

Mo-Ag 类立方烷异四核簇 $[\text{Mo}_2\text{Ag}_2\text{S}_4](\text{TDT})_2(\text{PPh}_3)_2$ 的合成、结构表征和反应性

陈红兵** 卢绍芳* 黄建全 吴镛金 黄小荣

(中国科学院福建物质结构研究所 结构化学国家重点实验室 福州 350002)

摘要 采用 $[2+1+1]$ 的设计合成模式,以二核化合物 $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{TDT})_2](\text{Me}_4\text{N})_2$ (**1**, $\text{TDT} = \text{S}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3^{2-}$)为起始物,与 $\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{NO}_3)$ 反应,首次合成 $[\text{Mo}_2\text{Ag}_2\text{S}_4](\text{TDT})_2(\text{PPh}_3)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**2**)的类立方烷异四核簇合物.文中报道了该化合物的晶体结构、红外光谱、紫外可见光谱和电化学研究结果,以此簇合物和过量的 $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{dtp}$ [$\text{dtp} = \text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2$]反应发现金属Ag可被Cu取代,形成其同系物 $[\text{Mo}_2\text{Cu}_2\text{S}_4](\text{TDT})_2(\text{PPh}_3)_2$,这是迄今研究较少的原子簇反应类型.化合物的结晶学参数如下:单斜晶系,空间群: $P2_1/n$,晶胞参数: $a=1.7202(4)\text{nm}$, $b=1.7632(3)\text{nm}$, $c=1.9033(8)\text{nm}$, $\beta=99.24(3)^\circ$, $V=5.698(3)\text{nm}^3$, $Z=4$, $D_c=1.69\text{g}/\text{cm}^3$.对于6158个衍射,最终结构偏离因子 $R=0.040$, $R_w=0.048$.

关键词 Mo-Ag 四核原子簇,设计合成,晶体结构,金属取代反应

利用硫原子对过渡金属具有强的配位能力,通过元件组装设想合成过渡金属原子簇化合物的方法为过渡金属簇合物的合成开辟了一条崭新的途径^[1~4],近年来,采取这一方法已成功合成了许多类立方烷四核簇合物^[5,6],但具有簇芯为 $[\text{Mo}_2\text{Ag}_2\text{S}_4]$ 的异核四核簇至今未见报道,本文报道以 $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{TDT})_2](\text{Me}_4\text{N})_2$ (**1**, $\text{TDT} = \text{S}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3^{2-}$)^[7]为起始物,首次合成 $[\text{Mo}_2\text{Ag}_2\text{S}_4](\text{TDT})_2(\text{PPh}_3)_2$ (**2**)类立方烷异核四核簇合物,并进行了晶体结构分析、谱学和反应性能的研究.

1 实验

1.1 晶体2的合成

将 $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ (204mg, 1.2mmol), PPh_3 (944mg, 3.6mmol)溶于35mL CH_3CN 中,回流片刻至溶液变为澄清,将 $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{TDT})_2](\text{Me}_4\text{N})_2$ (388mg, 0.5mmol)加入以上溶液,在绝氧条件下回流40min,冷却过滤,将滤出的黑褐色粉末又溶于14mL CH_2Cl_2 中,过滤,滤液中加入10mL乙醇,将溶液封住静置,一天后,溶液中析出黑色棱柱状晶体,滤出,用乙醇乙醚分别洗涤,干燥,得120mg **2**,产率29.2%. $\text{C}_{51}\text{H}_{44}\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{S}_8\text{P}_2\text{Cl}_2\text{N}$. (计算值: C, 42.13; H, 3.05; P, 4.26; S, 17.64; Ag, 14.84; Mo, 13.2. 实测值: C, 43.0; H, 3.17; P, 4.29; S, 18.38; Ag, 14.3; Mo, 13.8).其中Ag和Mo是以原子吸收光谱方法分析的.除配体TDT和 PPh_3 的特征振动^[8]外, $518(\text{s})\text{cm}^{-1}$, $462(\text{m})\text{cm}^{-1}$ 归属为 $\text{Mo}-\mu_3\text{-S}$ 的特征伸缩振

1993年7月13日收到. 修改稿1993年10月25日收到.

** 现系西安交通大学信控系教师.

动, $502(\text{m})\text{cm}^{-1}$, $425(\text{m})\text{cm}^{-1}$ 为 Mo-S(TDT) 的特征振动, $348(\text{m})\text{cm}^{-1}$, $360(\text{m},\text{br})\text{cm}^{-1}$ 为 Ag- μ_3 -S 的伸缩振动, 其中 360cm^{-1} 这一宽峰重叠了 Mo-S(TDT) 的振动谱. 据文献报道, M-P 的振动一般在 $460\sim 320\text{cm}^{-1}$ 之间为合理^[9], 故 $420(\text{m})\text{cm}^{-1}$ 归属为 Ag-P(PPh₃) 的伸缩振动.

1.2 仪器及测试条件

红外光谱用 Perkin-Elmer-577 型光谱仪测试, KBr 压片. UV-Vis 在岛津 UV-3000 型紫外可见光谱仪上测试, 以 DMF 为溶剂. 环伏安曲线在 HDC-7 晶体管恒电位仪及 LZ3-204 型函数记录仪上进行, 采用单室三极体系, 用饱和甘汞电极 (SCE) 做参比电极, 玻碳电极为工作电极.

1.3 X 射线衍射结构分析

晶体的结晶学参数及收集衍射数据的条件如表 1 所示. 应该特别说明的是在结构分析的最后阶段, 差电子密度图表明与 Mo(2) 配位的 (TDT) 基团上 CH₃ 的 C 原子在两位置上 [C(27), C(27')] 统计分布, 占有率分别为 0.59 和 0.41. 全部计算在 Micro-VAX II 计算机上用 TEXSAN 程序^[10]进行.

表 1 结晶学参数和收集衍射数据条件

分 子 式	$\text{Mo}_2\text{Ag}_2\text{S}_4[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3]_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$
分子量	1453.86
晶体大小, 颜色	$0.7 \times 0.4 \times 0.2(\text{mm})$, 黑色
晶系	单斜
空间群	$P2_1/n$
晶胞参数	$a = 1.7202(4)\text{ nm}$, $b = 1.7632(3)\text{ nm}$, $c = 1.9033(8)\text{ nm}$, $\beta = 99.24(3)^\circ$, $V = 5.698(3)\text{ nm}^3$
Z	4
$D_c(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.69
$\mu(\text{MoK}\alpha)\text{cm}^{-1}$	15.57
$F(000)$	2880
收集数据仪器, 射线	Rigaku-AFC5R, MoK α ($\lambda = 0.071069\text{ nm}$)
扫描方式, 范围	$\omega-2\theta$, $1^\circ < \theta < 25^\circ$
独立衍射点数 ($I > 3\sigma(I)$ 点数)	10382 (6158)
参数数目	613
结构解析方法	Patterson 和直接法结合
$R(R_w)$	0.040 (0.048)
最后一轮的 $(\Delta/\sigma)\text{max}$	0.67
S	1.14
最大差电子密度峰 (e/nm^3)	0.72×10^3

$$R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|, R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}, S = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / (N_{\text{obs}} - N_{\text{param}})]^{1/2}, W = 1 / \sigma(F_o)^2.$$

2 结果和讨论

表 2 列出全部非氢原子的坐标参数, 表 3 和表 4 分别为主要的键长和键角值, 结构中各苯环的键长键角均为合理值, 不予列出.

表 2 原子坐标及其等效各向同性热参数 ($\times 10^3$)nm²

原 子	x	y	z	B eq
Ag(1)	0.37170(3)	0.23929(3)	0.22914(3)	4.23(3)
Ag(2)	0.53473(4)	0.20540(4)	0.13278(3)	5.35(3)
Mo(1)	0.52637(3)	0.31662(3)	0.25889(3)	3.11(2)
Mo(2)	0.53064(3)	0.15417(3)	0.28102(3)	3.23(2)
S(1)	0.4498 (1)	0.1108 (1)	0.1897 (1)	3.92(8)
S(2)	0.4696 (1)	0.2469 (1)	0.34346(9)	3.59(7)
S(3)	0.6289 (1)	0.2323 (1)	0.2462 (1)	4.27(8)
S(4)	0.4452 (1)	0.3305 (1)	0.15885(9)	3.63(7)
S(11)	0.4933 (1)	0.4143 (1)	0.3344 (1)	4.13(8)
S(12)	0.6300 (1)	0.4011 (1)	0.2447 (1)	4.8 (1)
C(11)	0.5438 (4)	0.4959 (4)	0.3145 (4)	4.4 (3)
C(12)	0.6022 (4)	0.4912 (4)	0.2724 (4)	4.7 (4)
C(13)	0.6421 (4)	0.5564 (5)	0.2564 (5)	5.8 (4)
C(14)	0.6221 (5)	0.6273 (5)	0.2803 (6)	6.6 (5)
C(15)	0.5653 (6)	0.6314 (5)	0.3234 (6)	6.7 (5)
C(16)	0.5266 (5)	0.5678 (5)	0.3406 (5)	5.6 (4)
C(17)	0.6617 (7)	0.6972 (7)	0.2583 (8)	10.8 (8)
S(21)	0.6401 (1)	0.0710 (1)	0.2913 (1)	4.9 (1)
S(22)	0.4995 (1)	0.0808 (1)	0.3762 (1)	4.8 (1)
C(21)	0.6207 (5)	-0.0048 (4)	0.3458 (4)	5.0 (4)
C(22)	0.5584 (5)	-0.0012 (4)	0.3830 (4)	4.8 (4)
C(23)	0.5458 (6)	-0.0607 (5)	0.4278 (4)	6.0 (4)
C(24)	0.5951 (7)	-0.1235 (6)	0.4355 (5)	6.9 (5)
C(25)	0.6583 (7)	-0.1256 (5)	0.4001 (6)	7.3 (6)
C(26)	0.6719 (6)	-0.0681 (5)	0.3552 (5)	6.6 (5)
*C(27)	0.586 (1)	-0.1906 (8)	0.4783 (8)	6.5 (8)
*C(27')	0.708 (2)	-0.187 (1)	0.425 (2)	9 (2)
P(11)	0.2354 (1)	0.2070 (1)	0.2127 (1)	3.43(7)
C(31)	0.2210 (4)	0.1278 (4)	0.2704 (4)	3.6 (3)
C(32)	0.1740 (4)	0.0659 (4)	0.2488 (4)	4.6 (4)
C(33)	0.1675 (5)	0.0067 (5)	0.2937 (5)	5.7 (4)
C(34)	0.2077 (5)	0.0080 (5)	0.3606 (5)	5.5 (4)
C(35)	0.2560 (6)	0.0685 (5)	0.3839 (4)	6.0 (5)
C(36)	0.2624 (5)	0.1278 (4)	0.3386 (4)	5.0 (4)
C(41)	0.1675 (4)	0.2821 (4)	0.2301 (3)	3.7 (3)
C(42)	0.0951 (5)	0.2671 (5)	0.2480 (4)	4.6 (4)
C(43)	0.0439 (5)	0.3254 (5)	0.2578 (5)	5.6 (4)
C(44)	0.0663 (6)	0.3994 (5)	0.2489 (5)	6.0 (5)
C(45)	0.1377 (6)	0.4146 (5)	0.2312 (5)	6.5 (5)
C(46)	0.1890 (5)	0.3566 (5)	0.2230 (5)	5.5 (4)
C(51)	0.1986 (4)	0.1735 (4)	0.1232 (4)	4.0 (3)
C(52)	0.2448 (5)	0.1259 (5)	0.0915 (5)	6.2 (5)
C(53)	0.2223 (7)	0.0976 (7)	0.0234 (6)	8.4 (6)
C(54)	0.1516 (7)	0.1183 (7)	-0.0129 (5)	7.6 (6)
C(55)	0.1032 (6)	0.1645 (6)	0.0172 (5)	7.2 (5)
C(56)	0.1261 (5)	0.1930 (5)	0.0852 (4)	5.6 (4)
P(21)	0.5570 (1)	0.2044 (1)	0.0125 (1)	4.5 (1)
C(61)	0.5550 (5)	0.3012 (4)	-0.0204 (4)	4.7 (4)
C(62)	0.5850 (6)	0.3573 (5)	0.0282 (5)	6.2 (5)
C(63)	0.5843 (7)	0.4319 (6)	0.0055 (7)	7.7 (6)
C(64)	0.5560 (7)	0.4514 (6)	-0.0634 (8)	7.8 (6)
C(65)	0.5282 (6)	0.3965 (7)	-0.1103 (6)	7.3 (6)
C(66)	0.5268 (5)	0.3214 (5)	-0.0902 (5)	5.7 (4)
C(71)	0.6512 (5)	0.1653 (4)	-0.0009 (4)	4.6 (4)

(续表 1)

原 子	x	y	z	B eq
C(72)	0.6955 (6)	0.1223 (5)	0.0509 (5)	5.9 (4)
C(73)	0.7678 (6)	0.0939 (6)	0.0430 (6)	7.2 (5)
C(74)	0.7975 (6)	0.1075 (6)	-0.0186 (6)	7.4 (6)
C(75)	0.7549 (6)	0.1497 (7)	-0.0713 (5)	7.3 (6)
C(76)	0.6823 (5)	0.1787 (5)	-0.0623 (4)	6.0 (4)
C(81)	0.4824 (5)	0.1529 (4)	-0.0476 (4)	4.6 (4)
C(82)	0.4952 (5)	0.0843 (5)	-0.0770 (5)	6.1 (5)
C(83)	0.4356 (7)	0.0468 (5)	-0.1189 (6)	7.2 (5)
C(84)	0.3623 (6)	0.0769 (6)	-0.1346 (5)	7.0 (6)
C(85)	0.3470 (6)	0.1446 (6)	-0.1066 (6)	7.8 (6)
C(86)	0.4071 (6)	0.1832 (6)	-0.0629 (6)	7.1 (5)
C(01)	0.737 (1)	0.1749 (8)	0.482 (1)	20 (2)
Cl(1)	0.8173 (3)	0.1254 (3)	0.4590 (3)	16.6 (4)
Cl(2)	0.6719 (3)	0.1225 (3)	0.5212 (3)	17.7 (4)

* C(27), C(27') 的占有率分别为 0.59 和 0.41.

表 3 主要键长 (nm)

* Ag(1)—Ag(2)	0.3638 (1)	Mo(1)—S(11)	0.2371(2)
Ag(1)—Mo(1)	0.29624(9)	Mo(1)—S(12)	0.2371(2)
Ag(1)—Mo(2)	0.3136 (1)	Mo(2)—S(1)	0.2182(2)
Ag(2)—Mo(2)	0.2974 (1)	Mo(2)—S(2)	0.2363(2)
Ag(2)—Mo(1)	0.3121 (1)	Mo(2)—S(3)	0.2356(2)
Mo(1)—Mo(2)	0.2894 (1)	Mo(2)—S(21)	0.2370(2)
Ag(1)—S(1)	0.2797 (2)	Mo(2)—S(22)	0.2357(2)
Ag(1)—S(2)	0.2532 (2)	S(11)—C(11)	0.1755(8)
Ag(1)—S(4)	0.2553 (2)	S(12)—C(12)	0.1763(8)
Ag(1)—P(11)	0.2383 (2)	S(21)—C(21)	0.1756(8)
Ag(2)—S(1)	0.2568 (2)	S(22)—C(22)	0.1758(8)
Ag(2)—S(3)	0.2527 (2)	P(11)—C(31)	0.1817(7)
Ag(2)—S(4)	0.2780 (2)	P(11)—C(41)	0.1831(7)
Ag(2)—P(21)	0.2382 (2)	P(11)—C(51)	0.1819(7)
Mo(1)—S(2)	0.2358 (2)	P(21)—C(61)	0.1817(8)
Mo(1)—S(3)	0.2349 (2)	P(21)—C(71)	0.1817(8)
Mo(1)—S(4)	0.2187 (2)	P(21)—C(81)	0.1819(8)

括号中给出最后一位数的标准偏差.

* 此为 Ag...Ag 间隔, 其值表明两个 Ag 原子未直接成键.

表 4 主要键角 (°)

Mo(1)—Ag(1)—Mo(2)	56.58 (2)	S(11)—Mo(1)—S(12)	82.57(7)
Mo(1)—Ag(1)—Ag(2)	55.29 (2)	S(1)—Mo(2)—S(3)	112.03(8)
Mo(2)—Ag(1)—Ag(2)	51.43 (3)	S(1)—Mo(2)—S(2)	111.40(7)
Mo(1)—Ag(2)—Mo(2)	56.65 (3)	S(3)—Mo(2)—S(2)	97.69(7)
Mo(1)—Ag(2)—Ag(1)	51.29 (2)	S(1)—Mo(2)—S(21)	104.18(8)
Mo(2)—Ag(2)—Ag(1)	55.54 (3)	S(1)—Mo(2)—S(22)	103.04(8)
Mo(2)—Mo(1)—Ag(1)	64.74 (2)	S(2)—Mo(2)—S(21)	142.92(7)
Mo(2)—Mo(1)—Ag(2)	59.12 (3)	S(2)—Mo(2)—S(22)	79.55(7)
Ag(1)—Mo(1)—Ag(2)	73.42 (3)	S(3)—Mo(2)—S(21)	77.81(7)
Mo(1)—Mo(2)—Ag(2)	64.23 (2)	S(3)—Mo(2)—S(22)	143.01(8)
Mo(1)—Mo(2)—Ag(1)	58.68 (2)	S(21)—Mo(2)—S(22)	82.69(8)
Ag(2)—Mo(2)—Ag(1)	73.03 (3)	Mo(2)—S(1)—Ag(1)	77.00(6)
P(11)—Ag(1)—S(1)	106.03 (6)	Mo(2)—S(1)—Ag(2)	77.05(7)

(续表 4)

P(11)—Ag(1)—S(2)	129.04 (7)	Ag(2)—S(1)—Ag(1)	85.29(6)
P(11)—Ag(1)—S(4)	129.87 (6)	Mo(1)—S(2)—Mo(2)	75.61(6)
S(2)—Ag(1)—S(1)	89.49 (6)	Mo(1)—S(2)—Ag(1)	74.47(6)
S(2)—Ag(1)—S(4)	95.74 (6)	Mo(2)—S(2)—Ag(1)	79.60(6)
S(4)—Ag(1)—S(1)	94.01 (6)	Mo(1)—S(3)—Mo(2)	75.93(6)
P(21)—Ag(2)—S(3)	130.00 (8)	Mo(1)—S(3)—Ag(2)	79.49(6)
P(21)—Ag(2)—S(1)	126.23 (7)	Mo(2)—S(3)—Ag(2)	74.94(6)
P(21)—Ag(2)—S(4)	110.90 (7)	Mo(1)—S(4)—Ag(1)	76.93(6)
S(1)—Ag(2)—S(4)	94.07 (6)	Mo(1)—S(4)—Ag(2)	76.81(6)
S(3)—Ag(2)—S(1)	95.23 (6)	Ag(1)—S(4)—Ag(2)	85.91(6)
S(3)—Ag(2)—S(4)	89.78 (6)	C(11)—S(11)—Mo(1)	106.8 (3)
S(3)—Mo(1)—S(2)	98.03 (7)	C(12)—S(12)—Mo(1)	106.7 (3)
S(4)—Mo(1)—S(2)	112.10 (7)	C(21)—S(21)—Mo(2)	107.2 (3)
S(4)—Mo(1)—S(3)	111.51 (7)	C(22)—S(22)—Mo(2)	107.9 (3)
S(4)—Mo(1)—S(11)	105.34 (7)	C(31)—P(11)—Ag(1)	109.4 (2)
S(4)—Mo(1)—S(12)	102.55 (8)	C(41)—P(11)—Ag(1)	116.5 (2)
S(2)—Mo(1)—S(11)	78.41 (7)	C(51)—P(11)—Ag(1)	112.8 (2)
S(2)—Mo(1)—S(12)	143.73 (7)	C(61)—P(21)—Ag(2)	109.1 (3)
S(3)—Mo(1)—S(11)	141.23 (7)	C(71)—P(21)—Ag(2)	115.0 (3)
S(3)—Mo(1)—S(12)	78.20 (7)	C(81)—P(21)—Ag(2)	113.7 (2)

括号中给出最后一位数的标准偏差。

图 1 为簇分子的构型图。从图 1 可见，本文簇合物分子是由类立方烷簇芯 $[\text{Mo}_2\text{Ag}_2\text{S}_4]^{4+}$ ，

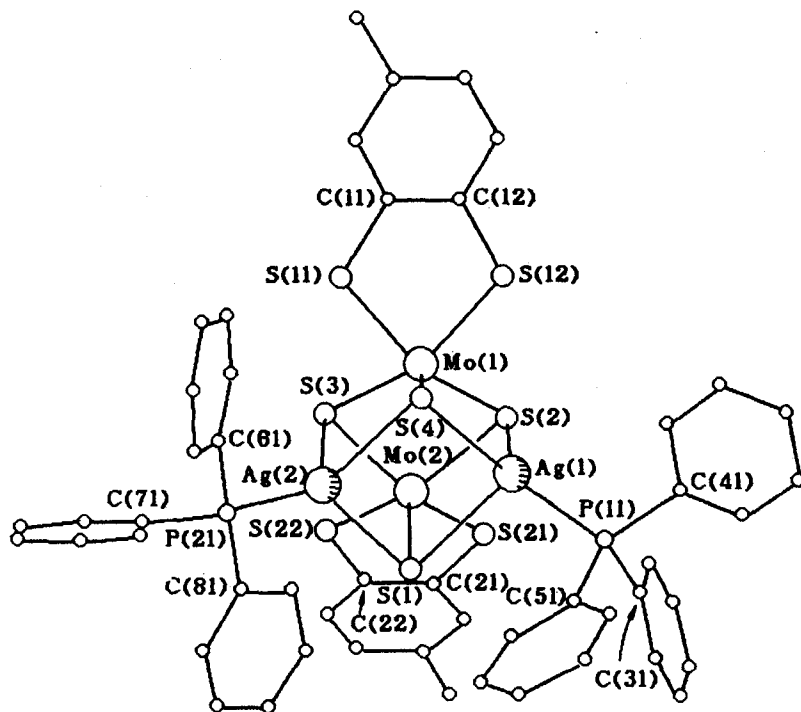
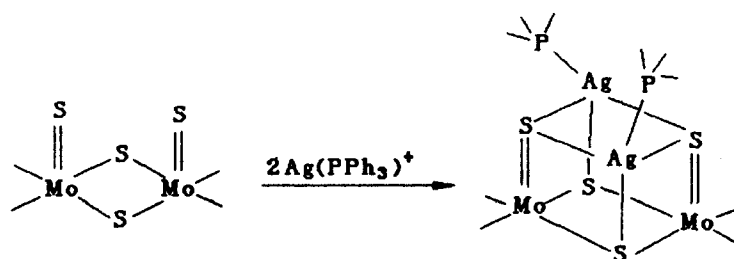


图 1 $[\text{Mo}_2\text{Ag}_2\text{S}_4](\text{TDT})_2(\text{PPh}_3)_2(2)$ 的簇分子构型

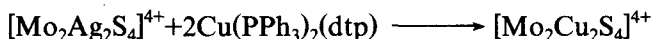
两个 $(\text{TDT})^{2-}$ 配体和两个 PPh_3 配体组成中性四核异核簇，可以看成是两个 $\text{Ag}(\text{PPh}_3)^+$ 离子以原二核 $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{TDT})_2]^{2-}$ 簇阴离子的桥基 S 和端基 S 为接点组装而成的，其组装过程可示意如下：



这就是[2+1+1]合成模式,即以二个二核原子簇化合物为元件与两个化学计量的单核化合物簇合为四核簇.簇芯中存在五个M—M键,有一较强的Mo—Mo键[0.2894(1)nm]和四个较弱的Mo—Ag键[0.29624(9)nm; 0.2974(1)nm; 0.3121(1)nm; 0.3136(1)nm]. Ag…Ag之间无直接的键合[距离 0.3638(1)nm],因而四个金属形成蝶形构型,Mo原子处于四角锥五配位环境,Ag原子处于略有畸变的四面体配位.簇芯中的Mo— μ_3 -S有两种类型,一种是由原二核元件的Mo— μ_2 -S演变的,组装后键长平均值由原来的0.233nm伸长为0.236nm.另一种是原二核元件的Mo= S演变的.组装后键长平均值由0.212nm伸长为0.218nm,两者分别对应于红外光谱的462和518cm⁻¹振动谱峰,相应地,Ag— μ_3 -S也有两种类型,其平均键长分别为0.2545和0.2789nm.

原二核簇1和化合物2的紫外-可见光谱比较(如图2所示).可以看到簇合物2相应的S→Mo原子的电荷迁移吸收峰呈现红移现象.此外,这两个化合物的环伏安曲线比较也表明,化合物2的还原电位(-1.18/-1.03V)比1(-1.33/-1.28V)存在正移现象,即较二核簇更易于还原.

研究2的反应性我们发现了一个重要的实验事实,即[Mo₂Ag₂S₄]⁴⁺簇能够通过过量的Cu(PPh₃)₂(dtp)反应转化为[Mo₂Cu₂S₄]⁴⁺簇,而相反的转化不能实现,这一转化通过以下的金属置换反应实现:



产物的红外光谱及元素定量分析证明其分子式确系[Mo₂Cu₂S₄](TDT)₂(PPh₃)₂.这一金属置换反应的事实说明S—Cu(I)亲和性强于S—Ag(I)亲和性,上述研究与日本学者 Shibahara^[11]最近所报道的金属置换反应一起,成为含金属钼类立方烷簇合物金属置换反应的两例.有关这方面的研究尚不多见,值得进一步加以研究.

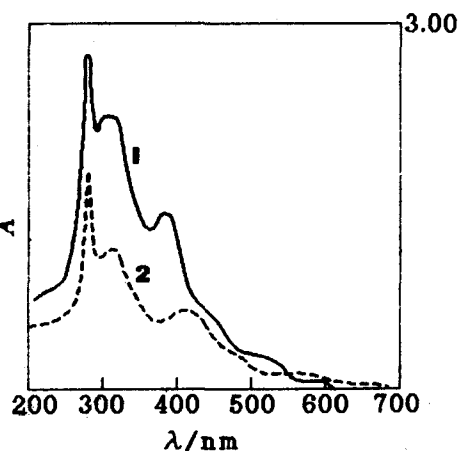


图2 晶体1,2的UV-vis谱图

- 1 272nm($\epsilon = 3.1 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$)
 300nm($\epsilon = 2.5 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$)
 376nm($\epsilon = 1.6 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$)
 2 272nm($\epsilon = 4.7 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$)
 310nm($\epsilon = 3.33 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$)
 408nm($\epsilon = 1.71 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$)
 (1 浓度: $9.01 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$;
 2 浓度: $3.78 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

致谢: 本所陈文章副研究员提供紫外-可见光谱和电化学性能测试, 张琳娜教授、郑瑜副研究员在红外光谱归属上给予帮助, 在此一并致谢.

参考文献

- 1 卢嘉锡, 庄伯涛, 结构化学, 1989, 8(4), 233.
- 2 吴新涛, 卢嘉锡, 结构化学, 1989, 8(5), 399.
- 3 Wu, X-T.; Lu, S-F.; Zhu, N-Y.; Wu, Q-J.; Lu, J-X., *Inorg. Chim. Acta.*, **1987**, 133, 39.
- 4 Zhu, N-Y.; Zheng, Y-F.; Wu, X-T., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 780.
- 5 (a) Shibahara, T.; Akashi, H.; Kuroya, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 1342.
(b) Shibahara, T.; Yamasaki, M.; Akashi, H.; Katayama, T., *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 2693.
(c) Shibahara, T.; Akashi, H.; Kuroya, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 3313.
- 6 (a) Lu, S-F.; Huang, J-Q.; Huang, Z-X.; Wu, Q-J.; Chen, W-Z.; Lu, G-T.; Sun, Q-L.; Huang, J-L., *Inorg. Chim. Acta.*, **1990**, 176, 36.
(b) Lu, S-F.; Zhu, N-Y.; Wu, X-T.; Wu, Q-J.; Lu, J-X., *J. Mol. Struct.*, **1989**, 197, 15.
- 7 陈红兵, 硕士论文, 中国科学院福建物质结构研究所, 福州, 1992.
- 8 Sadtler Standard Spectra 21307K.
- 9 Adams, David M., "Metal-Ligand and Related Vibrations", Edward Arnold (Publishers) Ltd, London, 1969, p. 321.
- 10 TEXSAN Version 2.0 Molecular Structure Corporation 3304 Longmire Drive College Station, TX 77840.
- 11 Shibahara, T.; Asano, T.; Sakane, G. *Polyhedron*, **1991**, 10(19), 2351.

**The Synthesis Structural Characterization and Reactivity of a
Mo-Ag Cubane-Like Heterometallic Tetranuclear Cluster
[Mo₂Ag₂S₄](TDT)₂(PPh₃)₂**

Chen, Hong-Bing Lu, Shao-Fang* Huang, Jian-Quan
Wu, Qiang-Jin Huang, Xiao-Ying

(Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, State Key Laboratory of Structural Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Fuzhou, 350002)

Abstract Taking [Mo₂S₄(TDT)₂] (Me₄N)₂ (**1**, TDT = S₂C₆H₃CH₃²⁻) as starting material, [Mo₂Ag₂S₄](TDT)₂(PPh₃)₂ (**2**) was obtained from the reaction of **1** with Ag(PPh₃)₃(NO₃) by [2+1+1] mode. This is the first example for the compound containing [Mo₂Ag₂S₄]⁴⁺ cluster core. In this paper, the results of IR, UV-Vis, a single crystal X-ray study and electrochemical CV curve for the compounds **2** are reported. When this cluster react with a excess Cu(PPh₃)₂dtp, its copper analogy [Mo₂Cu₂S₄](TDT)₂(PPh₃)₂ was isolated. This reaction can be regarded as a metal replacement reaction, which is a novel type of reaction so far.

Crystal data of **2**: Monoclinic, S.G. *P*2₁ / *n*. *a* = 1.7202(4)nm, *b* = 1.7632(3)nm, *c* = 1.9033(8)nm, β = 99.24(3)°, *V* = 5.698(3)nm³, *Z* = 4, *D*_c = 1.69g/cm³ For 6158 reflections. *R* = 0.040, *R*_w = 0.048.