

研究简报

② 112-114

# [M<sub>4</sub>E<sub>n</sub>](n=1,2)型簇合物中四重桥帽原子 E 对 M-M 作用的影响

王文亮

0641.4

(延安大学化学系,延安 716000)

由四核平面双帽[M<sub>4</sub>E<sub>2</sub>]型及单帽[M<sub>4</sub>E]型簇合物构型应满足的几何条件,得到判断有无 M-M 键存在的关系式  $D = \sqrt{[0.92(R_M + R_E)]^2 - 2R_M^2}$ , 并给出形成[M<sub>4</sub>E<sub>2</sub>]及[M<sub>4</sub>E]型簇合物时金属原子 M 和四重桥帽原子 E 点应满足的半径关系分别为  $R_E \geq \frac{1}{2}R_M$  和  $R_E \geq 0.414R_M$ .

关键词:

四核平面型簇合物  
M-M 作用[M<sub>4</sub>E<sub>2</sub>][M<sub>4</sub>E]

原子半径

M-M 作用

在金属原子簇化合物的结构测定和理论研究中,金属-金属距离是判断有无 M-M 键存在的重要依据之一。一般认为,当簇合物中 M 间距离与金属晶体中 M 间的距离相接近时,就可能形成 M-M 键。因此,对特定构型的簇合物,由几何条件就可初步判断是否存在 M-M 键,并求得各原子间应满足的半径关系。例如,[M<sub>4</sub>E<sub>n</sub>](n=1,2)型簇合物中四重桥帽原子 E 到金属原子 M 形成的平面的距离要受到 M 的金属半径和 E 的共价半径限制。在 M-E 键长一定时,当 E 到 M 形成的平面的距离 D 增大时,M-M 间距减小,桥帽原子抓拢金属原子,加强 M-M 键;当 E 到 M 形成的平面的距离 D 减小时,M-M 间距增大,甚至迫使 M-M 键断裂。

四个金属原子 M 形成平面或准平面,两个 μ<sub>4</sub>-E 桥帽原子分别在此平面上、下方,构成具有 D<sub>4h</sub> 或 D<sub>2h</sub> 对称性的[M<sub>4</sub>E<sub>2</sub>]簇芯。若用 R<sub>M</sub> 和 R<sub>E</sub> 分别表示 M 的金属半径和 E 的共价半径,则可导出 E 到平面的距离 D 与 R<sub>M</sub> 及 R<sub>E</sub> 之间的关系为

$$D = \sqrt{[0.92(R_M + R_E)]^2 - 2R_M^2}$$

式中 D 值是不破坏 M-M 键条件下 E 到平面应保持的最小理论距离。表 1 给出理论 D 值和相应的测定 d 值,表中 L<sub>M-M</sub> 和 L'<sub>M-M</sub> 分别表示键连 M 间的最小和最大距离,无文献值时用 bonding 和 broken 分别表示 M-M 间的键连和断裂。比较 D 与 d 可发现,当 d > D 时,M-M 间成键;当 d < D 时,迫使一个或数个 M-M 键断裂。

还可导出形成[M<sub>4</sub>E<sub>2</sub>]及[M<sub>4</sub>E]型簇合物时 M 与 E 应满足的半径关系分别为  $R_E \geq \frac{1}{2}R_M$  和  $R_E \geq 0.414R_M$ 。设想 N<sub>2</sub> 与四个 M 形成[M<sub>4</sub>N<sub>2</sub>]型簇合物,若 M-M 及 M-N 间距离分别取 250 和

• 收稿日期:1996-04-18。 收修稿日期:1996-09-07。

陕西省自然科学基金及教委专项基金资助课题。

第一作者:王文亮,男,38岁,副教授。从事结构化学及量子化学计算方面的教学和研究工作。

190 pm, 由此可计算出 N-N 间的最小距离应为 139.3 pm, 比自由 N<sub>2</sub> 键长 109.8 pm 大 29.5 pm, 只有拉长 N≡N 键才可能形成 [M<sub>2</sub>N<sub>2</sub>] 型簇合物, 此时 N-N 间距离与 H<sub>2</sub>N-NH<sub>2</sub> 中 N...N 单键长 146 pm 接近, 达到了使 N<sub>2</sub> 活化的目的。从电子因素考虑, [M<sub>2</sub>N<sub>2</sub>] 型簇合物是可能存在的。有关细节正在用量子化学计算方法研究之中。

表 1 原子半径及四重桥帽原子到平面距离 D 值对金属-金属作用的影响\*

Table 1 Effect of Atomic Radii and Distance D Values on M-M Interaction

cluster compounds	R <sub>M</sub>	R <sub>E</sub>	D (calc.)	d (meas.)	L <sub>M-M</sub> (min.)	L' <sub>M-M</sub> (max.)	ref.
[M <sub>2</sub> (μ <sub>4</sub> -E) <sub>2</sub> ]core							
[Co <sub>4</sub> (μ <sub>4</sub> -S) <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> (μ <sub>2</sub> -CO) <sub>2</sub> ]	125	104	115	137	248	260	[1]
[Co <sub>4</sub> (μ <sub>4</sub> -S) <sub>2</sub> Cp <sub>4</sub> ]	125	104	115	141.3	243.8	243.8	[2]
[Co <sub>4</sub> (μ <sub>4</sub> -PC <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> (μ <sub>2</sub> -CO) <sub>2</sub> ]	125	110	125	127.2	251.9	269.7	[1]
[Co <sub>4</sub> (μ <sub>4</sub> -PPh) <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> (F <sub>2</sub> P) <sub>2</sub> NMe <sub>4</sub> ]	125	110	125	117	245.6	broken	[3]
[Co <sub>4</sub> (μ <sub>4</sub> -SiCo(CO) <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (CO) <sub>11</sub> ]	125	117	135	140.9	256.9	259.6	[4]
[Co <sub>4</sub> (μ <sub>4</sub> -AsPh) <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> (μ <sub>2</sub> -CO) <sub>2</sub> ]	125	121	141		bonding		[5]
[Co <sub>4</sub> (μ <sub>4</sub> -GeMe) <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub> (μ <sub>2</sub> -CO) <sub>2</sub> ]	125	122	143	146.3	258	269.2	[6]
[Co <sub>4</sub> (μ <sub>4</sub> -Te) <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> (μ <sub>2</sub> -CO) <sub>2</sub> ]	125	137	164	165	258	288	[1]
[Co <sub>4</sub> (μ <sub>4</sub> -Sb) <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> (μ <sub>2</sub> -CO) <sub>2</sub> ]	125	141	169	145.6	251	broken	[7]
[Co <sub>4</sub> (μ <sub>4</sub> -Bi) <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> (μ <sub>2</sub> -CO) <sub>2</sub> ]	125	155	187	153.9	254	broken	[7]
[Fe <sub>4</sub> (μ <sub>4</sub> -P-p-Tol) <sub>2</sub> (CO) <sub>12</sub> ]	124	110	125	129.9	bonding		[5]
[Ni <sub>4</sub> (μ <sub>4</sub> -Se) <sub>2</sub> Cp <sub>4</sub> ]	124	117	136	152.7	257.0	258.1	[8]
[Ni <sub>4</sub> (μ <sub>4</sub> -Te) <sub>2</sub> Cp <sub>4</sub> ]	124	137	164		bonding		[8]
[Ru <sub>4</sub> (μ <sub>4</sub> -PPh) <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub> (μ <sub>2</sub> -CO) <sub>2</sub> ]	133	110	121	138	bonding		[5]
[Rh <sub>4</sub> (μ <sub>4</sub> -PPh) <sub>2</sub> (COD) <sub>4</sub> ]	134	110	120	134.0	283.6	285.0	[9]
[Nb <sub>4</sub> (μ <sub>4</sub> -S) <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> -SPh) <sub>8</sub> (PMe <sub>2</sub> Ph) <sub>4</sub> ]	142	104	104	149.7	281.0	282.2	[10]
[M <sub>2</sub> M <sub>2</sub> '(μ <sub>4</sub> -E)]core							
[Ru <sub>2</sub> Pt <sub>2</sub> (μ <sub>4</sub> -CH)H(CO) <sub>3</sub> (PPt) <sub>2</sub> Cp <sub>2</sub> ]	136 <sup>b</sup>	77	38	>55 <sup>a</sup>	266.2	282	[11]
[Mn <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> (μ <sub>4</sub> -PCY)(PR <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CO) <sub>5</sub> ]	140 <sup>b</sup>	110	117	<107 <sup>a</sup>	276.2	broken	[12]

Notes: a. R, D, d and L in pm; b. average values of R<sub>M</sub> and R<sub>M'</sub>; c. approximate values of M<sub>2</sub>M<sub>2</sub>' quasi-plane

## 参 考 文 献

- [1] Ryan, R. C.; Dahl, L. F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, 6904.
- [2] Jiang, F.-L.; Lei, X.-J. et al *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 1655.
- [3] Richmond, M. G.; Korp, J. D. et al *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 1102.
- [4] Nicholson, B. K.; Mackay, K. M. et al *J. Organomet. Chem.*, **1987**, *326*, C101.
- [5] Halet, J.-F.; Hoffmann, R. et al *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 1695.
- [6] Foster, S. P.; Nicholson, B. K. et al *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 1156.
- [7] Halet, J.-F.; Albright, T. A. et al *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 1179.
- [8] Fenske, D.; Hollnagel, A. et al *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, *27*, 965.
- [9] Burkhardt, E. W.; Mercer, W. C. et al *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 1251.
- [10] Cotton, F. A.; Kibala, P. A. et al *Polyhedron*, **1990**, *9*, 1689.
- [11] Davies, D. L.; Jeffery, J. C. et al *J. Organomet. Chem.*, **1980**, *383*, 463.
- [12] Haupt, H.-J.; Schwefel, M. et al *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 292.

## EFFECT OF QUAD-BRIDGING-CAPPING ATOM E ON M-M INTERACTION IN TETRANUCLEAR-PLANAR CLUSTERS $[M_4E_n]$ ( $n=1,2$ )

Wang Wenliang

(Department of Chemistry, Yanan University, Yanan 716000)

The empirical formula for calculating the distance  $D$  between the quad-bridging-capping atom E and the plane consisting of metal atoms M,  $D = \sqrt{[0.92(R_M + R_E)]^2 - 2R_M^2}$ , has been proposed, which can decide if there exists the metal-metal bond by comparing  $D$  with experimental values  $d$ . The relationship between  $R_M$  (metallic radii) and  $R_E$  (covalent radii of quad-bridging-capping atom) to be satisfied in forming the tetranuclear-planar clusters  $[M_4E_2]$  and  $[M_4E]$  are  $R_E \geq \frac{1}{2}R_M$  and  $R_E \geq 0.414R_M$ , respectively.

**Keywords:** tetranuclear-planar cluster  $[M_4E_2]$   $[M_4E]$  Atomic radii  
M-M interaction