

铯的配位化学研究

I. 铯化合物的堆积饱和规律

刘国正 刘伯里

(北京师范大学化学系, 北京 100875)

将铯化合物稳定性研究中引入的改进的堆积模型用于铯化合物的稳定性研究。在查得 406 种不含金属—金属键的化合物结构基础上, 对其立体角系数和(SAS)进行了计算和分析, 发现铯化合物的稳定中心(平均立体角系数和 $\overline{\text{SAS}}$)为 0.951, 标准偏差(σ)为 0.084, 其 2σ 不大于一个常见配位原子的立体角系数(SAF), 这反映了铯周围配位原子堆积的限度。

关键词 堆积模型 铯化合物 稳定性 归一化半径

近十年来, $^{186,188}\text{Re}$ 越来越引起核医学界的重视, 它们在肿瘤、骨癌骨痛、风湿和类风湿关节炎的治疗上有着广阔的应用前景^[1], 骨痛的治疗已发展到临床应用阶段。铯的放射性药物多数是铯的配合物, 有关铯药物的设计基本上处于仿铊阶段。由于铊的化学性质相似, 铊化学的研究方法也适用于铯, 但铯有稳定核素, 因此, 有关铯化合物实验数据资料更为丰富, 为铯化学研究提供了方便, 其研究成果反过来又可指导铊化学的研究。60 年代以来, 单晶四元衍射技术已经普及, 从而获得了大量铯化合物的结构参数。本文在收集 1992 年以前 406 种铯化合物的晶体数据^[2]基础上, 应用铊化合物稳定性研究中的改进的堆积模型^[3-7], 进行铯配合物的稳定性研究。由于绝大多数放射性药物不含金属—金属键, 因而有关双核配合物及原子簇配合物将另外处理。

1 归一化半径的计算

根据李醒夫^[8,9]等建立的空间堆积模型, 一个配位原子 L 的立体角系数 SAF 为该原子在中心原子 M 的单位球面上投影面积的百分数, 所有配位原子的立体角系数和(SAS)应小于单位球的总面积除以 4π , 即小于 1。计算公式为:

$$\theta_{\text{FA}} = \sin^{-1}\left(\frac{R}{l}\right) \quad (1)$$

$$\text{SAF} = \frac{1}{2}(1 - \cos\theta_{\text{FA}}) \quad (2)$$

收稿日期:1994-03-29 收到修改稿日期:1995-03-14

$$\text{SAS} = \Sigma \text{SAF} \quad (3)$$

在李醒夫的模型中,配位原子半径采用范氏半径 R ,文献[3,6]在处理铈化合物时,采用了归一化半径 R' 。由于铈、铈的化学性质非常相似,因此在铈的化合物堆积模型中也应采用归一化半径 R' 。铈化合物的归一化半径 R' 的计算结果列入表1,由表1看出,用铈化合物求出的归一化半径 R' (Re) 与铈化合物的归一化半径 R' (Tc) 极其接近^[3]。

根据不同情况,归一化半径可用三种方法计算:

(1)选择 ReL_6 体系,按范氏半径计算 SAS,若 $\text{SAS} \leq 1$,则范氏半径 R 即为归一化半径 R' ; (2)按范氏半径计算 SAS,若 $\text{SAS} > 1$,则令 $\text{SAS} = 1, \text{SAF} = 1/6, R' = 0.7454 \bar{l}$,由平均键长 \bar{l} 即可求得 R' ; (3)若找不到 ReL_6 体系,可用 $n > 6$ 的 RL_n 体系。氢原子的归一化半径 1.07 即是用此法求得的。表1中 Se 的 R' 用已有方法虽无法求得,但 As、Se、Br 位于同一周期,As 和 Br 的 R' 很接近,所以 Se 的 R' 一定介于其间。

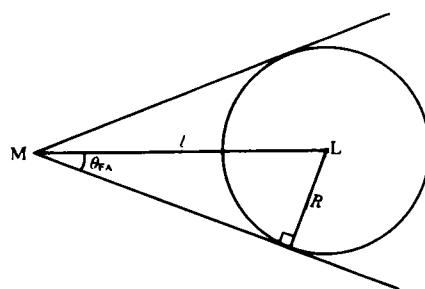


图1 空间堆积模型示意图

表1 铈、铈化合物中归一化半径及与范氏半径的比较

配位原子	H	C	N	O	F	P	S	Cl	As	Se	Br	I	nm
R	0.12	—	0.15	0.14	0.135	0.19	0.185	0.180	0.20	0.20	0.195	0.215	
R' (Re)	0.107	0.150	0.149	0.140	0.135	0.180	0.178	0.175	0.186	0.185	0.185	0.202	
R' (Tc)	0.12	0.150	0.15	0.140	0.135	0.178	0.180	0.175	0.187	—	0.186	0.202	

2 SAS 的计算及其堆积饱和和规律

求出 R' 后,依次按式(1)、(2)、(3)求出各配位体系的 SAS(参见文献[2])。将 SAS 进行统计运算,结果为: $n = 406, \overline{\text{SAS}} = 0.951, \sigma = 0.084$ 。统计分布情况示于图2。由统计结果可以看出,铈化合物也存在一个饱和堆积的稳定区间,其中心 $\overline{\text{SAS}}$ 为 0.951,区间宽度 2σ 为 0.168,它不大于一个正常配体的 SAF 值。

3 讨论

3.1 铈配合物的相似性及 SAS 的变化规律

表1所示的铈、铈配合物对应的归一化半径 R' 非常接近。H、P、S 的归一化半径 R' 略有差别。由于在铈化合物中未找到 TcH_n 体系,因而采用了范氏半

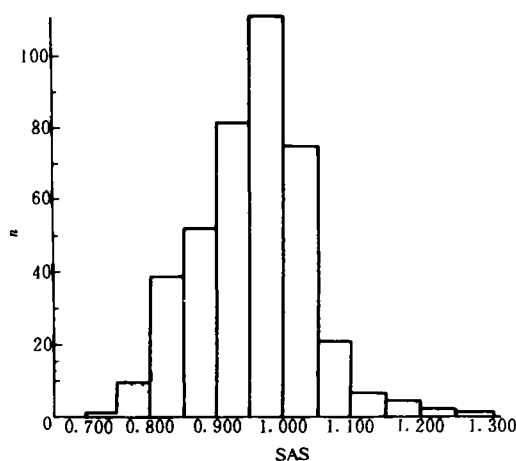


图2 SAS 的分布状况

径。在铼的化合物中,有已知结构 ReH_9^{2-} (K_2ReH_9)^[10],因而未采用范氏半径。P 的范氏半径 R 大于 S 的,与对应 Re 的归一化半径 R' 大小顺序相同,而与对应铼的归一化半径 R' 正好相反。由于在铼化合物中,计算 P、S 归一化半径的化合物数目太少,出现 0.002nm 的偏差是可能的。因此,相比之下,对应的 Re 数据可能更为可靠些。铼、铼化合物中,配位原子归一化半径的相似性,是由于它们的化合物常常具有相同的构型和极其相似的键长,这也是铼、铼药物生物分布性质常常相似的原因。

铼、铼的堆积规律也非常相似。铼、铼的 SAS 平均值($\overline{\text{SAS}}$)分别为 0.966 和 0.951, σ 分别为 0.065 和 0.084。

铼、铼配合物的 SAS 在不同配位数下的统计平均值 $\overline{\text{SAS}}$ 随配位数的变化规律也很相似,见表 2。差别最大的是四配位体系, $\overline{\text{SAS}}$ 分别为 0.861 和 0.838,四配位体系绝大多数是 MO_4^- ,因此,这种差别实际上反映了 TcO_4^- 和 ReO_4^- 的差别,前者键长更短,配位原子更拥挤,铼、铼化合物的 SAS 随配位数增大而增大。如果固定氧化态和配位原子,这种倾向更为明显。表 3 列出了 Re(VII)-O 配位体系的 $\overline{\text{SAS}}$ 。从表 3 可以看出,配位数增加 1,往往 $\overline{\text{SAS}}$ 的增加量小于一个正常配体的 SAF(0.168),体系通常通过键长微微增加以缓冲 SAS 的增大。

表 2 SAS 随配位数的变化关系

配位数	Tc			Re		
	n	$\overline{\text{SAS}}$	σ	n	$\overline{\text{SAS}}$	σ
4	6	0.861	0.018	70	0.838	0.040
5	26	0.924	0.047	37	0.910	0.038
6	64	0.972	0.038	287	0.979	0.068

表 3 Re(VII)-O 配位体系的 $\overline{\text{SAS}}$

	n	$\overline{\text{SAS}}$	σ
ReO_4	45	0.838	0.035
ReO_5	8	0.905	0.017
ReO_6	10	0.991	0.030

3.2 SAS 与氧化态的关系

在文献[3]关于铼化合物 SAS 与氧化态的变化关系中,未能观察到二者间有明显的变化规律。如果将配位原子固定不变,在给定配位数的条件下, $\overline{\text{SAS}}$ 随氧化态的变化列入表 4。由表 4 看出,电负性较强的氧易与高价金属结合,随中心离子氧化态的降低,结合力越来越弱,键长变长,SAS 变小。然而 Deutsch^[11]曾观察到 Tc-P 键长随氧化态升高而增大。在 Re_mP_n 类化合物中,氧化态分别为 2、3、4 时, $\overline{\text{SAS}}$ 没有明显的增大趋势,反而存在着降低趋势($\overline{\text{SAS}}$ 分别为 1.022($n=2$),0.994($n=3$),1.003($n=6$)),配位原子相同的含磷化合物,SAS 也是降低的。如 $\text{trans-ReCl}_2(\text{dppbe})$ 的 Re(II)-P 键长为 0.2415nm; $[\text{ReCl}_2(\text{dpcp})_2]^{2+}$ 的 Re(IV)-P 键长为 0.2508nm。SAS 分别为 0.977 和 0.952。由于氧化态与 SAS 的关系还受到原子或离子软硬

配合规律的制约,因而泛泛讨论 SAS 与氧化态的关系意义不大。

表 4 ReO_6 的 SAS 随氧化态的变化

氧化态	n	SAS	σ
7	10	0.991	0.030
6	7	0.933	0.061
5	45	0.917	0.033
4	3	0.835	0.005

3.3 堆积饱和和规律与电中性原则及十八电子规则

堆积饱和和规律反映了以中心原子为球心的球面上,配位原子间的相互排斥有着一定的限度。排斥力太大,体系不稳定;排斥力太小,体系会进一步与其他配体结合。SAS 小于 $0.783 (0.951 - 2\sigma)$ 的体系有三个:一个是 Nd_4ReO_4 ,它在温度为 100K 时,SAS 为 0.776,但常温下为 0.838;第二个是 $\text{Dy}(\text{ReO}_4)_3$,它有三个 SAS,分别为 0.754、0.867、0.771;第三个是 $[\text{NaCH}_3\text{CN}][\text{ReO}_2(\text{CH}_2-t\text{-Bu})_2]$,其 SAS 有两个值 0.705 和 0.751,此化合物很不稳定,晶体必须处于氮气氛围中,否则将被氧化分解。SAS 大于 $1.119 (0.951 + 2\sigma)$ 的六配位体系有 5 个:一个是 ReF_5NCl ,它的 SAS 为 1.164,很不稳定,极易与空气中的水发生水解反应;与之相似的 ReF_5NF ,SAS 为 1.060,也很不稳定;另一个化合物 $\text{ReNF}_4 \cdot \text{ReF}_5\text{NCl}$ 有两个 SAS,分别为 1.266 和 1.165,这个化合物也很活泼;第四个是 ReNCl_4 ,SAS 为 1.160,活泼性不如 $\text{ReNF}_4 \cdot \text{ReF}_5\text{NCl}$,但也很容易与其它配体发生取代反应;第五个是 $\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{S}_4)_2^{2-}$,其 SAS 为 1.119,它和其相似物 $\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{Se}_4)_2^{2-}$ (SAS 为 1.114) 也都不太稳定。

除了可以用 SAS 与统计平均值 $\overline{\text{SAS}} (0.951)$ 之差粗略地判断一个化合物的稳定性之外,其他因素也影响着化合物的稳定性。电中性原则即是其中的一个。当配位体系有较高的负电荷时,即使 SAS 较小也很难再吸收一个配体。四配位体系绝大多数是 ReO_4^- , $\overline{\text{SAS}}$ 为 0.838,在水溶液中很稳定,由于 ReO_4^- 已有一个负电荷,倘若再吸收一个 O^{2-} ,除了增加配位原子间固有斥力外,又增加了很大的静电斥力,因此配位数不易增加。但在酸性水溶液中,当 ReO_4^- 与质子结合后就可以与水分子继续结合。在固体中,由于配位原子 O^{2-} 与反离子紧密接触,不同条件下就出现了 ReO_3^{3-} 、 ReO_5^{5-} 体系。这些现象说明,若按 SAS 的规律, ReO_5^{5-} 会更稳定些。由于存在较强的静电斥力, ReO_4^- 才稳定存在。近几年来,已制备出含 ReO_6 独立结构的配合物,其中氧原子与其它基团相连,如 $\text{NEt}_4[\text{ReO}_2(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_2-t\text{-Bu}_2)_2]$, $\text{ORe}(\text{OTeF}_5)_5$, $\text{N}-t\text{-Bu}_4[\text{ReO}(\text{OPPh}_3)(\text{tccat})_2]$, $\text{N}-t\text{-Bu}_4[\text{ReO}(\text{MeOH})(\text{tccat})_2]\text{Re}_2(\text{OMe})_{10}$ 。

当中心离子的氧化态较高时,甚至整个配位离子带正电荷,SAS 往往偏大。但是除去一个负性配体会使体系带有更高的正电荷,静电作用会把负性配体再次吸引回来。在铼化合物中,带正电荷的配位离子的配位数皆 ≥ 6 。

表 5 列出了 SAS 大于 1.05 的化合物(从图 2 可以看出这些化合物占有很小的比例)。表 5 中第一组 SAS 偏大的原因即为电中性要求造成的,其中个别含 F^- 、 Cl^- 化合物的配位离子自带一个负电荷,这是由于此配位原子给电子能力太差,使中心原子对配体的要求很强,甚至出现了第四组中的化合物 K_2ReF_8 。

表 5 SAS 大于 1.05 的配合物

配合物	SAS	配合物	SAS
ReF ₅ NF	1.060	ReNCl ₄	1.160
ReF ₅ NCl	1.164	ReCl ₄ O · ReO ₃ Cl	1.073
第 一 组	ReNF ₄ · ReF ₅ NCl	[ReOBr ₄ (H ₂ O)] ⁺	1.089
		[S ₄ N ₃] ⁺ [ReCl ₄ (NSCl ₂) ⁻]	1.085
	[Re ₂ F ₉ O ₂] ⁺ [Sb ₂ F ₁₁] ⁻	Cs ₂ [ReCl ₃ O ₃]	1.075
	[Asph ₄][ReCl ₄ (NSCl) ₂]	Re(NC-P ^φ)Cl ₃ (dppbe)	1.063
	[Pph ₄][ReCl ₄ (N ₂ S ₂)]	X _γ l-NH ₃ ⁺ [ReCl ₃ Me(N-X _γ l) ₂] ⁻	1.061
	[Na15 冠-5][ReCl ₄ (N ₂ S ₂)]	[ReBr ₃ (N-P ^φ)(dppbe)]	1.054
	[Pph ₄][ReF ₂ Cl ₂ (N ₂ S ₂)]	[ReO ₃ (C ₉ S ₃)] ⁺ BF ₄ ⁻	1.077
第 二 组	[R-SRe(CO) ₅]BF ₄	[Re ₂ (CO) ₆ (S ₄) ₂ [NEu ₁] ₇]	1.119
	Re ₃ (CN) ₃ (CO) ₁₂	[Re ₂ (CO) ₆ (S ₂) ₂][Pph ₄] ₂	1.114
第 三 组	[Re(S ₂ C ₂ ph ₂) ₃]	[Pph ₄][Re[(SCH ₂) ₃ CCH ₃] ₂]	1.063
第 四 组	K ₂ ReK ₈	Re ₃ As ₇	1.238
	K ₄ [Re(CN) ₇] · 2H ₂ O	[ReCl ₂ (CN- <i>t</i> -Bu ₃ (PMeph ₂) ₂) ⁺]	1.119

注:未列入含氢配体的化合物。

十八电子规则是另一个重要影响因素。对于低价铼的化合物,中心离子与配位原子间通常存在着反馈键以分散中心离子上的电荷,要保证有效的键相互作用,就要尽量使 *d* 轨道充满电子。有时 SAS 值较大,仍然不易失去一个配体。第二组化合物基本上属于这种情况,甚至出现了第四组中的化合物, K₄[Re(CN)₇] · 2H₂O, 它有如此高的负电荷和如此高的配位数。第三组化合物具有三棱柱结构,三棱柱结构存在的原因在化学上仍是一个疑问,文献^[12]曾对三棱柱结构及研究中尚存在的疑问进行过详细探讨。

4 结 论

SAS 值的分布存在一个稳定区间,说明了配位原子的堆积必须满足空间几何条件。配位原子间的相互排斥力随距离很快地变化是 SAS 存在稳定区间的根本原因。决定一个化合物能否稳定存在,配位数是多少,除了受配位原子相互斥力的影响外,还受到电荷因素,十八电子规则的制约。简单地用 SAS 与统计平均值 SAS 之差的大小判定配合物的稳定性往往不太准确,但是对于同一类化合物, SAS 与稳定性的确存在着确定的关系,这在铼化学研究中已得到充分证明。

参 考 文 献

- 1 刘国正,刘伯里. 铼放射性药物的现状和展望. 同位素,1995,8(1):53.
- 2 刘国正. 络合物键长及其 SAS 数据表. 北京师范大学化学系内部资料. 1995.
- 3 魏毅,刘伯里. 铼化学研究 I. 铼化合物的结构稳定性规律. 核化学与放射化学,1988,10(2):65-67.
- 4 魏毅,刘伯里. 铼化学研究 II. 空间堆积模型在铼化学的应用. 核化学与放射化学,1989,11(1):7-12.
- 5 魏毅,刘伯里. 铼化学研究 III. 与 TcO 核有关事实的阐释. 核化学与放射化学,1989,11(2):78-83.
- 6 Wei Yi, Liu Boli, Kung HF. Quantitative Study of the Structure-Stability Relationship of Tc Complexes. Appl Radiat Isot, 1990, 41:763-771.
- 7 Kung HF, Liu Boli, Wei Yi, et al. Quantitative Study of the Structure-Stability Relationship of Tc^V O(III) Complexes. Appl Radiat Isot, 1990, 41:773-781.
- 8 Fischer RO, Li Xingfu. The "Solid Angle Sum Rule": A New Ligand Cone Packing Model of Optimal Applicability in Organolanthanoid Chemistry, Part I. J Less-Common Met, 1985, 112:303-325.
- 9 李醒夫,冯锡章,徐英庭,等. 堆积饱和规律与堆积均匀规律——钽系元素配合物的结构特征. 化学学报, 1985, 43:502-506.
- 10 Abrahams SC, Ginsberg AP, Knox K. Transition Metal-Hydrogen Compounds II. The Crystal and Molecular Structure of Potassium Rhenium Hydride K₂ReH. Inorg Chem. 1964, 3:558-567.
- 11 Deutsch E. Aspects of the Chemistry of Technetium Phosphine Complexes. In: Topical Symposium on the Behavior and Utilization of Technetium'93. Sendai, Japa. 1993.
- 12 刘国正. 三棱柱配位结构稳定性理论的评价. 化学通报, 1995, 3:52-55.

STUDY OF COORDINATION CHEMISTRY OF RHENIUM I. PACKING SATURATION RULE

LIU GOUZHENG LIU BOLI

(Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875)

ABSTRACT

The stability of rhenium compounds in crystal is studied based on the reformed packing model. The structural data of 406 rhenium compounds containing no metal-metal bonds are collected. The sums of their solid angle factor (SAF) are calculated and statistically analysed. It turns out that the stability center (\overline{SAS}) is 0.951 ± 0.084 . The value of 2σ is comparable to the SAF of a common coordinating atom. This result means that the packing of the coordinating atoms around the central atom is restricted by geometrical factors.

Key words Packing model Rhenium compounds Stability Normalized "Van der waals" radii