近代化学系化学物理专业。1991—1996年在中国科学院福建物质结构研究所攻读博士学位, 导师吴新涛院士和卢嘉锡院士。在过渡金属含硫原子簇化物的研究领域, 他建立了无配体引入一价铜、银离子的新方法。他在国际核心期刊德国应用化学国际版发表的论文, 被1996年英国的《化学与工业》期刊作为当年杰出的无机化学论文加以介绍, 并被美国 F. A. Cotton 教授的《高等无机化学》(第六版) 所收录及介绍。他首次合成及单晶结构表征了四种新结构类型的八核和十二核的钨(钼)铜硫簇合物; 建立了氧端二十核钼(钨)铜硫簇合物的单晶合成方法; 在钨银硫低维聚合物的研究中, 合成及结构表征了四种新构型的高聚链化合物。在国外重要学术期刊发表了19篇论文, 其中SCI期刊有17篇, 作为第一作者的有10篇; 此外还有6篇论文参加国内外学术会议, 其中两篇是国际学术会议邀请报告。另外关于《含硫配体的铜银异金属簇合物的新方面》的评论性文章被美国化学会作为一章收入其出版的丛书《过渡金属硫化学》中。1996年获中科院研究生院院长奖学金特别奖, 1998年获福建省优秀博士学位论文一等奖及1999年全国优秀博士学位论文奖。现为美国 Clemson 大学化学系的博士后。

导师简介

卢嘉锡院士, 男, 1915年10月出生, 教授, 博士生导师。1934年毕业于厦门大学化学系, 1939年获英国伦敦大学博士学位, 旋赴美国加州理工学院, 跟随后来荣获诺贝尔化学奖得主之一鲍林教授从事结构化学研究, 1945年底回国, 先后在厦门大学、福州大学和中国科学院福



建物质结构研究所执教从研,担任过两校副校长和物构所所长,1981年出任中国科学院院长,1987年后相继任第七届全国政协副主席和第八届全国人大常委会副委员长,曾任第九届全国政协副主席。他是中国结构化学奠基人之一,何梁何利基金科学与技术成就奖获得者。迄今发表论文300多篇,出版学术专著2部。其科研上的代表作是主持钼铁硫过渡金属簇化合物的合成化学与结构化学研究,该成果获1991年中国科学院自然科学奖一等奖和1993年国家自然科学奖二等奖。他在长期的教学和科研中招收和培养了大批高层次人才:1950年至1966年共计有8届25名研究生;1978年恢复研究生制度以来,又招收和培养了15名博士生和20多名硕士生,此外培养了许多出类拔萃的助手和门外弟子。他的学生和助手中,有多位成长为中国科学院院士,如田昭武、张乾二、梁敬魁、吴新涛等。



吴新涛院士,男,1939年4月出生,研究员,博士生导师。1960年毕业于厦门大学化学系,1966年毕业于福州大学化学化工系研究生班,1983年至1985年先后在美国弗吉尼亚大学化学系及纽约州立大学物理系担任访问学者。现任中国晶体学会常务理事,全国政协委员。他长期从事结构化学研究,在过渡金属原子簇化学及硫化学前沿领域多有建树,被国际同行誉为该领域的“国际带头学者”,在国内外发表论文120多篇,先后参加国际学术会议15次,获得国家级及省部级奖项12项,其中以他为第一完成人的“钼(钨)铜(银)硫三元簇合物系的合成化学与结构化学”获1996年中国科学院自然科学奖一等奖和1997年国家自然科学奖四等奖。培养硕士、博士15名,其中培养的学生及青年科技人员有13人次获得各种奖励。由于培养硕士、博士研究生方面的成绩突出,1996年获中国科学院优秀教师称号以及2000年中国科学院“宝洁”奖教金。

摘 要

Mo(W)-Cu(Ag)-S 簇合物在三阶非线性光学材料方面有重要应用前景。国内外许多研究组对含有许多种类配体 L 的 $M-M' L-S(M=Mo, W; M'=Cu, Ag)$ 体系进行了广泛的研究;而对于无配体 $M-M'-S$ 簇合物只有个别的研究。本论文建立了独特的无配体合成 $MO_4-nS_n^{2-}-M'(M=Mo, W; M'=Cu, Ag; n=3, 4)$ 新簇化合物的方法。应用这一方法,合成了 4 个新颖的分立的钼(钨)铜硫簇合物、13 个链状聚合钨银硫化合物以及 2 个在 $MOS_3^{2-}-Cu$ 簇芯外围添加了配体的新簇合物。此外用 EXAFS 方法表征了一个新颖的铁铜硫簇合物。

本论文还研究了系列簇合物的 ^{95}Mo NMR,并探索出其谱学规律性。在钨银硫低维聚合物的研究中,首次合成及结构表征了四种新构型的高聚链化合物。深入研究了阳离子的价态,大小等对结构元件组装新构型高聚物的影响,在自组装方面取得了很有意义的结果。此外还首次合成了具有无机高聚链与有机高聚链共存的很罕见的高聚物单晶,并发现 W-Ag-S 体系具有催化性能。

本论文包括了以下四个部分的内容:

第一部分 钼(钨)铜(银)硫化合物的结构化学综述

系统地总结了国内外在这一研究领域所研究的一百四十六种簇合物,共 38 种结构类型,其中我们研究组所研究的新构型约占 1/4,本论文的新构型有 6 种,约占 1/6。

第二部分 具有 $\{M_4Cu_4S_{12}\}$ ($M = Mo, W$) 正方形结构单元的钼(钨)铜硫簇合物新体系的研究

1. 合成

合成了六个这类新簇合物:

- (1) $[Et_4N]_4[W_4Cu_4S_{12}O_4]$
- (2) $[Et_4N]_4[Mo_4Cu_4S_{12}O_4]$
- (3) $[W_4Cu_4S_{12}O_4(CuTMEN)_4]$
- (4) $[Mo_4Cu_4S_{12}O_4(CuTMEN)_4]$
- (5) $[Et_4N]_4[Mo_8Cu_{12}S_{28}O_4] \cdot DMF$
- (6) $[Et_4N]_4[W_8Cu_{12}S_{28}O_4] \cdot DMF$

采用的第一种新合成方法是用硼氢化钾或硼氢化四乙基还原三水合硝酸铜;得到一价铜阳离子后,加入 MS_4^{2-} 和 $MS_2O_2^{2-}$ 合成了化合物 1、2、5、6。合成化合物 3、4 采用了第二种方法,用金属硫代酸盐 WOS_3^{2-} 和 $[Mo_2O_2S_8]^{2-}$ 还原溶液中的二价铜离子得到一价铜离子,同时,弱的亲铜(I)配体四甲基乙二胺被引入簇芯外围。

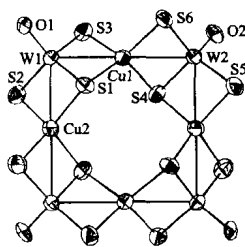
2. 结构测定

簇合物 1~6 已经用 X 射线单晶衍射实验测定了结构。

八核簇合物 1 和 2 的阴离子结构可以看作两个 $[MOS_3]^{2-}$ 基团桥联两个蝴蝶形的 $[CuMOS_3Cu]$ 碎片。

其中阴离子中的八个金属原子近似地正方形排布,这八个金属原子与十二个硫原子形成一个环状 $Cu_4M_4S_{12}$ 结构。

十二核簇合物 3 和 4 由在一个正方形 $[M_4Cu_4S_{12}O_4]^{4-}$ (簇合物 1 和 2 的阴离子) 的每个钼(钨)原子上盖帽一个 $Cu(TMEN)^+$ 基团所构成。 $Cu(TMEN)^+$ 基团交替上下排布在正方形 $[M_4Cu_4S_{12}O_4]^{4-}$



Octanuclear

的四个顶点上($M = \text{Mo}, \text{W}$)。

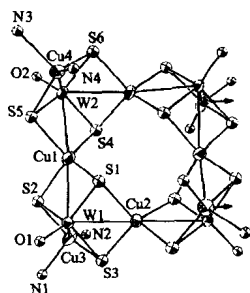
在二十核簇合物 **5** 和 **6** 中,八个钼(钨)原子近似地立方体排布,十二个铜原子排布在立方体钼(钨)之间的棱上;其结构可以看作为上下两块八核正方形 $\{\text{M}_4\text{Cu}_4\text{S}_{12}\}$ 通过中间四个铜离子联接而成的立方体。

3. 谱学

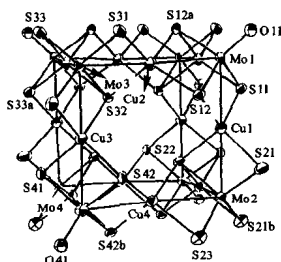
(i) 红外光谱 红外光谱中的主要吸收谱线已归属。并对 $\text{M}-\text{S}$ ($\text{M}-\text{S}_t$, $\text{M}-\mu_2-\text{S}$, $\text{M}-\mu_3-\text{S}$ 和 $\text{M}-\mu_4-\text{S}$) 的伸缩振动吸收频率与它们的键长及 Mulliken 键级之间的关系进行了讨论。

(ii) 紫外可见光谱 簇合物 **1** 到 **4** 的紫外可见吸收光谱的主要特征为 $[\text{MOS}_3]^{2-}$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) 基团中的电荷转移。而二十核簇合物 **5** 的紫外可见吸收光谱则包含了 $[\text{MOS}_3]^{2-}$ 和 $[\text{MS}_4]^{2-}$ 两基团内的电荷转移的主要特征。

(iii) ^{95}Mo 核磁谱 簇合物 **2**, **4** 和 **5** 进行了 ^{95}Mo 核磁谱的表征。与参考化合物进行比较,得出以下结论:在 MoS_4^{2-} (或 MoOS_3^{2-}) 基团上每增加一个铜(I)离子,引起 ^{95}Mo 的化学位移降低 200~400;此外,即使 MoS_4^{2-} (或 MoOS_3^{2-}) 基团周围的铜(I)离子数目相同,这些铜(I)离子的外部配位环境也将影响 ^{95}Mo 的化学位移 60~200。这与目前关于 $\text{MoO}_{4-n}\text{S}_n^{2-}-\text{Cu}$ ($n = 3, 4$) 的 ^{95}Mo NMR 研究结果相一致。



Dodecanuclear



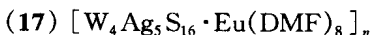
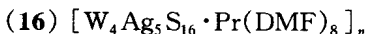
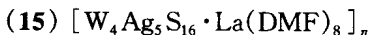
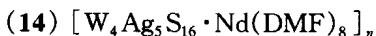
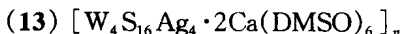
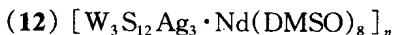
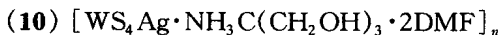
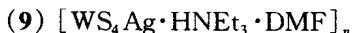
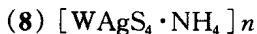
Eicosanuclear

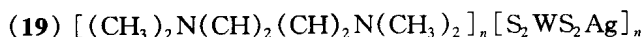
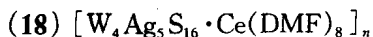
第三部分 聚合钨银硫簇合物新体系的研究

1. 合成

建立了聚合钨银硫簇合物新体系,合成了 13 个聚合钨银硫簇合物。除了簇合物 11 和 13,其它化合物皆以硫代钨酸铵和硝酸银为起始反应原料。在簇合物 11 和 13 的合成中,线性链状聚合簇合物 10 和 9 分别作为了起始反应原料。

在不存在其它软碱配体的情况下,我们发现 WS_4^{2-} 和 Ag^+ 的自组装反应非常灵活地随着外界阳离子的价态、大小而变化。在反应中加入适当的含有氮和氧原子的补充分子或金属离子能够诱导 WS_4^{2-} 和 Ag^+ 的自组装反应。由于补充的分子含有氮和氧原子以及补充的金属离子是亲氮(氧)性的,所以当这些分子或离子加入反应中,聚合簇阴离子、补充分子或离子以及溶剂分子之间的协同效应不仅可能促进新的聚合阴离子构型的生成,也使得在聚合阴离子周围形成超分子氢键阳离子结构成为可能。另外,在溶液中 W-Ag-S 化合物也被发现能发生催化作用,得到的簇合物 19 中含有的新的聚合有机阳离子值得进一步的研究。

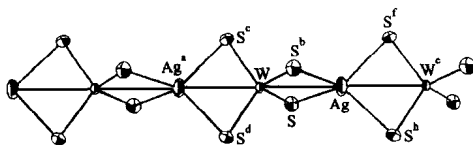




2. 结构测定

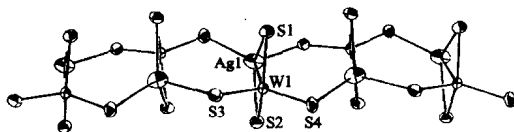
簇合物 7~14 以及簇合物 19, 用 X 射线单晶衍射实验测定了它们的结构。

簇合物 7~10 含有以 $[AgWS_4]$ 循环单元无限扩展的 $[AgWS_4]_n$ 线型链聚合阴离子。

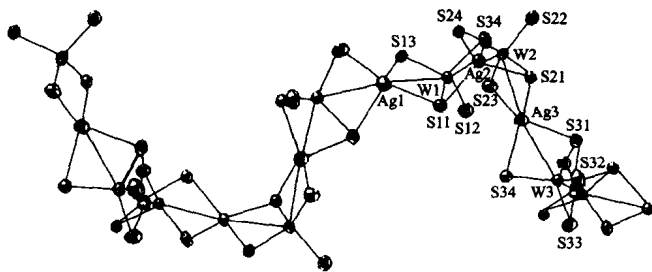


Linear-chain

同在线型链聚合簇合物中一样, $[AgWS_4]$ 碎片也作为双链簇合物 11 的重复单元;但是它们的联接方式不同于在线型链簇合物中。双链簇合物 11 的阴离子可以看作两条 $-SWSAg-$ 曲折链通过 μ_2-S 原子相联, 或者 $\{AgWS_4\}$ 单元通过 μ_2-S 原子纵向联结而成。在双链簇合物 11 中存在二维网状氢键超分子阳离子结构, 在含氢键的阳离子层之间排布着双链聚合簇阴离子。

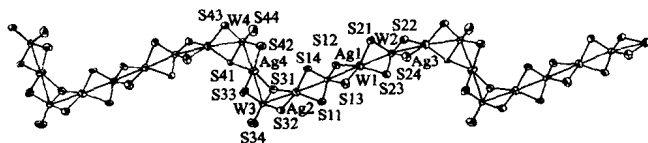


Double-chain

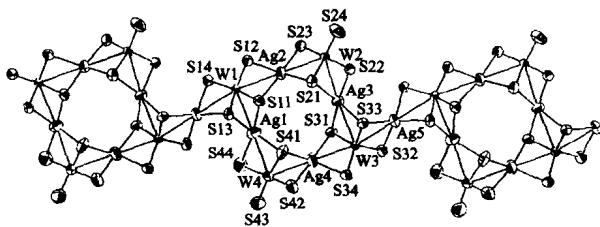


Helical-chain

簇合物 **12** 和簇合物 **13** 的聚合簇阴离子的构型分别为螺旋链和曲折链,而簇合物 **14** 的聚合簇阴离子的构型可以看作是八核正方形重复碎片 $[\text{W}_4\text{Ag}_4\text{S}_{16}]^{4-}$ 通过 Ag^+ 桥联起来。



Zigzag-chain

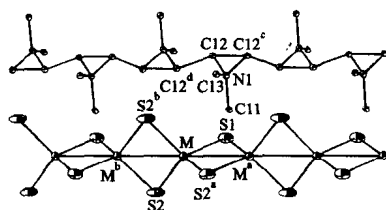


One-dimensional chain

簇合物 **19** 同时含有有机阳离子聚合链 $[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH})_2(\text{CH})_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_n$ 和无机阴离子聚合链 $[\text{S}_2\text{WS}_2\text{Ag}]_n$ 。

3. 谱学

(i) 红外光谱 红外光谱中的主要吸收谱线已归属。



Coexistence of organic and inorganic chains

(ii) 拉曼光谱 拉曼光谱中的主要吸收谱线已归属。在 $229.7 \sim 259.0 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的谱带与 $\text{Ag}-\text{S}$ 对称伸缩振动 $\nu_s(\text{Ag}-\text{S})$ 相关, 而在 $169.3 \sim 197.2 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的谱带与 $\delta(\text{WS}_4)$ 对称变角振动相关。由于对称性跃迁禁阻, 在红外光谱中有最强吸收的 DMF 分子中的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动在拉曼光谱中消失。

(iii) 紫外可见光谱 根据钨银硫聚合簇合物的紫外可见吸收光谱可以判断这些聚合物在溶液中可能存在相同形式的钨银硫阴离子。

第四部分 一个含硫桥的新铁铜簇合物的 EXAFS 研究

1. 簇合物 $(\text{Et}_4\text{N})_2[(\text{PPh}_3)_2\text{CuS}_2\text{MoS}_2\text{FeCl}_2]$ 的铜和钼近邻结构参数的测定

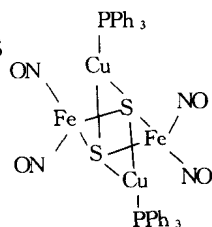
用簇合物 $(\text{Et}_4\text{N})_2[(\text{PPh}_3)_2\text{CuS}_2\text{MoS}_2\text{Cu}(\text{PPh}_3)]$ 作为标准样品拟合了簇合物 $(\text{Et}_4\text{N})_2[(\text{PPh}_3)_2\text{CuS}_2\text{MoS}_2\text{FeCl}_2]$ 的铜和钼 K 吸收边。把从 EXAFS 测量中得到的结构参数与单晶衍射分析得到

的结果相比较,证明了 EXAFS 结果的可靠性及准确性。

2. 铁铜硫簇合物 $[\{(PPh_3)Cu\}_2Fe_2S_2(NO)_4]$ 的铁和铜近邻结构参数的测定

陆森红盐 $(Et_4N)_2[(NO)_2FeS_2Fe(NO)_2]$ 与 $Cu(PPh_3)_2Cl$ 反应(摩尔比为 1:2)得到微晶簇合物 $[\{(PPh_3)Cu\}_2Fe_2S_2(NO)_4]$ 。

用标样化合物 $(Et_4N)_2[(NO)_2FeS_2Fe(NO)_2]$ 拟合新铁铜硫簇合物 $[\{(PPh_3)Cu\}_2Fe_2S_2(NO)_4]$ 的铁 K 吸收边,用另一标样簇合物 $(Et_4N)_2[(PPh_3)_2CuS_2MoS_2Cu(PPh_3)]$ 拟合这个新簇合物的铜 K 吸收边。通过拟合,得到了该新簇合物的铁和铜原子的配位数以及配位键长。根据 EXAFS 的结果、红外光谱及元素分析,提出了这个新簇合物 $[\{(PPh_3)Cu\}_2Fe_2S_2(NO)_4]$ 的可能结构(见右图)。



论文发表情况:

1. 发表论文 19 篇,全部发表在国外学术期刊上,其中有 17 篇属于 SCI 科学引用索引的重要国际学术期刊,以本人为第一作者的论文有 10 篇,其中发表在 SCI 国际核心期刊:美国 *Inorg. Chem.* 3 篇、德国 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1 篇;另有 6 篇在 SCI 重要国际学术期刊 *Polyhedron*、*Angew. Chem.* 及 *Acta Cryst. Sect. C* 发表。第二作者的论文中有 1 篇发表在 SCI 国际核心期刊 *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 上。

2. 参加国际学术会议论文 3 篇,其中两篇是邀请报告。参加国内学术会议论文 3 篇,其中一篇是大会报告。

3. 美国化学会出版一本丛书《过渡金属硫化学》,主编 Prof. K. Matsumoto 和 Prof. E. I. Stiefel 邀请我们撰写一篇总结我们研究组关于“含铜银异金属簇合物的新方面”研究工作的评论文章,本人系第二作者。

Abstract

The M-M' L-S complexes ($M = Mo, W$; $M' = Cu, Ag$) with many kinds of ligands have been extensively researched by many home and foreign research groups, however, only several M-M'-S complexes without ligands have been reported. Recently, some complexes of this kind have been demonstrated to have larger non-linear third-order optical properties. In this thesis, the preparative methods of $MO_{4-n}S_n^{2-}-M'$ complexes ($M = Mo, W$; $M' = Cu, Ag$; $n = 3, 4$) without ligands have been established and adopted. Using these methods, four novel isolated M-Cu-S clusters and thirteen polymeric W-Ag-S complexes as well as two clusters with ligands bonding to the MOS_3^{2-} -Cu cluster cores from outside have been achieved. In addition, a novel Fe-Cu-S complex has been characterized by the EX-AFS measurement.

This thesis covers the four following parts:

Part 1 Review on the Structural Chemistry of the M-M'-S Complexes ($M = Mo, W$; $M' = Cu, Ag$)

One hundred forty-six complexes in this area have been systematically summarized. These complexes show thirty-eight structural types, of which, our research group contributes nearly one quarter, and this thesis covers six new structural types (nearly one-sixth).

Part 2 Studies on the New System of the M-Cu-S Cluster-Complexes with a Square-like Unit $\{M_4Cu_4S_{12}\}$ ($M = Mo, W$)

1. Synthesis

The six following complexes of this kind have been synthesized. The first adopted preparative method was the use of KBH_4 and Et_4NBH_4 to reduce $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, and then to the resulting $\text{Cu}(\text{I})$ ions were added MS_4^{2-} and $\text{MS}_2\text{O}_2^{2-}$, leading to the achievement of complexes **1**, **2**, **5** and **6**. The second method was used to synthesize complexes **3** and **4**: the thiometallates WOS_3^{2-} and $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_8]^{2-}$ were employed to reduce $\text{Cu}(\text{II})$ ions in the solution; in the meantime, weakly copper(I)-philic ligand N, N, N', N' -tetramethylethylenediamine (TMEN) was introduced.

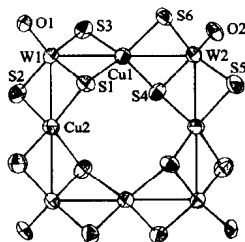
- (1) $[\text{Et}_4\text{N}]_4[\text{W}_4\text{Cu}_4\text{S}_{12}\text{O}_4]$
- (2) $[\text{Et}_4\text{N}]_4[\text{Mo}_4\text{Cu}_4\text{S}_{12}\text{O}_4]$
- (3) $[\text{W}_4\text{Cu}_4\text{S}_{12}\text{O}_4(\text{CuTMEN})_4]$
- (4) $[\text{Mo}_4\text{Cu}_4\text{S}_{12}\text{O}_4(\text{CuTMEN})_4]$
- (5) $[\text{Et}_4\text{N}]_4[\text{Mo}_8\text{Cu}_{12}\text{S}_{28}\text{O}_4] \cdot \text{DMF}$
- (6) $[\text{Et}_4\text{N}]_4[\text{W}_8\text{Cu}_{12}\text{S}_{28}\text{O}_4] \cdot \text{DMF}$

2. Structural determination

The structures of complexes **1** ~ **6** were determined by the X-ray single-crystal diffraction analysis.

The anions of the octanuclear complexes **1** and **2** may be viewed as consisting of two butterfly-type $[\text{CuMOS}_3\text{Cu}]$ fragments bridged by two $[\text{MOS}_3]^{2-}$ groups. Eight metal atoms in the anions are arranged in an approximate square configuration, with a $\text{Cu}_4\text{M}_4\text{S}_{12}$ ring structure ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$).

The dodecanuclear complexes **3** and **4** can be considered to consist of one $[\text{M}_4\text{Cu}_4\text{S}_{12}\text{O}_4]^{4-}$ (the anions of **1** and **2**)



Octanuclear

unit capped by $\text{Cu}(\text{TMEN})^+$ groups on each M atom; the $\text{Cu}(\text{TMEN})^+$ groups extend alternately up and down around the Cu_4M_4 square ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$).

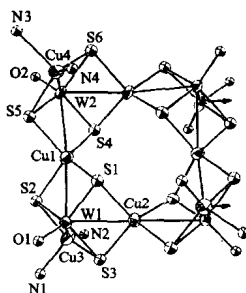
The eicosanuclear complexes **5** and **6** consist of eight M atoms in an approximate cubane array and twelve Cu atoms nearly lying along the edges of this cubane between the M atoms ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$); their structure can be viewed as a cubane with one upper and one lower square-type fragments $\{\text{Cu}_4\text{M}_4\text{S}_{12}\}$ linked by four in-between Cu atoms.

3. Spectra

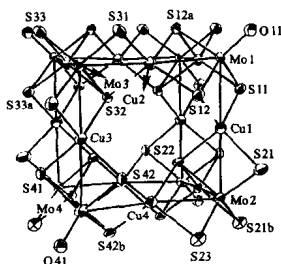
(i) IR spectra The main absorption bands in the IR spectra were attributed, and the relationship between the $\text{M}-\text{S}(\text{M}-\text{S}_i, \text{M}-\mu_2-\text{S}, \text{M}-\mu_3-\text{S}$ and $\text{M}-\mu_4-\text{S})$ stretching absorption frequencies and their bond lengths and Mulliken bond orders was discussed ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$).

(ii) UV - Vis spectra The principal features of complexes **1** ~ **4** were attributed to the charge-transfer transitions within the $[\text{MOS}_3]^{2-}$ moiety ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), and that of the eicosanuclear complex **5** to the charge-transfer transitions within $[\text{MoOS}_3]^{2-}$ and $[\text{MoS}_4]^{2-}$ moieties.

(iii) ^{95}Mo NMR Complexes **2**, **4** and **5** were characterized by ^{95}Mo NMR spectra. Comparing with the references, it is concluded



Dodecanuclear



Eicosanuclear

that the ^{95}Mo chemical shift decreases by 200 ~ 400 upon addition of each Cu(I) cation to the MoS_4^{2-} (or MoOS_3^{2-}) core. Additionally, even though the number of copper atoms around a MoS_4^{2-} (or MoOS_3^{2-}) group is identical, the outside coordination environments of these copper atoms can also influence the ^{95}Mo NMR chemical shift by 60 ~ 200. These are consistent with the reported ^{95}Mo NMR results on $\text{MoO}_{4-n}\text{S}_n^{2-}$ -Cu complexes ($n = 3, 4$).

Part 3 Studies on the New System of the W-Ag-S Polymeric Complexes

1. Synthesis

The system of the polymeric W-Ag-S complexes were established, and thirteen polymeric W-Ag-S complexes have been obtained. Ammonium tetrathiotungstate and silver nitrate were employed as the starting materials for syntheses of the W-Ag-S polymeric complexes except for **11** and **13**. In the syntheses of the later two complexes, the linear chain complexes **10** and **9** were used, respectively.

Without existing other soft-base ligands, the self-assembly of WS_4^{2-} and Ag^+ was found flexible and subject to the valence states and the dimensions of the cations. Appropriate small complementary molecules containing N and O atoms or metallic ions added into the reaction can induce self-assembly of WS_4^{2-} and Ag^+ . Since complementary small molecules contain N and O atoms, and complementary metallic cations are oxygen- and nitrogen-philic, the synergy between polymeric cluster anion, these complementary small molecules (or cations) and solvent not only may urge the formation of new polymeric configuration, but also makes it possible that hydrogenbond su-