

三棱柱配位结构稳定条件的探索

刘国正 吴俊南 刘伯里

(北京师范大学化学系, 北京 100875)

建立了一种新的三棱柱配位结构伸缩变形和扭曲变形的计算方法。计算结果表明, 在给定键长条件下, 双齿配体齿间距计算值与实测值吻合, 且齿间刚性有利于三棱柱配位结构的稳定。在已有三棱柱配位结构化合物基础上进一步总结了配体和中心原子的结构特征, 为今后合成新的三棱柱标记配合物提供了依据

关键词 三棱柱配位结构 构型 铈 铈

1965 年, Eisenberg 等^[1]首次发现了具有三棱柱配位结构的六配位化合物后, 人们又陆续发现了一些这样的配合物及一些介于八面体与三棱柱之间的配合物。在六七十年代, 人们对三棱柱配位结构的稳定性问题进行了广泛的研究。但是, 后来合成的配合物常常与已有观点相矛盾, 实际上三棱柱配位结构的稳定性问题至今尚未解决。文献[2]概括的问题有: (1) 分子轨道理论未能说明三棱柱配位结构更为稳定; (2) 双齿配体与中心原子的共轭是否为三棱柱配位结构稳定的首要因素; (3) 三棱柱配位结构中三角形上三个原子是否存在化学相互作用; (4) 在键长确定条件下, 刚性齿间距是否存在一个合适的值; (5) 是否存在其它三棱柱配位结构的稳定因素。

在发现三棱柱构型以后, Stiefel 等^[3]较为科学地解决了三棱柱配位结构的歧变描述问题, 他们把三棱柱向八面体的歧变分为两部分: (1) 伸缩歧变, 用垂直于三重轴的两个三角形间的距离 h 描述; (2) 旋转歧变, 用不同三角形上相邻配位原子对应键沿三重轴的投影夹角 θ 描述。对双齿配体配合物, 这两个相邻原子是一个配体的两个齿(见图 1)。

三棱柱构型的各物理量间存在如下关系^[3, 4]:

$$a^2 = \frac{h^2}{4} + \frac{s^2}{3} \quad (1) \quad \sin\alpha = \frac{h}{2a} \quad (5)$$

$$t^2 = b^2 + s^2 \left(\cos\theta - \frac{\sin\theta}{\sqrt{3}} \right) \quad (2) \quad \cos\beta_1 = \frac{h}{b} \quad (6)$$

$$d^2 = b^2 + s^2 \left(\cos\theta + \frac{\sin\theta}{\sqrt{3}} \right) \quad (3) \quad \cos\beta_2 = \frac{h}{d} \quad (7)$$

$$\left(\frac{h}{a} \right)^2 = 4 \left[-\frac{1}{3} \left(\frac{s}{a} \right)^2 \cos^2 \frac{\theta}{2} \right] \quad (4) \quad \cos\beta_3 = \frac{h}{t} \quad (8)$$

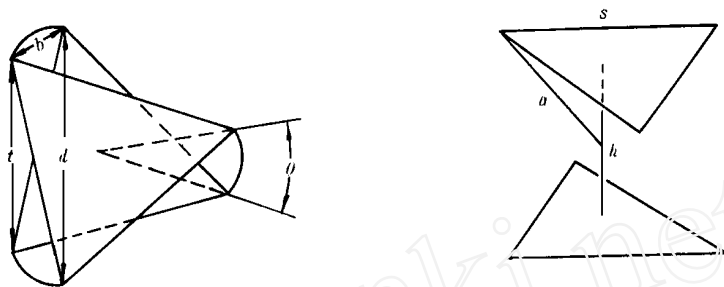


图 1 三棱柱向八面体畸变示意图

式中, θ 为三棱柱的扭曲角; h 为变形三棱柱柱高; d 为扭曲拉长的非相邻原子间距; t 为扭曲缩短的非相邻原子间距; a 为配合物键长; b 为变形三棱柱棱长; s 为正三角形边长; α 为键轴与三角形夹角; β_1 为 b 与垂线(或三重轴)间的夹角; β_2 为 d 与垂线(或三重轴)间的夹角; β_3 为 t 与垂线(或三重轴)间的夹角。

在上述几何描述基础上, 利用空腔模型中力平衡概念^[5, 6], 讨论三棱柱配位结构的稳定性, 分析齿间距、齿间刚性、配体结构类型、中心原子的种类等各种因素对三棱柱配位结构稳定性的影响, 总结形成三棱柱配位结构的配体和中心原子的一般特征。

1 三棱柱构型稳定性计算方法

给每一个配位原子都建立一个直角坐标系, 如图 2 所示。键轴为 y 轴, 正三角形外接圆在每个配位原子处的切线为 x 轴, 方向与扭曲方向一致, z 轴按右手螺旋确定。由于各配位原子等价, 图中仅画出了一个坐标系。每个配位原子受中心原子吸引和其它配位原子排斥, 它所受合力在 z 轴方向的分量 f_z 称为伸缩力, 它决定伸缩变形; 在 x 轴方向的分量 f_x 称为扭曲力, 它决定扭曲变形; 在 y 轴方向的分量决定键长是否发生变化。 f_z, f_x 仅取决于配位原子间的斥力, 而与键引力无关。

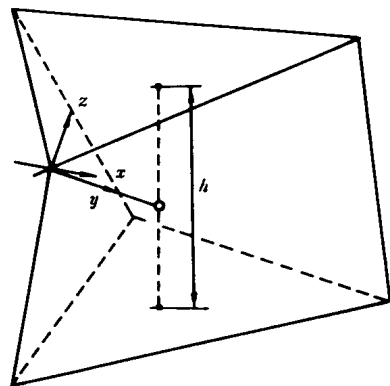


图 2 配位原子坐标系

$$f_z = f^b \cos \beta_1 \cos \alpha - f^b \sin \beta_1 \sin \frac{\theta}{2} \sin \alpha + f^d \cos \beta_2 \cos \alpha - f^d \sin \beta_2 \sin (60^\circ + \frac{\theta}{2}) \sin \alpha + f^t \cos \beta_3 \cos \alpha - f^t \sin \beta_3 \sin (60^\circ - \frac{\theta}{2}) \sin \alpha - 2f^s \cos 30^\circ \sin \alpha \quad (9)$$

$$f_x = f^b \sin \beta_1 \cos \frac{\theta}{2} + f^d \sin \beta_2 \cos (60^\circ + \frac{\theta}{2}) - f^t \sin \beta_3 \cos (60^\circ - \frac{\theta}{2}) \quad (10)$$

式中, f^b, f^d, f^t, f^s 分别表示对应原子间的斥力。

任何一个介于三棱柱和八面体的中间构型的稳定条件为:

$$f_x = 0, \quad \frac{\partial f_x}{\partial \theta} < 0; \quad f_z = 0, \quad \frac{\partial f_z}{\partial h} < 0$$

如果与配位原子相连的其它配位原子对它们之间的排斥作用扰动很小, 则配位原子间的

斥力仅决定于这种排斥作用。直接计算结构中各原子间的斥力 f^b 、 f^d 、 f^t 、 f^s 有一定困难, 由于配位原子间的距离较小, 用范德华相互作用的一些经验公式计算似乎不太合适。作为一种近似, 用自由氢化的配位原子间的排斥力代替配合物中配位原子间的非键斥力, 计算时采用交叉式, 保持分子几何构型不变, 用 Gaussian-80 程序, 在 HF/STO-3G 基组水平上完成, 计算结果示于图 3 (图中, $1 \text{ au} = 1 \text{ Hartree} \cdot \text{Bohr}^{-1}$)。但是, 如果与配位原子相连的其它配位原子对它们间的排斥作用有明显影响, 则相应的 f^i 值要进行修正。

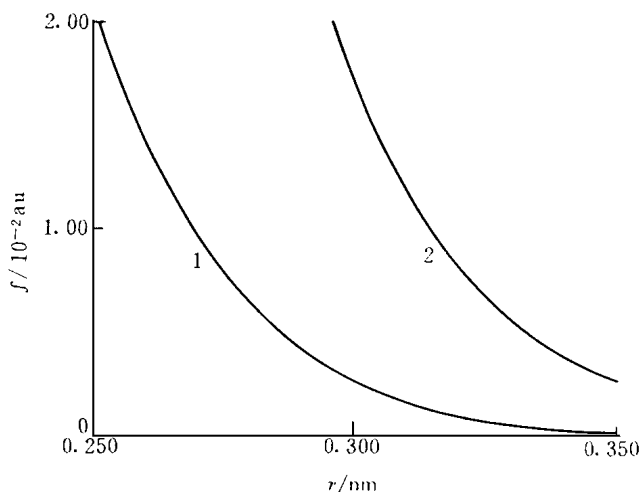
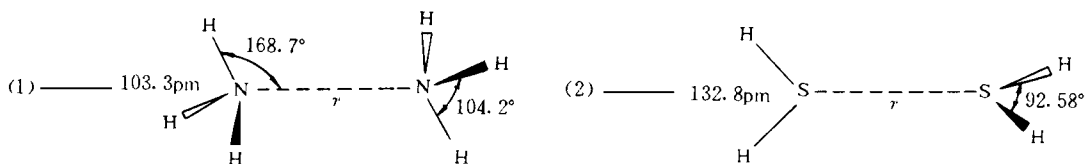


图3 Gaussian-80 ab initio 方法计算的斥力曲线

$1 \text{ au} = 1 \text{ Hartree Bohr}^{-1}$



2 计算结果及讨论

2.1 对二齿配体齿间距的要求

对于正三棱柱结构, $\theta = 0$, $f^d = f^t$, $\beta_2 = \beta_3 \equiv \beta_{23}$, $\beta_1 = 0$, 则(9)式变为:

$$f_z = f^b \cos \alpha - 2f^s \cos 30^\circ \sin \alpha + 2f^d (\cos \beta_{23} \cos \alpha - \sin \beta_{23} \sin 60^\circ \sin \alpha) \quad (11)$$

一般来说, 两原子间的斥力随距离增大而迅速减小, 同 f^b 、 f^s 相比, f^d 很小, 后一项可略去。

$$f_z = f^b \cos \alpha - 2f^s \cos 30^\circ \sin \alpha \quad (12)$$

在已发现的 MN_6 和 MS_6 三棱柱结构中, 键长 a 分别约为 200 和 233 pm, 依(12)式分别计算不同 h 下的 f_z 值, 绘于图 4。对 MN_6 三棱柱构型, $h = 257 \text{ pm}$ 时, $f_z = 0$, $\frac{\partial f_z}{\partial h} < 0$, 该点满足伸

缩方向的稳定条件; 对 MS_6 三棱柱构型, 满足伸缩方向稳定条件的点为 $h = 299 \text{ pm}$ 。由式(9), $h = 257 \text{ pm}, 299 \text{ pm}$ 算得对应三角形边长 $s = 265 \text{ pm}, 310 \text{ pm}$ 。正三棱柱结构 $\theta = 0$, 此时, $h = b$ 。

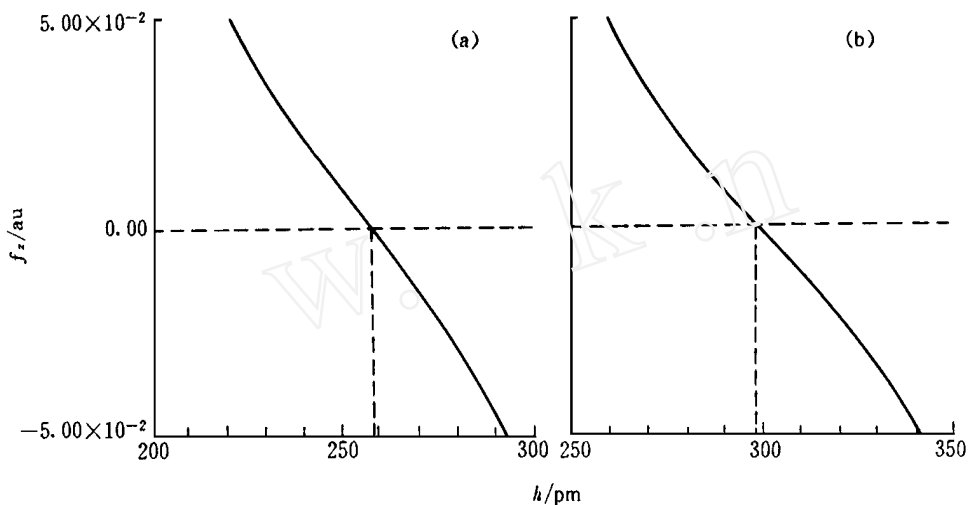


图 4 正三棱柱伸缩力随柱高的变化关系

(a) —— MN_6 , $\theta = 0^\circ$, $a = 200 \text{ pm}$; (b) —— MS_6 , $\theta = 0^\circ$, $a = 233 \text{ pm}$

表 1 列出了各三棱柱结构的扭曲角 θ 、齿间距 b (如三棱柱 $b = h$)、三角形边长 s 、配位键长 a 的计算值和实测值。扭曲角大于 10° 的变形三棱柱未列入, 已列出的化合物有的稍微偏离三重旋转轴。

表 1 三棱柱边长计算值与实测值的比较

类型	化合物	$\theta/(\circ)$	b/pm	s/pm	a/pm	文献
MS_6	$V(S_2C_2Ph_2)_3$	8.1	306	307	234	7
	$NBu_4[V(S_2C_2S_2(CH_2)_2)_3]$	5.6	306	307	234	8
	$AsPh_4[Nb(S_2C_6H_4)_3]$	0.7	315	323	244	9
	实测值 $Mo(S_2C_6H_4)_3$	0.0	311	309	237	10
	$Re(S_2C_2Ph_2)_3$	0.0	303	305	232	1
	$Mo(S_2C_2H_2)_3$	0.0	310	311	233	11
	$PPh_4[Re((SCH_2)_3CCH_3)_2]$	6.0	282	323	233	12
	计算值	0.0	299	310	233	
MN_6	$[Re((HN)_2C_6H_4)_3]ReO_4 \cdot MeCO$	0.0	249	273	200	
	$[Re((HN)_2C_6H_4)_3] \cdot 2C_4H_8O$	0.0	244	277	200	
	实测值 $[Re((HN)_2C_6H_4)_2(HN)NC_6H_4] \cdot 2C_4H_8O$	0.0	250	273	200	13
	$K[Re((HN)_2C_6H_4)((HN)NC_6H_4)_2] \cdot 2C_4H_8O$	0.0	246	270	199	
		0.0	242	269	197	
	计算值	0.0	257	265	200	

理论计算所得棱长(b)是自由配位原子相互排斥达力平衡后的结果, 而实际化合物中棱上两个配位原子是双齿配体的两个齿, 从表 1 可见, 齿间距(b)的实测值与理论计算值较好吻合。

对于刚性齿, 给定齿间距可承受很大外力, 即 f^b 可为任何值。假如齿间距与计算值完全相等, 则齿间距仅稍稍缩小便可达新的平衡; 假如齿间距实测值比计算值小, 在键长不变条件下, 三角形边长被拉长, 减小了配位原子间的斥力, 有利于体系稳定, 但是由于计算时配位原子间距已很小, 斥力很大, 希望获得齿间距很小的双齿配体是不可能的, 因此齿间距不会比计算值小很多, 表1中几个实际 MN_6 体系便属这种情况; 假如齿间距实测值比计算值大, 则在键长不变条件下, 三角形边长减小而配位原子间的斥力增大, 这样不利于体系的稳定。迄今, 未曾观察到齿间距实测值比计算值大很多的三棱柱配位体系, 几种二硫醇烯三棱柱配合物的齿间距仅稍大于棱长计算值。因此, 二齿配体齿间距必须与棱长计算值吻合, 三棱柱配位结构才能稳定。

文献[2]中曾提及三棱柱配位结构中, 三角形上配位原子存在键相互作用, 因而对三棱柱构型的稳定有一定作用, 由于理论计算的三角形边长与实验值吻合, 说明这种作用并不重要。

2.2 对二齿配体齿间刚性的要求

为简单起见, 以 ReN_6 体系为例讨论没有螯合作用和齿间完全刚性的两种情况。

如果没有螯合作用的影响, ReN_6 体系完全符合公式(9)和(10)的适用条件。在键长 $a = 199.7 \text{ pm}$ 不变的条件下, 在任何给定 h 下, 计算满足 $f_x = 0$, $\frac{\partial f_x}{\partial \theta} < 0$ 的状态皆为 $\theta = 60^\circ$; 在扭曲角为 60° 时, 满足伸缩平衡条件的构型为正八面体, 这与实验及已有理论是相符的。

如果齿间距完全刚性, 给定齿间距 248.4 pm 可以承受任何大小的外力, 即给定齿间距可以产生任何大小的 f^b 值。在满足 $f_z = 0$ 的条件下, 按公式(9)有:

$$f^{b'} = [f^d \cos \beta_2 \cos \alpha - f^d \sin \beta_2 \sin(60^\circ + \frac{\theta}{2}) \sin \alpha + f^t \cos \beta_3 \cos \alpha - f^t \sin \beta_2 \cdot \sin(60^\circ - \frac{\theta}{2}) \sin \alpha - 2f^s \cos 30^\circ \sin \alpha] \cdot [\cos \beta_1 \cos \alpha - \sin \beta_1 \sin \frac{\theta}{2} \sin \alpha]^{-1} \quad (13)$$

将 $f^{b'}$ 代入(10)式可进一步计算 f_x :

$$f_x = f^{b'} \sin \beta_1 \cos \frac{\theta}{2} + f^d \sin \beta_2 \cos(60^\circ + \frac{\theta}{2}) - f^t \sin \beta_3 \cos(60^\circ - \frac{\theta}{2}) \quad (14)$$

由于 a, b 为一定值, f_x 仅为 θ 的函数, 计算结果示于图5。由图5可见, 满足 $f_x = 0$, $\frac{\partial f_x}{\partial \theta} < 0$ 的点为 $\theta = 45^\circ, b = 248.4 \text{ pm}$, 由此推算 $h = 211.9 \text{ pm}, s = 293.2 \text{ pm}$ 。这与用排斥能算法获得的结果完全一致^[4]。

虽然齿间刚性不能完全解释三棱柱构型的稳定性, $\theta = 0$ 和 $\theta = 45^\circ$ 相差甚远, 但从八面体变为三棱柱要克服很大阻力, 而图5所示状况中, 从 $\theta = 45^\circ$ 的变形八面体变为三棱柱所克服的阻力很小, 因而齿间刚性是三棱柱构型稳定的重要因素。表1所列的化合物中, 配体都具有刚性齿。从图5所示的计算结果还可以推测, 刚性齿虽然对三棱柱的稳定具有重要作用, 但 45° 与 0 相差甚远, 因而可能还存在着影响三棱柱稳定性的其他因素。

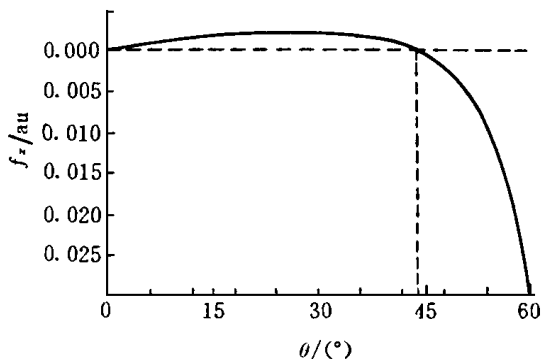
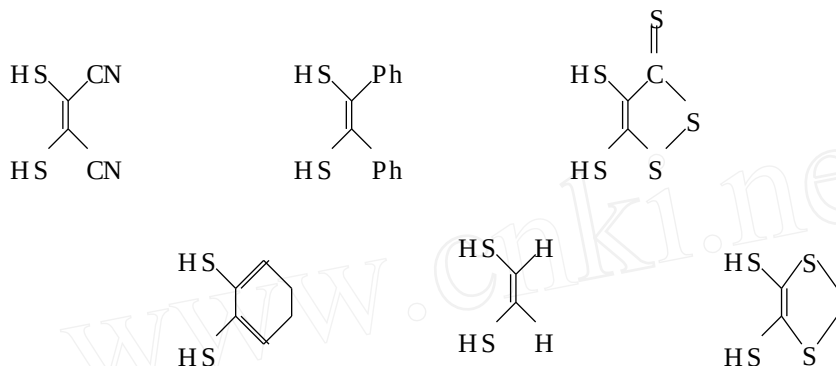


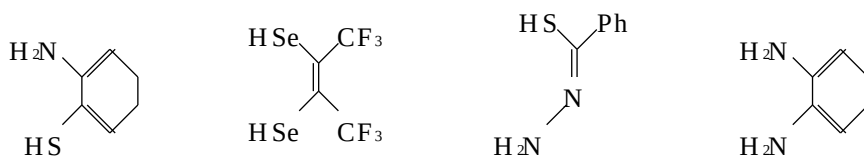
图5 刚性齿 f_x 随 θ 的变化关系

2.3 对中心原子与配体氧化还原性质的要求

二硫醇烯类配体是三棱柱配位结构中最常见的配体, 已采用的二硫醇烯类配体有:

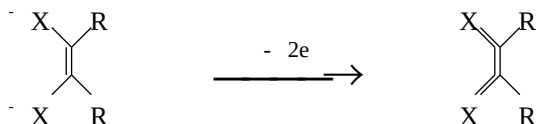


硫原子被一些原子替代后, 仍具有形成三棱柱配位结构的能力, 这些配体有:

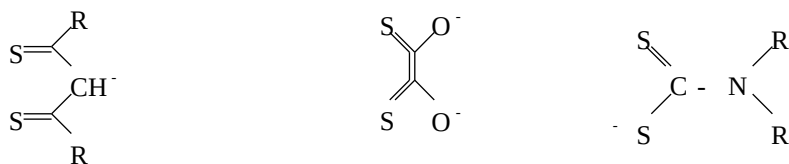


这些配体具有如下共同特征:

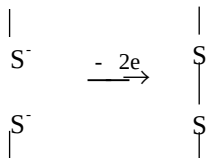
- (1) 符合前述讨论的齿间距合适和齿间刚性要求。
- (2) 易发生丢失两个电子的反应:



文献[14]曾谈及的不能生成三棱柱配合物的二齿硫配体都是不易发生这一过程的配体:



(3) 配位原子具有较强的给电子能力。S、Se、N 等是适宜的配位原子。O 的电负性较强, 它代替 S 后, 不能形成三棱柱结构。如 $\text{Re}(\text{O}_2\text{C}_6\text{Cl}_4)_3^{[15]}$, $\text{Re}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{Bu}^t)_2)_3^{[15]}$ 具有变形八面体结构。当一个原子被磷原子代替后, 如邻位 $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{SH}$, $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, 只易给出一个电子, 因而中心离子需要从外界获得三个电子, 形成近似的三棱柱结构, 如 $[\text{Tc}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)]^{[16]}$, $\text{Tc}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{S})_3^{[17]}$, $\text{Re}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{S})_3^{[17]}$ 。 $\text{PPh}_4[\text{Re}((\text{SCH}_2)_3\text{CCH}_3)_2]^{[12]}$ 是一个具有完美三棱柱结构的化合物, 与之类似的其它化合物尚未见报道。该化合物在形成配合物的同时发生了 $\text{S} \cdots \text{S}$ 相互作用, 且发现巯基化合物易发生以下反应:



因而也满足了二硫醇烯配体的三个特征, 具有二硫醇烯类配体三个特征的配体称为三棱柱配体。

文献[14]认为与三棱柱配体形成三棱柱结构的中心离子和价电子数与周期表有关, 这可表述为:

(1) 中心离子在周期表中占据特定的位置, 如图6所示。其中, V、Mo、Re 最容易形成三棱柱, 靠折线的元素也可以形成三棱柱。而靠近折线外侧的元素只能形成变形八面体结构, 但比刚性齿预测值更偏向三棱柱一些。图中 Ti、W、Cr、Os 可能获得具有三棱柱配位结构的化合物, 但目前尚未获得。

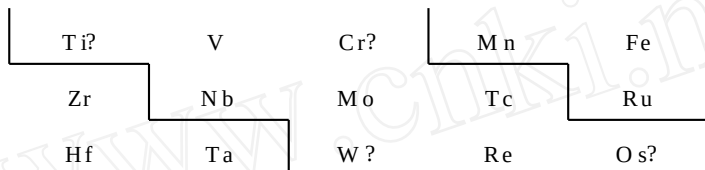


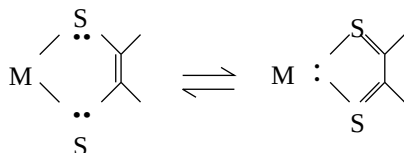
图6 三棱柱配位结构中中心离子在周期表中的位置

(2) 具有近十八电子构型。表2列出了收集到的三棱柱构型化合物及价电子数。

表2 三棱柱化合物的电子构型

化合物	价电子数	文献	化合物	价电子数	文献
V (S ₂ C ₂ Ph ₂) ₃	17	7	Re(NHNC(S)Ph) ₃ · DMF	19	20
NB ₄ V {S ₂ C ₂ S ₂ (CH ₂) ₂ } ₃	18	8	Re(NHNC(S)Ph) ₃ · OPh ₃	19	20
Mo(HNC ₆ H ₄ S) ₃	18	10	[Re(NHNC(S)Ph)(NHNC(S)Ph) ₂] · Cl	20	20
Re(S ₂ C ₂ Ph ₂) ₃	18	1	[Re{(HN) ₂ C ₆ H ₄ } ₃] · ReO ₄	18	13
Mo(S ₂ C ₂ H ₂) ₃	18	11	[Re{(HN) ₂ C ₆ H ₄ } ₃] · 2C ₄ H ₈ O	19	13
Mo(Se ₂ C ₂ (CF ₃) ₂) ₃	18	18	Re{(HN) ₂ C ₆ H ₄ } ₂ {(HN)HC ₆ H ₄ } · 2C ₄ H ₈ O	18	13
Re(HNC ₆ H ₄ S) ₃	19	13	K[Re{(HN) ₂ C ₆ H ₄ }{(HN)HC ₆ H ₄ }] · 2C ₄ H ₈ O	18	13
AsPh ₄ Nb(S ₂ C ₆ H ₄) ₃	18	9	PPh ₄ Re{(SCH ₂) ₃ CCH ₃) ₂	20	12
AsPh ₄ Tc(S ₂ C ₆ H ₄) ₃	20	19			

表2中的价电子数是按每个二齿配体给出4个电子, 加上原d电子数及配位单元的负电荷得到的。实际上每个中心离子并非单独拥有原d电子, 而是通过与配体共轭共同分享, 即通过π轨道与d轨道共轭实现的, 共振结构可用下式表示:



中心离子在周期表中的特定位置意味着形成三棱柱结构的中心离子具有适当的获电子能力。配体适当的给电子能力和中心离子适当获电子能力可能是有效成键的能量相近原则要求的。具有近十八电子构型的配体有足够的d电子数目, 在配体与中心离子有效成键后, d电子云在一定程度上聚集于配体的缝隙间, 增大了矩形对角线方向的斥力 f^d 和 f^t , 由公式(14)分

析可知,三棱柱进一步稳定。以前有关三棱柱结构的稳定性研究,通常比较正八面体和三棱柱两种极限状态。但是,由于齿间刚性的影响,配合物以一个扭曲角约为 45° 的变形八面体存在,因而双齿配体的变形八面体在一定条件下便不如三棱柱稳定。

3 结 论

形成稳定三棱柱时,中心离子和配体都要满足一定要求: (1) 二齿配体要具有合适的刚性齿间距,易给出两个电子,配位原子具有较强的给电子能力(S、Se、N、P 等); (2) 中心离子具有适当的氧化能力,在周期表中具有特定位置,形成的配合物具有近十八电子构型。图 6 三棱柱形成区左下侧元素电负性较小,价电子数常少于 18,而靠近右上侧元素,配合物价电子数常多于 18,而所有三棱柱配合物价电子数在 16—20 范围内。迄今为止, Ti、W、Cr、Os 的三棱柱化合物尚未获得。依照上述结论推测,它们的三棱柱化合物也可能存在。

参 考 文 献

- 1 Eisenberg R, Ibers JA. Trigonal Prismatic Coordination The Crystal and Molecular Structure of Tris(cis-1, 2-diphenylethene-1, 2-dithiolato) rhenium. *Inorg Chem*, 1966, 5: 411—416
- 2 刘国正. 三棱柱配位结构稳定性理论的评价. *化学通报*, 1995, 40(3): 58—61
- 3 Stiefel EI, Brown GF. On the Detailed Nature of the Six-coordinate Polyhedra in Tris (bidentate ligand) Complexes. *Inorg Chem*, 1972, 11(2): 434—436
- 4 Audeef A, Fackler Jr JP. Structural Trends of Tris(acetylacetonate)-, Tris(tropolonate)-, and Other Tris (bidentate ligand) Metal Complexes. *Inorg Chem*, 1975, 14(8): 2002—2006
- 5 刘国正, 刘伯里. 锆化学研究 VIII. 晶体中锆、铪配合物的构型与键长变化规律. *核化学与放射化学*, 1995, 17(2): 80—90
- 6 刘国正, 刘伯里. 锆、铪五配位化合物的构型. *核化学与放射化学*, 1997, 19(3): 23—28
- 7 Eisenberg R, Gray HB. Trigonal-prismatic Coordination: The Crystal and Molecular Structure of Tris(cis-1, 2-diphenylethene-1, 2-dithiolato) Vanadium. *Inorg Chem*, 1967, 6: 1844—1849
- 8 Welch JH, Bereman RD, Singh P. Syntheses and Characterization of Two Vanadium Tris Complexes of the 1, 2-Dithiolene-5, 6-dihydro-1, 4-dithiin-2, 3-dithiolate Crystal Structure of $[(C_4N_9)_4N] [V(DDDT)_3]$. *Inorg Chem*, 1988, 27(16): 2862—2868
- 9 Cowie M, Bennett MJ. Trigonal-prismatic vs Octahedral Coordination in a Series of Tris (benzene-1, 2-dithiolato) Complexes 2. Crystal and Molecular Structure of Tetraphenylarsonium Tris (benzene-1, 2-dithiolato) niobate (V), $[(C_6H_5)_4As] [Nb(S_2C_6H_4)_3]$. *Inorg Chem*, 1976, 15: 1589—1595
- 10 Cowie M, Bennett MJ. Trigonal-prismatic vs Octahedral Coordination in a Series of Tris (benzene-1, 2-dithiolato) Complexes 1. Crystal and Molecular Structure of Tris (benzene-1, 2-dithiolato) molybdenum (VI), $Mo(S_2C_6H_4)_3$. *Inorg Chem*, 1976, 15: 1584—1589
- 11 Smith AE, Schrauzer GN, Mayweg VP, et al. The Crystal and Molecular Structure of $MoS_6C_6H_6$. *J Am Chem Soc*, 1965, 87: 5798—5799
- 12 Blower PJ, Dilworth JR, Hutchinson JP, et al. Rhenium Complexes With Di- and Tri-thiolate Ligands The Synthesis and X-Ray Crystal Structures of Square Pyramidal $[PPh_4] [ReO(SCH_2CH_2S)_2]$ and $[NM_e_4] [ReS(SCH_2CH_2S)_2]$ and Trigonal Prismatic $[PPh_4] [Re\{(SCH_2)_3CCH_3\}_2]$. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 1986, (7): 1339—1345
- 13 Danopoulos AA, Wong ACC, Wilkinson G, et al. Complexes of Rhenium and Osmium With o-Phenylenedi-

- amine and o-Aminobenzenethiol X-Ray Crystal Structures of $[\text{Re}\{\text{o}^-(\text{HN})_2\text{C}_6\text{H}_4\}_3][\text{ReO}_4]$, $[\text{Re}\{\text{o}^-(\text{HN})_2\text{C}_6\text{H}_4\}_3]$, $[\text{Re}\{\text{o}^-(\text{HN})_2\text{C}_6\text{H}_4\}_2[\text{o}^-(\text{HN})\text{NC}_6\text{H}_4]]$, $[\text{K}[\text{Re}\{\text{o}^-(\text{HN})_2\text{C}_6\text{H}_4\}\{\text{o}^-(\text{HN})\text{NC}_6\text{H}_4\}_2]]$, and $[\text{M}\{\text{o}^-(\text{HN})\text{SC}_6\text{H}_4\}_3]$ ($\text{M} = \text{Re}$ or Os). *J Chem Soc, Dalton Trans*, 1990, (1): 315—331
- 14 Kepert DL. Aspects of the Stereochemistry of Six-Coordination *Progress in Inorganic Chemistry V*. 23 Lippard SJ: John Wiley & Sons 1977
- 15 de Learie LA, Haltwanger RC, Pierpont CG. Synthesis, Structures and Properties of the Tris (catecolato) rhenium (VI) Complexes $\text{Re}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{t-Bu})_2)_3$ and $\text{Re}(\text{O}_2\text{C}_6\text{Cl}_4)_3$ *Inorg Chem*, 1987, 26: 871—821
- 16 Refosco F, Bolzati C, Moresco A, et al Synthesis of Technetium Complexes With a P,N Bidentate Phosphine Amine Ligand *J Chem Soc, Dalton Trans*, 1991, (11): 3043—3048
- 17 Dilworth JR, Hutson AJ, Morton S, et al The Preparation and Electrochemistry of Technetium and Rhenium Complexes of 2-(Diphenylphosphino)benzenethiol The Crystal and Molecular Structures of $[\text{Re}(2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{S})_3]$ and $[\text{Tc}(2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{S})_3]$ *Polyhedron*, 1992, 11(17): 2151—2155
- 18 Pierpont CG, Eisengerg R. Trigonal-prismatic Coordination Crystal and Molecular Structure of Tris-[cis-1, 2-di(trifluoromethyl)ethylene-1, 2-diselenato] molybdenum. *J Chem Soc (A)*, 1971, (14): 2285—2289
- 19 Colmanet SF, Williams GA, Macky M F. Preparation and Crystal Structures of Bis(tetraphenylarsonium) Tris (oxalato) technetate (IV) and Tetraphenylarsonium Tris (benzene-1, 2-dithiolato) technetate (V): Octahedral versus Trigonal-prismatic Geometry for Tris-bidentate Complexes of Technetium. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 1987, (10): 2305—2310
- 20 Mohlenkamp A, Mattes R. Reactions of Oxorhenium (VII and V) Complexes With Thiobenzoylhydrazine Crystal and Molecular Structures of $\text{Re}(\text{NHNC}(\text{S})\text{Ph})_3 \cdot \text{DMF}$, $\text{Re}(\text{NHNC}(\text{S})\text{Ph})_3 \cdot \text{OPPh}_3$ and $[\text{Re}(\text{NHNC}(\text{S})\text{Ph})(\text{NHNHC}(\text{S})\text{Ph})_2]\text{Cl} \cdot 1/3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$. *Z Naturforsch*, 1990, 45B: 1167—1176

STUDY ON THE CONDITIONS FOR STABILIZING TRIGONAL-PRISM COORDINATION COMPOUNDS

Liu Guozheng Wu Junnan Liu Boli

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

ABSTRACT

A new calculating method has been proposed for the elongation and twist of trigonal-prism. The calculations show that the calculated and determined values of the bite for bidentate trigonal-prism complexes are similar and that rigidity of the bite favors the stabilization of the trigonal-prism configuration. The structural characteristics of the bidentate ligands and central atoms are further discussed based on the structural data of trigonal-prism compounds. The discussion provides a guide for the preparation of new trigonal-prism labelled compounds.

Key words Trigonal-prism Configuration Technetium Rhenium