[Highlight]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201712191

www.whxb.pku.edu.cn

过渡金属与主族重元素多重键： $\text{Fe}\equiv\text{A}$ 三重键($\text{A} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$)

方维海

北京师范大学化学学院, 北京 100875

Multiple Bonding between Transition Metal and Heavier Main-Group Elements: The $\text{Fe}\equiv\text{A}$ Triple Bonds ($\text{A} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$)

FANG Weihai

College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875, P. R. China.

Email: Fangwh@bnu.edu.cn

多重键是一类极为重要的化学键，而主族元素和过渡金属元素之间的多重键在无机化学、材料科学和催化科学等领域具有重要应用，因而长期以来受到人们的广泛关注。自从二十世纪中期以来，大量包含过渡金属 $\text{TM}\equiv\text{C}$ 和 $\text{TM}\equiv\text{N}$ 三重键的化合物被合成出来，这些多重键化合物表现出了独特的成键特性以及丰富多样的反应特性¹⁻³。与较轻的主族元素不同，重的主族元素原子由于其 ns 和 np 价轨道半径差别大，比较难以形成多重键⁴。

最近，清华大学李隽教授课题组和复旦大学周鸣飞教授课题组合作，首次的气相条件下制备和表征了具有 $\text{Fe}\equiv\text{A}$ ($\text{A} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) 三重键的 $\text{AFe}(\text{CO})_3^-$ 配合物离子，相关结果发表在 *Angewandte Chemie International Edition* 上⁵，清

华大学王佳琦博士和东华大学池超贤博士是论文的共同第一作者。他们利用脉冲激光溅射-超声分子束载带技术在气相条件下制备了包含过渡金属铁和主族元素 As , Sb 和 Bi 的异核羰基配合物负离子。飞行时间质谱探测表明，产物主要形成了分子式为 $\text{AFe}(\text{CO})_3^-$ 的负离子。他们利用质量选择-红外光解离光谱实验方法获得了三种离子的红外光谱。三种离子的红外振动光谱在 CO 伸缩振动频率区域均只有两个谱峰，表明三种离子均具有 C_{3v} 对称性，其中三个 CO 配体均配位在铁原子上。

为了深入理解 $\text{AFe}(\text{CO})_3^-$ 三种离子的结构和阐明其电子结构和成键特性，他们运用电子结构方法，对 $\text{AFe}(\text{CO})_3^-$ ($\text{A} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}, \text{Mc}$) 离子进行了系统的理论研究。结果显示这些离子的最稳定结构均为 C_{3v} 对称性的、具有 $\text{A}-\text{Fe}$ 键的 $\text{A}-$

$\text{Fe}(\text{CO})_3^-$ 几何构型。理论模拟的 $\text{AFe}(\text{CO})_3^-$ ($\text{A} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) 三种离子的红外光谱与实验光谱完全吻合。计算所得的 $\text{A}-\text{Fe}$ 键的键长与 A 和铁原子共价三键的半径之和非常接近, 理论有效键级接近 3.0, 表明这三种离子均具有 $\text{A}\equiv\text{Fe}$ 三重键。化学成键和能量分解分析表明, $\text{AFe}(\text{CO})_3^-$ 是由基态 A 原子(^4S) 的 np 轨道和激发态 $\text{Fe}(\text{CO})_3^-$ ($^4\text{A}_2$) 的 $3d/4p$ 杂化轨道相互作用形成一个 $\text{Fe}-\text{A}$ σ 键和两个简并的 $\text{Fe}=\text{A}$ π 键。其中 Fe 的 $3d/4p$ 杂化轨道与 A 的 np 轨道之间的“三轨道相互作用”对 $\text{A}\equiv\text{Fe}$ 成键发挥了重要作用。

这一研究结果证实了后过渡金属和重主族元素原子之间可以形成有效的三重键。这些结果与这两个研究团队此前发现铀-铁三重键化合物一起⁶, 丰富了重元素的成键方式, 也为进一步宏观合成具有后过渡金属-重主族元素多重键的化合

物及其在材料、催化等领域的应用提供了重要的基础。

References

- (1) Cundari, T. R. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 807. doi: 10.1021/cr980406i
- (2) Schrock, R. R. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 145. doi: 10.1021/cr0103726
- (3) Mindiola, D. J. *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 813. doi: 10.1021/ar0500113
- (4) Power, P. P. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463. doi: 10.1021/cr9408989
- (5) Wang, J. Q.; Chi, C. X.; Hu, H. S.; Meng, L. Y.; Luo, M. B.; Li, J.; Zhou, M. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *57*, 542. doi: 10.1002/anie.201709875
- (6) Chi, C. -X.; Wang, J. -Q.; Qu, H.; Li, W. -L.; Meng, L. -Y.; Luo, M. -B.; Li, J.; Zhou, M. -F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 6932. doi: 10.1002/anie.201703525