

含 Fe_3S_3 簇核的两个异构体化合物的合成和结构研究

刘 平* 黄梁仁 王玲玲 康北笙 卢嘉锡

(中国科学院福建物质结构研究所, 福州)

用氯化亚铁、苯硫酚钠及溴化四乙基铵在乙腈溶液中, 经一步反应, 得到两个同分异构的化合物 $\alpha\text{-}[\text{Et}_4\text{N}]_3[\text{Fe}_3(\text{PhS})_3\text{Cl}_3\text{Br}_3]\mathbf{1}$ 和 $\beta\text{-}[\text{Et}_4\text{N}]_3[\text{Fe}_3(\text{PhS})_3\text{Cl}_3\text{Br}_3]\mathbf{2}$. X 射线晶体结构测定表明, $\mathbf{1}$ 和 $\mathbf{2}$ 的阴离子骨架为 $3\text{Fe}_3\text{S}_3$ 交叉排列的六元环, 前者为扭船型, 后者为椅型. $\mathbf{1}$ 属单斜晶系, 空间群 $C2/c$, 晶胞参数: $a=24.569(4)$, $b=13.504(2)$, $c=18.348(3)\text{\AA}$, $\beta=110.78(1)^\circ$. $Z=4$, $R=0.070$. $\mathbf{2}$ 属三方晶系, 空间群 $P3c1$, 晶胞参数: $a=b=13.720(3)$, $c=35.748(5)\text{\AA}$. $Z=4$, $R=0.059$. 讨论了反应和结构特点.

固氮酶的铁氧还蛋白在固氮酶的生物活性中起传递电子的重要作用. Ghost^[1]等于 1982 年通过 X 射线晶体结构分析指出了 *Azotobacter vinelandii* 固氮酶铁氧还蛋白的 Fe_3S_3 活性中心骨架是一个三铁三硫交叉排列的船型六元环, 对它的仿生模拟合成和生物活性的研究引起许多化学和生物学家的兴趣. Hagen^[2]等通过两步反应合成了化学模拟物 $[\text{Et}_4\text{N}]_3[\text{Fe}_3(\text{PhS})_3\text{Cl}_6]$, 但其阴离子骨架是三铁三硫交叉排列的平面六元环, 而不是船型结构.

我们开展了对铁氧还蛋白活性中心 Fe_3S_3 原子簇的合成和结构研究, 并利用该 Fe_3S_3 簇探索固氮酶钼铁蛋白活性中心福州模型 $\text{I}^{[3]}(\text{MoFe}_3\text{S}_9)$ 的合成途径及其与合成钼铁系催化剂的联系.

实 验

紫外光谱用岛津 UV-300 紫外可见分光光度计测定. 红外光谱用 Perkin-Elmer 577 型全光栅红外分光光度计测定, 质谱用 Finnigan MAT312 色质谱联用计测定, 磁化率用 Gouy 和 Faraday 两用磁天平(自制)测定, 单晶结构在 Enraf-Nonius CAD4 衍射仪上录谱. 所有试剂均为分析纯规格.

$\alpha\text{-}[\text{Et}_4\text{N}]_3[\text{Fe}_3(\text{PhS})_3\text{Cl}_3\text{Br}_3]$ ($\mathbf{1}$) 和 $\beta\text{-}[\text{Et}_4\text{N}]_3[\text{Fe}_3(\text{PhS})_3\text{Cl}_3\text{Br}_3]$ ($\mathbf{2}$) 的一步合成 合成在氮气保护下进行, 溶剂均经除水, 除氧处理. 在圆底烧瓶中, 加入等摩尔 FeCl_2 、 PhSNa 、 Et_4NBr 及适量乙腈溶液, 电磁搅拌. 反应液逐渐变黑带黄绿色. 经一段时间反应, 过滤, 除去棕红色沉淀. 滤液经适当浓缩和分步结晶, 用红外光谱监测, 得到黄绿色晶体 $\mathbf{1}$ 和 $\mathbf{2}$. 产品经乙腈洗涤, 真空干燥. 得 $\mathbf{1}$ 13.3g, 产率 54.1%. $\text{C}_{42}\text{H}_{75}\text{Br}_3\text{Cl}_3\text{N}_3\text{S}_3\text{Fe}_3$ (计算值: C, 40.95; H, 6.14; Br, 19.46; Cl, 8.63; N, 3.41; S, 7.81; Fe, 13.60. 实测值: C, 40.80; H, 5.96; Br, 19.18; Cl, 9.11; N, 3.30; S, 7.92; Fe, 13.06). $\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_3\text{CN})$: 232(s, 20000), 285(s, 7400)nm. $\nu_{\text{max}}(\text{KBr})$: 420, 390(Fe—S—Fe), 315(Fe—Cl), 228(Fe—Br) cm^{-1} . m/z : 170(FeClBr^+), 91(FeCl^+), 135(FeBr^+). 磁化率: $\chi_d=19.20\times 10^{-6}\text{ogs}$. $\mu_{\text{eff}}=7.67\text{B.M.}$ (在 29.5°C). 得 $\mathbf{2}$ 0.02g, 产率 0.081%. $\text{C}_{42}\text{H}_{75}\text{Br}_3\text{Cl}_3\text{N}_3\text{S}_3\text{Fe}_3$ (计算值同 $\mathbf{1}$. 实测值: C,

41.14; H, 6.31; Br, 18.77; Cl, 9.05; N, 3.62; S, 7.22; Fe, 14.45.) $\lambda_{\max}(\text{CH}_3\text{CN})$: 232(s, 18000), 288(s, 7000) nm. $\nu_{\max}(\text{KBr})$: 420, 390(Fe—S—Fe), 292, 286, 310(sh)(Fe—Cl), 245, 220(Fe—Br) cm^{-1} .

晶体结构测定 **1**和**2**单晶均封装于充氮薄壁玻璃毛细管中。**1**的大小为 $0.4 \times 0.5 \times 0.6$ mm, **2**为 $0.4 \times 0.4 \times 0.55$ mm. 在CAD4四圆衍射仪上测定晶胞参数并收集X射线衍射强度数据。**1**属单斜晶系, 空间群 $C2/c$, 晶胞参数: $a=24.569(4)$, $b=13.504(2)$, $c=18.348(3)$ Å, $\beta=110.78(1)^\circ$, $V=5691(3)$ Å³. $D_m=1.41$, $D_c=1.44$ g/cm³, $Z=4$. **2**属三方晶系, 空间群 $P\bar{3}c1$, $a=b=13.720(3)$, $c=35.748(5)$ Å, $V=5828(4)$ Å³. $D_m=1.34$, $D_c=1.40$ g/cm³, $Z=4$. 使用 $\text{MoK}\alpha$ X射线, 以 $\omega/2\theta$ 方式扫描, **1**和**2**晶体分别在 $1^\circ \leq \theta \leq 24^\circ$ 和 $8^\circ \leq \theta \leq 20^\circ$ 范围内, 收集到2315和1814个 $I > 3\sigma(I)$ 的独立可观察衍射点. 晶体结构用SDP程序包直接法解出, 经Fourier合成及全矩阵最小二乘法修正. **1**和**2**的最后偏离因子 R 分别为0.070和0.059.

结果与讨论

一步合成方法提供的信息及特点 通过一步法合成了**1**、**2**及 $[\text{Et}_4\text{N}]_3[\text{Fe}_3(\text{PhS})_3\text{Cl}_6]$ 化合物, 使分子中引入溴原子, 比Hagen引入一种卤素原子的两步法反应简化. 氯和溴的混合引入在 M_3S_3 簇($\text{M}=\text{B}, \text{Pd}, \text{Cu}, \text{Fe}$ 等)化合物中, 并作为沉淀剂中所含的溴阴离子进入产物, 这为研究反应机理提供了有用的信息.

由于氯、溴的混合引入分子, 使分子结构发生了构象变化. 在 M_3S_3 簇合物中分离出 α 和 β 这一对同分异构体, 特别分离到**1**船型构象逼近铁氧还蛋白活性中心骨架的船型结构, 具有重要意义.

表1 化合物**1**的非氢原子坐标及热参数

原子	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> _{eq}	原子	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> _{eq}
Fe(1)	0.50000(0)	0.5161(2)	0.25000(0)	4.25	C(10)	0.5000(0)	-0.1597(16)	0.2500(0)	10.2
Fe(2)	0.40349(7)	0.2368(1)	0.20567(9)	4.49	C(11)	0.1276(0)	0.074(2)	0.003(1)	12.8
X(1)*	0.50247(12)	0.6114(2)	0.1458(1)	6.46	C(12)	0.0681(8)	0.106(2)	-0.001(1)	10.2
X(2)*	0.35243(8)	0.1784(2)	0.0767(1)	6.33	C(13)	0.2141(13)	-0.007(3)	0.067(2)	18.2
X(3)*	0.35490(9)	0.1911(2)	0.2907(1)	7.19	C(14)	0.2659(11)	-0.048(2)	0.166(1)	14.6
S(1)	0.4207(1)	0.4075(2)	0.2112(2)	5.41	C(15)	0.1721(11)	0.114(2)	0.149(1)	14.6
S(2)	0.5000(0)	0.1793(3)	0.2500(0)	5.8	C(16)	0.2025(8)	0.200(2)	0.136(1)	10.4
N(1)	0.1687(7)	0.028(1)	0.0882(6)	10.3	C(17)	0.1238(10)	-0.045(2)	0.104(1)	13.3
N(2)	0.0000(0)	0.500(0)	0.0000(0)	8.8	C(18)	0.1262(16)	-0.148(3)	0.043(2)	15.4
C(1)	0.3551(5)	0.4751(9)	0.1753(6)	5.2	C(21)	0.0471(15)	0.522(3)	-0.044(2)	9.9
C(2)	0.3017(5)	0.4280(12)	0.1459(8)	7.0	C(22)	0.0866(16)	0.595(3)	-0.016(2)	10.5
C(3)	0.2507(6)	0.4828(14)	0.1180(10)	9.1	C(23)	-0.0223(18)	0.598(4)	0.018(2)	12.8
C(4)	0.2514(6)	0.5861(13)	0.1171(10)	9.2	C(24)	-0.0682(20)	0.644(4)	-0.076(3)	13.3
C(5)	0.3051(7)	0.6318(12)	0.1455(10)	8.4	C(25)	0.0473(15)	0.478(3)	0.09(12)	9.5
C(6)	0.3571(6)	0.5781(10)	0.1744(8)	6.8	C(26)	0.0928(16)	0.420(3)	0.095(2)	10.2
C(7)	0.5000(0)	0.0483(13)	0.2500(0)	5.3	C(27)	-0.029(2)	0.407(5)	-0.042(3)	15.8
C(8)	0.4485(7)	-0.0037(10)	0.2267(9)	7.6	C(28)	0.057(2)	0.654(4)	-0.010(3)	14.2
C(9)	0.5518(9)	-0.1079(12)	0.2723(11)	10.4					

* $x(1)=x(2)=x(3)=0.5\text{Br}+0.5\text{Cl}$.

表 2 化合物 2 的非氢原子坐标及热参数

原子	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> _{eq}	原子	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> _{eq}
Fe	0.1656(1)	0.46826(9)	0.87832(4)	3.78	N(2)	0.0000(0)	0.0000(0)	0.0000(0)	8.9
X(1)*	0.0930(1)	0.3775(1)	0.82091(5)	6.44	N(3)	0.3333(0)	0.6667(0)	0.0113(4)	6.5
X(2)*	0.0603(1)	0.3524(1)	0.92883(5)	6.30	C(21)	-0.019(4)	-0.089(4)	-0.032(2)	12.1
S	0.3579(2)	0.5294(2)	0.88351(9)	5.00	C(22)	0.198(6)	-0.006(6)	0.019(2)	19.2
N(1)	0.3560(7)	0.0000(0)	0.2500(0)	4.5	C(23)	-0.091(12)	-0.106(13)	0.016(4)	23.5
C(1)	0.3809(6)	0.4133(6)	0.8813(3)	4.1	C(24)	0.120(6)	-0.074(7)	0.020(3)	18.4
C(2)	0.4844(7)	0.4294(7)	0.8705(3)	6.3	C(31)	0.406(3)	0.758(3)	-0.0166(12)	7.6
C(3)	0.5009(8)	0.3361(7)	0.8694(4)	7.1	C(32)	0.489(3)	0.852(3)	-0.0029(12)	9.7
C(4)	0.4131(8)	0.2279(7)	0.8767(4)	7.5	C(33)	0.238(3)	0.585(3)	0.0400(13)	9.3
C(5)	0.3125(9)	0.2153(8)	0.8841(5)	8.7	C(34)	0.156(5)	0.450(5)	0.0270(13)	5.8
C(6)	0.2917(8)	0.3063(7)	0.8864(4)	7.0	C(35)	0.326(4)	0.579(5)	0.0385(17)	13.1
C(11)	0.4657(8)	0.0929(8)	0.2346(4)	6.5	C(36)	0.530(6)	0.819(6)	-0.008(2)	15.3
C(12)	0.5639(9)	0.1478(9)	0.2634(4)	8.4	C(37)	0.286(5)	0.728(5)	-0.0120(17)	14.2
C(13)	0.2757(8)	-0.0386(9)	0.2175(3)	6.7	C(38)	0.203(5)	0.779(5)	0.0170(19)	15.2
C(14)	0.1552(9)	-0.1383(10)	0.2271(4)	8.2					

* $x(1) = x(2) = 0.5\text{Br} + 0.5\text{Cl}$.

表 3 化合物 1 的主要键长(Å)与键角(°)

Fe(1)···Fe(2)	4.375(1)	Fe(1)—X(1)	2.324(2)
Fe(2)···Fe(2)'	4.434(2)	Fe(2)—X(2)	2.385(1)
Fe(1)—S(1)	2.338(2)	Fe(2)—X(3)	2.358(1)
Fe(2)—S(1)	2.340(2)	S(1)—C(1)	1.764(7)
Fe(2)—S(2)	2.349(1)	S(2)—C(7)	1.768(10)
X(1)—Fe(1)—X(1)'	112.73(9)	Fe(1)—S(1)—Fe(2)	138.57(9)
X(1)—Fe(1)—S(1)	111.03(7)	Fe(2)—S(2)—Fe(2)'	141.40(13)
X(1)—Fe(1)—S(1)'	109.64(6)	Fe(1)—S(1)—C(1)	109.9(4)
S(1)—Fe(1)—S(1)'	102.30(10)	Fe(2)—S(1)—C(1)	111.5(4)
X(2)—Fe(2)—X(3)	110.01(6)	Fe(2)—S(2)—C(7)	109.3(1)
X(2)—Fe(2)—S(1)	113.08(7)	Fe(2)′—S(2)—C(7)	109.3(1)
X(2)—Fe(2)—S(2)	110.20(5)	S(1)—C(1)—C(6)	119.4(6)
X(3)—Fe(2)—S(1)	110.81(7)	S(1)—C(1)—C(2)	121.4(6)
X(3)—Fe(2)—S(2)	111.74(6)	S(2)—C(7)—C(8)	120.7(5)
S(1)—Fe(2)—S(2)	99.53(8)		

表 4 化合物 2 的主要键长(Å)及键角(°)

Fe···Fe'	4.396(2)	Fe—S	2.342(3)
Fe—X(1)	2.348(2)	Fe—S'	2.353(3)
Fe—X(2)	2.362(2)	S—C(1)	1.774(9)
X(1)—Fe—X(2)	110.91(8)	Fe—S—Fe'	138.90(11)
X(1)—Fe—S	111.25(9)	Fe—S—C(1)	110.4(3)
X(1)—Fe—S'	113.39(9)	Fe'—S—C(1)	109.1(3)
X(2)—Fe—S	112.37(9)	S—C(1)—C(2)	120.0(8)
X(2)—Fe—S'	108.78(9)	S—C(1)—C(6)	119.4(8)
S—Fe—S'	99.70(11)		

本合成方法另一特点是具有明显的立体选择性, α 型产物占绝对优势。从分子的空间效应来看, 体积较大的三个溴原子挤在六元环的一面, 而较小的三个氯原子排在另一侧是不利的, 因而 β 型占劣势。

晶体结构和分子构象 化合物 **1** 和 **2** 是一对同分异构体。 **1** 的原子坐标和热参数、主要键长和键角分别列于表 1, **2** 的上述数据则见表 2、4。

1 与 **2** 化合物的 Fe_3S_3 骨架均为 Fe、S 交叉排列成六元环 (见图 1)。两个有机硫和 Br、Cl 原子在 Fe 原子周围形成四面体配位。 Br 和 Cl 均在六元环两侧作统计分布。有机硫内角 $138.6\text{--}141.4^\circ$, 均比 Pauling 根据 sp³d 杂化轨道预计的 134° 要大些。

图 1 中, **1** 的阴离子具 C_2 对称性。 C_2 轴通过 Fe(1)、S(2) 两原子。 S(2) 躺在三铁平面上, 而 S(1) 经 C_2 轴作用分别距三铁平面 $\pm 0.044\text{Å}$, Fe_3S_3 六元环略呈船型畸变, 示意于图 2。 Br 和 Cl 原子在三铁平面两侧统计分布。质谱指出, 阴离子不存在 FeBr_2^+ 和 FeCl_2^+ 碎片, 因而不可能存在 FeBr_2 和 FeCl_2 的统计分布, 而只能是 Cl—Fe—Br 和 Br—Fe—Cl 的统计分布。连在 Fe(2) 上的 X(2) 与 X(3) 不具对称关系。连在 Fe(1) 上的 X(1) 和 X(1)', 在一个分子中一侧是 Br 而另一侧是 Cl, 不具 C_2 轴对称性。但在晶体中, 它们作无序分布而呈现出 C_2 轴对称性。在三铁平面的一侧, 三个卤素原子或者是 $2\text{Br} + \text{Cl}$, 或者是 $2\text{Cl} + \text{Br}$, 总是不同的。这三个卤原子构成

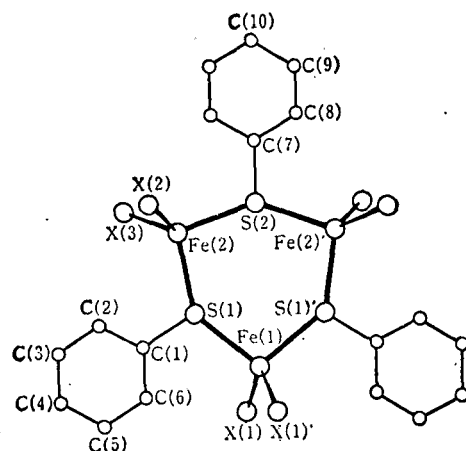


图 1 **1** 阴离子的立体结构

的三角形的形状和大小, 在三铁平面两侧都是相同的, 三角形三边分别为 6.788 、 6.726 、 6.554Å 。三个卤原子与三铁平面的距离差别不是很大。结晶学上独立的两个苯环平面与三铁平面基本平行, 其二面角分别为 4.02° 和 0.83° , 而二个苯环平面的二面角为 4.83° , 见表 5。

2 晶体中, Fe_3S_3 六元环具 C_3 轴对称性。 C_3 轴垂直三铁平面。三个有机硫排列于三铁平面的同一侧, 距三铁平面均为 0.186Å , 六元环呈椅型 (见图 3)。统计分布于三铁平面同一侧的三个卤原子应同为 Br 或同为 Cl。 X(1) 位于一侧, 距三铁平面 2.052Å , 而 X(2) 在另一侧,

表 5 化合物 **1** 的一些最小二乘平面与二面角 ($^\circ$)

平面 1	$0.3430x - 0.9393y = 0.3728$							
原子	Fe(1)	Fe(2)	Fe(2)'	S(1)	S(2)	X(1)	X(2)	X(3)
距离 (Å)	0.0	0.0	0.0	0.044	0.0	1.933	1.935	-1.970
平面 2	$0.4061x - 0.0171y - 0.9137z = -0.2304$							
原子	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)		
距离 (Å)	-0.008	0.007	-0.002	-0.003	0.002	0.004		
平面 3	$0.3294x - 0.9442z = 0.5390$							
原子	C(7)	C(8)	C(9)	C(10)	C(8)'	C(9)'		
距离 (Å)	0.000	0.011	-0.010	0.000	-0.011	0.010		
二面角 ($^\circ$)	平面 1-平面 2		4.02					
	平面 1-平面 3		0.83					
	平面 2-平面 3		4.83					

表 6 化合物 2 的三铁平面与苯环平面的二面角($^{\circ}$)

平面 1 原子 距离(\AA)	$z = -31.3982$					
	Fe	Fe'	Fe''	S	X(1)	X(2)
	0.0	0.0	0.0	-0.186	2.052	-1.806
平面 2 原子 距离(\AA)	$-0.2161x + 0.0211y - 0.9761z = 31.7368$					
	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)
	-0.043	0.033	-0.001	-0.024	0.015	0.019
二面角($^{\circ}$)	平面 1-平面 2 12.54					

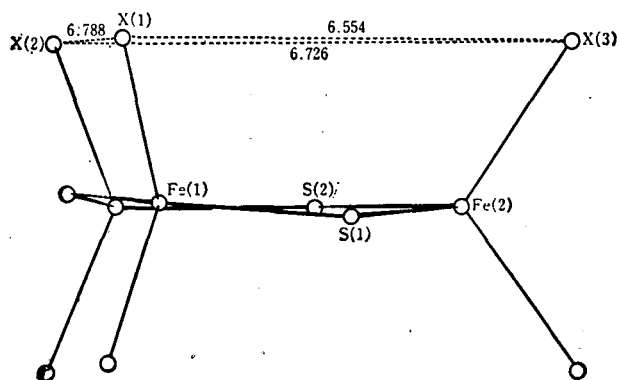
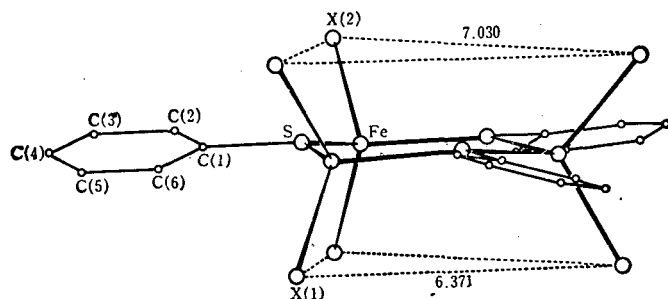
图 2 1 中 Fe_3S_3 骨架的船型结构

图 3 2 阴离子的立体结构

距三铁平面 -1.806 \AA 。经 O_3 对称操作后, X(1) 的三个原子构成边长为 6.371 \AA 的正三角形, 而 X(2) 三原子构成边长为 7.030 \AA 的正三角形, 这两个三角形所开的口不一样大, 对苯环的空间阻碍也将不一样, 导致三个苯环发生明显的偏转, 它们相对于三铁平面偏转了 12.54° 。见表 6。

本工作得到我所化学分析组, 戴亮、何玲洁、洪茂椿, 福建省医科所紫外组同志协助, 庄伯涛、赵孝腾同志对讨论部分提出有益的意见, 在此致谢。

参 考 文 献

- [1] Ghost, D.; O'Donnell, S.; Furey Jr, W.; Robbins, A. H.; Stout, C. D., *J. Mol. Biol.*, **1982**, *153*, 73.
[2] Hagen, K. S.; Holm, R. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 5496.
[3] (a) 中国科学院福建物质结构研究所固氮组, 科学通报, **1975**, *20*, 540;
(b) 中国科学院福建物质结构研究所固氮组, 科学通报, **1980**, *25*, 191;
(c) Lu, J.-X., "Nitrogen Fixation", Vol. 1, ed. by Newton, W. E.; Orme-Johnson, W. H., University Park Press, Baltimore, **1980**, p. 343.

Investigation on Synthesis and Structure of Two Isomeric Compounds Containing a Fe_3S_3 Cluster Centre

Liu Ping* Huang Liang-Ren Wang Ling-Ling Kang Bei-Sheng Lu Jia-Xi

(Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Academia Sinica Fuzhou)

Abstract

Two isomeric compounds α - $[\text{Et}_4\text{N}]_3[\text{Fe}_3(\text{PhS})_3\text{Cl}_3\text{Br}_3]$ (**1**) and β - $[\text{Et}_4\text{N}]_3[\text{Fe}_3(\text{PhS})_3\text{Cl}_3\text{Br}_3]$ (**2**) have been synthesized through one step reaction of iron(II) chloride with sodium phenylthiolate and tetraethylammonium bromide in acetonitrile. The skeletons of anions in compounds **1** and **2** are six membered rings with alternative Fe and S arrangement, the former exists in twist boat form and the latter in chair one.

The crystal of **1** is monoclinic, with space group $C2/c$, $a=24.569(4)$, $b=13.504(2)$, $c=18.348(3)\text{\AA}$, $\beta=110.78(1)^\circ$, $Z=4$, $R=0.070$. The crystal of **2** is trigonal, with space group $P\bar{3}c1$, $a=b=13.720(3)$, $c=35.748(5)\text{\AA}$, $Z=4$, $R=0.059$. The characteristics of the reaction and structure have been discussed.