

锝化学研究

VIII. 晶体中锝、铼配合物的构型与键长变化规律

刘国正 刘伯里

(北京师范大学化学系放射化学研究室, 北京 100875)

总结了锝、铼化合物中 MO_6 、 MO_4 、 $\text{MX}_5\alpha$ 和 $\text{MX}_4\alpha\beta$ 体系中的键长变化规律,并用“空腔模型”予以解释。锝、铼的化学性质非常相似,当体系处于空腔控制状态时,对应化合物具有相同的构型和几乎相等的键长。高价锝、铼易于与 N、O、F、S、Cl 和 Br 结合,而低价锝、铼(≤ 3 价)易于与 P、Se 等原子结合。处于空腔控制状态的化合物表现出下列性质:(1) $\text{MX}_4\alpha\beta$ 体系的赤道平均键长基本不变;(2) MX_6 体系的平均键长受锝、铼氧化态的影响很小;(3) $\text{MX}_5\alpha$ 体系中 M— α 的对位 M—X 键长与赤道偏转角 $\theta_{\text{X}_{\text{eq}}\text{M}\alpha}$ 有线性关系。

关键词 平均键长 对位效应 锝 铼 结构

$^{99}\text{Tc}^m$ 是公认的放射性诊断药物的首选核素,近年来, $^{186,188}\text{Re}$ 在放射性治疗药物中也显示出很好的前景。由于放射性药物的生物性质和化学性质依赖于其化学结构,锝、铼的配位化学便成为重要的研究课题。

本文在查阅大量锝、铼化合物单晶衍射数据的基础上^[1,2],总结键长的变化规律,并根据配位原子间相互排斥、配位原子和中心原子相互吸引的观点探讨产生各种变化规律的原因。

1 空腔模型的理论要点

1.1 基本概念

配位体系:中心原子和周围配位原子的总和称为配位体系,用 ML_n 表示,必要时注明 M 的价态。

斥力曲线:配位原子间存在相互斥力,并与配位原子间距离有关,两个配位原子间的斥力随其间距离的变化关系可用斥力曲线描述。斥力曲线可粗略地用自由的简单配体模拟,例如,用 $\text{H}_3\text{N} \leftrightarrow \text{NH}_3$ 相互作用模拟配位原子氮-氮间的斥力曲线(图 1),它反映了斥力曲线的一般特征。

引力曲线:配位原子和中心原子间的键引力随其距离的变化关系可用引力曲线描述

收稿日期:1993-10-24 收到修改稿日期:1994-11-01

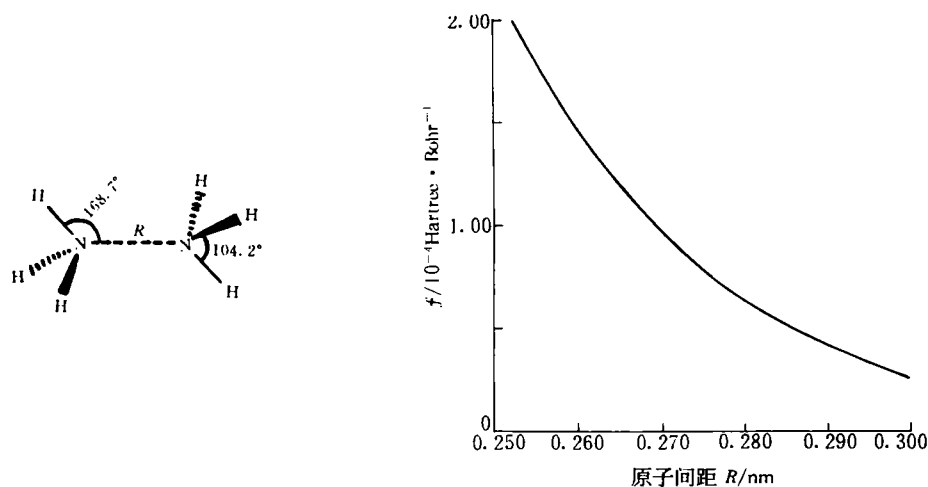


图1 Gaussian-80 ab initio 方法计算的斥力曲线

(图2)。由于此时不考虑配位原子间的斥力, 引力曲线的形状应与双原子分子引力曲线的形状具有相同特征。双原子分子间的势能函数可用 Morse 函数 $V(r) = De[1 - e^{-B(r-r_0)}]^2$ 表示, 力函数则为势能函数的负导数 $f(r) = -\frac{dV(r)}{dr}$, 显然, $f(r_0) = 0, f(r \rightarrow \infty) = 0$, 中间有一极大值。

1.2 配位体系处于力平衡状态

配位体系中, 中心原子受到周围配位原子的吸引, 而配位原子又受到中心原子的吸引和其他配位原子的排斥, 任一原子所受的合力应为零, $\sum \vec{f}_i = 0$ 。 $\vec{f}_i$ 为配位原子或中心原子所受的分力, 是一个矢量。

配位原子在未充分接近中心原子时就被配位原子间的斥力阻挡, 体系所处的状态称为空腔控制状态, 示于图 3(a)。反之, 配位原子与中心原子相当接近时, 配位原子间的斥力仍然不太大, 体系所处的状态称之为价键控制状态, 示于图 3(c)。空腔控制和价键控制没有严格的分界, 处于空腔控制和价键控制在程度上有强有弱, 两者之间是一个过渡区, 示于图 3(b)。

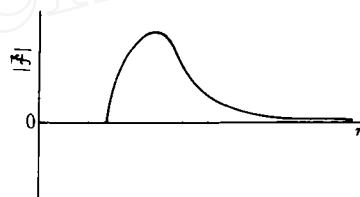


图2 引力曲线示意图

2 ReO₆ 体系的键长变化规律

表 1 列出了 ReO₆ 各体系的平均键长数据^[1,2](由于含 TcO₆ 的已测化合物很少, 未列入)。从表 1 可以看出, 尽管在个别体系内, 键长变化很大, 键长差可为 0.0656nm, 但平均键长相对恒定。平均键长随氧化态的变化关系不甚明显, 但对各氧化态下的平均键长作统计平均(如表 2), 发现有明显的规律: 平均键长随氧化态降低而渐渐增大, 且增大的幅度越来越大。

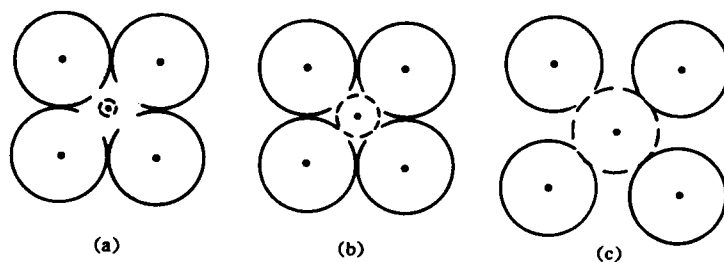


图 3 配位体系控制状态示意图

表 1 ReO_6 体系的平均键长及最大键长差

化合物	氧化态	$\bar{d} / \text{nm}$	$\Delta d_m / \text{nm}$	化合物	氧化态	$\bar{d} / \text{nm}$	$\Delta d_m / \text{nm}$
Re_2O_7	7	0.191	0.051	La_3ReO_8	7	0.1892	0.0382
$\text{Re}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})_2$	7	0.196	0.047	Sm_3ReO_8	7	0.1885	0.0145
$\text{Ba}_2\text{NaReO}_6$	7	0.1885	0	Y_3ReO_8	7	0.190	0.014
Na_5ReO_6	7	0.1893	0.0020	$\text{Et}_4\text{N}[\text{ReO}_2(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^-$	7	0.1978	0.0619
Li_5ReO_6	7	0.1884	0.0018	$\text{ORe}(\text{OTeF}_5)_5$	7	0.186	0.028
Ba_2ReO_5	6	0.1933	0.0259	ReO_3	6	0.1868	0
$\text{Ba}_3\text{Re}_2\text{O}_9$	6	0.1961	0.0200	$\text{Li}_{0.2}\text{ReO}_3$	5.8	0.1887	0
BiReO_4	5	0.194	0.015	$\text{Sr}_x\text{ReO}_3 (0.4 < x < 0.5)$	5	0.1972	0.0037
LiReO_3	5	0.1936	0.0018	$[\text{ReO}(\text{OPh}_3)(\text{tccat})_2]^-$	5	0.1979	0.0656
PbRe_2O_6	5	0.1935	0.0145	$[\text{ReO}(\text{MeOH})(\text{tccat})_2]^-$	5	0.1990	0.0625
$\text{Ca}_{1+x}\text{Re}_2\text{O}_6(\text{OH})_{2x}$	5	0.1944	0	$\text{Re}_2(\text{OME})_{10}$	5	0.1982	0.0111
$\text{Na}_4\text{Re}_2\text{O}_{11}$	5	0.2002	0.0244	$\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$	5	0.190	0
$\text{La}_6\text{Re}_4\text{O}_{18}$	5	0.1958	0.0128	$\text{Ba}_2\text{LaReO}_6$	5	0.1948	0
$\text{Ba}_2\text{SmReO}_6$	5	0.1963	0	$\text{Ba}_2\text{NdReO}_6$	5	0.1987	0
$\text{Ba}_2\text{EuReO}_6$	5	0.1954	0	$\text{Sr}_2\text{DyReO}_6$	5	0.1957	0
$\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$	5	0.1963	0	$\text{Sr}_2\text{HoReO}_6$	5	0.1960	0
$\text{Ba}_2\text{TbReO}_6$	5	0.1947	0	Sr_2YReO_6	5	0.1959	0
$\text{Ba}_2\text{DyReO}_6$	5	0.1954	0	$\text{Sr}_2\text{ErReO}_6$	5	0.1955	0
$\text{Ba}_2\text{HoReO}_6$	5	0.1948	0	$\text{Sr}_2\text{TmReO}_6$	5	0.1957	0
Ba_2YReO_6	5	0.1949	0	$\text{Sr}_2\text{InReO}_6$	5	0.1947	0
$\text{Ba}_2\text{ErReO}_6$	5	0.1943	0	Sr_2YReO_6	5	0.1947	0
$\text{Ba}_2\text{TmReO}_6$	5	0.1945	0	$\text{Sr}_2\text{ScReO}_6$	5	0.1958	0
$\text{Ba}_2\text{YbReO}_6$	5	0.1935	0	$\text{Sr}_2\text{GdReO}_6$	5	0.1923	0
$\text{Ba}_2\text{InReO}_6$	5	0.1951	0	$\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$	5	0.1897	0
$\text{Ba}_2\text{ScReO}_6$	5	0.1908	0	$\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$	5	0.1930	0
$\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$	5	0.1924	0	$\text{Ca}_2\text{ScReO}_6$	5	0.1980	0
$\text{Sr}_2\text{GdReO}_6$	5	0.1953	0	$\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$	5	0.1960	0
$\text{Sr}_2\text{TbReO}_6$	5	0.1957	0	$\text{Ca}_2\text{CrReO}_6$	5	0.1929	0
ReO_2	4	0.2000	0.015	Li_2ReO_3	4	0.203	0.004
$\text{K}_4\text{Re}_2\text{O}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	4	0.2021	0.0127	$\text{La}_4\text{Re}_6\text{O}_{19}$	4	0.1991	0.0028

注: 1) 表内数据摘自参考文献[1,2],下同。

2) $\bar{d}$ 表示平均键长, nm; Δd_m 表示配位体系的最大键长差, 即最长键与最短键之差, nm。

3) tccat 表示四氯苯二酚。

表2 ReO_6 平均键长的统计结果

配位体系	配位体系数	统计平均值/nm	标准偏差/nm
$\text{Re(VI)}\text{O}_6$	10	0.1902	0.0037
$\text{Re(V)}\text{O}_6$	4	0.1912	0.0037
$\text{Re(V)}\text{O}_6$	42	0.1950	0.0021
$\text{Re(IV)}\text{O}_6$	4	0.2011	0.0016

图4是正八面体受力状况示意图。图中(A)表示各原子的相互作用;(B)为某一配位原子受力状况及力平衡关系,a表示配位原子与中心原子间的作用很强, $a \rightarrow b$ 表示中心原子变化导致

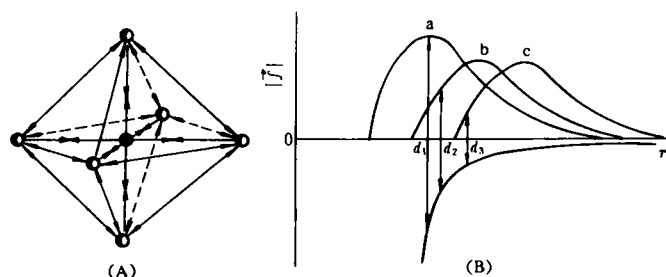


图4 正八面体受力状况示意图

的结合能力变弱,横轴下是配位原子的合斥力曲线。此种状况与 ReO_6 的情况极其相似。从 a 到 b,虽然引力变化较大,但平衡键长 d_1 、 d_2 变化较小,这是空腔控制的特征,c 则处于过渡区,若在 c 右面,引力曲线会明显影响键长。从 $a \rightarrow c$ 对应的键长变化,正好解释了 $\text{Re(VI)}\text{O}_6 \rightarrow \text{Re(IV)}\text{O}_6$ 统计平均值的变化规律。

$\text{Re(VI)}\text{O}_6$ 和 $\text{Re(V)}\text{O}_6$ 处于较强的空腔控制状态。当置于不对称晶体环境时,键长会发生变化,由于配位原子间距离较近,紧密堆积在一起,这种键长变化常表现为中心原子在相对固定的空腔内偏移,一些键拉长,另一些必然缩短,保持着平均键长基本不变。而 $\text{Re(IV)}\text{O}_6$ 已具有较强的价键控制成分,键长变化能力弱,配位原子相互间距的改变已成为八面体形变的一个因素。从 $\text{Re(IV)}\text{O}_6$ 到 $\text{Re(V)}\text{O}_6$, 平均值变化了 0.006nm,说明控制状态有了较大变化。 $\text{Re(III)}\text{O}_6$ 化合物未曾见到, Re(III) 的硬原子配合物多为原子簇配合物。这说明 $\text{Re(IV)}\text{O}_6$ 是一个变化的关键点。

3 MO_4 ($\text{M}=\text{Tc}, \text{Re}$) 体系的键长变化规律

表3列出了 TcO_4 和 ReO_4 体系在各化合物中平均键长的统计平均结果^[1,2]。从表3可见,平均键长标准偏差很小,即平均键长变化很小, TcO_4 和 ReO_4 体系的统计平均键长近似相等。

表3 MO_4 平均键长统计结果

配位体系	配位体系数	统计平均值/nm	标准偏差/nm
$\text{Tc(VI)}\text{O}_4$	6	0.1704	0.0014
$\text{Re(VI)}\text{O}_4$	45	0.1724	0.0025

依照空腔模型,上述现象有两种可能的解释:一是 MO_4 处于强空腔控制状态,由于空腔尺寸相对固定,平均键长基本不变;二是 Tc、Re 与氧结合能力相近, MO_4 处于弱空腔控制状态。

Krebs^[3]等曾测定了 KTcO_4 、 KReO_4 和 OsO_4 的结构,并同周期表中周围几个元素进行了比较,见图5($\bar{d}$ 为平均键长)。由于 MnO_4^- 的平均键长 0.161nm 比 0.171nm 小 0.01nm,说明 TcO_4^-

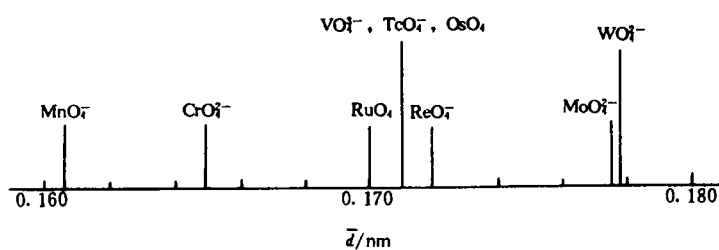


图5 过渡金属四面体酸根的平均键长

和 ReO_4^- 体系对应的空腔尺寸还可进一步收紧,因而它们不是处在强空腔控制状态,平均键长接近是由于 Tc、Re 与氧结合能力相近造成的。判别空腔控制程度主要依据配位原子间距。表4给出了四面体和八面体原子间距与键长对照表^[1,2]。从表4推测 ReO_4^- (0.1724nm) 与 $\text{Re(V)}\text{O}_6$ (0.2011nm) 相近, TcO_4^- (0.1704nm) 介于 $\text{Re(V)}\text{O}_6$ (0.2011nm) 和 $\text{Re(V)}\text{O}_6$ (0.1950nm) 之间。空腔控制程度还与构型有关,但这一因素不是主要影响因素。四面体中配位原子受其他配位原子的合斥力为:

$$|\vec{F}| = 3\left[1 - \frac{1}{4\cos^2 30^\circ}\right]^{1/2} |\vec{f}| = 2.449 |\vec{f}|$$

而在八面体中配位原子所受合斥力为:

$$|\vec{F}| = 4\cos 45^\circ |\vec{f}| = 2.828 |\vec{f}|$$

可见,相同配位原子间距在四面体中,合斥力较小。

表4 正四面体和正八面体配位原子间距与键长比较(nm)

配位原子间距	0.2828	0.2800	0.2772	0.2743	0.2715	0.2687	0.2658	0.2630
八面体键长	0.2000	0.1980	0.1960	0.1940	0.1920	0.1900	0.1880	0.1860
四面体键长	0.1732	0.1715	0.1697	0.1680	0.1663	0.1645	0.1628	0.1610

4 六配位体系的赤道平均键长变化规律

赤道平均键长是指 $\text{trans-MX}_4\alpha\beta$ 构型中 M—X 的平均键长。 $\beta=\text{X}$ 时即为 $\text{MX}_5\alpha$ 类; $\alpha=\beta=\text{X}$ 时即为 MX_6 类,此时的赤道平均键长可用体系平均键长代替。表5、6中列出了不同体系的赤道平均键长^[1,2]。

表5 $\text{MX}_4\alpha\beta$ 对位构型的赤道平均键长(nm)

配位体系	Tc—Leq	n	配位体系	Re—Leq	n
$\text{Tc(III)}\text{N}_6$	0.2045	1	$\text{Re(V)}\text{N}_6^+$	0.2003	1

续表5

配位体系	Tc—Leq	n	配位体系	Re—Leq	n
Tc(Ⅲ)N ₄ NO	0.261	1	Re(Ⅵ)N ₆ *	0.1991	5
Tc(Ⅴ)N ₄ O ₂	0.2146	5	Re(Ⅴ)N ₄ O ₂	0.2124	2
Tc(?)N ₄ OCl	0.2146	1	Re(Ⅴ)N ₄ NN	0.2131	1
Tc(Ⅴ)O ₆	0.1989	1	Re(Ⅵ)O ₆	0.1902	10
Tc(Ⅲ)O ₄ PCl	0.2013	2	Re(Ⅵ)O ₆	0.1912	4
			Re(Ⅴ)O ₆	0.1950	42
			Re(Ⅳ)O ₆	0.2011	4
			Re(Ⅵ)O ₄ OF	0.1909	1
Tc(Ⅰ)P ₆	0.240	1	Re(Ⅰ)P ₆	0.2396	2
Tc(Ⅲ)P ₆	0.2386	1	Re(Ⅲ)P ₆	0.2429	3
Tc(Ⅳ)P ₆	0.2398	1	Re(Ⅳ)P ₆	0.2417	6
Tc(Ⅰ)P ₄ NH	0.2359	1	Re(Ⅰ)P ₄ ClH	0.2428	2
Tc(Ⅰ)P ₄ N ₂	0.2437	1	Re(Ⅰ)P ₄ Cl ₂	0.2415	1
Tc(Ⅰ)P ₄ Cl ₂	0.241	1	Re(Ⅲ)P ₄ PCl	0.2433	1
Tc(Ⅲ)P ₄ Cl ₂	0.2436	1	Re(Ⅲ)P ₄ S ₂	0.246	3
Tc(Ⅲ)P ₄ Br ₂	0.2500	1	Re(Ⅳ)P ₄ Cl ₂	0.2508	1
Tc(Ⅴ)P ₄ O ₂	0.2476	1	Re(Ⅴ)P ₄ O ₂	0.2485	1
			Re(Ⅲ)P ₄ CCl	0.2418	1
Tc(Ⅲ)S ₆	0.2427	1	Re(Ⅵ)S ₆ *	0.232	1
			Re(Ⅴ)S ₆ *	0.2331	1
			Re(Ⅵ)S ₆	0.2412	1
			Re(Ⅴ)S ₆	0.2419	3
			Re(Ⅳ)S ₆	0.2397	2
			Re(Ⅲ)S ₄ IC	0.2408	2
			Re(Ⅴ)S ₄ O ₂	0.2475	1
Tc(Ⅳ)Cl ₆	0.2347	4	Re(Ⅴ)Cl ₆	0.232	1
Tc(Ⅳ)Cl ₅ P	0.233	1	Re(Ⅵ)Cl ₆	0.2355	10
Tc(Ⅴ)Cl ₅ O	0.236	1	Re(Ⅳ)Cl ₅ O	0.2364	5
Tc(?)Cl ₄ NO	0.2369	1	Re(Ⅴ)Cl ₅ O	0.2335	2
			Re(Ⅳ)Cl ₅ S	0.2348	1
			Re(Ⅳ)Cl ₅ N	0.2340	2
			Re(Ⅵ)Cl ₄ NN	0.227	1
			Re(Ⅵ)Cl ₄ O ₂	0.228	2
			Re(Ⅴ)Cl ₄ O ₂	0.2357	2
Tc(Ⅴ)As ₆	0.2517	1	Re(Ⅳ)As ₆	0.2492	2
Tc(Ⅲ)As ₄ Cl ₂	0.2512	2	Re(Ⅳ)Br ₆	0.2483	1
Tc(Ⅳ)Br ₆	0.251	2	Re(Ⅴ)Br ₄ O ₂	0.2443	2
Tc(Ⅴ)Br ₅ O	0.254	1	Re(Ⅴ)Br ₄ ON	0.248	1
Tc(Ⅳ)I ₆	0.272	1	Re(Ⅳ)I ₆	0.2714	1

注 * 表示三棱柱构型, L eq 表示赤道配位原子, n 表示所取的配位体系个数, 下表同。

表6 某些 ReX₄αβ 体系的赤道平均键长(nm)

配位体系	Re—Leq	n	配位体系	Re—Leq	n
Re(Ⅴ)F ₆	0.187	3	Re(Ⅰ)(CO) ₆	0.201	1
Re(Ⅳ)F ₆	0.1953	1	Re(Ⅰ)(CO) ₅ C	0.1993	6
Re(Ⅵ)F ₅ N	0.1767	4	Re(Ⅰ)(CO) ₅ N	0.1948	1
Re(Ⅵ)F ₅ O	0.188	1	Re(Ⅰ)(CO) ₅ O	0.200	7
Re(Ⅵ)F ₅ O	0.178	4	Re(Ⅰ)(CO) ₅ F	0.199	1
Re(Ⅵ)F ₅ S	0.1857	1	Re(Ⅰ)(CO) ₅ Cl	0.2018	1

表7 多重键对赤道平均键长的影响

化合物	配位体系	赤道原子状态	赤道键长/nm
<i>trans</i> -[Tc(NO)(NH ₃) ₄ (OH) ₂]	Tc(Ⅶ)N ₄ NO		0.2161
Bu ₄ N[Tc(NCS) ₆]	Tc(Ⅶ)N ₄ NN	-S-C≡N	0.2045
[ReO(MeOH)(tccat) ₂] ⁻	Re(Ⅴ)O ₄ OO		0.2000
Ba ₂ TmReO ₆	Re(Ⅴ)O ₆	O ²⁻	0.1945
ReO(OEt)[N(SPPh ₂) ₂] ₂	Re(Ⅴ)S ₄ OO		0.2475
(NH ₄) ₂ [Re ₂ S ₂ (S ₃) ₂ (S ₄) ₂]·4H ₂ O	Re(Ⅴ)S ₄ SS	-S-	0.2395

5 六配位 MX₅α 构型的对位键长变化规律

Re(Ⅰ)(CO)₅α 类化合物较多, 其结构数据列入表8。表中, $\bar{d}_{eq}$ 表示赤道平均键长, d_t 是 α 的对位键长, $\bar{\theta}$ 是 Re—α 键与 Re—X_{eq} 键的平均夹角。

表8 Re(Ⅰ)(CO)₅α 的结构数据

化合物	$\bar{d}_{eq}/\text{nm}$	d_t/nm	$\Delta d/\text{nm}$	$\bar{\theta}/(^{\circ})$
[Re(CO) ₆][ReF ₁₁]	0.201	—	—	—
[Re(CO) ₅ F]·ReF ₅	0.199	0.186	0.013	87.5
	0.200	0.191	0.009	89.2
Re(CO) ₅ Cl	0.2018	0.1912	0.0106	88.9
Re(CO) ₅ Br	0.194	0.184	0.010	90.0
[Re(CO) ₅ H ₂ O]·AsF ₆	0.2013	0.1936	0.0077	90.0
Re ₃ (CO) ₁₄ NO ₂	0.2016	0.1933	0.0083	88.9
	0.1979	0.1965	0.0014	88.5
	0.2046	0.1943	0.0103	89.5
Re ₃ (CO) ₁₄ COOH	0.2037	0.1933	0.0104	89.5
	0.2015	0.2009	0.0006	87.3
	0.2047	0.2008	0.0039	88.3
HRe ₂ Mn(CO) ₁₄	0.201	0.186	0.015	87.5
Re ₂ (CO) ₁₀	0.1987	0.1929	0.0058	86.4
H ₂ Os ₃ Re(CO) ₂₀	0.199	0.184	0.015	86.6
	0.196	0.180	0.016	86.9
	0.196	0.183	0.013	88.2
	0.197	0.182	0.015	86.8
Re ₂ Pt(CO) ₁₂	0.201	0.193	0.008	86.7
In ₄ Re ₈ (CO) ₅₂	0.195	0.198	-0.003	87.6
Re ₂ (CO) ₈ [InRe(CO) ₅] ₂	0.200	0.198	0.002	87.0
HReMn ₂ (CO) ₁₄	0.2010	0.1974	0.0036	89.5
[(CO) ₅ RePPh ₂ NHPPh ₂] ₂ BF ₄	0.1992	0.1983	0.0008	90.4
[(CO) ₅ RePPh ₂ CH ₂] ₂ ·2BF ₄	0.2001	0.1944	0.0057	90.6
[(CO) ₅ ReC(=CH ₂)CHPh] ₂	0.1986	0.1965	0.0021	88.0
[(CO) ₅ ReL] ₂ BF ₄	0.1949	0.1933	0.0016	89.3
Re(CO) ₅ Br	0.1983	0.1889	0.0094	88.6

注: (1) $\Delta d = \bar{d}_{eq} - d_t$; (2) L 是一个复杂的大配体; (3) 表中收集了含金属—金属键的化合物。

位于折线以下的碳原子易于与低价铼结合,多重键使这种结合进一步增强,体系处于空腔控制状态。 $\text{Re}(\text{I})(\text{CO})_5\alpha$ 属于 $\text{MX}_5\alpha$ 类, α 原子的改变破坏了 MX_5 原有的力平衡,使中心原子沿 α 键方向偏移。中心原子偏移程度 Δd 和赤道键与 $\text{M}-\alpha$ 键的夹角 θ 有如下关系:

$$\Delta d = d_{\text{eq}} \cos \theta \quad (1)$$

$$\Delta d = X_1 M' - X_1 M \approx X_{\text{eq}} M' - d_1 = d_{\text{eq}} - d_1 \quad (2)$$

式中, d_{eq} 、 d_1 分别为赤道键长和异原子对位键长。 θ 近似等于 90° 时,

$$\cos \theta = \sin(90 - \theta) \approx \pi \cdot \frac{90 - \theta}{180} \quad (3)$$

$$\Delta d = d_{\text{eq}} - d_1 = d_{\text{eq}} \cdot \pi \cdot \frac{90 - \theta}{180} \quad (4)$$

由式(4)看出, Δd 与 θ 成线性关系。在具体晶体条件下,四个赤道原子并非严格在一平面上, $\text{M}-\alpha$ 键也不严格垂直于这一平面,用 d_{eq} 和 θ 的平均值 $\bar{d}_{\text{eq}}$ 和 $\bar{\theta}$ 代替。图9给出了 $\text{Re}(\text{I})(\text{CO})_5\alpha$ 体系 Δd 与 $\bar{\theta}$ 的理论直线与实验数据。从图9可见, Δd 与 $\bar{\theta}$ 的确存在线性关系,实验点均匀地分布在直线两侧 $\pm 0.01\text{nm}$ 范围内。Couldwell等^[4]测定了 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ 的结构,Porter^[5]等的再次测定使实验数据更接近理论直线(如图中箭头所示)。由此可见,直线下侧两个偏差较大的数据有待再次测定。

$\text{ReCl}_5\alpha$ 的结构数据也较多,结构参数见表9。

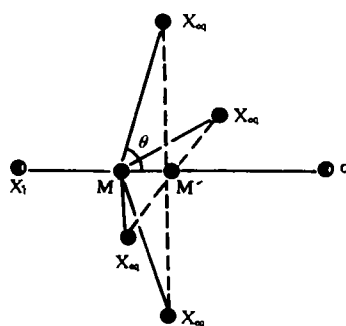


图8 $\text{MX}_5\alpha$ 中心原子的偏移示意图

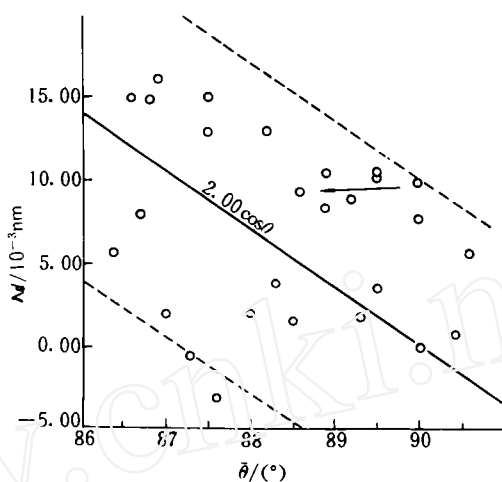


图9 $\text{Re}(\text{CO})_5\alpha$ 对位键长变化规律

表9 $\text{Re}(\text{IV})\text{Cl}_5\alpha$ 的结构数据

化合物	$\bar{d}_{\text{eq}}/\text{nm}$	d_1/nm	$\Delta d/\text{nm}$	$\bar{\theta}/(^{\circ})$
ReCl_5^{2-}	0.2356	—	—	—
$\text{K}_4\text{Re}_2\text{OCl}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.238	0.238	0	94
$\text{K}_4\text{Re}_2\text{OCl}_{10}$	0.2385	0.2397	-0.0012	92.6
$[\text{ReCl}_5\text{SC}(\text{NH}_2)_2]^+$	0.2348	0.2340	0.0008	89.7
$[\text{ReCl}_5\text{H}_2\text{O}]^+$	0.2348	0.2303	0.0045	88.0
$[\text{ReCl}_5(\text{NCCH}_3)]^+$	0.2342	0.2304	0.0038	87.6
	0.2338	0.2302	0.0036	85.5
$[\text{Re}_2\text{Cl}_{10}\text{O}] \cdot 4\text{TeCl}_3$	0.236	0.224	0.012	91.2

从表9可见, $\text{Re}(\text{IV})\text{Cl}_5\alpha$ 的赤道平均键长也是很接近的。中心原子偏移量 Δd 与赤道平均偏转角 θ 的关系见图10。从图10可见,实验点均匀地分布在直线两侧,但8个实验点中,3个实验

点落在 $\pm 0.01\text{nm}$ 范围之外, 标以 a、b、c。一般来说, 化学环境的影响或测量误差不致于产生这样大的偏差。(1) $\text{Re(V)Cl}_5\text{N}$ 体系在化合物 $[\text{Li}(\text{12冠}4)_2][\text{ReCl}_5(\text{CH}_3\text{CN})] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ^[6] 晶体中有两种化学环境, a 点代表其中之一。经仔细研究原始文献及立体几何证明, 发现原作者误将 $\theta_{\text{N}_2\text{Re}_2\text{Cl}_{24}}$ 的 88° 写为 80.0° , 因此 θ 应为 87.5° , 至此已进入 $\pm 0.01\text{nm}$ 范围。(2) b 点代表化合物 $\text{K}_4\text{Re}_2\text{OCl}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[7] 中配位体系的实验点, 原文献给出的赤道偏转角为 94° , 但由给出的其他键参数算得赤道偏转角为 92.89° , 此时 b 点也进入 $\pm 0.01\text{nm}$ 范围。(3) 化合物 $\text{Re}_2\text{Cl}_{10}\text{O} \cdot 4\text{TeCl}_3$ ^[8] 的晶体结构测定是用俄文发表的, 因此未对 c 点进行详细讨论。

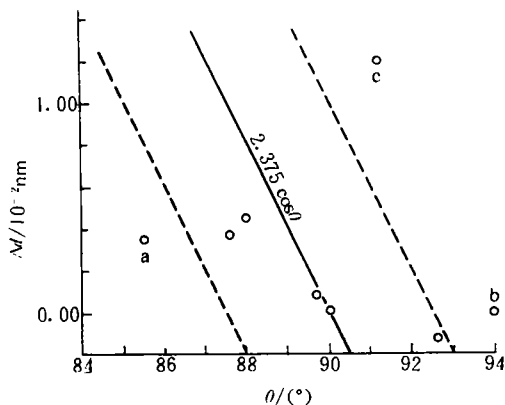


图10 $\text{Re(V)Cl}_5\alpha$ 的对位键长变化规律

6 结 论

本文从配位原子相互排斥、配位原子与中心原子相互吸引的观点提出了引力曲线和斥力曲线的概念, 并用力平衡方法将两者联系起来, 用以讨论配位体系所处的状态, 较好地解释了 Tc、Re 配合物键长的变化规律。

(1) 元素满足折线关系时, 其配位原子与中心原子结合力强, 使 Tc、Re 六配位体系处于空腔控制状态。

(2) 多重键有利于低价 Tc、Re (≤ 3 价) 配合物的形成, 不利于高价配合物的形成。

(3) 体系处于空腔控制时, 键长主要决定于空腔尺寸, 即决定于配位原子, 如 MO_6 (0.190nm)、 MO_4 (0.160nm)、 MCl_6 (0.236nm)、 MC_6 (0.200nm) 等。

(4) 处于空腔控制的 MX_6 体系的一个配位原子 X 被一个异原子 α 取代后, 赤道键长基本不变, 赤道原子偏转角 θ 与 α 的对位键长变化 Δd 成线性关系。

(5) 处于空腔控制时, 当 MX_6 对位两个原子被异原子取代, 赤道键长基本不变。

(6) 处于空腔控制时, Tc、Re 的对应化合物具有相同的结构及几乎不变的键长。

值得指出, 这些规律仅适用于探讨稳定配合物, 随意设想的配合物可能违反配合物稳定存在的其他规则, 如电中性, 十八电子规则等。

参 考 文 献

- 1 魏毅, 刘伯里. 钨化学研究 I. 钨化合物的结构稳定性规律. 核化学与放射化学, 1988, 10(2): 65—77.
- 2 刘国正, 刘伯里. 铼络合物的键长及其 SAS 数据表. 北京师范大学化学系内部资料, 1995.
- 3 Krebs B, Hasse K-D. Refinements of the Crystal Structure of KTcO_4 , KReO_4 and OsO_4 , the Bond Lengths in Tetrahedral Oxo-anions and Oxides of d^0 Transition Metals. Acta Crystallogr, 1976, B32: 1334—1337.
- 4 Couldwell MC, Simpson J. Bromopenta-Carbonylrhenium (I) $\text{C}_5\text{BrO}_5\text{Re}$. Crystal Structure Communication

1977,6;1—5.

- 5 Porter L.C., Reid A.H., Fackler Jr J.P. Structure of Bromopenta Carbonylrhenium (I). *Acta Crystallogr* 1992, C48;908—909.
- 6 Stenger H., Weller F., Dehnicke K. Synthesis and Crystal Structure of Bis (12-Crown-4) Lithium (acetonitrile) Penta-Chlororhenate (I —) Acetonitrile. *Anorg Allg Chem*, 1991, 606;109—117.
- 7 Morro J.C. The Crystal of $K_4Re_2OCl_{10} \cdot H_2O$. *Acta Crystallogr.* 1962, 15;851—855.
- 8 Рыбаков ВВ, Аспанов ЛА, Волков СВ, и др. Рентгеноструктурное Исследование Хлорхалькогенидных Комплексов Рения. *Координационная Химия* 1989, 15(11);1535—1539.

STUDIES OF TECHNETIUM CHEMISTRY

VIII. THE REGULARITIES OF THE BOND LENGTH AND CONFIGURATION OF RHENIUM AND TECHNETIUM COMPLEXES IN CRYSTALS

LIU GUOZHENG LIU BOLI

(Radio and radiation Chemistry division, Chemistry department, Beijing normal University, Beijing 100875)

ABSTRACT

Some bond length regularities in MO_6 , MO_4 , $MX_5\alpha$ and $MX_4\alpha\beta$ moieties of technetium and rhenium compounds are summarized and rationalized by cavity model. The chemical properties of technetium and rhenium are so similar that their corresponding complexes have almost the same configuration and $M-X$ bond lengths when they are in cavity-controlled state. Technetium and Rhenium combine preferably with N, O, F, S, Cl and Br when they are in higher oxidation states (>3), but preferably with P, Se etc. when they are in lower oxidation states (<3). For cavity-controlled coordination compounds of technetium and rhenium, the following bond length regularities are manifested: (1) the average equatorial $M-X$ bond length of $MX_4\alpha\beta$ is approximately constant; (2) the average $M-X$ bond length of MX_6 varies moderately with the oxidation state of M; (3) the bond length of $M-X$ trans to $M-\alpha$ in $MX_5\alpha$ has a linear relationship with the angle $\theta_{X_{eq}Ma}$.

Key words Average bond length Trans effect Technetium Rhenium Structure