

## 铁硫二元团簇的产生及其紫外光解

于忠德 张南 冯万勇 武小军 高振\* 朱起鹤 孔繁教

(分子反应动力学国家重点实验室, 中国科学院化学研究所, 北京 100080)

郑兰荪 黄荣彬

(厦门大学化学系, 厦门 361006)

**摘要** 用激光蒸发固体样品的方法产生了各种铁硫原子簇离子  $\text{Fe}_n\text{S}_m^+(n = 1-13, m = 1-13)$ , 并且用串级飞行时间质谱仪研究了这些团簇离子的紫外激光解离规律. 实验发现, 所有组成为  $m = n, m = n - 1$  与  $m = n + 5$  的离子均具有较大的丰度, 表明它们具有较好的稳定性. 各种  $\text{Fe}_n\text{S}_m^+$  离子的紫外光解结果显示, 当  $n \ll m$  时, 主要失去 S 原子, 直至  $n \approx m$ , 而当  $n \approx m$  时, 主要产物则是 Fe 和 S 原子数目相近的更小的团簇离子. 对实验结果的分析表明,  $\text{Fe}_n\text{S}_n^+$  离子的结构与铁硫蛋白中的  $\text{Fe}_n\text{S}_n$  原子簇核心相类似, 而  $\text{Fe}_n\text{S}_m^+(m > n)$  离子的结构为在  $\text{Fe}_n\text{S}_n^+$  核心外围再键合上其他的 S 原子.

**关键词:** 铁硫原子簇 激光蒸发 紫外光解 串级飞行时间质谱仪

对于由过渡金属与非金属元素组成的二元团簇 (binary cluster) 的研究, 具有多方面的重要应用背景, 并已取得很大进展<sup>[1-3]</sup>, 而其中值得重视的是铁硫原子簇, 因为这种团簇在生物学上有很重要的价值<sup>[4-6]</sup>, 铁硫蛋白是一类重要的蛋白质, 是铁与含硫配体键合的蛋白, 也称为非血红素蛋白, 其中含有  $\text{Fe}_n\text{S}_n$  原子簇核心, 参与生物体内的各种氧化还原反应过程 (电子传递过程), 如光合作用, 生物固氮和线粒体呼吸作用等, 通常根据铁硫中心的不同而分成红氧还蛋白 (Rd)、植物型铁氧还蛋白 (Fd)、高电位铁蛋白 (HiPIP) 和细菌型铁氧还蛋白等. 另外, 用无机合成的方法已经合成出了大量的 Fe-S 蛋白模型物及其它含有 Fe-S 核心的化合物 (如 Holm 学派的工作<sup>[7-9]</sup>), 并开展了很多关于生物固氮的研究<sup>[10-12]</sup>. 总之, 对铁硫原子簇的研究已成为现代生物无机化学的一个前沿领域, 具有重要的科学意义.

关于用激光蒸发与质谱分析的方法来研究过渡金属与非金属二元团簇的报导还不多, 目前见到的只有  $\text{Ta}_n\text{C}_m^+(n = 1-11, m = 1-26)$ <sup>[1]</sup>,  $\text{Ni}_n\text{S}_m^+(n = 0-3, m = 0-2)$ <sup>[13]</sup> 和  $\text{Ta}_n\text{S}_m^+(n = 1-9, m = 1-30)$ <sup>[14]</sup>, 而用类似方法研究铁硫原子簇还未见报导. 鉴于研究铁硫原子簇的重要性, 我们用激光蒸发的方法产生了铁硫原子簇离子  $\text{Fe}_n\text{S}_m^+(n = 1-13, m = 1-13)$ , 并对其进行了紫外激光解离, 得出了原子簇离子的组份及光解规律, 以及讨论了它们的可能结构.

### 1 实验

实验是在自制的串级飞行时间质谱仪上进行的, 有关仪器的详情已另文发表<sup>[15]</sup>. 溅射激光为 Nd:YAG 激光的二倍频输出 (532nm,  $10^7 \sim 10^8 \text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), 重复频率 10Hz, 激光束

经一焦距  $f=50\text{cm}$  的透镜聚焦到固体样品靶上. 样品是由还原铁粉 (含铁量不少于 98.0%) 与沉降硫磺粉 (含硫量不少于 99.0%) 按 1:4 摩尔比例混合均匀后压片制成. 溅射产生的团簇离子经 1.2kV 脉冲电场加速后, 自由飞过一级飞行筒 (长约 3.5m), 由末端的双微通道板检测, 得到一级飞行时间质谱 (1TOF). 在一级飞行筒末端有一质量门, 可以任意选出某一质量的团簇离子, 经过减速后用 KrF 准分子激光 (248nm, 10mJ/pulse) 辐照, 产物离子与未被光解的母体离子被垂直于一级飞行筒的脉冲电场加速, 飞过二级飞行筒 (长约 1.5m), 由另一双微通道板检测, 得到二级飞行时间质谱 (2TOF). 双微通道板输出的信号经前置放大器放大后, 由瞬态记录仪 (采样速率 10MHz 或 100MHz) 采集记录, 存入 IBM-PC 计算机. 整个系统工作时由计算机控制操作, 其真空度  $\sim 10^{-4}\text{Pa}$ , 一级质谱的分辨率  $M/\Delta M$  约 300.

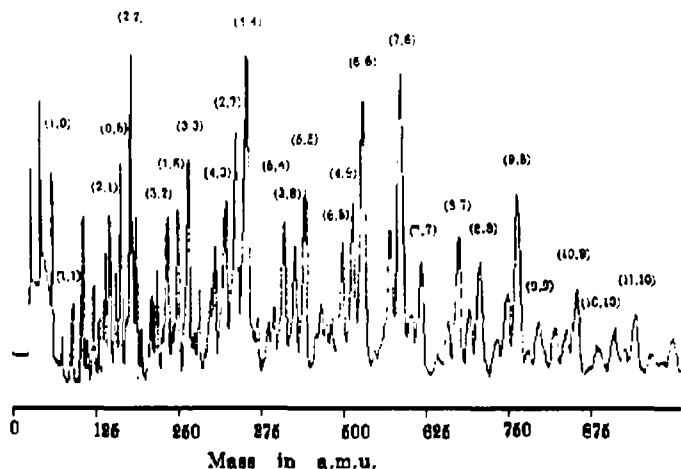


图 1  $\text{Fe}_n\text{S}_m^+$  原子簇离子的一级飞行时间质谱  
Fig.1 The mass spectrum of  $\text{Fe}_n\text{S}_m^+$  Cluster ions obtained in the first stage TOFMS

## 2 结果与讨论

### 2.1 铁硫原子簇离子的形成

图 1 为铁硫原子簇离子  $\text{Fe}_n\text{S}_m^+$  ( $m = 1 - 13, n = 1 - 13$ ) 的一级飞行时间质谱图 (532nm,  $\sim 10^7\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 累加 1000 次激光脉冲平均得到的). 影响谱峰的强度有多种因素, 除了团簇的形成机制和稳定性外, 还有电离效率、探测的灵敏度等等 [16]. 在我们的实验条件下, 可以假定, 谱峰的强度分布基本代表了团簇的稳定性, 而其它因素则是次要的. 比较每一组  $n$  相同而  $m$  不同的各谱峰的强度, 可以看出,

在每一组谱带中, 其最强的峰都分布在 Fe 与 S 原子数相近的组份中, 当  $n = 2 - 6$  时,  $m = n$  各峰最强,  $m = n - 1$  次之, 而当  $m = 7 - 10$  时,  $m = n - 1$  各峰最强,  $m = n$  次之. 对每一谱带最强的谱峰进行比较又可看出, 当  $n = 1 - 6$  时各偶数  $n$  峰更强些, 而当  $n = 7 - 10$  时却是奇数  $n$  峰更强些. 此外, 还发现每组谱带的强度分布存在第二个极值, 所对应的组分满足  $m = n + 5$ . 另外我们也观察到  $\text{S}_m^+$  ( $m = 4 - 7$ ) 等几个纯硫团簇离子, 其中以  $m=5$  最强, 也有  $\text{Fe}_n^+$ , 但只是  $n=1$  较强, 其余均很弱. 由于铁和硫的原子量有公因子 8, 使得高质量数的团簇具有多种可能的组份归属, 如  $\text{Fe}_4\text{S}_4^+$  与  $\text{S}_{11}^+$  的质量数均为 352amu, 但是这一归属上的不确定性可以通过对团簇离子紫外光解结果的确认加以解决.

实验表明, 样品中 Fe/S 的比例实验结果是有影响的. 当 S 的含量很少时, 所产生团簇的尺寸分布与 Fe/s 摩尔比为 1:4 时有所不同, 即团簇中 S 原子的个数减少了, 这表明由于 S 的含量少, Fe 的最大配位数没有得到满足. 但是当 S 的含量较多 (Fe/S 摩尔比小于 1:4) 时, 所产生的团簇的尺寸分布基本上与 Fe/s 摩尔比为 1:4 时相同.

### 2.2 铁硫原子簇离子的紫外激光解离

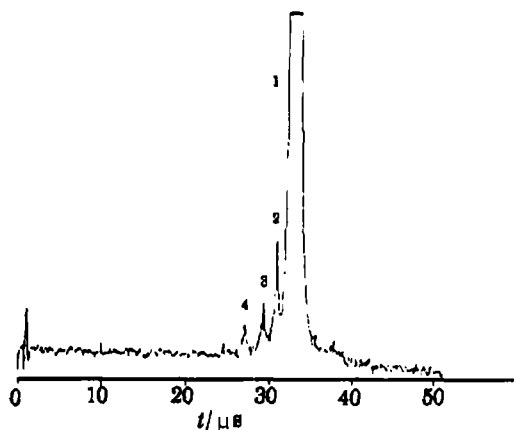


图 2  $\text{Fe}_3\text{S}_3^+$  母体离子及其产物离子的二级飞行时间质谱

Fig.2 The mass spectrum of  $\text{Fe}_3\text{S}_3^+$  parent ion and its product ions obtained in the second stage TOFMS

- 1)  $\text{Fe}_3\text{S}_3^+$ , 2)  $\text{Fe}_3\text{S}_2^+$   
3)  $\text{Fe}_2\text{S}_3^+$ , 4)  $\text{Fe}_2\text{S}_2^+$

利用串级飞行时间质谱仪的质量选择功能, 我们将各个  $\text{Fe}_n\text{S}_m^+$  离子分别选出来, 进行了 248nm 紫外激光解离. 图 2 为一典型的二级质谱图 (母体离子为  $\text{Fe}_3\text{S}_3^+$ , 光解后得到  $\text{Fe}_3\text{S}_2^+$ 、 $\text{Fe}_2\text{S}_3^+$  和  $\text{Fe}_2\text{S}_2^+$  等光解碎片). 对于各个不同的母体离子,  $\text{FeS}_m^+$  ( $m = 2 - 8$ ),  $\text{Fe}_2\text{S}_m^+$  ( $m = 0 - 8$ ),  $\text{Fe}_3\text{S}_m^+$  ( $m = 2 - 9$ ), 其光解通道与分支比见表 1. 可以看出,  $\text{Fe}_n\text{S}_m^+$  ( $n = 1 - 3$ ) 的紫外光解均存在失去 S,  $\text{S}_2$  或  $\text{S}_4$  中性基团的通道, 而  $n=2, 3$  的团簇还存在失去 Fe 或  $\text{FeS}_2$  中性基团的通道 (失去  $\text{FeS}_2$  也可能是分别失去 Fe 与  $\text{S}_2$ ). 表 2 给出了各强峰 ( $m = n$  与  $m = n - 1$ ) 的光解通道与分支比. 一般地讲, 当母体离子中 S 原子数远多于 Fe 原子数时, 主要失去 S 原子, 而当 S 与 Fe 原子数相近时才开始失去 Fe 原子, 但也有例外, 如  $\text{Fe}_3\text{S}_3^+$  和  $\text{Fe}_3\text{S}_9^+$  在光解时也失去 Fe 原子. 总之, 各个 Fe-S

团簇中最强峰与次强峰在紫外光解时, 其产物均具有一级质谱中最强峰或次强峰的组份, 这说明了  $\text{Fe}_n\text{S}_n^+$  和  $\text{Fe}_n\text{S}_{n-1}^+$  各团簇离子均具有较稳定的结构.

### 2.3 一些主要 $\text{Fe}_n\text{S}_m^+$ 离子的可能结构的讨论

关于铁硫原子簇结构的研究已有较长的历史, 例如, 在铁硫蛋白中通过 X-射线结晶学测定已经证实了存在  $\text{Fe-4S}^{[17]}$  (红氧还蛋白 Rd),  $2\text{Fe-2S}^{[18]}$  (植物型铁氧还蛋白 Fd,  $\text{S}^*$  为无机硫),  $4\text{Fe-4S}^{[19]}$  (高电位铁蛋白 HiPIP),  $8\text{Fe-8S}^*$  (为两个  $4\text{Fe-4S}^*$ )<sup>[20]</sup> 等原子簇, 后来又发现了  $3\text{Fe-3S}^*$  氧还中心<sup>[21]</sup> (一种细菌型铁氧还蛋白). 另外, 人们已经用无机合成的方法合成出了大量的 Fe-S 蛋白模型物, 例如, 单核中心  $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{-O-xyl})_2]^{2-}$ <sup>[22]</sup>, 双核中心  $[\text{Fe}_2\text{S}_2^*(\text{SR})_4]^{2-}$ <sup>[23]</sup> 和四核中心  $[\text{Fe}_4\text{S}_4^*(\text{SR})_4]^{2-}$ <sup>[24]</sup> 等. 在  $2\text{Fe}$  中心内, 具有与 Fd 中的  $\text{Fe}_2\text{S}_2^*$  类似的  $2\text{Fe-2S}^*$  菱形单元, 且存在 Fe-Fe 金属键, 而没有  $\text{S}^*\text{-S}^*$  相互作用<sup>[23]</sup>; 在  $4\text{Fe}$  中心内具有与 HiPIP 中  $\text{Fe}_4\text{S}_4^*$  原子簇类似的结构, 它的  $\text{Fe}_2\text{S}_2^*$  侧面与  $[\text{Fe}_2\text{S}_2^*(\text{SR})_4]^{2-}$  中的  $\text{Fe}_2\text{S}_2^*$  核心非常相似, 也存在直接的 Fe-Fe 相互作用<sup>[24]</sup>, 除了上述三类模型物以外, 人们也合成出了其它很多含有 Fe-S 核心的化合物, 如  $[\text{Fe}_6\text{S}_6(\text{L})_6]^{3-}$ <sup>[25]</sup>,  $\text{Fe}_7\text{S}_6(\text{PEt}_3)_4\text{Cl}_3$ <sup>[26]</sup>,  $[\text{Fe}_3(\text{SPh})_3\text{Cl}_6]^{3-}$ <sup>[27]</sup> 和  $[\text{Fe}_4\text{S}_5\text{Cp}_4]^{2+}$ <sup>[28]</sup> 等. 值得注意的是, 在  $3\text{Fe-3S}^*$  氧还中心内, 3 个 Fe 原子与 3 个  $\text{S}^*$  原子交替排列成一畸变六元环, 但是不存在 Fe-Fe 相互作用<sup>[21]</sup>, 这与上述  $3\text{Fe}$  合成物中的  $3\text{Fe-3S}^*$  六元环结构是类似的<sup>[27]</sup>.

尽管仅从质谱很难确切得知团簇的结构, 但通过对质谱的分析以及紫外光解结果还是可以获得有关团簇结构的很多信息. 根据一级质谱的丰度来看,  $\text{Fe}_n\text{S}_n^+$  团簇离子均具有稳定的结构, 而一般的  $\text{Fe}_n\text{S}_m^+$  ( $m > n$ ) 团簇离子的主要光解通道为失去 S 原子基团, 由此可以推知它们的结构是在上述  $\text{Fe}_n\text{S}_n^+$  稳定核心的外围再键合上若干个 S 原子 (或基团) 配体, 整个原子簇呈一笼状结构, 下面对一些典型的  $\text{Fe}_n\text{S}_m^+$  离子进行讨论.

(1)  $\text{Fe}_2\text{S}_2^+$ : 该团簇离子在一级谱中有很高的丰度, 且光解通道只有一个, 即失去一个 S 原子生成  $\text{Fe}_2\text{S}^+$ , 因此可设想,  $\text{Fe}_2\text{S}_2^+$  离子具有菱形结构<sup>[23]</sup> (图 3(a)), 两个 Fe 原子以

表 1 铁硫原子簇离子  $Fe_nS_m^+$  ( $n=1-3, m=0-9$ ) 的光解

Table 1 Photodissociation of iron-sulfur cluster ions,  $Fe_nS_m^+$  ( $n=1-3, m=0-9$ )

Parent ion	Neutral loss and Branching ratio (%)							efficiency $\eta$ (%)
	S	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	S <sub>4</sub>	Fe	FeS	FeS <sub>2</sub>	
FeS <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.4							1.4
FeS <sub>3</sub> <sup>+</sup>	2.4							2.4
FeS <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.3	2.6						3.9
FeS <sub>5</sub> <sup>+</sup>		3.4						3.4
FeS <sub>6</sub> <sup>+</sup>	3.3	2.9						6.2
FeS <sub>7</sub> <sup>+</sup>		6.0	2.5	10.0				18.5
FeS <sub>8</sub> <sup>+</sup>		5.0		27.0				32.0
Fe <sub>2</sub> <sup>+</sup>					0.7			0.7
FeS <sup>+</sup>	3.8				3.0	1.6		8.4
FeS <sub>2</sub> <sup>+</sup>	3.6							3.6
FeS <sub>3</sub> <sup>+</sup>	6.1	7.7						13.8
FeS <sub>4</sub> <sup>+</sup>		5.3						5.3
FeS <sub>5</sub> <sup>+</sup>		3.8						3.8
FeS <sub>6</sub> <sup>+</sup>				9.1				9.1
FeS <sub>7</sub> <sup>+</sup>				9.1				9.1
FeS <sub>8</sub> <sup>+</sup>		2.1		18.5				20.6
FeS <sub>2</sub> <sup>+</sup>					4.8			4.8
FeS <sub>3</sub> <sup>+</sup>	2.5				1.6	1.1		5.2
FeS <sub>4</sub> <sup>+</sup>	3.3	3.8						7.1
FeS <sub>5</sub> <sup>+</sup>		9.4						9.4
FeS <sub>6</sub> <sup>+</sup>		8.6		12.2				20.8
FeS <sub>7</sub> <sup>+</sup>		4.7		7.1				11.8
FeS <sub>8</sub> <sup>+</sup>		14.0					7.5	21.5
FeS <sub>9</sub> <sup>+</sup>		4.2					8.3	12.5

表 2 铁硫原子簇离子  $Fe_nS_m^+$  ( $n=2-8, m=n, n-1$ ) 的光解

Table 2 Photodissociation of iron-sulfur cluster ions,  $Fe_nS_m^+$  ( $n=2-8, m=n, n-1$ )

Parent ion	Photodissociation channel	Branching ratio(%)	Parent ion	Photodissociation channel	Branching ratio(%)
Fe <sub>2</sub> S <sup>+</sup>	$\rightarrow Fe_2^+ + S$	3.8	Fe <sub>6</sub> S <sub>5</sub> <sup>+</sup>	$\rightarrow Fe_5S_5^+ + Fe$	7.1
	$\rightarrow FeS^+ + Fe$	3.0		$\rightarrow Fe_5S_3^+ + FeS_2$	9.7
	$\rightarrow Fe_2S^+ + FeS$	1.6		$\rightarrow Fe_4S_3^+ + Fe_2S_2$	2.1
Fe <sub>2</sub> S <sub>2</sub> <sup>+</sup>	$\rightarrow Fe_2^+ + S$	3.6	Fe <sub>6</sub> S <sub>6</sub> <sup>+</sup>	$\rightarrow Fe_6^+ + S_2$	13.4
Fe <sub>3</sub> S <sub>2</sub> <sup>+</sup>	$\rightarrow Fe_2S_2^+ + Fe$	4.8		$\rightarrow Fe_5S_5^+ + FeS$	1.2
Fe <sub>3</sub> S <sub>3</sub> <sup>+</sup>	$\rightarrow Fe_3S_2^+ + S$	2.5		$\rightarrow Fe_5S_4^+ + FeS_2$	2.5
	$\rightarrow Fe_2S_3^+ + Fe$	1.6		$\rightarrow Fe_4S_4^+ + Fe_2S_2$	6.1
	$\rightarrow Fe_2S_2^+ + FeS$	1.1	Fe <sub>7</sub> S <sub>6</sub> <sup>+</sup>	$\rightarrow Fe_6S_6^+ + Fe$	11.8
Fe <sub>4</sub> S <sub>3</sub> <sup>+</sup>	$\rightarrow Fe_3S_3^+ + Fe$	8.5		$\rightarrow Fe_6S_4^+ + FeS_2$	5.5
	$\rightarrow Fe_3S_2^+ + FeS$	2.6	Fe <sub>7</sub> S <sub>7</sub> <sup>+</sup>	$\rightarrow Fe_7S_6^+ + S$	7.6
				$\rightarrow Fe_6S_7^+ + Fe$	6.1
Fe <sub>4</sub> S <sub>4</sub> <sup>+</sup>	$\rightarrow Fe_4S_3^+ + S$	6.9		$\rightarrow Fe_6S_6^+ + FeS$	6.1
	$\rightarrow Fe_3S_3^+ + FeS$	2.8	Fe <sub>8</sub> S <sub>7</sub> <sup>+</sup>	$\rightarrow Fe_7S_7^+ + Fe$	6.5
	Fe <sub>5</sub> S <sub>4</sub> <sup>+</sup>	$\rightarrow Fe_4S_4^+ + Fe$	2.1		$\rightarrow Fe_7S_6^+ + FeS$
Fe <sub>5</sub> S <sub>5</sub> <sup>+</sup>	$\rightarrow Fe_4S_2^+ + FeS_2$	5.4	Fe <sub>8</sub> S <sub>8</sub> <sup>+</sup>	$\rightarrow Fe_8S_8^+ + S_2$	5.0
	$\rightarrow Fe_4S_4^+ + FeS$	9.1		$\rightarrow Fe_7S_8^+ + FeS_2$	16.7

双硫桥相连, 且存在较弱的 Fe-Fe 金属键, 在紫外激光辐照下, 失去一个 S 原子比失去一个 Fe 原子更容易, 而产物离子具有  $[\text{Fe-S-Fe}]^+$  的结构.

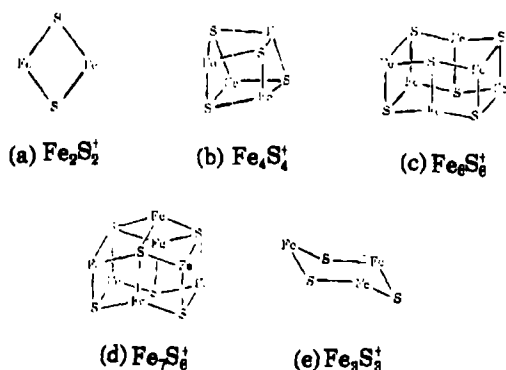


图 3 一些典型  $\text{Fe}_n\text{S}_m^+$  原子簇离子的可能结构  
Fig.3 The possible structures of some typical  $\text{Fe}_n\text{S}_m^+$  cluster ions

(3)  $\text{Fe}_6\text{S}_6^+$  与  $\text{Fe}_7\text{S}_8^+$ : 这两个团簇离子在一级谱中也有很强的丰度.  $\text{Fe}_6\text{S}_6^+$  可能具有六角棱柱烷构型<sup>[25]</sup>(图 3(c)), 六个 Fe 原子与六个 S\* 原子交替占据畸变六角棱柱的各顶点. 如果把该结构看成是两个  $\text{Fe}_3\text{S}_3^+$  单元互相遮盖起来, 使一个环上的 S\* 原子成为另一个环上 Fe 原子的配位体, 或者认为是三个  $\text{Fe}_2\text{S}_2^+$  菱形单元拼成的六角棱柱, 那么其底面的结构参数可能与  $\text{Fe}_3\text{S}_3^+$  的结构参数相似<sup>[21,27]</sup>, 而侧面的  $\text{Fe}_2\text{S}_2^+$  菱形单元与 2Fe、4Fe 模型物的结构参数也可能相似<sup>[23,24]</sup>, 另外,  $\text{Fe}_6\text{S}_6^+$  的主要光解通道为失去  $\text{Fe}_2\text{S}_2$  生成  $\text{Fe}_4\text{S}_4^+$ , 文献<sup>[25]</sup>指出,  $[\text{Fe}_6\text{S}_6]^{3+}$  核心是亚稳态, 在加热时很容易转变为在热力学上更稳定的  $[\text{Fe}_4\text{S}_4]^{2+}$ , 这与我们所得到的结果是相似的. 关于  $\text{Fe}_7\text{S}_8^+$ , 若设想为具有单冠六角棱柱烷构型<sup>[26]</sup>(图 3(d)), 则光解时可能就是失去冠顶上的 Fe 原子, 与本实验结果也是一致的.

(4)  $\text{Fe}_3\text{S}_3^+$  与  $\text{Fe}_5\text{S}_5^+$ : 这两个团簇离子在一级谱中的丰度, 均比  $\text{Fe}_2\text{S}_2^+$ ,  $\text{Fe}_4\text{S}_4^+$ ,  $\text{Fe}_6\text{S}_6^+$  等强度弱, 似说明含奇数 Fe 原子的团簇相对不稳定.  $\text{Fe}_3\text{S}_3^+$  的主要光解通道为失去一个 S 原子, 其次为失去 Fe, FeS 等, 它的结构可能为一畸变的六元环<sup>[21,27]</sup>(图 3(e)). 值得注意的是, 据我们所知, 5Fe 原子簇至今未在蛋白质中发现, 也未合成出包含 5Fe-5S\* 中心的模型物, 而在本实验中得到了  $\text{Fe}_5\text{S}_5^+$  团簇离子, 它的主要光解通道为失去 FeS 生成  $\text{Fe}_4\text{S}_4^+$ . 可以设想,  $\text{Fe}_5\text{S}_5^+$  的结构可能是在  $\text{Fe}_4\text{S}_4^+$  立方体上再加 Fe-S 单元, 或者具有其它构型. 这一事实表明, 尽管  $\text{Fe}_5\text{S}_5^+$  原子簇相对来说不太稳定, 但还是可以存在的, 因而可以期望合成出包含  $\text{Fe}_5\text{S}_5^+$  原子簇的化合物, 或在生物体蛋白中也存在 5Fe 原子簇.

## 4 结论

本实验直接用激光蒸发的方法得到了铁硫原子簇离子  $\text{Fe}_n\text{S}_m^+$  ( $n, m=1-13$ ), 发现组成为  $m=n$  和  $m=n-1$  的团簇离子具有较大丰度. 用串级飞行时间质谱仪研究了  $\text{Fe}_n\text{S}_m^+$  的紫外激光解离规律, 发现其主要光解通道为失去 S,  $\text{S}_2$ ,  $\text{S}_4$ , Fe, FeS 与  $\text{FeS}_2$  等, 且主要产物离子依然具有  $m=n$  或  $m=n-1$  的组成. 由此我们推测本实验中的  $\text{Fe}_n\text{S}_m^+$  离子具有与铁硫蛋白中的  $\text{Fe}_n\text{S}_n^+$  原子簇核心相类似的笼状结构, 而  $\text{Fe}_n\text{S}_m^+$  ( $m > n$ ) 离子为在  $\text{Fe}_n\text{S}_n^+$  核心外围再键合上其它的 S 原子.

## 参 考 文 献

- 1 McElvany S W, Cassady C J. *J. Phys. Chem.*, **1990**, **94**:2057
- 2 Stiefel E I, Halbert T R, Coyle C L, Wei L, Pan W-H, Ho T C, Chianelli R R, Daage M. *Polyhedron*, **1989**, **8**:1625
- 3 Sunshine S A, Keszler D A, Ibers J A. *Acc. Chem. Res.*, **1987**, **20**:395
- 4 Krebs B, Henkel G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1991**, **30**:769
- 5 Lovenberg W. Ed. *Iron-Sulfur Proteins*, Vol. 1, 2, 3, New York: Academic, 1973 and 1977
- 6 沈斐凤, 陈慧兰, 余宝源. 现代无机化学 (近代化学丛书), 上海: 上海科技出版社, 1985
- 7 Holm R H. *Acc. Chem. Res.*, **1977**, **10**:427
- 8 Holm R H. *Chem. Soc. Rev.*, **1981**, **10**:455
- 9 Bery J M, Holm R H. *Iron-Sulfur Proteins*, Ed. Spiro T G., New York: Wiley, 1982, 1
- 10 Müller A, Newton W. Eds. *Nitrogen Fixation-the Chemical-Biochemical-Genetic Interface*, New York: Plenum, 1983
- 11 Cramer S P, Hodgson K O, Gillum W O, Mortenson L E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, **100**:3398
- 12 卢嘉锡, 庄伯涛. 结构化学, **1989**, **8**:233
- 13 Musselman I H, Linton R W, Simons D S. *Anal. Chem.*, **1988**, **60**:110
- 14 张 南, 于忠德, 武小军等. 物理化学学报, (印刷中)
- 15 高 振, 孔繁敏, 武小军等. 化学物理学报, **1992**, **5**:343
- 16 Rohlffing E A. *J. Chem. Phys.*, **1990**, **93**:785
- 17 Herriott J R, Sieker J C, Jenson L H. *J. Mol. Biol.*, **1970**, **50**:391
- 18 Tsukihara T, Fukuyama K, Tahara H, et al. *J. Biochem*, (Tokyo), **1978**, **84**:1645
- 19 Carter C W Jr, Freer S T, Xuong N H, et al. *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.*, **1971**, **36**:381
- 20 Sieker L C, Adman E, Jenson L H. *Nature* (London), **1972**, **235**:40
- 21 Ghosh D, O' Donnell S, Furry W Jr, et al. *J. Mol. Biol.*, **1982**, **158**:73
- 22 Lane R W, Ibers J A, Frankel R B, Holm R H. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **1975**, **72**:2868
- 23 Mayerle J J, Denmark S E, DePamphilis B V, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, **97**:1032
- 24 Averill B A, Herskovitz T, Holm R H, Ibers J A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, **95**:3523
- 25 Kanatzidis M G, Hagen W R, Dunham W R, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, **107**:953
- 26 Noda I, Snyder B S, Holm R H. *Inorg. Chem.*, **1986**, **25**:3851
- 27 Hagen K S, Holm R H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, **104**:5496
- 28 Dupré N, Auric P, Hendriks H M J, Jordanov J. *Inorg. Chem.* **1986**, **25**:1391

## THE PRODUCTION AND UV PHOTODISSOCIATION OF IRON-SULFUR BINARY CLUSTERS

Yu Zhongde Feng Wanyang Zhang Nan Wu Xiaojun Gao Zhen\* Zhu Qihe Kong Fanao

(State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Institute of Chemistry,  
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Zheng Lansun Huang Rongbin

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

### ABSTRACT

The iron-sulfur cluster ions,  $\text{Fe}_n\text{S}_m^+$  ( $n = 1 - 13, m = 1 - 13$ ), were produced by direct laser vaporization of a solid sample containing a mixture of iron and sulfur powder. UV photodissociation of the cluster ions was studied with a tandem time-of-flight mass spectrometer. It was found that all the cluster ions with compositions of  $m = n$ ,  $m = n - 1$  or  $m = n + 5$  have relatively larger abundances, indicating that they were more stable. The photodissociation results of  $\text{Fe}_n\text{S}_m^+$  ions showed that, when  $n \approx m$ , the main channels were losses of neutral S atoms until  $n \approx m$ , while for parent ions with  $n \approx m$ , the main product ions have the  $m = n$  or  $m = n - 1$  compositions. From these experimental results, it was proposed that the  $\text{Fe}_n\text{S}_n^+$  ions might have structures similar to those of the  $\text{Fe}_n\text{S}_n$  cores in iron-sulfur proteins, while the structures of the  $\text{Fe}_n\text{S}_m^+$  ( $m > n$ ) cluster ions could be considered to have a pattern of the  $\text{Fe}_n\text{S}_n^+$  cores with some peripheral S atoms.

**Keywords:** Iron-sulfur clusters, UV-Photodissociation, Laser vaporization, Tandem time-of-flight mass spectrometer