

双核钼铁硫簇合物 [Fe(2,2'-联吡啶)₃][S₂MoS₂FeCl₂] 的合成与晶体结构

蔡进华 康北笙 庄伯涛

(中国科学院福建物质结构研究所, 结构化学开放实验室, 福州 350002)

双核 Mo-Fe-S 原子簇配合物 [Fe(2,2'-bpy)₃][S₂MoS₂FeCl₂], 是 (Et₄N)₂MoS₄、FeCl₂ 和 2,2'-联吡啶在乙腈中反应得到的结晶化合物。晶体属单斜晶系, 空间群 $P2_1/c$; $a=9.328(3)$, $b=26.788(2)$, $c=13.764(3)$ Å; $\beta=95.38(3)^\circ$; $V=3424.2(11)$ Å³; $Z=4$; $D_x=1.698$ g/cm³; $F(000)=1752$ 。晶体结构用直接法解出; 经全矩阵最小二乘法修正, 最后 $R=0.068$, $R_w=0.071$ (3933 个 $I>3\sigma(I)$ 的独立衍射)。在晶体结构中配位阴离子 [S₂MoS₂FeCl₂]²⁻ 是排布在阳离子 [Fe(2,2'-bpy)₃]²⁺ 所形成的空腔中。它是以非统计分布的形式存在, 从而较准确地测定了各项键参数。Mo...Fe 距离为 2.773(2) Å, Mo-S₆ 和 Fe-S₆ 有大致相等的键长。

关键词: 铁钼硫化物 双核混簇配合物 2,2'-联吡啶配体 三(2,2'-联吡啶)铁配合物 晶体结构

钼-铁-硫原子簇化合物是目前十分活跃的研究课题之一。由 EXAFS 对 Mo-Fe 蛋白和 Fe-Mo Co 的研究结果得出, 固氮酶的活性中心可能是一种 Mo-Fe-S 原子簇的集合体^[1-3]。至今所合成出的 Mo-Fe-S 原子簇化合物主要有链状和立方烷型两种。它们都含有 $\text{Mo} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \diagup \diagdown \\ \text{S} \end{smallmatrix} \text{Fe}$ 的基本结构单元。因此对含有这种结构单元的双核 Mo-Fe-S 原子簇化合物的研究, 引起了人们很大的兴趣^[4]。其中对于 [S₂MoS₂FeCl₂]²⁻ 的配合物作过不少的研究, 并先后以不同的方法合成出多种不同阳离子的配合物^[5-7]。以 [Mg(DMF)₆]²⁺ 为阳离子的配合物, 其 Mo:Fe 比呈现出各种不定的比例, 并有一定的固氮活性^[7]。但在已经测定结构的不同阳离子的 [S₂MoS₂FeCl₂]²⁻ 配合物中, 阴离子在晶体中常以无序分布的形式存在。由于这种统计分布的影响, 所得的键参数仍是统计平均的结果, 不够准确, 为此我们合成了以 [Fe(2,2'-bpy)₃]²⁺ 为阳离子的配合物 [Fe(2,2'-bpy)₃][S₂MoS₂FeCl₂], 并测定其晶体结构。

实 验 部 分

一、[Fe(2,2'-bpy)₃][S₂MoS₂FeCl₂] 的合成:

操作是在无氧无水的条件下进行的, 所用的溶剂均事先经过提纯。把 0.97 克 (2.0 mmol) 的 (Et₄N)₂MoS₄ 溶于 60 ml 的乙腈中, 然后加入 0.40 克 (3.2 mmol) 的无水 FeCl₂ 固体。在

本文于1988年12月16日收到。

国家自然科学基金和科学院自然科学基金资助。

50℃水浴并搅拌半小时,溶液很快变为棕褐色。最后将 0.60 克(3.8 mmole)的 2,2'-联吡啶的乙醇溶液 80ml 滴入其中。次日在底部结出棕褐色的针状晶体。过滤并用少量的 THF 洗两次,干燥之后得到产物 0.49 克,产率 56%。 $C_{30}H_{24}Cl_2 \cdot N_6Fe_2MoS_4$, 计算值(%): C, 41.14; H, 2.75; S, 14.63; Fe, 12.18; Mo, 10.97。实验值(%): C, 40.57; H, 2.81; S, 14.69; Fe, 11.78; Mo, 11.04。

IR: $\nu_{\max}(\text{KBr})$: 505.6, 489.9 $\nu(\text{Mo-S})$; 447.5, 428.8 $\nu(\text{Mo-S})$; 318.3 $\nu(\text{Fe-Cl})\text{cm}^{-1}$ 。

二、X 射线衍射实验和晶体结构的测定:

合成得到的晶体可直接挑选作晶体结构分析的衍射实验。将晶体(0.3×0.4×0.5mm)封存于充 N_2 气的轻质玻璃毛细管内,在 CAD-4 四圆衍射仪上,以 $MoK\alpha$ 射线进行衍射实验。晶体学参数为: $a=9.328(3)$, $b=26.788(2)$, $c=13.764(3)\text{\AA}$, $\beta=95.38(3)^\circ$, $V=3424.2(11)\text{\AA}^3$, $Z=4$, $D_c=1.698\text{g/cm}^3$, 空间群 $P2_1/c$ 。在 $1^\circ < \theta < 23^\circ$ 范围内,共收集 6164 个独立衍射,其中 $I > 3\sigma(I_0)$ 的共 3933 个衍射。衍射强度经 LP 因子和 PS I 半经验吸收校正。用晶体结构分析的直接法解结构,并经全矩阵最小二乘法修正结构。最后对于 3933 个($I > 3\sigma(I_0)$)的衍射, $R=0.068$, $R_w=0.071$ 。

结 果 与 讨 论

合成 MoS_4^{2-} 离子是同时具有强的 σ -donor 和 π -acceptor 性质的试剂,因此成为一个被用来合成多种 $Mo-Fe-S$ 原子簇配合物的良好配体^[4]。以等克分子的 MoS_4^{2-} 和无水 $FeCl_2$ 在乙醇中反应,可以方便地生成 $[S_2MoS_2FeCl_2]^{2-}$ 配位阴离子。在有某些阳离子存在时,则可分离出配合物晶体。但在已经测定的这类配合物的晶体结构中,阴离子常是无序统计分布的。本文所合成的 $Fe(2,2'\text{-bpy})_3[S_2MoS_2FeCl_2]$ 配合物,由于阴离子在晶体结构中的特殊排布,其晶体结构不具有统计分布。

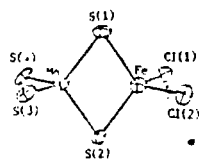


图 1 配位阴离子 $[S_2MoS_2FeCl_2]^{2-}$ 的结构

Fig.1 ORTEP drawing of the anion

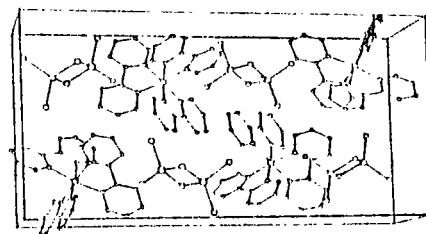


图 2 配位阴离子在晶胞中的排布

Fig.2 Packing view of the anion in unit cell

结构描述和讨论 有关的原子坐标参数和热参数列在表 1,一些主要的键长和键角值列在表 2。图 1 和 2 示出 $[S_2MoS_2FeCl_2]^{2-}$ 阴离子的构型及在晶胞中的位置。阴离子的结构可以看作是由两个四面体单元的 MoS_4 和 S_2FeCl_2 通过共边结合而成的。两个四面体配位的金属原子周围的六角键角基本上接近正四面体的角度值(109.49°),其值在 $103.75\sim 112.55^\circ$ 之间。 $Mo\cdots Fe$ 距离为 $2.773(2)\text{\AA}$,接近钼铁共价单键的键长值,因此两个金属原子间或许存在着一定的相互作用 $Mo\text{---}S\text{---}Fe$ 单元是平面型的, $Mo-S_b$ 的键长 $2.248(3)\text{\AA}$, $Fe-S_b$ 的键长 $2.251(3)\text{\AA}$,两者有大约相等的数值。与 $(Et_4N)_2[MoS_4FeCl_2]$ 配合物中的相应键长值比较是一致的,虽然它的

晶体结构是无序分布的^[5]。键角 $\angle\text{Mo-S}_b\text{-Fe}$ 和 $\angle\text{S}_b\text{-Mo-S}'_b$ 及 $\angle\text{S}_b\text{-Fe-S}'_b$ 的数值分别为 $76.14(6)^\circ$ 、 $103.91(8)^\circ$ 和 $103.78(8)^\circ$ 。由这些数值和有关的结构参数^[5]，可以看出，

$\text{Mo} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \text{S} \end{smallmatrix} \text{Fe}$ 单元具有大致相同的构型与键参数。虽然在晶体中由于阳离子的不同，配位阴离子所处的周围的环境也不相同，因此可以有不同的扭变。然而它基本上保持了较为固定的构型。这表明 $\text{Mo} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \text{S} \end{smallmatrix} \text{Fe}$ 结构单元的相对稳定性。至今所测定的这类簇合物，其阴离子在晶体结构中常以统计分布的形式存在，Mo和Fe、S_b和Cl原子的位置可以交换，因此所得到的键长和键角的数值也是统计分布平均化的结果。本文结构则是一个非无序分布的，因而也较为准确地测定了各项结构参数。

表1 原子坐标参数和热参数及其标准偏差值

Table 1 Positional Parameters and Thermal Parameters and Their Estimated Standard Deviations

atom	x	y	z	R_{eq}
MO	0.2156(2)	0.1685(2)	0.7295(1)	3.64(5)
S(1)	-0.1291(3)	0.1294(3)	0.7304(2)	5.21(3)
S(3)	0.0965(4)	0.1874(3)	0.8768(3)	5.44(3)
Cl(1)	-0.1483(4)	0.0537(4)	0.5170(4)	7.52(6)
Fe	0.4848(3)	0.1363(3)	0.2042(2)	4.22(4)
N(1)	0.6439(7)	0.1278(8)	0.1219(6)	6.8(3)
C(11)	0.6153(8)	0.1031(7)	0.0369(9)	7.4(5)
C(12)	0.7137(8)	0.0971(8)	-0.0308(9)	6.1(7)
C(13)	0.8514(7)	0.1137(9)	-0.0048(8)	7.7(6)
C(14)	0.8816(9)	0.1401(9)	0.0799(9)	8.3(4)
C(15)	0.7778(8)	0.1468(9)	0.1451(8)	6.5(6)
N(2)	0.3831(9)	0.0981(7)	0.0968(8)	7.5(5)
C(21)	0.4623(7)	0.0864(9)	0.0240(9)	6.7(6)
C(22)	0.4100(8)	0.0587(9)	-0.0581(8)	5.4(4)
C(23)	0.2707(7)	0.0425(8)	-0.0624(7)	5.8(5)
C(24)	0.1823(9)	0.0541(9)	0.0132(8)	7.9(7)
C(25)	0.2487(9)	0.0788(8)	0.0946(8)	7.1(3)
N(3)	0.5219(7)	0.0736(9)	0.2762(8)	6.3(4)
C(31)	0.4147(9)	0.0587(8)	0.3290(8)	6.2(4)
C(32)	0.4133(7)	0.0114(8)	0.3675(9)	6.6(3)
C(33)	0.5285(9)	-0.0120(9)	0.3601(9)	7.5(6)
C(34)	0.6378(9)	-0.0055(8)	0.3050(8)	8.9(4)
C(35)	0.6331(8)	0.0430(9)	0.2687(9)	7.7(6)

续表 1

atom	x	y	z	B _{eq}
Fe	-0.0576(2)	0.0725(2)	0.6679(1)	3.87(5)
S(2)	0.1542(3)	0.1128(3)	0.6617(3)	6.6(5)
S(4)	-0.0005(4)	0.2353(4)	0.6401(3)	5.37(5)
Cl(2)	-0.0326(4)	0.0055(5)	0.7642(4)	7.96(5)
N(4)	0.3165(8)	0.1381(8)	0.2811(8)	6.3(5)
C(41)	0.3012(9)	0.0974(7)	0.3344(8)	4.8(5)
C(42)	0.1584(9)	0.0928(8)	0.3926(9)	5.7(4)
C(43)	0.0861(6)	0.1302(7)	0.3898(8)	5.8(6)
C(44)	0.1041(7)	0.1729(8)	0.3391(8)	6.5(4)
C(45)	0.2219(7)	0.1759(9)	0.2841(9)	8.1(5)
N(5)	0.5889(8)	0.1776(8)	0.3055(7)	6.6(3)
C(51)	0.5860(8)	0.2265(8)	0.2890(8)	5.9(6)
C(52)	0.6498(9)	0.2599(7)	0.3558(8)	5.7(4)
C(53)	0.7372(7)	0.2442(8)	0.4368(9)	4.7(4)
C(54)	0.7335(8)	0.1935(9)	0.4551(9)	6.9(6)
C(55)	0.6646(9)	0.1612(9)	0.3883(7)	7.1(4)
N(6)	0.4499(6)	0.2027(7)	0.1451(6)	5.4(3)
C(61)	0.5026(8)	0.2413(8)	0.2007(9)	6.1(4)
C(62)	0.4921(9)	0.2890(8)	0.1632(8)	7.4(6)
C(63)	0.4068(8)	0.3001(9)	0.0787(9)	6.7(4)
C(64)	0.3522(7)	0.2601(8)	0.0264(8)	5.8(5)
C(65)	0.3653(9)	0.2112(8)	0.0604(7)	4.9(5)

表 2 主要的键长(Å)和键角(°)值

Table 2 Bond Distances (Å) and Angles (°)

atom 1	atom 2	distance	atom 1	atom 2	atom 3	angle
Mo	Fe	2.773(2)	Mo	S(1)	Fe	76.06(5)
Mo	S(1)	2.261(1)	Mo	S(2)	Fe	76.21(6)
Mo	S(2)	2.235(3)	S(1)	Mo	S(2)	103.91(8)
Mo	S(3)	2.156(3)	S(1)	Mo	S(3)	109.56(8)
Mo	S(4)	2.169(3)	S(1)	Mo	S(4)	111.81(9)
Fe	S(1)	2.241(3)	S(2)	Mo	S(3)	112.55(9)
Fe	S(2)	2.260(3)	S(2)	Mo	S(4)	109.08(8)
Fe	Cl(1)	2.226(2)	S(3)	Mo	S(4)	109.84(8)
Fe	Cl(2)	2.231(3)	S(1)	Fe	S(2)	103.75(8)
S(1)	S(2)	3.541(4)	S(1)	Fe	Cl(1)	109.01(9)
Fe'	N(1)	1.962(6)	S(1)	Fe	Cl(2)	110.57(8)
Fe'	N(2)	1.966(6)	S(2)	Fe	Cl(1)	109.27(10)
Fe'	N(3)	1.968(6)	S(2)	Fe	Cl(2)	111.30(9)
Fe'	N(4)	1.974(6)	Cl(1)	Fe	Cl(2)	112.55(9)
Fe'	N(5)	1.966(6)				
Fe'	N(6)	1.970(7)				

参 考 文 献

- (1) Shan, V. K., Brill, W. J., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **74**, 3249 (1977).
- (2) Burgess, B. K., Stiefel, E. I., Newton, W. E., *J. Biol. Chem.*, **255**, 353 (1981).
- (3) Cramer, S. P., Hodgson, K. O., Gillum, W. O., Mortenson, L. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3398 (1978).
- (4) Muller, A., Dicmann, E., Jostes, R., Bogge, H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **20**, 934 (1981).
- (5) Tieckelmann, R. H. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5550 (1980).
- (6) Cai, Jinhua, Cheng, Channen, *Jiegou Huaxue (J. of Struct. Chem.)*, **4**, 100 (1985).
- (7) 黄梁仁、卢嘉锡, 中国科学 (B辑), 199 (1983).

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF
MOLYBDENUM-IRON-SULFUR
CLUSTER COMPLEX,
 $[\text{Fe}(\text{2,2'}\text{-Bpy})_3][\text{S}_2\text{MoS}_2\text{FeCl}_2]$

Cai Jinhua Kang Beisheng Zhuang Botao

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

Molybdenum-iron-sulfur cluster complex, $[\text{Fe}(\text{2,2'}\text{-bpy})_3][\text{S}_2\text{MoS}_2\text{FeCl}_2]$ was prepared from the reaction of $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{MoS}_4\cdot\text{FeCl}_2$ and 2,2'-bpy in acetonitrile. The crystal belongs to monoclinic space group $P2_1/c$ with $a=9.328(3)$, $b=26.788(2)$, $c=13.764(3)\text{\AA}$, $\beta=95.38(3)^\circ$; $V=3424.2(11)\text{\AA}^3$; $Z=4$; $D_c=1.698\text{gcm}^{-3}$. The crystal structure was solved by direct methods and refined by full-matrix least-squares techniques for 3933 reflections with $I>3\sigma(I_0)$. The final R and R_w are 0.068 and 0.071, respectively. In the crystal, the $[\text{S}_2\text{MoS}_2\text{FeCl}_2]^{2-}$ anion are situated at the vacancies formed by the cations. There is no disordered arrangement of metal atoms in the title anion. At a result, its structural parameters have been determined accurately. The core of the anion MoS_2Fe is planar with $\text{Mo}\cdots\text{Fe}$ distance of $2.773(2)\text{\AA}$, and the distances of bonds Mo-S_μ and Fe-S_μ are nearly equivalent within the range of $2.248\text{--}2.251\text{\AA}$.

Keywords: molybdenum-iron sulfur complex heterometal cluster complex
2,2'-bpy ligand tri(2,2'-bpy) iron complex cation crystal structure