

锝化学研究

I. 锝化合物的结构稳定性规律

魏毅 刘伯里

(北京师范大学放射化学研究室)

将归一化的“Van der Waals”半径引入空间堆积模型,对百余种锝化合物结构中配体的立体角系数之总和进行了计算,发现存在一个以0.97为中心,以0.13(不大于常见配体的立体角系数)为特征误差的稳定区间,它反映了锝周围配体堆积的限度,对预测和设计锝化合物很有启示。

关键词 归一化“Van der Waals”半径,空间堆积模型,锝化合物,立体角系数,稳定区间。

一、引言

锝($_{43}\text{Tc}$)是第一个人工放射性元素。它于1937年被C.Perrier和E.Segré发现。自1957年P.Richards等人研制成 $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ 发生器以后, $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 这一理想的放射性示踪剂(γ , 140keV, $T_{1/2}=6\text{h}$)的研究和应用,使诊断核医学得到了较大发展。由于 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 放射性药物的广泛使用以及可称量的 ^{99}Tc (β , 292keV, $T_{1/2}=2.13\times 10^5\text{a}$)能以高产额(约6%)从 ^{235}U 裂变产物中获取,使锝的基础化学的系统研究,既具有巨大的动力,又具备一定的物质上的可能性。尤其是 ^{99}Tc 化合物的单晶结构测定,提供了化学组成和立体化学细节,为锝化学的发展奠定了很好基础。然而,锝化学复杂多变,迄今还没有人从已知的材料中对整个锝化学,特别是它的药物设计与合成提出有指导性的思想原则。本文对截止1986年底已发表的百余种锝化合物晶体结构进行了研究,发现锝化合物中各配体的立体角系数之和呈现一个稳定区间。本文将详细地报道对锝化学具有普遍性的这个基本规律。

二、原理和方法

由李醒夫等人^[1]最近建立起来的空间堆积模型,将配体的扇面角(FA)和立体角系数(SAF)等概念引入铈、钪及镧系f电子组金属元素的配位化学和金属有机化学中,成功地阐释了许多有关问题。该模型中,将各配体向中心位于M离子的单位球上投影, FA 即配体投影面积在该方向张角的二分之一, SAF 即投影面积与 4π 的比值,对简单配体而言,具体算式如下:

$$FA = \sin^{-1}(R/BL) \quad (1)$$

$$SAF = (1 - \cos FA)/2 \quad (2)$$

$$SAS = \sum SAF_i \quad (3)$$

1987年4月27日收到。

其中 R 为配位原子的Van der Waals半径, BL 为键长。对复杂的配体或二级效应(考虑整个配体)较大时, 算法要相应改变。然而用二维的(FA)及三维的(SAS)堆积参数来定量地考察配体的立体效应, 这个基本思想实质上是不变的。该模型认为, 在通过中心 M 的平面上, 各配体的 FA 之和不应大于 180° , 由此决定了各配体应如何排列, 就局部而言才是稳定的。而化合物的整体稳定性, 即成键作用与空间堆积作用的平衡区间, 可用配体的立体角系数之总和(SAS)来表示。

该模型在d电子组元素配位化学中的应用还未见报道。由于d电子组元素较f电子组元素成键作用强, 共价成份大, 简单地重复使用该模型进行计算, 发现Tc化合物的 SAS 大于1。这与该模型在数学意义上的归一化($SAS \leq 1$)相左。

苏联的Lobkovsky^[1]采用归一化的立体角之和 $\Sigma(S_i/r_i^2)$ 来计算立体效应, 不用Van der Waals半径, 而是人为地假定, 在单核络合物中, 距中心 M 为某个 r 值的地方各配体之间发生非键接触。从而根据 ML_n 型化合物的结构数据, 由 $nS'/r^2=1$, $S'=S/4\pi$, 导出配体 L 在 r 球上的归一化立体角 $S'=r^2/n$ 。从不同金属的化合物中, 可求出一套关于配体 L 的 S' 值, 选出最小的 S'_{min} , 记为 S , 做为该配体的特征参量, 从而使 $\Sigma(S_i/r_i^2) \leq 1$ 。

文献[2]的方法原则上比较简单, 解决了归一化问题, 且对d电子组也可使用(如果发生非键接触的 r 值与键长 BL 吻合较好的话)。然而该方法只考虑整体稳定性, 没分析局部稳定性, 对多核络合物或二级效应较大的配体也未给出具体方法。

本法采用了文献[2]的归一化思想, 将其引入李醒夫等人的空间堆积模型中, 先由一些Tc L_n 型配合物的结构数据进行自洽运算, 推出一套较通常值小的“Van der Waals”半径。就是说将 $nSAS_L=1$, 代入(2)及(1)式, 求出 R'_L , 取平均值, 做为计算其他化合物的基准。

本法采用的 R' 值与文献值的比较列入表1。从表1中可看出, 本法对软配位原子校正较大。硬配位原子单键与原来一致, 而三重键则区别对待。本文认为, 由非金属单质分子非键接触求得的“Van der Waals”半径, 与配合物中配位原子的非键接触半径是有差别的。当配位原子与 M 成键作用较强时, 较多的电子密度移向 M 方向, 使其表现“Van der Waals”半径变小。

表1 配位原子的“Van der Waals”半径(R)与本法 R' 值的比较

配位原子	-H	-C	-N	$\equiv N$	-O	=O'	-F	-P	-S	-Cl	-As	-Br	-Tc	-I
文献 R 值	1.2		1.5		1.40		1.35	1.9	1.85	1.80	2.0	1.95		2.15
本法 R' 值	1.2	1.50	1.5	1.3	1.40	1.29	1.35	1.78	1.80	1.75	1.87	1.86	1.57	2.02

三、计算及结果

本文取化合物结构中各种配体的平均键长进行计算, 结果列入表2。为节省篇幅, 中间结果 FA 及 SAS 均未列入。凡同一种化合物, 但由不同作者进行的结构测定, 均同时列入。对89号至100号双核配合物, 本文由其结构数据对二级效应进行了计算, 即将 $-Tc'-Cl_4$ 或 $-Tc'-O_4$ 做为一个配体, 由 $Tc-Tc'$ 键长, $Tc'-Cl$ 或 $Tc'-O$ 键长, 相应的键角及本法采用的 R' 值求其 FA 及 SAS , 然后再算 SAS 。当 $Tc=O$ 键较短, 例如小于 $1.65 \text{ \AA}$ 时, 我们将氧原子的 R' 按 $1.29 \text{ \AA}$ 计算。

表2 钨化合物的立体角系数和

编号	化 合 物	OS	CN	-L×n	键长, Å	SAS	文献
1	Tc ₂ O ₇	VII	4	-O _μ	1.84	0.849	[3]
				=O×3	1.678		
2	(NMe ₄)[TcO ₄]	VII	4	=O×4	1.676	0.900	[4]
3	(NH ₄)[TcO ₄]	VII	4	=O×4 (292K)	1.702	0.863	[5]
				(208K)	1.709	0.853	
				(141K)	1.711	0.850	
4	KTcO ₄	VII	4	=O×4	1.711	0.850	[6]
5	H ₂ [TcCl ₆]·9H ₂ O	IV	6	-Cl×6	23.3	1.019	[7]
6	(NH ₄) ₂ [TcCl ₆]	IV	6	-Cl×6	2.353	0.994	[8]
7	TcCl ₆ ²⁻	IV	6	-Cl×6	2.37	0.977	[9]
8	TcOCl ₄ ⁻	V	5	=O ¹	1.65	0.890	[9]
				-Cl×4	2.30		
9	TcOCl ₅ ²⁻	V	6	=O ¹	1.65	0.989	[9]
				-Cl _{cis} ×4	2.36		
				-Cl _{tr}	2.50		
10	((Ph ₃ P) ₂ N)[TcOCl ₄]	V	5	=O ¹	1.610	0.895	[10]
				-Cl×4	2.31		
11	(AsPh ₄) ₂ [TcCl ₆]	IV	6	-Cl×6	2.3575	0.990	[11]
12	[TcOF ₄] ₃	VI	6	-F×3	1.837	0.912	[12]
				-F _μ ×2	2.26		
				=O	1.66		
13	(NH ₄) ₂ [TcBr ₆]	IV	6	-Br×6	2.500	0.995	[13]
14	(TcCl ₄) _n chain	IV	6	-Cl×2	2.242	0.985	[14]
				-Cl×2	2.383		
				-Cl×2	2.492		
15	[TcBr ₆] ²⁻	IV	6	-Br×6	2.52	0.976	[9]
16	[TcOBr ₄] ⁻	V	5	=O	1.66	0.862	[9]
				-Br×4	2.48		
17	[TcOBr ₅] ²⁻	V	6	=O	1.66	0.956	[9]
				-Br _{cis} ×4	2.54		
				-Br _{tr}	2.74	0.991	[9]
18	TcI ₆ ³⁻	IV	6	-I×6	2.72	1.050	[15]
19	[Tc(dm _g) ₃ (SnCl ₃)OH]·3H ₂ O	V	7	-O _μ	2.03		
	[注1]			-N×6	2.089	0.959	[16]
20	[(TcO(Salpd)) ₂ O]	V	6	-O×2	2.01		
	[注2]			-N×2	2.123		
				=O	1.685		
				-O _μ	1.90		
21	[TcOCl(Salpd)]	V	6	-Cl	2.44	0.971	[16]
	[注2]			=O	1.66		
				-N×2	2.115		
				-O×2	1.98		

续表2

编号	化 合 物	OS	CN	-L×n	键长, Å	SAS	文献
22	[TcO (OEt) Br ₂ L ₂] [注3]	V	6	=O -OEt -Br×2 -N×2	1.684 1.855 2.56 2.14	0.994	[17]
23	(PPh ₄)[TcCl ₄ (Sal)] [注4]	IV	6	-Cl×4 -O×2	2.34 2.01	0.945	[18]
24	[Cl(Pic) ₄ Tc'-C-TCl ₄ (Pic)] ·H ₂ O [注5]	3.5	6	Tc'-Cl×4 -N -O Tc'-O -N×4 -Cl	2.369 2.20 1.835 1.795 2.146 2.39	0.963 0.916	[19]
25	(n-Bu ₄ N) ₃ [Tc(NCS) ₆]	III	6	-N×6	2.045	0.961	[20]
26	[(H ₂ EDTA)Tc(μ-O)] ₂ ·5H ₂ O	IV	7	-O _μ ×2 -O×2 -N×2 -Tc'	1.913 2.011 2.207 2.331	1.014	[21]
27	tr-[TcO(OH ₂)(acac) ₂ en] ⁺ [注6]	V	6	-N×2 -O×2 -OH ₂ =O'	2.002 2.016 2.282 1.648	0.936	[22]
28	tr-[TcO (Sal ₂ en) Cl] [注7]	V	6	-N×2 -O×2 -Cl =O'	2.045 1.990 2.526 1.626	0.967	[23]
29	[Tc (OH)(MDP)] ⁻ _n	V	6	-O×6	1.989	0.869	[23]
30	[TcO (HBPz ₃) Cl ₂] [注9]	V	6	-Cl×2 =O -N×2 -N	2.328 1.656 2.087 2.259	0.986	[24]
31	tr-[TcOCl (Phsal) ₂] [注10]	V	6	-O×2 =O -N×2 -Cl	1.965 1.67 2.155 2.38	0.969	[25]
32	[TcO (C ₁₃ H ₉ NO ₂) Cl] [注11]	V	5	-O×2 =O -N -Cl	1.948 1.634 2.055 2.302	0.879	[26]
33	tr-[TcO ₂ (Im) ₄] ⁺ [注12]	V	6	=O×2 -N×4	1.71 2.15	0.993	[27]
34	tr-[TcO ₂ (1-meIm) ₄] ⁺ [注13]	V	6	-O×2 -N×4	1.71 2.145	0.996	[27]

续表3

编号	化 合 物	OS	CN	-L×n	键长, Å	SAS	文献
35	tr-[TcO ₂ (TBP) ₄] ⁺ [注14]	V	6	=O×2 -N×4	1.743 2.15	0.972	[28]
36	tr-[TcO ₂ (EN) ₂] ⁺	V	6	=O×2 -N×4	1.747 2.153	0.964	[29]
37	tr-[TcO ₂ (cyclam)] ⁺ [注15]	V	6	=O×2 -N×4	1.752 2.126	0.982	[30]
38	Ba[TcO(EDTA)] ₂	V	7	=O -O×2 -O×2 -N×2	1.657 2.16 2.03 2.350	0.978	[31]
39	[TcO(L)(quin)] [注16]	V	6	=O -O×3 -N -N	1.659 2.009 2.901 2.055	0.950	[32]
40	meso-[TcO(TM-PAO)] [注17]	V	5	=O -N×4	1.677 1.998	0.903	[33]
41	[TcO(PM-PAO)] [注18]	V	5	=O -N×4	1.671 1.996	0.908	[33]
42	dl-[TcO(HM-PAO)] [注19]	V	5	=O -N×4	1.682 1.990	0.908	[33]
43	meso-[TcO(HM-PAO)]	V	5	=O -N×4	1.6735 1.995	0.907	[33]
44	[TcO(PnAO)] [注20]	V	5	=O -N×4	1.679 2.001	0.900	[34]
45	tr-[Tc(NO)(NH ₃) ₄ (OH ₂)] ²⁺	2.5	6	-NO -N×4 -O	1.708 2.161 22.163	0.940	[35]
46	[Tc ₂ O ₂ (SCH ₂ CH ₂ S) ₃]	V	5	Tc-S×4 =O Tc'-S×4 =O	1.335 1.665 2.324 1.661	0.955 0.966	[36]
47	[Tc(SC(NH ₂) ₂) ₆] ³⁺	III	6	-S×6	2.427	0.987	[37]
48	[TcO(meso-(SCHCO ₂ Me) ₂) ₂] ⁺	V	5	=O -S×4	1.672 2.316	0.968	[38]
49	[Tc(NHC ₆ H ₄ S) ₃]	VI	6	-N×3 -S×3	1.994 2.351	1.047	[39]
50	[TcO(SCH ₂ CHO) ₂] ⁻	V	5	=O -S×2 -O×2	1.662 2.290 1.950	0.916	[40]
51	[TcO(SCH ₂ C(O)S) ₂] ⁻	V	5	=O -S×4	1.672 2.320	0.965	[41]
52	[Tc(SCH ₂ CH ₂ S) ₂] ⁻	V	5	=O	1.64	0.994	[42]

续表4

编号	化 合 物	OS	CN	-L×n	键长, Å	SAS	文献
53	[TcO (L)(LH)] [注21]	V	6	-S×4 =O -O -N×2 -S×2	2.03 1.64 2.214 2.197 2.290	0.997	[43]
54	cis-[TcO(Me-OX) ₂ Cl] [注22]	V	6	=O -Cl -O×2 -N×2	1.649 2.360 1.971 2.197	0.966	[44]
55	tr-[Tc(tmbt) ₃ (NCMe) ₂] [注23]	III	5	-S×3 -N×2	2.249 2.043	0.922	[45]
56	(AsPh ₄) [TcNBr ₄]	VI	5	≡N -Br×4	1.596 2.482	0.887	[46]
57	(AsPh ₄) [TcNCl ₄]	VI	5	≡N -Cl×4	1.581 2.322	0.901	[47]
58	[TcN (C ₉ H ₉ NS) ₂] [注24]	V	5	≡N -S×2 -N×2	1.623 2.356 2.135	0.844	[48]
59	[Tc(NS)(S ₂ CNEt ₂) ₂ Cl ₂]	III	7	-NS -S×4 -Cl×2	1.75 2.468 2.421	1.106	[49]
60	[TcN (S ₂ CNEt ₂) ₂]	V	5	≡N -S×4	1.604 2.401	0.884	[50]
61	[Tc(S ₂ CNEt ₂) ₃ (PMe ₂ Ph)]	III	7	-S×6 -P	2.481 2.330	1.112	[51]
62	[Tc(S ₂ CNEt ₂) ₃ CO]	III	7	-S×6 -C	2.482 1.861	1.139	[52]
63	tr-[TcN (NCS) ₂ (NCMe) (PPh ₃) ₂]	V	6	≡N -N×2 -P×2 -NCMe	1.629 2.057 2.509 2.491	0.911	[53]
64	tr-[Tc (DPPE) ₂ (NCS) ₂]	II	6	-P×4 -N×2	2.44 2.04	0.954	[54]
65	tr-[Tc(DPPE) ₂ Br ₂] ⁺ [注25]	III	6	-P×4 -Br×4	2.50 2.440	0.948	[55]
66	[Tc(DMPE) ₃] ⁺	I	6	-P×6	2.40	0.988	[56]
67	[tr-Tc(DMPE) ₂ Cl ₂] ⁺ [注26]	III	6	-P×4 -Cl×2	2.436 2.324	0.977	[56]
68	tr-[TcO (DMPE) ₂ (OH)] (F ₃ CSO ₃) ₂	V	6	=O -OH -P×4	1.66 1.96 2.477	0.991	[56]
69	tr-[TcHN ₃ (diphos) ₂]	I	6	-H	1.7	0.993	[57]

续表5

编号	化 合 物	OS	CN	-L×n	键长, Å	SAS	文献
70	[注25] tr-[TcCl(PPh(OEt) ₂) ₄] ⁺	III	6	-N ₂ -P×4 -Cl×2	2.05 2.359 2.415	0.962	[58]
71	[TcCl ₅ (PPh ₃)]	IV	6	-P×4 -Cl×5	2.41 2.336	0.983	[59]
72	tr-[Tc(acac) ₂ Cl(PPH ₃)] [注27]	III	6	-P -Cl	2.57 2.42	0.872	[60]
73	TcP ₄	IV	7	-O×4 -P×6 -Tc'	2.013 2.398 3.002	1.064	[61]
74	TcP ₃	III	6	-P×6	2.386	1.002	[62]
75	Tc ₂ As ₃	V	6	-As×6	2.517	0.992	[63]
76	tr-[Tc(diars) ₂ Cl ₂] ⁺ [注28]	III	6	-As×4 -Cl×2	2.5085 2.329	1.007	[64]
77	tr-[Tc(diars) ₂ Cl ₂]ClO ₄	III	6	-As×4 -Cl×2	2.5145 2.318	1.007	[65]
78	[Tc(diars) ₂ Cl ₄]PF ₆	V	8	-As×4 -Cl×4	2.442 2.578	1.228	[65]
79	mer[TcCl ₃ (PMe ₂ Ph) ₃]	III	6	-Cl×3 -P×3	2.33 2.455	0.956	[66]
80	[TcCl ₃ (CO)(PMe ₂ Ph) ₃]	III	7	-C -Cl×3 -P×3	1.86 2.48 2.44	1.115	[67]
81	[(TPP)(Tc(CO) ₃) ₂] [注29]	I	6	-C×3 -N×3	1.892 2.322	0.941	[68]
82	[Tc(NO)Br ₂ (CNCMe ₃) ₃]	I	6	-N -C×3 -Br×2	1.726 2.080 2.582	1.015	[69]
83	[Tc (PMe ₂ Ph) ₂ (CO) ₂ dtt)] [注30]	I	6	-P×2 -C×2 -N×2	2.4115 1.874 2.184	0.999	[70]
84	[Tc(PMe ₂ Ph) ₂ (CO) ₂ (dpa)] [注31]	I	6	-P×2 -C×2 -N×2	2.409 1.875 2.2025	0.994	[70]
85	cis[Tc (CO) ₂ (POEt) ₂ Ph ₄] ClO ₄	I	6	-C×2 -P×4	1.90 2.4175	1.033	[71]
86	[Tc ₂ (CO) ₁₀]	O	6	-C×5 -Tc'	1.979 3.036	0.944	[72]
87	Na ₂ [(NTA)Tc (μ-O)) ₂] [注32]	IV	6	-N -O×3 -O _μ ×2	2.148 2.047 1.919	0.990	[73]

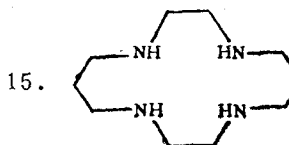
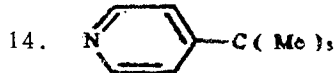
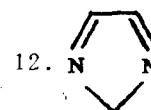
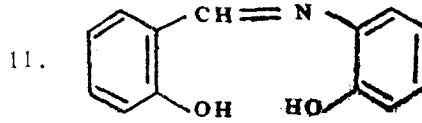
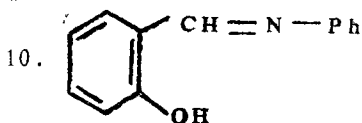
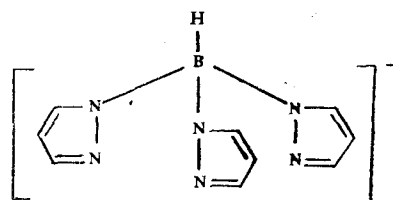
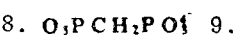
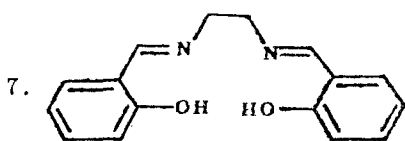
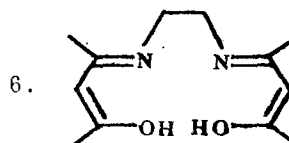
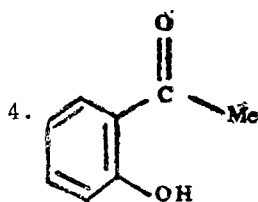
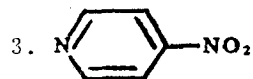
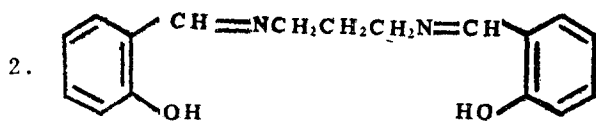
续表6

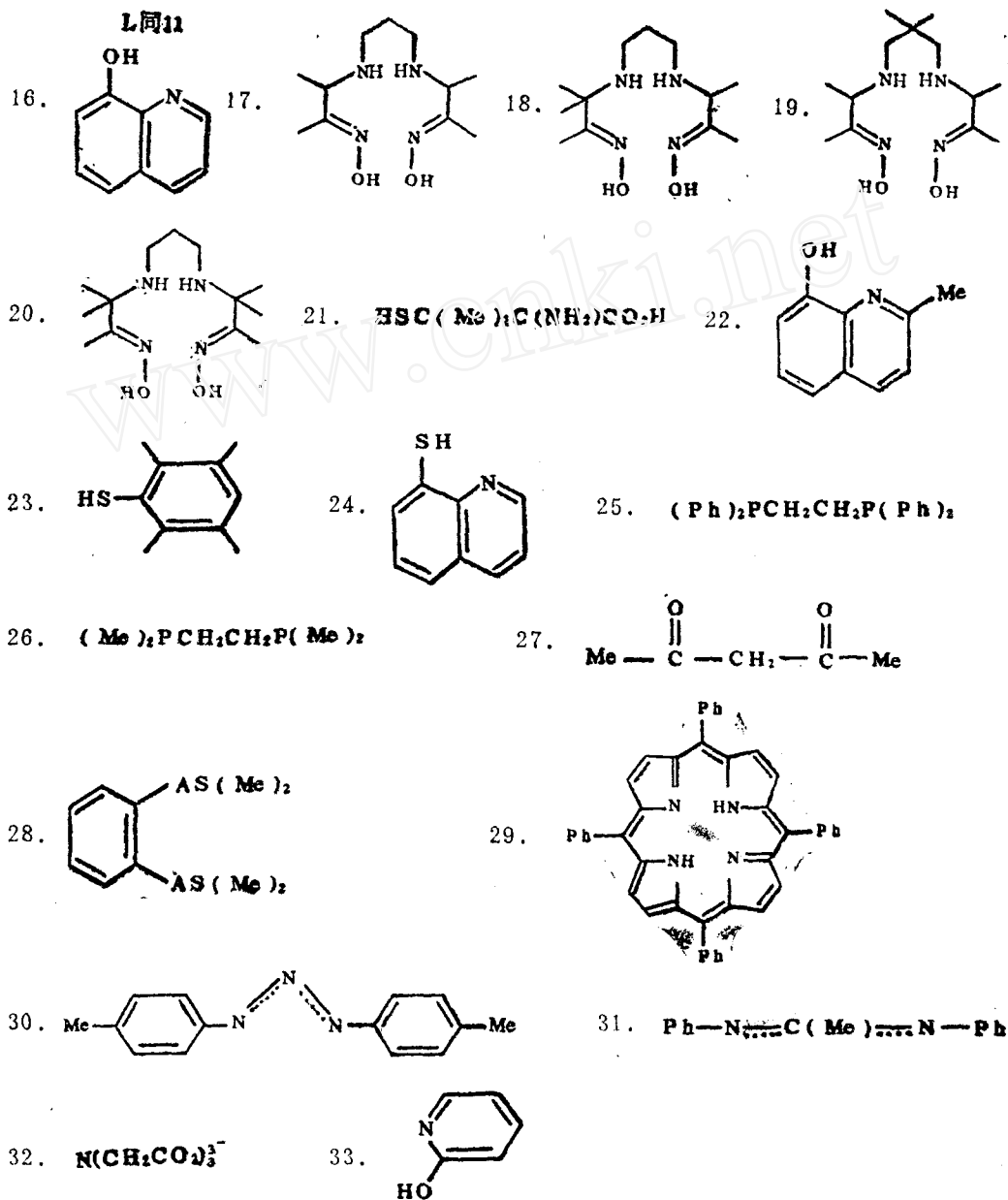
编号	化 合 物	OS	CN	—L×n	键长, Å	SAS	文献
88	$[Y(H_2O)_8]^+[Tc_2Cl_8]$	2.5	5	—Tc'	2.363	0.985	[74]
				—Cl×4	2.364		
				—Tc'	2.105		
89	$K_3Tc_2Cl_8 \cdot nH_2O$	2.5	5	—Cl×4	2.364	0.980	[75]
				—Tc'	2.117		
90	$(NH_4)_3[Tc_2Cl_8]$	2.5	5	—Cl×4	2.3575	0.981	[76]
				—Tc'	2.13		
91	$(n-Bu_4N)_i[Tc_2Cl_8]$	III	5	—Cl×4	2.329	1.009	[77]
				—Tc'	2.147		
92	$[Tc_2(MeCOO)_4Br]$	2.5	6	—Br	2.843	0.996	[78]
				—Tc'	2.112		
				—O×4	2.060		
93	$K[Tc_2(MeCOO)_4Cl_2]$	2.5	6	—Cl	2.589	0.996	[79]
				—Tc'	2.126		
				—O×4	2.074		
94	$[Tc_2(MeCOO)_4Cl]$	2.5	6	—Cl	2.656	0.995	[80]
				—Tc'	2.117		
				—O×4	2.0645		
95	$[Tc_2(Me_3COO)_4Cl_2]$	III	6	—Cl	2.408	1.030	[81]
				—Tc'	2.192		
				—O×4	2.032		
96	$[Tc_2(OC_6H_4N)_4Cl]$ [注33]	2.5	6	—Cl	2.679	1.050	[82]
				—Tc'	2.095		
				—O×2	2.087		
				—N×2	2.087	0.930	[83]
97	$(Me_4N)_3[Tc_6Cl_{14}]$	11/6	6	—Tc'	2.163		
				—Tc'×2	2.685		
				—Cl×3	2.370		
				—Cl	2.954		
98	$(Me_4N)_2[Tc_6Cl_{12}]$	5/3	7	Tc ₁ —Tc'	2.218	0.923	[83]
				—Tc'×2	2.5675		
				—Cl×3	2.376		
				—Cl	3.213		
			6	Tc ₂ —Tc'	2.218	0.847	
				—Tc'×2	2.568		
				—Cl×3	2.365		
				—Tc'	2.14		
99	$K_3(H_3O)[Tc_2Cl_8]_3 \cdot 3H_2O$	2.5	5	—Cl×4	2.38	0.970	[84]
				—Tc'×4	2.59		
100	$[H_3O(H_2O)_3]_2[Tc_6Br_6\mu_3(Br, OH)_6]$	5/3	9	—Br	2.55	1.091	[85]
				—H ₃ (OH)×2	2.46		
				—H ₃ (Br×2)	2.46		

续表7

编号	化 合 物	OS	CN	-L×n	键长, Å	SAS	文献
101	$[\text{Tc}_2\text{Br}_4\mu\text{-Br}_2]\text{Br}$	13/8	9	$\text{Tc}_1\text{-Br}\times 3$ $\text{-Tc}'\times 3$ $\text{-Tc}'\times 3$	2.500 2.513 3.479	0.987	[86]
			10	$\text{Tc}_2\text{-Br}_2\times 2$ -Br $\text{-Tc}'\times 4$ $\text{-Tc}'\times 3$	2.520 2.929 2.51 3.411	1.046	
102	$[\text{TcO}(\text{O}_2\text{C}_3\text{H}_4)_2]^-$	V	5	$=\text{O}$ $-\text{O}\times 4$	1.648 1.957	0.840	[87]
103	$\text{tr-}[\text{Tc}(\text{acac})_2\text{en}](\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$	III	6	$-\text{P}\times 2$ $-\text{O}\times 2$ $-\text{N}\times 2$	2.5075 2.0195 2.058	0.890	[88]

注: 1. $\text{ONCH}(\text{Me})\text{CH}(\text{Me})\text{NO}$





对所得的109个数据样本随表现配位数 (CN) 及氧化态 (OS) 的分布进行了统计, 结果列入表3及表4。除半整数氧化态外, 个别分数氧化态按接近原则, 并入其他氧化态内。

表3 SAS随CN的分布

CN	4	5	6	7	8	9	10
SAS	0.861	0.924	0.972	1.056	1.228	1.039	1.046
n	6	26	64	9	1	2	1
σ	0.018	0.047	0.038	0.068	0	0.052	0

表4 SAS随OS的分布

OS	0	I	II	2.5	III	3.5	IV	V	VI	VII
SAS	0.944	0.995	0.968	0.988	1.001	0.940	0.994	0.951	0.937	0.881
n	1	7	7	9	18	2	13	42	4	6
σ	0	0.026	0.075	0.027	0.072	0.024	0.027	0.063	0.064	0.018

对所有数据进行统计, $n=109$, $SAS=0.966$, $\sigma=0.066$ 。

四、讨 论

据统计学原理, 误差在 $\pm 1\sigma$ 内的结果占总数的68.3%, 在 $\pm 2\sigma$ 内的占95.5%。本文分析结果 $2\sigma=0.13$, 这值不大于一个常见单齿配体的立体角系数。故以SAS的平均值0.97为中心, 以0.13为特征误差, 存在一个“堆积饱和”区间, 不论化合物中Tc的氧化态、配位数、配位原子如何, 也不论是配合物还是原子簇化合物, 绝大多数稳定存在的Tc化合物的SAS值落在此区间内。这可以称之为“钽化合物的结构稳定性规律”。

SAS稳定区间的客观存在, 反映了Tc周围配体堆积的限度。实际结构总是通过配位数、键长、配体的空间位阻这几个因素的相互影响和补偿, 来使其SAS值向稳定中心靠拢。例如, 在 $(TcCl_4)_n$, $[TcOF_4]_3$, TcP_4 , TcP_3 , Tc_2As_3 中, 通过桥键, 共用配位原子增大配位数, 而使其SAS值趋于稳定。第一级空间堆积(即只考虑配位原子时)SAS较低的结构, 其配体的二级空间堆积(考虑整个配体)都是较大的, 于是导致形成低配位数的结构。配体二级结构含有较大原子团, 或配体是多齿螯合剂均属此种情形, 如表2中化合物29, 32, 40—44, 55, 58等。在化合物26, 53, 81中, 尽管还剩下似乎可利用的配位原子, 但由于其SAS已接近稳定中心, 增加配位数则过犹不及。若配位数增高, 则键长变长, 从而使单个配体的SAS变小, 仍使整个结构的SAS趋于稳定中心。例如化合物38中的Tc—N键较常见值约大0.2 Å, 80中的Tc—Cl键较79中的大0.15 Å等。

对化合物56—63作比较, 可以看到, 用堆积模型来估计化合物的组成, 误差仅相当于一个单齿配体, 堆积过度或不足均会导致临界不稳定。这种估计较电中性原理、外层电子数饱和和规则, 或经验性的配位数规则更加精确。它是预测和设计Tc化合物, 探索潜在的Tc放射性药物时很值得注意的一个方面。

冯锡璋先生和高能所应用部的李醒夫副研究员在理论方面曾给作者很多指导和帮助, 在此表示诚挚的感谢。

参 考 文 献

- [1] Fischer, R.O. & Li Xingfu, *J. Less-Common. Met.*, **112**, 303 (1985) .
- [2] Lobkovsky, E.B., *J. Organomet. Chem.*, **277**, 53 (1984) .
- [3] Krebs, B., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **380**, 146 (1971) .
- [4] Gilman, K.Z. et al., *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.*, **287**, 650 (1986) .
- [5] Faggiani, R. et al., *Acta Cryst.*, **B36**, 231 (1980) .
- [6] Krebs, B. et al., *ibid.*, **B32**, 1334 (1976) .
- [7] Koz'min, P.A. et al., *Koord. Khim.*, **1**, 473 (1975) .

- [8] Elder, R.C.et al., *Acta Cryst.*, B35, 136 (1979) .
- [9] Homas, R.W.et al., *Inorg.Chem.*, 24, 1472 (1985) .
- [10] Cotton, F.A.et al., *ibid*, 18, 3024 (1979) .
- [11] Baldas, J.et al., *Acta Cryst.*, C40, 1343 (1984) .
- [12] Edwards, A.J.et al., *J.Chem.Soc.*, A., 252 (1970) .
- [13] Shiplicof, S.F.et al., *Zh.Neorg.Khim.*, 20, 330 (1975) .
- [14] Elder, M., et al., *Inorg.Chem.*, 5, 1197(1966).
- [15] Deutsch, E.et al., *Proc.Natl.Acad.Sci.USA.*, 73, 4287 (1976) .
- [16] Bandoli, G.et al., *J.Chem.Soc.Dalton.Trans.*, 11, 2505 (1984) .
- [17] Fackler, P.H.et al., *Inorg.Chem.*, 23, 3968 (1984) .
- [18] Mazzi, U.et al., *Transition.Met.Chem.*, 7, 63 (1982).
- [19] Kastner, M.E.et al., *Inorg.Chim.Acta*, 114, L11. (1986)
- [20] Trop, H.S.et al., *Inorg.Chem.*, 19, 1105 (1980) .
- [21] Burgi, H.B.et al., *ibid*, 20, 3829 (1981) .
- [22] Jurisson, S.et al., *ibid*, 23, 227 (1984) .
- [23] Libson, K.et al., *J.Am.Chem.Soc.*, 102, 2476 (1980) .
- [24] Thomas, R.W.et al., *ibid*, 101, 458 (1979) .
- [25] Bandoli, G.et al., *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*, 12, 2455 (1982) .
- [26] Bandoli, G.et al., *Inorg.Chim.Acta*, 95, 217 (1984) .
- [27] Facler, P.H.et al., *ibid*, 109, 39 (1985) .
- [28] Kastner, M.E.et al., *Inorg.Chem.*, 23, 4683 (1984) .
- [29] Kastner, M.E.et al., *ibid*, 21, 2039 (1982) .
- [30] Zuckman, S.A.et al., *ibid*, 20, 2386 (1981) .
- [31] Deutsch, E.et al., *Coord.Chem.Rev.*, 44, 191 (1982) .
- [32] Mazzi, U.et al., *J.Chem.Soc.,DaltonTrans.*, 8, 1623 (1986) .
- [33] Jurisson, S.et al., *Inorg.Chem.*, 25, 543 (1986) .
- [34] Fair, C.K.et al., *Acta Cryst.*, C40, 1544. (1984) .
- [35] Radonovich, L.J.&Hoard, J.L., *J.Phys.Chem.*, 88, 6711 (1984) .
- [36] Davison, A.et al., *Can.J.Chem.*, 63, 319 (1985) .
- [37] Abrams, M.J.et al., *Inorg.Chem.*, 23, 3284 (1984) .
- [38] Banfoli, G.et al., *Transition.Met.Chem.*, 9, 127 (1984) .
- [39] Baldas, J.et al., *Aust.J.Chem.*, 35, 2413 (1982) .
- [40] Davison, A.et al., *Inorg.Chem.*, 20, 1617 (1981) .
- [41] DePamphilis, B.V.et al., *J.Am.Chem.Soc.*, 100, 5570. (1978) .
- [42] Smith, J.R.et al., *ibid*, 100, 5571 (1978) .
- [43] Franklin, K.J.et al., *Inorg.Chem.*, 21, 1941 (1982) .
- [44] Wilox, B.E.et al., *ibid*, 23, 2962 (1984) .
- [45] Davison, A.et al., *Inorg.Chim.Acta*, 120, L15. (1986) .
- [46] Baldas, J.et al., *Aust.J.Chem.*, 38, 215 (1985) .
- [47] Baldas, J.et al., *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.*, 11, 2395 (1984) .
- [48] Baldas, J.et al., *Inorg.Chem.*, 25, 150 (1986) .
- [49] Baldas, J.et al., *Aust.J.Chem.*, 37, 751 (1986) .
- [50] Baldas, J.et al., *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.*, 9, 1798 (1981) .
- [51] Batsanov, A.S.et al., *Z.Anorg.Allg.Chem.*, 510, 117 (1984) .
- [52] Baldas, J.et al., *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.*, 451, (1982).
- [53] Baldas, J.et al., *ibid*, 833, (1984).
- [54] Bandoli, G.et al., *Inorg.Chem.*, 23, 2898 (1984) .
- [55] Libson, K.et al., *ibid*, 22, 1695 (1983).
- [56] Vanderheyden, J.L.et al., *ibid*, 23, 3184 (1984) .
- [57] Struchkov, V.Y.T.et al., *Z.Anorg.Allg.Chem.*, 494, 91 (1982) .
- [58] Mazzi, U.et al., *Inorg.Chem.*, 16,1042 (1977) .
- [59] Bandoli,G.et al.,*J.Chem.Soc.,Dalton Trans.*,1381.(1982).
- [60] Bandoli,G.et al.,*ibid*,1837,(1977).
- [61] Ruhl,R.et al.,*J.Solid.State.Chem.*,44,134 (1982) .
- [62] Ruhl,R.et al.,*Acta Cryst.*,B38,2784 (1982) .
- [63] Jeitschko,W.et al.,*J.Solid State Chem.*,57,59 (1985) .
- [64] Elder,R.C.et al.,*Acta Cryst.*,B36,1662 (1980) .
- [65] Glavan,K.A.et al.,*J.Am.Chem.Soc.*,102,2103 (1980) .

- [67] Bandoli, G. et al., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2**, 125 (1976) .
- [68] Tsutsui, M. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3952 (1975) .
- [69] Linder, K. E. et al., *Inorg. Chem.*, **25**, 2085 (1986) .
- [70] Marchi, A. et al., *ibid*, **24**, 4744 (1985) .
- [71] Cingi, M. B. et al., *Inorg. Chim. Acta*, **13**, 47 (1975) .
- [72] Bailey, M. F. & Dahl, L. F., *Inorg. Chem.*, **34**, 1140 (1965) .
- [73] Anderegg, G. et al., *Helv. Chim. Acta*, **66**, 1593 (1982) .
- [74] Cotton, F. A. & Shire, L. W., *Inorg. Chem.*, **14**, 2032 (1975) .
- [75] Cotton, F. A. et al., *Inorg. Chem.*, **21**, 1211 (1982) .
- [76] Bratton, W. K. & Cotton, F. A., *ibid*, **9**, 789 (1970) .
- [77] Cotton, F. A. et al., *ibid*, **20**, 3051 (1981) .
- [78] Koz'min, P. A. et al., *Koord. Khim.*, **9**, 1114 (1983) .
- [79] Koz'min, P. A. et al., *ibid*, **8**, 851 (1982) .
- [80] Koz'min, P. A. et al., *ibid*, **7**, 1719 (1981) .
- [81] Cotton, F. A. & Gage, L. D., *Nouv. J. Chim.*, **1**, 441 (1977) .
- [82] Cotton, F. A. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 1570. (1980) .
- [83] Koz'min, P. A. et al., *Koord. Khim.*, **11**, 1559 (1985) .
- [84] Koz'min et al., *ibid*, **1**, 248 (1975) .
- [85] Koz'min, P. A. et al., from *Usp. Khim.*, **54**, 637 (1985) .
- [86] Kriuchkov, et al., *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **288**, 893 (1986) .
- [87] Jurisson, S. et al., *Inorg. Chem.*, **23**, 4743 (1984) .
- [88] Jones, A. G. & Davison, A., 转引自文献[26].

STUDY OF TECHNETIUM CHEMISTRY

I. THE GENERAL RULE OF STABILITY FOR STRUCTURES OF TECHNETIUM COMPOUNDS

WEI YI

LIU BOLI

(The Radio and Radiation Chemistry Division, Beijing Normal University)

ABSTRACT

With the study of structures of more than 100 technetium compounds, a packing saturation principle is proposed based on the cone packing model and the normalized "Van der Waals" radii, in which the sum of the Solid Angle Factors (SAF) of all coordinating ligands reaches a stable region with an average value 0.97 and a characteristic error of ± 0.13 (no more than the SAF of one common ligand). It is found that the steric effect due to geometrical factors is quite important and deserves more attention in the design of technetium compounds with predicted structure.

Key words Normalized "Van der Waals" radii, Cone packing model, Technetium compounds, Solid angle factor, Stable region.