

过渡金属羰基化合物的结构规则

唐 敖 庆 李 前 树

(吉林大学理论化学研究所, 长春)

摘 要

本文将过渡金属羰基化合物, 按其骨架的几何构型, 分为三角面多面体(及其衍生)骨架和除此之外的所有其它类型骨架两大类, 并且建立了分别适用于这两类化合物的两个拓扑结构规则. 同时, 对 261 个过渡金属原子数为 2 到 12 的结构已知化合物, 按骨架的几何构型, 分别应用相应的拓扑结构规则, 去分析它们的电子结构, 所得结果与分子的实际价电子数符合得较好, 对其中的一些例外情况, 进行了讨论. 进而, 还利用适用于三角面多面体分子的拓扑结构规则, 直接推导出适用于密堆积型过渡金属羰基化合物的拓扑结构规则. 它与 Ciani 等人, 通过对 200 余个密堆型骨架的量子化学计算结果, 进行分析所总结出的结构规则相一致.

过渡金属原子簇化合物的结构及其结构规则的研究, 早已是人们关注的课题, 已经取得了一些重要的结果^[1-22]. 其中, 十八电子数规则的推广, 簇络电子对理论和一些拓扑结构规则, 先后用到过渡金属原子簇化合物中, 特别是过渡金属羰基化合物中. 为了更系统地讨论过渡金属羰基化合物的电子结构, 本文按分子的骨架的几何性质, 将它们统一分为具有三角面多面体(及其衍生)骨架和除此之外的所有其它类型骨架两大类, 建议了相应的两个拓扑结构规则, 并进行了具体的应用和讨论. 最后推导了当过渡金属原子数较多时, 具有密堆积型骨架的过渡金属羰基化合物的结构规则.

一、结 构 规 则

十八电子数规则的推广形式, 可以表示为:

$$VBO + VNBO = 9N - L, \quad (1)$$

其中等号左边的 $VBO + VNBO$, 表示原子簇化合物的价成键和非键轨道(以下简称为价成键轨道)的总数. N 表示原子簇中的过渡金属原子的总数. L 表示相邻的过渡金属原子之间的化学键数. 如果相邻的金属原子之间, 仅以单键相键合, 则 L 等于原子簇中, 金属原子的多面体骨架的边数, 实际上, 它也等于该多面体骨架的反键轨道数. (1) 式早已有人研究过^[1,2,20-23] 我们曾利用它讨论过 $Mo-Fe-S$ 原子簇化合物. 不过, 在本文中, 仅将它局限用于, 具有除三角面多面体(或衍生)骨架之外的所有其它类型骨架的过渡金属羰基化合物中.

在我们讨论多面体过渡金属杂硼烷的电子结构时, 为了能够统一处理具有缺顶点和戴帽结构的骨架, 并且便于推广用于具有稠合型骨架的杂硼烷, 曾经建议了一个如下式所表示的拓

扑结构规则^[24,25]:

$$\text{VBO} + \text{VNBO} = 9N_1 + 4N_2 - F, \quad (2)$$

其中 N_1 和 N_2 分别表示分子的多面体骨架中,所含过渡金属原子和主族原子(如 B·C 原子等)的数目。 F 为多面体骨架的反键轨道数,它可表示为:

$$F = f + 3(S + 1). \quad (3)$$

这里 f 为与该骨架相应的完整三角面多面体的面数, S 为由它构成分子的实际骨架时,需要移走(用负号)或增加(用正号)的原子数。对于封闭型、巢型、网型,单帽和双帽杂硼烷,相应的 S 值分别为 0, -1, -2, 1 和 2。显然,当(2)式中, $N_1 = 0$, 就得到多面体硼烷的结构规则。如果 $N_2 = 0$, 并将 N_1 换为 N , 则得到

$$\text{VBO} + \text{VNBO} = 9N - F. \quad (4)$$

它可以被用来讨论具有三角面多面体(或衍生)骨架的过渡金属羰基化合物的电子结构。

下面,我们将按照分子的骨架,是属于三角面多面体(或衍生体)类型,或者是属于除此之外的其它类型,分别应用(4)或(1)式,系统地讨论过渡金属羰基化合物的电子结构。

表 1 非三角面多面体骨架的羰基化合物的价电子数

骨架	N	L	(1) 式	实 际		统 计 结 果			
				VE	例 子	总数	符合	不符	Δ
双核	2	1	17	34	$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	23	22		0
				32	$\text{Re}_2\text{H}_2(\text{CO})_8$			1	-1
三角形	3	3	24	48	$\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$	31	28		0
				46	$\text{Re}_3\text{H}_3(\text{CO})_{10}^{2-}$			3	-1
三核线型	3	2	25	50	$\text{Mn}_3(\text{CO})_{14}^{2-}$	4	4		0
四核线型	4	3	33	66	$\text{Os}_4\text{H}_2(\text{CO})_{16}$	1	1		0
不规整四核	4	4	32	64	$\text{Re}_4\text{H}_4(\text{CO})_{15}^{2-}$	1	1		0
楔形体	5	7	38	76	$\text{Ru}_4\text{C}(\text{CO})_{16}$	3	3		0
共点双三角形	5	6	39	78	$\text{Os}_5(\text{CO})_{19}$	3	3		0
不规整五核	5	8	37	74	$\text{Os}_5\text{H}_2(\text{CO})_{16}$	3	2		0
		5	40	80	$\text{Re}_2\text{Os}_3\text{H}_2(\text{CO})_{20}$		1		0
三角柱	6	9	45	90	$\text{Rh}_6\text{C}(\text{CO})_{15}^{2-}$	7	6		0
				86	$\text{Pt}_6(\text{CO})_{12}^{2-}$			1	-2
不规整六核	6	10	44	88	$\text{Os}_6(\text{CO})_{20}$	6	1		0
		9	45	90	$\text{Os}_6(\text{CO})_{21}$		1		0
				92	$\text{Co}_6\text{P}(\text{CO})_{16}^{4-}$			1	1
				86	$\text{Pt}_3\text{Fe}_3(\text{CO})_{15}^{2-}$			3	-2
不规整七核	7	14	49	98	$\text{Os}_7\text{H}_2(\text{CO})_{20}$	1	1		0
不规整八核	8	17	55	110	$\text{Os}_8\text{H}(\text{CO})_{22}^{2-}$	2	1		0
		15	57	114	$\text{Rh}_8\text{C}(\text{CO})_{19}$		1		0
不规整九核	9	15	66	128	$\text{Ni}_9(\text{CO})_{18}^{2-}$	1		1	-2
不规整十核	10	20	70	138	$\text{Co}_3\text{Ni}_7\text{C}_2(\text{CO})_{18}^{2-}$	2		1	-1
		18	72	138	$\text{Pt}_6\text{Fe}_4(\text{CO})_{22}^{2-}$			1	-3
不规整十一核	11	27	72	148	$\text{Rh}_{11}(\text{CO})_{13}^{2-}$	4		1	2
		25	74	148	$\text{Os}_{11}\text{C}(\text{CO})_{17}^{2-}$		1		0
				150	$\text{PtRh}_{10}\text{N}(\text{CO})_{21}^{2-}$			1	2
		23	76	154	$\text{Co}_{11}\text{C}_2(\text{CO})_{17}^{2-}$			1	1

二、结构规则的应用

对于我们查到的过渡金属原子数为 2 到 12, 结构已知的 261 个羰基化合物, 按其骨架的几何特性, 分别应用 (1) 式或者 (4) 式, 对其电子结构进行了分析, 分析的结果如表 1, 2 所示. 其中 Δ 值表示偏差情况, 即定义

$$\Delta = \frac{1}{2} [(VE) - (VE)_c], \quad (5)$$

其中 (VE) 和 $(VE)_c$, 分别表示按分子式计算的实际原子簇价电子数, 和按 (1) 式或 (4) 式计算的原子簇价电子数. 两表中的数据表明: 在这 261 个化合物中, 符合相应的 (1) 式或 (4) 式的, 有 228 个, 占总数的 87.6%. 只有 33 个化合物发生与相应公式的偏离, 占总数的 12.4%, 但是其 $|\Delta|$ 值也只为 1 或者 2, 仅有一个化合物的 $\Delta = 3$.

表 2 三角面多面体骨架及衍生骨架的羰基化合物的价电子数

骨 架	N	F	(4) 式	实 际		统计结果			
				VE	例 子	总数	符合	不符	Δ
四面体	4	6	30	60	$\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$	61	60		0
				56	$\text{Re}_4\text{H}_4(\text{CO})_{12}$			1	-2
蝴蝶型	4	5	31	62	$\text{Re}_4(\text{CO})_{16}^{2-}$	12	12		0
三角双锥	5	9	36	72	$\text{Os}_5(\text{CO})_{16}$	15	6		0
				76	$\text{Ni}_5(\text{CO})_{17}^{2-}$			9	2
四角锥	5	8	37	74	$\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{15}$	11	11		0
八面体	6	11	43	86	$\text{Rh}_6\text{C}(\text{CO})_{15}^{2-}$	46	45		0
				87	$\text{Co}_5\text{C}(\text{CO})_{14}^{2-}$			1	1
单帽四角锥	6	11	43	86	$\text{Os}_6\text{H}_2(\text{CO})_{18}$	1	1		0
双帽四面体	6	12	42	84	$\text{Os}_6(\text{CO})_{18}$	1	1		0
单帽八面体	7	14	49	98	$\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}^{3-}$	5	5		0
双帽八面体	8	17	55	110	$\text{Os}_8(\text{CO})_{22}^{2-}$	2	2		0
四方反柱体	8	13	59	118	$\text{Ni}_8\text{C}(\text{CO})_{16}^{2-}$	2	1		0
				114	$\text{Co}_8\text{C}(\text{CO})_{18}^{2-}$			1	-2
单帽四方反柱体	9	16	65	130	$\text{Ni}_9\text{C}(\text{CO})_{17}^{2-}$	3	3		0
双帽四方反柱体	10	19	71	142	$\text{Rh}_{10}\text{S}(\text{CO})_{22}^{2-}$	1	1		0
四帽八面体	10	23	67	134	$\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}^{2-}$	2	2		0
十二面体	12	23	85	170	$\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{27}^{2-}$	1	1		0
六帽八面体	12	29	79	160	$\text{Fe}_6\text{Pd}_6(\text{CO})_{44}^{2-}$	2		2	1
截尾三角双锥	12	23	85	166	$\text{Ni}_{12}(\text{CO})_{21}^{4-}$	3		3	-2
四帽四方反柱体	12	25	83	164	$\text{Co}_3\text{Ni}_9\text{C}(\text{CO})_{30}^{2-}$	1		1	-1

若更仔细地分析与相应结构规则发生偏差的这 33 个化合物, 可以发现, 产生偏差的主要原因在于, 其几何构型较比正常构型发生了大的畸变所致. 譬如表 1 中双核化合物 $\text{Re}_2\text{H}_2(\text{CO})_8$, 它的 $\Delta = -1$, 但是其中的 $\text{Re}-\text{Re}$ 键长仅为 $2.90 \text{ \AA}$, 小于正常的单键键长. 表 1 中所有的三个 $\Delta = -1$ 的三核 Re_3 化合物, 都有两个较大的, 和一个较小的键长. 例如, 在 $\text{Re}_3\text{H}_4(\text{CO})_{10}^{2-}$ 中, 两个相邻近的 Re 原子之间的键长, 分别为 $3.194 \text{ \AA}$, $3.175 \text{ \AA}$ 和 $2.821 \text{ \AA}$. 如果我们认为较短的键长, 实质上对应于双键的存在, 那么, 在上述这些情况下都有 $\Delta = 0$. 或者说; 这些分子与结构规则 (I) 实质上不发生偏差.

三、量子化学计算

为了进一步讨论化合物的骨架几何构型的畸变,所引起的对结构规则(4)的偏差,我们利用 Hoffmann 的 EHMO 程序和计算参数,对实际化合物 $\text{Ni}_5(\text{CO})_{12}^{2-}$ 的三角双锥骨架 $\text{Ni}_5(D_{3h})$, 以及四角双锥骨架 $\text{Rh}_6(D_{4h})$ 和五角双锥骨架 $\text{Rh}_7(D_{5h})$, 随着骨架几何构型对正常几何构型的畸变,引起的价成键轨道数目的变化,进行了量子化学方法的计算. 所谓正常几何构型,是指三角多面体的边长完全相同的构型,与球内接三角多面体构型之间的那些构型. 我们引入畸变参量

$$\eta = \frac{d_{a-c}}{d_{e-c}},$$

其中 d_{e-c} 表示上述三种对称性的多面体骨架中,水平对称面上的两个相邻金属原子之间的距离. d_{a-c} 表示水平对称面上的一个金属原子,到其主对称轴上的金属原子之间的距离. 计算中所用的几何参数,对 $\text{Ni}_5(D_{3h})$ 骨架,选取 $d_{e-c} = 2.50 \text{ \AA}$. 对 $\text{Rh}_6(D_{4h})$ 和 $\text{Rh}_7(D_{5h})$ 骨架,选取 $d_{e-c} = 2.69 \text{ \AA}$. 变化 η 值进行的量子化学计算结果,分别绘于图 1—3 中.

对于骨架 $\text{Ni}_5(D_{3h})$, 正常构型范围为:

$$\eta = \sqrt{\frac{2}{3}} - 1.$$

从图 1 可见,在此范围内,其价成键轨道数与(4)式完全符合,可以容纳 72 个价电子. 当 η 值从 $\sqrt{\frac{2}{3}}$ 降低时,最低价反键和最高价成键轨道能量变化较平缓,价成键轨道数不变化. 但是,当 η 值从 1 继续增大时,最低反键轨道 e' 的能量迅速下降,最后进入到价成键轨道能量区. 因此,当正常构型骨架的主对称轴上的两个原子间距离被压缩时,原子簇价电子数不变,而在被拉伸到一定程度时,原子簇价电子数可以达到 76. 这就解释了为什么在表 2 中所列的 9 个具有三角双锥骨架的化合物,对(4)式发生了 $\Delta = 2$ 的偏差. 上述的计算结果,也是与 Lauher 用 EHMO 方法,对骨架 $\text{Rh}_5(D_{3h})$ 进行计算的结果相一致^[13].

对于骨架 $\text{Rh}_6(D_{4h})$, 正常构型范围为:

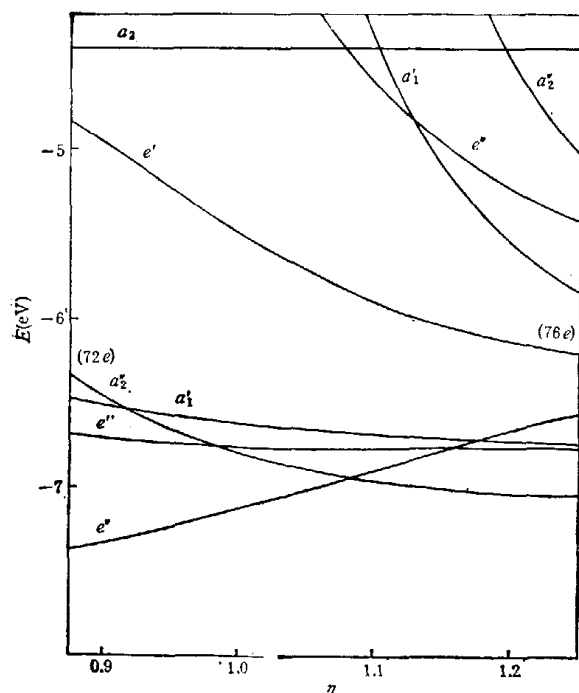
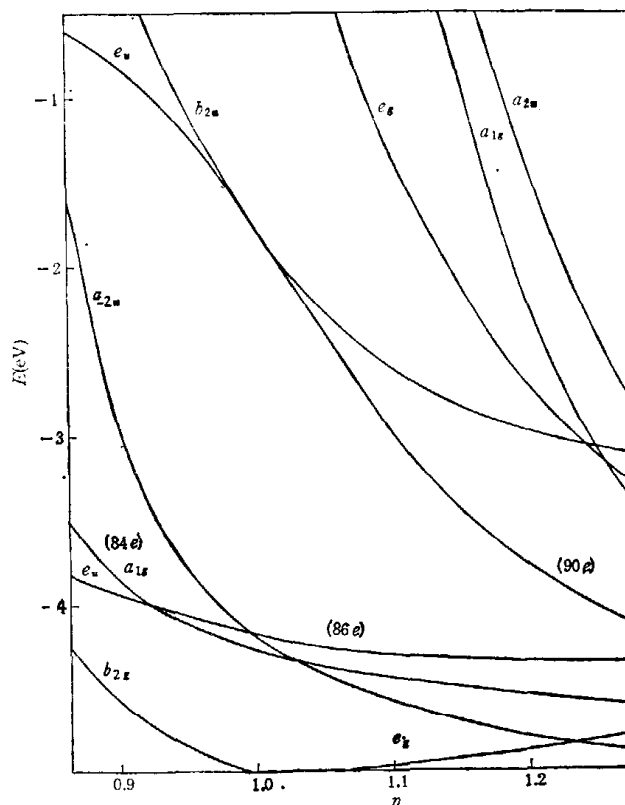
$$\eta = 1.$$

从图 2 可见,此时,它的原子簇价电子数应为 86, 恰与(4)式相符合. 当 η 从 1 增大时,则最低价反键轨道 e_u 的能量迅速下降,进入到价成键轨道能量区,而当 η 值从 1 减少时,则最高的价成键轨道 a_{2u} 的能量急速上升,最后进入到价反键轨道能量区. 因此,当主对称轴方向上的两个原子间的距离被压缩时,原子簇价电子数可以从 86 变为 84, 相反地,当其被拉伸时,原子簇价电子数可以从 86 变为 90.

对于骨架 $\text{Rh}_7(D_{5h})$, 正常构型范围为:

$$\eta = 1 - \sqrt{\frac{1}{1 - \cos 72^\circ}}$$

从图 3 可见,此时,原子簇价电子数应为 100. 当 η 值从 $\sqrt{\frac{1}{1 - \cos 72^\circ}}$ 增大时,最低价反键和最高价成键轨道的能量变化不大,而当 η 值从 1 减少时,则最高价成键轨道 a'_2 的能量迅速上

图 1 $\text{Ni}_3(D_{3h})$ 骨架的轨道能级随 η 的变化图 2 $\text{Rh}_6(D_{4h})$ 骨架的轨道能级随 η 的变化

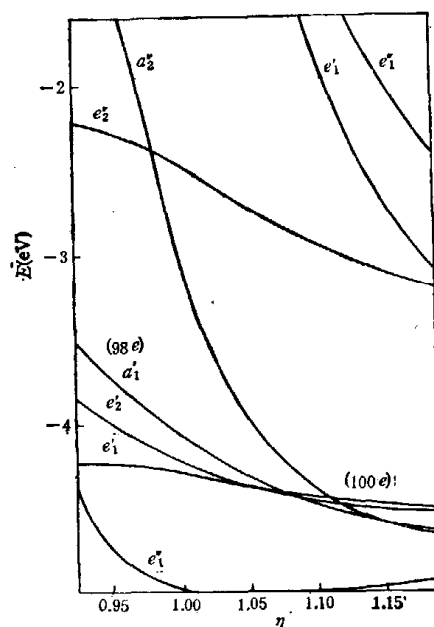
升,很快地进入到价反键轨道能量区的范围。因此,具有五角双锥构型的原子簇化合物,在对正常构型范围的化合物,沿主对称轴方向的两个原子间的距离,进行拉伸时,原子簇价电子数不变,而当压缩到一定程度时,原子簇价电子数将由正常的 100 变为 98。

从上述对三个骨架的量子化学计算结果的分析,可以使我们相信,过渡金属羰基化合物的电子结构与其相应的结构规则发生偏差的主要原因,在于这些化合物的骨架几何构型,与正常几何构型骨架相比较,发生了较大的畸变所致。

四、密堆积型原子簇化合物

当过渡金属羰基化合物中,骨架原子的数目 N 较大时,可以将它们看作是密堆积型骨架的原子簇化合物,进而,如果将这些骨架视为由某一个完整三角面多面体骨架,逐个戴帽所构成,则我们可以从(4)式,推导一个适用于密堆积型骨架的过渡金属羰基化合物的结构规则。

首先,我们可以在密堆积型骨架中选择一个完整三角面多面体。设它的顶点数,面数和边数,分别用 n_v , f 和 l 来表示,则由 Euler 公式,有

图 3 $\text{Rh}_7(D_{3h})$ 骨架的轨道能级随 η 的变化

$$n_0 + f_0 = l_0 + 2.$$

再利用三角面多面体的几何特性

$$3 f_0 = 2 l_0,$$

可以得到

$$f_0 = 2n_0 - 4. \quad (6)$$

若将密堆积型骨架, 视为由这个完整三角面多面体, 逐个戴帽 $N - n_0$ 个原子构成, 则由等式(3),(4)和(6), 得到

$$\begin{aligned} \text{VBO} + \text{VNBO} &= 9N - [f_0 + 3(N - n_0 + 1)] \\ &= 6N + n_0 + 1. \end{aligned} \quad (7)$$

如果可以选取正八面体作为完整三角面多面体骨架, 则 $n_0 = 6$, 于是(7)式成为:

$$\text{VBO} + \text{VNBO} = 6N + 7, \quad (8)$$

(8)式恰是 Ciani 等人, 分析他们用 EHMO 量子化学方法, 计算 200 多个密堆积型骨架的结果, 得到的结构规则^[15].

利用(8)式, 解释已知结构的密堆积型化合物的结果, 如表 3 所示.

表 3 密堆积型原子簇的价电子数

原 子 簇	$2(6N + 7)$	VE
$\text{Rh}_{22}(\text{CO})_{97}^{-4}$	278	276
$\text{Rh}_{17}(\text{CO})_{50}^{-3}$	218	216
$\text{Rh}_{15}(\text{CO})_{27}^{-3}$	194	192
$\text{Rh}_{14}(\text{CO})_{26}^{-2}$	182	180
$\text{Rh}_{14}\text{H}(\text{CO})_{26}^{-3}$	182	180
$\text{Rh}_{13}(\text{CO})_{24}\text{H}_{12-n}^{-n}$	170	170

对于骨架内部含有主族原子(例如, C 和 S 原子等)的高核原子簇, 可以首先利用(8)式去计算它的原子簇价电子数, 然后, 再加上这些内部间隙原子所提供的配位电子数 m , 得到该高核原子簇价电子数的计算值, 如表 4 所示.

表 4 含主族间隙原子的高核原子簇的价电子数

原 子 簇	$2(6N + 7) + m$	VE
$\text{Rh}_{17}(\text{S})_2(\text{CO})_{52}^{-3}$	230	232
$\text{Rh}_{15}(\text{C})_2(\text{CO})_{28}^{-1}$	202	200
$\text{Co}_{13}(\text{C})_2(\text{CO})_{28}^{-4}$	178	177
$\text{Rh}_{12}(\text{C}_2)(\text{CO})_{25}$	168	164
$\text{Co}_3\text{Ni}_9\text{C}(\text{CO})_{20}^{-3}$	162	164

参 考 文 献

- [1] Coates, C. E., Green, M. L. H. and Wade, K., *Organometallic Compounds*, 3rd Ed. Vol. 2, The Transition Metals, Methuen, 1968.
- [2] Tolman, C. A., *Chem. Soc. Rev.*, 1(1972), 337.
- [3] Wade, K., *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.*, 18(1976), 1.
- [4] Williams, R. E., *ibid.*, 18(1976), 67.

- [5] Mingos, D. M. P., *Nature (London), Phys. Sci.*, 236 (1972), 99.
- [6] Mason, R., Thomas, K. M. and Mingos, D. M. P., *J. Am. Chem. Soc.*, 95(1973), 3802.
- [7] King, R. B. and Rouvray, D. H., *ibid.*, 99(1977), 7834.
- [8] Stone, A. J., *Inorg. Chem.*, 20(1980), 563.
- [9] Elian, M. and Hoffmann, R., *ibid.*, 14(1975), 1058.
- [10] Callahan, K. P. and Hawthorne, M. F., *Advan. Organomet. Chem.*, 14(1976), 145.
- [11] Chini, P., *J. Organomet. Chem.*, 200 (1980), 37.
- [12] Hoffmann, R., Schilling, B. E. R., Bau, R., Kaesz, H. D. and Mingos, D. M. P., *J. Am. Chem. Soc.*, 100(1978), 6088.
- [13] Lauher, J. W., *ibid.*, 100 (1978), 5305.
- [14] Lauher, J. W., *J. Organomet. Chem.*, 263(1981), 25.
- [15] Ciani, G. and Sironi, A., *ibid.*, 197(1980), 233.
- [16] Mingos, D. M. P., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1976, 133.
- [17] Evans, D. G., Mingos, D. M. P., *Organometallics*, 2(1983), 435.
- [18] Teo, B. K., *Inorg. Chem.*, 23(1984), 1251.
- [19] Teo, B. K., *ibid.*, 23(1984), 1257.
- [20] Chini P., and Albano, V. G., *Advan. Organomet. Chem.*, 14(1976), 285.
- [21] Johnson, B. F. G., *Transition Metal Clusters*, Wiley-Interscience, Chichester, England, (1980).
- [22] 唐敖庆、李前树, 科学通报, 28(1983), 13.
- [23] 唐敖庆、李前树、孙家钟, 化学学报, 44(1986), 1217.
- [24] 唐敖庆、李前树、吾裕之, 化学学报, 42(1984), 427.
- [25] Tang Au-chin and Li Qian-shu, *Int. J. Quantum Chem.*, 29(1986), 579.