

## 簇外环化镍十硼烷簇合物的合成与结构研究

窦建民<sup>a,c</sup> 胡春华<sup>a</sup> 姚海军<sup>b</sup>  
李 雪<sup>a</sup> 金若水<sup>b</sup> 郑培菊<sup>a\*</sup>

(<sup>a</sup> 复旦大学分析测试中心 <sup>b</sup> 化学系 上海 200433)

(<sup>c</sup> 山东聊城师范学院化学系 聊城 252000)

**摘要** 研究了  $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ,  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$  与硫代苯甲酸的反应, 得到四个簇合物, 其中三个簇合物  $[(\text{PPh}_3)(\text{PhCOS})_2\text{Ni} \cdot \text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_{14}$  (**1**),  $[(\text{PhCOS})_2\text{NiB}_{10}\text{H}_8(\text{PPh}_3)]$  (**2**),  $[(\text{PhCOS})_3\text{NiB}_{10}\text{H}_7(\text{PPh}_3)]$  (**3**). 通过单晶 X 射线衍射进行了结构研究. 三个簇合物均为十一顶巢式构型, 并分别存在两个、两个、三个簇外环化的五元环, 具有三个环的簇合物至今未见其它文献报道. 结构分析表明: 簇外环化可以增强 Ni—B 之间的成键作用.

**关键词** 簇外环化, 镍十硼烷, 簇合物, 晶体结构

## Synthesis and Crystal Structures of *exo* - Polyhedral Cyclized Nickelaundecaborane Clusters

DOU Jian - Min<sup>a,c</sup> HU Chun - Hua<sup>a</sup> YAO Hai - Jun<sup>b</sup>  
LI Xue<sup>a</sup> JIN Ruo - Shui<sup>b</sup> ZHENG Pei - Ju<sup>a\*</sup>

(<sup>a</sup> Research Center of Analysis and Measurement, Fudan University, Shanghai, 200433)

(<sup>b</sup> Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai, 200433)

(<sup>c</sup> Department of Chemistry, Liaocheng Teacher's University, Liaocheng, 252000)

**Abstract** Four nickelaundecaborane clusters have been isolated from the reaction of  $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  with  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$  in the presence of  $\text{PhCOSH}$ . Three of them  $[(\text{PPh}_3)(\text{PhCOS})_2\text{NiB}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_{14}$  (**1**),  $[(\text{PhCOS})_2\text{NiB}_{10}\text{H}_8(\text{PPh}_3)]$  (**2**),  $[(\text{PhCOS})_3\text{NiB}_{10}\text{H}_7(\text{PPh}_3)]$  (**3**) were characterized by X-ray diffraction analysis. The clusters have nido 11-vertex  $\{\text{NiB}_{10}\}$  polyhedral skeletons with two, two and three *exo*-polyhedral cyclic Ni—S—C—O—B five-membered rings, respectively. The distance between boron atoms participating in *exo*-polyhedral cyclizations to nickel atom is shorter which shows that cyclization can strengthen the nickel-to-boron bonding.

**Keywords** *exo*-polyhedral cyclization, nickelaundecaborane, clusters, crystal structures

硼烷化学是当今国际上一个引人注目的研究课题. 目前已发展成为包括多面体硼烷及其盐类、金属

\* E-mail: pjzheng@fudan.edu.cn

收稿日期: 1999-09-28, 修回日期: 1999-11-12, 定稿日期: 2000-01-02, 国家自然科学基金(29473094, 29873009)和山东省自然科学基金(Y97B09032)资助项目

(Received September 28, 1999. Revised November 12, 1999. Accepted January 2, 2000)

硼烷、碳硼烷、金属碳硼烷、主族元素杂硼烷及其金属衍生物等为数众多的研究领域,并在萃取、催化反应、肿瘤的硼中子俘获治疗(BNCT)等方面展现出许多很有希望的应用前景<sup>[1-4]</sup>.鉴于金属硼烷结构类型的多样性<sup>[5]</sup>及BNCT的潜在应用价值,Greenwood等将 $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ ,  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ 和冰醋酸在THF介质中回流,得到两个结构非常新颖的闭式十一顶钉簇合物 $[(\text{PPh}_3)_2\text{Ru}(\text{MeCOO})_3\text{H}_2\text{RuB}_{10}\text{H}_7]$ ,  $[(\text{PPh}_3) \cdot (\text{MeCOO})_2(\text{OH})\text{RuB}_{10}\text{H}_7]$ <sup>[6]</sup>.前者为双核结构,且有一个簇外环化的 $\text{Ru}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{B}$ 五元环;后者有两个乙酸根簇外环化形成的五元环,其中B原子处于硼笼的不同层上.硼笼骨架中一个硼原子与一个OH相连,这在硼烷簇合物中较少见<sup>[7,8]</sup>.郑培菊、姚海军等先后合成、表征了 $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ ,  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ 分别与苯甲酸、硫代苯甲酸形成的新颖簇合物<sup>[9-11]</sup>.苯甲酸、硫代苯甲酸以簇外环化的形式与钉硼笼形成闭式十一顶簇合物.另外,乙酸根也可以簇外环化的形式与铈硼笼形成簇合物<sup>[12,13]</sup>.

第一过渡系列金属、硼烷的簇合物很少,而与羧酸及其衍生物的反应还未见其它文献报道.考虑到羧酸及其衍生物是较好的螯合配体,它们也可能以簇外环化的方式与第一过渡系列金属硼笼相连,形成 $\text{M}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{B}$ ,  $\text{M}-\text{S}-\text{C}-\text{O}-\text{B}$ 等五元环,从而得到稳定的簇合物.因此,我们选用第一过渡系列金属配合物 $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ 与硫代苯甲酸进行了反应,并对得到的新颖簇合物进行了结构研究.

## 1 合成

### 1.1 试剂与仪器

二氯甲烷、石油醚(60~90℃)、正戊烷、正己烷等溶剂使用前放置 $\text{CaH}_2$ 回流数小时后蒸出.其它溶剂和试剂均采用市售分析纯试剂. $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ 由中国科学院上海有机所提供.

红外光谱由Nicolet 5DX FTIR红外光谱仪测定(KBr压片).单晶衍射数据由Enraf-Nonius CAD4型、Rigaku AFC-7R型衍射仪收集.飞行时间二次离子质谱由TOF-2000 MIP质谱仪测定.熔点由X4型显微熔点仪测定,温度计未校正.

### 1.2 簇合物的合成

$[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (0.52g, 0.8mmol),  $[\text{Et}_4\text{N}]_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ (0.30g, 0.8mmol)和硫代苯甲酸(0.17g, 1.6mmol),加入100mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,在氮气氛围下搅拌、回流60h.得到的深绿色溶液用旋转蒸发仪,水泵减压,40℃左右浓缩

至体积约10mL,用制备薄层色谱、以体积比4:1的 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -石油醚展开.用 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 淋洗不同 $R_f$ 值的各种色带,得到一系列簇合物.

簇合物1:  $R_f = 0.96$ , 58mg, 产率10.2%. m. p. > 260℃ (dec.),  $\nu_{\text{max}}$ : 3058, 3025, 2927, 2541, 1594, 1481, 1453, 1434, 1363, 1103, 772, 744, 691, 522 $\text{cm}^{-1}$ . 1在二氯甲烷/正己烷中重结晶,1个月获得适合单晶X射线分析用样品.簇合物2:  $R_f = 0.7$ , 80mg, 产率14%. m. p. 128~130℃,  $\nu_{\text{max}}$ : 3058, 2927, 2853, 2516, 1594, 1484, 1372, 1100, 772, 747, 691, 522 $\text{cm}^{-1}$ . 2在二氯甲烷/正戊烷中重结晶,40天后获得适合单晶X射线分析用样品.簇合物3:  $R_f = 0.85$ , 61mg, 产率9%. m. p. 118~120℃,  $\nu_{\text{max}}$ : 3058, 2927, 2853, 2525, 1597, 1484, 1437, 1381, 1103, 772, 747, 691, 528 $\text{cm}^{-1}$ .  $m/z$ : 953, 846, 741, 708, 698, 651, 369/371, 295, 262, 183, 121, 105, 77. 3在二氯甲烷/正戊烷中重结晶,1个月获得适合单晶X射线分析用样品.簇合物4:  $R_f = 0.1$ , 21mg.  $\nu_{\text{max}}$ : 3058, 2927, 2853, 2508, 1594, 1481, 1434, 1103, 772, 747, 716, 691, 638, 612, 519 $\text{cm}^{-1}$ .

## 2 簇合物的结构测定

### 2.1 簇合物1,2

取合适大小簇合物1和2的单晶置于Enraf-Nonius CAD4型衍射仪上,用石墨单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 辐射为光源,分别在 $24.99^\circ \geq \theta \geq 1.58^\circ$ ,  $23.97^\circ \geq \theta \geq 1.70^\circ$ 范围内,以 $\omega/2\theta$ 扫描方式,室温(294.2K)下分别收集到7114, 5741个衍射点,其中6933, 5562个分别为独立衍射点.全部强度数据均应用SDP-Plus程序进行 $I_p$ 因子校正及经验吸收校正.簇合物1,2中镍原子由直接法解出,其余非氢原子的坐标是在以后的数轮差值Fourier合成中陆续确定的.对全部非氢原子的坐标及各向异性参数进行全矩阵最小二乘法修正.

### 2.2 簇合物3

取合适大小的单晶置于Rigaku AFC-7R型衍射仪上,用石墨单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 辐射为光源,在 $25.01^\circ \geq \theta \geq 0^\circ$ 范围内,以 $\omega/2\theta$ 扫描方式,室温(293.0K)下共收集6947个衍射点,其中6715个为独立衍射点.全部强度数据均应用TexSan程序进行了 $I_p$ 因子校正及经验吸收校正.簇合物3的结构由直接法解出,其余非氢原子的坐标是在以后的数轮差值Fourier合成中陆续确定的.对全部非氢原子的

坐标及各向异性参数进行全矩阵最小二乘法修正.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 红外光谱

从红外光谱图可以看出:簇合物在  $2570\text{cm}^{-1}$  左右都没有  $\nu_{\text{S-H}}$  的吸收峰,同时  $1670\text{cm}^{-1}$  左右的  $\nu_{\text{C=O}}$  强吸收峰也已消失,表明在簇合物中硫代苯甲酸根是以共轭的形式成键.对大多数硼烷,端基  $\nu_{\text{B-H}}$  伸缩振动出现在  $2450 \sim 2650\text{cm}^{-1}$  之间, B—H 桥键的振动频率为  $1600 \sim 2100\text{cm}^{-1}$ <sup>[14]</sup>.对  $[\text{Ni}(\text{B}_{10}\text{H}_{12})_2]^{2-}$  来说,  $\nu_{\text{B-H}}$  伸缩振动为  $2500\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{B-H-B}}$  伸缩振动为  $1940\text{cm}^{-1}$ <sup>[15]</sup>.因此,三个簇合物在  $2500\text{cm}^{-1}$  左右的吸收峰指派为  $\nu_{\text{B-H}}$  的伸缩振动.由于  $\nu_{\text{B-H-B}}$  的伸缩振动很弱<sup>[16]</sup>,所以这三个簇合物在  $1940\text{cm}^{-1}$  左右未出现特征吸收峰.三个簇合物均出现苯环的  $\nu_{\text{C-H}}$ ,  $\nu_{\text{C=C}}$ ,  $\nu_{\text{C-H}}$  等吸收峰.此外,在  $1100\text{cm}^{-1}$  附近出现  $\nu_{\text{P-C}}$  的吸收峰,在  $545 \sim 490\text{cm}^{-1}$  之间出现  $\nu_{\text{P-C}}$  特征吸收,表明簇合物中存在  $\text{PPh}_3$  配体<sup>[17]</sup>.

#### 3.2 飞行时间二次离子质谱

对于簇合物 3,我们作了飞行时间二次离子质谱.将样品的二氯甲烷溶液滴到预先处理好的银片上,然后置于 TOF-2000 MIP 型质谱仪上,同时作空白对照.使用脉冲 Ga 金属离子枪为最初离子源,离

子束能量为  $25\text{keV}$ .测量范围从 0 到 2000,质谱分辨率  $m/\Delta m = 5000$ .簇合物 3 的准分子离子峰和各碎片峰的归属为:  $953, [\text{M} + \text{Ag} - \text{H}]^+$ ;  $846, [\text{M} - \text{H}]^+$ ;  $741, [\text{M} - \text{PhCO} - \text{H}]^+$ ;  $708, [\text{M} - (\text{PhCOS}) - 2\text{H}]^+$ ;  $698, [\text{M} - (\text{PhCOS}) - \text{B}]^+$ ;  $369/371, [\text{PPh}_3 + \text{Ag}]$ ;  $262, [\text{PPh}_3]$ ;  $121, [\text{PhCS}]$ ;  $105, [\text{PhCO}]$ ;  $77, [\text{Ph}]$ .由此可以推测簇合物 3 的分子式可能为  $[(\text{PhCOS})_3\text{NiB}_{10}\text{H}_7(\text{PPh}_3)]^+$ ,这已被 X 射线单晶结构分析证实.对于  $m/z = 698$  的碎片峰,我们指认为  $[\text{M} - (\text{PhCOS}) - \text{B}]$ ,其分子可能的结构为闭式十顶簇合物  $[(\text{PPh}_3)(\text{PhCOS})_2\text{NiB}_9\text{H}_7]$  或  $[(\text{PhCOS})_2\text{NiB}_9\text{H}_6(\text{PPh}_3)]$ .它可能是在簇合物 3 脱去一个  $[\text{PhCOS}]$  碎片和一个 B 原子后重排而成的.从文献看,闭式十一顶镍簇合物不稳定,但闭式十顶的镍簇合物很稳定,如簇合物  $[(\text{PhMe}_2\text{P})_2\text{NiB}_9\text{H}_7\text{Cl}_2]$ <sup>[7]</sup>,它是通过  $[\text{NiCl}_2(\text{Ph} - \text{Me}_2\text{P})_2]$  与  $6,6' - (\text{B}_{10}\text{H}_{13})_2\text{O}$  在二氯甲烷和乙醚的混合溶剂中反应得到.  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  与  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$  在乙二醇中反应,也得到了两个降解产物:  $[(\text{PPh}_3)\text{ClHRuB}_9\text{H}_6(\text{PPh}_3)_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})]$ <sup>[18]</sup> 和  $[(\text{PPh}_3)\text{ClHRuB}_9\text{H}_5(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2(\text{PPh}_3)_2]$ ,表明降解反应较易发生.

#### 3.3 单晶结构描述

簇合物 1,2 和 3 的晶体学数据由表 1 给出.有关键长数据由表 2 给出.

表 1 簇合物 1,2 和 3 的晶体学数据

簇合物化学式	1 $\text{C}_{32}\text{H}_{35}\text{B}_{10}\text{NiO}_2\text{PS}_2 \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_4$	2 $\text{C}_{32}\text{H}_{33}\text{B}_{10}\text{NiO}_2\text{PS}_2$	3 $\text{C}_{39}\text{H}_{37}\text{B}_{10}\text{NiO}_3\text{PS}_3$
分子量 ( $M_r$ )	756.59	711.48	847.67
晶系	单斜	单斜	单斜
空间群	$P 2_1/n$	$P 2_1/c$	$P 2_1/a$
晶胞参数	$a = 1.1043(5)\text{nm}$ $b = 1.5524(3)\text{nm}$ $c = 2.3016(3)\text{nm}$ $\beta = 91.28(2)^\circ$	$a = 1.1959(3)\text{nm}$ $b = 1.4696(4)\text{nm}$ $c = 2.0203(4)\text{nm}$ $\beta = 91.54(2)^\circ$	$a = 2.0886(7)\text{nm}$ $b = 0.9370(2)\text{nm}$ $c = 2.2433(5)\text{nm}$ $\beta = 104.46(2)^\circ$
体积 ( $\text{nm}^3$ )	3.945(2)	3.549(2)	4.251(2)
Z	4	4	4
密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	1.274	1.331	1.324
线性吸收系数 ( $\text{cm}^{-1}$ )	6.70	7.40	6.79
$F(000)$	1572	1464	1744
数据收集范围	$1.58 \sim 24.99^\circ$	$1.70 \sim 23.97^\circ$	$0 \sim 25.01^\circ$
收集衍射点	7114	5741	6947
观察衍射点 [ $I > 2(I)$ ]	4959	3932	4711
GOF	0.986	1.065	1.72
吻合因子	$R = 0.0428$ , $WR = 0.1253$	$R = 0.0321$ , $WR = 0.0857$	$R = 0.0380$ , $WR = 0.0490$
最后的差值付立叶图上最高峰 ( $\text{e}/\text{nm}^3$ )	$6.45 \times 10^{-4}$	$3.61 \times 10^{-4}$	$4.564 \times 10^{-4}$

**3.3.1 簇合物 1** 簇合物 1 的晶体结构如图 1 所示. 簇合物 1 为巢式十一顶构型, 镍原子在开口的  $\text{NiB}_4$  面上, 它与一个三苯基膦配体、两个硫原子和四个硼原子相连.  $\text{Ni}(7)-\text{P}(1)$  的距离为  $0.23343(13) \text{ nm}$ , 比  $[(\text{PhMe}_2\text{P})_2\text{NiB}_9\text{H}_7\text{Cl}_2]^{[2.258(1)]^{[7]}}$ ,  $[\text{Ni}(\text{PhCOS})_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)]$  (平均距离  $0.2156 \text{ nm}$ )<sup>[19]</sup> 中  $\text{Ni}-\text{P}$  键的距离稍长, 这可能是簇合物 1 中位阻较大的缘故. 两个硫代苯甲酸根在簇外与镍和硼原子键合, 形成两个五元环  $\text{Ni}(7)-\text{S}(1)-\text{C}(1)-\text{O}(1)-\text{B}(2)$ ,  $\text{Ni}(7)-\text{S}(2)-\text{C}(2)-\text{O}(2)-\text{B}(3)$ .  $\text{Ni}(7)-\text{B}(2)$  和  $\text{Ni}(7)-\text{B}(3)$  之间的距离分别为  $0.2092(4) \text{ nm}$  和  $0.2087(4) \text{ nm}$ , 它们都比  $[\text{Ni}(\text{B}_{10}\text{H}_{12})_2]^{2-}$  中相应  $\text{Ni}-\text{B}$  之间的距离短; 而未参与环化的  $\text{Ni}(7)-\text{B}(8)$  [ $0.2168(4) \text{ nm}$ ],  $\text{Ni}(7)-\text{B}(11)$  [ $0.2203(4) \text{ nm}$ ] 的距离则与  $[\text{Ni}(\text{B}_{10}\text{H}_{12})_2]^{2-}$  中相应  $\text{Ni}-\text{B}$  之间的距离相近<sup>[20]</sup>, 表明环化作用能够增强  $\text{Ni}-\text{B}$  之间的成键. 在簇合物中,  $\text{B}(8)-\text{B}(9)$ ,  $\text{B}(10)-\text{B}(11)$  之间分别有一氢桥键, 键长与文献<sup>[20]</sup>相符.

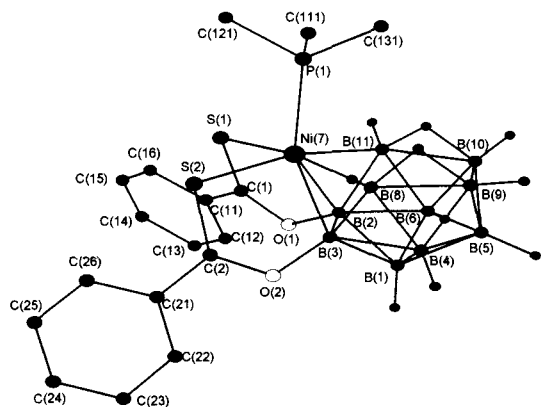


图 1 簇合物 1 的结构

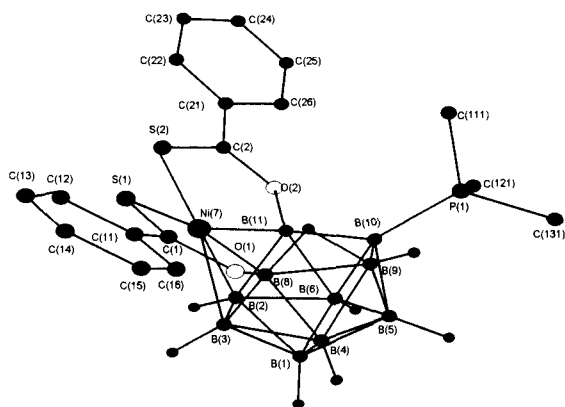


图 2 簇合物 2 的结构

在簇合物中,  $\text{Ni}(7)-\text{S}(1)$  和  $\text{Ni}(7)-\text{S}(2)$  之间的距离分别为  $0.22735(11) \text{ nm}$  和  $0.23118(13) \text{ nm}$ . 二者均比配合物  $[\text{Ni}(\text{PhCOS})_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)]$  中  $\text{Ni}-\text{S}$  键的平均距离 ( $0.2231 \text{ nm}$ ) 长<sup>[19]</sup>. 这可能是由于簇合物 1 中两个五元环之间的空间效应引起的. 因为两个五元环在硼笼的同一侧,  $\text{S}(1)-\text{Ni}(7)-\text{S}(2)$  之间的键角为  $87.86(5)^\circ$ , 成环的碳原子连有体积较大的苯环. 位阻效应使  $\text{Ni}-\text{S}$  之间的距离增大.  $\text{S}(1)-\text{C}(1)$  [ $0.1664(4) \text{ nm}$ ],  $\text{S}(2)-\text{C}(2)$  [ $0.1684(4) \text{ nm}$ ] 的键长明显比  $\text{S}-\text{C}$  (约  $0.18 \text{ nm}$ ) 单键短,  $\text{C}(1)-\text{O}(1)$  [ $0.1296(4) \text{ nm}$ ],  $\text{C}(2)-\text{O}(2)$  [ $0.1286(4) \text{ nm}$ ] 的键长比  $\text{C}=\text{O}$  双键距离长<sup>[19]</sup>, 表明  $\text{O}-\text{C}-\text{S}$  基团存在离域键. 由于共轭作用,  $\text{B}-\text{O}$  键长 [ $\text{B}(8)-\text{O}(1)$ ,  $0.1473(4) \text{ nm}$ ;  $\text{B}(11)-\text{O}(2)$ ,  $0.1483(4) \text{ nm}$ ] 比其它金属硼烷簇合物中  $\text{B}-\text{OR}$  ( $\text{R}$  为烷基) 键 (键长在  $0.137 \sim 0.140 \text{ nm}$  之间) 稍长<sup>[21-24]</sup>.

**3.3.2 簇合物 2** 簇合物 2 也为巢式十一顶构型. 镍原子只与两个硫原子和四个硼原子成键, 两个硫代苯甲酸根也在簇外形成两个五元环  $\text{Ni}(7)-\text{S}(1)-\text{C}(1)-\text{O}(1)-\text{B}(8)$ ,  $\text{Ni}(7)-\text{S}(2)-\text{C}(2)-\text{O}(2)-\text{B}(11)$ .  $\text{Ni}(7)-\text{B}(8)$  和  $\text{Ni}(7)-\text{B}(11)$  之间的距离分别为  $0.2080(4) \text{ nm}$  和  $0.2085(4) \text{ nm}$ , 它们都比  $[\text{Ni}(\text{B}_{10}\text{H}_{12})_2]^{2-}$  中相应  $\text{Ni}-\text{B}$  之间的距离短; 而未参与环化的  $\text{Ni}(7)-\text{B}(2)$  [ $0.2159(4) \text{ nm}$ ],  $\text{Ni}(7)-\text{B}(3)$  [ $0.2121(4) \text{ nm}$ ] 的距离则与  $[\text{Ni}(\text{B}_{10}\text{H}_{12})_2]^{2-}$  中相应  $\text{Ni}-\text{B}$  之间的距离相近<sup>[20]</sup>, 进一步表明环化作用能够增强  $\text{Ni}-\text{B}$  之间的成键.

在簇合物中, 一个三苯基膦配体与硼笼键合,  $\text{P}(1)-\text{B}(10)$  的距离为  $0.1910(3) \text{ nm}$ , 与其它金属硼烷簇合物一致<sup>[25-27]</sup>. 但  $\text{B}(10)-\text{B}(11)$  [ $0.1684(4) \text{ nm}$ ] 和  $\text{B}(10)-\text{B}(9)$  [ $0.1865(4) \text{ nm}$ ] 之间的距离则分别比  $[\text{Ni}(\text{B}_{10}\text{H}_{12})_2]^{2-}$  中相应  $\text{B}-\text{B}$  之间的距离短  $0.0156 \text{ nm}$  和  $0.0105 \text{ nm}$ . 这是因为  $\text{PPh}_3$  中的  $\text{P}$  作为一个两电子供体, 等价于  $\text{H}-$  配体. 这样,  $\text{B}(10)$ ,  $\text{B}(11)$  之间不再由三中心二电子键连接而是形成二中心二电子键. 同样,  $\text{B}(10)$  上电子云密度的增加也使得  $\text{B}(10)-\text{B}(9)$  的成键能力增强.  $\text{B}(8)-\text{B}(9)$  之间也有一氢桥键.

在簇合物 2 中, 两个五元环  $\text{Ni}(7)-\text{S}(1)-\text{C}(1)-\text{O}(1)-\text{B}(8)$ ,  $\text{Ni}(7)-\text{S}(2)-\text{C}(2)-\text{O}(2)-\text{B}(11)$  均为平面, 二者之间的夹角为  $26.57(8)^\circ$ . 这两个平面分布在由  $\text{Ni}(7)$ ,  $\text{B}(1)$ ,  $\text{B}(5)$  原子形成的假镜面的两侧.  $\text{Ni}(7)-\text{S}(1)$  和  $\text{Ni}(7)-\text{S}(2)$  之间的距离分别为  $0.22056(10) \text{ nm}$  和  $0.22135(10) \text{ nm}$ , 与文献

[24] 中 Ni—S 键的平均距离 (0.2231 nm) 相近. S(1)—C(1) [0.1675(3) nm], S(2)—C(2) [0.1683(3) nm] 的键长明显比 S—C (约 0.18 nm) 单键短, C(1)—O(1) [0.1290(4) nm], C(2)—O(2) [0.1285(4) nm] 的键长比 C=O 双键距离长<sup>[19]</sup>, 也表明 O—C—S 基团存在离域键.

**3.3.3 簇合物 3** 簇合物 3 的晶体结构如图 3 所示. 簇合物 3 也为巢式十一顶构型. 镍原子则与三个硫原子和四个硼原子成键. 三个硫代苯甲酸根在簇外形成三个五元环 Ni(7)—S(1)—C(1)—O(1)—B(3), Ni(7)—S(2)—C(2)—O(2)—B(8), Ni(7)—S(3)—C(3)—O(3)—B(11). 这是第一个具有三个簇外环化的金属硼烷簇合物. 簇合物 3 可认为是在簇合物 2 的基础上再加一个簇外环化的硫代苯甲酸根. 未参与环化的 Ni(7)—B(2) [0.2119(4) nm] 的距离与 [Ni(B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> 中相应 Ni—B 之间的距离相近<sup>[20]</sup>, 而参与环化的 Ni(7)—B(3) [0.2080(4) nm], Ni(7)—B(8) [0.2109(4) nm] 和 Ni(7)—B(11) [0.2118(4) nm] 之间的距离比文献[20]中相应 Ni—B 之间的距离短; 从而进一步证实环化作用能够增强 Ni—B 之间的成键. 在簇合物中, 也有一个三苯基膦配体与硼笼键合, 相应的键长与簇合物 2 相近. 同时, 参与环化的硫代苯甲酸根中 O—C—S 基团也存在离域作用, 与簇合物 1, 2 相同.

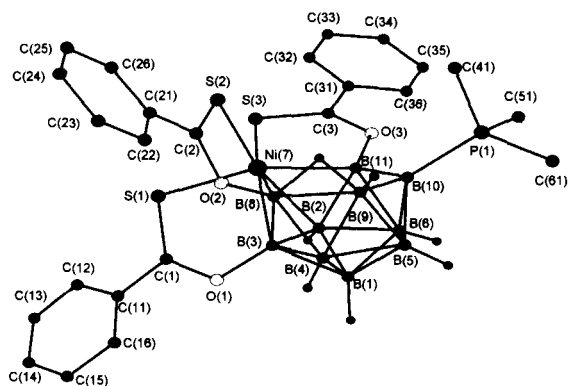


图 3 簇合物 3 的结构

**3.3.4 三个簇合物的结构比较** 三个簇合物有一些相似之处: (1) 都是十一顶巢式构型, 具有巢式构型的特征. (2) 由于形成了簇外环化, Ni—B 之间的成键能力增强, 使得这三个十一顶巢式簇合物比较稳定. (3) 环化和共轭作用, 使 S—C 键长明显缩短, C—O, B—O 键长增加.

三个簇合物有许多不同之处: (1) 环化的位置不同: 簇合物 1 的环化出现在 B(2), B(3) 位上, 而簇合物 2 则出现在 B(8), B(11) 位上, 簇合物 3 则与

B(3), B(8), B(11) 环化. (2) 在簇合物 2 中, 由于两个五元环位于假镜面的两侧, 没有空间位阻, 使得 Ni—S 之间的键长较短. 在簇合物 1 中, 两个五元环处于硼笼的同一侧, 具有一定的位阻, 所以 Ni—S 键较长. 而在簇合物 3 中, 空间位阻更大, 使得 Ni(7)—S(2)—C(2)—O(2)—B(8) 五元环扭曲, Ni—S 之间的距离最长. (3) 由于簇合物 2, 3 中一个三苯基膦配体接到了硼笼上, P 作为一个两电子供体, 使 B(10), B(11) 形成正常的二中心二电子键, 因而也影响到其它 B—B 键; 而在簇合物 1 中, B(10) 上未有三苯基膦配体, 其成键与其它十一顶巢式簇合物相同.

表 2 簇合物 1, 2, 3 的有关键长 (nm)

	1	2	3	文献[20]
Ni(7)—S(1)	0.22735(1)	0.22056(10)	0.2328(1)	
Ni(7)—S(2)	0.23118(13)	0.22135(10)	0.2349(2)	
Ni(7)—S(3)			0.2232(1)	
Ni(7)—B(2)	0.2092(4)	0.2159(4)	0.2119(4)	0.211
Ni(7)—B(3)	0.2087(4)	0.2121(3)	0.2080(4)	0.218
Ni(7)—B(8)	0.2168(4)	0.2080(4)	0.2109(4)	0.224
Ni(7)—B(11)	0.2203(4)	0.2085(3)	0.2118(4)	0.222
P(1)—B(10)		0.1910(3)	0.1898(4)	
B(8)—B(9)	0.1838(6)	0.1807(5)	0.1822(6)	0.183
B(9)—B(10)	0.1911(7)	0.1865(4)	0.1839(6)	0.197
B(10)—B(11)	0.1841(6)	0.1684(4)	0.1691(6)	0.184
S(1)—C(1)	0.1664(4)	0.1675(3)	0.1652(4)	
S(2)—C(2)	0.1680(4)	0.1683(3)	0.1673(4)	
S(3)—C(3)			0.1652(4)	
C(1)—O(3)			0.1289(4)	
B(2)—O(1)	0.1296(4)	0.1290(4)	0.1311(4)	
C(2)—O(2)	0.1286(4)	0.1285(4)	0.1310(4)	
C(3)—O(1)	0.1486(4)			
B(3)—O(2)	0.1463(5)			
B(3)—O(1)			0.1482(5)	
B(8)—O(1)		0.1473(1)		
B(8)—O(2)			0.1469(5)	
B(11)—O(2)		0.1483(4)		
B(11)—O(3)			0.1490(4)	

## References

- 1 A. K. Saxena, N. S. Hosmane, *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 1081.
- 2 J. Plešek, *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 269.
- 3 M. F. Hawthorne, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 950.
- 4 M. F. Hawthorne, *Mol. Struct. Energ.*, **1988**, 5, 225.

- 5 N. N. Greenwood, *Pure & Appl. Chem.*, **1983**, 55, 1341.
- 6 X. L. R. Fontaine, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, M. Thornton – Pett, P. J. Zheng, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1987**, 1717.
- 7 N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, W. S. McDonald, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1985**, p. 953.
- 8 P. Kaur, J. D. Kennedy, M. Thornton – Pett, T. Jelinek, B. Stibr, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1997**, 1775.
- 9 Zheng Pei – Ju, *unpublished results*.
- 10 YAO Hai – Jun, FU Jun, JIN Ruo – Shui, WEI Jing – De, CHEN Jian, ZHENG Pei – Ju, *Chin. J. Chem.*, **1995**, 14, 364.
- 11 YAO Hai – Jun, HU Chun – Hua, DOU Jian – Min, WEI Jing – De, JIN Ruo – Shui, LI Wen, ZHENG Pei – Ju, *Polyhedron*, **1998**, 17, 1877.
- 12 J. E. Crook, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, W. S. McDonald, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1983**, 83.
- 13 R. S. Coldicott, “*Current Topics in the Chemistry of Boron*”, ed. by G. W. Kabalka, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1994**, 297.
- 14 L. A. Leites, *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 279.
- 15 F. Klanberg, P. A. Wegner, G. W. Parshall, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.*, **1968**, 7, 2072.
- 16 D. V. Howe, C. J. Jones, R. J. Wiersema, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, **1971**, 10, 2516.
- 17 G. B. Dencon, J. H. S. Green, *Spectrochim Acta*, **1968**, 24A, 845.
- 18 YAO Hai – Jun, HU Chun – Hua, DOU Jian – Min, SUN Jie, WEI Jing – De, JIN Ruo – Shui, ZHENG Pei – Ju, *Acta Cryst.*, submitted.
- 19 K. Ramalingam, G. Aravamudam, M. Seshasayee, B. Verghese, *Acta Cryst.*, **1987**, C43, 471.
- 20 L. J. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 114.
- 21 J. E. Crook, M. Elrington, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, J. D. Woollins, *Polyhedron*, **1984**, 3, 901.
- 22 M. Bown, X. L. R. Fontaine, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, M. Thornton – Pett, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1988**, 925.
- 23 X. L. R. Fontaine, H. Foekes, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, M. Thornton – Pett, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1987**, 2417.
- 24 M. Elrington, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, M. Thornton – Pett, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1986**, 2277.
- 25 J. E. Crook, M. Elrington, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, M. Thornton – Pett, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1985**, 240.
- 26 J. Bould, J. E. Crook, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, M. Thornton – Pett, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1990**, 1441.
- 27 J. Bould, J. E. Crook, J. D. Kennedy, W. S. McDonald, *Inorg. Chem. Acta*, **1993**, 203, 193.
- 28 J. D. Kennedy, *Prog. Inorg. Chem.*, **1986**, 34, 211.

(Ed. CHENG Biao)

(DONG Hua – Zhen)