

# 五配位铁硫化合物 (Et<sub>4</sub>N)<sub>4</sub>[Fe<sub>2</sub>(S, X-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-o)<sub>4</sub>] 的合成与晶体结构\*

康北笙 翁林红 黄梁仁 卢嘉锡

(中国科学院福建物质结构研究所, 福州结构化学开放实验室, 福州)

利用无水FeCl<sub>3</sub>与双齿配体Na<sub>2</sub>BDT或Na<sub>2</sub>MP(Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub>X-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-o; X=S, BDT; X=O, MP)在乙醇溶液中反应, 然后加入沉淀剂Et<sub>4</sub>NBr, 可以得到双核铁硫化合物(Et<sub>4</sub>N)<sub>4</sub>[Fe<sub>2</sub>(S, X-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-o)<sub>4</sub>] (1, X=S; 2, X=O)。它们分别具有以双硫或双氧桥联起来的五配位扭曲三角双锥构型的铁原子。分子为心对称, 核心Fe<sub>2</sub>X<sub>2</sub><sup>4+</sup>为平面。每个铁原子上的二个苯环平面A和B相互近于平行(1, 二面角10.1°)或近于垂直(2, 二面角100.2°), 但铁原子与XSCC平面非共面。Fe原子离平面0.05~0.5 Å。2是第一个以双齿配位的双氧桥铁硫化合物, 它既含有桥基氧原子又具有端基氧原子, 对研究含氧配位的铁原子周围环境, 为模拟固氮酶中的“P簇”, 有一定意义。

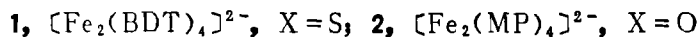
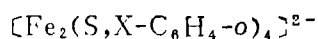
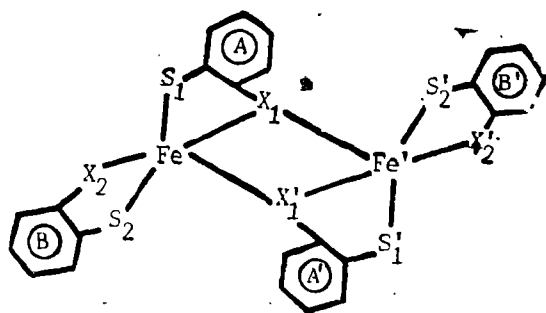
**关键词:** 铁硫化合物 五配位铁化合物 邻苯二硫酚配体 邻苯二氧酚配体 晶体结构

人们在研究固氮酶的固氮活性中心—钼铁蛋白时, 发现其组份之一的“P簇”, 虽然也是由相似于铁硫蛋白Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub><sup>2+</sup>的核心簇构成, 但各种谱学研究表明, “P簇”可能含有一个或多个的五配位铁原子<sup>[1]</sup>, 因此含五配位铁的簇化合物的研究引起了人们的兴趣。早在1966年即有双齿五配位铁硫化合物的报道<sup>[2]</sup>。Liu<sup>[3]</sup>及Ibers<sup>[4]</sup>等曾用不同方法合成了[Fe<sub>2</sub>(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S)<sub>4</sub>][Et<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>, 并测定了晶体结构。Schultz<sup>[5]</sup>和Hamilton<sup>[6]</sup>分别报道了化合物阴离子[Fe<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>和[Fe<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>。其他还有四和五配位混合的铁硫簇合物<sup>[7]</sup>。此外, 对固氮酶第一组份钼铁蛋白的EXAFS研究表明, 在Fe原子周围1.84 Å处有1~2个氧原子(或氮原子)<sup>[8]</sup>。因此合成含有氧配位的铁硫或钼铁硫簇合物, 研究其结构与性能的关系, 成为化学模拟生物固氮研究的一个重要内容。

本文于1987年2月10日收到。

\* 本工作由中国科学院自然科学基金资助。

由于含五配位铁原子与含硫或氧配位的化合物同时具备上述二种结构特征及生物学意义, 它们的合成与化学性质研究具有特殊意义, 并促使我们开展了此项工作。本文报道  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Fe}_2(\text{S}, \text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{o})_4]$  ( $\text{X} = \text{S}$ , **1**;  $\text{X} = \text{O}$ , **2**) 的合成以及 **1** 和 **2**· $2\text{CH}_3\text{CN}$  的晶体结构。它们的谱学研究结果将另文报道



## 实 验

所有操作均在惰性气氛氮中进行。溶剂经分子筛干燥, 蒸馏并除氧后使用。红外光谱在 Perkin-Elmer 577 型分光光度仪上测定。

**一、 $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Fe}_2(\text{BDT})_4]$  ( $\text{BDT} = \text{S}, \text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{o}$ ) **1** 的合成:** 将 0.91g (5.6 mmole) 无水  $\text{FeCl}_3$  溶于 30ml 无水乙醇中, 慢慢滴入到  $\text{Na}_2\text{BDT}$  [由 0.65g (0.0283 mole) 金属钠和 2.0g (0.011 mole)  $\text{H}_2\text{BDT}$  制得] 的 30ml 乙醇溶液中, 在室温搅拌 30min 后过滤, 向滤池中加入足够量的  $\text{Et}_4\text{NBr}$  的乙醇溶液, 立刻有紫黑色微晶析出。过滤并干燥后, 产率 76%。产物可从  $70^\circ\text{CH}_3\text{CN}$  中重结晶。  $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{S}_8$ , 计算值: H, 6.05; Fe, 11.97; N, 3.00; S, 27.49。实测值: H, 6.01; Fe, 11.81; N, 3.21; S, 27.65;  $\gamma_{\text{max}}$  (KBr):  $362\text{ cm}^{-1}$  (Fe-S)

**二、 $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Fe}_2(\text{MP})_4]$  ( $\text{MP} = \text{O}, \text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{o}$ ) **2** 的合成:** 将溶解在 30ml 无水乙醇中的 1.0g (6.15 mmole) 无水  $\text{FeCl}_3$  慢慢滴入到溶于 30ml 乙醇的 2.64g (15.5 mmole)  $\text{NaMP}$  (由 0.71g 金属钠及 2.3g  $\text{H}_2\text{MP}$  制得) 溶液中, 室温搅拌 30min 后过滤。向墨绿色滤液加入溶于 10ml 乙醇的  $\text{Et}_4\text{NBr}$ , 溶液变黑色并立即析出黑色微晶, 用  $60^\circ\text{CH}_3\text{CN}$  重结晶, 得到分析纯的黑色晶体 **2**· $2\text{CH}_3\text{CN}$ 。  $\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{Fe}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_4$ , 计算值: C, 55.57; H, 6.57; Fe, 11.75; S, 13.49。实验值: C, 53.77; H, 6.87; Fe, 12.18; S, 13.51。  $\gamma_{\text{max}}$  (KBr): 578, 570 (Fe-O); 385, 340 (Fe-S)  $\text{cm}^{-1}$ 。

**三、晶体结构测定:** 从乙腈溶液中可以得到衍射用的单晶。在 CAD-4 衍射仪上测定化合物 **1** 和 **2**· $\text{CH}_3$  的晶体单胞参数及收集 X-射线衍射强度数据。其结果列于表 1 中。所收集的强度数据经  $L_p$  因子及经验吸收校正后使用。二个化合物的晶体结构均用重原子法在 SDP11/70 计算机上使用 PDP 程序包解出。经 Fourier 合成及全矩阵最小二乘法对全部非氢原子的坐标及各向异性热参数进行修正, 全部氢原子参加结构因子计算。

表1  $(Et_4N)_2[Fe_2(BDT)_4](1)$ 和 $(Et_4N)_2[Fe_2(MP)_4] \cdot 2CH_3CN$   
 $(2 \cdot 2CH_3CN)$ 的单元及晶谱参数

Table 1 Crystallographic Data for  $(Et_4N)_2[Fe_2(BDT)_4](1)$  and  
 $(Et_4N)_2[Fe_2(MP)_4](2) \cdot 2CH_3CN$

| parameter                                     | 1                        | $2 \cdot 2CH_3CN$           |
|-----------------------------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| formula                                       | $C_{41}H_{50}Fe_2N_2S_8$ | $C_{44}H_{52}Fe_2N_4O_4S_4$ |
| mol wt                                        | 933.11                   | 950.95                      |
| $a$ , Å                                       | 8.151(9)                 | 11.580(2)                   |
| $b$ , Å                                       | 24.670(3)                | 16.731(6)                   |
| $c$ , Å                                       | 10.931(2)                | 12.869(2)                   |
| $\beta$ , deg                                 | 97.86(7)                 | 98.07(2)                    |
| $V$ , Å <sup>3</sup>                          | 2178(4)                  | 2469(2)                     |
| $Z$                                           | 2                        | 2                           |
| $d_{cal}$ , g/cm <sup>3</sup>                 | 1.123                    | 1.278                       |
| space group                                   | $P2_1/c$                 | $P2_1/n$                    |
| radiation                                     | Mo $K_\alpha$            | Mo $K_\alpha$               |
| $\theta_{max}$ , deg                          | 26                       | 25                          |
| unique reflections<br>( $I \geq 3\sigma(I)$ ) | 3685                     | 2242                        |
| $R$                                           | 0.029                    | 0.069                       |

## 结果和讨论

**一、合成:** 以 $Fe_2S_2^{2+}$ 为核心骨架的化合物, 已被广泛的研究。随着对铁硫蛋白的深入了解, 例如对从 $MoFe_p$ 中分离得到的核心与含铁和硫原子的“P簇”的各种谱学测定结果表明, 各个铁原子周围环境不尽相同, 可能有一个或多个的五配位铁原子存在; 也可能有非半胱氨酸类配体, 即非硫基配体。因此合成含有非硫配体(主要为含氧配体)的五配位铁硫化合物成为无机化学工作者的兴趣所在。

我们利用无水 $FeCl_3$ 和含全硫(BDT)或氧硫(MP)配体的钠盐在质子极性溶剂乙醇中反应, 加入 $Et_4NBr$ 为沉淀剂, 可以分别得到双硫桥( $X = S$ )或双氧桥( $X = O$ )的双核五配位铁化合物1和2。它们的晶体和分子结构由于氧和硫原子的半径及电负性的不同, 而产生较大差别。

**二、结构描述:** 图1和图2分别为化合物1和 $2 \cdot 2CH_3CN$ 的阴离子结构图, 表2和表3分别为它们的原子坐标及热参数。它们的有关结构参数列于表4中, 二个化合物阴离子 $[Fe_2(X, S-C_6H_4-o)_4]^{2-}$ 呈心对称结构。二个Fe原子由二个BDT或MP分子的X原子( $X = S, 1; X = O, 2$ )桥联起来, 成为一个平面 $Fe_2X_2^{2+}$ 菱形。由于1与2中 $Fe \cdots Fe'$ 距离相差不多( $\Delta = 0.017 \text{ Å}$ ), 而 $Fe-O$ 键长必小于 $Fe-S$ , 因此夹角 $Fe-X-Fe'$ 在 $Fe_2O_2^{2+}$ 中比在 $Fe_2S_2^{2+}$ 中大 $18.1^\circ$ 也是可以理解的。在1中每个五配位铁原子的 $FeS_5$ 单元形成扭曲的四方锥结构, 锥顶为 $S_1'$ 。四方锥的基面由 $S_1, S_2, S_3, S_4$ 组成, 每个硫原子S

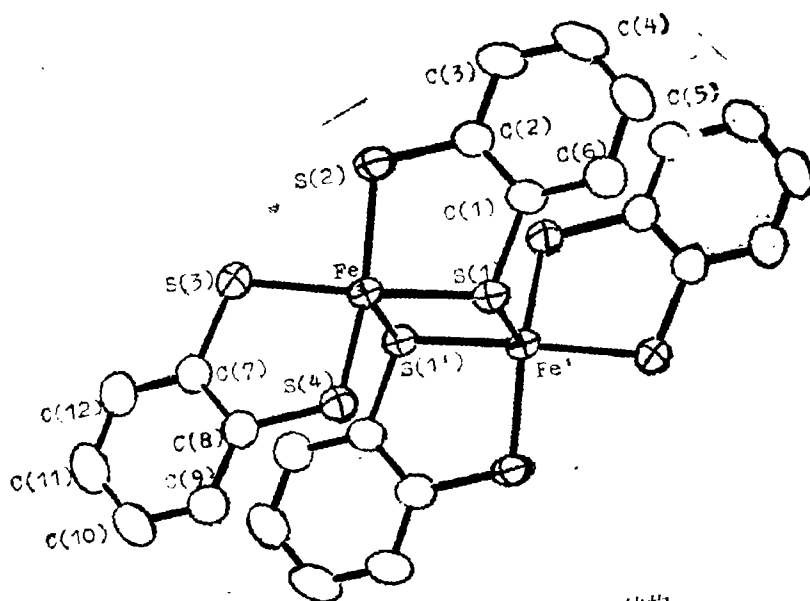


图1 阴离子 $[\text{Fe}_2(\text{BDT})_4]^{2-}$ 的晶体结构  
Fig.1 Stereoview of anion  $[\text{Fe}_2(\text{BDT})_4]^{2-}$

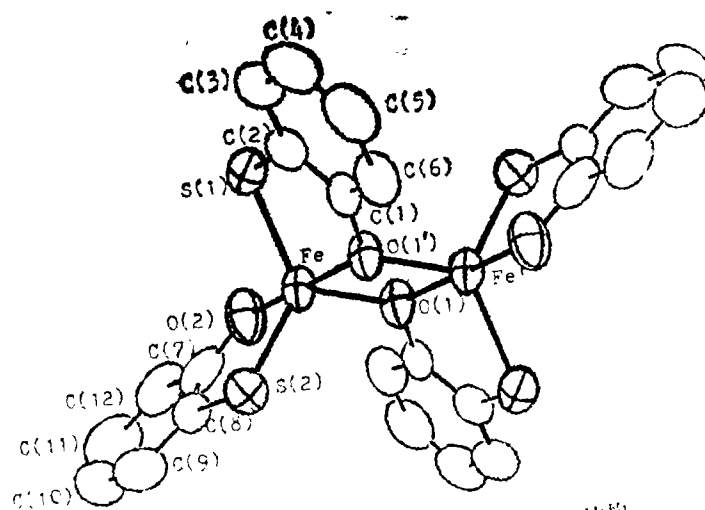


图2 阴离子 $[\text{Fe}_2(\text{MP})_4]^{2-}$ 的晶体结构  
Fig.2 Stereoview of anion  $[\text{Fe}_2(\text{MP})_4]^{2-}$

( $n = 1, 2, 3, 4$ ) 偏离最小二乘平面  $\pm 0.12 \text{ \AA}$ ,  $\text{Fe}(\text{II})$  离子距基面  $0.383 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{S}_1'-\text{Fe}-\text{Sn}$  ( $n = 1 \sim 4$ ) 为  $103.8 \sim 96.1^\circ$ 。在化合物 **2** 中每个五配位 Fe 原子周围形成以  $\text{O}_1'$  和  $\text{O}_2$  为顶点的扭曲三角双锥构型,  $\angle \text{O}_1'-\text{Fe}-\text{O}_2$  为  $175.8^\circ$ ,  $\text{Fe}(\text{II})$  离子距  $\text{O}_1'\text{S}_1\text{S}_2$  平面  $0.177 \text{ \AA}$ 。

表2  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Fe}_2(\text{BDT})_4]$  的原子座标和热参数Table 2 Atomic Coordinate, Thermal Parameters and Standard Deviations for  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Fe}_2(\text{BDT})_4]$ 

| atom | X           | Y          | Z          | B <sub>eq.</sub> |
|------|-------------|------------|------------|------------------|
| Fe   | 0.05482(4)  | 0.44738(1) | 0.43498(3) | 2.657(6)         |
| S1   | 0.19210(7)  | 0.52554(2) | 0.47054(5) | 2.84(1)          |
| S2   | -0.00854(8) | 0.47110(3) | 0.23725(5) | 3.27(1)          |
| S3   | -0.02905(8) | 0.36356(3) | 0.38159(6) | 3.29(1)          |
| S4   | 0.21892(8)  | 0.41222(3) | 0.59417(6) | 3.37(1)          |
| N    | 0.4655(2)   | 0.11979(8) | 0.6631(2)  | 3.25(4)          |
| C1   | 0.1662(3)   | 0.5605(1)  | 0.3279(2)  | 2.94(5)          |
| C2   | 0.0768(3)   | 0.5359(1)  | 0.2256(2)  | 3.02(5)          |
| C3   | 0.0580(3)   | 0.5636(1)  | 0.1125(2)  | 3.74(5)          |
| C4   | 0.1250(4)   | 0.6145(1)  | 0.1044(3)  | 4.57(6)          |
| C5   | 0.2135(4)   | 0.6383(1)  | 0.2053(3)  | 4.66(6)          |
| C6   | 0.2366(4)   | 0.6113(1)  | 0.3178(3)  | 3.98(6)          |
| C7   | 0.0327(3)   | 0.3244(1)  | 0.5139(2)  | 3.11(5)          |
| C8   | 0.1433(3)   | 0.3465(1)  | 0.6087(2)  | 3.13(5)          |
| C9   | 0.1891(4)   | 0.3159(1)  | 0.7154(3)  | 4.03(6)          |
| C10  | 0.1240(4)   | 0.2648(1)  | 0.7279(3)  | 4.51(6)          |
| C11  | 0.0166(4)   | 0.2130(1)  | 0.6330(3)  | 4.71(7)          |
| C12  | -0.0279(4)  | 0.2718(1)  | 0.5263(3)  | 4.02(6)          |
| C20  | 0.3732(3)   | 0.1418(1)  | 0.7629(3)  | 4.05(6)          |
| C21  | 0.1781(5)   | 0.1618(2)  | 0.8758(3)  | 6.29(9)          |
| C30  | 0.3347(3)   | 0.1037(1)  | 0.5572(3)  | 4.17(6)          |
| C31  | 0.3970(4)   | 0.0768(2)  | 0.4198(3)  | 5.62(8)          |
| C40  | 0.5709(3)   | 0.0714(1)  | 0.7100(3)  | 3.72(5)          |
| C41  | 0.4795(4)   | 0.0250(1)  | 0.7561(3)  | 4.71(7)          |
| C50  | 0.5828(3)   | 0.1612(1)  | 0.6222(3)  | 4.32(6)          |
| C51  | 0.5047(5)   | 0.2137(2)  | 0.5732(4)  | 6.75(9)          |

在 $2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ 中端基Fe-O的距离为 $1.913 \text{ \AA}$ , 比Fe-EXAFS所测得的 $\text{MoFe}_9$ 中Fe-O(或Fe-N)的距离 $1.84 \text{ \AA}$ <sup>[8]</sup>为大,说明双齿配体可能不是“P簇”模拟物的理想配位体。最近有研究发现,五配位Fe(Ⅲ)化合物轴向(axial)位置的单齿OAr配位基团可以造成特别短的Fe-O距离,如 $[\text{Fe}(\text{saloph}-(\text{CATH}))]$ 中为 $1.828 \text{ \AA}$ <sup>[9]</sup>。但有 $\text{Fe}_3\text{Sn}^{2+}$ 核心的模拟物则以 $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{OC}_6\text{H}_5)_4][\text{Et}_4\text{N}]_2$ <sup>[10]</sup>的 $1.865 \text{ \AA}$ 较为接近。化合物 $2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ 的五配位Fe(Ⅲ)-O平均距离恰介于八面体六配位(如 $[\text{Fe}(\text{O}_1\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{o})_3]^{3-}$ 的 $2.02 \text{ \AA}$ <sup>[11]</sup>)和四面体四配位(如 $[\text{Fe}(\text{salen})_2\text{O}]$ 的 $1.92 \text{ \AA}$ <sup>[12]</sup>)之间。至今尚未发现有双

表3  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Fe}_2(\text{MP})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ 的原子座标和热参数

Table 3 Atomic Coordinate, Thermal Parameters and Standard Deviations for  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Fe}_2(\text{MP})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$

| atom | X          | Y          | Z          | B <sub>eq.</sub> |
|------|------------|------------|------------|------------------|
| Fe   | 0.1105(1)  | 0.01436(8) | -0.0320(1) | 3.72(2)          |
| S1   | 0.1996(2)  | -0.0469(2) | -0.1299(2) | 4.79(6)          |
| S2   | 0.2210(2)  | 0.0987(2)  | 0.1129(2)  | 5.24(6)          |
| O1   | -0.0643(5) | 0.0563(3)  | -0.0451(5) | 4.0(1)           |
| O2   | 0.1416(6)  | 0.1382(4)  | -0.1084(6) | 5.6(2)           |
| C1   | -0.1216(7) | 0.1247(5)  | -0.0331(7) | 3.6(2)           |
| C2   | 0.1915(8)  | -0.1291(6) | -0.0157(8) | 4.1(2)           |
| C3   | -0.2554(9) | 0.1986(7)  | 0.0569(8)  | 5.3(3)           |
| C4   | -0.249(1)  | 0.2616(6)  | -0.012(1)  | 6.1(3)           |
| C5   | -0.182(1)  | 0.2570(6)  | -0.089(1)  | 6.1(3)           |
| C6   | -0.1175(8) | 0.1888(6)  | -0.1001(9) | 5.0(2)           |
| C7   | 0.2111(8)  | 0.1920(6)  | -0.0609(8) | 5.5(2)           |
| C8   | 0.2585(8)  | 0.1840(6)  | 0.0428(8)  | 5.2(2)           |
| C9   | 0.339(1)   | 0.2383(8)  | 0.094(1)   | 8.1(4)           |
| C10  | 0.370(1)   | 0.3058(7)  | 0.035(1)   | 11.0(4)          |
| C11  | 0.319(1)   | 0.3138(7)  | -0.065(1)  | 11.5(4)          |
| C12  | 0.242(1)   | 0.2598(6)  | -0.111(1)  | 7.3(3)           |
| N    | 0.0129(6)  | 0.3981(5)  | 0.2106(5)  | 3.6(2)           |
| C20  | 0.0731(7)  | 0.4058(6)  | 0.3521(7)  | 3.7(2)           |
| C21  | -0.0069(9) | 0.4006(7)  | 0.4310(8)  | 5.1(3)           |
| C30  | -0.0551(9) | 0.3217(6)  | 0.2255(8)  | 5.2(3)           |
| C31  | 0.017(1)   | 0.2457(7)  | 0.241(1)   | 7.5(4)           |
| C40  | -0.0753(8) | 0.4643(7)  | 0.2117(8)  | 5.1(2)           |
| C41  | -0.027(1)  | 0.5483(7)  | 0.2265(9)  | 6.1(3)           |
| C50  | 0.1079(8)  | 0.4011(8)  | 0.1713(8)  | 5.7(3)           |
| C51  | 0.067(1)   | 0.3899(9)  | 0.0559(9)  | 8.3(4)           |
| C13  | 0.410(1)   | 0.5100(9)  | 0.185(1)   | 9.0(4)           |
| C14  | 0.365(2)   | 0.523(1)   | 0.087(1)   | 12.0(5)          |
| N2   | 0.299(2)   | 0.530(1)   | 0.015(1)   | 15.8(6)          |

齿五配体铁硫化合物中Fe(Ⅱ)-O距离接近1.84Å的。本文报道的化合物**2**是第一个以双齿配位的含双氧桥的双核五配位铁硫化合物。

表4 [Fe<sub>2</sub>(S,X-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-o)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>阴离子(X=S, 1; X=O, 2)的结构参数

Table 4 Structural Parameters for Anion [Fe<sub>2</sub>(S,X-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-o)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>  
(X=S, 1; X=O, 2)

| structural parameter                | compound |                       |
|-------------------------------------|----------|-----------------------|
|                                     | 1        | 2·2CH <sub>3</sub> CN |
| atomic distance(Å)                  |          |                       |
| Fe...Fe'                            | 3.148    | 3.165                 |
| Fe-X <sub>1</sub>                   | 2.237    | 2.064                 |
| Fe-S <sub>1</sub>                   | 2.231    | 2.313                 |
| Fe-X <sub>2</sub>                   | 2.230    | 1.913                 |
| Fe-S <sub>2</sub>                   | 2.221    | 2.296                 |
| Fe-X <sub>1</sub> '                 | 2.477    | 2.017                 |
| bond angle(deg)                     |          |                       |
| X <sub>1</sub> -Fe-X <sub>1</sub> ' | 96.4     | 78.3                  |
| X <sub>1</sub> -Fe-S <sub>1</sub>   | 89.2     | 83.6                  |
| X <sub>1</sub> -Fe-X <sub>2</sub>   | 166.6    | 175.8                 |
| X <sub>1</sub> -Fe-S <sub>2</sub>   | 88.1     | 91.9                  |
| S <sub>1</sub> -Fe-X <sub>2</sub>   | 88.1     | 97.5                  |
| S <sub>1</sub> -Fe-S <sub>2</sub>   | 153.7    | 117.6                 |
| X <sub>1</sub> '-Fe-S <sub>1</sub>  | 103.9    | 122.7                 |
| X <sub>1</sub> '-Fe-X <sub>2</sub>  | 97.0     | 97.8                  |
| X <sub>1</sub> '-Fe-S <sub>2</sub>  | 102.5    | 117.8                 |
| X <sub>2</sub> -Fe-S <sub>2</sub>   | 88.5     | 88.2                  |
| Fe-X <sub>1</sub> -Fe'              | 83.6     | 101.7                 |
| dihedral angle(deg)                 | 10.1     | 100.2                 |

分子中FeXSCC为非共面五元环, Fe原子偏离XSCC平面0.05~0.5Å。每个铁原子上的二个苯环平面(A和B)在**1**中相互近于平行(二面角10.1°), 而在**2**·2CH<sub>3</sub>CN中由于受氧及硫原子不同电负性及原子半径的影响而产生较大扭曲, 造成AB二面角达100.2°。我们在对其中电子结构与化学键性质的变化进行理论计算。

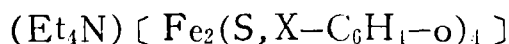
致谢: 对何玲洁同志及化分组全体同志所给予的帮助, 致以诚挚的谢意。

### 参 考 文 献

- [1] Averill, B.A., *Struct. Bonding(Berlin)*, 53, 59(1983).
- [2] Schrauzer, G.N., Maywag, V.P., Finck, H.W., Heinrich, W., *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 4604(1966).
- [3] Liu, Q.T., Cai, J.H., Kang, B.S., *Jiegou Huaxue*, 4, 128(1985).
- [4] Snow, M.R., Thers, J.A., *Inorg. Chem.*, 12, 249(1973).
- [5] Schultz, A.J., Eisenberg, R., *Inorg. Chem.*, 12, 518(1973).

- [6] Hamilton, W.C., Bernal, I., *Inorg.Chem.*, **6**, 2003(1967).  
 [7] Kanatzidis, M.G., Ryan, M., Coucouvanis, D., Simopoulos, A., Kostikas, A., *Inorg.Chem.*, **22**, 179(1983).  
 [8] Antonio, M.R., Teo, B.K., Orme-Johnson, W.H., Nelson, M.J., Groh, S.E., Lindahl, P.A., Kanazlarich, S.M., Averill, B.A., *J. Am.Chem.Soc.*, **104**, 4703(1982).  
 [9] Heistand, R.H., Row, A.L., Que, L., *Inorg.Chem.*, **21**, 676(1982).  
 [10] Cleland, W.E., Holtman, D.A., Sabat, M., Tbers, J.A., DeFotis, G.C., Averill, B.A., *J. Am.Chem.Soc.*, **105**, 6021(1983).  
 [11] Raymond, K.N., Isied, S.S., Brown, L.D., Fronczek, F.R., Nibert, J.H., *J. Am.Chem.Soc.*, **98**, 1767(1976).  
 [12] Coggon, P., McPhail, A.T., Mills, F.E., McLachlan, V.N., *J. Am. Chem.Soc.*, **93**, 1011(1971).

## SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURES OF FIVE-COORDINATE IRON-SULFUR COMPLEXES



Kang Beisheng    Wong Linghong    Huang Liangren    Lu Jiaxi

(*Fujian Institute of Research on the Structure of Matter,  
Chinese Academy of Sciences, Fuzhou*)

By reaction of anhydrous  $\text{FeCl}_3$  and  $\text{Na}_2\text{BDT}$  or  $\text{Na}_2\text{MP}(\text{Na}_2\text{S}, \text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{o}; \text{X}=\text{S}, \text{BDT}; \text{X}=\text{O}, \text{MP})$  in absolute ethanol, and on addition of  $\text{Et}_4\text{NBr}$ , black crystalline products of  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Fe}_2(\text{S}, \text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{o})]$  (**1**,  $\text{X}=\text{S}$ ; **2**,  $\text{X}=\text{O}$ ) were obtained in high yields. Both **1** and **2**· $2\text{CH}_3\text{CN}$  are centrosymmetric and have distorted trigonal bipyramidal Fe atoms bridged by disulfur or dioxygen atoms respectively forming planar  $\text{Fe}_2\text{X}_2^{2+}$  rhombs. The two apical atoms  $\text{X}_1$  and  $\text{X}_2$  form bond angles with Fe atom of  $166.6^\circ$  (**1**) and  $175.8^\circ$  (**2**). The Fe atom is above the basal plane of the pyramid by  $0.0336\text{Å}$  and  $0.177\text{Å}$  respectively. The two benzene rings A and B on each Fe atom are either parallel (**1**, dihedral angle  $10.1^\circ$ ) or perpendicular (**2**, dihedral angle  $100.2^\circ$ ) to each other. This result may be caused by the different atomic diameter and electronegativity of sulfur and oxygen atoms. Compound **2** is the first dioxobridged five-coordinate iron-sulfur compound with bidentate ligand, which has both terminal and bridging oxygen atoms and is important in the study of the 'P cluster' of nitrogenase.

**Keywords**    iron-sulfur complex    five-coordinate iron complex  
                  benzene-dithiolato ligand    mercaptophenolato ligand  
                  crystal structure