

Физико-химические свойства ацидокластеров технеция

С.В.Крючков

Институт физической химии Российской академии наук
117915 Москва, Ленинский просп., 31, факс (095)335 – 1778

В обзоре рассмотрены электронное и молекулярное строение, а также физико-химические свойства всех описанных к настоящему времени типов кластерных соединений технеция с ацидолигандами. Будучи типичным кластерообразователем, технеций обладает рядом специфических, аномальных кластерообразующих свойств, которые могут быть интерпретированы с точки зрения повышенной способности внешних диффузных $5s(5p)$ -АО к участию в образовании дополнительных связей М—М в технециевых ацидокластерах по сравнению с аналогичными кластерами других переходных d -элементов. Теоретическая интерпретация электронного и молекулярного строения и свойств кластеров технеция подтверждена экспериментальными данными (рентгеноструктурный анализ, магнетохимия, ЭПР, оптическая рентгенофотоэлектронная и эмиссионная рентгеновская спектроскопия). Дано объяснение наблюдаемой экспериментально повышенной устойчивости кластеров технеция с нечетным числом «металлических» электронов и уменьшение эффективного заряда на атомах Тс при образовании ими связей М—М. Рассмотрены также недавно обнаруженные аномальные свойства соединений технеция и рения с ферроциениевыми катионами, в особенности необычная низкотемпературная эмиссия электронов при рентгеновском облучении. Библиография — 101 ссылка.

Оглавление

I. Введение	969
II. Оптические спектры кластеров технеция в видимой, УФ- и ИК-областях	970
III. Магнетохимия оксо- и галогенидных комплексов технеция	975
IV. Рентгеноэлектронное исследование строения комплексов технеция	980
V. Химические сдвиги в рентгеновских $K\alpha$ -эмиссионных спектрах соединений технеция	985
VI. Соединения с ферроциениевыми катионами	988
VII. Заключение	990

I. Введение

Соединения со связями металл—металл (кластеры) впервые выделены и структурно охарактеризованы в начале 1960-х годов. К настоящему времени известно несколько тысяч кластеров.¹ Среди всех соединений переходных элементов этого типа описано лишь около 80 технецийсодержащих кластеров с ацидолигандами,² что связано в основном со сложностями синтеза комплексов радиоактивных элементов. Однако интерес к таким кластерам технеция велик, поскольку отмечен ряд их аномальных структурных и других физико-химических свойств.³ Настоящая работа посвящена обобщению имеющихся в литературе экспериментальных данных по ацидокластерам[†] технеция, причем основное внимание уделено исследованию физико-химических характеристик этих соединений (оптические спектры в видимой, УФ- и ИК-областях, магнетохимия, рентгеновские эмиссионные,

рентгеноэлектронные и мессбауэровские ^{57}Fe -спектры, электропроводящие и другие свойства) в сравнении с обычными моноядерными комплексами технеция. Особенно подробно рассмотрены все основные физико-химические свойства ацидокластеров технеция, недостаточно освещенные в более ранних обзорах.^{1–3}

Все известные к настоящему времени ацидокластеры технеция классифицированы в соответствии с их электронным и молекулярным строением, а также со способом их синтеза.² Основой классификации является нуклеарность кластера, т.е. число атомов металла, образующих прямые связи металл—металл (М—М) в металлоостове кластера. В соответствии с этим принципом все кластеры технеция подразделяются на би- и полиядерные. Дальнейшая классификация базируется на электронном строении связей М—М в металлоостове кластеров и их молекулярной структуре (например, биядерные d^4-d^4 -кластеры структурного типа «фонарик» или тригонально-призматические гексаядерные кластеры со связями металл—металл высокой кратности). На рис. 1 схематически показаны основные структурные типы кластеров технеция. Ниже будут рассмотрены их важнейшие физико-химические свойства.

С.В.Крючков. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории радиохимических исследований ИФХ РАН.
Телефон: (095)335 – 2004.
Область научных интересов: химия технеция, химия кластерных соединений, координационная химия, радиохимия, физические методы исследования.

Дата поступления 16 октября 1997 г.

[†] Имеются в виду соединения с химическими связями металл—металл и лигандами слабого поля, которые являются анионами минеральных кислот: Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} и т. д.

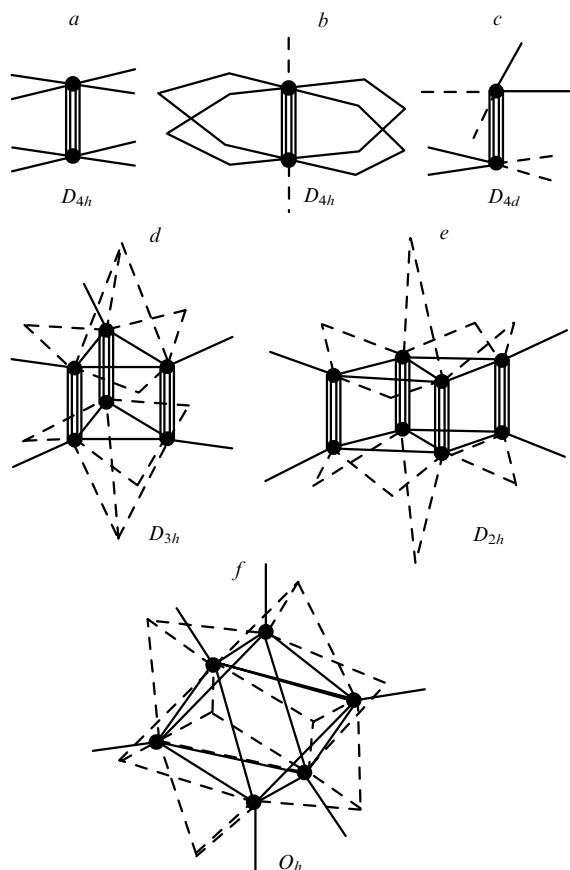


Рис. 1. Основные структурные типы ацидокластеров технеция: a — $[\text{Tc}_2\text{X}_8]^{n-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; n = 2, 3$); b — $[\text{Tc}_2\text{L}_4\text{X}_m]^{n-}$ ($\text{L} = \text{SO}_4^{2-}, \text{AcO}^-, \text{Bu}^+\text{COO}^-, 2\text{-PyO}^-$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{H}_2\text{O}; m = 1, 2; n = 0-2$); c — $[\text{Tc}_2\text{X}_6]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$); d — $[\text{Tc}_6(\mu\text{-X})_6\text{X}_6]^{n-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; n = 0-2$); e — $[\text{Tc}_8(\mu\text{-X})_8\text{X}_4]^{n-}$ ($\text{X} = \text{Br}; n = 0, 1$); f — $[\text{Tc}_6(\mu_3\text{-Br})_5\text{Br}_6]^{2-}$. Штриховыми линиями обозначены положения мостиковых или аксиальных лигандов.

II. Оптические спектры кластеров технеция в видимой, УФ- и ИК-областях

1. Электронные спектры

До настоящего времени в литературе отсутствовали данные о систематическом исследовании оптических спектров кластеров технеция. В лучшем случае приводились спектральные параметры некоторых соединений и давалось их качественное отнесение по аналогии, например, с ренийевыми соединениями.⁴⁻⁷ Это связано прежде всего со сложностью регистрации спектров и их интерпретации, поскольку для этого необходимы точные квантово-химические расчеты и прецизионные спектроскопические измерения в поляризованном свете на монокристаллах. Наиболее строгие спектроскопические исследования были проведены только для двух кластеров: $\text{K}_3[\text{Tc}_2\text{Cl}_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,⁸ для которого выполнены квантово-химические расчеты методом самосогласованного поля X_α -рассеянных волн (ССП $X_\alpha\text{-PW}$),⁹ и $[\text{Tc}_2(2\text{-PyO})_4\text{Cl}]$ (2-PyO — анион гидроксипиридина),¹⁰ для которого удалось получить подходящие монокристаллы с ориентацией всех молекул вдоль оси z в тетрагональной элементарной ячейке. Результаты этих работ подробно описаны в монографии¹, поэтому их дублирование в настоящем обзоре нецелесообразно. Рассмотрим лишь наиболее важные выводы из этих исследований.

В работе⁸ измерены оптические спектры кластера $\text{K}_3[\text{Tc}_2\text{Cl}_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в области δ – δ^* -перехода при 300 и 3.7 К.

Таблица 1. Зависимость коэффициентов экстинкции $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{3-}$ от концентрации HCl (см.^{4,11}).

$[\text{HCl}]$, моль · л ⁻¹	λ_{max} , нм	$\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^3$, л · моль ⁻¹ · см ⁻¹	λ_{max} , нм	$\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^3$, л · моль ⁻¹ · см ⁻¹
11.4	647	0.33	322	3.6
10.2	643	0.32	320	3.5
7.6	640	0.29	320	3.6
6.5	638	0.29	320	3.0
5.9	635	0.26	318	2.7
4.8	630	0.25	318	2.5
3.0	618	0.19	315	2.2

Это одни из самых низкоэнергетических электронных спектров. В них наблюдается тонкая структура, связанная с вибранным взаимодействием и обусловленная прогрессией по $\nu'(\text{M}-\text{M})$ 320 см⁻¹ (т.е. ν' , $2\nu'$, $3\nu'$ и т.д.) в электронно-возбужденном состоянии. Поскольку связь $\text{M}-\text{M}$ в возбужденном состоянии слабее, чем в основном, частота ν' ниже (примерно на 50 см⁻¹) частоты основного электронного состояния $\nu(\text{M}-\text{M})$. Отметим, что частота $\nu(\text{M}-\text{M})$ проявляется в спектрах КР и запрещена по симметрии в ИК-спектрах. Спектры монокристалла $[\text{Tc}_2(2\text{-PyO})_4\text{Cl}]$ при 5 К как в области δ – δ^* -перехода, так и в других областях оказываются значительно более сложными: в них не только наблюдается прогрессия, связанная с $\nu'(\text{M}-\text{M})$ 339 см⁻¹, но и проявляются колебания связей $\text{Tc}-\text{O}$ и $\text{Tc}-\text{N}$ с частотами ν'_2 и ν'_3 (264 и 298 см⁻¹ соответственно).¹⁰ Таким образом, за полосой $\text{O}-\text{O}$ следуют пики, отвечающие частотам ν'_1 , ν'_2 и ν'_3 . Более того, в спектрах наблюдается не только ожидаемое продолжение прогрессий со всеми возможными обертонами частот ν'_1 и ν'_2 , но также прогрессии для комбинаций обертонов этих частот. Так, например, Коттон и соавт.¹⁰ в пятой группе пиков идентифицировали колебания с частотами $5\nu'_2$, $4\nu'_2 + \nu'_1$, $3\nu'_2 + \nu'_1$, $2\nu'_2 + 3\nu'_1$, $2\nu'_2 + 4\nu'_1$ и $5\nu'_1$ (см. также работу⁸).

Изучены электронные спектры поглощения октахлоридтехнетата калия в УФ- и видимой областях в растворе соляной кислоты,^{4,11} а в табл. 1 приведены результаты этого исследования — зависимость коэффициентов экстинкции (ϵ_{max}) от концентрации HCl . Видно, что концентрация HCl сильно влияет на положение линий и коэффициент экстинкции в спектре октахлоридтехнетат-ионов, что обусловлено протеканием реакций дополнительного комплексобразования и гидролиза (см. ниже).

В табл. 2 представлено отнесение полос в спектрах $\text{K}_3[\text{Tc}_2\text{Cl}_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Tc}_2(2\text{-PyO})_4\text{Cl}]$.^{8,10} Основная особенность электронных спектров этих соединений заключается в том, что благодаря укорочению связей $\text{Tc}-\text{Tc}$ в оксопиридиновом комплексе сильно увеличивается расщепление между δ - и δ^* -МО.

В табл. 3 приведены некоторые параметры электронных спектров поглощения кластерных соединений технеция. Эти данные являются далеко не полными и поэтому могут служить в основном для качественно-аналитических целей. Исключение составляет, по-видимому, лишь переход π – δ^* ($\lambda_{\text{max}} \approx 600$ – 700 нм), который может быть идентифицирован для всех d^4 – d^5 -комплексов по аналогии с ионами $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{3-}$. Полосы поглощения этого оптического перехода хорошо коррелируют с величиной $10Dq$,⁴ характеризующей силу кристаллического поля лигандов, которые окружают рассматриваемые биядерные комплексы. Отметим, что аналогичная тенденция обнаруживается и для большинства других полос.

Электронные спектры полиядерных кластеров технеция не имеют четко выраженных полос поглощения и характеризуются монотонным возрастанием оптической плотности с увеличением энергии.⁴ Это связано с большим числом возможных электронных и электронно-колебательных переходов.

Таблица 2. Электронные спектры $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{3-}$ и $[\text{Tc}_2(2\text{-PyO})_4\text{Cl}]$ и отнесение полос.^{1, 8, 10}

$[\text{TC}_2\text{Cl}_8]^{3-}$			$[\text{TC}_2(2\text{-PyO})_4\text{Cl}]$		Переход
$\nu_{\text{max}} \cdot 10^3, \text{ см}^{-1}$	$\varepsilon_{\text{max}}^a$	$E_{\text{calc}} \cdot 10^3, \text{ см}^{-1}$	$\nu_{\text{max}} \cdot 10^3, \text{ см}^{-1}$	I_{OTH}	
<u>5.9</u>	630	6.0	13.0	ср	$\delta - \delta^*$
<u>13.6</u>	35	15.8	18.0	о. сл, ш	$\pi - \delta^*$
<u>15.7</u>	172	15.8	17.0	сл, ш	$\delta^* - \pi^*$
<u>20.0</u>	10	17.7	—	—	$\delta^* - d_{X^2-y^2}$
		20.2			$\delta^* - \sigma^*$
		21.3			$\delta - \pi^*$
		23.0			$\delta - d_{X^2-y^2}$
<u>31.4</u>	3900	28.3	25.0	с	ПЗЛМ
		29.1			ПЗЛМ
		31.2			$\pi - \pi^*$
		32.5			$\pi - d_{X^2-y^2}$
<u>37.2</u>	5600	~ 42	—	—	ПЗЛМ
		~ 41			ПЗЛМ
		~ 44			ПЗЛМ

Примечание. E_{calc} — рассчитанная энергия переходов, $I_{\text{отн}}$ — относительная интенсивность, ПЗЛМ — полосы с переносом заряда с лиганда на металл. Подчеркнуты полосы с электрическим дипольным переходом.

^a Коэффициент $\varepsilon_{\max}$ измерен в л · моль⁻¹ · см⁻¹.

дов в молекулах этих соединений, энергии которых близки, что не позволяет экспериментально наблюдать их из-за ограниченных возможностей спектрометров по разрешению близко расположенных пиков.

Несмотря на небольшое число достоверных теоретических отношений электронных спектров кластеров технеция, они успешно используются в экспериментальной работе, например, при исследовании механизма и кинетики реакций в

Таблица 3. Электронные спектры поглощения кластерных соединений технеция.

Кластер	$\lambda_{\max}$, нм ($\varepsilon_{\max}^a$ или $I_{\text{отн}}$)	Примечание	Ссылки
$[\text{TC}_2(\mu\text{-O})_2(\text{H}_2\text{EDTA})_2]$	~ 500 (2000), ~ 600 (< 200)	Водный раствор	14
$[\text{TC}_2(\mu\text{-O})_2(\text{H}_2\text{EDTA})_2]^-$	~ 610 (с)	То же	14
$[\text{TC}_2(\mu\text{-O})_2(\text{TCTA})_2]^{2-}$	~ 510 (с)	»	14
$[\text{TC}_2(\mu\text{-O})_2(\text{TCTA})_2]^{3-}$	592 (с)	»	14
$[\text{TC}_2\text{Cl}_8]^{2-}$	~ 680 (сл), 391 (ср), 303 (ср), 238 (с)	Соль ТВА в таблетке CsCl при 10 К	5
$[\text{TC}_2\text{Cl}_8]^{3-}$	676 (сл), 388 (сл, пл) 337 (ср), 308 (сл, пл)	То же	5
$[\text{TC}_2\text{I}_8]^{3-}$	760 (~ 250)	Раствор в HI (конц.)	4
$[\text{TC}_2\text{Br}_8]^{3-}$	690 (400)	Раствор в HBr (конц.)	15
$[\text{TC}_2(\text{AcO})_4\text{Cl}_2]^{2-}$	620 (~ 200)	Раствор в AcOH	4
$[\text{TC}_2(\text{SO}_4)_4]^{2-}$	700 (~ 300)	Раствор в H_2SO_4	16
$[\text{TC}_2\text{Cl}_6]^{2-}$	460 (~ 600)	Раствор в HCl	4
$[\text{TC}_2\text{Br}_6]^{2-}$	~ 480 (~ 600)	Раствор в HBr	4

Примечание. ТВА — тетра-*n*-бутиламмоний; EDTA — этилендиаминтетраацетат; ТСТА — 1,4,7-триазациклононантриацетат.

^a Коэффициент $\varepsilon_{\max}$ измерен в л · моль⁻¹ · см⁻¹.

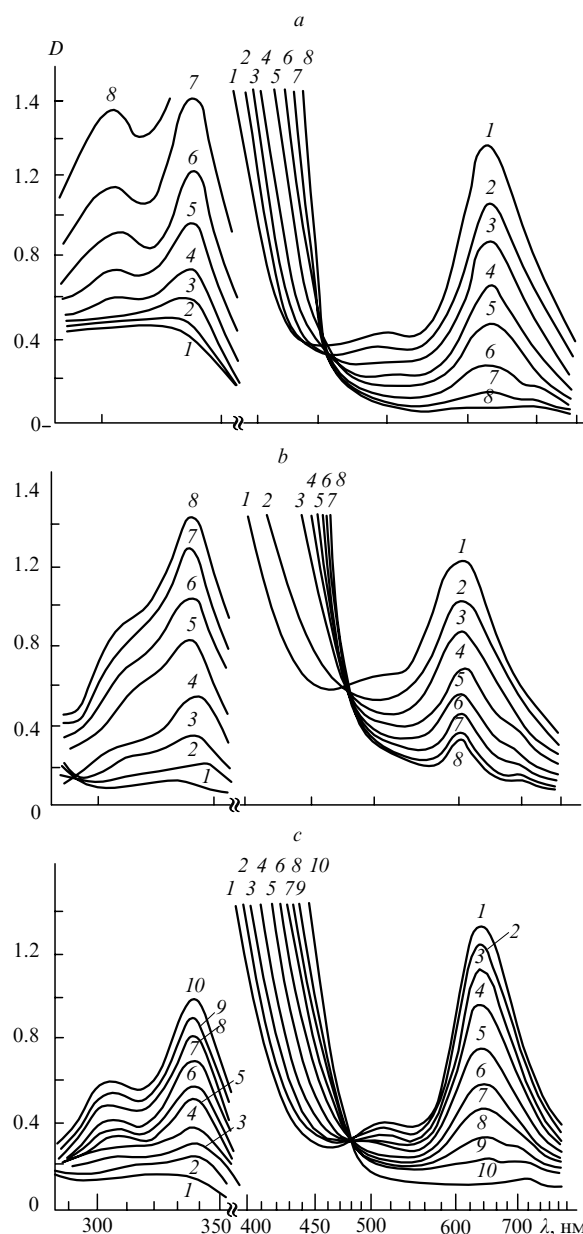


Рис. 2. Характерное изменение спектров поглощения солянокислых растворов $K_3[Te_2Cl_8] \cdot H_2O$ в отсутствие (*a*) и в присутствии кислорода воздуха (*b*, *c*) при начальных концентрациях октахлоридтелурата(II,III)-ионов меньше $5 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ (*a*, *b*) и больше $5 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ (*c*). Продолжительность реакции окисления кислородом (*b*, *c*) и диспропорционирования (*a*) $[Te_2Cl_8]^{3-}$ равномерно возрастает в порядке увеличения номеров спектров в ряду 1–10.^{4,17}

растворах.^{2, 4, 11, 15, 17} На рис. 2 показано характерное изменение спектров поглощения октахлородитехнетата калия в растворах HCl в присутствии и в отсутствие кислорода воздуха. На основании этих данных были изучены кинетика и механизмы реакций, протекающих в рассматриваемой системе и характеризующих устойчивость октагалогенотехнетат-ионов в растворах галогеноводородных кислот: кислотного гидролиза, комплексобразования, диспропорционирования с разрывом связей $M-M$, окислительного присоединения кислорода воздуха по кратной связи $M-M$ и циклоприсоединения кратных связей $M-M$ с образованием полиядерных кластеров. Каждая из этих реакций превалирует в определенных условиях — в зависимости от химической природы растворителя, концентрации биядерных комплексов и комплексообразователя, температуры и т.д. На

основании кинетических экспериментов по устойчивости октагалогенодитетхатат-ионов в растворах галогеноводородных кислот удалось вычислить значения эффективных констант скорости некоторых из перечисленных выше реакций и, в частности, установить, что устойчивость данных ионов в растворах, как и их термостабильность в твердом состоянии, определяется прочностью связей $M-M$ и уменьшается в ряду лигандов $Cl > Br > I$.²

2. Колебательные спектры

Несколько лучше изучены колебательные спектры кластеров технеция. Однако большинство из них малоинформативно, поскольку основные колебательные моды, связанные собственно с кластерными фрагментами, располагаются в длинноволновой области и, кроме того, наиболее интересные колебания $\nu(M-M)$ вследствие центросимметричности большей части кластеров запрещены в ИК-спектрах, а разрешены в спектрах КР, но из-за интенсивной темной окраски соединений во многих случаях измерение спектров КР невозможно. Таким образом, для большинства кластеров технеция остаются доступными лишь ИК-спектры, в которых проявляются полосы, обусловленные валентными и деформационными колебаниями атомов в катионах или характеристическими колебаниями связей $Tc-X$ (X — лиганд). Причем колебания типа $Tc-X$ лишь условно можно выделять из комплекса нормальных колебаний более сложного вида, поскольку из-за большой массы и сильного взаимного влияния лигандов их характеристичность становится весьма сомнительной. Еще одним источником информации о колебательных модах кластеров могут служить, как уже отмечалось в предыдущем разделе, электронно-колебательные спектры, однако в этом случае наблюдаемые колебательные прогрессии будут характеризовать электронно-возбужденное состояние кластера, а не основное.¹⁸

Итак, вся доступная информация о колебательных спектрах кластеров технеция сводится в основном к характеристическим колебаниям атомов в катионах в области $4000-400\text{ см}^{-1}$ и колебаниям собственно кластерных анионов или молекул в области $400-50\text{ см}^{-1}$. Поскольку влияние анионов различной химической природы на катионы невелико, в большинстве спектров полосы поглощения, обусловленные характеристическими колебаниями одних и тех же катионов в разных соединениях, различаются несущественно. В связи с этим ИК-спектры в области $4000-400\text{ см}^{-1}$ имеют в основном чисто аналитическое значение, и нет особого смысла рассматривать их в настоящем обзоре, так как они характе-

ризуют скорее сами катионы. Исключение составляют, по-видимому, ИК-спектры, относящиеся к гидратированным различным образом катионам гидроксония и некоторым мостиковым бидентатным лигандам (например, карбоксилатным или сульфатным), поскольку они могут нести существенную информацию о формальном заряде и об электронном и молекулярном строении кластерных фрагментов. Рассмотрим подробнее результаты, полученные на основании этих спектров.

В табл. 4 приведены полосы поглощения, относящиеся к валентным и деформационным колебаниям OH -групп в кластерных соединениях технеция с гидратированными различным образом катионами гидроксония.¹⁹ Полученные результаты свидетельствуют о том, что вид ИК-спектров зависит от характера связывания OH -групп в кристаллах рассматриваемых соединений. Так, например, в кристаллах соединения **7** (см. табл. 4) имеются только изолированные ионы H_3O^+ , поэтому в ИК-спектрах этого кластера наблюдаются лишь две полосы, связанные с колебаниями $\nu(OH)_{H_3O^+}$ и $\delta(H-O-H)_{H_3O^+}$. В кластере **1** содержатся только кристаллизационные молекулы воды, поэтому в ИК-спектрах этого соединения наблюдаются только полосы поглощения, обусловленные колебаниями $\nu(OH)_{H_2O}$ и $\delta(H-O-H)_{H_2O}$. Можно видеть, что их положение существенно отличается от положения соответствующих полос поглощения катионов гидроксония.

В ИК-спектрах соединений **2-5** и **8** (см. табл. 4) присутствуют одновременно несколько полос валентных и деформационных колебаний OH -групп. Это, по-видимому, обусловлено тем, что в катионах $[H(H_2O)_2]^+$ и $[H_3O(H_2O)_3]^+$ мостиковые атомы водорода расположены ближе к одному из атомов кислорода, а с другим связаны только посредством сильной водородной связи. Следовательно, в ИК-спектрах гидратированных гидроксониевых катионов должны наблюдаться полосы поглощения, вызванные колебаниями как ионов H_3O^+ , так и H_2O . Отметим, что в этом случае частоты полос поглощения типа $\delta(H-O-\mu-H)$ должны иметь промежуточные значения между частотами колебаний $\delta(H-O-H)_{H_2O}$ и $\delta(H-O-H)_{H_3O^+}$. Значительно большее число полос, отвечающих деформационным колебаниям, должно наблюдаться в случае частично дейтерированных гидратированных различным образом ионов гидроксония (см. табл. 4). Таким образом, ИК-спектры, наряду с результатами по термическому обезвоживанию и данными магнитных измерений, могут служить¹⁹ доказательством строения кластеров при наличии в их кристаллах различно гидратированных гидроксониевых катионов, в то время как рентгено-

Таблица 4. Частоты и относительные интенсивности полос деформационных (δ) и валентных (ν) колебаний OH -групп в ИК-спектрах кластеров технеция (в таблечках KBr).¹⁹

Соединение	$\delta(H-OH), \text{см}^{-1}$			$\nu(OH), \text{см}^{-1}$	
	$\delta(H-OH)_{H_3O^+}$	$\delta(HO-\mu-H)$	$\delta(H-OH)_{H_2O}$	H_3O^+	H_2O
$\{[Tc_8(\mu-Br)_8Br_4]Br\} \cdot 2H_2O$ (1)	—	—	1620 (ср)	—	3520 (ш, с)
$[H(H_2O)_2]\{[Tc_8(\mu-Br)_8Br_4]Br\}$ (2)	1030 (сл)	1410 (ср)	1620 (ср)	3150 (о. сл)	3540 (ш, с)
$[H(H_2O)_2]_2\{[Tc_8(\mu-Br)_8Br_4]Br_2\}$ (3)	1040 (ср)	1420 (ср)	1620 (ср)	—	3550 (ш, с)
$[H_3O(H_2O)_3]_2[Tc_6(\mu_3-Br)_3Br_6]$ (4)	1045 (ср)	1400 (ср)	1618 (ср)	—	3550 (ш, с)
$[H_3O(H_2O)_3]_2[Tc_6(\mu_3-Br)_3Br_6] \cdot 4H_2O$ (5)	1035 (ср)	1420 (с)	1620 (с)	—	3550 (ш, с)
$[H_3O(H_2O)_3]_2[Tc_6(\mu_3-Br)_3Br_6] \cdot nH_2O$ (6) ^a	980 (с) 1040 (с)	1322 (ср)	1390 (ср)	—	2800 (о. сл)
		1350 (ср)	1620 (с)	—	2930 (сл)
		1420 (с)	—	—	3020 (сл)
$(H_3O)_2[TcBr_6]$ (7)	1030 (ср)	—	—	3150 (ср)	—
$K'_{3-x}K''_x(H_3O)_x[Tc_2Cl_8]_3 \cdot nH_2O$ (8) ^b	—	—	1610 (ср)	2965 (сл)	3550 (ш, с)
				2930 (сл)	—
				2865 (сл)	—

^a Частично дейтерированный образец; ^b K' — ионы K^+ в частной трехкратной позиции в структуре (на оси второго порядка), K'' — ионы K^+ в общей многократной позиции в структуре.

структурный анализ не позволяет однозначно решить эту задачу. В качестве еще одного подобного примера можно привести ИК-спектры соединения $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Tc}_6(\mu_3\text{-Br})_5\text{Br}_6]$, в которых отсутствуют полосы поглощения, отвечающие колебаниям ОН-групп. Это указывает на отсутствие ОН-групп в анионе $[\text{Tc}_6(\mu_3\text{-Br})_5\text{Br}_6]^{2-}$, в отличие от первоначальных предположений.²⁰

В работе²¹ изучены ИК-спектры μ -ацетатных биядерных d^4-d^5 -комплексов технеция и отнесены все полосы поглощения в этих спектрах. Ранее⁷ были исследованы ИК-спектры аналогичных биядерных d^4-d^4 -кластеров технеция и рения, но полное отнесение полос поглощения не выполнено. Из сравнения полученных результатов следует, что, в отличие от аналогичных биядерных комплексов других элементов, например ацетатов меди, в кластерах технеция расщепление (Δ) между частотами симметричных $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O})$ и антисимметричных $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O})$ колебаний мостиковых ацетат-анионов чрезвычайно мало ($\sim 20 \text{ см}^{-1}$). Отметим, что тенденция к уменьшению величины Δ наблюдается при переходе от монодентатно-связанных ацетат-ионов к бидентатным, а аномально малое значение этого расщепления обусловлено, по-видимому, специфическим влиянием на него прочных связей $\text{Tc}-\text{Tc}$. Частоты колебаний $\nu(\text{Tc}-\text{X})$ заметно смещены в длинноволновую область относительно аналогичных частот в спектрах других галогенидных комплексов технеция, не имеющих мостиковых лигандов. Это свидетельствует о значительном ослаблении связей $\text{Tc}-\text{X}$ в μ -ацетатных комплексах технеция по сравнению с аналогичными связями в других галогенидных комплексах Tc (табл. 5). Все эти данные позволили предположить,²¹ что рассматриваемые соединения построены по типу «фонарик» (см. рис. 1, б): два атома технеция образуют прочную связь $\text{Tc}-\text{Tc}$, четыре мостиковые ацетат-иона дополнительно связывают атомы Tc друг с другом, а два галогенид-иона находятся в аксиальном положении по отношению к связям $\text{M}-\text{M}$ и являются, по существу, ионно-связанными с технецием. Данное предположение полностью подтверждается результатами рентгеноструктурных исследований.²²⁻²⁴

С помощью ИК-спектров были также определены структуры сульфатных биядерных комплексов технеция.¹⁶ В табл. 6 приведены параметры ИК-спектров (и отнесение полос) двух сульфатных биядерных комплексов технеция: $\text{K}_2[\text{Tc}_2(\text{SO}_4)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_4(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Tc}_2(\text{SO}_4)_6]$. В ИК-спектре первого из этих соединений присутствуют полосы поглощения в области $330-3530 \text{ см}^{-1}$ с максимумами при 3450 и 1655 см^{-1} , отвечающими валентным и деформационным колебаниям координационно-связанных молекул воды. В области валентных и деформационных колебаний сульфат-ионов наблюдается по четыре группы расщепленных кристаллическим полем полос, что соответствует искажению тетраэдрического иона SO_4^{2-} до идеализированной симметрии C_{2v} .

Таблица 5. Частоты полос (см^{-1}) поглощения в длинноволновой области ИК-спектров галогенидных кластеров технеция и их отнесение.^{28, 29}

Кластер	$\nu(\text{M}-\text{M})$,	$\nu(\text{M}-\text{X})$,	$\delta(\text{XMY}), \delta(\text{MMX})$
$[\text{Tc}_2(\text{AcO})_4\text{Cl}]$	—	~ 180	—
$[\text{Tc}_2(\text{AcO})_4\text{Br}]$	—	~ 120	—
$[\text{Tc}_2(2\text{-PyO})_4\text{Cl}]$	383^a (337^b) ¹⁰	—	—
$[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{2-}$	—	$362, 342$	$179, 170$
$[\text{Tc}_2\text{Br}_8]^{2-}$	323^a ⁵	$269, 249^5$	—
$[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{3-}$	370^a (320^b) ¹	$335, 310$	$184, 157$
$[\text{Tc}_2\text{Cl}_6]^{2n-}$	—	$\sim 310, 285$	$183, 175$
$[\text{Tc}_6\text{Br}_{12}]$ (см. ^с)	$324, 302, 298$	$234, 170$	$141, 120, 106$
$[\text{Tc}_6\text{Br}_{12}]^-$ (см. ^с)	$349, 335, 298$	$230, 181$	~ 100
$[\text{Tc}_6\text{Cl}_{12}]^-$ (см. ^с)	$349, 336, 298$	$253, 233$	$189, 176, 153, 122$
$[\text{Tc}_6\text{Cl}_{12}]^{2-}$	~ 360 (ш)	~ 303 (ш)	$195, 153$
		~ 254 (ш)	
$[\text{Tc}_8\text{Br}_{12}]$ (см. ^с)	$355, 290, 266$	$232, 213$	$120, 96$
$[\text{Tc}_8\text{I}_{12}]$ (см. ^с)	$342, 283, 243$	$187, 113$	$80, 61, 54$
$[\text{Tc}_6\text{Br}_{11}]^{2-}$	$330, 292$	$266, 238$ (сл)	164 (сл), $120, 76$

^a Данные спектров КР. ^b Данные электронно-колебательных спектров. ^с Аксиальные лиганды не приведены.

рии C_{2v} в результате образования сульфат-ионами бидентатно-мостиковых связей с фрагментом Tc_2^{6+} (см.²⁵), аналогично найденным в структуре $[\text{Re}_2(\text{SO}_4)_4]^{2-}$ (см.^{26, 27}).

ИК-Спектр соединения $\text{K}_4(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Tc}_2(\text{SO}_4)_6]$ характеризуется более интенсивной полосой поглощения в области $\sim 2950 \text{ см}^{-1}$, что можно отнести к колебаниям $\nu(\text{OH})_{\text{H}_3\text{O}^+}$ (см. табл. 4). В области валентных и деформационных колебаний связи $\text{S}-\text{O}$ в спектре этого соединения наблюдаются три группы широких полос, что характерно для симметрии C_{3v} монодентатных сульфат-ионов.²⁵

Высказанные на основании ИК-спектров, результатов химического анализа, данных термогравиметрии и других физико-химических методов предположения¹⁶ о структуре соединения $\text{K}_2[\text{Tc}_2(\text{SO}_4)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ впоследствии были подтверждены результатами рентгеноструктурного исследования монокристалла, синтезированного автором настоящего обзора.[‡]

В табл. 5 приведено отнесение полос поглощения ряда биядерных галогенидных кластеров технеция, а на рис. 3 показана длинноволновая область ИК-спектров нескольких полиядерных кластеров технеция. Для соединений близкого строения можно видеть следующие основные тенденции: полосы поглощения, относящиеся к колебаниям типа

[‡] Рентгеноструктурный анализ выполнен П.А.Козьминым, М.Д.Суражской и Т.Б.Лариной, его результаты описаны в работе².

Таблица 6. Частоты (см^{-1}) и относительные интенсивности полос в ИК-спектрах сульфатных биядерных комплексов технеция.¹⁶

Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\delta(\text{H}-\text{O}-\text{H})$	$\nu(\text{S}-\text{O})$	$\nu(\text{Tc}-\text{O})$	$\delta(\text{O}-\text{S}-\text{O})$	Другие полосы
$\text{K}_2[\text{Tc}_2(\text{SO}_4)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^a$	3450 (с, ш)	1655 (сл)	1295 (с), 1230 (сл); 1185 (пл), 1155 (с); 1070 (ср), 1041 (ср); 915 (с), 850 (ср)	698 (ср)	698 (с); 600 (ср), 585 (ср); 532 (пл, сл), 522 (сл); 465 (ср)	381 (ср), 335 (с, ш) $\delta(\text{O}-\text{Tc}-\text{O})$, 250 (пл, ш), 200 (ср), 181 (сл), 158 (ср), 152 (сл), 118 (ср), 78 (с)
$\text{K}_4(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Tc}_2(\text{SO}_4)_6]^b$	2950 (пл, ш)		1230 (пл, ш), 1155 (с); 1045 (с); 965 (с), 850 (пл)	675 (ср)	605 (с); 535 (сл); 483 (ср)	290 (с, о. ш) $\delta(\text{O}-\text{Tc}-\text{O})$ 156 (с, о. ш), 80 (сл, ш)

^a Симметрия сульфат-ионов в комплексе $\text{K}_2[\text{Tc}_2(\text{SO}_4)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — C_{2v} . ^b Симметрия сульфат-ионов в комплексе $\text{K}_4(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Tc}_2(\text{SO}_4)_6]$ — C_{3v} (см. текст).

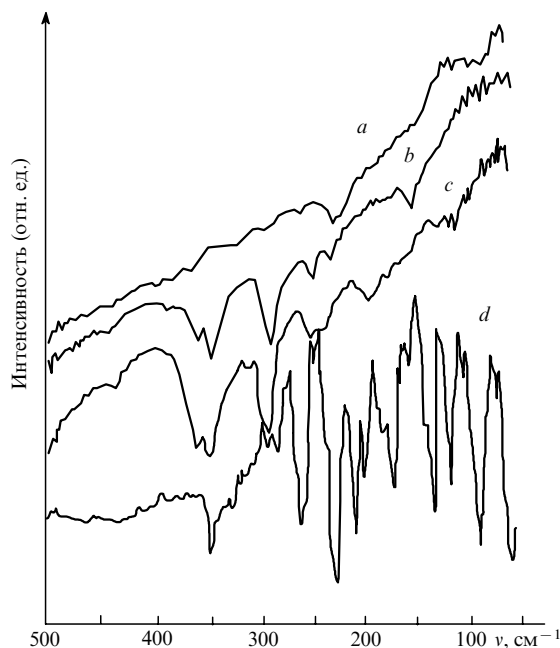


Рис. 3. Длинноволновая область ИК-спектров полиядерных кластеров технеция:^{28,29} *a* — $(\text{FeCr}_2)_2[\text{Tc}_8\text{Br}_{14}]$; *b* — $(\text{FeCr}_2)_3[\text{Tc}_6\text{Cl}_{14}]$; *c* — $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Tc}_6\text{Cl}_{14}]$; *d* — $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Tc}_8\text{Br}_{14}]$.

$\nu(\text{Tc}-\text{X})$ и $\delta(\text{Tc}-\text{Tc}-\text{X})$, как правило, сдвигаются в низкоэнергетическую область при уменьшении формальной степени окисления технеция и замене лигандов в ряду Cl, Br, I. Как уже указывалось выше, для большинства биядерных кластеров колебания связей М—М в ИК-спектрах не проявляются из-за запрета по симметрии, однако в многоядерных кластерах этот запрет снимается, и часть колебаний типа $\nu(\text{Tc}-\text{Tc})$ и $\delta(\text{Tc}-\text{Tc}-\text{X})$ можно наблюдать и в ИК-спектрах. Так, например, в спектрах октаэдрических кластеров должны проявиться валентные колебания связей М—М, относящиеся к типу симметрии F_{1u} , в тригонально-призматических кластерах — колебания E' и A'' , а в тетрагонально-призматических — колебания B_{1u} , B_{2u} и B_{3u} . Однозначное отнесение частот всех колебаний для многоядерных кластеров в настоящее время невозможно ввиду отсутствия достаточного экспериментального материала, поэтому их ИК-спектры в длинноволновой области могут быть использованы, по-видимому, в основном для решения качественно-аналитических и структурных задач. Так, например, наличие большого числа сравнительно узких полос поглощения в этой области спектра почти однозначно свидетельствует о многоядерности кластеров, а положение этих линий может ориентировочно указывать на формальную степень окисления технеция.

В работах^{28,29} описано использование ИК-спектров комплексов технеция и рения с ферроциевыми катионами для решения аналитических и структурных задач. Состав и строение таких комплексов позволяют предположить, что их ИК-спектры должны состоять из линий, относящихся к колебаниям ферроциевых катионов, технециевых или рениевых анионов, а в случае $(\text{FeCr}_2)_4[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_4]_2[\text{TcCl}_6]_3$ — и к колебаниям гидратированных катионов гидроксония. Согласно литературным данным³⁰, в ИК-спектре ферроцена и ферроцена в предположении их точечной симметрии $D_{5d}(D_{5h})$ должны быть активны колебания $A_{2u}(A_2'')$ и $E_{2u}(E_2'')$. Показано,^{28,29} что все основные колебательные линии ферроцена присутствуют и в ИК-спектрах соединений технеция и рения с ферроциевыми катионами. Исключение составляют полосы поглощения в области 480–820 cm^{-1} , где вместо очень интенсивных полос, отвечающих неплоским колеба-

ниям $\rho_{\text{CH}}(A_{2u})$ и валентным колебаниям $\nu(\text{Fe}-\text{Cr})$ (E_{1u}), присущим чистому ферроцену, проявляется лишь одна смешанная линия в области 670–560 cm^{-1} , обусловленная, видимо, взаимодействием этих колебаний друг с другом. Известно,³⁰ что взаимодействие указанных типов колебаний (как и смещение $\nu(\text{Fe}-\text{Cr})$ в область больших частот) характеризует усиление ковалентной составляющей связей Fe—Cr. Заметим, что для соединения $(\text{FeCr}_2)_2[\text{Tc}_8\text{Br}_{14}]$ полосы поглощения, относящиеся к колебаниям $\nu(\text{Fe}-\text{Cr})$ (E_{1u}), не проявляются вовсе, так же как в спектрах всех изученных соединений отсутствуют полосы, соответствующие деформационным скелетным колебаниям $\nu(\text{Cr}-\text{Fe}-\text{Cr})$ (E_{1u}). В ИК-спектрах соединений с анионами $[\text{Tc}_6\text{Cl}_{14}]^{3-}$ и в особенности $[\text{Tc}_8\text{Br}_{14}]^{2-}$ все полосы существенно уширяются и значительно ухудшается их разрешение (см. рис. 3). Аналогичные эффекты обнаружены для некоторых образцов, подвергнутых предварительному замораживанию до ~ 78 К. Отмечено,^{29,30} что это может быть связано с эффектами электронно-колебательного взаимодействия в молекулах.

Что касается полос поглощения, соответствующих валентным и деформационным колебаниям изолированных гидроксониевых катионов в кластере $(\text{FeCr}_2)_4[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_4]_2[\text{TcCl}_6]_3$, то их идентификация затруднена из-за наложения более интенсивных линий ферроциевых катионов. Однако ряд полос в области деформационных колебаний $\delta(\text{H}-\text{O}-\text{H})$ (1620, 1555, 1510, 1058 cm^{-1}) все же может быть однозначно идентифицирован. Другим важным результатом^{28,29} является вывод о том, что влияние ферроциевых катионов на колебательные спектры анионов не столь существенно, как обратное влияние различных анионов на колебания в ферроциевых катионах, однако оно все-таки имеется и проявляется в основном в смещении частот этих колебаний. Аналогичное смещение частот валентных и деформационных колебаний технециевых анионов под действием различных катионов отмечено в работе³¹, где было показано, что при увеличении среднего размера катионов полосы поглощения анионов сдвигаются в низкочастотную область. Для пертехнетат-ионов увеличение размера катионов сопровождается уменьшением расщепления полосы валентных колебаний $\nu(\text{Tc}=\text{O})$. Поскольку эффективный радиус ферроциевых катионов ($R_{\text{эф}}$) составляет более 3 Å, сравнение литературных данных (см.^{28,29,31}) показывает, что по степени своего влияния на анионы ферроциевые катионы приближаются к $(\text{Me}_4\text{N})^+$ и $(\text{Et}_4\text{N})^+$, имеющим близкие значения $R_{\text{эф}}$. Отметим, что, как и в высокочастотной области ИК-спектра, полосы поглощения в длинноволновой области ИК-спектра соединения $(\text{FeCr}_2)_2[\text{Tc}_8\text{Br}_{14}]$ тоже значительно уширены и часть из них отсутствует вовсе (см. рис. 3). По-видимому, это также связано с электронно-колебательными взаимодействиями.^{28,29}

ИК-Спектроскопические исследования ферроциевых солей с Tc- и Re-содержащими анионами показали следующее:^{28,29}

1. Все соединения соответствуют предполагаемому составу и строению.
2. Отсутствие дополнительных полос поглощения в ИК-спектрах полученных соединений, кроме полос, соответствующих колебаниям анионов и катионов, свидетельствует о том, что образования каких-либо новых типов направленных химических связей (кроме предполагаемых на основании состава и строения этих соединений) не происходит.
3. Наблюдается существенное взаимное влияние катионов ферроцена и технециевых (рениевых) анионов, которое увеличивается в ряду анионов $[\text{TcO}_4]^- < [\text{Re}_2\text{Br}_8]^{2-} \approx [\text{Tc}_6\text{I}_{14}]^{3-} < [\text{TcCl}_6]^{2-} < [\text{Tc}_6\text{Cl}_{14}]^{3-} < [\text{Tc}_8\text{Br}_{14}]^{2-}$ и связано, по-видимому, с усилением электронно-колебательного взаимодействия в этом ряду.

В случае более простых по строению биядерных кластеров технеция типа $[\text{Tc}_2\text{X}_8]^{n-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; n = 2, 3$) было проведено отнесение полос поглощения в длинноволновой области ИК-спектра.^{1,4,5,8,32} Так, например, в ИК-спектрах

Таблица 7. Длины связей (d , Å), углы (α , град) и силовые постоянные (f , мдин · Å⁻¹) для ионов [Tc₂X₈]^{*n*-} (X = Cl, Br; $n = 2, 3$).⁶

Параметр	[Tc ₂ Cl ₈] ²⁻	[Tc ₂ Cl ₈] ³⁻	[Tc ₂ Br ₈] ²⁻	[Tc ₂ Br ₈] ³⁻
$d(\text{Tc}-\text{Tc})$	2.15	2.11	2.15	2.13
$d(\text{Tc}-\text{X})$	2.32	2.36	2.47	2.51
$\alpha(\text{Tc}-\text{Tc}-\text{X})$	103.80	104.60	103.90	104.00
$f_d(\text{Tc}-\text{Tc})$	3.79	4.86	2.67	3.15
$f_d(\text{Tc}-\text{X})$	1.79	1.47	1.48	1.31
$d^2(\text{X}-\text{Tc})f_\alpha(\text{X}-\text{Tc}-\text{X})$	0.67	0.64	1.55	1.60
$d(\text{X}-\text{Tc})d(\text{Tc}-\text{Tc})f_\alpha(\text{X}-\text{Tc}-\text{Tc})$	1.09	0.88	1.37	1.15
$f_{dd}(\text{TcTc}-\text{TcX})$	0.11	0.24	0.05	0.13
$f_{dd}(\text{TcX}-\text{TcX})$	0.42	0.40	0.32	0.36
$d(\text{Tc}-\text{X})f_{dx}(\text{TcX}-\text{XTcX})$	0.03	0.02	0.02	0.01
$d(\text{Tc}-\text{X})f_{dx}(\text{TcTc}-\text{XTcTc})$	0.30	0.30	0.17	0.19
$d(\text{Tc}-\text{X})d(\text{Tc}-\text{Tc})f_{\alpha\alpha}(\text{XTcTc}-\text{XTcTc})$	0.25	0.15	0.23	0.05

Примечание. Индексы d и α при силовых постоянных f соответствуют валентным и деформационным колебаниям, направление которых указано в круглых скобках.

этих анионов наблюдаются две полосы поглощения E_u и A_{2u} , относящиеся к валентным колебаниям $\nu(\text{Tc}-\text{X})$, и одна полоса A_{2u} , относящаяся к деформационному колебанию $\delta(\text{X}-\text{Tc}-\text{X})$, а в спектрах КР — две полосы поглощения симметрии A_{1g} , отвечающие колебаниям $\nu(\text{Tc}-\text{Tc})$ и $\nu(\text{Tc}-\text{X})$, и одна полоса симметрии E_g . Положение этих полос в спектрах различных анионов показано в табл. 5.

Проведен полный анализ нормальных колебаний для биядерных комплексов [Tc₂X₈]^{*n*-} (X = Cl, Br; $n = 2, 3$), сделано отнесение полос в их ИК- и КР-спектрах (включая изотопозамещенные комплексы) и рассчитаны 10 силовых постоянных связей. В табл. 7 приведены использованные в расчетах структурные характеристики ионов [Tc₂X₈]^{*n*-} (X = Cl, Br; $n = 2, 3$) и полученные значения силовых постоянных связей. Выполнено также отнесение полос в ИК- и КР-спектрах аналогичных ренийевых (симметрия D_{4h}) и осмиевых (симметрия D_{4d}) биядерных комплексов.⁶ Проведенные расчеты правильно передают основные закономерности, которые можно предположить на основании данных рентгеноструктурного анализа. Так, например, из работы⁶ и данных табл. 7 следует, что для всех рассматриваемых комплексов силовые постоянные валентных связей $f_d(\text{M}-\text{M})$ и $f_d(\text{M}-\text{X})$, как правило, уменьшаются при замене лигандов в ряду F, Cl, Br, I и увеличении n . Заметим, что эти изменения антипатны изменению аналогичных межатомных расстояний при замене лигандов и понижении формальной степени окисления металла. Наибольшее значение $f_d(\text{M}-\text{M})$ из всех исследуемых комплексов было получено в случае аниона [Tc₂Cl₈]³⁻ с формальной кратностью связей М—М, равной 3.5, для которого экспериментально найдено наименьшее расстояние М—М.²

Итак, завершая рассмотрение оптических спектров кластеров технеция, отметим, что ввиду сложности строения этих соединений, отсутствия достаточного экспериментального материала (и зачастую невозможности получения его на современных приборах), а также из-за отсутствия точных теоретических расчетов в этой области остается множество нерешенных проблем, связанных с отнесением спектров и их интерпретацией. Однако имеющиеся данные вполне могут быть использованы для аналитических и качественно-структурных целей.

III. Магнетохимия оксо- и галогенидных комплексов технеция

Среди экспериментальных методов исследования электронного строения координационных соединений особое место занимают магнетохимические измерения, так как они позволяют определить число неспаренных электронов в молекуле,

величину межмолекулярных обменных взаимодействий и даже в ряде случаев могут непосредственно свидетельствовать об относительной последовательности некоторых МО в молекулах этих соединений. Иногда магнетохимия может использоваться в качестве аналитического и отчасти структурного метода исследования.³³ Однако до последнего времени в литературе³⁴ отсутствовали сведения о систематических исследованиях магнетохимических свойств комплексных соединений технеция. Имеющиеся результаты^{35, 36} в этой области не систематизированы, не содержат данных о диамагнитных поправках для технеция, а потому являются малодостоверными. В связи с изложенным выше в настоящем обзоре обсуждаются магнитные свойства комплексных соединений технеция в различных степенях окисления, изученные методами статической магнитной восприимчивости и спектроскопии ЭПР.

В табл. 8 приведены данные магнитных измерений для соединений технеция. Поскольку диамагнитные поправки для ионов технеция неизвестны, они были получены интерполяцией данных по диамагнитным поправкам для элементов, расположенных по соседству с технецием в периоде и группе Периодической системы (Mn, Re, Mo и Ru).³⁴ На рис. 4 представлены результаты расчета электронного строения оксо- и галогенидных комплексов технеция. Видно, что в большинстве случаев экспериментальные данные хорошо согласуются с теоретическими предсказаниями. Рассмотрим подробнее наиболее типичные случаи.

Пертехнетаты относятся к тетраэдрическим d^0 -комплексам. Обнаруженное недавно³⁷⁻⁴⁴ искажение этих комплексов почти не сказывается на их диамагнитных свойствах, лишь в некоторых случаях проявляется слабый температурно-независимый парамагнетизм (ТНП)[§] (см. табл. 8, рис. 4). Отметим, что при одноэлектронном восстановлении пертехнетатов, согласно рис. 4, образующиеся ионы [TcO₄]²⁻ должны обладать слабым парамагнетизмом, соответствующим одному неспаренному электрону, что и наблюдалось экспериментально.^{45, 46}

Оксогалогенидные комплексы технеция(V) имеют d^2 -электронную конфигурацию центрального атома. Благодаря искажению симметрии ближайшего окружения технеция, например, до C_{2v} в случае [TcOX₄]⁻ (см.⁴⁷), в молекулах этих соединений основное электронное состояние должно быть спин-спаренным. И действительно, данные соединения также проявляют диамагнетизм или температурно-независимый парамагнетизм (см. табл. 8, рис. 4).³⁴

Галогенидные комплексы технеция(IV) имеют d^3 -электронную конфигурацию и октаэдрическое строение ближай-

§ По неопубликованным данным К.Э.Германа (ИФХ РАН).

Таблица 8. Магнитные свойства оксо- и галогенидных комплексов технеция.^{18, 28, 34}

Соединение	Степень окисления Тс	Электронная конфигурация	g_{eff}	μ_{eff} , МБ		θ , град	Число неспаренных электронов
				80 К	300 К		
$\text{M}[\text{TcO}_4]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Bu}_4^+\text{N}$)	+7.0	d^0	—	См. ^a	См. ^a	—	0
$(\text{FeCp}_2)[\text{TcO}_4]$	+7.0	d^0	2.01	2.78	3.88	—185	1.95–3.00
$\text{M}_2[\text{TcOCl}_5]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{NH}_4$)	+5.0	d^2	—	См. ^a	См. ^a	—	0
$(\text{Bu}_4^+\text{N})[\text{TcOX}_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)	+5.0	d^2	—	См. ^a	См. ^a	—	0
$\text{Tc}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	+5.0	d^2	—	См. ^a	См. ^a	—	0
$[\text{TcO}(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$	+5.0	d^2	—	См. ^a	См. ^a	—	0
$\text{K}_3[\text{Tc}_2\text{Cl}_8\text{O}_2]$	+4.5	d^2-d^3	—	3.69	4.15	—40	3
$\text{M}_2[\text{TcCl}_6]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{NH}_4$)	+4.0	d^3	—	2.79	3.44	—68	3
$1/3 \{[\text{FeCp}_2]_4[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_4]_2[\text{TcCl}_6]_3\}$	+4.0	d^3	2.015	6.94	6.80	9	6.02–5.87
$(\text{Bu}_4^+\text{N})_2[\text{TcCl}_6]$	+4.0	d^3	—	3.78	3.80	0	3
$\text{M}_2[\text{TcBr}_6]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{NH}_4$)	+4.0	d^3	—	3.21	3.45	—24	3
$\text{M}_2[\text{TcI}_6]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{NH}_4$)	+4.0	d^3	—	2.79	3.34	—60	3
$(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{TcI}_6]$	+4.0	d^3	—	3.68	3.67	0	3
TcO_2	+4.0	d^3	—	~ 1.0	1.5	~ 200	~ 1
$(\text{Bu}_4^+\text{N})_2[\text{Tc}_2\text{X}_8]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)	+3.0	d^4-d^4	—	См. ^b	См. ^b	—	0
$[\text{Tc}_2(\text{RCOO})_4\text{Cl}_2]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Bu}^t$)	+3.0	d^4-d^4	—	См. ^b	См. ^b	—	0
$\text{K}_2[\text{Tc}_2(\text{SO}_4)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	+3.0	d^4-d^4	—	См. ^b	См. ^b	—	0
$\text{M}_3[\text{Tc}_2\text{Cl}_8] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{NH}_4, \text{C}_5\text{H}_5\text{NH}, \text{C}_9\text{H}_8\text{NH}$)	+2.5	d^4-d^5	2.09	1.75	1.75	0	1
$\text{M}_3[\text{Tc}_2\text{Br}_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{NH}_4$)	+2.5	d^4-d^5	2.09	1.74	1.74	0	1
$[\text{Tc}_2(\text{AcO})_4\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)	+2.5	d^4-d^5	2.09	1.75	1.73	0	1
$\text{K}[\text{Tc}_2(\text{AcO})_4\text{Cl}_2]$	+2.5	d^4-d^5	2.09	1.75	1.75	0	1
$1/2 [\text{Tc}_4\text{O}_{13}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	+2.5	d^4-d^5	—	1.77	1.75	0	1
$\text{M}_2[\text{Tc}_2\text{Cl}_6]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{NH}_4; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)	+2.0	d^5-d^5	—	См. ^b	См. ^b	—	0
$(\text{Et}_4\text{N})_2\{[\text{Tc}_6(\mu\text{-Br})_6\text{Br}_6]\text{Br}_2\}$	+2.0	$6d^5$	—	0.85	1.16	~ 0	~ 0.1
$\text{M}_3\{[\text{Tc}_6(\mu\text{-X})_6\text{X}_6]\text{X}_2\}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{M} = \text{Me}_4\text{N}, \text{Bu}_4^+\text{N}$)	+1.83 (3)	$5d^5-d^6$	2.00 ($g_{\parallel}$), 1.63 ($g_{\perp}$)	~ 1.5	~ 1.7	~ 1	1
$(\text{FeCp}_2)_3\{[\text{Tc}_6(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_6]\text{Cl}_2\}$	+1.83 (3)	$5d^5-d^6$	2.007	5.75	6.01	~ 0	4.85–5.13
$(\text{Bu}_4^+\text{N})_3\{[\text{Tc}_6(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_6]\text{Cl}_2\}$	+1.83 (3)	$5d^5-d^6$	2.00 ($g_{\parallel}$), 1.63 ($g_{\perp}$)	1.50	1.77	~ 0	1
$(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Tc}_6(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_6]$	+1.66 (6)	$4d^5-2d^6$	1.97	~ 0.8	~ 1.1	—60	~ 0.2
$\{[\text{Tc}_8(\mu\text{-Br})_8\text{Br}_4]\text{Br}\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	+1.625	$5d^5-3d^6$	—	1.12	1.57	~ 120	1
$(\text{Bu}_4^+\text{N})_3\{[\text{Tc}_6(\mu_3\text{-Br})_5\text{Br}_6]\}$	+1.5	$3d^5-3d^6$	~ 2.0	0.73	0.91	~ 0	~ 0.1
$[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\text{Tc}_6(\mu_3\text{-Br})_5\text{Br}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 4$)	+1.5	$3d^5-3d^6$	~ 2.0	~ 1.0	~ 1.2	—80	~ 0.2
$[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_2]_n\{[\text{Tc}_8(\mu\text{-Br})_8\text{Br}_4]\text{Br}_n\}$ ($n = 1, 2$)	+1.5	$4d^5-4d^6$	—	См. ^b	См. ^b	—	0
$(\text{Bu}_4^+\text{N})_2\{[\text{Tc}_8(\mu\text{-X})_8\text{X}_4]\text{I}_2\}$ ($\text{X} = 0.5 \text{ Br} + 0.5 \text{ I}$)	+1.5	$4d^5-4d^6$	—	См. ^b	См. ^b	—	0
$(\text{FeCp}_2)_2\{[\text{Tc}_8(\mu\text{-Br})_8\text{Br}_4]\text{Br}_2\}$	+1.5	$4d^5-4d^6$	—	4.82	5.87	—64	3.83–4.96

^a Соединения диамагнитны. ^b Температурно-независимый парамагнетизм.

шей координационной сферы атомов технеция. Согласно теоретическим предсказаниям (см. рис. 4), у этих соединений высшая занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО) типа t_{2g} трижды вырождена, и, следовательно, указанные комплексы должны обладать парамагнетизмом, соответствующим спину $3/2$ ($\mu_{\text{eff}} \approx 3.87$ МБ).

Из данных табл. 8 видно, что лишь для некоторых соединений технеция(IV) величина эффективного магнитного момента μ_{eff} близка к чисто спиновому значению, а в большинстве случаев она значительно ниже. Ранее⁴⁸ для аналогичных галогенидных комплексов рения подобные эффекты уменьшения значения μ_{eff} объяснялись межмолекулярными обменными взаимодействиями, происходящими по цепочкам $\text{Re}' - \text{X}' \cdots \text{X}'' - \text{Re}''$. Было также показано,⁴⁸ что подобные антиферромагнитные взаимодействия могут осуществляться вплоть до расстояний $\text{X}' \cdots \text{X}''$, равных ~ 5 Å. Таким образом, наиболее вероятным объяснением уменьшения эффективного магнитного момента в комплексах технеция(IV) также является наличие в них антиферромагнитных обменных взаимодействий.

Действительно, как можно видеть из табл. 8, уменьшение размера внешнесферного катиона и увеличение размера аниона (галогенид-иона) приводит к возрастанию (по абсолютной величине) константы Вейса, характеризующей силу антиферромагнитных обменных взаимодействий. В то же

время в случае достаточно крупных тетраалкиламмониевых катионов анионы $[\text{TcX}_6]^{2-}$ настолько сильно «расталкиваются» этими катионами, что обменные взаимодействия по цепочкам $\text{Tc}' - \text{X}' \cdots \text{X}'' - \text{Tc}''$ становятся невозможными (расстояния $\text{X}' \cdots \text{X}''$ между соседними октаэдрами $[\text{TcX}_6]^{2-}$ составляют ~ 6 Å).⁴⁹ Еще более существенное понижение μ_{eff} наблюдается для диоксида технеция (см. табл. 8). Согласно литературным данным⁵⁰, в молекуле TcO_2 вероятно образование связей металл–металл ($\text{Tc}-\text{Tc}$), что дополнительно может приводить к уменьшению величины μ_{eff} по сравнению с чисто спиновым значением для технеция(IV).

Как свидетельствуют данные табл. 8, магнитные свойства большинства рассмотренных выше соединений обусловлены прежде всего электронной конфигурацией атомов Тс, симметрией их ближайшего лигандного окружения и наличием межмолекулярных обменных взаимодействий. Магнетизм всех остальных соединений технеция, представленных в табл. 8, уже не может быть объяснен лишь этими факторами, поскольку на их электронном строении существенно сказываются локализованные на парах атомов Тс или делокализованные по полиядерному металлоостову связи $\text{M}-\text{M}$. В данных комплексах взаимодействия $\text{M}-\text{M}$ приводят к значительному укорочению расстояний $\text{Tc}-\text{Tc}$ по сравнению с аналогичными расстояниями в компактном металле.^{1, 2, 51} По

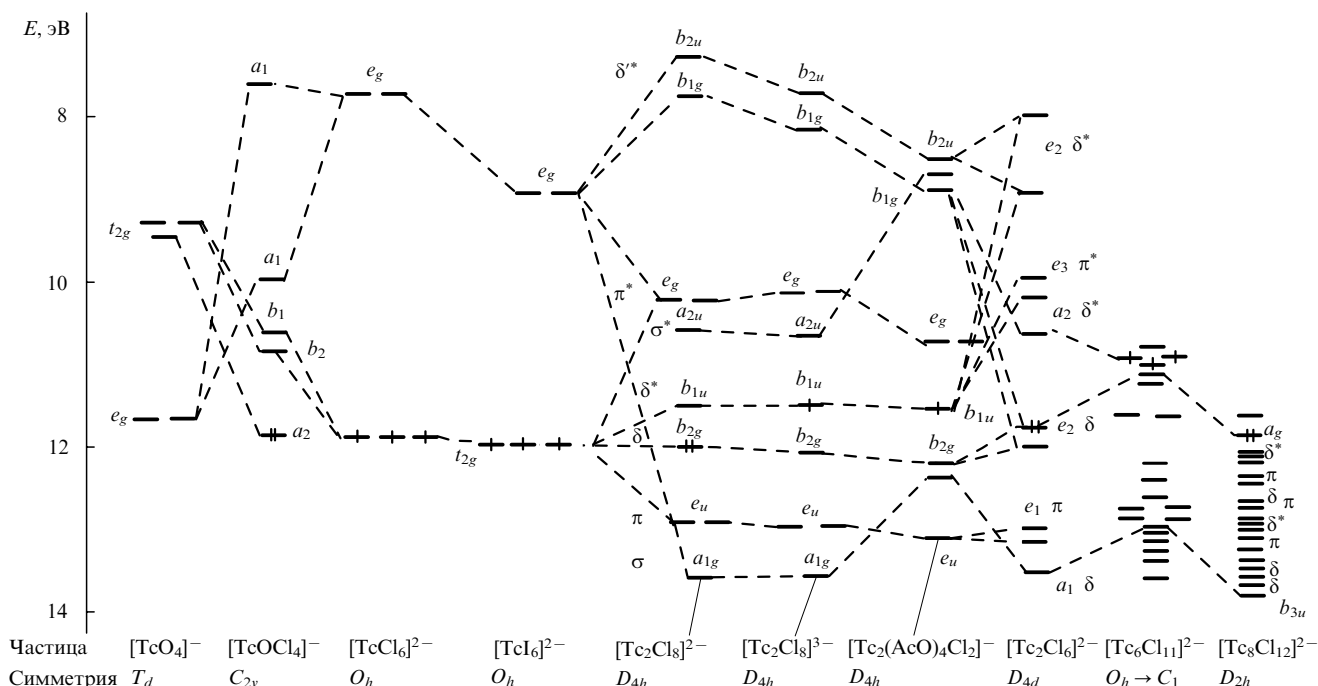


Рис. 4. Результаты расчета в рамках расширенного метода Хюккеля (PMX) электронного строения комплексов технеция.^{2, 34} Вертикальными черточками схематично показано наличие электронов на ВЗМО.

своему строению изученные соединения^{2, 51} делятся на два типа: биядерные комплексы (кластеры) с кратными связями М—М и полиядерные кластеры.

Биядерные d^4-d^4 -комплексы. Для этих соединений характерно наличие классических четырехкратных связей М—М, образованных за счет $\sigma(4d_{xz})$ -, $2\pi(4d_{yz}, 4d_{yz})$ - и $\delta(4d_{xy})$ -компонент связей М—М (см. рис. 4).^{1, 2, 51} Данные комплексы имеют заслоненную конформацию лигандов (идеализированная симметрия D_{4h} , см. рис. 1, *a, b*), расстояния Тс—Тс в них составляют 2.16–2.19 Å.² Все соединения характеризуются отсутствием неспаренных электронов, и поэтому их магнитная восприимчивость не зависит от температуры (см. табл. 8).

Биядерные d^4-d^5 -комплексы образуются в результате одноэлектронного восстановления соединений предыдущей группы и имеют также заслоненную конформацию лигандов^{1, 2, 51} (см. рис. 1, *a, b*). Как и следует ожидать на основании рис. 4, в молекулах этих соединений присутствует один неспаренный электрон на два атома Тс, образующих связь М—М высокой кратности (расстояния Тс—Тс для d^4-d^5 -комплексов лежат в пределах 2.10–2.15 Å).^{1, 2, 51} В работах^{3, 9, 52–54} показано, что этот единственный неспаренный электрон находится на ВЗМО типа b_{1u} , образованной в основном $4d_{xy}$ -орбиталями двух атомов технеция и имеющей δ^* -характер относительно связей М—М. Таким образом, формальная кратность связей М—М в данных комплексах составляет 3.5. Приведем основные положения этого доказательства, поскольку они важны для рассмотрения электронного строения указанных соединений.²

Все соединения этого типа дают сигнал ЭПР как в кристаллическом состоянии, так и в растворах. На рис. 5 и 6 приведены типичные спектры ЭПР комплекса $K_3[Tc_2Cl_8] \cdot 2H_2O$ в монокристаллическом состоянии и в растворе соляной кислоты. Спектры ЭПР поликристаллических образцов, как правило, представляют собой бесструктурную линию с полушириной ~ 500 Э и эффективным g -фактором $g_{eff} = 2.09 \pm 0.02$. Параметры спектров монокристаллических образцов аналогичны, а сами спектры имеют четко выраженную тонкую структуру. Для растворов этих комплек-

сов редко можно получить спектры ЭПР хорошего качества из-за невозможности достичь высоких концентраций по технецию; в тех случаях, когда это удается, спектры подобны представленному на рис. 6. В работах^{9, 52–54} были изучены также спектры ЭПР d^4-d^5 -комплексов в замороженных стеклообразных растворах. Установлено, что для всех исследованных биядерных d^4-d^5 -кластеров эти спектры аналогичны по форме и их параметры совпадают с точностью до

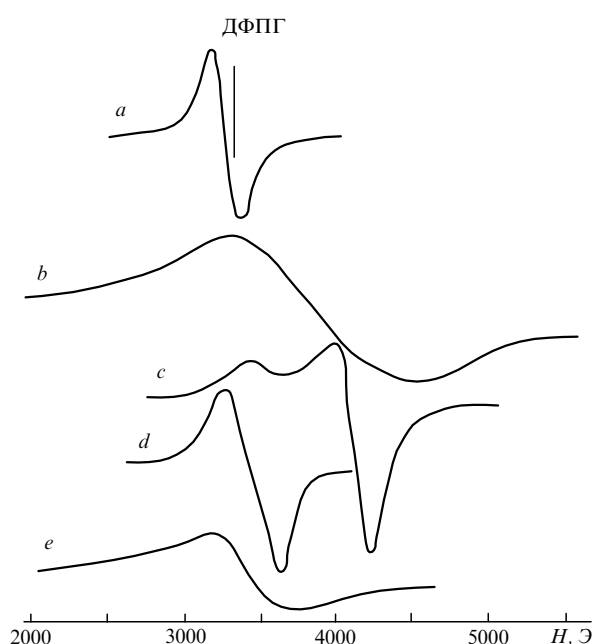


Рис. 5. Спектры ЭПР:³⁴ *a* — $K_3[Tc_2Cl_8] \cdot 2H_2O$ при 78 К (ось z кристалла перпендикулярна напряженности магнитного поля); *b, c* — $(Me_4N)_3\{[Tc_6(\mu-Cl)_6Cl_6]Cl_2\}$ при 293 и 78 К соответственно; *d, e* — $(Me_4N)_2[Tc_6(\mu-Cl)_6Cl_6]$ при 78 и 293 К соответственно.

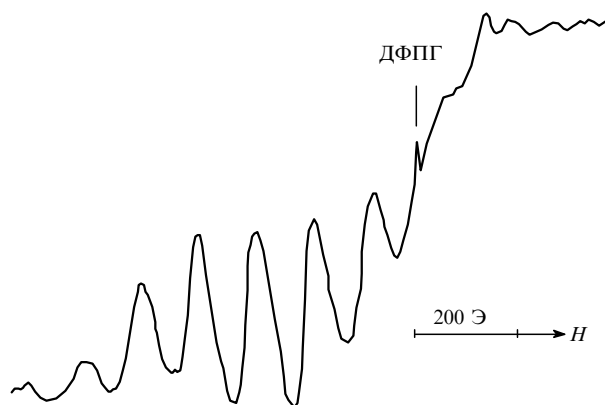


Рис. 6. Спектр ЭПР, характерный для комплексов Tc_2^{5+} в растворах HCl при 293 К (на примере $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{3-}$ в 4.0 М HCl).⁴

погрешности эксперимента: $g_{\parallel} = 1.85 \pm 0.03$; $g_{\perp} = 2.13 \pm 0.03$; $A_{\parallel} = -(188 \pm 5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$; $A_{\perp} = -(75 \pm 5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$; $P = (5 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Спектры сильно анизотропны: в области 1600–5550 Э наблюдаются линии параллельной ориентации, а в диапазоне 2400–3900 Э — линии перпендикулярной ориентации и, видимо, пики дополнительного поглощения. Как видно из данных табл. 8, магнетизм рассматриваемых соединений не осложняется межмолекулярными обменными взаимодействиями (величины μ_{eff} близки к чисто спиновому значению для одного неспаренного электрона и не зависят от температуры), несмотря на цепочечное строение некоторых из них, например $[\text{Tc}_2(\text{AcO})_4]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).^{2, 22–24, 51}

Итак, уже качественное рассмотрение данных по магнитной восприимчивости и спектров ЭПР d^4 – d^5 -комплексов позволяет предположить, что единственный неспаренный электрон действительно находится на $\delta^*(b_{1u})$ -МО,⁴ поскольку лишь в этом случае можно ожидать малую чувствительность магнитных параметров к химической природе лигандов: согласно результатам теоретических расчетов электронного строения иона $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{3-}$ методом ССП X_α -РВ,⁹ из всех оставшихся свободных МО только в δ^* -МО электроны атомов лигандов не вносят ощутимого вклада (см. рис. 4). Известно более надежное и независимое от результатов теоретических расчетов электронного строения доказательство этого факта.^{3, 52, 53} Так, например, рассмотрены возможные основные электронные состояния в молекулах d^4 – d^5 -комплексов и предсказываемые на основании теории спектров ЭПР (метода спинового гамильтониана^{55, 56}) значения g -факторов. При анализе экспериментальных g -факторов учтены все возможные «разумные» энергетические перестановки уровней МО (см. рис. 4). Из полученных данных следует, что лишь в случае, когда в качестве ВЗМО выступает b_{1u} -МО, возможно качественное согласие теории и эксперимента.

Биядерные d^5 – d^5 -комплексы характеризуются чрезвычайно короткими межатомными расстояниями $\text{Tc}—\text{Tc}$ ($\sim 2.04 \text{ \AA}$), цепочечным строением и идеализированной симметрией лигандного окружения D_{4d} (шахматная конформация, см. рис. 1, с).^{57, 58} Подробно молекулярное и электронное строение данных соединений рассмотрено в обзоре². Как показывает расчет^{2, 18} (см. рис. 4), ВЗМО в молекулах таких соединений является орбиталь e_2 , образованная за счет «перекрестного» перекрытия $4d_{xy}$ - и $4d_{x^2-y^2}$ -орбиталей двух атомов Тс и имеющая формально δ -связывающий характер (хотя энергия этого связывания невелика). Сильное искажение комплексов относительно симметрии D_{4d} приводит к снятию вырождения e_2 -уровня и частично увеличивает его δ -связывающий характер. Таким образом, в данных соединениях впервые наблюдается образование формально пятикратных связей $\text{M}—\text{M}$,⁵⁷ в отличие, например, от анало-

гичных d^5 – d^5 -комплексов осмия с тройными связями $\text{M}—\text{M}$.^{58, 59} В работе⁵⁸ связи $\text{M}—\text{M}$ в d^5 – d^5 -комплексах Тс интерпретируются как тройные, а их укорочение — как результат изменения диффузности σ -, π - и δ -компонент этих связей при изменении формальной степени окисления технеция.

Как следует из рис. 4, ионы $[\text{Tc}_2\text{X}_6]^{2n-}$ должны быть спаренными (см. табл. 8). Однако в некоторых случаях поликристаллические образцы биядерных d^5 – d^5 -комплексов технеция дают слабый сигнал ЭПР. Параметры этого сигнала свидетельствуют о присутствии в образцах небольших ($< 5\%$) количеств примесей — близких по составу и строению парамагнитных d^4 – d^5 -комплексов.

Полиядерные комплексы (кластерные соединения). Большинство этих соединений обладает островным строением⁵¹ (см. рис. 1, d, e, f). Исключение составляют два октаэдерных кластера $[\text{Tc}_8\text{Vg}_{13}]^{n-}$ ($n = 0, 1$), имеющие цепочечное строение.^{60, 61} Казалось бы, это должно приводить к упрощению интерпретации магнитных свойств соединений данного класса, поскольку нет необходимости в большинстве случаев учитывать межмолекулярные обменные взаимодействия. Однако полиядерные комплексы технеция оказались наиболее сложными с точки зрения интерпретации результатов магнетохимического эксперимента. Прежде всего это обусловлено сложностью системы связей $\text{M}—\text{M}$ и высокими молекулярными массами рассматриваемых соединений (а следовательно, малым вкладом в магнитную восприимчивость чисто спинового парамагнетизма и соизмеримыми с ним вкладами диамагнетизма Ланжевена и парамагнетизма Ван-Флека); большой относительной ошибкой измерения магнитной восприимчивости в области значений, близких к нулю; сильным влиянием даже небольших количеств низкомолекулярных парамагнитных примесей; а также существенной неопределенностью в диамагнитных поправках для соединений данного класса. Поэтому для интерпретации результатов магнетохимического эксперимента использовали спектроскопию ЭПР с ее аналитическими (качественными и полуколичественными) возможностями, а также данные теоретических расчетов.

Тригонально-призматические кластеры. Известны следующие соединения технеция, имеющие подобное строение: $(\text{Et}_4\text{N})_2\{[\text{Tc}_6(\mu\text{-Br})_6\text{Br}_6]\text{Br}_2\}$, $(\text{Me}_4\text{N})_3\{[\text{Tc}_6(\mu\text{-X})_6\text{X}_6]\text{X}_2\}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Tc}_6(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_6]$, $(\text{Bu}_4\text{N})_3\{[\text{Tc}_6(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_6]\text{Cl}_2\}$ и $(\text{FeCp}_2)_3\{[\text{Tc}_6(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_6]\text{Cl}_2\}$. Металлоостов этих кластеров имеет форму тригональной призмы с равносторонним треугольником в основании (см. рис. 1, d). Боковые ребра призмы соответствуют связям $\text{M}—\text{M}$ с формальной кратностью 3.0–4.0 (2.16 – $2.21 \text{ \AA}$), а ребра основания призмы — связям $\text{M}—\text{M}$ с формальной кратностью 0.5–1.0 (2.55 – $2.75 \text{ \AA}$). Идеализированная симметрия этих кластеров — D_{3h} .

В общем случае теоретические расчеты^{2, 54} плохо согласуются с экспериментальными результатами (см. табл. 8). Действительно, расчет в рамках РМХ предсказывает спин-спаренное основное электронное состояние $\{[\text{Tc}_6(\mu\text{-Br})_6\text{Br}_6]\text{Br}_2\}^{2-}$ и $[\text{Tc}_6(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_6]^{2-}$, однако эксперимент показывает, что данные кластеры имеют соответственно ~ 0.1 и ~ 0.2 неспаренных электрона на молекулу, причем в последнем случае соединение в поликристаллическом виде дает сигнал ЭПР (рис. 5, d, e) с $g_{\text{eff}} = 1.97$. Следует отметить, что незначительная температурно-зависимая парамагнитная составляющая общей магнитной восприимчивости данных кластеров вряд ли может быть связана с наличием механических примесей других парамагнитных полиядерных кластеров, поскольку согласно данным рентгенофазового анализа (РФА) оба соединения не содержат примесей (с точностью до чувствительности метода РФА — 5–10%). Таким образом, эта парамагнитная составляющая может быть обусловлена либо природой рассматриваемых соединений, либо присутствием очень малого количества парамагнитных моно- или биядерных комплексов технеция. Однако против последнего

утверждения свидетельствует тот факт, что ни одна из всех возможных в данном случае парамагнитных примесей моноили биядерных комплексов технеция не могла бы дать сигнал ЭПР с такими параметрами, как в спектрах, представленных на рис. 5, *d*, *e*.

Еще сложнее оказалась интерпретация магнетохимических данных для соединений с ферроцениевыми катионами.²⁹ Действительно, значительный парамагнетизм (~ 5 неспаренных электронов на молекулу) этого соединения (см. табл. 8), отсутствие подобия его спектра ЭПР (широкие спектры с $g_{\text{eff}} \sim 2$) и спектров соединений с аналогичными анионами и близкими по геометрическим размерам тетраалкиламмониевыми катионами (рис. 7, 8, ср. рис. 5), а также независимость всех магнитных параметров от температуры (вплоть до ~ 4 К) — все это, наряду с физико-химическими свойствами других кластерных соединений технеция и рения с ферроцениевыми катионами, свидетельствует о необычности и сложности их электронного строения. В связи с этим магнетизм всех соединений с ферроцениевыми катионами будет рассмотрен в разделе VI.

Парамагнетизм $\{[\text{Tc}_6(\mu\text{-X})_6\text{X}_6]\text{X}_2\}^{3-}$, соответствующий одному неспаренному электрону на кластер (кроме ферроценейсодержащих соединений), в первом приближении хорошо предсказывается теорией^{2,34} (см. табл. 8, рис. 4). Однако параметры спектров ЭПР этих соединений ($g_{\parallel} \approx 2.00$; $g_{\perp} \approx 1.63$) не могут быть удовлетворительно описаны с помощью РМХ. Действительно, расчеты электронного строения тригонально-призматических кластеров технеция^{34,62,63} приводят к выводу о том, что одной из вероятных ВЗМО в них может быть либо $a_2'(\delta_{\text{M-M}})\text{-МО}$, либо $a_2''(\pi_{\text{M-M}}^*)\text{-МО}$. Однако из данных работы⁶⁴ следует, что ни один из этих вариантов электронного строения, а также все другие возможные варианты, основанные на энергетической перестановке МО в области, близкой к ВЗМО–НСМО, не объясняют экспериментально наблюдаемые значения g -факторов (анализ проведен аналогично анализу g -факторов для $d^4\text{--}d^5$ -комплексов). Таким образом, магнетохимический эксперимент свидетельствует, что теоретические схемы МО требуют дальнейшего уточнения.

Такие уточнения были выполнены и описаны в ряде работ.^{18,34,64} Согласно полученным данным, экспериментальные магнитные и структурные свойства тригонально-призматических кластеров не противоречат тому, что в области между ВЗМО и НСМО этих кластеров расположена МО симметрии a_1' , составленная в основном диффузными $5s(5p)$ -орбиталями атомов Тс и имеющая $2\sigma_g$ -связывающий

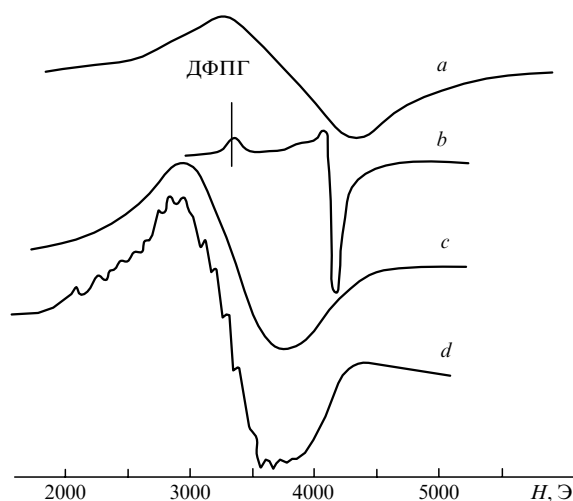


Рис. 7. Спектры ЭПР:^{4,18,34} *a*, *b* — $(\text{Me}_4\text{N})_3\{[\text{Tc}_6(\mu\text{-Br})_6\text{Br}_6]\text{Br}_2\}$ при 293 и 78 К соответственно; *c*, *d* — $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Tc}_6(\mu_3\text{-Br})_3\text{Br}_6]$ при 293 и 78 К соответственно.

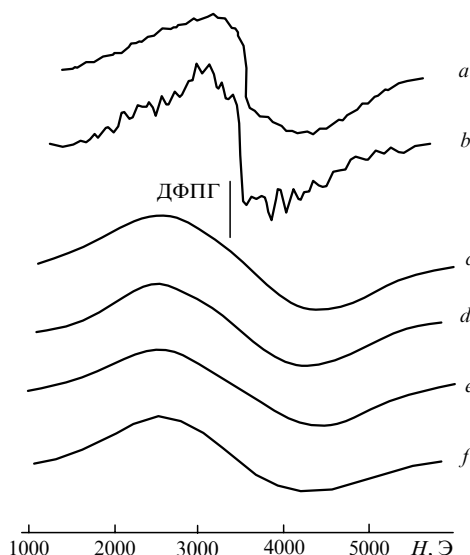


Рис. 8. Спектры ЭПР:^{28,29} *a*, *b* — $(\text{Bu}_4\text{N})_3\{[\text{Tc}_6(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_6]\text{Cl}_2\}$ при 300 и 78 К соответственно; *c–e* — $(\text{FeCp}_2)_3\{[\text{Tc}_6(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_6]\text{Cl}_2\}$ при 300, 78 и 4 К соответственно; *f* — $(\text{FeCp}_2)_2[\text{Re}_2\text{Br}_8]$ при 300 и 78 К.

характер в направлении как вертикальных, так и горизонтальных связей М–М в тригонально-призматическом металлоостове кластеров (см. рис. 1, *d*). Другими словами, расчет РМХ,^{34,62,63} видимо, переоценивает взаимодействие δ^* - и π^* -МО димеров в горизонтальных направлениях и недооценивает участие $5s$ - и $5p_z$ -АО в образовании кратных связей М–М.

В заключение данного раздела рассмотрим интерпретацию магнитных и других физико-химических свойств отдельных тригонально-призматических кластеров технеция. Так, например, из анализа магнитной восприимчивости кластера $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Tc}_6(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_6]$ (см. табл. 8) можно установить, что она описывается законом Кюри–Вейсса; в спектрах ЭПР $[\text{Tc}_6(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_6]^{2-}$ наблюдается сигнал с $g_{\text{eff}} \approx 1.97$ и низкой относительной интенсивностью (0.2 от интенсивности сигнала $[\text{Tc}_6\text{X}_{14}]^{3-}$); таким образом, рассматриваемое соединение парамагнитно.³⁴ Поскольку число «металлических» электронов в $[\text{Tc}_6(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_6]^{2-}$ четное, для проявления парамагнетизма необходимо, чтобы основное электронное состояние было триплетным. Низкие интенсивности сигнала ЭПР и значения μ_{eff} по сравнению с теоретически ожидаемыми для триплетного состояния позволяют предположить, что в реальных кристаллах парамагнитна только часть кластеров $[\text{Tc}_6(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_6]^{2-}$. Полагая, что относительная интенсивность сигнала ЭПР, равная 0.2, отвечает доле парамагнитных триплетных кластеров, можно с использованием формулы $\mu^2 = \mu_{\text{eff}}^2 / 0.2$ (см.³³) оценить магнитный момент предполагаемого парамагнитного кластера ($\mu = 2.77$ МБ), который весьма точно совпадает с теоретическим значением магнитного момента для триплетной частицы с $g_{\text{eff}} = 1.97$. Попытки объяснить наблюдаемые экспериментально температурные зависимости магнитной восприимчивости и интенсивности сигнала ЭПР болцмановской заселенностью возбужденного триплетного состояния, межмолекулярными обменными взаимодействиями или расщеплением уровней триплетного состояния в кристаллическом поле не приводят к приемлемым результатам.

Одновременное присутствие в кристаллах кластеров $[\text{Tc}_6(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_6]^{2-}$ в синглетном и триплетном состояниях можно объяснить чувствительностью мультиплетности основного состояния кластера к небольшим изменениям его структуры. В реальных кристаллах переход от синглетного к триплетному основному состоянию кластера может быть обусловлен наличием дефектов (вакансий, замещений одних

лигандов другими, дислокаций и др.) либо, что с нашей точки зрения⁶⁴ более вероятно, быстрым кинетическим $S-T$ -обменом, происходящим за счет делокализованных МО, образованных в основном $5s(5p)$ -орбиталями атомов Тс.

В пользу последнего предположения свидетельствуют также длинноволновые ИК-спектры тригонально-призматических кластеров технеция (см. рис. 3) и ряд необычных физико-химических свойств кластеров с ферроцениевыми катионами. Действительно, вся совокупность обнаруженных у кластеров с ферроцениевыми катионами свойств может быть объяснена^{28,29} как результат образования зон проводимости и, возможно, тяжелофермионных зон в этих соединениях за счет делокализованных $5s(5p)$ -орбиталей атомов Тс и $4s$ -орбиталей атомов Fe катионов ферроценция. Доказательством образования таких зон могут служить спектры ЭПР этих соединений с g -факторами, близкими к значению g -фактора свободного электрона; проводимость, имеющая металлический характер зависимости от температуры; необычная температурная зависимость мессбауэровских и рентгеноэлектронных спектров. Более детальная теоретическая интерпретация этих свойств будет рассмотрена в разделе VI настоящего обзора.

Тетрагонально-призматические кластеры. К данной группе относятся следующие соединения: $\{[\text{Tc}_8(\mu\text{-Br})_8\text{Br}_4]\text{Br}\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_2]\{[\text{Tc}_8(\mu\text{-Br})_8\text{Br}_4]\text{Br}\}$, $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_2]\{[\text{Tc}_8(\mu\text{-Br})_8\text{Br}_4]\text{Br}_2\}$, $(\text{Bu}_4\text{N})_2\{[\text{Tc}_8(\mu\text{-Br})_8(\text{Br},\text{I})_4]\text{I}_2\}$ и $(\text{FeCp}_2)_2\{[\text{Tc}_8(\mu\text{-Br})_8\text{Br}_4]\text{Br}_2\}$. Кластеры этого типа близки по строению к тригонально-призматическим. Основное их отличие заключается в том, что в данном случае металлоостов кластера представляет собой призму, в основании которой лежит ромб (рис. 1, е). Согласно общепринятому правилу подсчета валентных электронов в кластерах с ацидолигандами,^{65,66} в первом из указанных выше соединений должно быть 43 «металлических» электрона, во всех остальных — по 44. На рис. 4 показано электронное строение, рассчитанное для кластера с 44 валентными электронами.^{34,62} Видно, что эти соединения должны быть спин-спаренными, в то время как кластер $[\text{Tc}_8\text{Br}_{13}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ должен обладать тривиальным парамагнетизмом с эффективным магнитным моментом, соответствующим одному неспаренному электрону. И действительно, эксперимент показывает (см. табл. 8), что лишь в соединении $[\text{Tc}_8\text{Br}_{13}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ присутствуют неспаренные электроны, а в остальных наблюдается температурно-независимый парамагнетизм, большая величина которого связана с высокими молекулярными массами кластеров и особенностями их строения ($\chi'_M(\text{ТНП}) = (570 \pm 150) \cdot 10^6$ ед. СГСЕ).

Особый интерес представляют магнитные свойства ферроценийсодержащего бромидного октаядерного кластера. Из данных табл. 8 видно, что это соединение обладает парамагнетизмом, подчиняющимся закону Кюри–Вейса и связанным с приблизительно двумя неспаренными электронами, приходящимися на один ферроцениевый катион. Это соединение не дает сигналов ЭПР ни при комнатной температуре, ни при температуре жидкого азота. Сравнение экспериментальных результатов с магнитными свойствами ферроценийсодержащего тригонально-призматического хлоридного кластера, рассмотренными выше, а также с магнитными свойствами $(\text{FeCp}_2)_2[\text{Re}_2\text{Br}_8]$ (это соединение обладает тривиальным парамагнетизмом, обусловленным наличием примерно двух неспаренных электронов на формульную единицу, и дает спектры ЭПР с $g_{\text{эф}} = 2.003$ ^{28,29}) показывает, что, во-первых, для всех рассматриваемых соединений сигналы ЭПР не связаны с локализацией неспаренных электронов на ферроцениевых катионах (об этом же свидетельствует отсутствие спектров ЭПР в тех же условиях для ферроценийхлорида и других соединений ферроценция); во-вторых, сигналы ЭПР указанных кластеров не могут быть обусловлены и локализацией неспаренных электронов на кластерных фрагментах (поскольку в таком случае должны были бы регистрироваться спектры ЭПР, подобные спектрам

кластеров с тетраалкиламмониевыми катионами); в-третьих, парамагнетизм ферроцениевых катионов может сказываться на общей статической магнитной восприимчивости. Таким образом, наиболее вероятно, что все экспериментальные факты, наряду с другими необычными свойствами рассматриваемых соединений,^{28,29} обусловлены быстрым динамическим переносом электронов с аниона на катион на расстоянии 5–6 Å в зоне, образуемой перекрытием верхних $ns(np)$ -АО кластерных анионов и катионов ферроценция (см. также раздел VI).

Октаэдрические кластеры. К этой группе относятся соединения $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Tc}_6(\mu_3\text{-Br})_5\text{Br}_6]$, $[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\text{Tc}_6(\mu_3\text{-Br})_5\text{Br}_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (см. табл. 8), которые характеризуются октаэдрическим металлоостовом (см. рис. 1, ф). Однако в отличие от классических кластеров $[\text{M}_6\text{X}_8]^{4+}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$),⁶⁶ в кластерах технеция из восьми позиций мостиковых галогенидных лигандов три остаются статистически незанятыми. Этот эффект искажения октаэдрического кластера приводит к его стабилизации несмотря на присутствие девяти «лишних» металлических электронов сверх стабильной электронной конфигурации кластеров $[\text{M}_6\text{X}_8]^{4+}$. Все указанные кластеры технеция содержат по 33 валентных электрона. На рис. 4 показана схема их электронного строения. Видно, что эти кластеры должны обладать тривиальным парамагнетизмом с $\mu_{\text{эф}}$, соответствующим одному неспаренному электрону. Данные табл. 8 подтверждают это. На рис. 7 представлен типичный спектр ЭПР одного из рассматриваемых соединений, который характеризуется СТС и $g_{\text{эф}} \approx 2$.

Итак, проведенные магнетохимические исследования показали^{18,34} исключительную важность знания экспериментальных магнитных свойств как можно большего числа соединений технеция. Особый интерес представляет магнетохимия би- и полиядерных кластеров технеция, поскольку их магнетохимические исследования дают возможность, во-первых, в сочетании с другими методами физико-химического анализа провести идентификацию указанных соединений и выявить наличие в них примесей и, во-вторых, в сочетании с теоретическими расчетами изучить электронное строение этих кластеров, часто не имеющих близких аналогов. Отметим, что в ряде случаев магнетохимические методы в совокупности с методами структурного анализа могут дать ценную информацию о составе комплексов и формальной степени окисления технеция в них. Таким образом, например, был установлен^{19,61,67,68} формальный заряд кластерных анионов в $\{[\text{Tc}_8(\mu\text{-Br})_8\text{Br}_4]\text{Br}\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_2]\{[\text{Tc}_8(\mu\text{-Br})_8\text{Br}_4]\text{Br}\}$, $[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\text{Tc}_6(\mu_3\text{-Br})_5\text{Br}_6]$, $[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\text{Tc}_6(\mu_3\text{-Br})_5\text{Br}_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Действительно, результаты рентгеноструктурного анализа не позволяли локализовать атомы водорода в структурах этих кластеров, а магнитные измерения дали возможность определить число неспаренных электронов в анионе и, следовательно, число «металлических» электронов в кластерах, степень окисления технеция в них и тем самым заряд анионов.

IV. Рентгеноэлектронное исследование строения комплексов технеция

1. Энергии связи электронов остова атомов технеция

В табл. 9 приведены значения энергий связи (E_b) электронов остова в кластерных соединениях технеция и в некоторых моноядерных комплексах. Обращает на себя внимание тот факт, что во всех соединениях линии, соответствующие $E_b(\text{Тс}3d_{5/2})$, — одиночные, и их ширина на полувысоте ($l_{1/2} \leq 2.0$ эВ) не позволяет отнести их к двум или более химически либо структурно неравноценным типам атомов Тс. Этот вывод особенно важен для кластеров с дробной степенью окисления технеция и $[\text{Tc}_2\text{X}_6]^{2-}$ (см. табл. 9), в

Таблица 9. Энергии связи электронов остова (E_b , эВ) атомов Тс и галогенов в рентгеноэлектронных спектрах соединений технеция и эффективные заряды на атомах Тс, вычисленные методами ЭОП и РМХ.^{70–74}

Соединение	Степень окисления Тс	$E_b(\text{Тс}3d_{5/2})$	$I_{1/2}$, эВ	$E_b(\text{Cl}2s_{1/2})$ $[E_b(\text{Br}3p_{3/2})]$ $\{E_b(\text{I}4d_{5/2})\}$	$Z_{\text{ЭОП}}$ ($Z'_{\text{ЭОП}}$)	$Z_{\text{РМХ}}$ ($Z'_{\text{РМХ}}$)
K[TcO ₄] (9)	+7.0	259.0	1.8	—	1.60 (1.60)	3.854 (3.92)
NH ₄ [TcO ₄] (10)	+7.0	258.9	1.5	—	(1.57)	(3.85)
(FeCp ₂)[TcO ₄] (10')	+7.0	258.9	1.5	—	(1.57)	(3.85)
Na[TcO ₄]·nH ₂ O (11)	+7.0	258.9	1.5	—	(1.57)	(3.85)
Ni[TcO ₄] ₂ ·nH ₂ O (12)	+7.0	259.1	1.5	—	(1.63)	(4.00)
Co[TcO ₄] ₂ ·nH ₂ O (13)	+7.0	259.2	1.7	—	(1.66)	(4.08)
Ca[TcO ₄] ₂ ·nH ₂ O (14)	+7.0	259.2	1.6	—	(1.66)	(4.08)
Ba[TcO ₄] ₂ ·nH ₂ O (15)	+7.0	259.0	1.8	—	(1.60)	(3.92)
(Ph ₄ As)[TcO ₄] (16)	+7.0	258.4	1.3	—	(1.41)	(3.46)
(Bu ₄ N)[TcO ₄] (17)	+7.0	258.7	1.7	—	(1.49)	(3.70)
Tc ₂ S ₇ (18)	+7.0	254.7	1.4	—	0.31 (0.22)	(0.65)
K ₂ [TcOCl ₅] (19)	+5.0	257.6	1.6	269.0	1.00	—
(Bu ₄ N)[TcOCl ₄] (20)	+5.0	257.4	1.5	268.9	1.05	2.312 (2.40)
(Bu ₄ N)[TcOBr ₄] (21)	+5.0	256.5	1.6	[181.4]	0.85	(2.00)
K ₃ [Tc ₂ Cl ₈ O ₂] (22)	+4.5	256.8	1.4	268.9	1.08 (0.85)	—
Tc ₂ O ₅ (23)	+5.0	256.6	1.8	—	1.72 (0.80)	—
Tc ₂ O ₅ ·nH ₂ O (24)	+5.0	256.0	1.7	—	1.72 (0.65)	—
TcO ₂ (25)	+4.0	255.2	1.8	—	1.52 (0.38)	(0.9)
TcO ₂ ·nH ₂ O (26)	+4.0	255.4	2.0	—	1.52 (0.43)	(0.9)
K ₂ [TcCl ₆] (27)	+4.0	257.0	1.3	269.2	0.86	1.793 (1.793)
(FeCp ₂) ₄ [H ₃ O(H ₂ O) ₄] ₂ [TcCl ₆] ₃ (27')	+4.0	257.0	1.5	269.1	0.86	1.793
K ₂ [TcBr ₆] (28)	+4.0	256.2	1.6	[181.4]	0.69	(1.60)
(NH ₄) ₂ [TcBr ₆] (29)	+4.0	256.2	1.5	[181.4]	0.69	(1.60)
[TcPy ₂ Cl ₄] (30)	+4.0	256.8	1.6	268.8	0.83	—
K ₂ [TcI ₆] (31)	+4.0	255.6	1.6	{ ~ 48.0 }	0.46	0.934 (1.20)
(NH ₄) ₂ [TcI ₆] (32)	+4.0	255.5	1.5	{ ~ 48.0 }	0.46	0.934 (1.20)
(Bu ₄ N) ₂ [Tc ₂ Cl ₈] (33)	+3.0	255.8	1.3	268.5	0.88 (0.54)	1.445 (1.445)
[Tc ₂ (AcO) ₄ Cl] (34)	+2.5	255.8	1.8	268.3	0.91 (0.54)	1.206 (1.30)
K[Tc ₂ (AcO) ₄ Cl ₂] (35)	+2.5	255.8	1.6	268.2	0.92 (0.54)	—
[Tc ₂ (AcO) ₄ Br] (36)	+2.5	255.7	1.6	[181.4]	0.87 (0.49)	—
K ₃ [Tc ₂ Cl ₈]·nH ₂ O (37)	+2.5	255.5	1.8	269.0	0.80 (0.40)	1.065 (1.065)
Tc ₄ O ₅ ·nH ₂ O (38)	+2.5	255.9	1.8	—	1.25 (0.58)	—
K ₂ [Tc ₂ Cl ₆] (39)	+2.0	254.9	1.6	268.9	0.73 (0.30)	0.704 (0.704)
K ₂ [Tc ₂ Br ₆]·nH ₂ O (40)	+2.0	254.6	1.7	[181.4]	0.62 (0.20)	—
(Et ₄ N) ₂ {[Tc ₆ (μ-Br) ₆ Br ₆]Br ₂ } (41)	+2.0	254.7	1.2	[181.1], [182.6]	0.60 (0.22)	(0.55)
(Me ₄ N) ₃ {[Tc ₆ (μ-Br) ₆ Br ₆]Br ₂ } (42)	+1.83(3)	254.8	1.2	[181.1], [182.5]	0.60 (0.25)	(0.65)
(Me ₄ N) ₃ {[Tc ₆ (μ-Cl) ₆ Cl ₆]Cl ₂ } (43)	+1.83(3)	255.0	1.3	268.8, 270.6	0.70 (0.32)	(0.76)
(FeCp ₂) ₃ {[Tc ₆ (μ-Cl) ₆ Cl ₆]Cl ₂ } (43')	+1.83(3)	255.0	1.3	268.8, 270.6	0.70 (0.32)	(0.76)
(Bu ₄ N) ₃ {[Tc ₆ (μ-Cl) ₆ Cl ₆]Cl ₂ } (43'')	+1.83(3)	255.0	(1.4)	268.8, 270.6	0.70 (0.32)	(0.76)
(Me ₄ N) ₂ [Tc ₆ (μ-Cl) ₆ Cl ₆] (44)	+1.66(6)	255.3	(1.4)	268.9, 270.7	0.70 (0.42)	0.597 (0.597)
{[Tc ₈ (μ-Br) ₈ Br ₄]Br ₂ }·2 H ₂ O (1)	+1.625	254.7	(1.2)	[181.1], [182.6]	0.60 (0.22)	(0.55)
[H(H ₂ O) ₂] ₂ {[Tc ₈ (μ-Br) ₈ Br ₄]Br ₂ } (3)	+1.5	254.7	(1.4)	[181.0], [182.5]	0.55 (0.42)	(0.55)
(FeCp ₂) ₂ {[Tc ₈ (μ-Br) ₈ Br ₄]Br ₂ } (3')	+1.5	255.2	(1.4)	[181.0], [182.5]	0.70 (0.42)	(0.60)
[H ₃ O(H ₂ O) ₃] ₂ [Tc ₆ (μ ₃ -Br) ₅ Br ₆]·nH ₂ O (6)	+1.5	255.3	(1.8)	[181.1], [182.5]	0.55 (0.42)	(0.90)
(Bu ₄ N) ₂ {[Tc ₈ (μ-X) ₈ X ₄]I ₂ } (45) (X = 0.5 Br + 0.5 I)	+1.5	254.6	(1.5)	[181.0], [182.5] {48.4}, {49.8}	0.52 (0.17)	—
{[Tc ₈ (μ-I) ₈ I ₄]I ₂ }·nH ₂ O (46)	+1.625	254.5	(1.3)	{48.4}, {49.8}	0.49 (0.17)	—
(FeCp ₂) ₃ {[Tc ₆ (μ-I) ₆ I ₂]I ₂ } (46')	+1.5	254.4	(1.4)	{48.3}, {49.6}	0.49 (0.17)	—
TcC (47)	0	253.9	(1.5)	—	0 (0)	(0)
Tc (металл) (48)	0	253.9	(1.0)	—	0 (0)	0 (0)

Примечания. Энергии связи приведены относительно пика с $E_b(\text{Cl}1s) = 284.3$ эВ от адсорбированных паров диффузионного масла. Погрешности определения энергий связи равны ± 0.2 эВ, величин полуширин линий на полувысоте $I_{1/2}$ — ± 0.1 эВ. Подчеркнуты энергии связи мостиковых атомов. Значения $Z'_{\text{ЭОП}}$ определены только для соединений со связями М — М, пертехнетатов и бинарных соединений, из корреляции для моноядерных комплексов (кривая *a* на рис. 9). Значения $Z'_{\text{РМХ}}$ определены только для тех соединений, для которых известны экспериментальные значения химических сдвигов в рентгеновских^{75–77} и рентгеноэлектронных спектрах.^{70–74}

которых формально атомы Тс либо имеют различную степень окисления, либо сильно структурно неравноценны. Таким образом, во всех комплексах происходит выравнивание электронной плотности на атомах технеция. Если для большинства кластеров такое выравнивание электронной плотности в результате образования кратных связей М — М,

можно было бы предположить исходя из структурных,^{1, 2, 19, 31, 51, 67} магнитных,^{18, 34} спектроскопических^{8, 52–54} и других физико-химических свойств, то в случае $[\text{Tc}_2\text{X}_6]^{2-}$ и октаядерных кластеров, скорее, следовал бы вывод о неравноценности атомов Тс в их структуре.^{19, 57, 67, 69} Однако в рентгеноэлектронных спектрах этих соединений ширина

линий $Tc3d_{5/2}$ на полувывоте даже меньше по сравнению с другими, в том числе моноядерными комплексами технеция.^{70–74} Этот факт свидетельствует о сильной делокализации электронной плотности в таких кластерах.

Известно, что химические сдвиги в рентгеновских эмиссионных и рентгеноэлектронных спектрах часто коррелируют с эффективным зарядом (Z_{eff}) на рассматриваемом атоме.^{75–78} Метод, основанный на электроотрицательностях Полинга (ЭОП)^{78–80} — один из наиболее простых методов расчета эффективного заряда. Корреляции эффективных зарядов ($Z_{\text{ЭОП}}$), вычисленных с использованием этого метода, с энергиями связи, как правило, близки к линейным.^{78–80} Однако метод ЭОП позволяет рассчитывать величины $Z_{\text{ЭОП}}$, определяемые только обычными валентными связями атомов. Если в соединении имеется дополнительное связывание, например, за счет водородных или π -донорных связей, трансвлияния, дативных связей, кратных гомеополарных связей, поверхностных эффектов и т. д., то значения $Z_{\text{ЭОП}}$ могут существенно отличаться от экспериментальных эффективных зарядов, но эта разница сама по себе будет указывать на наличие таких дополнительных эффектов.^{79, 80} Отметим,^{79, 80} что эффективные заряды, определяемые экспериментально различными физико-химическими или теоретическими методами, могут существенно различаться для одного и того же соединения, поскольку каждый метод «чувствует» свою эффективную область пространства вокруг рассматриваемого атома в молекуле.

Расчет методом ЭОП в рамках единого подхода^{70, 74} позволил выявить причины изменений энергий связи электронов остова атомов Tc, что необходимо для определения степени окисления технеция во впервые синтезируемых соединениях. Иными словами, этот метод позволяет понять специфику строения соединений технеция со связями М—М. Необходимо отметить, что несмотря на всю приближенность и условность метода ЭОП, он выгодно отличается от обычно используемого чисто качественного описания изменений энергий связи электронов остова в зависимости от степени окисления атома и электроотрицательности лигандов, окружающих этот атом, так как связывает воедино эти два параметра, от которых в большинстве случаев зависит энергия связи. Безусловно, этот метод не имеет достаточного физического обоснования, присущего другим, более строгим расчетным теоретическим методам, таким, например, как МО ЛКАО. Однако расчет методом ЭОП, как правило, приводит к почти линейным корреляциям эффективных зарядов^{78–80} с энергиями связей, в особенности для соединений близкого состава и строения.

Для вычисления величин $Z_{\text{ЭОП}}$ были использованы электроотрицательности (χ) технеция, полученные интерполяцией значений χ для Re, Mo, Mn, Cr в различных степенях окисления:^{79, 80} $\chi(Tc^I) = 1.10$; $\chi(Tc^{II}) = 1.40$; $\chi(Tc^{III}) = 1.60$; $\chi(Tc^{IV}) = 1.80$; $\chi(Tc^V) = 1.95$; $\chi(Tc^{VI}) = 2.10$; $\chi(Tc^{VII}) = 2.25$. Расчет $Z_{\text{ЭОП}}$ проводили^{70–74} по методике Бацанова,^{79, 80} предполагая отсутствие связей М—М и других особенностей молекулярного, кристаллического и электронного строения, способных повлиять на величину $\chi(Tc)$. Таким образом, *a priori* полагали, что в случае появления систематических отклонений величины $Z_{\text{ЭОП}}$ от экспериментальных значений эффективного заряда ($Z_{\text{ЭФ}}$) для кластерных соединений (см. табл. 9) эти отклонения должны быть связаны со специфическим влиянием связей М—М, так как характер связей М—Х в большинстве случаев остается одинаковым для моно-, би- и полиядерных кластеров (за исключением связей М— μ -Х и М— X_{ax}).

На рис. 9 показана зависимость величин $\Delta E_b(Tc3d_{5/2})$ от $Z_{\text{ЭОП}}$ для комплексов технеция. Видно, что все экспериментальные точки укладываются на две кривые. Кривая *a* представляет собой почти прямую линию; с ее помощью описывается зависимость $\Delta E_b(Tc3d_{5/2}) = \varphi(Z_{\text{ЭОП}})$ для соединений, не содержащих связей Тс—Тс. На кривой *b* располо-

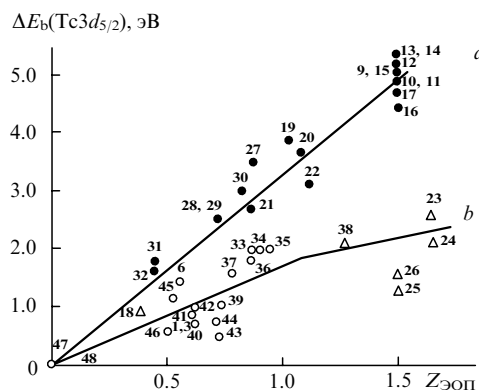


Рис. 9. Зависимость химических сдвигов энергий связи электронов остова ($\Delta E_b(Tc3d_{5/2})$) от рассчитанных методом электроотрицательностей Полинга значений эффективного заряда на атомах Tc ($Z_{\text{ЭОП}}$) в его соединениях (нумерация точек соответствует номерам соединений в табл. 9): *a* — корреляция для моноядерных комплексов (темные точки); *b* — корреляция для би- и полиядерных кластеров (со связями М—М) с ацидוליгандами (светлые точки) и для бинарных сульфидов и оксидов (треугольники).⁷² Корреляционные линии проведены для наглядности.

жены точки, подчиняющиеся зависимости $\Delta E_b(Tc3d_{5/2}) = \varphi'(Z_{\text{ЭОП}})$ и соответствующие кластерным соединениям технеция с сильными связями Тс—Тс. Сюда же относятся бинарные соединения. Кривая *b* располагается значительно ниже линии *a*. Это является прямым следствием неучета влияния гомеополарных кратных связей Тс—Тс на электроотрицательность атомов Tc, что приводит к завышению значений $Z_{\text{ЭОП}}$ по сравнению с истинными (в рамках рассматриваемой модели ЭОП) эффективными зарядами ($Z'_{\text{ЭОП}}$). Таким образом, в кластерных соединениях технеция величины $Z'_{\text{ЭОП}}$ можно определять либо посредством введения поправок к электроотрицательности технеция, либо по экспериментальному значению $\Delta E_b(Tc3d_{5/2})$ с использованием корреляционной кривой для моноядерных комплексов (см. рис. 9, *a*).

Сравнение кривых *a* и *b* на рис. 9, а также значений $Z_{\text{ЭОП}}$ и $Z'_{\text{ЭОП}}$ (см. табл. 9) показывает, что образование связей металл—металл в кластерах технеция приводит к уменьшению эффективных зарядов $Z_{\text{ЭФ}}$ на атомах металла. Отметим, что в случае близких по строению и свойствам кластеров других переходных *d*-элементов аналогичного снижения $Z_{\text{ЭФ}}$ при образовании связей М—М не происходит. На первый взгляд может показаться, что данная аномалия технеция является лишь результатом несовершенства методики расчета $Z_{\text{ЭОП}}$. Однако это не так. Достаточно сравнить экспериментальные значения изменения энергий связи электронов остова (ΔE_b) для некоторых переходных *d*-элементов (табл. 10), чтобы убедиться в том, что в случае технеция образование связей М—М действительно приводит к уменьшению $Z_{\text{ЭФ}}$; для молибдена наблюдается противоположное явление (увеличение $Z_{\text{ЭФ}}$ при образовании связей М—М), а в случае рения и большинства других элементов величина $Z_{\text{ЭФ}}$ не меняется. Действительно, из данных работ^{19, 51, 70–74, 78, 81–85} следует, что среднее изменение значения ΔE_b при изменении формальной степени окисления металла М (М = Tc, Re, Mo) на единицу для стехиометрически и структурно близких комплексов составляет ~ 0.7 эВ. В то же время аналогичное изменение величин ΔE_b при переходе от моноядерных d^3 -комплексов к биядерным d^4-d^4 -комплексам составляет +1.2 эВ для Tc, +0.7 эВ для Re и –3.3 эВ для Mo. Аналогичные выводы об увеличении $Z_{\text{ЭФ}}$ для связей Mo—Mo были сделаны на основании данных рентгеновской спектроскопии.^{86–88}

Таблица 10. Химические сдвиги энергий связи (ΔE_b) электронов остова переходных металлов в их кластерах относительно чистых металлов (усредненные значения по литературным данным^{19, 51, 70–74, 78, 81–85}).

Кластер	ΔE_b , эВ	Кластер	ΔE_b , эВ
$[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$	3.0	$[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$	2.6
$(\text{ReCl}_3)_n$	2.7	$[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]^{4+}$	2.6
$(\text{ReCl}_2)_n$	2.0	$[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$	3.6
$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$	2.6	$(\text{MoCl}_2)_n$	3.3
$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}]^{2+}$	2.6	$[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]$	2.4
$[\text{Tc}_6(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_6]^{n-}$	1.0	$[\text{L}_2\text{Pd}(\text{AcO})_2]_2$	2.7
$[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{2-}$	1.9	$[\text{Cr}_2\text{Cl}_9]^{3-}$	2.6
$[\text{Tc}_2\text{Cl}_6]^{2-}$	1.1		

Ясно, что эффективный заряд на атоме в общем случае должен зависеть от формальной кратности связи этого атома с другим, так как увеличение кратности связи приводит к перераспределению электронной плотности в основном валентных электронов. При этом сильно меняются условия экранирования положительного заряда ядра внешними электронами. Одновременно при сближении двух атомов в результате повышения кратности связи между ними их внутренние электронные оболочки должны все в большей степени испытывать отталкивание, что приводит к обратному результату — уменьшению степени экранирования положительного заряда ядра вследствие образования кратной связи. Таким образом, результирующий эффект в изменении величины $Z_{\text{эф}}$ (поскольку каждый физический метод чувствует свой определенный объем вокруг атома М) будет сильно зависеть от многих факторов и может быть как положительным или отрицательным, так и нулевым.

В работе⁶⁴ было дано теоретическое объяснение эффекту уменьшения $Z_{\text{эф}}$ на атомах Тс при образовании ими связей М—М: оказывается, что в кластерах технеция, в отличие от кластеров других d -элементов, велика вероятность участия внешних $5s(5p)$ -АО в образовании связывающих «металлических» МО. Так, например, экспериментально⁶⁴ и теоретически⁸⁹ было показано, что в тригонально-призматических кластерах технеция $[\text{Tc}_6\text{X}_{14}]^{3-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) ВЗМО действительно является a'_1 -МО, составленная в основном из $5s(5p)$ -орбиталей шести атомов Тс (см. также раздел III). Ввиду того, что эти внешние АО обладают повышенной способностью к экранированию положительного заряда ядра, их участие в образовании связей М—М вызывает понижение $Z_{\text{эф}}$. Отметим, что аналогичный вывод об уменьшении $Z_{\text{эф}}$ на атомах Тс при образовании связей М—М был сделан на основании изменения химических сдвигов в $K_{\alpha 1}$ -рентгеновских спектрах соединений технеция.^{76, 77}

Для оценки эффективного заряда на атомах Тс был также применен полуэмпирический метод МО^{71–73} — расширенный метод Хюккеля (РМХ). Этот метод позволяет учесть влияние связей М—М. Поэтому значения эффективного заряда, полученные с помощью РМХ ($Z_{\text{РМХ}}$), могут непосредственно коррелировать с химическими сдвигами в спектрах соединений Тс без введения поправок на связи М—М. Однако сильное влияние параметризации на результаты расчета затрудняет использование РМХ. Для того чтобы уменьшить это влияние, учитывались результаты расчетов только для хлоридных комплексов технеция: $[\text{TcCl}_6]^{2-}$, $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{2-}$, $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{3-}$, $[\text{Tc}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ и $[\text{Tc}_6\text{Cl}_{14}]^{3-}$. Процедура расчета и параметризация более подробно обсуждены в разделе V, там же описана методика вычисления эффективного заряда в рамках РМХ и с учетом совместного рассмотрения данных рентгеновской и рентгеноэлектронной спектроскопии ($Z_{\text{РМХ}}$). Эти значения приведены в табл. 9.

На рис. 10 представлена зависимость величин $\Delta E_b(\text{Tc}3d_{5/2})$ от $Z_{\text{РМХ}}$. Сравнение рис. 9 и 10, а также значений $Z_{\text{ЭОП}}$ и $Z_{\text{РМХ}}$ показывает, что величины $Z_{\text{эф}}$, рассчитан-

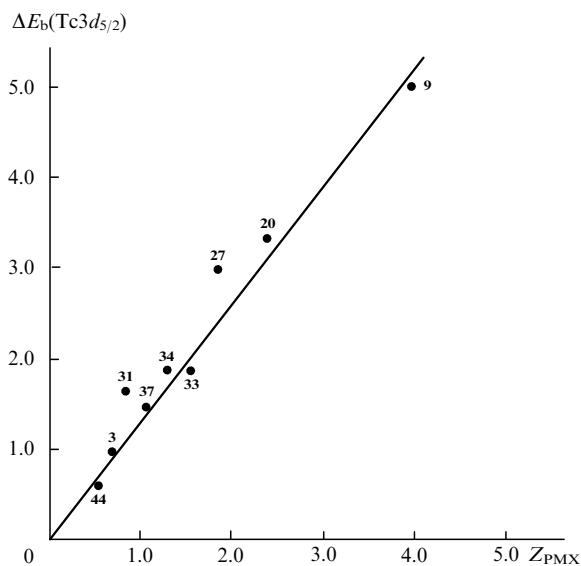


Рис. 10. Зависимость химических сдвигов энергий связи электронов остова $\Delta E_b(\text{Tc}3d_{5/2})$ от рассчитанного с помощью РМХ эффективного заряда на атомах Тс ($Z_{\text{РМХ}}$) в его соединениях (нумерация точек соответствует номерам соединений в табл. 9).⁷²

ные методами ЭОП и РМХ, существенно различаются, но связаны однозначной монотонной зависимостью. Кроме того, видно, что значения $\Delta E_b(\text{Tc}3d_{5/2})$ связаны одной зависимостью с $Z_{\text{РМХ}}$ (но не с $Z_{\text{ЭОП}}$) как для мономерных комплексов, так и для кластеров. Это и понятно, поскольку расчет РМХ (в отличие от ЭОП) включает в себя электронные эффекты, обусловленные образованием связей М—М.

2. Энергии связи электронов остова атомов галогенов

В табл. 11 приведены данные по энергиям связи электронов остова атомов галогенов ($E_b(\text{X})$) в кластерах переходных d -элементов. Видно, что в зависимости от характера связи атомов галогенов с атомами металла изменяется и величина $E_b(\text{X})$. В ряду кластеров технеция наименьшее значение $E_b(\text{X})$ найдено для аксиальных атомов галогенов в карбоксилатных биядерных комплексах со структурой типа «фонарик» (см. табл. 9). Поскольку значения $E_b(\text{X}_{\text{ак}})$ близки к аналогичным величинам для чисто ионных соединений,⁷⁸ можно предполо-

Таблица 11. Энергии связей (E_b , эВ)^a электронов остова атомов галогенов в кластерах переходных d -элементов (усредненные значения по литературным данным^{19, 51, 70–72, 78, 81–85}).

Клас- теро- образо- вать	$E_b(\text{Cl}3p_{3/2})$			$E_b(\text{Br}3d_{5/2})$			$E_b(\text{I}4d_{5/2})$		
	ax	eq	brid- ge	ax	eq	brid- ge	ax	eq	brid- ge
Tc	197.2	198.0	199.5	67.7	67.7	69.2	—	48.4	49.8
Re	197.5	198.5	199.7	68.1	68.8	68.8	48.5	49.2	—
Mo	197.3	197.8	199.8	—	67.7	68.8	—	48.5	49.7
Rh	197.4	198.1	—	68.2	68.7	—	—	—	—
Pt	197.5	198.2	—	68.2	68.9	—	48.6	—	—
Nb	—	197.0	198.7	—	67.4	—	—	—	—
Ta	—	197.0	199.1	—	68.0	—	—	—	—
K ^b	197.5	—	—	67.8	—	—	—	—	—

Примечание. Используются следующие обозначения: ax — аксиальный, eq — концевой (экваториальный), bridge — мостиковый.

^a Погрешность определения энергии связей равна ± 0.4 эВ. ^b Галогениды калия. Энергии связей даны относительно линии Cls (284.3 эВ).

жить, что все связи $\text{Tc}-\text{X}_{\text{ax}}$ имеют ионный характер. Отметим также, что связи атомов галогенов этого типа значительно ослаблены за счет трансвлияния кратных связей металл–металл. Аналогичное явление ранее наблюдали экспериментально для биядерных комплексов Re и Rh .^{78,84,85}

Значения $E_b(X)$ для экваториальных (концевых) атомов галогенов в кластерах технеция соответствуют энергиям связи электронов остова концевых атомов галогенов в мономерных галогенидных комплексах (см. табл. 9). Длины связей $\text{Tc}-\text{X}_{\text{eq}}$ также близки к длинам связей $\text{Tc}-\text{X}$ для галогенидных комплексов Tc^{V} и Tc^{IV} (см.^{1,2,31,90,91}). Значения $E_b(X)$ для галогенов этого типа свидетельствуют о небольшой степени ионности связей $\text{Tc}-\text{X}_{\text{eq}}$.⁷⁸

Наибольшие значения $E_b(X)$ наблюдаются для атомов галогенов мостикового типа в полиядерных кластерах (см. табл. 9) и близки к величинам $E_b(X)$ для элементарных галогенов,⁷⁸ что указывает на ковалентный характер связей $\text{Tc}-(\mu-\text{X})$.

Из представленных данных видно, что по величине $E_b(X)$ для атомов галогенов можно качественно и полуколичественно судить о строении и составе комплексов технеция. Действительно, в структурах полиядерных кластеров технеция присутствуют атомы галогенов всех трех типов, а в спектрах ЭСХА этих соединений наблюдаются две отдельные линии, отвечающие $E_b(X)$ для концевых и мостиковых атомов галогенов, причем их относительная интенсивность соответствует стехиометрическому содержанию данных атомов галогенов в кластере (рис. 11). Пики, обусловленные аксиальными атомами или ионами галогенов, не проявляются в спектрах, по-видимому, из-за невысокой относительной интенсивности.

Чувствительность химических сдвигов рентгеноэлектронных спектров к способу координации галогенидных лигандов может служить удобным инструментом первичного структурного анализа. В некоторых случаях данные ЭСХА существенно дополняют недостающую информацию, получаемую из рентгеноструктурного и химического анализа. Так, например, рентгеноструктурное исследование бромидно-йодидного октаядерного кластера технеция⁹² не позволило установить точную стехиометрию соединения. Не давал однозначного ответа на этот вопрос и химический анализ. И только после проведения дополнительных измерений спектров ЭСХА удалось установить стехиометрию,

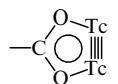
состав и строение кластера $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Tc}_8(\mu-\text{Br})_4(\mu-\text{I})_4\text{Br}_2\text{I}_2]\text{I}_2$ (см. табл. 9).

3. Валентная область рентгеноэлектронных спектров

В работах^{71–73} были рассмотрены рентгеноэлектронные спектры ряда соединений технеция в валентной области. Экспериментальные спектры сравнивались с результатами теоретических расчетов методами ССП $X_\alpha\text{-PW}$ для K_2TcCl_6 ⁹³ и $\text{K}_3\text{Tc}_2\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.⁹ Было показано, что в большинстве случаев качественно расчеты удовлетворительно передают тонкую структуру рентгеноэлектронных спектров. Однако из-за эффектов уширения линий в твердых телах спектры не всегда достаточно хорошо разрешены, а приблизительный характер теоретических расчетов, как правило, лишь указывает на порядок расположения МО по энергиям и не может гарантировать абсолютные значения их вертикальных потенциалов ионизации. Несмотря на указанные выше недостатки, были сделаны следующие качественные выводы.^{71–73}

1. При переходе от $[\text{TcCl}_6]^{2-}$ к $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{3-}$ происходит обособление по энергии высоколежащих МО, имеющих, согласно расчетам и данным спектроскопии ЭПР,^{9,52,53,94} $\delta_{\text{M}-\text{M}}$ и $\delta_{\text{M}-\text{M}}^*$ -характер.

2. Замена атомов Cl на μ -мостиковые ацетат-ионы приводит к большему смешиванию по энергии π -компонент связей $\text{M}-\text{M}$ и $\text{M}-\text{L}$, но $\delta_{\text{M}-\text{M}}$ - и $\delta_{\text{M}-\text{M}}^*$ -компоненты по-прежнему, хотя и в меньшей степени, обособлены от других МО. Это связано, по-видимому, с образованием циклических замкнутых π -систем типа



3. Замена аксиальных лигандов в $\{[\text{Tc}_2(\text{AcO})_4\text{Cl}_n]\}^{(n-1)-}$ ($n = 1$ или 2) на Br^- не приводит к значительному изменению вида спектров в валентной области, что свидетельствует о малом вкладе АО аксиальных лигандов в $\delta_{\text{M}-\text{M}}$ -, $\pi_{\text{M}-\text{M}}$ - и $\pi_{\text{M}-\text{L}}$ -МО, поскольку аксиальные лиганды образуют преимущественно ионные связи с атомами Tc и лишь из-за трансвлияния^{78,84,85} несколько ослабляют σ -компоненту

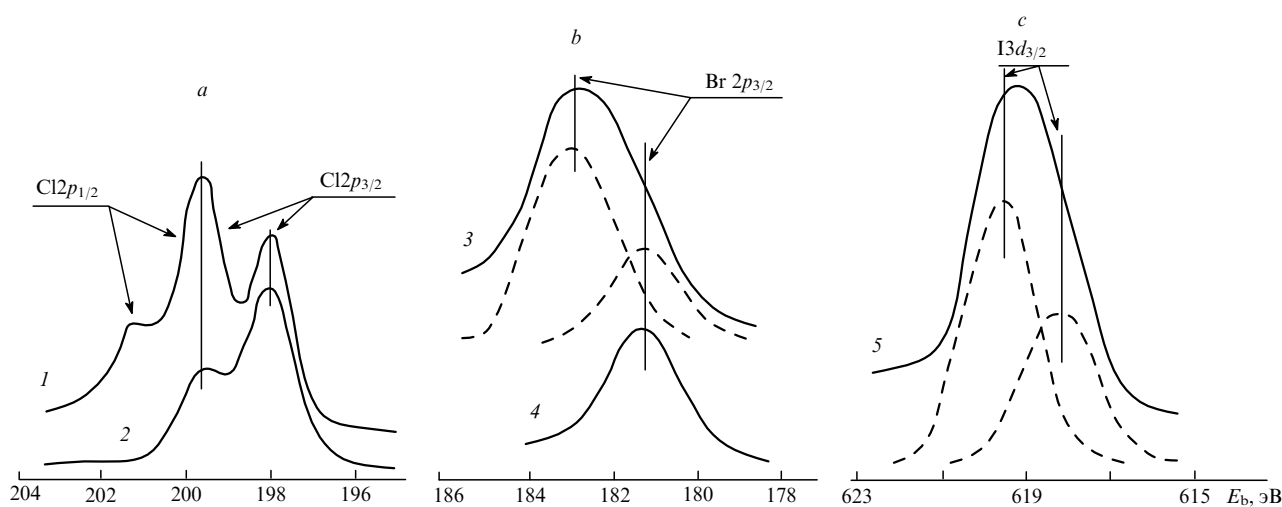


Рис. 11. Рентгеноэлектронные спектры в области энергии связи электронов остова атомов галогенов в полиядерных (1, 3, 5) и мономерных (2, 4) хлоридных (а), бромидных (б) и йодидных (с) комплексах: 1 — $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Tc}_6\text{Cl}_{12}]$; 2 — $\text{K}_2[\text{TcOCl}_3]$; 3 — $[\text{Tc}_8\text{Br}_{13}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 4 — $(\text{NH}_4)_2[\text{TcBr}_6]$; 5 — $[\text{Tc}_8\text{I}_{13}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Штриховые линии — результат разложения экспериментальных спектров методом наименьших квадратов в предположении лоренцевой формы одиночных пиков.

связей М—М, которая слабо проявляется в данной области спектра.

4. В комплексе $K_2[Tc_2Cl_6]$ δ -компонента связи М—М еще более обособлена по энергии от МО остальных типов, что связано с особенностями образования связей в d^5-d^5 -комплексах с идеализированной симметрией D_{4d} . Согласно данным работы⁵⁷, δ -связи в $K_2[Tc_2Cl_6]$ образуются за счет «перекрестного» перекрывания $4d_{xy}$ - и $4d_{x^2+y^2}$ -орбиталей атомов Тс, а так как $4d_{x^2+y^2}$ -АО технеция заняты в основном на образование σ -связей с лигандами, это приводит к существенному уменьшению вертикального потенциала ионизации δ -МО. Отметим, что в комплексе $K_2[Tc_2Br_6]$ такого обособления σ -МО не происходит,¹⁸ поскольку ионы Br^- (как лиганды более слабого поля и с меньшей электроотрицательностью, чем ионы Cl^-) не вызывают столь существенного уменьшения вертикального потенциала ионизации δ -МО.

5. В полиядерных кластерах образование верхних МО происходит в основном за счет δ -МО и π -МО биядерных кластеров,^{2, 51, 62–64} что приводит к увеличению их вертикальных потенциалов ионизации, поэтому рентгеноэлектронные спектры полиядерных кластеров в большинстве случаев не содержат низкоэнергетических компонент, соответствующих обособленным высоколежащим МО, и линии всех компонент связей М—М сильно перемешиваются по энергии. Исключение составляют комплекс $(Me_4N)_2[Tc_6Cl_{12}]$ и кластеры с ферроценевыми катионами, в рентгеноэлектронных спектрах которых наблюдаются пики вблизи уровня Ферми,²⁹ что, по-видимому, связано с образованием в этих соединениях зоны проводимости за счет высоколежащих $5s(5p)$ -орбиталей атомов технеция.

V. Химические сдвиги в рентгеновских K_{α} -эмиссионных спектрах соединений технеция

В предыдущем разделе были рассмотрены рентгеноэлектронные спектры соединений технеция^{70–74} и показана их эффективность для изучения электронного строения кластеров. Приведем результаты совместного изучения электронного строения соединений технеция методами рентгеновской и рентгеноэлектронной спектроскопии и сравним полученные экспериментальные данные с результатами теоретических расчетов полуэмпирическим методом РМХ.

Экспериментальные и теоретические результаты^{75–77} представлены в табл. 12. На рис. 12 приведена зависимость экспериментальных значений химических сдвигов (ХС) в рентгеновских (δE) и рентгеноэлектронных (ΔE) спектрах.

Согласно модели эффективного иона,⁹⁵ величины δE и ΔE зависят от эффективного заряда центрального атома (Q) следующим образом:

$$\delta E = C_{5s}Q_{5s} + C_{4d}Q_{4d} + Q_{5s}(Q_{5s} - 1)\delta_{5s} + Q_{4d}(Q_{4d} - 1)\delta_{4d} + Q_{5s}Q_{4d}\delta_{5s,4d}; \quad (1)$$

$$\Delta E = Q_{5s}\Delta E_{5s} + Q_{4d}\Delta E_{4d} + Q_{5s}(Q_{5s} - 1)\Delta_{5s} + Q_{4d}(Q_{4d} - 1)\Delta_{4d} + Q_{5s}Q_{4d}\Delta_{5s,4d} + \varphi_M, \quad (2)$$

где Q_{nl} и $C_{nl}(\Delta E_{nl})$ — парциальный заряд, остающийся на атоме в результате вовлечения в связь nl -электрона, и сдвиг линий в рентгеновском (или рентгеноэлектронном) спектре при полном его удалении соответственно; δ , Δ — соответствующие поправки, имеющие смысл изменения энергии электростатического взаимодействия электронов при эмиссии рентгеновского кванта; φ_M — константа Маделунга.

Поскольку для переходных d -элементов $Q = Q_{ns} + Q_{(n-1)d} + Q_{np}$, а величина Q_{np} мала и почти не меняется при переходе от одного соединения к другому (см., например, данные расчета в рамках РМХ для соединений Тс в табл. 12), ее можно не учитывать. Тогда δE и ΔE в общем случае можно

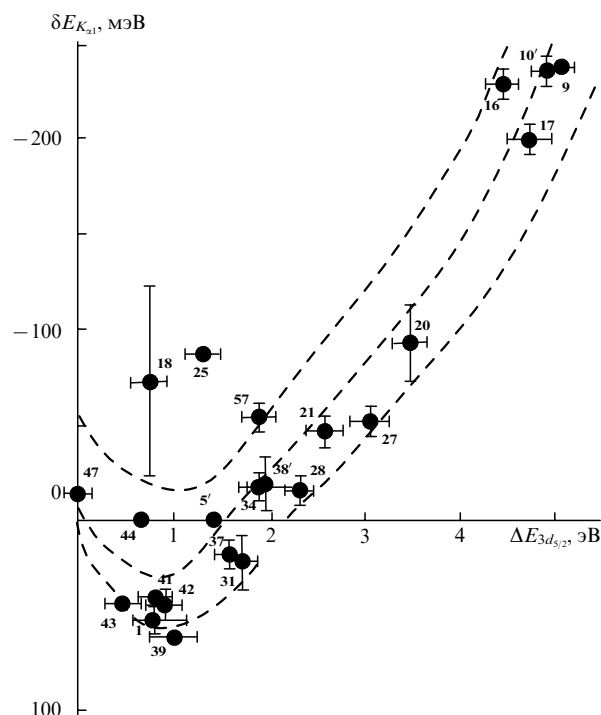


Рис. 12. Корреляция химических сдвигов в $K_{\alpha 1}$ -рентгеновских ($\delta E_{K_{\alpha 1}}$) эмиссионных и рентгеноэлектронных ($\Delta E_{3d_{5/2}}$) спектрах соединений технеция⁷⁷ (нумерация точек соответствует номерам соединений в табл. 12). Штриховыми линиями показан разброс экспериментальных данных.

представить в виде функций от $Q_{5s} + Q_{4d}$. В работе⁷⁷ приведены подобные экспериментальные зависимости δE и ΔE от величин $Q_{5s} + Q_{4d}$, рассчитанных с помощью РМХ. Показано, что зависимость $\Delta E = f(Q_{5s} + Q_{4d})$ близка к линейной, в то время как зависимость $\delta E = \varphi(Q_{5s} + Q_{4d})$ имеет менее однозначный характер. Подставив в уравнение (1) значения Q_{5s} и Q_{4d} , взятые из расчета РМХ (для уменьшения систематических ошибок, связанных с неточностями в параметризации; были использованы⁷⁷ расчетные данные только для хлоридов соединений: $[TcCl_6]^{2-}$, $[Tc_2Cl_8]^{3-}$, $[Tc_2Cl_8]^{2-}$, $[Tc_2Cl_6]^{2-}$ и $[Tc_6Cl_{12}]^{2-}$), и решив систему из пяти линейных уравнений с пятью неизвестными, авторы работы⁷⁷ определили значения коэффициентов C_{5s} , C_{4d} , δ_{5s} , δ_{4d} и $\delta_{5s,4d}$. Для сравнения ими были использованы также аналогичные коэффициенты,⁷⁷ рассчитанные методом ССП Хартри–Фока для изолированных атомов Тс в приближении двух альтернативных конфигураций: $4d^6 5s^1$ и $4d^5 s^2$. Было показано, что, по крайней мере с точностью до знака, все рассматриваемые коэффициенты C_{5s} , C_{4d} , δ_{5s} , δ_{4d} и $\delta_{5s,4d}$ близки. Это косвенно свидетельствует о качественно и полуколичественно верном подходе к теоретическому описанию δE в рамках РМХ.

Экстраполируя зависимость $\Delta E = f(Q_{5s} + Q_{4d})$ на все остальные соединения технеция, для которых измерены рентгеновские и рентгеноэлектронные спектры, авторы работы⁷⁷ установили однозначное соответствие между величинами ΔE и $Q_{5s} + Q_{4d}$. На этом этапе было сделано допущение о независимости константы φ_M от величины $Q_{5s} + Q_{4d}$ (или о ее монотонном изменении), что строго обосновано лишь для близких по строению и составу соединений. Далее, подставляя найденное значение $Q_{5s} + Q_{4d}$ в уравнение (1) и используя вычисленные в приближении РМХ коэффициенты этого уравнения, рассчитывали парциальные заряды Q_{5s} , Q_{4d} и Q_{4p} (см. табл. 12). Для перехода к другой, физически более обоснованной шкале эффективных зарядов были использованы значения коэффициентов уравнения (1), рассчитанные методом Хартри–Фока, в предположении, что

Таблица 12. Экспериментальные значения химических сдвигов в рентгеновских ($\delta E_{K_{\alpha}}$) и рентгеноэлектронных ($\Delta E_{3d_{5/2}}$) спектрах соединений технеция (по отношению к металлическому Tc) и значения рассчитанных эффективных парциальных зарядов на атомах Tc.⁷⁷

Соединение	Степень окисления Tc	$\delta E_{K_{\alpha}}$, мэВ	$\Delta E_{3d_{5/2}}$, эВ	Z_{PMX}	Q_{5s}	Q_{5p}	Q_{4d}	q_{s+d}	q_s	q_d
(FeCp ₂)[TcO ₄] (10')	7.0	−233(8)	5.0(2)	3.85	1.00	−0.1	2.90	1.73(5)	0.28	1.45
K[TcO ₄] (9)	7.0	−234(4)	5.1(2)	3.854 ^a	0.779 ^a	−0.219 ^a	3.294 ^a	1.73(3)	0.28	1.45
				3.92	1.0	−0.1	3.0			
(Ph ₄ As)[TcO ₄] (16)	7.0	−227(8)	4.5(2)	3.46	0.9	0	2.55	1.69(5)	0.26	1.43
Na[TcO ₄] · nH ₂ O (11)	7.0	−218(3)	—	3.85	—	—	—	1.63(2)	0.28	1.35
(Bu ⁿ ₄ N)[TcO ₄] (17)	7.0	−198(4)	4.8(2)	3.70	0.97	−0.1	2.78	1.51(2)	0.27	1.24
Tc ₂ S ₇ (18)	7.0	−72(50)	0.8(2)	0.65	0.45	−0.2	0.40	0.7(4)	0.19	0.51
(Bu ⁿ ₄ N)[TcOCl ₄] (20)	5.0	−91(20)	3.5(2)	2.312 ^a	0.734 ^a	−0.237 ^a	1.815 ^a	0.82(13)	0.19	0.63
				2.40	0.81	−0.25	1.84			
(Bu ⁿ ₄ N)[TcOBr ₄] (21)	5.0	−47(7)	2.6(2)	2.0	0.71	−0.2	1.29	0.54(5)	0.19	0.35
[TcO ₂ Py ₄ Cl] · 2 H ₂ O (49)	5.0	−154(3)	—	—	—	—	—	1.23(2)	0.24	0.99
Tc ₂ O ₅ (23)	5.0	−104(5)	—	—	—	—	—	0.91(3)	0.20	0.71
TcO ₂ (25)	4.0	−89(2)	1.3(2)	0.90	0.5	−0.25	0.65	0.81(2)	0.19	0.62
TcS ₂ (50)	4.0	−40(3)	—	—	—	—	—	0.50(2)	0.18	0.32
K ₂ [TcF ₆] (51)	4.0	−133(30)	—	2.6	—	—	—	1.09(19)	0.22	0.87
K ₂ [TcCl ₆] (27) ^b	4.0	−51(6)	3.1(2)	1.793 ^a	0.723 ^a	−0.283 ^a	1.353 ^a	0.57(4)	0.19	0.38
(Me ₄ N) ₂ [TcCl ₆] (52)	4.0	−36(5)	—	1.45	—	—	—	0.47(3)	0.18	0.29
(Et ₄ N) ₂ [TcCl ₆] (53)	4.0	−39(3)	—	1.50	—	—	—	0.49(2)	0.18	0.31
(Bu ⁿ ₄ N) ₂ [TcCl ₆] (54)	4.0	−36(5)	—	1.45	—	—	—	0.47(3)	0.18	0.29
K ₂ [TcBr ₆] (28)	4.0	−14(5)	2.3(2)	1.60	0.84	−0.2	0.96	0.33(3)	0.18	0.15
(NH ₄) ₂ [TcBr ₆] (29)	4.0	6(10)	—	—	—	—	—	0.20(3)	0.18	0.02
(Me ₄ N) ₂ [TcBr ₆] (55)	4.0	21(4)	—	—	—	—	—	0.11(3)	0.18	−0.07
K ₂ [TcI ₆] (31)	4.0	23(4)	1.7(2)	0.934 ^a	0.560 ^a	−0.450 ^a	0.824 ^a	0.09(9)	0.18	−0.09
				1.2	0.67	−0.2	0.73			
(Et ₄ N) ₂ [TcI ₆] (56)	4.0	24(6)	—	—	—	—	—	0.08(6)	0.18	−0.10
(Bu ⁿ ₄ N) ₂ [Tc ₂ Cl ₈] (57) ^b	3.0	−52(5)	1.9(2)	1.445 ^a	0.648 ^a	−0.235 ^a	1.032 ^a	0.57(4)	0.19	0.38
(Bu ⁿ ₄ N) ₂ [Tc ₂ Br ₈] (58)	3.0	−48(10)	—	—	—	—	—	0.55(7)	0.18	0.33
K ₂ [Tc ₂ (SO ₄) ₄] · 2H ₂ O (59)	3.0	−42(3)	—	—	—	—	—	0.51(2)	0.18	0.33
[Tc ₂ (AcO) ₄ Cl ₂] (60)	3.0	−42(6)	—	—	—	—	—	0.51(4)	0.18	0.33
[Tc ₂ (AcO) ₄ Cl] (34)	2.5	−17(4)	1.9(2)	1.206 ^a	0.657 ^a	−0.222 ^a	0.771 ^a	0.35(3)	0.18	0.17
				1.30	0.65	−0.25	0.90			
K ₃ [Tc ₂ Cl ₈] · nH ₂ O (37) ^b	2.5	19(8)	1.6(2)	1.065 ^a	0.647 ^a	−0.233 ^a	0.651 ^a	0.12(5)	0.18	−0.06
Py ₃ [Tc ₂ Cl ₈] (61)	2.5	34(10)	—	0.80	—	—	—	0.02(7)	0.18	−0.16
Tc ₄ O ₅ (38')	2.5	−16(16)	2.0(2)	1.40	0.66	−0.2	0.94	0.34(10)	0.18	0.16
K ₂ [Tc ₂ Cl ₆] (39) ^b	2.0	60(3)	1.0(2)	0.704 ^a	0.647 ^a	−0.209 ^a	0.266 ^a	−0.14(2)	0.20	−0.34
(Et ₄ N) ₂ {[Tc ₆ (μ-Br) ₆ Br ₆]Br ₂ } (41)	2.0	40(4)	0.8(2)	0.55	0.62	−0.31	0.24	−0.02(2)	0.18	−0.20
(Me ₄ N) ₃ {[Tc ₆ (μ-Br) ₆ Br ₆]Br ₂ } (42)	1.83(3)	42(4)	0.9(2)	0.65	0.63	−0.27	0.29	−0.03(2)	0.18	−0.21
(Me ₄ N) ₃ {[Tc ₆ (μ-Cl) ₆ Cl ₆]Cl ₂ } (43)	1.83(3)	42(3)	0.5(2)	0.35	0.61	−0.40	0.14	−0.03(2)	0.18	−0.21
(Me ₄ N) ₂ [Tc ₆ (μ-Cl) ₆ Cl ₆] (44) ^b	1.66(6)	0(8)	0.07(2)	0.597 ^a	0.555 ^a	−0.229 ^a	0.271 ^a	0.24(5)	0.18	0.06
{[Tc ₈ (μ-Br) ₈ Br ₄]Br} · 2H ₂ O (1)	1.625	49(3)	0.8(2)	0.55	0.63	−0.3	0.22	−0.07(5)	0.19	−0.26
[H(H ₂ O) ₂] ₂ {[Tc ₈ (μ-Br) ₈ Br ₄]Br ₂ } (3)	1.5	43(6)	0.8(2)	0.55	0.62	−0.3	0.23	−0.04(2)	0.18	−0.22
[H ₃ O(H ₂ O) ₃] ₂ [Tc ₆ (μ ₃ -Br) ₅ Br ₆] (5')	1.5	0(2)	1.4(2)	1.0	0.61	0.20	0.59	0.24(1)	0.18	0.06
[H ₃ O(H ₂ O) ₃] ₂ [Tc ₆ (μ ₃ -Br) ₅ Br ₆] · nH ₂ O (6)	1.5	42(6)	—	—	—	—	—	−0.03(2)	0.18	−0.21
Tc(CO) ₅ Cl (62)	1.0	−46(12)	—	—	—	—	—	0.54(7)	0.18	0.36
Tc(CO) ₅ Br (63)	1.0	−50(12)	—	—	—	—	—	0.56(7)	0.18	0.38
TcC (47)	0	−14(5)	0.02(2)	0	0.18	0	0.18	0.33	0.18	0.15

^a Результаты расчета PMX. ^b Соединения использовались для расчета C_{nl} и δ_{nl} в уравнении (1). Парциальные заряды Q_{nl} и q_l определены из уравнений (1) и (2) с использованием эффективных зарядов Z_{PMX} и приближения Хартри – Фока соответственно (см. текст).

$Z_{\text{eff}} = q_s + q_d$ технеция в KTCO₄ равен 1.71 — эффективному заряду рутения в RuO₄.^{96, 97} Приблизительное равенство этих зарядов следует из того, что в обоих d^0 -комплексах атомы металла имеют одинаковое кислородное окружение и электроотрицательности атомов Tc и Ru близки.^{79, 80} Вычислив таким образом по уравнению (1) парциальные заряды q_s и q_d атомов технеция в KTCO₄ и полагая, что найденное значение $Q_{5s}/q_s = 3.57$ сохраняется приблизительно постоянным, авторы работы⁷⁷ рассчитали величины q_s и q_d и для всех других соединений технеция, для которых имеются данные PMX (см. табл. 12). Как показали эти расчеты, все

экспериментальные результаты описываются следующим уравнением:

$$\delta E = (37.5 \pm 2.1) - (156.0 \pm 2.9)(q_s + q_d). \quad (3)$$

Поскольку коэффициент корреляции линейной зависимости (3) для девяти экспериментальных точек составляет 0.999, было предположено, что и для всех остальных соединений δE определяется этим же выражением. В предположении этого при совместном решении уравнений (1) и (3) были найдены значения q_s и q_d для всех остальных соединений технеция. Полученные результаты⁷⁷ представлены в

табл. 12. Эффективные заряды на атомах Тс, рассчитанные двумя разными способами, существенно различаются по величине. Однако все основные тенденции и закономерности изменений Z_{eff} при переходе от одних соединений к другим одинаковы для обеих шкал эффективных зарядов.^{75–77}

1. Величины Q_{5p} и их изменения для всех соединений малы, что говорит о незначительной роли 5p-АО в образовании химических связей. Значения $Q_{5s}(q_s)$ и $Q_{4d}(q_d)$ закономерно уменьшаются при понижении формальной степени окисления технеция, что свидетельствует об увеличении в этом ряду степени ковалентности химических связей.

2. Для соединений, не содержащих связей М–М, прослеживаются общие тенденции увеличения Z_{eff} при повышении степени окисления технеция, возрастании суммарной электроотрицательности лигандов в ряду $F > O > Cl > Br > S \approx I$ и увеличении поляризующей способности катионов $Z_{\text{кат}}/R_{\text{кат}}$.

3. Для соединений со связями М–М наблюдается «потеря чувствительности» Z_{eff} к электроотрицательности лигандов, природе катиона, формальной степени окисления технеция при увеличении числа занятых в связях М–М электронов. В некоторых случаях величина Z_{eff} в кластерах технеция изменяется при незначительном изменении формальной степени окисления Тс или строения кластера (см., например, соединения 41 и 42, 43 и 44, 1 и 3, 5' и 5'', 25 и 3' в табл. 12).

На основании анализа величин q_{s+d} , сравнения их значений с $Z_{\text{eff}}(\text{Ru})$,^{96,97} зависимости q_{s+d} от Z_{PMX} для лигандов были определены парциальные заряды лигандов в соединениях технеция (табл. 13).⁷⁷

Из данных табл. 12 и 13 были рассчитаны алгебраические суммы зарядов всех атомов в соединениях Тс.⁷⁷ Заметное отличие этих сумм от нуля в случае бинарных соединений связано, по-видимому, с большими различиями в характере связывания лигандов с технецием (видимо, нельзя пользоваться одним значением q_{s+d} для лигандов всех этих соединений). Для соединений со связями М–М (би- и полиядерные кластеры) наблюдается систематическое отклонение сумм зарядов от нуля. *A priori* это может быть связано либо с теми же причинами, что и в случае бинарных соединений, либо с систематическими изменениями (как правило, уменьшением) величины Z_{eff} на атомах Тс под влиянием связей М–М. Второе предположение представляется более вероятным, так как рентгеноэлектронные спектры соединений технеция свидетельствуют о постоянстве Z_{eff} галогенидных лигандов одного структурного типа независимо от наличия в соединениях связей М–М^{67,69,81} (см. раздел IV).

Полученные таким образом усредненные отклонения Σq_{s+d} от нуля для би- и полиядерных кластеров различных

структурных типов составили⁷⁷ следующие величины (в пересчете на два атома Тс)⁷⁷: -0.22 (бидерные d^4-d^4 -кластеры); -0.44 (бидерные d^4-d^5 -кластеры); -0.80 (бидерные d^5-d^5 -кластеры); -0.53 (тригонально-призматические кластеры); -0.17 (тетрагонально-призматические кластеры).

Таким образом, видно, что уменьшение величины Z_{eff} при образовании связей М–М максимально в случае бидерных d^5-d^5 -кластеров. Это согласуется с наименьшим ($2.04 \text{ \AA}$)⁵⁷ расстоянием М–М в их молекулах. Минимальное влияние на величину Z_{eff} оказывают сравнительно длинные ($\sim 2.6 \text{ \AA}$)² связи М–М. Влияние кратных связей М–М в полиядерных призматических кластерах сильнее выражено, чем, например, в d^4-d^4 -комплексах, по-видимому, из-за дополнительного вклада от нескольких более слабых связей М–М.

Итак, полученные результаты^{75–77} вновь подтверждают, что образование связей М–М может повлечь за собой изменение эффективного заряда на атомах металла.^{3,51,70–73,87,88} На наш взгляд, это явление связано со специфическим влиянием системы связей М–М на электронное строение кластеров. Таким образом, связи М–М в кластерах технеция (как, впрочем, и в ряде кластеров других элементов) можно рассматривать как своеобразные дополнительные лиганды, в ту или иную сторону изменяющие Z_{eff} на атомах, составляющих металлоостов кластеров.

Впоследствии был предложен другой подход к интерпретации данных по химическим сдвигам $K_{\alpha 1,2}$ - и $K_{\beta 1,2}$ -рентгеновских эмиссионных линий на примере соединений молибдена, технеция и рутения.^{75–77} Эти результаты были обобщены авторами работы⁹⁸, в которой, в отличие от рассмотренных нами ранее данных по химическим сдвигам для соединений технеция, проанализированы два независимых набора экспериментальных параметров, соответствующих $\delta K_{\alpha 1,2}$ и $\delta K_{\beta 1,2}$. Это приводит к значительному увеличению числа параметров, непосредственно определяемых из эксперимента, однако не позволяет однозначно интерпретировать экспериментальные данные. Так, например, авторы работы⁹⁸ вынуждены делать некоторые допущения об электронной конфигурации реперного соединения: для соединений технеция в качестве репера они использовали TcO_2 в ионном состоянии $1+$ или $3+$. Однако из рассмотренного выше (см. также раздел IV, табл. 9 и 12, рис. 9 и 12) ясно, что именно диоксид технеция мало приемлем как репер, поскольку обладает рядом электронных свойств, отличающих его от большинства других соединений технеция. Более того, наши выборочные расчеты с использованием экспериментальных значений⁹⁸ $\delta K_{\alpha 1,2}$ и $\delta K_{\beta 1,2}$ и применением подхода, изложенного в начале этого раздела, показывают, что окончательные выводы принципиально не отличаются от выводов авторов работы⁷⁷. В связи с этим представляется нецелесообразным подробное рассмотрение данных (особенно интерпретация результатов) работы⁹⁸. Ограничимся лишь основными выводами.

На рис. 13 приведена диаграмма химических сдвигов центров тяжести дублетов $\text{TcK}_{\alpha 1,2}$ и $\text{TcK}_{\beta 1,2}$ для соединений технеция (см.⁹⁸). Из представленных данных видно, что в используемой системе координат все экспериментальные точки укладываются на пять кривых, соответствующих разным типам соединений технеция: оксиды, иодиды, бромиды, хлориды и кластеры (в последнюю группу попадает и металлический технеций). Отметим, что аналогичные зависимости были получены⁹⁸ для соединений технеция в координатах парциальных зарядов Q_{4d} и Q_{5s} , которые были определены с использованием описанного выше подхода. Важным результатом этой работы также является подтверждение способности атомов Тс и Мо к изменению эффективного заряда при образовании ими связей М–М.

Таблица 13. Парциальные заряды лигандов и катионов в соединениях технеция.⁷⁷

Лиганд, катион	Заряд	Лиганд	Заряд	Лиганд	Заряд
Неорганический катион	+0.82	Cl_{ax}	–0.45	Br_{eq} (кластеры)	–0.34
Большой органический катион	+0.87	Cl_{eq}	–0.36	$\text{Br}_{\text{bridge}}$	–0.13
		Cl_{eq} (кластеры)	–0.40	I_{ax}	–0.29
F_{eq}	–0.46	$\text{Cl}_{\text{bridge}}$	–0.16	S	–0.22(10)
O_{eq} (оксиды, $[\text{TcOX}_4]^-$)	–0.30(15)	Br_{ax}	–0.37	C	–0.33
O_{eq} ($[\text{TcO}_4]^-$)	–0.64(1)	Br_{eq}	–0.32	CO	–0.03

Примечание. В круглых скобках приведены последние значащие цифры максимальных отклонений от средних значений зарядов.

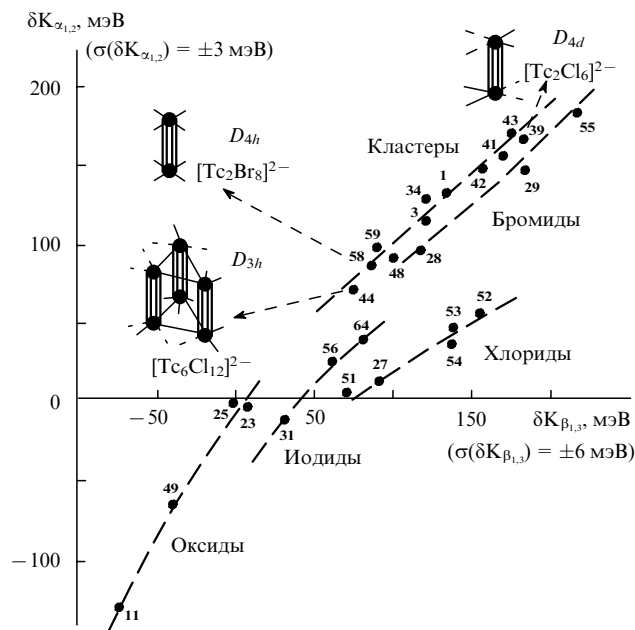


Рис. 13. Диаграмма химических сдвигов центров тяжести дублетов рентгеновских эмиссионных линий $TcK_{\alpha_{1,2}}$ и $TcK_{\beta_{1,2}}$ для соединений технеция по данным работы⁹⁸. Нумерация точек соответствует номерам соединений в табл. 9, 12; точка 64 — соединению $(Me_4N)_2[TcI_6]$.

VI. Соединения с ферроциевыми катионами

Среди других методов исследования кластерных соединений технеция необходимо остановиться на мессбауэровской ^{57}Fe -спектроскопии ферроциевых комплексов. В табл. 14 приведены данные по мессбауэровским ^{57}Fe -спектрам соединений с ферроциевыми катионами. Из представленных результатов видно, что наблюдается сильная зависимость параметров спектров ЯГР от температуры и химической природы аниона. При комнатной температуре спектры представляют собой дублет (для двух соединений — синглет) с химическим сдвигом δ , слабо зависящим от природы аниона, и квадрупольным расщеплением Δ , уменьшающимся в следующем ряду анионов: $[TcO_4]^- > [Re_2Br_8]^{2-} > [Tc_6I_{14}]^{3-} > [PF_6]^{2-} > [TcCl_6]^{2-} > [Tc_6Cl_{14}]^{3-} \approx [Tc_8Br_{14}]^{2-}$. При понижении температуры наблюдается тенденция к уширению линий спектров. В спектрах соединений с анионами $[TcCl_6]^{2-}$, $[Tc_6Cl_{14}]^{3-}$ и $[Tc_8Br_{14}]^{2-}$ появляются дополнительные линии, одна из которых по своим параметрам приближается к сигналу Fe^{2+} в чистом ферроцене³⁰ (см. табл. 14, рис. 14), причем для кластерных анионов это наблюдается уже при 78 К, а для гексахлоротехнетата(IV) ферроциения — только при 5 К (при 78 К спектр этого соединения сильно уширен и может быть разложен методом наименьших квадратов в предположении лоренцевой формы линии на два дублета с малыми значениями Δ). Спектр пертехнетата ферроциения при 5 К представляет собой широкий синглет, который не удается разложить на составляющие.

Проведенное физико-химическое исследование^{28, 29} (см. также разделы II–IV) соединений с ферроциевыми катионами позволяет сделать следующие основные выводы.

1. Все выделенные соединения обладают аномальными особенностями электронного строения, связанными с изменением их физико-химических свойств со временем и при изменении температуры.

2. Степень этой аномальности увеличивается в ряду анионов $[TcO_4]^- \approx [Re_2Br_8]^{2-} \approx [Tc_6I_{14}]^{3-} < [TcCl_6]^{2-} < [Tc_6Cl_{14}]^{3-} < [Tc_8Br_{14}]^{2-}$.

Было предложено следующее возможное объяснение этой аномалии.^{28, 29} Показано,⁶⁴ что в указанном выше ряду анионов (исключение составляет иодидный кластер) увеличивается вероятность участия внешних $ns(np)$ -АО технеция (рения) в координационных связях, образуемых этим атомом. Это связано с тем, что при понижении формальной степени окисления технеция (эффе́ктивного заряда на его атомах) $4d$ -АО в большей степени дестабилизируются, чем диффузные $5s(5p)$ -АО, способные к эффективному взаимодействию на сравнительно больших расстояниях ($> 2.5 \text{ \AA}$). Ферроциевые катионы также имеют низколежащие МО, образованные диффузными $4s(4p)$ -орбиталями атомов Fe.⁹⁹ Сближение атомов Fe и Tc на расстояние $\sim 5 \text{ \AA}$ (именно такое расстояние наблюдается в ферроциевых комплексах технеция) должно привести к прямому электронному перекрытию $ns(np)$ -орбиталей атомов Fe и Tc и, следовательно, к образованию зон проводимости. Действительно, все выделенные соединения обладают температурно-независимой полупроводниковой проводимостью. Это свидетельствует о том, что в данных соединениях уровни Ферми катионов ферроциения и анионов технеция (рения) располагаются внутри или близко к sp -зонам проводимости. Это может привести к тому, что валентные sp -электроны будут туннелировать между анионами и катионами с частотой ω . Подобный динамический перенос электрона по цепочкам анион–катион могут «чувствовать» лишь те физические методы, которые по своим временным разрешающим характеристикам являются более быстрыми, чем среднее время жизни валентного электрона вблизи наблюдаемого атома. Другими словами, спектры ЭСХА со временем разрешения (τ) 10^{-16} – 10^{-17} с будут различать эти изменения, а такие интегральные методы, как статическая магнитная восприимчивость, измерения теплоемкости, проводимости, рентгеноструктурный анализ и т.д., покажут лишь усредненную картину. Методы ЯГР, ЭПР и ИК-спектроскопии со временами разрешения $\sim 10^{-7}$, $\sim 10^{-9}$ – 10^{-10} и 10^{-11} – 10^{-13} с

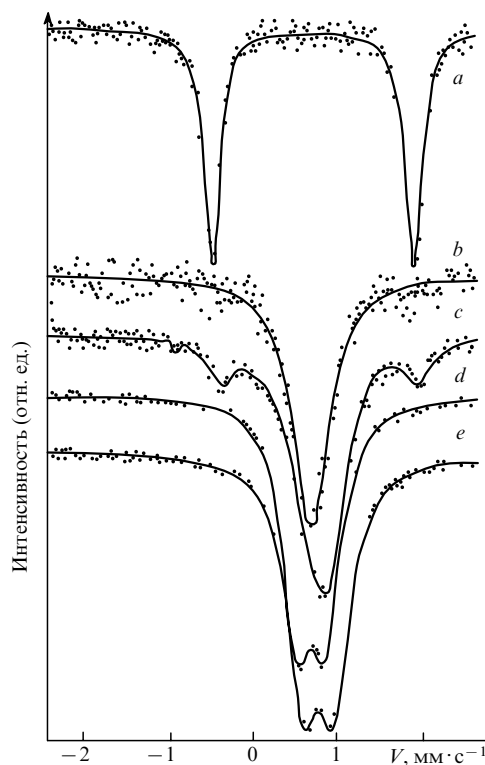


Рис. 14. Мессбауэровские ^{57}Fe -спектры: a — FeCr_2 при 300 К; b, c — $(\text{FeCr}_2)_3\{[\text{Tc}(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_6]\text{Cl}_2\}$ при 300 и 80 К; d, e — $(\text{FeCr}_2)_2[\text{PF}_6]$ при 300 и 80 К.

Таблица 14. Параметры мессбауэровских ^{57}Fe -спектров (δ , A , Γ , $\text{мм} \cdot \text{с}^{-1}$) соединений с ферроцениевыми катионами.^{28, 29}

Соединение	T , К	δ	A	Γ	Примечания
$(\text{FeCp}_2)[\text{TcO}_4]$	300	0.65	0.74	0.54	Дублет
	300 ^a	0.61	0.70	0.60	»
	78	0.75	0.65	0.69	»
	5	0.73	0	1.68	Широкий синглет
$(\text{FeCp}_2)_4[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_4]_2[\text{TcCl}_6]_3$	300	0.66	0.14	0.36	Дублет
	300 ^a	0.62	0	0.60	Синглет
	78	0.74 (A)	0.18	0.38	Два дублета в отношении $A : B = \sim 7.6 : 1.0$
	78	0.66 (B)	0.55	0.37	
	5	0.80 (A)	0	0.53	Синглет и дублет в отношении $A : B = \sim 6.6 : 1.0$
	5	0.86 (B)	2.37	0.25	
$(\text{FeCp}_2)_3[\text{Tc}_6\text{Cl}_{14}]$	300	0.66	0	0.50	Синглет
	78	0.65 (A)	0	0.60	Синглет и два дублета в отношении $A : B : C = \sim 2.3 : 1.0 : 1.0$
	78	0.80 (B)	2.30	0.40	
	78	0.70 (C)	0.30	0.50	
$(\text{FeCp})_2[\text{Tc}_8\text{Br}_{14}]$	300	0.70	0	0.45	Синглет
	78	0.62 (A)	0	0.60	Синглет и два дублета в отношении $A : B : C = \sim 2.0 : 1.0 : 1.0$
	78	0.83 (B)	2.35	0.60	
	78	0.72 (C)	0.35	0.42	
$(\text{FeCp}_2)_2[\text{Tc}_6\text{I}_{14}]$	300	0.68	0.44	0.47	Дублет
	300 ^b	0.68	0.46	0.48	»
	78	0.78	0.46	0.53	»
$(\text{FeCp}_2)_2[\text{Re}_2\text{Br}_8]$	300	0.62	0.68	0.59	»
	300 ^b	0.62	0.71	0.67	»
	78	0.72	0.64	0.65	»
$(\text{FeCp}_2)_2\text{PF}_6$	300	0.66	0.30	0.31	»
	78	0.77	0.30	0.30	»
FeCp_2	300	0.60	2.37	0.24	»
	78	0.76	2.38	0.30	»

^a Образец после предварительного замораживания до 5 К. ^b Образец после предварительного замораживания до 78 К.

соответственно будут давать промежуточные результаты, обусловленные уширением линий в этих спектрах под действием динамического электронного переноса и электронно-колебательного взаимодействия.

В связи с предлагаемым^{28, 29} объяснением свойств соединений с ферроцениевыми катионами особое внимание следует обратить на эффекты, происходящие со спектрами ЭСХА этих соединений при низких температурах, и на их магнитные свойства (см. разделы III и IV). Так, в табл. 9 и работах^{28, 29} приведены экспериментальные параметры рентгеноэлектронных спектров ряда соединений технеция и рения. Из этих данных следует, что первично зарегистрированные при комнатной температуре рентгеноэлектронные спектры соединений с ферроцениевыми катионами не имеют особенностей, принципиально отличающих их от спектров других соединений технеция и рения. Все основные спектральные закономерности соответствуют описанным ранее (см. разделы IV.1 – IV.3). Исключение составляет лишь увеличенная энергия связи, отвечающая линии $\text{Tc}3d$ в случае $(\text{FeCp}_2)_2[\text{Tc}_8\text{Br}_{14}]$. Однако при температуре образцов, равной ~ 100 К, обычные рентгеноэлектронные спектры соединений с ферроцениевыми катионами и анионами $[\text{TcCl}_6]^{2-}$, $[\text{Tc}_6\text{Cl}_{14}]^{3-}$ и $[\text{Tc}_8\text{Br}_{14}]^{2-}$ не регистрируются, а вместо них наблюдается явление аномальной эмиссии электронов. Влияния температуры на спектры других соединений не обнаружено.

Явление аномальной эмиссии электронов заключается в следующем.^{28, 29} При понижении температуры образцов ниже некоторого порогового значения (~ 100 К) размываются и исчезают линии обычного спектра ЭСХА (рис. 15).

Спектр неупруго рассеянных электронов, сопровождающий линии ЭСХА-спектра, искажается и теряется на фоне группы очень интенсивных линий, структура и количество которых при быстром охлаждении образца сильно меняются. Амплитуда наиболее интенсивных пиков примерно на 2 порядка превышает интенсивность линий обычного спектра ЭСХА, что часто приводит к перегрузке детектирующей системы даже при минимальной для спектрометра HP 5950A мощности источника рентгеновского излучения — 100 Вт. При дальнейшем охлаждении образцов верхняя граничная кинетическая энергия (ВГКЭ) испускаемых электронов сильно возрастает (от ~ 10 до ≥ 1500 эВ). Аналогичные изменения ВГКЭ происходят при увеличении продолжительности воздействия рентгеновского излучения на образцы с приблизительно установившимся температурным равновесием. При медленном отогревании образцов ВГКЭ медленно уменьшается вплоть до исчезновения явления аномальной эмиссии и появления обычного спектра ЭСХА. В пределах небольших временных интервалов (~ 5 мин) в условиях относительной стабилизации температуры образца качественная и количественная спектральная картина практически повторяется. Установлено, что интенсивность пиков в первом приближении пропорциональна мощности, подводимой к рентгеновской трубке спектрометра. При отключении рентгеновской трубки явление не обнаруживает инерции (с точностью ~ 0.1 с). Кинетическая энергия испускаемых электронов может превышать энергию возбуждающих рентгеновских квантов, равную 1486.6 эВ.

Второй особенностью рентгеноэлектронных спектров соединений с ферроцениевыми катионами является то, что

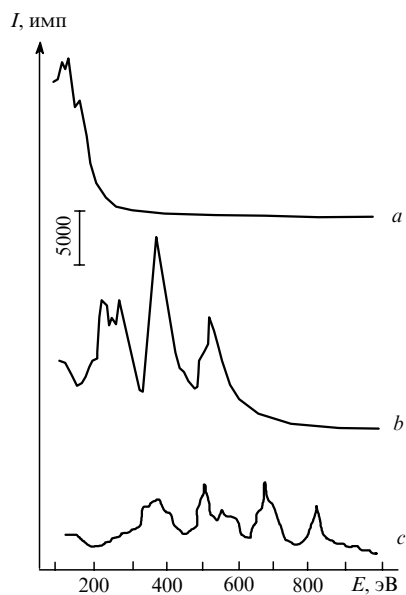


Рис. 15. Динамика процесса аномальной эмиссии электронов для предварительно охлажденного до ~ 100 К образца $(\text{FeCr}_2)_2[\text{Tc}_8\text{Br}_{14}]$ после включения источника рентгеновского излучения (мощность пучка — 200 Вт) при наборе спектров (1000 эВ/256 каналов) за одно сканирование (продолжительность набора — 210 с). Время начала набора спектров после включения источника рентгеновского излучения: *a* — 0 мин; *b* — 4 мин; *c* — 8 мин (*E* — кинетическая энергия электронов).^{28, 29}

повторно зарегистрированные при комнатной температуре спектры (после замораживания образцов до 78 К и их последующего размораживания) могут отличаться от первичных, полученных при этой же температуре спектров. Так, из данных работ^{28, 29} следует, что это различие заключается в следующем: 1) пики, соответствующие электронам остова атомов Fe, во вторично зарегистрированных спектрах отвечают трем неэквивалентными состояниями этих атомов (соединения с анионами $[\text{Tc}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ и $[\text{Tc}_8\text{Br}_{14}]^{2-}$); 2) то же справедливо для пиков электронов остова атомов галогенов (соединение с анионом $[\text{TcCl}_6]^{2-}$). Эти данные могли бы свидетельствовать о том, что соединения с ферроцениевыми катионами первоначально находятся в неустойчивом, метастабильном состоянии, а замораживание приводит к их стабилизации. Однако проведенные температурные измерения теплоемкости, как и температурные измерения магнитной восприимчивости исследованных соединений, указывают на отсутствие в них фазовых переходов в интервале температур от 300 до 100 К. Таким образом, обнаруженные эффекты связаны с чисто электронными особенностями строения рассматриваемых соединений. Заметим, что мессбауэровские и ИК-спектры (см. разделы II и VI) предварительно замороженных образцов, повторно зарегистрированные при комнатной температуре, также несколько отличаются от первоначально измеренных спектров.⁴

Известны близкие к наблюдаемому явления: экзoeлектронной эмиссии (см., например,¹⁰⁰) и механоэмиссии,¹⁰¹ которые частично подобны обнаруженному в работах^{28, 29} явлению. Возможно, существенная роль в появлении аномальной эмиссии электронов принадлежит зарядам, накапливающимся под действием рентгеновского излучения.⁷⁸ Экспериментальные особенности низкотемпературных рентгеноэлектронных спектров некоторых соединений с ферроце-

ниевыми катионами могут быть обусловлены также многофотонным фотоэффектом, напоминающим по своим проявлениям лазер-эффект.^{28, 29}

Как уже отмечалось в разделе III, магнитные свойства соединений с ферроцениевыми катионами также аномальны. Действительно, из данных табл. 8 видно, что во всех случаях на один ферроцениевый катион приходится более одного неспаренного электрона. Очевидно, что эффективное число неспаренных электронов может увеличиваться благодаря частичному распариванию занятых МО катионов и анионов, составленных в основном из АО $ns(np)$ -типа и образующих зоны проводимости. При изменении температуры в результате изменения электронно-колебательного взаимодействия эффективное число неспаренных электронов также может существенно меняться. При этом парамагнетизм соединения будет складываться из величин парамагнетизма d -электронов анионов, d -электронов катионов и s -зоны проводимости. Благодаря быстрому динамическому электронному переносу ($s-d-s$ -обмену) линии спектров ЭПР соединений будут очень сильно уширены или отсутствовать вовсе (как в случае соединения с анионом $[\text{Tc}_8\text{Br}_{14}]^{2-}$). Центральная, более узкая компонента спектров ЭПР будет связана в основном с d -электронами катионов и анионов, а более широкая компонента — с электронами s -зоны проводимости.

VII. Заключение

Таким образом, в настоящем обзоре дано экспериментальное и теоретическое обоснование участия внешних $5s(5p_z)$ -орбиталей атомов Tc в образовании связывающих «металлических» МО его кластеров с формальной степенью окисления не более 2.0. Этот эффект, с одной стороны, приводит к усилению связывания M—M в кластерах технеция при формально «избыточном» (сверх заполненной оболочки связывающих МО, состоящей из АО $4d$ -типа) количестве в них «металлических» электронов и, с другой стороны, способствует увеличению экранирования положительных зарядов ядер (понижению Z_{eff}) атомов Tc в его кластерах, уменьшая тем самым кулоновское отталкивание при образовании связей M—M и увеличивая вклад электронно-корреляционных эффектов в основное электронное состояние системы, т. е. тоже приводит к усилению кластерообразующих свойств технеция. Данное теоретическое обоснование хорошо согласуется с описанными в более ранних работах^{3, 51} аномальными свойствами кластеров технеция.

Обзор написан при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 96-03-33125а/240).

Литература

1. Ф.А.Коттон, Р.Уолтон. *Краткие связи металл-металл*. Москва, Мир, 1985
2. S.V.Kryutckov. *Top. Curr. Chem.*, **176**, 189 (1996)
3. С.В.Крючков. *Коорд. химия*, **11**, 637 (1985)
4. С.В.Крючков. Дис. канд. хим. наук. ИФХ АН СССР, Москва, 1983
5. W.Preetz, G.Z.Peters. *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.*, **35**, 797 (1980)
6. W.Preetz, G.Peters, D.Bublitz. *J. Cluster Sci.*, **5**, 83 (1994)
7. Л.Л.Зайцева, А.С.Котельникова, А.А.Резвов. *Журн. неорг. химии*, **25**, 2624 (1980)
8. F.A.Cotton, P.E.Fanwick, L.D.Gage, B.Kalbacher, D.S.Martin. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5642 (1977)
9. F.A.Cotton, B.Kalbacher. *Inorg. Chem.*, **16**, 2386 (1977)
10. F.A.Cotton, P.E.Fanwick, L.D.Gage. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 1570 (1980)
11. В.И.Спицын, А.Ф.Кузина, С.В.Крючков. *Журн. неорг. химии*, **25**, 741 (1980)

⁴ Изменение образцов под действием замораживания нельзя отнести к каким-либо химическим процессам, так как образцы устойчивы по отношению к возможной сорбции на их поверхности влаги и изменения их состава не обнаружено.^{28, 29}

12. H.B.Burgi, G.Anderegg, P.Blauenstein. *Inorg. Chem.*, **20**, 3829 (1981)
13. G.Anderegg, E.Miller, K.Zollinger, H.B.Burgi. *Helv. Chim. Acta*, **66**, 1593 (1983)
14. K.E.Linder, J.C.Dewan, A.Davison. *Inorg. Chem.*, **20**, 3820 (1981)
15. С.В.Крючков, А.Е.Симонов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2140 (1987)
16. С.В.Крючков, А.Е.Симонов. *Коорд. химия*, **16**, 339 (1990)
17. С.В.Крючков, А.Ф.Кузина, В.И.Спицын. *Журн. неорг. химии*, **28**, 1984 (1983)
18. С.В.Крючков. Дис. д-ра хим. наук. ИФХ РАН, Москва, 1991
19. S.V.Kryutchkov, A.F.Kuzina, V.I.Spitzin. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **563**, 153 (1988)
20. П.А.Козьмин, Т.Б.Ларина, М.Д.Суражская. *Докл. АН СССР*, **271**, 1157 (1983)
21. В.И.Спицын, Б.Байерл, С.В.Крючков, А.Ф.Кузина, М.Варен. *Докл. АН СССР*, **256**, 608 (1981)
22. П.А.Козьмин, Т.Б.Ларина, М.Д.Суражская. *Коорд. химия*, **7**, 1719 (1981)
23. П.А.Козьмин, Т.Б.Ларина, М.Д.Суражская. *Коорд. химия*, **8**, 851 (1982)
24. П.А.Козьмин, Т.Б.Ларина, М.Д.Суражская. *Коорд. химия*, **9**, 1114 (1983)
25. А.И.Григорьев. *Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений*. Изд-во МГУ, Москва, 1977. С. 31
26. П.А.Козьмин, М.Д.Суражская. *Коорд. химия*, **6**, 653 (1980)
27. F.A.Cotton, B.A.Frenz, W.Shive. *Inorg. Chem.*, **14**, 649 (1975)
28. V.G.Antipov, S.V.Kryutchkov, V.N.Gerasimov, M.S.Grigoriev, P.E.Kazin, V.V.Kharitonov, V.G.Maksimov, V.S.Moisa, V.V.Sergeev, T.K.Yurik. *Radiochim. Acta*, **64**, 191 (1994)
29. Б.Г.Антипов, С.В.Крючков, В.Н.Герасимов, М.С.Григорьев, П.Е.Казин, В.В.Харитонов, В.Г.Максимов, С.В.Мойса, В.В.Сергеев, Т.К.Юрик. *Коорд. химия*, **21**, 716 (1995)
30. В.Т.Алексанян, Б.В.Локшин. В кн. *Строение молекул и химическая связь. Т. 5. (Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1976
31. S.V.Kryutchkov, M.S.Grigoriev, K.E.German. In *Technetium and Rhenium in Chemistry and Nuclear Medicine. Vol.3.* (Eds M.Nicolini, G.Bandoly, U.Mazzi). Raven Press, New York, 1990. P.253
32. K.Schwochau, K.Hedwig, H.J.Schenk. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **13**, 77 (1977)
33. В.Т.Калинников, Ю.В.Ракитин. *Введение в магнетохимию. Метод статической магнитной восприимчивости*. Наука, Москва, 1980
34. С.В.Крючков, Ю.В.Ракитин, П.Е.Казин, А.И.Жиров, Н.Ю.Константинов. *Коорд. химия*, **16**, 1230 (1990)
35. В.И.Спицын, А.Ф.Кузина. *Технеций*. Наука, Москва, 1981
36. Л.Л.Зайцева, А.В.Величко, И.В.Виноградов. *Неорганическая химия. Т. 9. (Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1984
37. В.П.Тарасов, С.А.Петрушин, В.И.Привалов, К.Э.Герман, С.В.Крючков, Ю.А.Буслаев. *Коорд. химия*, **12**, 1227 (1986)
38. В.П.Тарасов, В.И.Привалов, С.А.Петрушин, Г.А.Киракосян, К.Э.Герман, С.В.Крючков, Ю.А.Буслаев. *Докл. АН СССР*, **272**, 919 (1983)
39. В.П.Тарасов, С.А.Петрушин, Г.А.Киракосян, К.Э.Герман, С.В.Крючков. В кн. *Спектроскопия координационных соединений. (Тез. докл. III Всесоюз. совещ.)*. Краснодар, 1984. С.82
40. V.P.Tarasov, V.I.Privalov, K.E.German, S.V.Kryutchkov. *J. Nucl. Medicine*, **33**, 319 (1989)
41. V.P.Tarasov, V.I.Privalov, K.E.German, S.V.Kryutchkov. In *Technetium and Rhenium in Chemistry and Nuclear Medicine. Vol.3.* (Eds M.Nicolini, G.Bandoly, U.Mazzi). Raven Press, New York, 1990. P.321
42. К.Э.Герман, М.С.Григорьев, А.Ф.Кузина, В.И.Спицын. *Журн. неорг. химии*, **32**, 1089 (1987)
43. К.Э.Герман, М.С.Григорьев, А.Ф.Кузина, Б.Ф.Гулев, В.И.Спицын. *Докл. АН СССР*, **287**, 650 (1986)
44. В.И.Спицын, А.Ф.Кузина, К.Э.Герман, М.С.Григорьев. *Докл. АН СССР*, **293**, 101 (1987)
45. L.Astheimer, K.Schwochau. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 1131 (1976)
46. L.Astheimer, J.Nauck, H.J.Schenk, K.Schwochau. *J. Chem. Phys.*, **63**, 1988 (1975)
47. F.A.Cotton, A.Davison, V.W.Day, L.D.Gage, H.S.Trop. *Inorg. Chem.*, **18**, 3024 (1979)
48. В.И.Спицын, А.И.Жиров, М.Ю.Субботина, П.А.Казин. *Журн. неорг. химии*, **25**, 998 (1980)
49. С.В.Крючков, М.С.Григорьев. *Коорд. химия*, **15**, 1343 (1989)
50. A.Magneli, G.Andersson. *Acta Chem. Scand.*, **9**, 1378 (1955)
51. В.И.Спицын, А.Ф.Кузина, А.А.Облова, С.В.Крючков. *Успехи химии*, **54**, 637 (1985)
52. Ю.В.Ракитин, В.И.Нефедов. *Журн. неорг. химии*, **29**, 510 (1985)
53. F.A.Cotton, E.Pedersen. *Inorg. Chem.*, **14**, 383 (1975)
54. Ю.В.Ракитин, С.В.Крючков, А.И.Александров, А.Ф.Кузина, Н.В.Немцев, Б.Г.Ершов, В.И.Спицын. *Докл. АН СССР*, **269**, 1123 (1983)
55. А.Абрагам, Б.Блини. *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т. 1*. Мир, Москва, 1972. С. 203
56. С.А.Альтшулер, Б.М.Козырев. *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп*. Наука, Москва, 1972. С. 69
57. С.В.Крючков, М.С.Григорьев, А.Ф.Кузина, Б.Ф.Гулев, В.И.Спицын. *Докл. АН СССР*, **288**, 389 (1986)
58. F.A.Cotton, L.M.Daniels, L.R.Falvello, M.S.Grigoriev, S.V.Kryutchkov. *Inorg. Chim. Acta*, **189**, 53 (1991)
59. P.A.Agaskar, F.A.Cotton, K.R.Dunbar, L.R.Falvello, S.M.Tetrick, R.A.Walton. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 4850 (1986)
60. П.А.Козьмин, Т.Б.Ларина, М.Д.Суражская. *Коорд. химия*, **13**, 415 (1987)
61. С.В.Крючков, М.С.Григорьев, А.Ф.Кузина, Б.Ф.Гулев, В.И.Спицын. *Докл. АН СССР*, **288**, 893 (1986)
62. R.Wheeler, R.Hoffmann. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 6605 (1986)
63. R.Wheeler, R.Hoffmann. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **25**, 822 (1986)
64. С.В.Крючков, В.С.Миронов, Б.Г.Антипов, Ю.В.Плеханов. *Металлоорг. химия*, **4**, 52 (1991)
65. Ю.Л.Словохотов, Ю.Т.Стручков. *Успехи химии*, **54**, 556 (1985)
66. С.П.Губин. *Химия кластеров. Основы классификации и строения*. Наука, Москва, 1987
67. V.I.Spitzin, S.V.Kryutchkov, M.S.Grigoriev, A.F.Kuzina. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **563**, 136 (1988)
68. С.В.Крючков, А.Ф.Кузина, В.И.Спицын. *Докл. АН СССР*, **287**, 1400 (1986)
69. F.A.Cotton, L.M.Daniels, L.R.Falvello, M.S.Grigoriev, S.V.Kryutchkov. *Inorg. Chim. Acta*, **189**, 53 (1991)
70. В.Н.Герасимов, С.В.Крючков, А.Ф.Кузина, В.М.Кулаков, С.В.Пирожков, В.И.Спицын. *Докл. АН СССР*, **266**, 148 (1982)
71. V.N.Gerasimov, S.V.Kryutchkov, K.E.German, V.M.Kulakov, A.F.Kuzina. *J. Nucl. Medicine*, **33**, 285 (1989)
72. V.N.Gerasimov, S.V.Kryutchkov, K.E.German, V.M.Kulakov, A.F.Kuzina. In *Technetium and Rhenium in Chemistry and Nuclear Medicine. Vol.3.* (Eds M.Nicolini, G.Bandoly, U.Mazzi). Raven Press, New York, 1990. P.231
73. В.Н.Герасимов, С.В.Крючков, К.Э.Герман, В.М.Кулаков, А.Ф.Кузина. *Рентгеноэлектронное исследование строения комплексных соединений технеция. (Препринт ИАЭ-5041/9)*. ИАЭ им. И.В.Курчатова, Москва, 1990
74. В.Н.Герасимов, А.Ф.Кузина, В.М.Кулаков, С.В.Крючков. В кн. *Тез. докл. IV семинара специалистов соц. стран по электронной спектроскопии*. ИОНХ АН СССР, Москва, 1982. С.22
75. Л.Л.Макаров, С.В.Крючков, Н.О.Саблина, Ю.М.Зайцев, К.Э.Герман, А.Ф.Кузина, В.И.Спицын. *Докл. АН СССР*, **307**, 644 (1989)
76. L.L.Makarov, S.V.Kryutchkov, Yu.M.Zaytsev, N.O.Sablina, K.E.German, A.F.Kuzina. *J. Nuclear Medicine*, **33**, 301 (1989)
77. L.L.Makarov, S.V.Kryutchkov, Yu.M.Zaytsev, N.O.Sablina, K.E.German, A.F.Kuzina. In *Technetium and Rhenium in Chemistry and Nuclear Medicine. Vol. 3.* (Eds M.Nicolini, G.Bandoly, U.Mazzi). Raven Press, New York, 1990. P.265
78. В.И.Нефедов. *Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник*. Химия, Москва, 1984
79. С.С.Бацанов. *Электроотрицательность и эффективные заряды атомов*. Знание, Москва, 1971
80. С.С.Бацанов. *Структурная рефрактометрия*. Высшая школа, Москва, 1976

81. A.Katrib, R.M.Yousef, N.J.Fitzpatrick. *Inorg. Chem.*, **21**, 1523 (1982)
82. S.A.Best, R.A.Walton. *Inorg. Chem.*, **18**, 484 (1979)
83. D.G.Tisley, R.A.Walton. *J. Mol. Struct.*, **17**, 401 (1973)
84. V.I.Nefedov, Ya.V.Salyn. *J. Electr. Spectr.*, **16**, 299 (1979)
85. V.I.Nefedov, Ya.V.Salyn, A.V.Shtemenko, A.S.Kotelnikova. *Inorg. Chim. Acta*, **45**, L49 (1980)
86. G.P.Kostikova, Yu.P.Kostikov, S.J.Troyanov, D.V.Korol'kov. *Inorg. Chem.*, **17**, 2279 (1978)
87. Г.П.Костикова, Д.В.Корольков. *Успехи химии*, **54**, 591 (1985)
88. Г.П.Костикова, Д.В.Корольков. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **32**, 55 (1987)
89. Ю.В.Плеханов, С.В.Крючков. *Коорд. химия*, **24**, 661 (1998)
90. G.Bandoli, U.Mazzi, E.Roncary, E.Deutsch. *Coord. Chem. Rev.*, **44**, 191 (1982)
91. M.Melnik, J.E.Van Lier. *Coord. Chem. Rev.*, **77**, 275 (1987)
92. С.В.Крючков, М.С.Григорьев, А.И.Яновский, Ю.Т.Стручков, В.И.Спицын. *Докл. АН СССР*, **301**, 618 (1988)
93. E.Hartmann, R.Der, M.Nagel. *Z. Phys. A, At Nucli (Germany)*, **290**, 349 (1979)
94. M.Benard. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2354 (1978)
95. Ю.М.Зайцев, Ю.Ф.Батраков, Л.Л.Макаров. *Теорет. эксперим. химия*, **14**, 352 (1978)
96. Л.Л.Макаров, А.Б.Никольский, Ю.М.Зайцев, Ю.Ф.Батраков, Ю.И.Дьяченко. *Коорд. химия*, **2**, 1646 (1976)
97. L.L.Makarov, A.B.Nikol'skiy, Ju.M.Zaitsev, Ju.F.Batrakov, Ju.I.Djatchenko, A.K.Morosov. *J. Res. Inst. Catal. Hokkaido Univ.*, **24**, 102 (1976)
98. Ю.Ф.Батраков, Н.О.Саблина, Л.Л.Макаров. *Коорд. химия*, **21**, 642 (1995)
99. В.И.Нефедов, В.И.Вовна. *Электронная структура химических соединений*. Наука, Москва, 1987
100. *Экзоэлектронная эмиссия*. (Под ред. Н.И.Кобзева). Иностран. лит-ра, 1962
101. Б.В.Дерягин, Ю.П.Торопов. В кн. *XVIII Всесоюз. конф. по эмиссионной электронике. (Тез. докл.)*. Наука, Москва, 1981. С.361

PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF TECHNETIUM ACIDO CLUSTERS

S.V.Kryutchkov

Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences

31, Leninskii prosp., 117915 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)335-1778

This review is concerned with the electronic and molecular structures and other physicochemical properties of all types of technetium clusters known to date with acido ligands. The analysis of the literature data shows that technetium is not only a typical cluster-forming agent, but also has a number of specific anomalous cluster-forming properties. These properties may be interpreted in terms of a greater ability of the outer diffuse 5s(5p)-AO's to participate in an additional M—M bonding in technetium acidoclusters, compared to the situation in analogous clusters of other d-transition elements. Theoretical interpretation of the electronic and molecular structures and properties of technetium clusters is supported by experimental data (X-ray diffraction analysis, magnetochemistry, optical, ESR, X-ray emission, and X-ray photoelectron spectroscopy). The experimentally observed increased stability of technetium clusters with an odd number of "metallic" electrons and a decrease in the effective charge on technetium atoms upon formation of M—M bonds are discussed. All experimental data are compared with the analogous data of mononuclear technetium complexes and clusters of other d-transition elements. The recently observed anomalous properties of technetium and rhenium compounds with ferrocenium cations and especially unusual low-temperature electron emission under X-ray radiation are discussed.

Bibliography — 101 references.

Received 16th October 1997