

新規混合配位子クラスター (C_5Me_5) ($Ph_2C_2S_2$)₃Fe₄S₅ の単離と構造

(福島大共生システム理工¹) ○黄 友征¹・早川 武流¹・高瀬 つぎ子¹・猪俣 慎二¹
Isolation and structural characterization of a new mixed-ligand cluster
(C_5Me_5)($Ph_2C_2S_2$)₃Fe₄S₅ (¹*Faculty of symbiotic System Science, Fukushima University*) ○
Youzheng Huang¹, Takeru Hayakawa¹, Tsugiko Takase¹, Shinji Inomata¹

It is known that the reaction of dinuclear iron carbonyl complexes with pentamethylcyclopentadienyl (C_5Me_5) ligands with sulfur and alkynes gives mixed-ligand iron-sulfur clusters accompanying formation of dithiolene ligands.¹⁾ We now report a discovery of new mixed-ligand cluster produced by the similar method.

Heating mesitylene solution of (C_5Me_5)₂Fe₂(CO)₄ with sulfur and diphenylacetylene in a molar ratio of 1:2:2 for 20 h yielded a novel cluster (C_5Me_5)($Ph_2C_2S_2$)₃Fe₄S₅ as a purple solid in 6% yield along with several known clusters. X-ray structural analysis reveals that this cluster has a sulfur-rich Fe₄S₅ core surrounded by one C_5Me_5 ligand and three dithiolene ($Ph_2C_2S_2$) ligands. The iron-sulfur framework is composed of four iron, three sulfide ligands and one disulfide ligand. There are three iron-iron bonds (2.6866(6)Å, 2.6927(7)Å, 2.6990(7)Å) and a slightly longer iron-iron bond (2.9478(8)Å) in the core.

Keywords : iron-sulfur cluster; mixed ligand; X-ray crystallography; iron-iron bond

ペンタメチルシクロペンタジエニル (C_5Me_5) 配位子を持つ鉄カルボニル二核錯体と硫黄およびアルキンとの反応はジチオレン配位子の形成を伴い混合配位子鉄-硫黄クラスターが生成することが知られている。¹⁾ 今回、同様な方法で新規なクラスターを得たので報告する。

(C_5Me_5)₂Fe₂(CO)₄ と硫黄およびジフェニルアセチレンを 1:2:2 のモル比でメシチレン中 20 時間加熱還流したところ、いくつかの既知のクラスターと共に新規クラスター (C_5Me_5) ($Ph_2C_2S_2$)₃Fe₄S₅ が約 6% の収率で紫色固体として得られた。X 線結晶構造解析の結果、このクラスターは 1 つの C_5Me_5 配位子と 3 つのジチオレン ($Ph_2C_2S_2$) 配位子で囲まれた硫黄過剰な Fe₄S₅ 骨格を持つことが明らかとなった。鉄-硫黄骨格は 4 つの鉄と 3 つのスルフィド配位子と 1 つのジスルフィド配位子で構成されている。また、骨格内には 3 本の鉄-鉄結合 (2.6866(6) Å, 2.6927(7) Å, 2.6990(7) Å) と少し長めの鉄-鉄結合 (2.9478(8) Å) が存在することが明らかとなった。

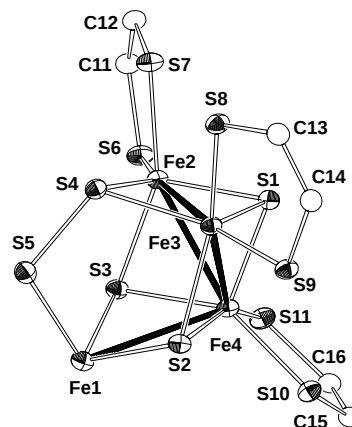


図 3つのジチオレン配位子を含む Fe₄S₅ 骨格の構造

1) Inomata, S.; Hiyama, K.; Tobita, H.; Ogino, H. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5337.