

# 铁硫原子簇配合物 $(\mu\text{-MeS})[\mu\text{-Fe}(\text{CO})_2\text{CpS}]$ $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ 的晶体和分子结构

姚心侃<sup>a</sup> 宋礼成<sup>b</sup> 王宏根<sup>a</sup> 刘容刚<sup>b</sup> 王如骥<sup>a</sup> 王积涛<sup>b</sup>

(a. 南开大学测试计算中心      b. 南开大学化学系)

标题化合物为单斜晶系, 空间群  $P2_1/n$ , 晶胞参数:  $a = 7.9099(7)$ ,  $b = 10.774(1)$ ,  $c = 22.531(4)$  Å,  $\gamma = 92.91(1)^\circ$ ,  $Z = 4$ .

本文讨论了铁硫原子簇配合物  $(\mu\text{-R}^1\text{S})(\mu\text{-R}^2\text{S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$  中, 取代基  $\text{R}^1, \text{R}^2$  大小对化合物结构的影响。当  $\text{R}$  为较大的基团, 如  $\text{PFn}_3$  或  $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$  时, 平均  $\text{Fe-S}$  键增长。而在簇骨架外的  $\text{Fe-S}$  键增长比簇骨架内的  $\text{Fe-S}$  键增长更加明显, 说明  $\text{Fe-Fe}$  键有稳定骨架的作用。R 基团的大小对簇骨架内的扭角  $\text{S-Fe-Fe-S}$  也有明显的影响。标题化合物中  $\text{R}^1, \text{R}^2$  取代基采取  $(a, c)$  构象排布, 有利于缓解取代基间的空间排斥作用。

在铁硫原子簇配合物  $(\mu\text{-R}^1\text{S})(\mu\text{-R}^2\text{S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$  中, 当  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  为各种不同的基团时, 这类配合物的结构变化规律是一个有趣的问题<sup>[1]</sup>。在标题化合物<sup>[2]</sup>中, 硫桥上连接  $\text{-Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$  基团是前所未见的一种新颖结构。本文完成了它的 X 射线结构分析并指出了它在结构上的一些特点。

## 实验部分

从乙醚溶剂中缓慢重结晶可以获得标题化合物的深紫红色棱柱状晶体。选取大小约为  $0.2 \times 0.3 \times 0.2 \text{mm}^3$  的晶体用以收集数据。其数据收集的有关参数和修正的最终结果列于表 1。

表 1 标题化合物的晶体学数据

Table 1 Crystal data for the title compound

formula	$\text{Fe}_3\text{S}_2\text{O}_8\text{C}_{14}\text{H}_8$	$D_{\text{calc.}}/\text{g cm}^{-3}$	1.856
formula weight	535.848	deffractometer	CAD-4
Cryst. Syst.	monoclinic	radiation	$\text{MoK}\alpha (\lambda = 0.71069 \text{Å})$
space group	$P2_1/n$	graphite monochromator	
$a(\text{Å})$	7.9099(7)	Scan type	$\omega/2\theta$
$b(\text{Å})$	10.774(1)	range in $2\theta$ ,	4~50 deg.
$c(\text{Å})$	22.531(4)	no. of unique reflcns measd	3672
$\gamma(\text{deg.})$	92.91(1)	no. of obsd reflcns	2110
	(unique axis C)	$[I \geq 3\sigma(I)]$	
$V(\text{Å}^3)$	1917.84	R	0.024
Z	4	$R_w$	0.030

1986年7月4日收到初稿, 1986年11月1日收到修改稿。

在强度数据收集过程中, 标准反射点的强度没有衰减。使用  $\psi$  扫描数据对吸收效应进行了经验吸收校正。

使用 SDP 程序包中 MULTAN82 直接法确定了 Fe(1)、Fe(2)、Fe(3)、S(1)、S(2) 这 5 个原子的位置。再通过块矩阵和全矩阵最小二乘修正和差值 Fourier 合成逐步确定了其余全部原子 (包括氢原子) 的位置。在最终的差值 Fourier 图中残余电子密度的最高峰只有  $0.2e \text{ \AA}^{-3}$ 。全部原子的最终坐标参数和热参数列于表 2。

表 2 原子坐标参数及等效热参数  
Table 2 Positional and equivalent thermal parameters

atom	x	y	z	$B_{eq}(\text{\AA}^2)$
Fe(1)	0.91765(9)	0.23013(7)	0.25804(3)	3.01(1)
Fe(2)	0.70374(9)	0.32582(8)	0.10335(3)	3.41(2)
Fe(3)	0.98978(9)	0.24657(7)	0.08198(3)	3.05(1)
S(1)	0.7648(2)	0.1247(1)	0.11150(5)	3.36(3)
S(2)	0.9227(2)	0.3237(1)	0.16932(5)	2.97(3)
C(11)	1.1087(8)	0.3561(7)	0.2886(3)	5.6(2)
C(12)	0.9644(8)	0.3371(6)	0.3060(3)	4.8(1)
C(13)	0.8802(8)	0.3064(7)	0.3423(2)	5.2(2)
C(14)	0.984(1)	0.2077(7)	0.3474(3)	5.9(2)
C(15)	1.1318(8)	0.2412(8)	0.3138(3)	6.9(2)
C(1)	0.9846(7)	0.0878(5)	0.2268(2)	3.9(1)
C(2)	0.6991(7)	0.1884(5)	0.2551(3)	4.0(1)
O(1)	1.0344(6)	-0.0023(4)	0.2103(2)	5.6(1)
O(2)	0.5577(5)	0.1636(4)	0.2573(2)	6.0(1)
C(21)	0.5206(7)	0.3455(6)	0.1491(2)	4.2(1)
O(21)	0.4038(5)	0.3606(5)	0.1761(2)	6.3(1)
C(22)	0.5918(8)	0.3026(7)	0.0346(3)	5.4(2)
O(22)	0.5191(7)	0.2867(6)	-0.0080(2)	8.5(2)
C(23)	0.7602(8)	0.4858(6)	0.0863(3)	4.6(1)
O(23)	0.8003(6)	0.5854(4)	0.0757(2)	6.8(1)
C(31)	0.9611(7)	0.2099(6)	0.0049(3)	4.5(1)
O(31)	0.9416(6)	0.1870(5)	-0.0436(2)	7.0(1)
C(32)	1.1153(7)	0.3888(6)	0.0672(2)	4.2(1)
O(32)	1.1935(6)	0.4774(4)	0.0599(2)	6.5(1)
C(33)	1.1621(7)	0.1487(6)	0.0968(2)	3.9(1)
O(33)	1.2727(5)	0.0880(4)	0.1044(2)	6.5(1)
C	0.6754(8)	0.0217(6)	0.0544(3)	5.0(1)
H(1)	0.676(6)	0.053(5)	0.014(2)	4(1)*
H(2)	0.570(8)	-0.008(6)	0.067(3)	7(2)*
H(3)	0.733(8)	-0.047(6)	0.047(3)	9(2)*
H(11)	1.185(8)	0.402(5)	0.267(3)	6(2)*
H(12)	0.916(7)	0.471(5)	0.299(3)	7(2)*
H(13)	0.784(7)	0.315(5)	0.355(3)	5(2)*
H(14)	0.963(7)	0.131(5)	0.362(2)	6(1)*
H(15)	1.207(7)	0.189(5)	0.314(3)	7(2)*

\* 表示进行各向同性修正。



## 结果和讨论

标题化合物的部份键长、键角数据如表 3 所列。其分子结构及晶胞图如图 1、图 2 所示。

比较表 3 中所有 Fe—S 键长数据可以看出，在簇骨架内与 S(2) 相关的 Fe—S 键要长于与 S(1) 相关的 Fe—S 键，而 S(2) 是与簇骨架外大体积的取代基团  $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$  相连的。从表 4 看出，当  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  两个基团的差别较大时，Fe—S 键的这种不等性就较为明显。此外，由表 4 中四个 Fe—S 键的平均键长还可看出，在 Fe 原子和 S 原子上都没有大体积取代基的化合物时，其 Fe—S 平均键长为最短 ( $2.250 \text{ \AA}$ )。在 Fe 原子上引入大体积的  $\text{PPh}_3$  基团，或在 S 原子上引入大体积的  $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$  基团，都会使 Fe—S 平均键长增加。但与簇骨架外的 Fe—S 键长 [ $\text{Fe}(1)\text{—S}(2)$ ,  $2.310 \text{ \AA}$ ] 相比，簇骨架内的 Fe—S 键长变化相对较小。可见簇骨架内的 Fe—Fe 键对簇骨架有明显的稳定作用。

由表 4 扭曲角数据看出，当在 Fe 原子和 S 原子上都没有大体积的取代基团时，其扭曲角 S—Fe—Fe—S 最小 ( $77.1^\circ$ )，而在 Fe 原子上引入大体积的  $\text{PPh}_3$  基团时，扭曲角增大，也即硫桥的“蝴蝶翅膀”张开角度变大。在 S 原子上引入大体积的  $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$  基团也起这种作用，而且更为敏感。这是易于理解的。

最后，从 C—S(1)—S(2) 和 Fe(1)—S(2)—S(1) 的角度数据及图 2 明显看出 Me 处于 *e* 键， $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$  处于 *a* 键位置，形成 (*a, e*) 构象。从许多其它这类配合物的构象情况<sup>[1,3,6]</sup>看来，总是  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  二者中较大的那个取代基处于 *a* 键位置，而且并不以能形成取代基与硫桥的附加的弱相互作用<sup>[1]</sup>为必要条件。因为标题化合物的 Fe(1)⋯S(1) 之间的距离为  $3.676 \text{ \AA}$ ，已超过了 Fe 原子的金属半径与 S 原子的 van der Waals 半径之和 ( $3.11 \text{ \AA}$ )，Fe(1) 和 S(1) 之间并不存在弱相互作用。此外，标题化合物中各有关碳、氢、氧原子之间的距离数据表明，既不存在分子内的氢键，也不存在

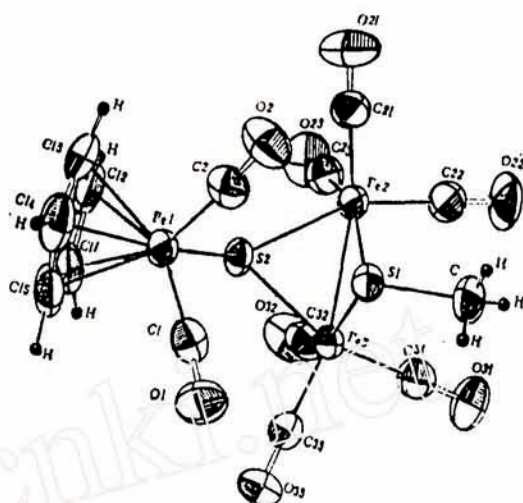


图1 标题化合物分子的 ORTEP 图  
Fig. 1 ORTEP drawing of the title compound

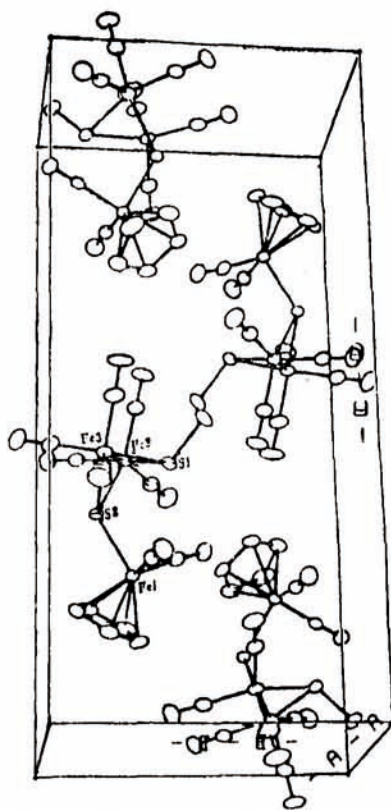


图 2 标题化合物的晶胞图  
Fig. 2 Unit cell of the title compound

分子间的氢键。所以这种 (a,e) 构象的形成看来基本还是因为它有利于减少各个取代基之间的空间斥力的缘故。

表3 部分键长、键角数据  
Table 3 Selected distances and angles

键长 (Distances/Å)					
Fe(2)—S(1)	2.252(1)	Fe(3)—S(1)	2.257(1)	Fe(1)—S(2)	2.310(1)
Fe(2)—S(2)	2.285(1)	Fe(3)—S(2)	2.285(1)	Fe(2)—Fe(3)	2.505(1)
Fe(2)—C(21)	1.800(5)	Fe(3)—C(31)	1.793(5)	Fe(1)—C(1)	1.792(5)
Fe(2)—C(22)	1.796(5)	Fe(3)—C(32)	1.814(6)	Fe(1)—C(2)	1.765(5)
Fe(2)—C(23)	1.800(6)	Fe(3)—C(33)	1.797(5)	S(1)—C	1.819(5)
Fe(1)—C(11)	2.098(6)	Fe(1)—C(12)	2.106(6)	Fe(1)—C(13)	2.097(6)
Fe(1)—C(14)	2.098(6)	Fe(1)—C(15)	2.107(7)		
键角 (Angles/deg.)					
Fe(2)—Fe(3)—S(1)	56.14(4)	Fe(3)—Fe(2)—S(1)	56.35(3)		
Fe(2)—Fe(3)—S(2)	56.77(2)	Fe(3)—Fe(2)—S(2)	56.74(3)		
S(1)—Fe(2)—S(2)	78.92(4)	S(1)—Fe(3)—S(2)	78.72(4)		
Fe(2)—S(1)—Fe(3)	67.50(4)	Fe(2)—S(2)—Fe(3)	66.49(3)		
Fe(1)—S(2)—Fe(2)	122.64(5)	C—S(1)—Fe(2)	115.61(3)		
Fe(1)—S(2)—Fe(3)	121.59(5)	C—S(1)—Fe(3)	114.61(4)		
C—S(1)—S(2)*	161.67	Fe(1)—S(2)—S(1)*	89.49		
扭曲角 (Torsion Angle/deg.)					
S(1)—Fe(2)—Fe(3)—S(2)	-99.1				

\* S(1)和S(2)之间并未成键,但可由此观察构象情况。

表4 几种Fe—S原子簇配合物的簇骨架内Fe—S键长和扭曲角的比较  
Table 4 Comparison of Fe-S bond lengths and torsion angles inside the cluster skeleton for some Fe-S cluster complexes

Compound	ref.	Fe—S bond lengths(Å)		torsion angle of cluster skeleton(deg.)
		range	average	
( $\mu$ -MeS)( $\mu$ -C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> S)Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub>	[3]	2.243~2.263	2.25	77.1
( $\mu$ -MeS)( $\mu$ -Fe(CO) <sub>2</sub> Cp)Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub>		2.252~2.285	2.270	-99.1
( $\mu$ -C <sub>7</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> S)( $\mu$ -n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> S)Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>5</sub> PPh <sub>3</sub>	[4]	2.267~2.287	2.278	-93.1
( $\mu$ -i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> S)( $\mu$ -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> S)Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	[5]	2.268~2.294	2.278	96.5

### 参 考 文 献

- [1] Chieh, C., Seyferth, D., Song L.-C., *Organometallics*, 1, 473 (1982)
- [2] 宋礼成、刘容刚、王积涛, 第四届全国金属有机和1986年元素有机化学讨论会论文摘要汇编, A058, (1986)
- [3] 姚心佩、王宏根、宋礼成、胡青眉, 第四届全国金属有机和1986年元素有机化学讨论会论文摘要汇编, A059, (1986)
- [4] 宋礼成、胡青眉、王积涛、林秀云、郑启泰、张树德、沈福苓、吴 伸, 化学学报, 44, 558, (1986)
- [5] Song Licheng, Wang Ruji, Hu Qingmei, Wang Honggen, *Molecular Structure, Chemical Reactivity and Biological Activity, an International Symposium, Beijing, China*, 312, (1986)
- [6] MaK, T.C.W., Book, L., Gallagher, M.K., Song L.-C., *Inorg.Chim.Acta*, 73, 159 (1983)



## CRYSTAL STRUCTURE OF Fe-S CLUSTER COMPLEX



Yao Xinkan Song Licheng Wang Honggen

Liu Ronggang Wang Ruji Wang Jitao

(Test Center and Department of Chemistry, Nankai University,  
Tianjin, China)

### ABSTRACT

The influences of the different substituents  $R^1$  and  $R^2$  on the structures of  $(\mu\text{-R}^1\text{S})(\mu\text{-R}^2\text{S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$  cluster complexes were studied. The  $[\mu\text{-Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$  is a novel substituent, and thus there are some characteristics in the complex. The title complex belongs to monoclinic system, space group  $P2_1/n$ . The unit cell parameters  $a = 7.9099(?)$ ,  $b = 10.774(1)$ ,  $c = 22.531(4)$  Å,  $\gamma = 92.91(1)^\circ$ ,  $z = 4$ , and  $D_{\text{calc.}} = 1.856$  g cm $^{-3}$ . Refinement converged at  $R = 0.024$  and  $R_w = 0.030$  for the 2110 reflections with  $I \geq 3\sigma(I)$ . The Fe-S(2) bond length are longer than the Fe-S(1) bond length, and the S(2) atom is bonded with the larger substituent  $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ . The unequivalency of the Fe-S bonds in the S bridges relates to the difference between  $R^1$  and  $R^2$ . The average length of Fe-S bonds is increased, when the Fe or S atom is bonded with a large substituent, like  $\text{PPh}_3$  or  $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ . Besides, the torsion angle of the cluster skeleton is sensitive to the existence of the large substituent. The Fe-S bond distances inside the cluster skeleton are shorter than that outside the cluster skeleton. It is thus obvious that the Fe-Fe bond has the effect of stabilizing the skeleton. The conformation of the substituents is (a,e) type. This is favourable for decreasing the repelling effect between the substituents.