

Fe₄S₄I₂(SPPPh₃)₂: ein neutraler, gemischt substituierter Eisen-Schwefel-Cluster

Fe₄S₄I₂(SPPPh₃)₂: a Neutral, Mixed Terminal Ligand Iron-Sulfur Cluster

Wolfgang Saak und Siegfried Pohl*

Fachbereich Chemie, Universität Oldenburg, Carl-von-Ossietzky-Straße, D-2900 Oldenburg

Z. Naturforsch. **43b**, 813–817 (1988); eingegangen am 15. Februar 1988

Neutral, Mixed Terminal Ligand Iron-Sulfur Cluster, Synthesis, Crystal Structure

Fe₄S₄I₂(SPPPh₃)₂ (**1**) was prepared by the reaction of Fe(THF)₆Fe₄S₄I₄ (THF = C₄H₈O), SPPPh₃, and sulfur in toluene and CH₂Cl₂. **1** has a lower stability than Fe₄S₄I₄²⁻ and decomposes in solvents like THF and CH₃CN. The crystal structure of **1** was determined from single crystal X-ray diffraction data. The compound crystallizes in the triclinic space group P $\bar{1}$ with $a = 1025.5(1)$, $b = 1082.4(1)$, $c = 2135.5(3)$ pm, $\alpha = 89.82(1)$, $\beta = 77.37(1)$, $\gamma = 73.56(1)^\circ$, $V = 2214.1 \times 10^6$ pm³ and $Z = 2$. The [Fe₄S₄]²⁺ core of **1** exhibits a slight tetragonal distortion. The mean Fe–S and Fe–Fe distances were found to be 227.6 (225.8–228.7) pm and 273.3 (272.9–274.4) pm, respectively. The Fe–SPPPh₃ distances (231.6 and 232.1 pm) are longer than the terminal Fe–S bonds in RS⁻ coordinated [Fe₄S₄] clusters. The Fe–I bonds are found at 251.6 and 251.8 pm, respectively.

Im Gegensatz zu vierkernigen Eisen-Schwefel-Komplexen Fe₄S₄L₄²⁻ mit einheitlichen Liganden L existieren bisher nur wenige gemischt substituierte Komplexe dieser Zusammensetzung. Unterschiedliche terminale Liganden beeinflussen nicht nur die strukturellen Eigenschaften der [Fe₄S₄]-Cluster [1, 2]. Von Interesse ist auch, daß bei geeigneter Ligandenwahl Eisen-Zentren unterschiedlicher Reaktivität erzeugt und damit gezielte Substitutionsreaktionen ermöglicht werden.

So ist bei [Fe₄S₄(L–S₃)Cl]²⁻ (L–S₃ = C₆(R₃)R') mit R = S–p–C₆H₄Me und R' = SC₆H₂(Me₂)S⁻) [3] bevorzugt das Fe–Cl-Fragment solchen Reaktionen zugänglich.

Außerdem ist über Komplexe dieser Art möglicherweise der bisher noch nicht isolierte, in der Natur aber existierende [4] cyclische [Fe₃S₄]-Cluster darstellbar.

Ausgehend von Fe₄S₄I₄²⁻ [5] versuchen wir, neutrale Eisen-Schwefel-Cluster der Zusammensetzung Fe₄S₄I₂L₂ zu synthetisieren.

Neben der Untersuchung der erwähnten Substitutionsreaktionen sollen über solche Verbindungen höher kondensierte neutrale Cluster mit den Kernen [Fe₆S₆] und [Fe₈S₈] (zu anionischen Spezies s. [6–8]) dargestellt werden. Im folgenden wird zunächst über Synthese und Struktur von Fe₄S₄I₂(SPPPh₃)₂ berichtet.

Ergebnisse

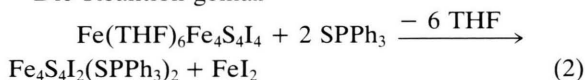
Bildung und Verhalten von Fe₄S₄I₂(SPPPh₃)₂

Fe₄S₄I₂(SPPPh₃)₂ (**1**) wird ausgehend von Fe(THF)₆Fe₄S₄I₄ (**2**) nach

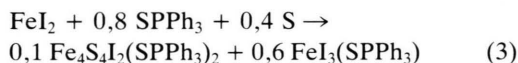


dargestellt. Bei der Umsetzung in Toluol wird dem Kation von **2** zunächst das koordinierende THF entzogen. Die Bildung koordinativ ungesättigter Fe(II)-Ionen ermöglicht offensichtlich erst die Substitution von zwei terminalen Iodid-Ionen in Fe₄S₄I₄²⁻ durch Triphenylphosphinsulfid.

Die Reaktion gemäß



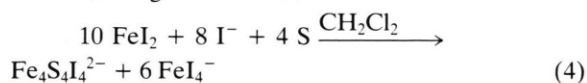
sollte nach dieser Vorstellung der direkte Weg zu **1** sein. Es entstehen nach (2) jedoch, wahrscheinlich unter dem Einfluß des Lewis-sauren FeI₂, vor allem amorphe, polymere Substanzen, die nicht eindeutig charakterisiert werden konnten. In Reaktion (1) wird das nach (2) entstehende FeI₂ durch überschüssiges Triphenylphosphinsulfid und Schwefel weiter umgesetzt:



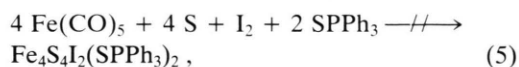
Die in (3) eingesetzten Molverhältnisse ergeben sich aus der Untersuchung des Systems FeI₂/I⁻/S [9].

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. S. Pohl.

Danach reagieren FeI_2 , Iodid und Schwefel quantitativ in der folgenden Weise:



Der Versuch, **1** analog $\text{Fe}_4\text{S}_4\text{I}_4^{2-}$ in THF zu synthetisieren (s. [5]), also die Umsetzung



führt nicht zu dem gewünschten Produkt, sondern zu einem amorphen Niederschlag mit – annähernd – der Zusammensetzung Fe_3S_4 . In Lösung verbleiben nicht umgesetztes Triphenylphosphinsulfid sowie FeI_2 (d. h. $\text{Fe(THF)}_6(\text{FeI}_3\text{THF})_2$ [10, 11]). In Übereinstimmung mit diesem Verhalten zersetzt sich **1** in THF und zeigt damit gegenüber potentiell koordinierenden Teilchen, wie THF oder auch CH_3CN , eine deutlich geringere Stabilität als $\text{Fe}_4\text{S}_4\text{I}_4^{2-}$. Wahrscheinlich sind dafür die unterschiedlichen Ligandeneigenschaften von Triphenylphosphinsulfid und

Iodid verantwortlich (s. u.). Das würde die Möglichkeit eröffnen, in Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 gezielt SPPPh_3 zu substituieren. Solche Untersuchungen werden z. Z. durchgeführt.

Kristallstruktur von $\text{Fe}_4\text{S}_4\text{I}_2(\text{SPPPh}_3)_2$

1 bildet im Festkörper isolierte Moleküle (s. Abb. 1). Der zentrale $[\text{Fe}_4\text{S}_4]^{2+}$ -Kubus ist gegenüber idealisierter T_d -Symmetrie leicht verzerrt. Die Fe–S-Abstände liegen bei einem Mittelwert von 227,6 pm zwischen 225,8 und 228,7 pm, die Fe–Fe-Abstände zwischen 272,9 und 274,4 pm (Mittelwert: 273,3 pm, s. Tab. I).

Eine schwache Stauchung des Fe_4S_4 -Würfels parallel zu den Bindungen Fe2–S3 , Fe4–S4 , Fe3–S2 und Fe1–S1 kommt auch in geringfügig unterschiedlichen S–S-Abständen zum Ausdruck (S1–S2 , S1–S3 , S2–S4 und S3–S4 zwischen 357,4 und 358,0 pm; S1–S4 und S2–S3 : 361,1 bzw. 361,4 pm).

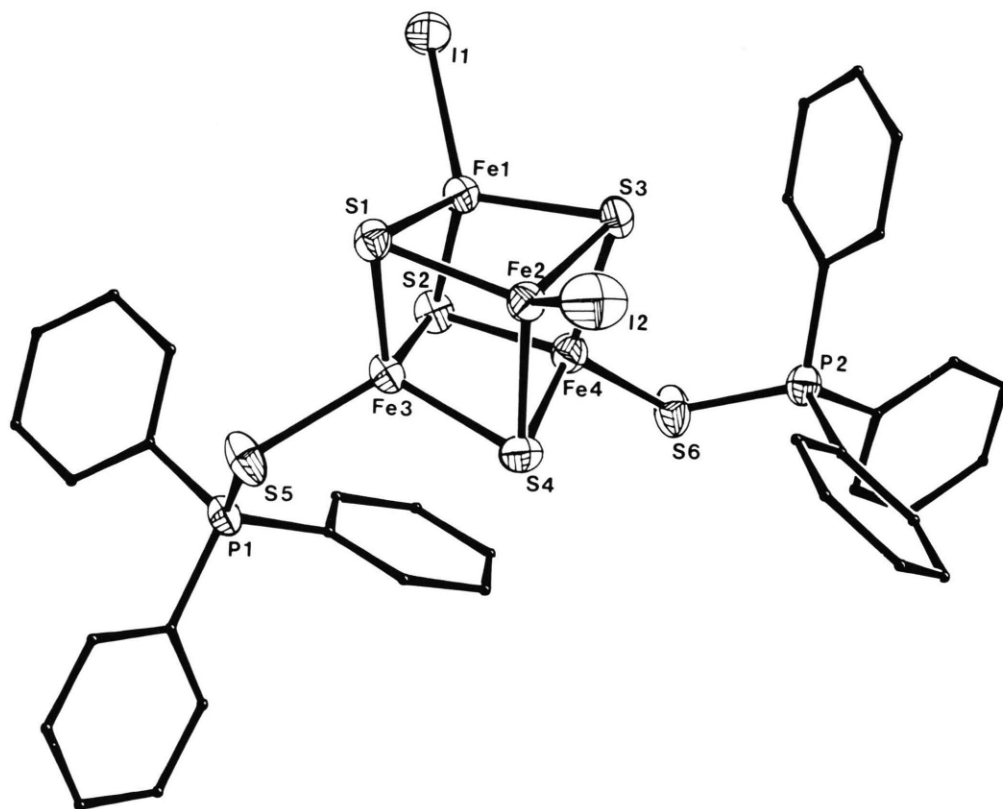


Abb. 1. Molekül von $\text{Fe}_4\text{S}_4\text{I}_2(\text{SPPPh}_3)_2$ im Kristall (Phenylgruppen schematisch, ohne H-Atome); Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit.

Tab. I. Wichtigste interatomare Abstände und Winkel (pm bzw. °) von **1** mit Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Dezimalstelle.

I1–Fe1	251,8(1)	I2–Fe2	251,6(1)
Fe1–Fe2	273,1(2)	Fe1–Fe3	274,4(2)
Fe1–Fe4	273,0(2)	Fe2–Fe3	273,4(2)
Fe2–Fe4	273,2(2)	Fe3–Fe4	272,9(2)
Fe1–S1	226,6(3)	Fe1–S2	228,6(3)
Fe1–S3	227,8(3)	Fe2–S1	227,7(3)
Fe2–S3	226,6(3)	Fe2–S4	228,4(3)
Fe3–S1	228,7(2)	Fe3–S2	225,8(3)
Fe3–S4	228,5(3)	Fe3–S5	231,6(3)
Fe4–S2	227,9(3)	Fe4–S3	228,1(3)
Fe4–S4	226,2(3)	Fe4–S6	232,1(3)
S5–P1	201,7(3)	S6–P2	201,4(3)
P1–C6	179,2(7)	P1–C12	178,8(6)
P1–C18	178,8(7)	P2–C24	178,6(7)
P2–C30	179,2(6)	P2–C36	178,3(8)
I1–Fe1–S1	117,2(1)	I1–Fe1–S2	112,3(1)
I1–Fe1–S3	114,0(1)	S1–Fe1–S2	103,5(1)
S1–Fe1–S3	103,9(1)	S2–Fe1–S3	104,6(1)
I2–Fe2–S1	116,1(1)	I2–Fe2–S3	114,4(1)
I2–Fe2–S4	112,6(1)	S1–Fe2–S3	104,0(1)
S1–Fe2–S4	104,8(1)	S3–Fe2–S4	103,7(1)
S1–Fe3–S2	103,7(1)	S1–Fe3–S4	104,4(1)
S1–Fe3–S5	106,7(1)	S2–Fe3–S4	103,9(1)
S2–Fe3–S5	121,7(1)	S4–Fe3–S5	114,7(1)
S2–Fe4–S3	104,7(1)	S2–Fe4–S4	104,0(1)
S2–Fe4–S6	108,6(1)	S3–Fe4–S4	103,9(1)
S3–Fe4–S6	116,4(1)	S4–Fe4–S6	117,8(1)
Fe1–S1–Fe2	73,9(1)	Fe1–S1–Fe3	74,1(1)
Fe2–S1–Fe3	73,6(1)	Fe1–S2–Fe3	74,3(1)
Fe1–S2–Fe4	73,5(1)	Fe3–S2–Fe4	74,0(1)
Fe1–S3–Fe2	73,9(1)	Fe1–S3–Fe4	73,6(1)
Fe2–S3–Fe4	73,8(1)	Fe2–S4–Fe3	73,5(1)
Fe2–S4–Fe4	73,9(1)	Fe3–S4–Fe4	73,8(1)
Fe3–S5–P1	107,0(1)	Fe4–S6–P2	107,9(1)
S5–P1–C6	110,7(2)	S5–P1–C12	112,8(2)
S5–P1–C18	108,9(2)	C6–P1–C12	108,5(3)
C6–P1–C18	107,9(3)	C12–P1–C18	107,8(3)
S6–P2–C24	113,2(3)	S6–P2–C30	107,9(2)
S6–P2–C36	112,9(2)	C24–P2–C30	108,4(3)
C24–P2–C36	108,3(3)	C30–P2–C36	105,8(3)

Solche tetragonalen Verzerrungen sind bei [Fe₄S₄]²⁺-Clustern die Regel, von der es aber auch mehrere Ausnahmen gibt (s. [12] sowie dort zit. Lit.).

Die Abstände Fe3–S5 und Fe4–S6 (Abb. 1), d. h. von Eisen zu den terminalen Schwefel-Atomen der Triphenylphosphinsulfid-Moleküle, sind mit 231,6 bzw. 232,1 pm deutlich größer als die entsprechenden Fe–S-Abstände in thiolat-substituierten [Fe₄S₄]-Clustern [13]. Das stimmt mit der Annahme überein, daß der anionische Schwefel der Thiolat-Gruppen der bessere σ -Donor sein sollte.

Dagegen liegen die Fe–I-Abstände mit im Mittel 251,7 pm an der unteren Grenze der bisher beobachteten derartigen Bindungslängen in iodsubstituierten Eisen-Schwefel-Clustern [12].

Beide Effekte sind möglicherweise ein Hinweis darauf, daß bei Reaktionen von **1** die durch Triphenylphosphinsulfid koordinierten Eisenatome bevorzugte Angriffspunkte sind, so z. B. auch bei der beobachteten Zersetzung in THF.

Experimentelles

Röntgenstrukturanalyse

Für die Strukturbestimmung wurde ein Einkristall von **1** in ein Markröhrchen eingeschlossen. Verfeinerung der Gitterkonstanten und Messung der Reflexintensitäten erfolgten auf einem Siemens-Stoe-AED 2-Vierkreisdiffraktometer (ω -2 θ -scan-Methode, Mo–K α -Strahlung, λ = 71,069 pm, Graphit-Monochromator, Szintillationszähler).

Kristalldaten, Meßdaten und abschließende *R*-Werte sind in Tab. II zusammengestellt.

Die gemessenen Intensitäten wurden nach Lorentz- und Polarisationskorrekturen sowie einer empirischen Absorptionskorrektur zu Struktur Faktoren reduziert. Die Struktur wurde nach direkten Metho-

Farbe, Form	schwarze Nadeln
Dimension Meßkristall	0,05 × 0,1 × 0,4 mm
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin P1
Gitterkonstanten [pm, °]	a = 1025,5(1), b = 1082,4(1), c = 2135,5(3) α = 89,82(1), β = 77,37(1), γ = 73,56(1)
Volumen der Zelle [pm ³]	2214,1 × 10 ⁶
Zahl der Formeleinheiten/Zelle	2
röntgenograph. Dichte [g · cm ⁻³]	1,791
linearer Absorptionskoeffizient [cm ⁻¹]	30,03
Absorptionskorrektur	empirisch (ψ -scan)
$\sin\theta_{\max}/\lambda$ [Å ⁻¹]	0,572
Zahl der unabhängigen Reflexe	6088
Zahl der beobachteten Reflexe ^a	4170
Zahl der Variablen	379
für beobachtete Reflexe ^b	R_1 = 0,049, R_2 = 0,040

Tab. II. Kristalldaten, Meßdaten und abschließende *R*-Werte von Fe₄S₄I₂(SPPPh₃)₂.

^a Beobachtete Reflexe: $I > 2\sigma(I)$; ^b R_1 , R_2 : ungewichteter bzw. gewichteter *R*-Wert; Definitionen von R_1 , R_2 und σ s. [15].

den mit dem SHELXS-86- bzw. SHELX-76-Programmsystem gelöst und verfeinert [14] (Rechner Micro VAX II).

Das Gewichtsschema basierte auf der statistischen Varianz der Meßwerte. Im letzten Zyklus der Verfeinerung waren die Parameterverschiebungen kleiner als $0,1\sigma$. Die Atomformfaktoren wurden den International Tables entnommen [16]. Die Atomparameter für **1** sind in Tab. III angeführt*.

Darstellung

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in N₂-Atmosphäre in getrockneten und sauerstofffreien Lösungsmitteln ausgeführt.

Fe(THF)₆Fe₄S₄I₄ · 4 THF (THF = C₄H₈O; Tetrahydrofuran) wird nach [5] dargestellt. Die Solvatmoleküle werden vor der Umsetzung abgezogen (60 °C, 0,1 Torr).

Fe₄S₄I₂/SP(C₆H₅)₃/2 (**1**): Eine Suspension bzw. Lösung von 13,48 g (10 mmol) Fe(THF)₆Fe₄S₄I₄, 8,24 g (28 mmol) (C₆H₅)₃PS und 0,128 g (0,5 mmol) S₈ in 80 ml Toluol wird unter Erwärmen (60 °C) 2 h gerührt. Das Lösungsmittel wird langsam vollständig abgezogen, wobei die Temperatur 80 °C nicht übersteigen soll. Der feingemörserte Rückstand wird in 200 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und ca. 24 h gerührt. Die Farbe schlägt dabei von tief bräunlichgrün nach schwarz um. Nach Filtrieren wird die Lösung auf ca. 100 ml eingengt. Die Kristallisation (dichte Nadelpolster) setzt nach 3–4 d ein. Nach ca. 2 Wochen wurden auf diese Weise 5,3 g von **1** erhalten (ca. 40% bezogen auf Reaktion (1)).

C₃₆H₃₀P₂S₆Fe₄I₂ (1194,1)

Ber. C 36,21 H 2,53 S 16,11 Fe 18,71 I 21,26,
Gef. C 36,26 H 2,84 S 15,87 Fe 18,49 I 21,43.

Das bei der Synthese von **1** ebenfalls gebildete FeI₃(SPPH₃) ist in CH₂Cl₂ extrem gut löslich und kristallisiert unter diesen Bedingungen nicht aus.

Die Stabilität von kristallinem **1** an der Luft ist nur wenig geringer als die der Tetraalkylammoniumsalze von Fe₄S₄I₄²⁻ [5]. So ist **1** an der Luft mehrere Tage ohne sichtbare Zersetzung haltbar (zur unterschiedlichen Stabilität in koordinierenden Lösungsmitteln s. o.).

Tab. III. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) mit Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Dezimalstelle.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U _(eq) ^a
I1	789(1)	5652(1)	1673(1)	61(1)
I2	6805(1)	5781(1)	2629(1)	87(1)
Fe 1	2606(1)	4594(1)	2286(1)	37(1)
Fe 2	4983(1)	4626(1)	2655(1)	39(1)
Fe 3	3050(1)	3689(1)	3446(1)	37(1)
Fe 4	4611(1)	2333(1)	2326(1)	39(1)
S 1	2751(2)	5756(2)	3136(1)	38(1)
S 2	2268(2)	2746(2)	2721(1)	43(1)
S 3	4828(2)	3972(2)	1674(1)	41(1)
S 4	5412(2)	2766(2)	3183(1)	45(1)
S 5	2047(3)	3836(2)	4536(1)	55(1)
S 6	5487(3)	258(2)	1842(1)	51(1)
P 1	1263(2)	2325(2)	4710(1)	37(1)
P 2	7164(2)	210(2)	1135(1)	38(1)
C 1	– 1009(7)	3386(6)	4186(2)	52(5)
C 2	– 2426(7)	3753(6)	4183(2)	68(6)
C 3	– 3393(7)	3524(6)	4706(2)	71(6)
C 4	– 2944(7)	2928(6)	5232(2)	62(5)
C 5	– 1528(7)	2561(6)	5236(2)	44(4)
C 6	– 560(7)	2790(6)	4713(2)	40(4)
C 7	1373(5)	431(6)	3815(3)	42(4)
C 8	2065(5)	– 596(6)	3359(3)	57(5)
C 9	3518(5)	– 1066(6)	3223(3)	55(5)
C 10	4279(5)	– 507(6)	3544(3)	60(5)
C 11	3588(5)	520(6)	4000(3)	46(4)
C 12	2135(5)	989(6)	4135(3)	38(4)
C 13	1066(7)	2695(5)	6005(3)	54(5)
C 14	1180(7)	2294(5)	6617(3)	65(6)
C 15	1682(7)	983(5)	6710(3)	78(6)
C 16	2070(7)	75(5)	6192(3)	75(6)
C 17	1956(7)	476(5)	5579(3)	53(5)
C 18	1454(7)	1786(5)	5486(3)	43(4)
C 19	9850(7)	– 632(5)	1326(3)	62(5)
C 20	10973(7)	– 499(5)	1562(3)	86(7)
C 21	10860(7)	644(5)	1897(3)	85(7)
C 22	9625(7)	1655(5)	1997(3)	72(6)
C 23	8502(7)	1522(5)	1762(3)	60(5)
C 24	8615(7)	378(5)	1427(3)	42(4)
C 25	7594(6)	– 2411(6)	1021(2)	48(4)
C 26	8000(6)	– 3614(6)	687(2)	61(5)
C 27	8497(6)	– 3723(6)	21(2)	57(5)
C 28	8588(6)	– 2628(6)	– 311(2)	67(6)
C 29	8182(6)	– 1424(6)	22(2)	48(5)
C 30	7685(6)	– 1316(6)	688(2)	40(4)
C 31	5564(6)	1608(7)	354(3)	65(5)
C 32	5265(6)	2522(7)	– 96(3)	87(7)
C 33	6194(6)	3229(7)	– 330(3)	87(7)
C 34	7423(6)	3023(7)	– 113(3)	69(6)
C 35	7722(6)	2110(7)	337(3)	57(5)
C 36	6793(6)	1402(7)	570(3)	39(4)

^a Definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors.

* Weitere Einzelheiten zu der Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53059, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie wird für finanzielle Unterstützung gedankt.

- [1] M. G. Kanatzidis, N. C. Baenziger, D. Coucouvanis, A. Simopoulos und A. Kostikas, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 4500 (1984).
- [2] M. G. Kanatzidis, D. Coucouvanis, A. Simopoulos, A. Kostikas und V. Papaefthymiou, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 4925 (1985).
- [3] T. D. P. Stack und R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 2546 (1987).
- [4] H. Beinert, M. H. Emptage, J. L. Dreyer, R. A. Scott, J. E. Hahn, K. O. Hodgson und A. J. Thomson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **80**, 393 (1983); J.-J. Girerd, G. C. Papaefthymiou, A. D. Watson, E. Gamp, K. S. Hagen, N. Edelstein, R. B. Frankel und R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 5941 (1984).
- [5] W. Saak und S. Pohl, *Z. Naturforsch.* **40b**, 1105 (1985).
- [6] W. Saak, G. Henkel und S. Pohl, *Angew. Chem.* **96**, 153 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 150 (1984).
- [7] M. G. Kanatzidis, W. R. Dunham, W. R. Hagen und D. Coucouvanis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 356; M. G. Kanatzidis, W. R. Hagen, W. R. Dunham, R. K. Lester und D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 953 (1985).
- [8] S. Pohl und W. Saak, *Angew. Chem.* **96**, 886 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 907 (1984).
- [9] S. Pohl und W. Saak, unveröffentlicht.
- [10] S. Pohl und W. Saak, *Z. Naturforsch.* **39b**, 1236 (1984).
- [11] W. Saak und S. Pohl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **552**, 186 (1987).
- [12] S. Pohl und W. Saak, *Z. Naturforsch.* **43b**, 457 (1988).
- [13] J. M. Berg und R. H. Holm, in: T. G. Spiro (Hrsg.): *Metal Ions in Biology*, Vol. **IV**, S. 1, John Wiley, New York (1982).
- [14] G. M. Sheldrick, *SHELX 76*, Program for Crystal Structures Determination, University of Cambridge, England (1976); G. M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Göttingen (1986).
- [15] S. Pohl, *Z. Kristallogr.* **159**, 211 (1982).
- [16] *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. **IV**, Kynoch Press, Birmingham (1974).