

УДК 546.718

ХИМИЯ КЛАСТЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЕХНЕЦИЯ

*Спицын В. И., Кузина А. Ф., Облова А. А.,
Крючков С. В.*

Рассмотрены результаты работ, опубликованных до 1983 г. включительно и посвященных синтезу, исследованию молекулярного и электронного строения; а также химических и физико-химических свойств биядерных и полиядерных кластерных соединений технеция. Показано, что большинство химических и физико-химических свойств кластерных соединений технеция аналогичны свойствам подобных соединений других *d*-переходных элементов. Однако по ряду свойств кластеры технеция отличаются от кластеров других переходных элементов, что объяснено с точки зрения современных теоретических концепций.

Библиография — 106 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	637
II. Синтез, молекулярное и электронное строение	637
III. Химические свойства в растворах	662
IV. Термохимическое поведение	667

I. ВВЕДЕНИЕ

Технеций [1], являясь типичным представителем *d*-переходных элементов второго переходного ряда, по большинству свойств близок к рению и, в некоторых случаях, к молибдену. Так как известно [2—4], что наибольшая способность переходных элементов к кластерообразованию с лигандами слабого поля проявляется у элементов VI и VII групп, то технеций попадает в число наиболее сильных кластерообразователей. Однако долгое время для технеция был известен лишь один анион $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{2-}$, в котором проявлялась сильная связь металл—металл (M—M). Отсутствие данных об этой области химии кластерных соединений обусловлено в первую очередь малой доступностью технеция и его радиоактивностью.

Комплексы технеция в низших степенях окисления неустойчивы и, как правило, образуются с лигандами сильного поля, а с лигандами слабого поля комплексы существуют лишь при наличии связей металл—металл [1]. Таким образом, химию комплексов технеция в степенях окисления ниже 3+ с лигандами слабого поля можно по-существу рассматривать как химию кластерных соединений этого элемента.

Работы по химии кластерных соединений технеция в СССР были начаты в начале 70-х годов в Институте физической химии АН СССР после получения весовых количеств данного элемента из отходов переработки ядерного топлива атомных реакторов [1]. В данном обзоре рассмотрено современное состояние химии кластерных соединений технеция, обобщены и проанализированы результаты исследования молекулярного и электронного строения биядерных и полиядерных комплексов технеция со связями металл—металл. Большое внимание уделено вопросам синтеза кластерных соединений технеция и исследования их химических и физико-химических свойств.

II. СИНТЕЗ, МОЛЕКУЛЯРНОЕ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ

Можно выделить два способа синтеза кластерных соединений технеция с лигандами слабого поля. Первый способ [5] заключается в восстановлении пертехнетат-ионов в среде концентрированной соляной кис-

Физико-химические свойства кластерных соединений технеция

№ п/п	Соединение, [методика синтеза]	n, (n)	Магнитные свойства		θ (Tc ₃ d _{5/2}), эВ; δ (X), эВ; ссылки	Структурные данные					
			$\mu_{\text{эфф.}}$, 300° К; $\mu_{\text{эфф.}}$, 80° К; 0	Ссылки		Пр. гр., (Z)	a, Å b, Å c, Å	α , град; β , град; γ , град	R(Tc—Tc), Å	R(Tc—L _{экв}), Å; R(Tc—L _{акс}), Å	Ссылки
1	K ₃ [Tc ₂ Cl ₈ O ₂], [11, 13]	4,5; (2,0)	4,15; 3,69; —40	[13]	256,8; 268,9; [13,57]	—	—	—	—	—	—
2	TcO ₂ , [66]	4,0; (1,0)	1,5; 1,0; —200	[13]	255,2; —; [57]	—	5,53 (1); 4,79 (1); 5,53 (1)	90; 120; 90	~2,5	—	[66]
3	[Tc ₂ (H ₂ EDTA) ₂ μ-O ₂]·5H ₂ O, [65]	4,0; (~2,0)	Д	[65]	—	Pna2 ₁ ; (4)	18,41 (1); 10,96 (1); 16,25 (1)	90; 90; 90	2,331 (1)	μ=O —1,913 (8); O—2,011 (7); N—2,207 (16)	[65]
4	[(C ₄ H ₉) ₄ N] ₂ [Tc ₂ Cl ₈], [13, 22, 27, 51]	3,0; (4,0)	Д	[13,22]	255,8; 268,5; [57]	P2 ₁ /c; (4)	10,915 (1); 15,382 (3); 16,469 (2)	90; 122,37; 90	2,147 (4)	2,33 (1)	[27]
5	[(C ₄ H ₉) ₄ N] ₂ [Tc ₂ Br ₈], [13, 22]	3,0; (4,0)	Д	[13,22]	—	—	—	—	—	—	—
6	Tc ₂ [(CH ₃) ₃ CCOO] ₄ Cl ₂ , [17]	3,0; (4,0)	Д	[17]	—	I4/m; (2)	11,515 (2) 11,515 (2) 10,625 (3)	90; 90; 90	2,192 (1)	2,032 (4); 2,408 (4)	[17]
7	Tc ₂ (CH ₃ COO) ₄ Cl ₂ , [49] K ₈ (H ₃ O)[Tc ₂ Cl ₈] ₃ ·3H ₂ O, [6]	3,0; (4,0)	Д	[49]	—	—	— 12,80 (5); 12,80 (5); 8,30 (4)	— 90; 90; 120	— 2,144 (17)	— 2,38 (13) 3,53 (1)	— [25,26]

8	$K_3[Tc_2Cl_8] \cdot 2H_2O$, [16] $K_6'K_{3-x}''(H_3O)_x[Tc_2Cl_8] \cdot nH_2O$ **	2,5; (3,5)	1,74; 1,74; 0	[13,47]	255,5; 269,0; [57]	$P_{3,21};$ (3)	12,838 (3); 12,838 (3); 8,197 (2)	90; 90; 120	2,117 (2)	2,364 (16); 3,579 (3)	[16]
9	$Cs_3[Tc_2Cl_8] \cdot 2H_2O$, [6]	2,5; (3,5)	2,17; —; —	[6]	—	$P_{3,21};$ (3)	12,90 (5); 12,90 (5); 8,70 (4)	90; 90; 120	—	—	[25,26]
10	$(NH_4)_3[Tc_2Cl_8] \cdot 2H_2O$, [5, 6]	2,5; (3,5)	1,74; 1,74; 0	[13]	255,5; 269,0; [13,57]	$P_{3,21}$ (3)	13,04 (2); 13,04 (2); 8,40 (1)	90; 90; 120	2,13 (1)	2,36 (3); —	[14,15]
11	$Y[Tc_2Cl_8] \cdot 2H_2O$, [5, 21]	2,5; (3,5)	~1,74; —; —	[21]	—	$P_{42,2};$ (4)	11,712 (2); 11,712 (2); 7,661 (2)	90; 90; 90	2,105 (1)	2,363 (4); —	[21]
12	$(C_5H_5NH)_3 \cdot [Tc_2Cl_8] \cdot 2H_2O$, [7]	2,5; (3,5)	~1,8; —	[7]	—	—	—	—	—	—	—
13	$(C_9H_7NH)_3[Tc_2Cl_8] \cdot 2H_2O$, [8]	2,5; (3,5)	2,08; 1,84; —	[8]	—	—	—	—	—	—	—
14	$[(C_4H_9)_4N]_3[Tc_2Cl_8]$, [13, 22]	2,5; (3,5)	1,73; 1,74; 0	[13]	—	—	—	—	—	—	—
15	$K_3[Tc_2Br_8] \cdot 2H_2O$, [13]	2,5; (3,5)	1,73; 1,73; 0	[13]	—	$P_{3,21};$ (3)	13,63 (1); 13,63 (1); 8,46 (1)	90; 90; 120	—	—	[13]
16	$(NH_4)_3[Tc_2Br_8] \cdot 2H_2O$, [13]	2,5; (3,5)	1,73; 1,73; 0	[13]	—	—	—	—	—	—	—

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

п/п №	Соед. нене, [методика синтеза]	m, (n)	Магнитные свойства		v (Tc ₂ Id ₂), эВ; v (X), эВ; ссылки	Структурные данные							Ссылка
			μ _{эф} ф. 300 °К; μ _{эф} ф. 80° К; 0	Ссылки		Пр., гр.; (Z)	a, Å b, Å c, Å	α, град; β, град; γ, град	R (Tc ₂ -Tc), Å	R (Tc-L _{экв}), Å; R (Tc-L _{акс}), Å			
17	[Tc ₂ (C ₆ H ₅ N) ₂ Cl ₂], [39]	2,5; (3,5)	1,8; —; —	[39]	255,3; 268,8; [57]	—	—	—	—	—	—	—	
18	[Tc ₂ (CH ₃ COO) ₄ Cl], [9]	2,5; (3,5)	1,73; 1,75; 0	[13,47]	255,8; 268,3; [57]	C2/c; (1)	45,035 (3); 7,801 (1); 12,894 (4)	90; 109,65; 90	2,117 (1)	2,065 (5); 2,656 (1)	[36]		
19	K[Tc ₂ (CH ₃ COO) ₄ Cl ₂], [9]	2,5; (3,5)	1,73; 1,74; 0	[13,47]	255,8; 268,2; [57]	P4 ₂ /n; (4)	11,9885 (3); 11,9885 (3); 11,4443 (2)	90; 90; 90	2,1260 (5)	2,07 (1); 2,589 (1)	[38]		
20	[Tc ₂ (o-C ₅ H ₄ ON) ₄ Cl], [18]	2,5; (3,5)	1,7; — —	[18]	—	I4/m; (2)	11,793 (3); 11,793 (3); 7,454 (1)	90; 90; 90	2,095 (1)	2,087 (3); 2,679 (1)	[18]		
21	[Tc ₂ (CH ₃ COO) ₄ Br], [10]	2,5; (3,5)	1,74; 1,74; 0	[13,47]	255,7; 181,4; [57]	C2/m; (1)	7,102 (3); 14,772 (4); 7,095 (2)	90; 113,36; 90	2,112 (1)	2,060 (4); 2,843 (1)	[37]		
22	Tc ₂ O ₅ ·nH ₂ O, [13, 23]	2,5; (3,5)	1,75; 1,74; 0	[13]	255,9; —; [57]	—	—	—	—	—	—	—	
23	M ₂ [Tc ₂ Cl ₆]·nH ₂ O, M=NH ₄ , K, [10, 13]	2,0; (5,6)	Д	[10]	254,9; 268,9; [57]	—	—	—	—	—	—	—	

24	$M_2[Tc_2Br_6] \cdot nH_2O$, $M = NH_4, K, [10, 13]$	2,0; (5,0)	Д	[10]	254,6; 181,4; [57]	—	—	—	—	—	
25	$\{(R)_4N\}_2[Tc_2X_6]$; $R = C_2H_5, C_4H_9$; $X = Cl, Br, [13]$	2,0; (5,0)	Д	[13]	—	—	—	—	—	—	
26	$[(CH_3)_4N]_2 \cdot [Tc_2Cl_6\mu-Cl_6]Cl_2, [12, 13]$	1,83; (4,0); (0,5)	$\sim 1,7$; $\sim 1,6$; 0	[12, 13]	254,6; 268,9; 270,5; [13]	P_{cmn} ; (4)	11,583 (2); 13,527 (3); 24,387 (3)	80; 90; 90	2,16 (1) 2,69 (1)	2,38 (1); $\mu-Cl-2,38 (2)$; $\sim 3,0$	[79]
27	$[(CH_3)_4N]_2[Tc_2Cl_6\mu-Cl_6], [12]$	1,67; (3,0); (1,0)	$\sim 1,1$; $\sim 0,8$; —	[12]	—	P_1 ; (2)	11,614 (4); 11,633 (4); 14,017 (6)	69,66; 65,89; 60,13	2,22 (1); 2,57 (1)	2,40 (1); $\mu-Cl-2,45 (1)$; $\sim 3,2$	[76]
28	$[H_3O(H_2O)_3]_2 \cdot [Tc_2Br_6\mu-(Br, OH)_6]^*, [10, 13]$	1,67; (1,0)	$\sim 0,7$; $\sim 0,7$; —	[13]	—	$P_{2/c}$; (2)	9,258 (4); 9,211 (3); 17,437 (7)	90; 101,09; 90	2,59 (1)	2,55 (1); $\mu-Br-2,46 (2)$;	[79]
29	$[Tc_2Br_4\mu-Br_8]Br_2[H(H_2O)_2]_2^*, [10, 13]$	4,5; (4,0); (1,0); (0,5)	$\sim 1,0$; $\sim 0,6$; —	[13]	254,7; 181,4; 182,8; [57]	$P_{2/n}$; (2)	7,561 (2); 13,553 (5); 12,620 (3)	90; 102,62; 90	2,155 (3); 2,531 (2); 2,70 (2)	2,53 (2); $\mu-Br-2,51 (2)$; $\sim 3,0$	[78]
30	$[Tc_2Br_4\mu-Br_8]Br_2[H(H_2O)_2]_2^*, [12]$	4,5; (4,0); (1,0); (0,5)	$\sim 1,1$; $\sim 0,7$; —	[12]	—	$P_{2/a}$; (2)	22,151 (9); 9,026 (3); 9,396 (4)	90; 105,94; 90	2,152 (9); 2,520 (9); 2,69 (1)	2,52 (1); $\mu-Br-2,52 (1)$; $\sim 2,9$	[76]
31	$[Tc_2(CO)_{10}], [67]$	0; (1,0)	Д	[67]	—	—	14,65 (1); 7,18 (1); 14,93 (1)	90; 105,6; 90	3,04 (1)	2,00 (1); 1,90 (1)	[67]
32	$[MTc(CO)_{10}], M = Mn, Re, [71]$	0; (1,0)	Д	[71]	—	—	—	—	—	—	—

Вейса; m — формальная степень окисления технеция; n — формальная кратность связей $Tc-Tc$;

Обозначения: $\varepsilon(X)$ — энергия электронов остова Cl_{25} или Br_{29} ; 0 — константа Вейса; m — формальная степень окисления техниция; n — формальная кратность связей $Tc-Tc$;

Д — соединение диамагнитно; Пр. гр. — пространственная группа.

* В этих соединениях вместо молекул H_2O возможно присутствие ионов OH^- или H_3O^+ (или наборот).

** Результаты исследования, проведенного авторами обзора совместно с М. С. Григорьевым и П. А. Козьминим.

лоты с помощью металлического цинка. Другой путь синтеза, использованный авторами данного обзора [6—8], основан на восстановлении пертехнетат-ионов молекулярным водородом под давлением в автоклаве. Этот метод выгодно отличается тем, что образующиеся кристаллы хорошо сформированы и не содержат посторонних примесей. Первоначально автоклавный метод был разработан для синтеза биядерных кластеров технеция с анионами $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{3-}$ и неорганическими и органическими катионами [6—8]. В дальнейшем автоклавный метод получения кластеров оказался удобным и для синтеза более сложных кластеров технеция, в том числе и полиядерных [9—13]. Все известные к настоящему времени кластеры технеция условно можно разбить на группы, характеризующиеся близким молекулярным и электронным строением.

1. Биядерные кластерные соединения технеция с электронной конфигурацией центральных атомов $d^4 - d^5$

Данные соединения представляют собой наиболее многочисленную группу изученных кластеров технеция (табл. 1, соединения № 8—№ 22). На наш взгляд, это обусловлено большей устойчивостью кластеров $d^4 - d^5$ по сравнению с $d^4 - d^4$, а также тем, что первоначально для технеция были получены соединения с анионом $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{3-}$ [5—8, 14—16], которые в дальнейшем использовались для синтеза новых кластеров технеция [9—13, 17, 18].

а) Октахлородитехнетаты $M_3[\text{Tc}_2\text{Cl}_8] \cdot n \text{H}_2\text{O}$

Соединения этого типа впервые были получены при восстановлении пертехнетат-ионов в концентрированной соляной кислоте при температуре $\sim 100^\circ \text{C}$ с помощью металлического цинка [5]. Позднее данный способ с некоторыми изменениями использовался в других работах также для получения солей октахлородитехнетат-ионов [17—22]. Восстановление пертехнетат-ионов в данных условиях, как правило, сопровождается образованием коричневых растворов, быстро окисляющихся на воздухе до зеленовато-голубых с величиной $\lambda_{\text{max}} \sim 615 \text{ нм}$ [5], соответствующей поглощению света ионами $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{3-}$. При добавлении в эти растворы солей с катионами $M^+ = \text{K}^+, \text{NH}_4^+, {}^{1/3}\text{Y}^{3+}$ или $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ образуются кристаллы комплексов с общей брутто-формулой $M_3[\text{Tc}_2\text{Cl}_8] \cdot n \text{H}_2\text{O}$ [17—22] (табл. 1).

Другой способ синтеза октахлородитехнетатов заключается в восстановлении комплексов технеция (IV)—(VII) в концентрированной соляной кислоте молекулярным водородом под давлением в автоклаве при $120\text{—}180^\circ \text{C}$ [6—8, 11—13]. Как и при восстановлении металлическим цинком, автоклавное восстановление сопровождается образованием коричневых растворов ($\lambda_{\text{max}} = 465 \text{ нм}$), быстро окисляющихся на воздухе до зеленовато-голубых ($\lambda_{\text{max}} = 645 \text{ нм}$). Восстановление в автоклаве происходит при начальном давлении водорода $\sim 3 \text{ МПа}$. При использовании в синтезе в качестве исходных соединений комплексов технеция (IV) рабочая температура автоклава должна быть на $20\text{—}40^\circ \text{C}$ выше, чем в случае пертехнетатов, так как гексагалогенотехнетаты (IV), как правило, менее растворимы, чем соответствующие пертехнетаты. Автоклавным способом были выделены соединения состава $M_3[\text{Tc}_2\text{Cl}_8] \cdot n \text{H}_2\text{O}$, где $M^+ = \text{K}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+, \text{PyH}^+, \text{ChinH}^+$.

Все октахлородитехнетаты представляют собой вещества кристаллизующиеся в виде темных шестигранных игл, при измельчении которых образуется светло-серый порошок. Комплексы растворяются в соляной кислоте с образованием бирюзовых растворов, быстро окисляющихся на воздухе или диспропорционирующих в его отсутствие при малых ($\sim 10^{-4}$ моль/л) и сравнительно устойчивых при больших ($\sim 10^{-1}$ моль/л) концентрациях ионов $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{3-}$. Данные соединения плохо растворимы в полярных органических растворителях (кластеры с органическими катионами растворяются лучше). В неполярных растворителях октахло-

родитехнетаты не растворяются, в воде и щелочах быстро гидратируются с образованием коричневых коллоидных растворов гидратированной окиси состава $Tc_2O_5 \cdot nH_2O$ [23, 24].

Автоклавный способ синтеза кластеров с анионом $[Tc_2Cl_8]^{3-}$ [6—8] позволил обнаружить интересное явление, не замеченное другими авторами [5, 14—16, 19—21], которое заключается в нестехиометрическом, переменном содержании некоторых однозарядных катионов ($M^+ = K^+$, NH_4^+ , Cs^+) в солях октахлородитехнетатов с общей формулой $M_3[Tc_2Cl_8] \cdot nH_2O$. Оказалось, что состав этих кластеров сильно зависит от концентрации соляной кислоты в маточном растворе, из которого они кристаллизуются. Так, например, при концентрации HCl , равной 4—5 моль/л, в образующемся октахлородитехнетате калия соотношение $K : Tc : Cl$ составляет $\sim 3 : 2 : 8$; в концентрированных растворах HCl это соотношение приближается к $2 : 2 : 8$. Уменьшение содержания ионов K^+ в комплексах сопровождается уменьшением содержания в них кристаллизационной воды.

Отметим также, что состав этих соединений зависит и от других факторов, в частности, от скорости кристаллизации. Однако анализ дифрактограмм порошков октахлородитехнетата калия, полученного в различных условиях, показывает, что комплекс не претерпевает значительных кристаллохимических изменений: положение всех линий дифрактограмм остается неизменным, соответствующим размерам тригональной элементарной ячейки ($a = 12,80 \pm 0,05$ Å; $c = 8,30 \pm 0,04$ Å [25]), а небольшое изменение интенсивности отдельных линий в основном связано с наличием текстуры образцов.

Априори можно предположить, что причиной переменного состава октахлородитехнетатов может быть либо переменная степень окисления технеция, либо замещение части катионов на ионы H_3O^+ . Первоначально предполагался первый вариант [6], так как точность ($\pm 0,017$ Å) рентгеноструктурного исследования, проведенного фотометодом [25], не позволяла определить тонкие различия в расстояниях $Tc—Tc$ в анионах $[Tc_2Cl_8]^{3-}$ и $[Tc_2Cl_8]^{2-}$, которые согласно последним рентгеноструктурным данным [16, 26, 27], составляют $\sim 0,03$ Å (табл. 1). После получения уточненных рентгеноструктурных данных [16, 21, 26, 27], была предпринята попытка определения ионов H_3O^+ в составе октахлородитехнетата калия, которая привела к их обнаружению по слабым характеристическим полосам поглощения в ИК-спектрах ($\nu(OH) = 2965; 2930; 2865$ см $^{-1}$; $\delta(OH)_2 = 1610$ см $^{-1}$ [28, 29]). Полученные результаты не противоречили уточненным рентгеноструктурным данным [26], согласно которым ионы K^+ в элементарной ячейке октахлородитехнетата (+2,5) калия находятся в двух неэквивалентных позициях: шестикратной (K') и трехкратной (K'') (рис. 1), причем шестикратная позиция полностью занята ионами K^+ , а трехкратная — наполовину.

Резюмируя все сказанное выше относительно строения октахлородитехнетатов (+2,5), можно заключить, что их истинный состав описывается формулой с переменными коэффициентами $M_3M'_{3-x}(H_3O)_x[Tc_2Cl_8]_3 \cdot nH_2O$, где x и n изменяются от 0 до 3. Замещение части ионов M^+ на ионы H_3O^+ возможно благодаря близости свойств катиона гидроксония и катионов щелочных металлов как в растворах, так и в кристаллическом состоянии [30, 31]. Знание таких тонких отличий в составе октахлородитехнетатов (+2,5) полезно в основном для исследования некоторых твердофазных реакций, так как растворение этих соединений приведет к их диссоциации на ионы M^+ , H_3O^+ и $[Tc_2Cl_8]^{3-}$ и свойства растворов будут определяться концентрацией октахлородитехнетат-ионов. Поэтому в дальнейших работах [7—13] использовалась упрощенная формула этих комплексов $M_3[Tc_2Cl_8] \cdot nH_2O$.

Методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов изучено строение аммониевой [14, 15], калиевой [16, 25, 26] и иттриевой [21] соли аниона $[Tc_2Cl_8]^{3-}$ (рис. 1, 2; табл. 1). Характерными особенностями молекулярной структуры данного аниона является его заслоненная конформация (D_{4h} -симметрия) и малое расстояние $Tc—Tc$, значительно

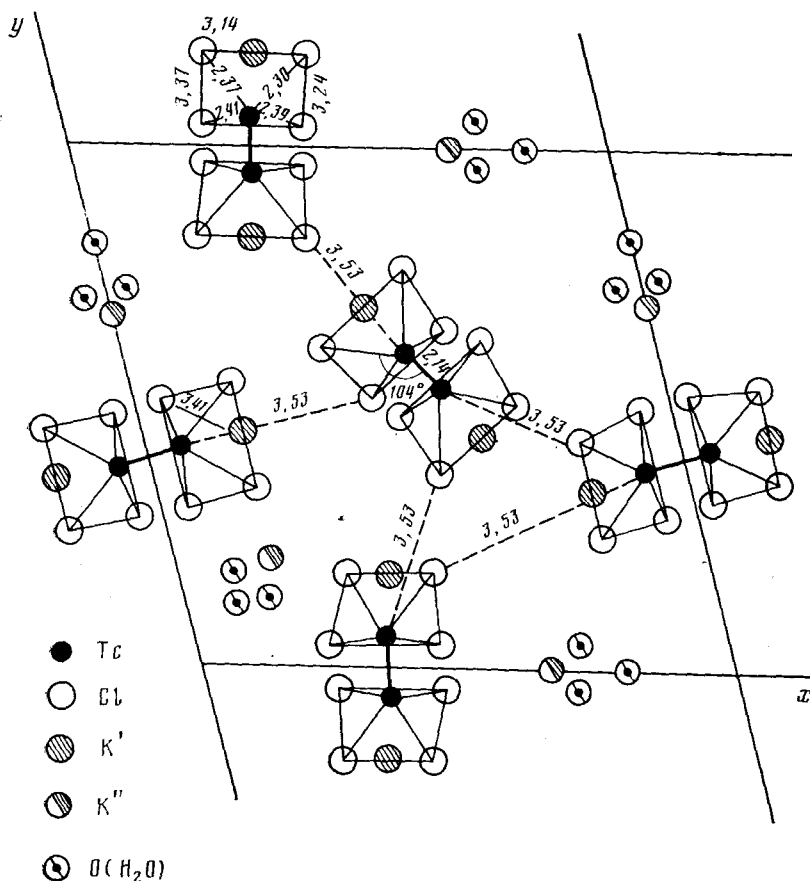


Рис. 1. Проекция элементарной ячейки $K_8(H_2O)[Tc_2Cl_8]_3 \cdot 3H_2O$ на плоскость xy [25, 26]

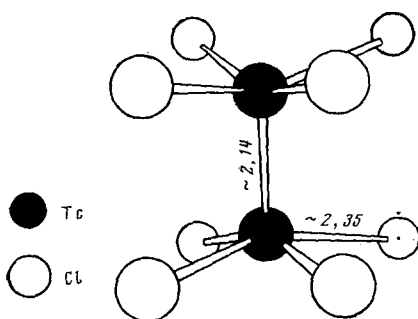


Рис. 2

Рис. 2. Строение бинадерных ионов $[Tc_2Cl_8]^{n-}$ ($n=2,3$) (по данным работ [14, 15, 21, 25–27])

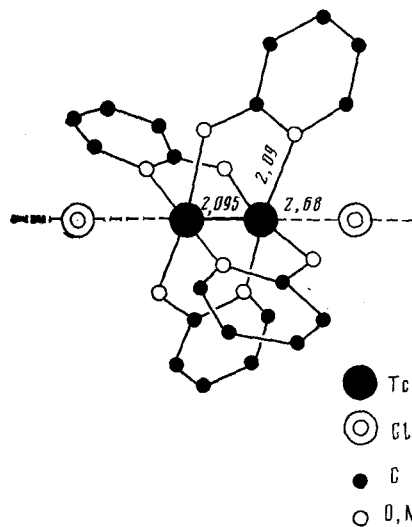


Рис. 3

Рис. 3. Фрагмент структуры $[Tc_2(o-C_5H_4NO)_4Cl]$ [18]

меньшее, чем аналогичное расстояние в металлическом технеции ($\sim 2,70$ Å [1]). Обращает на себя внимание тот факт, что замена катиона приводит к изменению расстояния Tc—Tc на $\sim 0,04$ Å (см. табл. 1). Отметим, что влияние природы катиона на расстояние металл—металл в ренийевых и молибденовых комплексах типа $[M_2X_8]^{n-}$ (где $M = \text{Re}, \text{Mo}$; $X = \text{Cl}, \text{Br}$) с четверной связью $M—M$ слабее (расстояние меняется на $\sim 0,02$ Å [4, 32—34]). По-видимому, в случае технеция истинное изменение длины связи $M—M$ при замене катионов в октахлоридтехнетатах несколько завышено из-за малой точности рентгеноструктурного исследования [25, 26].

б) Октабромодитехнетаты $M_3[Tc_2Br_8] \cdot nH_2O$

При восстановлении калиевых и аммониевых галогенидных комплексов Tc(VII)—Tc(IV) в автоклаве молекулярным водородом под давлением (~ 3 МПа) в концентрированной бромистоводородной кислоте при $120—140^\circ\text{C}$ образуются соответствующие октабромодитехнетаты (+2,5) вида $M_3[Tc_2Br_8] \cdot 2H_2O$, (где $M = \text{NH}_4, \text{K}$), изоструктурные аналогичным кластерным хлоридам технеция [12, 13]. Поскольку ионы $[Tc_2Br_8]^{3-}$ значительно менее устойчивы, чем $[Tc_2Cl_8]^{3-}$ [10—13, 24], образование октабромодитехнетатов наблюдается лишь в смеси с бромидными комплексами Tc(II) и Tc(IV). Разделение этой смеси удобно производить под микроскопом, используя отличительные особенности октабромодитехнетатов (+2,5) (крупные шестигранные иглы или сростки из них, при измельчении дающие светлокоричневый порошок). Октабромодитехнетаты (+2,5) плохо растворяются в полярных и неполярных органических растворителях, в воде и щелочах быстро гидролизуются, растворяются в концентрированных галогеноводородных кислотах с образованием ионов $[Tc_2Br_8]^{3-}$, быстро окисляющихся до $[TcBr_6]^{2-}$ или, в отсутствие окислителей, диспропорционирующих на $[Tc_2Br_6]^{2-}$ и $[TcBr_6]^{2-}$ [13, 24].

в) Биядерные кластерные соединения со структурой типа «фонарик»

$[Tc_2(o-C_5H_4ON)_4]Cl$. Реакцией октахлоридтехнетата аммония с *o*-гидроксопиридином в атмосфере азота при 150°C получены зеленые кристаллы $[Tc_2(o-C_5H_4ON)_4]Cl$, которые возгоняются в вакууме ($\sim 10^{-9}$ Па) при 350°C без разложения [18]. Соединение плохо растворимо в органических и неорганических растворителях. На рис. 3 показано молекулярное строение этого кластера, имеющего симметрию D_{2h} . В отличие от $[Tc_2Cl_8]^{3-}$, в оксопиридиновом кластере связь Tc—Tc дополнительно упрочняется за счет четырех мостиковых лигандов *o*- C_5H_4ON , оказывающих стягивающее действие и приводящих к структу-

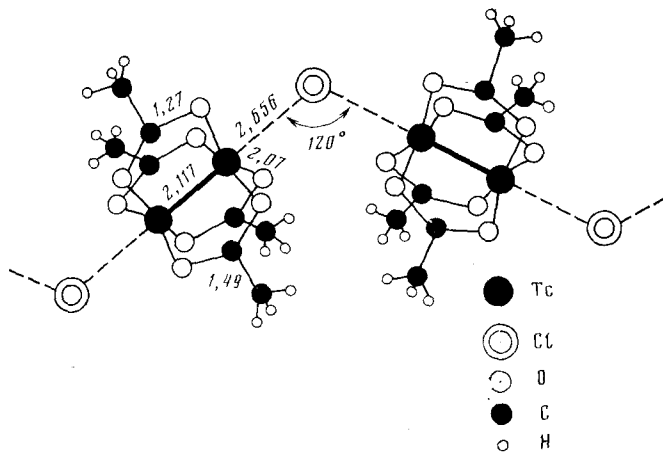


Рис. 4. Фрагмент структуры $[Tc_2(CH_3COO)_4Cl]$ [36]

Рис. 5. Фрагмент структуры $K[Tc_2(CH_3COO)_4Cl_2]$ [38]

Рис. 6. Фрагмент структуры $[Tc_2(CH_3COO)_4Br]^-$ [37]

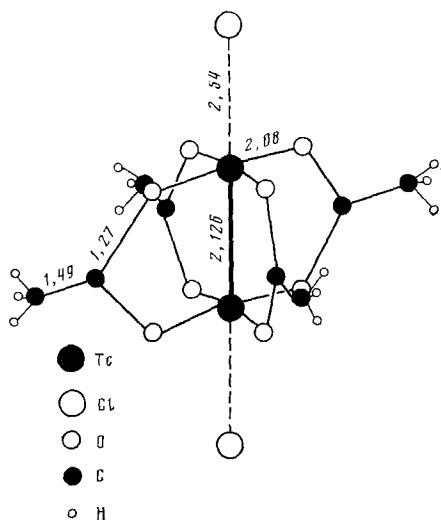


Рис. 5

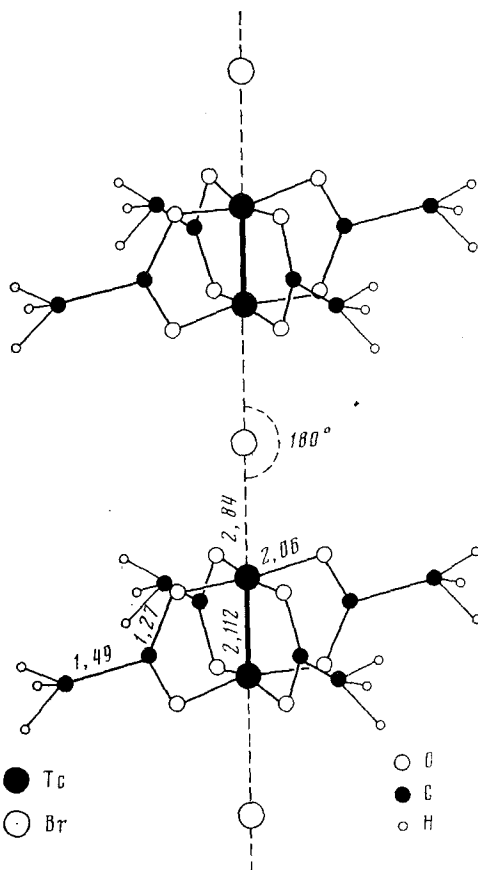


Рис. 6

ре типа «фонарик». Укорочение связи $Tc-Tc$ в оксопиридиновом би-ядерном кластере по сравнению с октахлородитехнатами (+2,5) составляет $\sim 0,015$ Å и близко к аналогичному значению для би-ядерных кластеров рения (III) [35].

Ацетатные комплексы. При взаимодействии $K_3[Tc_2X_8] \cdot 2H_2O$ или $K_2[Tc_2X_6] \cdot 2H_2O$ (где $X=Cl, Br$) с ледяной уксусной кислотой в автоклаве при $120-200^\circ C$ в атмосфере Ag или H_2 (3—5 МПа) образуются зеленые кристаллы ацетатных би-ядерных комплексов со структурой типа «фонарик»: $K[Tc_2(CH_3COO)_4Cl_2]$ и $[Tc_2(CH_3COO)_4]X$ (где $X=Cl, Br$) [9—11] (табл. 1, рис. 4—6). Соединения хорошо растворимы в полярных органических растворителях и воде, дают растворы бледно-зеленого цвета, постепенно темнеющие на воздухе. При растворении в концентрированных галогеноводородных кислотах образуются соответствующие октагалогенодитехнаты (+2,5). Ацетатные комплексы технеция, не содержащие неорганических катионов, как и близкий им по строению оксопиридиновый комплекс, при температурах $\sim 400^\circ C$ летучи.

г) Соединения, не исследованные методом рентгеноструктурного анализа

$Tc_4O_5 \cdot nH_2O$. Гидролизом $K_3[Tc_2Cl_8] \cdot 2H_2O$ в атмосфере аргона был получен черный порошок, состав которого можно выразить брутто-формулой $Tc_4O_5 \cdot 14H_2O$ [13]. Свежеприготовленный гидратированный окисел растворяется в концентрированной соляной кислоте с образованием ионов $[Tc_2Cl_8]^{5-}$. Это свидетельствует о сохранении в гидратированном окисле связей $M-M$ высокой кратности. Старение $Tc_4O_5 \cdot 14H_2O$ или его термическая дегидратация сопровождаются, по данным ЭСХА, ИК-спек-

тров и рентгенофазового анализа [13], необратимыми структурными изменениями. Конечным продуктом дегидратации является черный окисел состава Tc_4O_5 .

Рентгеноэлектронные и ИК-спектры Tc_4O_5 свидетельствуют о неравноценности как атомов технеция, так и атомов кислорода в его структуре, однако это не связано с образованием фазы металлического технеция, TcO_2 или других известных окислов технеция при дегидратации $Tc_4O_5 \cdot 14H_2O$. По данным магнитных измерений (табл. 1), в гидратированном и безводном оксидах на каждые два атома технеция приходится примерно один неспаренный электрон, как и во всех биядерных кластерах d^4-d^5 . Точное строение обоих соединений не известно, однако совокупность химических и физико-химических свойств позволяет предположить наличие в их структуре связей $Tc-Tc$ высокой кратности.

$[Tc_2(C_5H_5N)_2Cl_5]$. При термическом разложении октахлородитехнэтата (+2,5) пиридиния в атмосфере аргона при 250—280° было получено соединение $[Tc_2(C_5H_5N)_2Cl_5]$, химический анализ которого, а также оптические и рентгеноэлектронные спектры (табл. 1), позволяют приписать ему биядерное строение со связью $Tc-Tc$ высокой кратности и пиридиновыми и хлоридными лигандами [39]. Молекулярная структура данного соединения пока не известна. Комплекс выделен в виде темно-коричневого порошка, растворимого в пиридине и неустойчивого при растворении в минеральных кислотах и щелочах. Действие азотной кислоты или перекисно-щелочной смеси, а также длительное хранение на воздухе приводят к окислению до технеция(IV) в виде устойчивого соединения $[Tc(C_5H_5N)_2Cl_4]$. В воде комплекс $[Tc_2(C_5H_5N)_2Cl_5]$ быстро гидролизует, в щелочах медленно растворяется с разложением.

д) Электронное строение биядерных кластеров d^4-d^5

Кластеры d^4-d^5 представляют значительный экспериментальный и теоретический интерес, так как являются пока единственными представителями биядерных кластеров d -переходных элементов с кратными связями $M-M$ такого электронного строения¹. Неоднократно делались попытки рассмотрения электронного строения этих соединений. Согласно схеме МО четверной связи $M-M$ в биядерных кластерах симметрии D_{4h} (рис. 7)²; «лишний» девятый электрон в $[Tc_2Cl_8]^{3-}$ и изоэлектронных кластерах может находиться на одной из следующих МО: $b_{1u}(\delta_{M-M}^*)$ [19, 20, 40, 41]; $a_{2u}(\sigma_{M-M}')$ [14, 15, 42, 43]; $a_{1g}(\sigma_{M-M}'')$ [44]. Имеются косвенные данные, подтверждающие каждый из этих вариантов, однако ни одно из подтверждений не является прямым и аргументированным экспериментальными результатами.

Несколько более обосновано утверждение авторов работ [19, 20, 40] о том, что неспаренный электрон в анионе $[Tc_2Cl_8]^{3-}$ находится на орбитали $b_{1u}(\delta_{M-M}^*)$. Этот вывод был сделан на основании квантовомеханических расчетов [40], экспериментов по оптической спектроскопии [1] и спектроскопии ЭПР замороженных растворов [20]. Однако точность квантовомеханических расчетов верхних МО не велика, поэтому более достоверные результаты, непосредственно не зависящие от этих расчетов, дает в данном случае метод ЭПР. Но спектры ЭПР (а, следовательно, и их интерпретация), приведенные в работе [20], вызывают некоторые сомнения. Действительно, авторы работы [20] снимали спектры ЭПР замороженных растворов $Y[Tc_2Cl_8] \cdot 9H_2O$ в смеси 10 об. % концентрированной соляной кислоты и 90 об. % этилового спирта, а позже стало известно [13, 23], что в подобной смеси ионы $[Tc_2Cl_8]^{3-}$ подвергаются реакциям сольволиза. Это сказывается на заряде биядерных анионов и на их оптических спектрах, поэтому полученные в этих условиях спектры ЭПР относятся к смеси форм типа $[Tc_2Cl_{8-n}]$.

¹ В работах [45, 46] описано получение и электронное строение биядерного кластера d^4-d^5 рения $\{Re_2Cl_4[P(n-C_3H_7)_3]_4\}PF_6$, однако его строение пока не подтверждено рентгеноструктурным анализом.

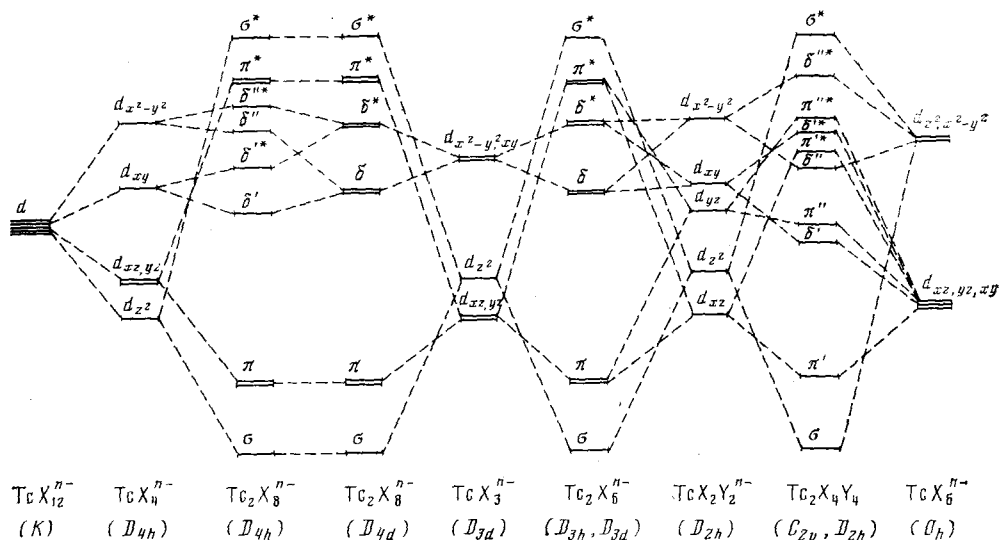


Рис. 7. Упрощенная схема образования одноэлектронных металлических МО в биядерных кластерах различной симметрии

$\cdot (Solv)_n]^{(3-n)-}$. Результатом этого является слабое разрешение спектров $[Tc_2Cl_8]^{3-}$, особенно линий параллельной ориентации, что могло послужить причиной неточности в определении параметров спектров ЭПР.

Недавно [13, 47, 48] было проведено комплексное магнетохимическое исследование целого ряда парамагнитных биядерных кластеров технеция с конфигурацией центральных атомов d^4-d^5 . Было показано, что в спектрах ЭПР поликристаллических кластеров наблюдается широкий одиночный сигнал с эффективным g -фактором $2,09 \pm 0,02$. Эффективный магнитный момент ($\mu_{эфф}$) этих кластеров не меняется с температурой и соответствует чисто спиновому значению для одного неспаренного электрона на молекулу ($\sim 1,74\mu_B$).

Наблюдавшиеся ранее в других работах отличия $\mu_{эфф}$ от чисто спинового значения и их зависимость от температуры (см. табл. 1) связаны либо с неточностью магнетохимического эксперимента на малых количествах соединений технеция, либо с наличием примеси высокоспиновых комплексов технеция (IV).

Спектры ЭПР [13, 47, 48] замороженных стеклообразных образцов комплексов Tc_2^{5+} близки по виду и имеют хорошо разрешенную сверхтонкую структуру от двух эквивалентных ядер ^{99}Tc с ядерным спином $9/2$. Было установлено также, что для всех исследованных кластеров технеция (табл. 1, соединения № 8, 10, 15, 16, 18, 19, 21) параметры спектров ЭПР с точностью до погрешности эксперимента совпадают и составляют: $g_{||} = 1,85 \pm 0,03$; $g_{\perp} = 2,13 \pm 0,03$; $A_{||} = -(188 \pm 5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$; $A_{\perp} = -(78 \pm 5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$; $P = (5 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Отсутствие зависимости

ТАБЛИЦА 2

Возможные основные электронные состояния и соотношения g -факторов в кластерных соединениях Tc_2^{5+} [13, 47, 48]

Основное состояние	ВЗМО	АО технеция, образующие ВЗМО	n	Энергии взаимодействующих МО	$g_{теор}$		
					$g_{ }$	g_{\perp}	g_{cp}
B_{1u}	δ^*_{M-M}	$4d_{xy}$	3,5	$E(b_{2u}) > E(b_{1u}) > E(e_u)$	< 2	> 2	≥ 2
A_{1g}	σ'_{M-M}	$5s + 4d_{z^2} + 5p_z$	4,5—4,0	$E(e_g) > E(a_{1g})$	~ 2	~ 2	~ 2
B_{2g}	δ'_{M-M}	$4d_{xy}$	4,5	$E(e_g) > E(b_{1g}) > E(b_{2g})$	< 2	< 2	< 2
A_{2u}	σ''_{M-M}	$5s + 4d_{z^2} + 5p_z$	4,5—4,0	$E(a_{2u}) > E(e_u)$	~ 2	> 2	> 2
B_{1g}	δ''_{M-M}	$4d_{x^2-y^2}$	4,5	$E(e_g) > E(b_{1g}) > E(b_{2g})$	> 2	< 2	~ 2
E_g	π^*_{M-M}	$4d_{xz} + 4d_{yz}$	3,5	$E(b_{1g}) > E(e_g) > E(b_{2g})$	—	—	—

магнетохимических параметров растворов и поликристаллов от температуры и от природы лигандов, окружающих фрагмент Tc_2^{5+} , а также то, что $g_{\parallel} < 2$, $g_{\perp} > 2$ и $g_{cr} > 2$ можно объяснить тем, что неспаренный электрон в этом биядерном фрагменте находится на $b_{1u}(\delta_{M-M}^*) = MO$, образованной в основном $4d_{xy} = AO$ двух эквивалентных атомов технеция (см. табл. 2). Другими словами, формальная кратность связи $M-M$ в комплексах d^4-d^5 составляет 3,5. Таким образом, экспериментальные результаты подтверждают основные выводы, сделанные ранее на основе расчета электронного строения $[Tc_2Cl_8]^{3-}$ методом X_{α} [40].

2. Биядерные кластерные соединения технеция с электронной конфигурацией центральных атомов d^4-d^4

К этой группе относятся соединения № 4—7 (табл. 1). По своим физико-химическим свойствам данные биядерные кластеры близки к аналогичным соединениям рения и молибдена с четверными связями $M-M$ и, как правило, изоструктурны им [4, 32—34].

а) Биядерные кластерные соединения со структурой типа «фонарик»

$\{Tc_2[(CH_3)_3CCOO]_4\}Cl_2$. Первый биядерный комплекс технеция d^4-d^4 был получен в работе [17] при попытке провести замещение хлорид-ионов в координационной сфере $[Tc_2Cl_8]^{3-}$ на ионы триметилацетата. Реакцию замещения проводили при нагревании ($t = 150^\circ C$) в течение 36 ч взвеси $(NH_4)_3 \cdot [Tc_2Cl_8] \cdot 2H_2O$ в пivalевой кислоте в атмосфере азота. После охлаждения реакционной смеси в осадок выпали мелкие красные кристаллы $\{Tc_2[(CH_3)_3CCOO]_4\}Cl_2$; для одного из них был проведен рентгеноструктурный анализ (рис. 8, табл. 1), показавший подобие кристаллического и молекулярного строения пивалентных биядерных комплексов технеция и рения.

$[Tc_2(CH_3COO)_4]Cl_2$. При восстановлении $[TcO_4]^-$ в смеси уксусной и соляной кислот молекулярным водородом под давлением были получены красные кристаллы $[Tc_2(CH_3COO)_4]Cl_2$ [49]. Строение этого соединения не было изучено с помощью рентгеноструктурного анализа, однако исходя из изоструктурности технецевого и рениевого [50] ацетатных комплексов, можно предположить, что оно также имеет структуру типа «фонарик» с четырьмя мостиковыми ацетат-ионами в экваториальных плоскостях и двумя аксиальными атомами хлора по обе стороны от четверной связи $Tc-Tc$ (т. е. строение подобно $\{Tc_2[(CH_2)_3CCOO]_4\}Cl_2$, рис. 8). Такое строение ацетатного комплекса подтверждается также его диамагнетизмом и данными ИК-спектров.

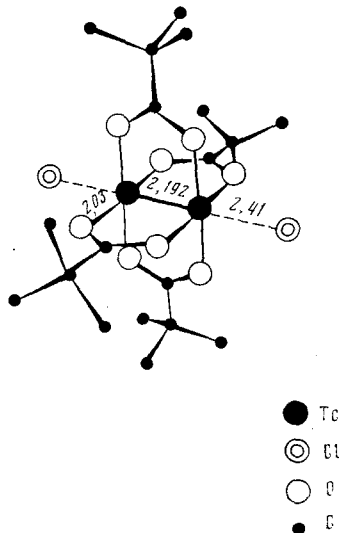


Рис. 8. Фрагмент структуры $\{Tc_2[(CH_3)_3CCOO]_4\}Cl_2$ [17]

б) Октагалогенодитехнетаты $M_2[Tc_2X_8]$

$[(C_4H_9)_4N]_2[Tc_2Cl_8]$. В отличие от $[Mo_2Cl_8]^{4-}$ и $[Re_2Cl_8]^{2-}$, октахлоридитехнетат-ионы получены и охарактеризованы с помощью химических [51], спектральных [22] и рентгеноструктурного [27] методов анализа сравнительно недавно. Это обусловлено меньшей устойчивостью иона $[Tc_2Cl_8]^{2-}$ по сравнению с $[Tc_2Cl_8]^{3-}$ в солянокислых растворах, в

которых, как правило, происходит образование биядерных кластерных хлоридов при восстановлении $\text{Tc(VII)}-\text{Tc(IV)}$ различными восстановителями. Однако, как показали дальнейшие исследования, в органических растворителях ионы $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ значительно более устойчивы, чем $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{3-}$.

Это свойство октахлородитехнэтат-ионов использовано для разработки оптимальной методики синтеза соединений с анионом $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ [13]. Для этой цели оксо-, оксохлоридные или хлоридные комплексы технеция (VII) — (IV) восстанавливают в концентрированной соляной кислоте (в качестве восстановителей можно использовать H_2PO_2 , металлический цинк или молекулярный водород под давлением 3—5 МПа в автоклаве при температуре $\sim 140^\circ\text{C}$). В образовавшийся раствор смеси ионов $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{2-}$, $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{3-}$ и $[\text{Tc}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ добавляют избыток солянокислого раствора тетрабутиламмонийхлорида, затем раствор экстрагируют смесью хлороформа, четыреххлористого углерода и хлористого метилена, для которой характерно хорошее разделение органической и водной фаз. Для повышения растворимости ионов технеция в органической фазе к экстракционной смеси можно также добавить ацетон. В случае, если раствор окрашен в интенсивно коричневый или бирюзовый цвет (чему отвечает большое содержание в смеси ионов $[\text{Tc}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ или $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{3-}$ соответственно), необходимо через экстракционную смесь пропустить воздух до ее полного окрашивания в ярко-зеленый цвет, но не дожидаясь желтого окрашивания (т. е. образования ионов $[\text{TcCl}_6]^{2-}$). После этого органическую фазу отделяют и оставляют на воздухе для медленного испарения растворителя. В результате кристаллизации образуются ярко-зеленые дендриты $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]$, менее растворимые, чем $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{TcCl}_6]$. После двукратной перекристаллизации из ацетона или хлористого метилена образуется чистый препарат октахлородитехнэтата тетрабутиламмония. При многократном использовании выпаренных маточных растворов, образующихся на всех стадиях эксперимента, в качестве исходных соединений для восстановления хлоридных комплексов технеция до технеция(III), суммарный брутто-выход октахлородитехнэтата тетрабутиламмония можно повысить практически до $\sim 100\%$.

В работе [27] описано получение кристаллов октахлородитехнэтата тетрабутиламмония; для них проведено рентгеноструктурное исследование, показавшее, что строение ионов $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ аналогично строению изоэлектронных кластерных хлоридов и бромидов рения и молибдена с четверной связью $\text{M}-\text{M}$ [4, 32—36] (см. рис. 2, табл. 1).

Из табл. 1 видно, что замена хлорид-ионов в $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ на ионы триметилацетата $[(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}]^-$ приводит к значительному увеличению расстояния $\text{Tc}-\text{Tc}$. Это обусловлено *транс*-влиянием аксиальных атомов хлора в $\{\text{Tc}_2[(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}]_4\}\text{Cl}_2$ на длину четверной связи $\text{M}-\text{M}$. Механизм *транс*-влияния заключается в том, что образование связи $\text{Tc}-\text{Cl}_{\text{акс}}$ в карбоксилатных комплексах происходит в основном за счет $4d_z^2$, $5s$ и $5p_z$ -электронов атомов технеция и $3p_z$ -электронов атомов хлора. Ввиду того, что $4d_z^2$, $5s$ и $5p_z$ -электроны технеция участвуют также в образовании σ -компоненты связи $\text{Tc}-\text{Tc}$ (см. рис. 7), то имеет место взаимная корреляция длин связей $\text{Tc}-\text{Cl}_{\text{акс}}$ и $\text{Tc}-\text{Tc}$. Аналогичные эффекты обнаружены для биядерных комплексов рения, молибдена, хрома, платиновых металлов и т. д. [4, 32—34, 52, 53].

$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Tc}_2\text{Br}_8]$. При добавлении в ацетоновый раствор $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]$ несколько капель бромистоводородной кислоты и последующем кратковременном нагревании реакционной смеси до температуры кипения образуется карминово-красный раствор; такой цвет соответствует ионам $[\text{Tc}_2\text{Br}_8]^{2-}$ [22]. При упаривании раствора образуются карминово-красные дендриты $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Tc}_2\text{Br}_8]$, точное молекулярное строение которых пока не установлено.

в) Электронное строение биядерных кластеров d^4-d^4

Все известные к настоящему времени биядерные комплексы технеция с электронной конфигурацией центральных атомов d^4-d^4 диамагнитны. Согласно одноконфигурационному приближению заслоненная конформация этих комплексов, так же как и изоэлектронных соединений Cr , Mo , W , Re , не имеющих мостиковых лигандов, обусловлена δ -компонентой связи $\text{M}-\text{M}$, образованной в основном за счет перекрывания $4d_{xy}$ -АО атомов M [4, 32—34, 41, 42]. На рис. 7 показана упрощенная схема образования связи $\text{M}-\text{M}$ в биядерных кластерах с D_{4h} -симметрией, из которой следует, что в комплексах d^4-d^4 высшей занятой МО является орбиталь $b_{2g}(\delta_{\text{M}-\text{M}})$, а связь $\text{M}-\text{M}$ имеет формальную кратность 4,0.

После установления формальной кратности связей $\text{Tc}-\text{Tc}$ в $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{n-}$ ($n=2, 3$) и изоэлектронных ему комплексах технеция возникают вопросы о причине меньшей устойчивости биядерных кластеров d^4-d^4 по сравнению с кластерами d^4-d^5 и о возможности образования аналогичных биядерных комплексов у других d -элементов с кратностью связей $\text{M}-\text{M}$, равной 3,5. В работах [13, 41, 48, 54] было показано, что реальное электронное строение кластеров d -переходных элементов может быть описано в рамках метода МО лишь при учете конфигурационных взаимодействий (КВ). Так, учет КВ в комплексах d^4-d^4 приводит к уменьшению эффективной кратности связи $\text{M}-\text{M}$ примерно до величины 3,0; в то же время учет КВ в комплексах d^4-d^5 практически не сказывается на величине эффективной кратности связи $\text{M}-\text{M}$. Это является прямым следствием теоремы Бриллюэна [55], согласно которой однократно-возбужденные состояния не вносят вклада в основное электронное состояние системы при учете КВ методами самосогласованного поля. Поэтому в комплексах d^4-d^4 четверная связь «разбавлена» за счет двукратно-возбужденного состояния $\sigma^2 2\pi^2 \delta^0 (\delta^*)^2$ с двойной связью $\text{M}-\text{M}$, в то время как для комплексов d^4-d^5 низколежащее возбужденное состояние $\sigma^2 2\pi^2 \delta^0 (\delta^*)^4$ не вносит вклада в суммарную энергию связи $\text{M}-\text{M}$, а все двукратно-возбужденные состояния, являясь высоколежащими, будут вносить в основное состояние очень малый вклад.

Указанный механизм повышения стабильности кластеров с одним неспаренным электроном распространяется не на все биядерные кластеры d -переходных элементов. Известно, что кластеры d^4-d^3 молибдена ($[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{3-}$ и $[\text{Mo}_2(\text{SO}_4)_4]^{3-}$) значительно менее устойчивы, чем их аналоги с четверной $\text{M}-\text{M}$ связью ($[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ и $[\text{Mo}_2(\text{SO}_4)_4]^{4-}$) [4, 32—34]. Аналогичное явление наблюдается для биядерных комплексов рения $[\text{Re}_2\text{X}_8]^{2-}$, которые до сих пор не выделены в индивидуальном виде и образование которых наблюдали лишь в электрохимических процессах [20, 56]. Кажущееся исключение из этого правила составляет комплекс $\{\text{Re}_2\text{Cl}_4[\text{P}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3]_4\}\text{PF}_6$ [45, 46] (где длина связи $\text{Re}-\text{Re}$ пока не известна), повышение устойчивости которого может быть обусловлено σ -донорным влиянием фосфиновых лигандов, увеличивающих энергию σ -компоненты связи $\text{Re}-\text{Re}$ по сравнению с комплексами $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ и $[\text{Re}_2\text{Cl}_6(\text{PR}_3)_2]$.

В связи с этим учет КВ не всегда должен приводить к повышению устойчивости биядерных кластеров с одним неспаренным электроном. Дополнительной причиной, на наш взгляд [13], служит уменьшение эффективного заряда $Z_{\text{эфф}}$ на атомах металла при образовании ими связей $\text{M}-\text{M}$. Это явление было недавно обнаружено для кластеров технеция методом рентгеноэлектронной спектроскопии [57, 58]. Аналогичного понижения $Z_{\text{эфф}}$ в кластерах рения не наблюдается, а в кластерах молибдена (судя по значениям энергий электронов остова $\epsilon(\text{Re}_{4f_{7/2}})$ и $\epsilon(\text{Mo}_{3d_{5/2}})$ [59—64]) происходит даже увеличение $Z_{\text{эфф}}$ на атомах металла при образовании связей $\text{M}-\text{M}$.

В работе [13] приведены оценки влияния добавления (или удаления) «лишнего» электрона к некоторым галогенидным кластерам рения, технеция и молибдена конфигурации d^4-d^4 . Эти оценки показали, что

в случае кластеров технеция добавление «лишнего» электрона действительно приводит к наибольшему выигрышу в энергии отталкивания между одноименно заряженными атомами М, причем этот выигрыш больше, чем проигрыш в энергии δ -перекрывания. Наоборот, удаление одного электрона всегда приводит к увеличению энергии отталкивания при одновременном уменьшении энергии δ -перекрывания. Из этого следует, что комплексы d^4-d^3 должны быть всегда менее устойчивы по отношению к разрыву связей М—М, чем комплексы d^4-d^4 близкого строения. Отметим, что фактор увеличения ионного радиуса при уменьшении степени окисления атомов металла в кластере действует в противоположном направлении. Выгодно ли системе d^4-d^4 принимать «лишний» электрон или нет, зависит от соотношения всех этих факторов. В случае технеция добавление электрона оказывается энергетически выгодным не только для биядерных кластеров, но, как будет показано ниже, и для полиядерных.

Недавно Коттон и сотр. [21] дали другое объяснение упрочнению связей М—М в кластерах технеция d^4-d^3 по сравнению с кластерами d^4-d^4 . Это объяснение основано на предположении о том, что при переходе от $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ к $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{3-}$ параллельно с уменьшением энергии δ -компоненты связи М—М происходит увеличение энергии π - и, возможно, σ -компоненты этой связи. Если это предположение справедливо, то при переходе от комплексов d^4-d^4 к комплексам d^4-d^3 должно происходить либо увеличение разности энергий между $\pi_{\text{М-М}}$ и $\pi_{\text{М-М-МО}}$, с одной стороны, и $\sigma_{\text{М-М}}$ и $\sigma_{\text{М-М-МО}}$, с другой, либо возрастание «металлического» характера $\pi_{\text{М-М}}$ и $\sigma_{\text{М-М-МО}}$.

Однако, как показывают данные рентгеноэлектронных спектров [13, 57], ни одно из этих условий в действительности не выполняется. Так, например, не наблюдается увеличения расщепления между линиями, соответствующими в валентном рентгеноэлектронном спектре π - и δ -компонентам связи М—М, при переходе от иона $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ к $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{3-}$ и $\text{Tc}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{X}$ (где $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) (линии σ -компонент связи Тс—Тс в спектрах не проявляются). Увеличение «металлического» характера $\sigma_{\text{М-М}}$ и $\pi_{\text{М-М-МО}}$ проявилось бы в уменьшении значения $\varepsilon(\text{Tc}_{3d_{5/2}})$ при переходе от комплексов d^4-d^4 к комплексам d^4-d^3 , так как при этом значительно уменьшилась бы величина $Z_{\text{эфф}}$ на атомах технеция. Однако реальное уменьшение $\varepsilon(\text{Tc}_{3d_{5/2}})$ невелико и соответствует среднему уменьшению этой величины при уменьшении формальной степени окисления технеция на 0,5. Кроме того, при увеличении энергии σ -компоненты связи М—М в комплексах d^4-d^5 должна была бы значительно уменьшиться энергия электронов остова аксиальных атомов галогенов; однако действительные значения $\varepsilon(\text{Cl}_{2p_{3/2}})$ и $\varepsilon(\text{Br}_{3d_{3/2}})$ (см. табл. 1) соответствуют типичным величинам этой энергии электронов в биядерных кластерах других d -элементов [52, 53, 59, 60].

3. Биядерные кластерные соединения технеция с электронной конфигурацией центральных атомов d^5-d^5

К настоящему времени описаны шесть комплексов с таким электронным строением, имеющие общую формулу $\text{M}_2[\text{Tc}_2\text{X}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{M}=\text{K}, \text{NH}_4, (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{N}$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$; $n=0, 2$) [10, 12, 13] (табл. 1, соединения № 23—25). Данные соединения образуются в условиях глубокого восстановления галогенидных комплексов технеция в концентрированных растворах соответствующих галогеноводородных кислот. Непосредственными предшественниками $[\text{Tc}_2\text{X}_6]^{2-}$ являются ионы $[\text{Tc}_2\text{X}_8]^{3-}$. В качестве восстановителя может быть использован атомарный (металлический цинк или алюминий в концентрированной HCl) либо молекулярный водород (под давлением 3—5 МПа в автоклаве при 140—180°С). Соединения представляют собой темно-коричневые мелкокристаллические порошки или сростки игольчатых кристаллов, образующие плоские и объемные звездочки. Комплексы плохо растворимы в органических

полярных и неполярных растворителях (исключение составляют соли $[(C_4H_9)_4N]_2[Tc_2X_6]$, хорошо растворимые в полярных органических растворителях), легко растворяются в горячих растворах соответствующих галогеноводородных кислот с образованием коричневых растворов, быстро окисляющихся на воздухе до $[Tc_2X_6]^{3-}$ и далее до $[TcX_6]^{2-}$. Все соединения этого типа диамагнитны. Рентгеноэлектронные спектры [13, 57] (табл. 1) свидетельствуют об отсутствии в молекулах этих соединений мостиковых атомов галогенов.

В настоящее время отсутствуют рентгеноструктурные данные о строении комплексов $M_2[Tc_2X_6] \cdot nH_2O$, однако совокупность химических и физико-химических свойств этих соединений свидетельствует об их биядерном строении со связью $M-M$ высокой кратности. Наиболее вероятной представляется D_{3h} - или D_{3d} -симметрия ионов $[Tc_2X_6]^{2-}$. Очевидно, что при такой симметрии биядерных комплексов $4d_{xy}$ - и $4d_{x^2-y^2}$ -АО технеция становятся вырожденными (см. рис. 7), поэтому связь $Tc-Tc$ в ионах $[Tc_2X_6]^{2-}$ будет пятикратной, $\sigma^2 2\pi^2 \delta_{xy}^2 \delta_{x^2-y^2}^2$ (в отличие от гипотетических биядерных комплексов d^5-d^5 симметрии D_{4h} , в которых кратность связи $M-M$ была бы равна трем $\sigma^2 2\pi^2 \delta_{xy}^2 (\delta_{xy}^*)^2$).

Отметим, что в данном случае поворот одного из фрагментов $[TcX_3]$ вокруг связи $Tc-Tc$ на 60° не будет приводить к выигрышу в энергии δ -перекрывания; поэтому наиболее предпочтительной для ионов $[Tc_2X_6]^{2-}$ должна быть заторможенная конформация с симметрией D_{3d} (этаноподобное строение), в которой в наименьшей степени проявляются межлигандные отталкивания [13].

4. Биядерные кластерные соединения технеция с электронной конфигурацией центральных атомов d^3-d^3 и d^3-d^2

$[Tc_2(\mu-O)_2(H_2EDTA)_2] \cdot 5H_2O$. Данное соединение было получено при восстановлении $[TcO_4]^-$ избытком $NaHSO_3$ в присутствии избытка Na_2H_2EDTA при нагревании ($70-80^\circ C$) реакционной смеси в течение нескольких дней [65]. После перекристаллизации из 0,01 моль/л $HClO_4$

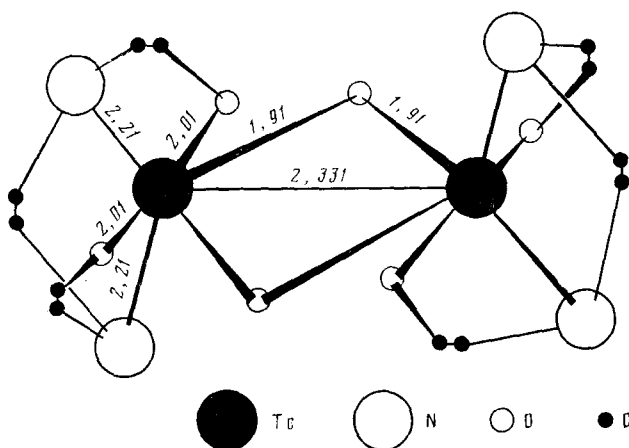


Рис. 9. Схематическое изображение ближайшего окружения атомов технеция в структуре $[Tc_2(H_2EDTA)_2 \cdot \mu-O_2] \cdot 5H_2O$ (по данным работы [65])

комплекс представлял собой диамагнитный мелкокристаллический красно-коричневый порошок. В отличие от всех рассмотренных выше биядерных кластеров технеция, этилендиаминтетраацетатный комплекс с двумя мостиковыми атомами кислорода, дополнительно связывающими атомы технеция, имеет идеализированную симметрию C_{2v} . Этилендиаминтетраацетат-ионы выступают как тетрадентатные лиганды, координируя каждый атом технеция двумя атомами азота и двумя атомами кисло-

рода ацетатных групп (рис. 9); при этом в качестве координационных полиэдров атомов технеция образуются два искаженных октаэдра с общим ребром из мостиковых атомов кислорода.

TcO₂. Близкое строение к описанному выше этилендиаминтетраацетатному комплексу имеет двуокись технеция². Согласно данным рентгеноструктурного анализа, проведенного на порошке TcO₂ [66], кластер двуокиси технеция имеет искаженную структуру рутила: шесть атомов кислорода расположены в вершинах искаженного октаэдра, в центре которого находится атом технеция (рис. 10). Октаэдры TcO₆ связаны друг с другом по ребрам из атомов кислорода, образуя трехмерную бесконечную сетку. Атомы технеция в октаэдрах попарно сближены друг с другом так, что можно ожидать образования связей Tc—Tc, однако прочность этих связей значительно меньше (а длина — больше, см. табл. 1), чем в этилендиаминтетраацетатном комплексе. Об этом косвенно свидетельствует парамагнетизм двуокиси технеция, указывающий на наличие у каждого атома технеция примерно одного неспаренного электрона [13].

K₃[Tc₂Cl₈O₂]. Это соединение является пока единственным представителем биядерных кластеров технеция с электронной конфигурацией

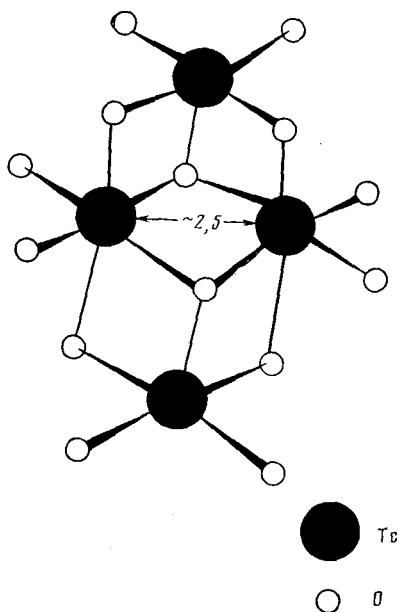


Рис. 10. Фрагмент структуры TcO₂ (по данным работы [66])

центральных атомов d^3-d^2 . Комплекс был получен при кипячении на воздухе раствора $K_3[Tc_2Cl_8] \cdot 2H_2O$ в метилэтилкетоне [11, 13]. Это соединение представляет собой желто-серый порошок, плохо растворимый в метилэтилкетоне и других органических растворителях, но хорошо растворимый в неорганических кислотах. Комплекс устойчив по отношению к окислителям и восстановителям как в твердой фазе, так и в растворах. Его удается окислить до $[TcO_4]^-$ лишь длительным кипячением с такими сильными окислителями как Se^{4+} в 0,4 моль/л H_2SO_4 . В присутствии комплексообразователей (например, концентрированной соляной кислоты) ионы $[Tc_2Cl_8O_2]^{3-}$ сравнительно быстро разрушаются с образованием первоначально эквивалентных количеств $[TcCl_6]^{2-}$ и $[TcOCl_5]^{2-}$.

Параметры

ИК-спектров

$K_3[Tc_2Cl_8O_2]$ свидетельствуют о наличии в структуре этого комплекса двух

типов связей атомов кислорода с ато-

мами технеция: $\nu(Tc=O)=1020\text{ см}^{-1}$ (сильн.); $\nu(Tc-O)=680\text{ см}^{-1}$ (средн.); $\delta(Tc-O-Tc)=475\text{ см}^{-1}$ (средн.). Рентгеноэлектронные спектры данного соединения [57] говорят об отсутствии в его структуре мостиковых атомов хлора. Таким образом, хотя прямых данных о структуре $K_3[Tc_2Cl_8O_2]$ нет, исходя из физико-химических свойств этого комплекса можно предположить его биядерное строение со слабой связью металл—металл.

В работе [65] расширенным методом Хьюккеля проведен расчет электронного строения гипотетического комплекса $[(NH_3)_2(OH)_2 \times Tc(\mu-O)_2Tc(OH)_2-(NH_3)_2]$ с молекулярной структурой, аналогичной комплексу $[Tc_2(\mu-O)_2(H_2EDTA)_2]$. На основании этого расчета сделан вывод о том, что в этилендиаминтетраацетатном комплексе технеция реализуется ординарная связь Tc—Tc с электронным строением $\sigma^2\pi^2(\delta^*)^2$, а не тройная ($\sigma^2\pi^2\delta^2$), которую можно было бы предположить

² Методы синтеза и свойства TcO₂ подробно описаны в монографии [1].

исходя из схемы на рис. 7. По мнению авторов работы [65], обратный порядок расположения по энергии δ_{M-M} и δ_{M-M}^*MO , отвечающих за образование связи $\delta(Tc-Tc)$ в данном комплексе, осуществляется благодаря дестабилизирующему действию $2p$ -орбиталей мостиковых атомов кислорода. Это объясняет большую длину связи $Tc-Tc$ в этилендиаминтетраацетатном комплексе ($\sim 2,33$ Å) по сравнению с ожидаемой длиной «истинно» тройной связи $M-M$.

Однако, если подобный эффект дестабилизации связи $\delta(Tc-Tc)$ под влиянием мостиковых лигандов и имеет место, то в не столь значительной степени, как это предполагается в работе [65]. Действительно, из табл. 1 видно, что ожидаемая длина тройной связи $Tc-Tc$ должна быть $\sim 2,22$ Å, т. е. на $\sim 0,1$ Å короче, чем в этилендиаминтетраацетатном комплексе. В то же время длина ординарной связи $Tc-Tc$ должна составлять $\sim 2,55$ Å, что на $\sim 0,23$ Å больше, чем аналогичное расстояние в $[Tc_2(\mu-O)_2(H_2DTA)_2] \cdot 5H_2O$. Из этого следует, что разница энергии δ_{M-M} и δ_{M-M}^*MO должна быть положительной (а не отрицательной, как это предполагается в работе [65]) и большей по абсолютной величине, чем энергия межэлектронного отталкивания, так как в противном случае комплекс $[Tc_2(\mu-O)_2(H_2EDTA)_2] \cdot 5H_2O$ был бы парамагнитен с двумя неспаренными электронами (как в случае TcO_2).

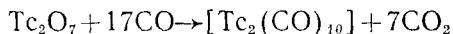
Таким образом, наиболее вероятно, что формальная кратность связи $Tc-Tc$ в этилендиаминтетраацетатном комплексе составляет 3,0 ($\sigma^2\pi^2\delta^2$). Однако δ -компонента этой связи ослаблена настолько, что ее вклад в общую энергию связи $M-M$ близок к нулю.

По-видимому, в еще большей степени δ -уровень дестабилизирован в близких по строению комплексах TcO_2 и $[Tc_2Cl_8O_2]^3$, что приводит к их парамагнетизму (табл. 1), причем μ соответствует наличию двух или трех неспаренных электронов на молекулу.

5. Кластерные карбонилы

Описано несколько карбонильных комплексов технеция, в которых наблюдаются связи металл — металл.

$[Tc_2(CO)_{10}]$. Дитехнецийдекакарбонил был впервые получен одновременно двумя группами исследователей [67, 68] по реакции:



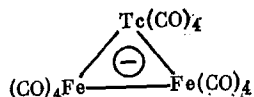
Карбонилирование проводили в автоклаве при температуре $\sim 200^\circ C$ и начальном давлении окиси углерода ~ 20 МПа. Позднее сообщалось [69], что карбонилирование TcO_2 с образованием дитехнецийдекакарбонила проходит и при более мягких условиях: ~ 2 МПа и $250^\circ C$.

Соединение $[Tc_2(CO)_{10}]$ представляет собой бесцветное кристаллическое вещество с температурой плавления $\sim 160^\circ C$, легко сублимирующееся в вакууме ($\sim 10^{-4}$ Па) при $50^\circ C$. Соединение диамагнитно, хорошо растворяется в диэтиловом эфире и других неполярных органических растворителях.

Молекула $[Tc_2(CO)_{10}]$ (рис. 11, табл. 1), в отличие от молекул рассмотренных выше биядерных комплексов, имеет следующие структурные особенности: 1) идеализированная симметрия D_{4d} (скрещенная конформация); 2) слабая связь $M-M$; 3) большая прочность связей атомов технеция с аксиальными лигандами, чем с экваториальными. В основных чертах строение молекулы дитехнецийдекакарбонила подобно строению $[Mn_2(CO)_{10}]$ и $[Re_2(CO)_{10}]$ [70]. Близки также химические и физико-химические свойства этих соединений. Так, например, при взаимодействии $[M_2(CO)_{10}]$ (где $M=Mn, Tc, Re$) с элементарными галогенами в органических растворителях образуются соединения типа $M(CO)_5X$ (где $X=Cl, Br, I$), т. е. происходит окислительное присоединение молекул X_2 по связи $M-M$, сопровождающееся ее разрывом [69]. При взаимодействии $M(CO)_5X$ с диметаллдекакарбонилами в присутствии амальгамы натрия образуются смешанные карбонилы типа

$[\text{MnTc}(\text{CO})_{10}]$ и $[\text{ReTc}(\text{CO})_{10}]$ [71], строение которых подобно дитехнецийдекакарбонилу.

При УФ-облучении смеси дитехнецийдекакарбонила и пентакарбонила железа (молярное отношение 1:4) в тетрагидрофуране в течение одного часа был получен смешанный технецийжелезокарбонильный кластер $[\text{Fe}_2\text{Tc}(\text{CO})_{12}]^-$ [72]. Анион был осажден в виде тетрабутил-аммониевой соли. Предполагается [70] трехъядерное строение этого аниона:



Образование связи М—М возможно также в димерных карбонилгалогенидах технеция общей формулы $[\text{Tc}(\text{CO})_4\text{X}]_2$ (где $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), которые образуются при взаимодействии $[\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}]$ в четыреххлористом углероде или хлороформе с элементарными галогенами при нагревании в запаянной ампуле [69].

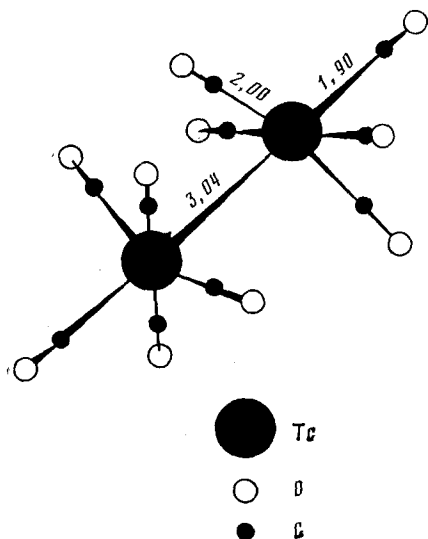


Рис. 11. Молекулярное строение $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$ (по данным работы [67])

имеющего строение $[\text{HTc}(\text{CO})_4]_3$ [74]. Соединение образуется в качестве побочного продукта при получении $[\text{HTc}(\text{CO})_5]$ [69, 75] посредством взаимодействия дитехнецийдекакарбонила с амальгамой натрия в тетрагидрофуране с последующим подкислением реакционной смеси концентрированной ортофосфорной кислотой.

Из представленных выше данных по химии кластерных карбониллов технеция видно, что и в случае лигандов сильного поля технеций сохраняет тенденцию к образованию кластеров. Это свойство технеция приближает его к элементам платиновой группы.

6. Полиядерные кластерные соединения технеция

До недавнего времени в литературе не было сведений о полиядерных ($n > 4$) кластерах не только технеция, но и всех элементов VIIб группы. Однако подобные соединения известны [2, 3] для переходных металлов V, VI и VIII групп, причем для элементов подгруппы ванадия и хрома наблюдались кластеры с лигандами слабого поля, а для металлов подгруппы платины — с лигандами сильного поля. Таким образом, возможность образования полиядерных кластеров элементами VIIб группы и, в частности, кластеров технеция с лигандами слабого поля представляет несомненный интерес для общей химии.

В 1982—83 г.г. появились первые сообщения о синтезе [10, 13] и структуре [76—79] полиядерных кластерных галогенидов технеция. Эти

работы доказали повышенную способность технеция к образованию полиядерных кластеров со связями металл — металл. Более того, выделенные соединения представляли собой неизвестный ранее для других элементов тип кластерных соединений с сопряженными четверными связями металл — металл. В связи с этим целесообразно более подробно остановиться на результатах исследований по химии полиядерных кластеров технеция, проводимых в настоящее время авторами данного обзора.

Целенаправленный поиск путей образования полиядерных кластеров технеция проводили, руководствуясь следующими положениями [13]: 1) устойчивость и вероятность образования полиядерных кластеров должна быть больше в случае меньшего эффективного заряда на атомах технеция, т. е. для комплексов с меньшей электроотрицательностью лигандов; 2) наиболее вероятно, что полиядерные кластеры технеция будут неким промежуточным звеном в процессе восстановления биядерных кластеров с кратными связями Tc—Tc до металлического состояния; 3) при прочих равных условиях вероятность образования полиядерных кластеров должна быть больше в случае высоких концентраций ионов технеция в растворе; 4) при наличии большого выбора восстановителей, способных осуществить восстановление биядерных кластеров технеция до полиядерных, предпочтительней использовать восстановители, не загрязняющие конечные продукты.

Оказалось [10, 13], что всем перечисленным требованиям удовлетворяет автоклавный способ восстановления технециевой кислоты в среде концентрированных галогеноводородных кислот молекулярным водородом под давлением 3—5 МПа при 140—220° С. В результате проведения серии экспериментов было показано, что конечным продуктом восстановления $\text{H}[\text{TcO}_4]$ в этих условиях является смесь близких по внешнему виду и физико-химическим свойствам кристаллических веществ. Состав смеси можно описать общей брутто-формулой $[\text{TcX}_{1,8 \pm 0,3} \cdot m(\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-, \text{H}_3\text{O}^+)]_n$, где $X = \text{I}, \text{Br}$ и $n > 2$ ³.

Согласно рентгеноэлектронным данным [13, 57], атомы технеция в соединениях, составляющих эту смесь, имеют среднюю степень окисления 2,0—1,5 (в спектрах наблюдается узкий одиночный пик с $\epsilon(\text{Tc}_{3d_{5/2}}) = 254,7 \pm 0,3$ эВ при $X = \text{Br}$ и $\epsilon(\text{Tc}_{3d_{5/2}}) = 254,5 \pm 0,3$ эВ при $X = \text{I}$), а атомы галогенов в структурах этих соединений принадлежат, как минимум к двум типам: концевые ($\epsilon(\text{Br}_{3p_{3/2}}) = 181,1 \pm 0,3$ эВ; $\epsilon(\text{I}_{4d_{5/2}}) = 48,4 \pm 0,4$ эВ) и мостиковые ($\epsilon(\text{Br}_{3p_{3/2}}) = 182,8 \pm 0,3$ эВ; $\epsilon(\text{I}_{4d_{5/2}}) = 49,8 \pm 0,4$ эВ). Магнитные данные свидетельствуют о наличии слабого парамагнетизма комплексов $[\text{TcX}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]_n$, включающих ~1 неспаренный электрон на 4—6 атомов технеция⁴.

Изложенные выше результаты исследований физико-химических свойств $[\text{TcX}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]_n$ позволили предположить полиядерное строение соединений, входящих в эту смесь. Впоследствии это предположение было подтверждено рентгеноструктурным анализом монокристаллов ряда соединений, входящих в смесь полиядерных бромидов технеция [13, 76—79]. Позднее, используя отличия во внешнем виде и в физико-химических свойствах кристаллов, первоначально изученных методами микрокристаллохимического анализа, удалось провести первичное разделение смеси на составляющие ее части под микроскопом. Такое разделение позволило в дальнейшем более тщательно исследовать физико-

³ Для краткости, а также ввиду сложности определения точного состава этой смеси данная формула первоначально использовалась [10, 13, 57] и будет использоваться в настоящем обзоре в виде $[\text{TcX}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]_n$.

⁴ Значения $\mu_{\text{эфф}}$ для $[\text{TcX}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]$ определены с малой точностью, поскольку диамагнитный и парамагнитный вклады в общую магнитную восприимчивость соизмеримы, а точные значения диамагнитных поправок для подобных соединений технеция не известны. По этой причине первоначально [10] считали, что составляющие эту смесь соединения диамагнитны, и только последующие более точные данные по магнитной восприимчивости подтвердили их слабый парамагнетизм [13], природа которого пока не установлена.

химические свойства каждой из фаз, входящих в $(\text{TcBr}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O})_n$, и разработать оптимальные методики синтеза этих соединений. Аналогичным образом были разработаны методики синтеза шестиядерных хлоридных тетраметиламмониевых кластерных соединений технеция.

а) Полиядерные кластерные бромиды

$[\text{Tc}_8\text{Br}_{14}\mu\text{-Br}_8]\text{Br}[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_2]$. Данный восьмиядерный кластер технеция является первым представителем полиядерных кластеров *d*-переходных элементов со сложной системой связей М-М, включающей четыре сопряженные четверные связи Тс—Тс. Соединение образуется при восстановлении концентрированного раствора $\text{H}[\text{TcO}_4]$ или $\text{H}_2[\text{TcBr}_6]$ молекулярным водородом под давлением (3—5 МПа) в автоклаве при 140—160°С в концентрированной бромистоводородной кислоте. Комплекс кристаллизуется в виде черных с металлическим блеском продолговатых четырехгранных призм (при измельчении получается черный порошок). Кристаллы не растворяются в неорганических кислотах, полярных и неполярных органических растворителях.

На рис. 12 показан фрагмент структуры $[\text{Tc}_8\text{Br}_{14}\mu\text{-Br}_8]\text{Br}[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_2]$. Молекула построена из четырех биядерных фрагментов Tc_2^{7+} с четверными связями М—М, расположенными в вертикальных плоскостях. Каждый из восьми атомов технеция дополнительно связан в двух «горизонтальных» плоскостях системой связей М—М, образующих два ромба (верхний и нижний). Каждый атом технеция связан также с двумя мостиковыми атомами брома, дополнительно стягивающими попарно атомы технеция в горизонтальных плоскостях. Атомы технеция, расположенные на длинных диагоналях ромбов, образуют связи также с концевыми атомами брома; оставшиеся четыре атома технеция попарно связаны слабыми электростатическими взаимодействиями в вертикальной плоскости с двумя атомами брома, каждый из которых аналогичным образом связан с соседним полиядерным фрагментом.

Авторы структурного исследования [76—78] полагают, что в структуре восьмиядерного комплекса вместо молекул воды присутствуют катионы $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$, хотя объективно присутствие атомов водорода не установлено. На наш взгляд [12, 13], это предположение требует дополнительных исследований, поскольку ИК-спектры данного соединения (а именно наличие в спектрах лишь полос поглощения $\nu(\text{O—H})_{\text{H}_2\text{O}} = \sim 3500 \text{ см}^{-1}$ и $\delta(\text{H—OH})_{\text{H}_2\text{O}} = \sim 1600 \text{ см}^{-1}$) и его слабый парамагнетизм не подтверждают присутствие катионов $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$.

$[\text{Tc}_8\text{Br}_{14}\mu\text{-Br}_8]\text{Br}_2[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_2]_2$. В аналогичных условиях, но при более низких температурах (130—150°С) одним из продуктов восстановления ионов $[\text{TcO}_4]^-$ (или $[\text{TcBr}_6]^{2-}$) в бромистоводородной кислоте является комплекс $[\text{Tc}_8\text{Br}_{14}\mu\text{-Br}_8]\text{Br}_2[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_2]_2$. Данное соединение кристаллизуется в виде черных (без металлического блеска) четырехгранных продолговатых призм. При измельчении кристаллы образуют черный с зеленым оттенком порошок, растворимый в бромистоводородной кислоте и полярных органических растворителях с образованием темно-зеленого раствора коричневого оттенка. В неполярных органических растворителях соединение не растворяется. По предварительным данным этот восьмиядерный комплекс парамагнитен. Однако определенный вывод о числе неспаренных электронов сделать пока не представляется возможным из-за трудности разделения фаз и низкой точности магнетохимических измерений для подобных систем.

Предварительные рентгеноструктурные данные, полученные для монокристалла $[\text{Tc}_8\text{Br}_{14}\mu\text{-Br}_8]\text{Br}_2[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_2]_2$ (соединение синтезировано авторами настоящего обзора в ИФХ АН СССР, рентгеноструктурный анализ проведен П. А. Козьминым и сотр. в ИОНХ АН СССР), показывают, что его строение подобно $[\text{Tc}_8\text{Br}_{14}\mu\text{-Br}_8]\text{Br}[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_2]$ (рис. 12). Основное отличие заключается в том, что в случае $[\text{Tc}_8\text{Br}_{14}\mu\text{-Br}_8]\text{Br}_2 \times [\text{H}(\text{H}_2\text{O})_2]_2$ восьмиядерные фрагменты из атомов технеция не связаны в бесконечные цепочки посредством слабых электростатических вза-

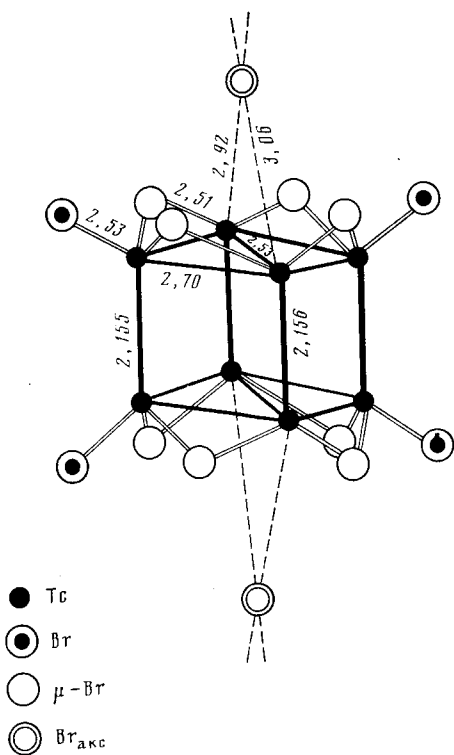


Рис. 12

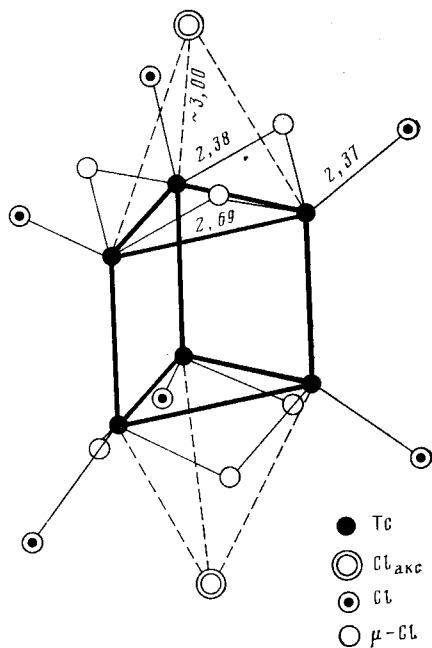


Рис. 14

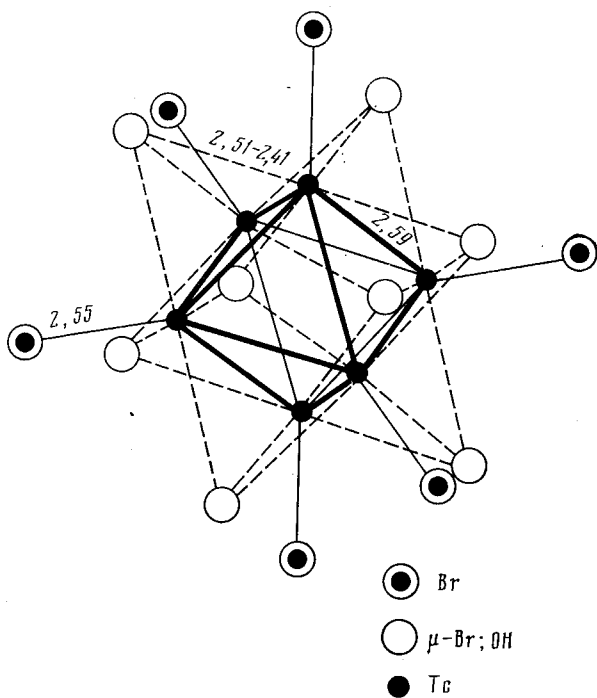


Рис. 13

Рис. 12. Фрагмент структуры $[\text{Tc}_8\text{Br}_4\mu\text{-Br}_8]\text{Br}[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_2]$ [78]

Рис. 13. Фрагмент структуры $[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3]_2(\text{Tc}_6\text{Br}_6\mu_3\text{-}(\text{Br}, \text{OH})_6)$ (по данным работы [79])

Рис. 14. Фрагмент структуры $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_3[\text{Tc}_6\text{Cl}_6\mu\text{-Cl}_6]\text{Cl}_2$ (по данным работы [79])

имедействий с аксиальными атомами брома, а отделены друг от друга в обособленные молекулы, и аксиальные атомы брома уже не являются мостиковыми. Основные межатомные расстояния и углы в структуре этого комплекса остаются такими же как и в случае $[\text{Tc}_6\text{Br}_4\mu\text{-Br}_8]\text{Br}\times\text{X}[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_2]$ (табл. 1).

$[\text{Tc}_6\text{Br}_6\mu_3\text{-(Br, OH)}_6][\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3]_2$. При увеличении температуры синтеза в автоклаве до $\sim 180\text{--}200^\circ\text{C}$ и небольшом уменьшении концентрации ионов технеция в растворе одним из продуктов восстановления $\text{H}[\text{TcO}_4](\text{H}_2[\text{TcBr}_6])$ в бромистоводородной кислоте становится шестиядерный комплекс, который по данным рентгеноструктурного исследования монокристаллов [79] имеет предполагаемый состав $[\text{Tc}_6\text{Br}_6\mu_3\text{-(Br, OH)}_6][\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3]_2$. Соединение кристаллизуется в виде темных красно-коричневых кристаллов (при измельчении получается красно-коричневый порошок), очень хорошо растворимых в полярных органических растворителях, хуже в неполярных и концентрированной бромистоводородной кислоте. Растворы $[\text{Tc}_6\text{Br}_6\mu_3\text{-(Br, OH)}_6]^{2-}$ темно-коричневые, устойчивые на воздухе. Шестиядерный комплекс слабо парамагнитен (табл. 1) [12, 13].

Строение шестиядерного кластерного бромида технеция [79] подобно строению известных октаэдрических кластерных галогенидов молибдена и вольфрама [2]. Отличие заключается в том, что в случае технеция позиции мостиковых атомов галогенов заняты не полностью (рис. 13), и часть этих атомов замещена на мостиковые атомы кислорода, вероятно, OH-групп.

Поскольку рентгеноструктурный анализ в данном случае не позволил однозначно определить наличие в структуре атомов водорода, то приведенную выше формулу октаэдрического шестиядерного комплекса технеция нельзя считать окончательно установленной. Тем не менее, даже из имеющихся данных о строении октаэдрического кластера технеция можно сделать важный вывод о том, что в образовании его пятнадцати связывающих «металлических» МО помимо внешних АО типа $4d_{z^2}$, $4d_{xz,yz}$ и $4d_{x^2-y^2}$ участвуют также АО типа $4d_{xy}$ [13]. Отметим, что подобное явление не наблюдается в октаэдрических кластерах молибдена и вольфрама, электронное строение которых описывается двенадцатью связывающими «металлическими» МО, образованными АО металлов типа d_{z^2} , $d_{xz,yz}$ и $d_{x^2-y^2}$ [2, 80, 81]. Более того, можно с уверенностью говорить о том, что в октаэдрическом кластере технеция 1—3 электрона находятся на МО, имеющих разрыхляющий характер либо по отношению к M-X^5 , либо по отношению к связям M-M . Благодаря наличию этих электронов кластер становится парамагнитным и, вероятно, теряет часть мостиковых атомов брома.

б) Полиядерные кластерные хлориды

При восстановлении $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{TcCl}_6]$ (или $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{TcO}_4]$) в концентрированной соляной кислоте молекулярным водородом под давлением (3—8 МПа) в автоклаве при $140\text{--}220^\circ\text{C}$ образуется смесь темно-коричневых, почти черных кристаллов различной геометрической формы (четырегранные палочки, дендриты, плоские слоистые многогранники). С использованием методических приемов, аналогичных описанным для $(\text{TcBr}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O})_n$, удалось разделить данную смесь и найти оптимальные условия синтеза кристаллов двух соединений: $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2 \times [\text{Tc}_6\text{Cl}_6\mu\text{-Cl}_6]\text{Cl}_2$ и $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Tc}_6\text{Cl}_6\mu\text{-Cl}_6]^6$.

$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Tc}_6\text{Cl}_6\mu\text{-Cl}_6]\text{Cl}_2$ образуется с максимальным выходом при $140\text{--}150^\circ\text{C}$ и начальном давлении водорода в автоклаве, равном 3—5 МПа. Соединение образует удлинённые, четырехгранные палочки, ча-

⁵ Это следует из того, что участие 5s-АО технеция в образовании связей M-M маловероятно, так как они, как правило [2, 4], заняты в образовании связей M-X , а заполнение разрыхляющих «металлических» МО семью-девятью электронами привело бы к значительному удлинению связей Tc-Tc .

⁶ В разработке методики синтеза этих соединений принимал участие К. Э. Герман.

сто сростки из них в виде дендритов. Кристаллы при измельчении дают темно-коричневый порошок, растворимый в соляной кислоте, воде, спирте и других полярных растворителях с образованием коричневых растворов [12, 13].

На рис. 14 и в табл. 1 показана молекулярная структура данного соединения [79]. Видно, что в основных чертах строение $\{[\text{Tc}_6\text{Cl}_6\mu\text{-Cl}_6]\text{Cl}_2\}^{3-}$ подобно строению восьмиядерных кластерных бромидов технеция, однако в структуре шестиядерного комплекса атомы Тс расположены в вершинах призмы, в основании которой лежит равносторонний треугольник, а не ромб, как, например в структуре $[\text{Tc}_6\text{Br}_6\mu\text{-Br}_6] \cdot \text{Br} \times \times [\text{H}(\text{H}_2\text{O})_2]$. Вертикальные ребра этой призмы значительно короче горизонтальных и соответствуют четверным связям Тс—Тс, в то время как горизонтальные ребра соответствуют связям М—М меньшей кратности. Дополнительно атомы технеция связаны в горизонтальных плоскостях посредством мостиковых атомов хлора. Кроме этого, в молекуле $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_3[\text{Tc}_6\text{Cl}_6\mu\text{-Cl}_6]\text{Cl}_2$ имеются шесть концевых атомов хлора и два атома хлора ионного типа, являющихся своеобразными аксиальными лигандами. Соединение парамагнитно (табл. 1), величина $\mu_{\text{эфф}}$ соответствует наличию примерно одного неспаренного электрона на молекулу.

$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Tc}_6\text{Cl}_6\mu\text{-Cl}_6]$ образуется в аналогичных, но более жестких условиях (150—180° С) в автоклаве при восстановлении $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2 \times \times [\text{TcCl}_6]$ или $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{TcO}_4]$ в концентрированной соляной кислоте. Кристаллы этого соединения под микроскопом напоминают антрацит и имеют вид ромбических слоистых пластинок. При измельчении образуется темно-коричневый порошок с фиолетовым оттенком, растворимый в соляной кислоте, воде, спирте и других полярных растворителях с образованием коричневых растворов. Комплекс парамагнитен (табл. 1), однако с достоверностью о числе неспаренных электронов в молекуле этого соединения говорить пока не представляется возможным ввиду малой точности магнетохимического исследования.

По предварительным данным рентгеноструктурного анализа, проведенного П. А. Козьминым и сотр., строение данного кластера близко к строению $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_3[\text{Tc}_6\text{Cl}_6\mu\text{-Cl}_6]\text{Cl}_2$ (рис. 14, табл. 1). Отличия заключаются в длинах связей Тс—Тс. Так, например, в случае $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2 \times \times [\text{Tc}_6\text{Cl}_6]$ происходит удлинение трех связей Тс—Тс, расположенных в вертикальных плоскостях, за счет укорочения связей М—М в двух горизонтальных плоскостях. Кроме того, в структуре этого шестиядерного комплекса роль аксиальных лигандов выполняют концевые атомы хлора от соседних полиядерных фрагментов.

Сходство молекулярного строения шестиядерных кластерных хлоридов и восьмиядерных кластерных бромидов технеция позволяет предположить и близость их электронного строения. Так, например, в комплексах $[\text{Tc}_6\text{Br}_{12}]$, $[\text{Tc}_6\text{Br}_{12}]^+$ и $[\text{Tc}_6\text{Cl}_{12}]^-$ (рис. 12, 14; табл. 1) вертикальные ребра призмы из атомов технеция соответствуют четверным связям М—М (в случае $[\text{Tc}_6\text{Cl}_{12}]^{2-}$ — тройным), образованным, как и в биядерных кластерах, $4d_x^2$, $4d_{xz}$ и $4d_{yz}$ -АО технеция. Кроме того, в образовании этих связей участвуют $4d_{xy}$ - и $4d_{x^2-y^2}$ -АО технеция. Однако АО двух последних типов участвуют также в образовании многоцентровых «металлических» МО в горизонтальных плоскостях.

Именно благодаря образованию этих многоцентровых МО происходит выравнивание электронной плотности на атомах технеция в полиядерных кластерных бромидах, о чем свидетельствует равенство значений $\epsilon(\text{Tc}_{3d_{5/2}})$ для формально разновалентных атомов технеция в этих комплексах (табл. 1). Природа этих МО такова, что они могут обладать одновременно как связывающим (или разрыхляющим) характером относительно вертикальных связей М—М, так и связывающим (или разрыхляющим) характером относительно связей Тс—Тс в горизонтальных плоскостях. Другими словами, многоцентровые «металлические» МО, образованные в основном $4d_{xy}$ - и $4d_{x^2-y^2}$ -АО технеция, являются сильно делокализованными, в то время как остальные компоненты связей М—М

остаются преимущественно локализованными на парах атомов технеция [13].

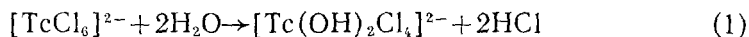
Последовательность расположения многоцентровых МО в каждом конкретном случае может быть различной и зависит, например, от лигандного окружения или от нуклеарности кластера. Поэтому добавление новых электронов на эти МО может приводить (как в случае $[\text{Tc}_6\text{Cl}_{12}]^-$ и $[\text{Tc}_6\text{Cl}_{12}]^{2-}$) или не приводить (как в случае $[\text{Tc}_8\text{Br}_{12}]^+$ и $[\text{Tc}_8\text{Br}_{12}]$) к существенной перестройке системы связей М—М в кластере. При дальнейшем добавлении электронов на эти МО будет все более повышаться роль $4d_{xz}$ -, $4d_{yz}$ - и даже $4d_{z^2}$ -АО технеция в образовании многоцентровых связей М—М и уменьшаться их роль в образовании связей Тс—Тс, расположенных в вертикальных плоскостях. В конце концов, это приведет к кардинальной перестройке полиядерного кластера, сопровождающейся выравниванием по энергии и длине всех связей М—М (например, реализуется образование октаэдрического кластера $[\text{Tc}_6\text{Br}_6\mu_3(\text{Br}, \text{OH})_6]^{2-}$) [13].

Завершая данный раздел отметим, что в области химии полиядерных кластерных соединений технеция сделаны только первые шаги: по-прежнему остается много неясного не только в описании электронного строения и механизма образования этих соединений, но даже в установлении их точного состава. Необычное строение этих соединений, не имеющих аналогов среди полиядерных кластеров других элементов, близость свойств и состава различных соединений этого класса друг другу, а также легкость их взаимного перехода — все это сильно затрудняет идентификацию и выделение в индивидуальном состоянии полиядерных кластеров технеция, а следовательно, и исследование их физико-химических свойств. Однако уже имеющиеся в этой области данные свидетельствуют, с одной стороны, о повышенной способности технеция к образованию полиядерных кластеров с лигандами слабого поля и, с другой стороны, об «аномалии» свойств кластеров технеция по сравнению с типичными кластерами других d -элементов. К числу таких «аномальных» свойств можно отнести повышенную способность технеция к образованию парамагнитных кластеров, а также кластеров со сложной системой неравноценных связей М—М.

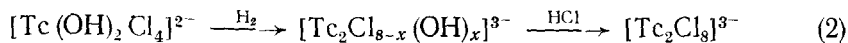
III. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РАСТВОРАХ

1. Образование связей М — М

В работе [7] в результате исследования процесса восстановления $[\text{PuH}]_2[\text{TcCl}_6]$ молекулярным водородом под давлением в автоклаве в соляной кислоте при постепенном повышении рабочей температуры было показано, что образование кластеров состава $(\text{PuH})_2 \cdot [\text{Tc}_2\text{Cl}_8]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ происходит при концентрации HCl , равной 4—5 моль/л. В этих условиях при температуре $\sim 120^\circ\text{C}$ наблюдается частичный гидролиз ионов $[\text{TcCl}_6]^{2-}$, предшествующих образованию кластеров:



Гидролизированные ионы Тс(IV) легче вступают в реакции восстановления молекулярным водородом, сопровождающиеся образованием связей М—М:



Образующиеся гидролизированные ионы $[\text{Tc}_2\text{Cl}_{8-x}(\text{OH})_x]^{3-}$ при взаимодействии с концентрированной соляной кислотой быстро переходят в $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{3-}$. Отметим, что в реакциях (1), (2) возможно также замещение хлорид-ионов на молекулы H_2O .

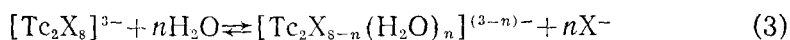
Проведенное исследование [7] показало, что образованию ионов $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{3-}$ обязательно предшествует стадия образования гидролизированных кластеров. Протеканию гидролиза в автоклаве при повышенной температуре способствует понижение концентрации соляной кислоты за

счет ее частичного испарения. Отметим, что образование гидролизированных кластерных комплексов наблюдается и при восстановлении Tc(IV) в концентрированной соляной кислоте при кипячении с металлическим цинком [5].

2. Поведение ионов $[Tc_2X_8]^{3-}$ в растворах галогеноводородных кислот

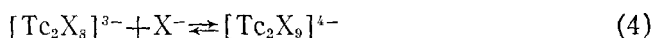
Для выяснения причин повышенной устойчивости гидролизированных кластерных ионов по сравнению с негидролизированными были проведены дальнейшие исследования поведения $[Tc_2X_8]^{3-}$ (где X=Cl, Br, I) в растворах галогеноводородных кислот [8, 23, 24, 82]. Их проводили в основном на примере наиболее устойчивого и легко получаемого иона $[Tc_2Cl_8]^{3-}$ (см. рис. 2); использовали кинетические методы с оптической регистрацией. Продукты реакций в большинстве случаев подтверждали с помощью их выделения в твердую фазу. Проведенные исследования показали, что устойчивость ионов $[Tc_2X_8]^{3-}$ (где X=Cl, Br, I) в водных растворах определяется суммой конкурирующих между собой процессов: кислотного гидролиза, комплексообразования с последующим диспропорционированием с разрывом связей M—M и окислительного присоединения кислорода воздуха по кратной связи Tc—Tc. Рассмотрим подробнее эти процессы.

а) Кислотный гидролиз (реакции анации)



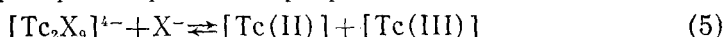
Реакции кислотного гидролиза (анаии) превалируют, когда концентрация галогеноводородных кислот в растворах составляет ≤ 3 моль/л. Они не сопровождаются разрывом связей M—M и окислением продуктов гидролиза кислородом воздуха. Конечным продуктом реакции (3) является гидратированный кластерный оксид технеция состава $Tc_2O_5 \cdot 14H_2O$ (табл. 1). Склонность к гидролизу возрастает в ряду галогенов: $Cl < Br < I$ [11, 13, 23, 24, 82].

б) Комплексообразование:

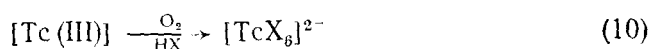
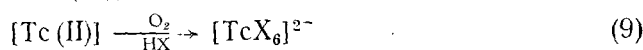
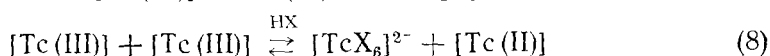
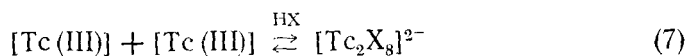
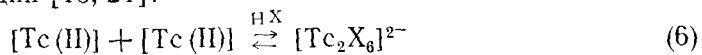


Реакции комплексообразования преобладают в концентрированных галогеноводородных кислотах. При замене лигандов в ряду X=Cl, Br, I равновесие реакций (4) все в большей степени смещается вправо. Образующийся при этом ион $[Tc_2X_9]^{4-}$, по-видимому, уже не имеет заслоненной конформации, связь Tc—Tc в нем значительно ослаблена и он легко может вступать в дальнейшие реакции, приводящие к разрыву связей M—M [8, 11, 13, 24, 82].

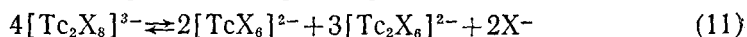
в) Диспропорционирование с разрывом связи M—M:



Образующиеся в результате этой реакции моноядерные комплексы $[Tc(II)]$ и $[Tc(III)]$ неустойчивы и вступают в дальнейшие быстрые обратимые реакции диспропорционирования, окисления кислородом воздуха и димеризации [13, 24]:



В отсутствие окислителей, например кислорода воздуха, устанавливается общее подвижное равновесие [13, 24]:

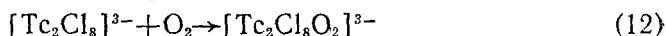


Анализ реакций (1)–(8), (11) показывает, что существует узкая область значений концентрации HX и ионов технеция, в которой возможно длительное существование $[\text{Tc}_2\text{X}_8]^{3-}$ причем в ряду галогенов: $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ границы этой области сильно сокращаются. Так, например, при начальной концентрации $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{3-} > 10^{-2}$ моль/л и ~ 3 моль/л $[\text{HCl}] < \sim 6$ моль/л растворы октахлородитехнетата могут существовать без видимых изменений в отсутствие кислорода воздуха неограниченно долго, в то время как октайододитехнетаты в йодистоводородной кислоте разрушаются практически в момент их образования. Промежуточное положение занимают октабромодитехнетаты, которые могут быть получены при большой (~ 1 моль/л) концентрации ионов технеция и высокой температуре в автоклаве (при остывании автоклава выпадают кристаллы $\text{M}_3[\text{Tc}_2\text{Br}_8] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а в маточном растворе остаются, практически, лишь ионы $[\text{TcBr}_6]^{2-}$ и $[\text{Tc}_2\text{Br}_8]^{2-}$).

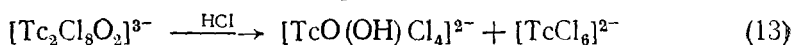
Итак, частичное испарение HCl при синтезе $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{3-}$ по методике [5] и автоклавным способом [6–8] приводит к созданию благоприятных условий (с точки зрения кислотности и концентрации ионов технеция в растворе) для образования октахлородитехнетатов (+2,5), так как, с одной стороны, увеличивается скорость восстановления ионов Tc(IV) за счет их гидролиза [7] и, с другой стороны, увеличивается устойчивость образующихся гидролизованых кластерных ионов по отношению к реакциям диспропорционирования и окисления кислородом воздуха [13, 23, 24, 82]. Отметим, что в случае более сильного гидролиза скорость восстановления Tc(IV) возрастает настолько, что становится возможным образование металлического технеция.

3. Окислительно-восстановительные реакции

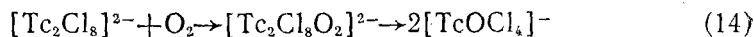
В концентрированных по $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{3-}$ растворах октахлородитехнетат-ионы способны вступать в реакции окислительного присоединения кислорода по кратной связи $\text{Tc}—\text{Tc}$ [11, 13, 24, 82]:



В образующихся биядерных комплексах $\text{Tc}^{4.5+}$ связь $\text{Tc}—\text{Tc}$ значительно ослаблена (табл. 1), и они легко разрушаются в растворах HCl до мооядерных комплексов пяти- и четырехвалентного технеция:



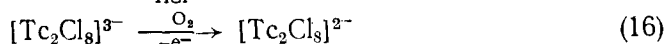
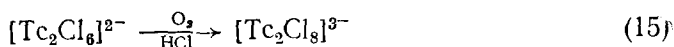
В отсутствие комплексообразователей и в апротонных растворителях ионы $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8\text{O}_2]^{3-}$ сравнительно устойчивы и могут быть выделены в виде соли $\text{K}_3[\text{Tc}_2\text{Cl}_8\text{O}_2]$ (табл. 1). Отметим, что аналогичные реакции присоединения кислорода по четвертой связи $\text{M}—\text{M}$ в комплексах $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ приводят к образованию мооядерных оксогалогенокомплексов технеция(V) даже в апротонных растворителях [13]:



Реакции окислительного присоединения недавно были обнаружены и для биядерных кластеров других d -переходных элементов с кратными связями $\text{M}—\text{M}$ [83]. В процессе этих реакций обязательно происходит уменьшение кратности связей $\text{M}—\text{M}$. Подобные реакции, как известно из органической химии, весьма характерны для ненасыщенных органических соединений. По нашему мнению, способность к реакциям окислительного присоединения является общим свойством гомеополярных кратных связей.

Помимо реакций окислительного присоединения кислорода, для биядерных кластеров технеция с кратными связями $\text{M}—\text{M}$ наблюдаются и обычные окислительно-восстановительные реакции (в этом случае

они обязательно сопровождаются изменением кратности связей Тс—Тс, вплоть до полного их разрыва) [10, 13, 20, 22, 24]:

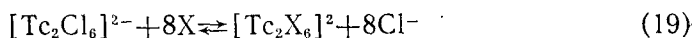
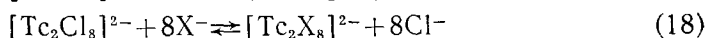
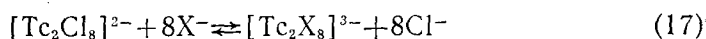


Реакция (15) очень быстрая и протекает в солянокислых растворах. Реакция (16) более медленная и характерна для апротонных растворителей, так как в солянокислых растворах ионы $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ быстро разрушаются по реакциям типа (4)—(11). При избытке восстановителя реакции (15), (16) могут протекать и в обратном направлении.

4. Реакции замещения лигандов

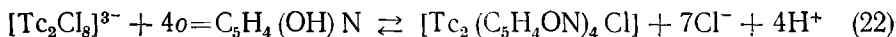
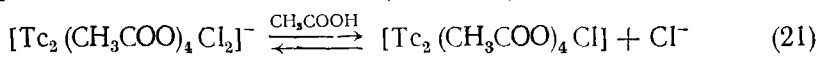
К настоящему времени для кластеров технеция известны три типа реакций замещения лигандов.

а) Обратимое замещение монодентатных лигандов на другие монодентатные лиганды [10—11, 13, 22, 24]:



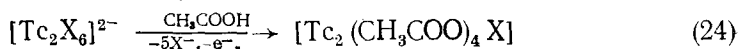
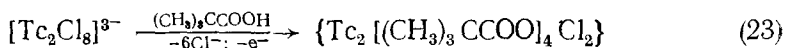
Равновесие этих реакций сильно смещено вправо при $\text{X}=\text{Br}$, I . Образование смешанных комплексов не наблюдалось.

б) Обратимое замещение монодентатных лигандов на бидентатные (см. рис. 3—6) [9—11, 13, 18]



В прямом направлении эти реакции протекают лишь при высоких температурах ($\sim 120^\circ\text{C}$) и при избытке бидентатного комплексообразователя, в то время как в обратном направлении при избытке HCl реакции (20)—(22) проходят и при комнатной температуре.

в) Окислительное замещение монодентатных лигандов на бидентатные (см. рис. 4, 6, 8) [10, 13, 17]:

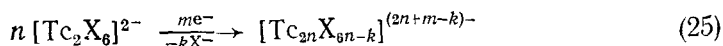


Эти реакции необратимы; в качестве окислителей в них, по-видимому, выступают ионы органических кислот, превращаясь в соответствующие спирты и их сложные эфиры [13]. Реакции (23), (24) протекают лишь при высоких температурах ($> 150^\circ\text{C}$) и большом избытке органических кислот.

Параллельно с реакциями замещения лигандов (17), (18), (20) в комплексах $[\text{Tc}_2\text{X}_8]^{3-}$ происходят реакции диспропорционирования типа (11) с образованием $[\text{Tc}_2\text{X}_6]^{2-}$ и $[\text{TcX}_6]^{2-}$. Однако аналогичные комплексы с бидентатными мостиковыми лигандами (комплексы d^4-d^3 со структурой «фонарик», см. рис. 4—6) реакциям диспропорционирования не подвержены [9]. Этот факт дополнительно подтверждает, что диспропорционирование $[\text{Tc}_2\text{X}_8]^{3-}$ сопровождается разрывом связей Тс—Тс, в то время как бидентатные мостиковые ацетат-ионы стабилизируют эти связи. Отметим, что аналогичным образом ведут себя биядерные комплексы со связями Тс—Тс и в реакциях термического разложения.

5. Реакции полиядерных кластерных соединений

При дальнейшем восстановлении ионов $[\text{Tc}_2\text{X}_6]^{2-}$ в автоклаве молекулярным водородом под давлением в концентрированных галогеноводородных кислотах возможны реакции циклоприсоединения [10, 12, 13]:



Ввиду того, что реакции порядка выше двух в растворах маловероятны, можно предположить поэтапное протекание реакций (25), т. е. в процессе восстановления $[\text{Tc}_2\text{X}_6]^{2-}$ должны образовываться четырех-, шести-, восьми- и так далее ядерные кластеры технеция.

К настоящему времени с помощью рентгеноструктурного анализа [76—79] охарактеризованы шести- и восьмиядерные кластеры технеция этого типа (см. рис. 12, 14, табл. 1), не синтезированные пока для других d -элементов. Характерной особенностью этих кластеров является наличие в их структуре нескольких четверных связей $\text{Tc}-\text{Tc}$ и системы многоцентровых связей $\text{M}-\text{M}$. В обеих структурах легко выделить несколько фрагментов $[\text{Tc}_2\text{X}_{2\mu}-\text{X}_4]$, являющихся остатками ионов $[\text{Tc}_2\text{X}_6]^{2-}$. Так как в ионах $[\text{Tc}_2\text{X}_6]^{2-}$ наиболее вероятно появление пятикратной связи $\text{Tc}-\text{Tc}$ ($\sigma^2, 2\pi^2, \delta^2_{xy}, \delta^2_{x^2-y^2}$), то реакцию (25) можно рассматривать как своеобразную реакцию циклической поликонденсации, происходящую за счет связывания мономеров $[\text{Tc}_2\text{X}_6]^{2-}$ друг с другом посредством образования многоцентровых связей $\text{M}-\text{M}$ при одновременном уменьшении кратности связей $\text{Tc}-\text{Tc}$ в мономере до 4,0. При этом часть атомов галогенов от мономеров отщепляются, а часть становятся мостиковыми и связывают момеры друг с другом.

Необходимо отметить сходство данных реакций с аналогичными реакциями циклоприсоединения ненасыщенных органических соединений (например, с тримеризацией ацетилена с образованием бензола). Однако неорганические реакции циклоприсоединения не сопровождаются первоначально образованием системы сопряженных, равноценных связей $\text{M}-\text{M}$ высокой кратности, хотя и в данном случае к этому есть предпосылки. Причиной этого, с нашей точки зрения [13], является более высокий потенциальный барьер для такого перераспределения электронной плотности в случае четверных связей $\text{M}-\text{M}$.

Особо следует отметить роль неспаренных электронов в неорганических реакциях циклоприсоединения типа (25). Так, например, по предварительным данным [13], анионы $[\text{Tc}_2\text{X}_6]^{2-}$ не вступают непосредственно в реакции (25), и лишь продукты их одноэлектронного восстановления (вероятно, ионы $[\text{Tc}_2\text{X}_6]^{3-}$ с одним неспаренным электроном) инициируют эти реакции. Таким образом, момеры с одним неспаренным электроном типа $[\text{Tc}_2\text{X}_6]^{3-}$, с одной стороны, выступают в роли аналогов органических радикалов в реакциях полимеризации, а, с другой стороны, наличие неспаренного электрона приводит к снятию запрета на протекание реакций циклоприсоединения с термическим возбуждением (этот вывод следует из теории сохранения орбитальной симметрии в реакциях циклоприсоединения [85, 86]).

Дальнейшее повышение температуры синтеза в автоклаве (в бромистоводородной кислоте) приводит к образованию октаэдрических кластеров технеция с равноценными связями $\text{M}-\text{M}$ (см. рис. 13, табл. 1) вида $[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\text{Tc}_6\text{Br}_6\mu-(\text{Br}, \text{OH})_6]$ [10, 13]. Из общих соображений можно предположить, что данное соединение образуется либо непосредственно в реакциях циклоприсоединения анионов $[\text{Tc}_2\text{X}_6]^{n-}$ (где $n=2, 3$), либо посредством перестройки уже образовавшихся шести- или восьмиядерных кластеров с четверными связями $\text{M}-\text{M}$. Таким образом, для однозначного решения вопроса о механизме образования данного октаэдрического кластера необходимо, прежде всего, выяснить в какой форме (полиядерной или биядерной) существуют шести- и восьмиядерные кластеры технеция с четверными связями $\text{M}-\text{M}$ в растворе. Поскольку растворимость этих соединений становится заметной лишь при

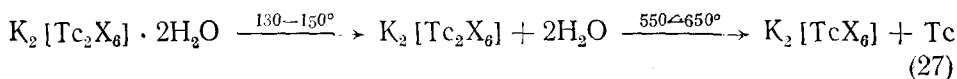
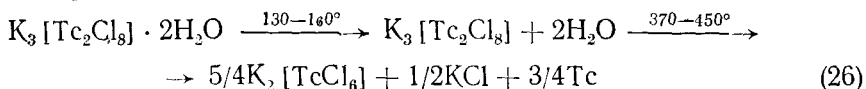
высокой температуре в автоклаве, то выяснение формы существования этих кластеров в растворах галогеноводородных кислот сопряжено со значительными экспериментальными трудностями.

Таким образом, по химическим свойствам кластеры технеция близки как к обычным мооядерным комплексам (реакции гидролиза, замещения монодентатных лигандов на другие монодентатные лиганды, реакции комплексообразования и окислительно-восстановительные процессы), так и к типичным полиядерным кластерам других *d*-переходных элементов (реакции, сопровождающиеся изменением кратности связей М—М, вплоть до их полного разрыва, замещением монодентатных лигандов на бидентатные с образованием комплексов со структурой типа «фонарик»). Однако часть реакций биядерных и полиядерных кластеров технеция характерны и для ненасыщенных органических соединений с кратными гомеоплярными связями: реакции окислительного присоединения по кратным связям, циклоприсоединения кратных связей с образованием замкнутых циклических систем.

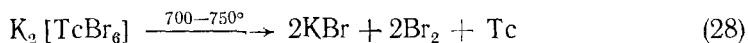
В ряде случаев наблюдаются «аномалии» в свойствах кластерных соединений технеция по сравнению с кластерами других *d*-переходных элементов, например, повышенная способность к образованию устойчивых парамагнитных кластеров или кластеров со сложными системами связей М—М, включающими в себя несколько четверных связей Тс—Тс. Не исключено, конечно, что эти «аномалии» обусловлены лишь отсутствием достаточного экспериментального материала по кластерам других *d*-переходных элементов, и что в будущем подобные свойства будут обнаружены и у кластеров других металлов. Однако вероятно также, что технеций, в силу своего «перекрестного» положения в таблице Д. И. Менделеева, должен одновременно обладать способностью образовывать как биядерные кластеры с лигандами слабого поля и связями М—М высокой кратности, так и полиядерные кластеры с лигандами сильного и слабого поля. Возможно, проявление «аномальных» свойств у кластеров технеция обусловлено именно этим обстоятельством, а также тем, что теория кластеров еще слишком слаба, чтобы однозначно объяснить и предсказать все многообразие свойств этих соединений.

IV. ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ

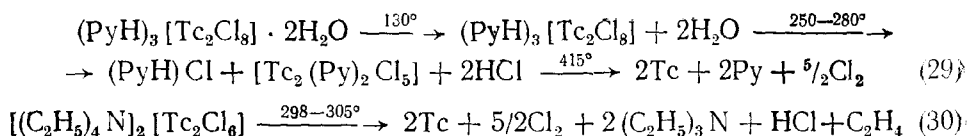
Изучение термической устойчивости биядерных кластеров проводилось с целью выяснения механизмов термораспада, состава промежуточных продуктов, установления связи между составом и термической устойчивостью, выяснения возможности получения металлического технеция и покрытий на его основе. Исследования показали, что термораспад кластерных соединений технеция представляет собой многостадийный процесс, зависящий от состава и структурных особенностей исходных соединений. Во многих случаях термораспад сопровождается диспропорционированием на Тс(IV) и металлический технеций [39, 87]:



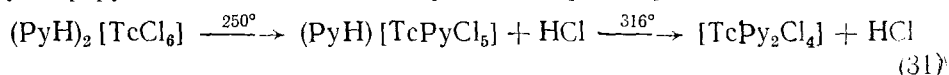
где X=Cl, Br. Если образующийся первоначально гексагалогентехнат(IV) термически устойчив (например, $\text{K}_2[\text{TcCl}_6]$), он остается в системе вплоть до 1100° С; в противном случае он сам подвергается дальнейшему термическому разложению [88]:



Отметим, что реакции (26)—(28) характерны только для кластерных комплексов с неорганическими катионами. В случае органических катионов термораспад кластера может происходить по одному из следующих путей [39]:



Вторая стадия термоллиза $(\text{PyH})_3[\text{Tc}_2\text{Cl}_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (при $250-280^\circ \text{C}$) происходит по механизму реакции Андерсена и сопровождается миграцией пиридина во внутреннюю координационную сферу биядерного комплекса значения $\nu(\text{Tc}-\text{N})$ составляют 234 и 258 см^{-1} . На этой стадии не наблюдается диспропорционирования биядерного комплекса, и связь $\text{Tc}-\text{Tc}$ в нем сохраняется [39]. Об этом свидетельствуют данные ИК- и ЭСХА-спектров, а также данные измерения статической магнитной восприимчивости (табл. 1). В случае пиридинового моноядерного хлоридного комплекса $\text{Tc}(\text{IV})$ процесс миграции пиридина в координационную сферу технеция состоит из двух стадий [89, 90]:



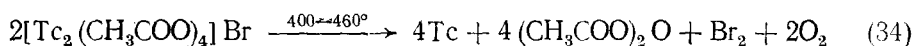
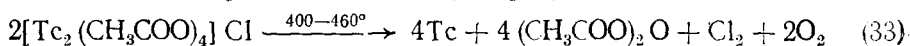
Термическое разложение тетраэтиламмониевого кластера по реакции (30) протекает в одну стадию, однако образующийся при этом металлический технеций частично загрязнен карбидом TcC [39].

В одну стадию и с большим поглощением тепла происходит также термическое разложение $\text{K}[\text{Tc}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]\text{Cl}_2$:



Реакция (32) в отличие от реакций (29), (30) мало пригодна для получения чистого металлического технеция в лабораторной практике, так как в данном случае конечные продукты содержат значительные количества хлористого калия.

Особый интерес представляют исследования по термической устойчивости биядерных кластерных карбоксилатов со структурой типа «фонарик», не содержащих неорганических катионов (рис. 4, б), так как в этом случае разложению комплексов предшествует стадия сублимации, а образующийся газообразный продукт разлагается до металлического технеция на стенках реакционного сосуда [39]:



Осаждающийся на стенках реакционного сосуда металлический технеций не загрязнен побочными твердофазными примесями. При соответствующем подборе условий этим способом можно воспользоваться для получения технециевых покрытий, что в настоящее время может иметь большое практическое значение, связанное с изготовлением источников β -излучения для радиографии [91], а также антикоррозионных и антиобрастающих материалов [92].

Таким образом, на основании приведенных в обзоре данных, можно заключить, что технеций относится к числу наиболее сильных кластерообразователей: в низших степенях окисления ему присуща тенденция к образованию би- и полиядерных кластеров с лигандами как сильного, так и слабого поля и связями $\text{M}-\text{M}$ различной кратности. По свойствам кластеры технеция наиболее близки к аналогичным соединениям рения и молибдена [1—4, 32—34, 93—106]. Однако имеются и некоторые необычные свойства. Прежде всего, это повышенная тенденция к образованию устойчивых парамагнитных би- и полиядерных кластеров с единственным неспаренным электроном на одной из разрыхляющих «металлических» МО. Наличие этого электрона приводит к дополнительной стабилизации технециевых кластеров. Данное явление наблюдается и для кластеров других d -элементов, однако у технеция оно выражено сильнее благодаря понижению эффективного заряда на его

атомах при образовании связей М—М. Такое понижение $Z_{\text{эфф}}$ обуславливает проявление у технеция повышенной тенденции к образованию различных типов кластерных соединений с лигандами слабого поля, легко переходящих друг в друга. Благодаря этому свойству, для технеция впервые получен новый класс полиядерных кластеров со сложной системой связей М—М, включающей в себя несколько четверных или тройных связей Тс—Тс. Полиядерные кластеры технеция «электроноизбыточны» и представляют интерес для экспериментаторов и теоретиков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Спицын В. И., Кузина А. Ф. Технеций. М.: Наука, 1981.
2. Transition Metal Clusters/Ed. by B. F. G. Johnson. Chichester — New York — Brisbane — Toronto: Willey and Sons, 1980, p. 681.
3. Губин С. П. Изв. СО АН СССР. Сер. хим., 1982, № 9, с. 3.
4. Cotton F. A., Walton R. A. Multiple Bonds Between Metal Atoms. New York — Chichester — Brisbane — Toronto — Singapore: Willey and Sons, 1982, p. 466.
5. Eakins J. D., Humphreys D. G., Mellish C. E. J. Chem. Soc., 1963, p. 6012.
6. Глинкина М. И., Кузина А. Ф., Спицын В. И. Ж. неорг. химии, 1973, т. 18, с. 403.
7. Спицын В. И. и др. Докл. АН СССР, 1977, т. 237, с. 1126.
8. Спицын В. И. и др. Там же, 1977, т. 237, с. 1412.
9. Спицын В. И. и др. Там же, 1981, т. 256, с. 608.
10. Крючков С. В., Кузина А. Ф., Спицын В. И. Там же, 1982, т. 266, с. 127.
11. Крючков С. В. В кн.: Материалы конференции молодых ученых химического факультета МГУ, посвященной XXVI съезду КПСС, ч. 2. М., 1981, с. 258. Деп. ВИНТИ № 575—82; РЖХим., 1982, № 11, В108.
12. Герман К. Э. и др. Докл. АН СССР, в печати.
13. Крючков С. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1983.
14. Cotton F. A., Bratton W. K. J. Amer. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 921.
15. Bratton W. K., Cotton F. A. Inorg. Chem., 1970, v. 9, p. 780.
16. Cotton F. A., Shive L. W. Ibid., 1975, v. 14, p. 2032.
17. Cotton F. A., Gage L. D. Nouv. J. Chim., 1977, v. 1, p. 441.
18. Cotton F. A., Fanwick P. E., Gage L. D. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 1570.
19. Cotton F. A., Fanwick P. E., Gage L. D., Kalbacher B., Martin D. S. Ibid., 1977, v. 99, p. 5642.
20. Cotton F. A., Pedersen E. Inorg. Chem., 1975, v. 14, p. 383.
21. Cotton F. A., Davison A., Day V. W., Fredich M. F., Orvig C., Swanson R. Ibid., 1982, v. 21, p. 1211.
22. Preetz W., Peters G. Z. Naturforsch., 1980, B. 35b, S. 797.
23. Спицын В. И., Кузина А. Ф., Крючков С. В. Ж. неорг. химии, 1980, т. 25, с. 741.
24. Крючков С. В., Кузина А. Ф., Спицын В. И. Там же, 1983, т. 28, с. 1984.
25. Козьмин П. А., Новицкая Г. Н. Там же, 1972, т. 17, с. 3138.
26. Козьмин П. А., Новицкая Г. Н. Коорд. химия, т. 1, 1975, с. 248.
27. Cotton F. A., Daniels L., Davison A., Orvice C. Inorg. Chem., 1981, v. 20, p. 3051.
28. Юхневич Г. В. В кн.: Тр. комиссии по спектроскопии АН СССР, вып. 1. М.: Изд. ВИНТИ, 1965, с. 235.
29. Basile L. J., LaBonville P., Ferraro J. R., Williams J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 1981.
30. Lundren J. O., Williams J. M. Ibid., 1973, v. 58, p. 788.
31. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. М.: Химия, 1961, с. 223.
32. Cotton F. A. Acc. Chem. Res., 1978, № 6, p. 225.
33. Козьмин П. А., Суражская М. Д. Коорд. химия, 1980, т. 6, с. 653.
34. Козьмин П. А. Там же, 1981, т. 7, с. 659.
35. Cotton F. A., Gage L. D. Inorg. Chem., 1979, v. 18, p. 1716.
36. Козьмин П. А., Ларина Т. Б., Суражская М. Д. Коорд. химия, 1981, т. 7, с. 1719.
37. Козьмин П. А., Ларина Т. Б., Суражская М. Д. Там же, 1983, т. 9, с. 1114.
38. Козьмин П. А., Ларина Т. Б., Суражская М. Д. Там же, 1982, т. 8, с. 851.
39. Spitsyn V. I., Kuzina A. F., Oblova A. A., Kryutchkov S. V., Herman K. E., Belyaeva L. I. Abstr. of Papers XXII Int. Conf. on Coordination Chemistry. Budapest, 1982, p. 811.
40. Cotton F. A., Kalbacher B. Inorg. Chem., 1977, v. 16, p. 2354.
41. Benard M. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 2354.
42. Воронович Н. С., Зачеславская Р. Х., Корольков Д. В. Вестн. ЛГУ. Сер. физ. хим., 1977, № 4, с. 69.
43. Зеленцов В. В., Субботина Н. А., Спицын В. И. Ж. неорг. химии, 1973, т. 18, с. 1709.
44. Nefedov V. I., Kozmin P. A. Inorg. Chim. Acta, 1982, v. 64, № 4, p. L177.
45. Brant P., Salmon D. J., Walton R. A. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 4424.
46. Bursten B. E. и др. Ibid., 1983, v. 105, p. 2606.
47. Ракитин Ю. В., Крючков С. В., Александров А. И., Кузина А. Ф., Немцев Н. В., Ершов Б. Г., Спицын В. И. Докл. АН СССР, 1983, т. 269, с. 1123.
48. Ракитин Ю. В., Неведов В. И. Ж. неорг. химии, 1984, т. 29, с. 510.
49. Зайцева Л. Л., Котельникова А. С., Резвов А. А. Там же, 1980, т. 25, с. 2624.

50. Козьмин П. А., Суражская М. Д., Ларина Т. Б., Котельникова А. С., Мисаилова Т. В. Коорд. химия, 1981, т. 6, с. 1256.
51. Schwachau K., Hedwig K., Schenk H. J. Inorg. Nucl. Chem., Letters, 1977, v. 13, № 2.
52. Неведов В. И. и др. Ж. неорг. химии, 1980, т. 25, с. 216.
53. Nefedov V. I., Salyn Y. V., Sadovskiy A. P. J. Electr. Spectr., 1979, v. 16, № 2, p. 299.
54. Mello P. C., Edwards W. D., Zerner M. C. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 1440.
55. Эткинс П. Кванты. Справочник концепций. М.: Мир, 1977.
56. Cotton F. A., Robinson W. R., Walton R. A. Inorg. Chem., 1967, v. 6, p. 1257.
57. Герасимов В. Н., Крючков С. В., Кузина А. Ф., Кулаков В. М., Пирожков С. В., Спицын В. И. Докл. АН СССР, 1982, т. 266, с. 148.
58. Герасимов В. Н., Кузина А. Ф., Кулаков В. М., Крючков С. В. Тезисы докл. IV Семинара специалистов социалистических стран по электронной спектроскопии. М.: Изд. ИОНХ АН СССР, 1982, с. 22.
59. Nefedov V. I., Salyn Y. V., Shtemenko A. V., Kotelnikova A. S. Inorg. Chim. Acta, 1980, v. 45, № 2, p. L49.
60. Tisley D. G., Walton R. A. J. Mol. Struct., 1973, v. 17, p. 401.
61. Glickman H. D., Walton R. A. Inorg. Chem., 1978, v. 17, p. 3197.
62. Kostikova G. P., Kostikov Y. D., Troyanov S. I., Korol'kov D. V. Ibid., 1978, v. 17, p. 2279.
63. Seifert G., Finster J., Muller H. Chem. Phys. Letters, 1980, v. 75, p. 373.
64. Best S. A., Walton R. A. Inorg. Chem., 1979, v. 18, p. 485.
65. Burgi H. B., Anderegg G., Blauenstein R. Ibid., 1981, v. 20, p. 3829.
66. Magneli A., Andersson G. Acta Chem. Scand., 1955, v. 9, p. 1378.
67. Hileman J. C., Huggins D. K., Kaesz H. D. J. Amer. Chem. Soc., 1961, v. 63, p. 2953.
68. Hieber W., Herbert C. Angew. Chem., 1961, B. 73, S. 579.
69. Hileman J. C., Huggins D. K., Kaesz H. D. Inorg. Chem., 1963, v. 1, p. 933.
70. Иогансон А. А., Анисимов К. Н., Колобова Н. Е. В кн.: Методы элементоорганической химии, т. 2. М.: Наука, 1974, с. 851.
71. Michels G. D., Svec H. J. Inorg. Chem., 1981, v. 20, p. 3445.
72. Lindauer M. W., Evans G. O., Sheline R. K. Ibid. 1968, v. 7, p. 1249.
73. Sbringnadello G., Tomat G., Magon L., Bor G. Inorg. Nucl. Chem. Letters. 1973, v. 9, p. 1073.
74. Kaesz H. D., Huggins D. K. Canad. J. Chem., 1963, v. 43, p. 1250.
75. Huggins D. K., Kaesz H. D. J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 2734.
76. Козьмин П. А., Ларина Т. Б., Суражская М. Д. Координац. химия, в печати.
77. Козьмин П. А. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИОНХ АН СССР, 1982.
78. Козьмин П. А. и др. Докл. АН СССР, 1982, т. 265, с. 1420.
79. Козьмин П. А., Ларина Т. Б., Суражская М. Д. Там же, 1983, т. 271, с. 1157.
80. Cotton F. A., Haas T. E. Inorg. Chem., 1964, v. 3, p. 10.
81. Воронович Н. С., Корольков Д. В., Миснер Х., Пак В. Н. В кн.: Проблемы современной химии координационных соединений, вып. 5. Л.: Изд. ЛГУ, 1975, с. 208.
82. Спицын В. И., Крючков С. В., Кузина А. Ф. В кн.: Тезисы докл. XIV Всес. Чугаевского совещ. по химии комплексных соединений. Иваново: Изд. АН СССР, 1981, с. 337.
83. Chisholm M. H., Kirpatrick C. E., Huffman J. C. Inorg. Chem. 1981, v. 20, p. 871.
84. Cotton F. R., Haas T. E. Inorg. Chem., 1964, v. 3, p. 10.
85. Лирсон Р. Правила симметрии в химических реакциях. М.: Мир, 1979.
86. Лер Р., Марчанд А. Орбитальная симметрия в вопросах и ответах. М.: Мир, 1976.
87. Облова А. А. и др. Ж. неорг. химии, 1982, т. 27, с. 2814.
88. Зайцева Л. Л., Конарев М. И., Ильяшенко В. С., Виноградов И. В., Шепельков С. В., Круглов А. А., Чеботарев Н. Т. Там же, 1973, т. 18, с. 2410.
89. Спицын В. И., Кузина А. Ф., Облова А. А., Беляева Л. И. В кн.: Тезисы докл. XIV Всес. Чугаевского совещ. по химии комплексных соединений. Иваново: Изд. АН СССР, 1981, с. 465.
90. Спицын В. И. и др. Ж. неорг. химии, 1978, т. 23, с. 3265.
91. Спицын В. И., Кузина А. Ф., Балаховский О. А., Смирнов В. В., Скнар В. Н., Царенко А. Ф. Докл. АН СССР, 1980, т. 254, с. 109.
92. Спицын В. И. и др. Там же, 1982, т. 266, № 4, с. 921.
93. Спицын В. И., Кузина А. Ф., Облова А. А. Успехи химии, 1977, т. 46 с. 1947.
94. Spitsyn V. I., Kuzina A. F. Abstr. XXII Int. Conf. on Coordination Chem., Budapest, 1982, p. 95.
95. Spitsyn V. I., Kuzina A. F., Pirogova G. N., Balakhovskii O. A. Chem. Rev., b, 1981.
96. Alleluia I., Burgess J., Keller C., Molin S., Peacock R. D. In: Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. Technetium. Suppl., v. 2, Berlin: Springer, 1983, p. 307.
97. Коттон Ф. и др. Современная неорганическая химия, т. 3, М.: Мир, 1969.
98. Schwachau K. Chem. Z., 1978, B. 102, S. 329.
99. Котеков К. В., Павлов О. Н., Шведов В. П. Технеций. М.: Атомиздат, 1963.
100. Bandoli G., Mazzi G., Roncari E., Deutsch E. Coord. Chem. Rev., 1982, v. 44, p. 191.
101. Cotton F. A. Acc. Chem. Res., 1969, v. 2, p. 240.
102. Cotton F. A. Chem. Soc. Rev., 1975, v. 4, p. 27.
103. Cotton F. A. J. Mol. Struct., 1980, v. 59, p. 97.
104. Леменовский Д. А. Изв. СО АН СССР. Сер. хим., 1982, № 9, с. 8.
105. Стручков Ю. Т., Словохотов Ю. Л. Там же, 1982, № 9, с. 29.
106. Лопатин В. Е., Губин С. П. Там же, 1982, № 9, с. 42.