

УДК 548.73+546.94

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ МОНОМЕРНЫХ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ ОКСОКОМПЛЕКСОВ ТЕХНЕЦИЯ

© 2013 г. В. С. Сергиенко, А. В. Чураков

Институт общей и неорганической химии РАН, Москва

E-mail: sergienko@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 01.08.2011 г.

Рассмотрены особенности строения моноядерных октаэдрических оксокомплексов технеция. Проанализировано строение моно-, диоксокомплексов d^2 -Tc(V), псевдодиоксо соединений d^2 -Tc(V) (монооксокомплексов Tc(V), содержащих дополнительный кратносвязанный лиганд RO^-), а также триоксо соединений d^0 -Tc(VII).

DOI: 10.7868/S0023476113010153

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1.1. Особенности строения мономерных октаэдрических монооксокомплексов d^2 -технеция (V)

1.1.1. Строение TcO^{3+} -комплексов с атомами азота в *транс*-позициях к оксолигандам

1.2. Строение монооксокомплексов технеция(V) с донорными атомами кислорода в *транс*-позициях к оксолигандам

1.2.1. Строение комплексов TcO^{3+} с молекулами воды в *транс*-позициях к оксолигандам

1.2.2. Строение монооксокомплексов технеция(V) с нейтральными атомами кислорода полидентатных органических лигандов в *транс*-позициях к оксолигандам

1.3. Строение монооксокомплексов технеция(V) с отрицательно заряженными атомами кислорода в *транс*-позициях к оксолигандам

1.3.1. Строение комплексов TcO^{3+} с ацидоатомами кислорода полидентатных органических лигандов в *транс*-позициях к оксолигандам

1.3.2. Строение комплексов TcO^{3+} с гидроксо- и алкокси-лигандами в *транс*-позициях к оксолигандам

1.4. Специфика “выбора” *транс*-партнера оксолиганда в октаэдрических комплексах d^2 -металлов в сравнении с монооксокомплексами d^0 -металлов

1.5. Строение монооксокомплексов технеция(V) с атомами хлора в *транс*-позициях к оксолигандам

2. Особенности строения мономерных октаэдрических диоксокомплексов технеция (V)

2.1. Строение диоксокомплексов технеция(V) $TcO_2L_4^+$ с монодентатными лигандами L одного сорта

2.2. Строение диоксокомплексов технеция(V)

$TcO_2L_2^1L_2^2$ с четырьмя лигандами $L^{1,2}$ двух сортов

2.3. Строение диоксокомплексов технеция(V)

$TcO_2L_2^+$ с бидентатно-хелатными органическими лигандами

2.4. Строение диоксокомплексов технеция(V) TcO_2L^{n+} ($n = 0, 1$) с тетрадентатно-хелатными лигандами L

3. Строение моноядерных октаэдрических триоксокомплексов d^0 -технеция (VII)

4. Сравнение геометрических параметров мономерных октаэдрических монооксо-, диоксо- d^2 -Tc(V) и триоксо-комплексов d^0 -Tc(VII)

Заключение

ВВЕДЕНИЕ

Стереохимия d^0 - d^2 -комплексов переходных металлов V–VII групп с кратно-связанными оксолигандами (далее – оксолиганды), в частности соединений технеция (V, VII) к настоящему времени детально изучена отечественными и зарубежными учеными [1–7]. Отметим основные особенности стереохимии соединений с кратными связями металл–кислород.

– Взаимное расположение оксолигандов в мономерных октаэдрических диоксокомплексах металлов V–VII групп определяется электронной конфигурацией атома металла (M): *цис*-позиция в случае d^0 - M и *транс*-положение для d^2 - M [1–3]. Это правило имеет очевидную модельную квантово-химическую интерпретацию: *цис*-размещение двух (или трех) оксолигандов в комплексах d^0 -металлов обеспечивает участие всех трех t_{2g} -орбиталей октаэдрического полиэдра атома M (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) в π -акцепторном взаимодействии электронов лигандов O(оксо). С другой стороны,

транс-расположение двух оксолигандов в комплексах d^2 -металлов обеспечивает минимум электрон-электронного отталкивания между орбиталью, занятой неподеленной парой металла, и π -, σ -электронами связей $M=O$ (оксо)¹.

– *транс*-Влияние кратной связи $M=O$, проявляющееся в удлинении (ослаблении) связи с *транс*-партнером – лигандом L , зависит от природы последнего и электронной конфигурации атома металла. В частности: связь с нейтральным донорным лигандом L в *транс*-позиции к O (оксо) ослабляется в большей степени, чем связь с ацидным (заряженным) лигандом L^{n-} ; *транс*-влияние уменьшается в ряду: $d^0 \geq d^1 > d^2$ [5].

– Выбор *транс*-партнера из набора конкурирующих лигандов (или функциональных групп полидентатных лигандов) определяется «правилом самосогласованности» (ПС) [2, 6]. *транс*-Позицию к оксолиганду по преимуществу занимает наименее поляризуемый (наиболее жесткий по Пирсону [8]) σ -донорный лиганд (атом), связь с которым легче ослабить, предпочтительно перед ацидным лигандом (атомом). Как будет показано далее, выполнение ПС в случае d^2 -металлов осложняется другими факторами.

Координационная химия технеция, изученная достаточно хорошо, имеет важное практическое применение, так как комплексы одного из изотопов – метастабильного ^{99m}Tc – являются диагностическими радиофармацевтическими агентами [9].

В настоящем обзоре рассмотрены особенности строения мономерных октаэдрических оксокомплексов технеция. К настоящему времени определена кристаллическая структура 61 соединения данного класса (Кембриджский банк структурных данных (КБСД) [10, версия 5.31, 2010 г.]). В зависимости от электронной конфигурации атома технеция исследуемые структуры распределены весьма неравномерно. Подавляющее большинство – 55 примеров – относится к моно- и диоксокомплексам d^2 - $\text{Tc}^{\text{V}}\text{O}_n$ ($n = 1, 2$) и только шесть структур – к триоксо соединениям d^0 - $\text{Tc}^{\text{VII}}\text{O}_3$. При этом неизвестна структура ни одного моно- или диоксокомплекса семивалентного технеция.

Отметим, что структурное проявление *транс*-влияния оксолиганда – удлинение связи $\text{Tc}-L$ (*транс*) – количественно удобно характеризовать параметром Δ – разностью длин одноименных связей $\text{Tc}-L$ (*транс*) и $\text{Tc}-L$ (*цис*) к связи $\text{Tc}=\text{O}$. При отсутствии одинаковых лигандов одновременно и в *цис*-, и в *транс*-позициях к O (оксо) используется параметр Δ' – разность между длиной связи $\text{Tc}-L$ (*транс*) и некоторой стандарт-

ной (СТ) среднестатистической длиной связи технеция с атомом того же сорта $\text{Tc}-L_{\text{ст}}$ в соединениях, рассматриваемых в данном обзоре, а также в комплексах, не содержащих кратно-связанных оксолигандов: $\text{Tc}-\text{O}$ 2.08, $\text{Tc}-\text{N}$ 2.11, $\text{Tc}-\text{Cl}$ 2.39 Å [4].

1. ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ МОНОМЕРНЫХ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ МОНООКСОКОМПЛЕКСОВ d^2 -ТЕХНЕЦИЯ(V)

В этой главе рассмотрены соединения, содержащие фрагмент TcO^{3+} и монодентатный лиганд H_2O , Cl^- или атом полидентатного лиганда (N, O) в *транс*-позиции к оксолиганду.

1.1. Строение TcO^{3+} -комплексов с атомами азота в *транс*-позиции к оксолигандам

Структурно охарактеризованы восемь мономерных октаэдрических монооксокомплексов d^2 - Tc(V) , семь из которых содержат в *транс*-позиции к оксолиганду нейтрально-донорный атом азота би- или тридентатно-хелатного органического лиганда (I–VII) [11–16] (табл. 1).

В соединении $[\text{TcO}(\text{SPhMe})_3(\text{Bipy})]$ (I) [11] (рис. 1а) искаженный октаэдр атома технеция (меридиональный (*mer*) изомер) образован оксолигандом, тремя атомами серы трех монодентатных метилтиофенильных лигандов и двумя атомами азота бидентатно-хелатного бипиридилового (*Bipy*) лиганда. Атом Tc смещен из экваториальной плоскости NS_3 к аксиальному атому O (оксо) на 0.32 Å. Связь $\text{Tc}=\text{O}$ наклонена на 77.0° к экваториальной плоскости. Пятичленный металлоцикл плоский; двугранный угол $\text{TcN}_2/\text{N}-\text{C}-\text{N}$ (*Bipy*) составляет 3.7° . Интервалы углов при атоме Tc : $70.8^\circ-105.5^\circ$ (минимальный угол – “раствор” металлоцикла NTcN) и $152.9^\circ-168.6^\circ$. Параметр Δ в структуре I, равный всего 0.030 Å, – минимальный среди структур I–VII.

В структуре $[\text{TcOCl}(\text{Ed})(\text{Phen})]$ (II) (рис. 1б), содержащей два монодентатных и два бидентатно-хелатных лиганда, авторы [12] отмечают удлиненную связь $\text{Tc}-\text{Cl}$ (*цис*) 2.418 Å, на ~ 0.03 Å превышающую стандартное значение, и объясняют это *транс*-влиянием связи $\text{Tc}-\text{O}^-$ 1,2-этандиолатного лиганда (Ed^{2-}), имеющей, по их мнению, повышенную кратность (средн. $\text{Tc}-\text{O}(\text{Ed})$ 1.913 Å). Отмечается необычный факт непланарности молекулы 1,10-фенантролина (*Phen*) в структуре II: двугранный угол между плоскостями пиридиновых колец NC_5/NC_5 6.5° , между плоскостями $\text{NC}_5/\text{C}_6 \sim 3^\circ$.

В каждом из пяти соединений (III–VII) *транс*-позицию к кратно-связанному оксолиганду занимает нейтральный атом азота тридентатно-хелат-

¹ Комплексы d^1 -металлов (не рассматриваемые в данном обзоре) чаще всего имеют димерное строение с *цис*-расположением концевых и мостиковых лигандов O (оксо).

Таблица 1. Геометрические параметры (Å) мономерных октаэдрических монооксокомплексов d^2 -Tc(V) с атомами азота в *транс*-позициях к оксолигандам

Соединение	Tc=O	Tc–N _{транс}	Средн. Tc–L _{цис}	Δ(Δ°)	Литература
I [TcO(SPhMe) ₃ (Bipy)]	1.670(3)	2.259(3) N(Bipy)	2.229(3) N(Bipy) 2.358(1) S(SPhMe)	0.030	[11]
II [TcOCl(Ed)(Phen)]	1.661(4)	2.268(5) N(Phen)	2.173(4) N(Phen) 1.913(3) O ⁻ (Ed) 2.418(2) Cl	0.095	[12]
III [TcOCl ₂ (HBPz ₃)]	1.656(3)	2.259(4) N(Pz)	2.087(4) N(Pz) 2.328(1) Cl	0.172	[13]
IV [TcOCl ₂ (Qimnf)]	1.648(5)	2.162(5) N(Qimnf)	2.115(6) N(Qimnf) 1.923(6) O ⁻ (Qimnf) 2.384(3) Cl	0.047	[14]
V [TcO(Ed)(Tacn)]Br · H ₂ O	1.669(2)	2.260(2) N(Tacn)	2.169(2) N(Tacn) 1.934(2) O ⁻ (Ed)	0.091	[15]
VI [TcO(Ed)((Tacnb)]Br	1.675	2.269 N(Tacnb)	2.205 N(Tacnb) 1.902 O ⁻ (Ed)	0.064	[16]
VII [TcO(Edsph)(Tacn)] · 3H ₂ O	1.658(3)	2.274(3) N(Tacn)	2.153(3) N(Tacn) 1.936(3) O ⁻ (Edsph)	0.121	[16]
VIII [(H(2,2'-Bipy)) ₂][TcO(NCS)(CN) ₄]	1.612(8)	2.162(9) N(NCS)	2.112(14) C(CN)	(0.052)	[17]

ного лиганда. В четырех из пяти случаев (кроме структуры **IV**) три координирующих технеций атома N₂X (X = N, O⁻) расположены на одной грани октаэдра.

В соединении [TcOCl₂(HBPz₃)] (**III**) [13] (рис. 1в) двугранные углы между плоскостями пиразолильных циклов гидро-трис(1-пиразолилборатного) лиганда (HBPz₃⁻), составляющие 110.2°, 110.8° и 139.0°, увеличены из-за стерического отталкивания от кратно-связанного оксолиганда. Наибольший двугранный угол – между циклами N₂C₃, содержащими атомы азота в *цис*-позициях к кратно-связанному оксолиганду. Параметр Δ в структуре **III** (0.172 Å) – наибольший для семи соединений **I–VII**.

В структуре [TcOCl₂(Qimnf)] (**IV**) [14] (рис. 1г) координирующие технеций атомы 2N, O⁻ 1-(8'-хинолилимнометил)-2-нафталатного лиганда (Qimnf⁻) занимают *транс*(O⁻)-*транс*(N)-*цис*(N)-позиции, т.е. реализуется реберный изомер октаэдра [TcO(оксо)Cl₂(N₂,O)(Qimnf)], а атомы хлора занимают взаимную *транс*-позицию (а не *цис*, как в структуре **III**). Лиганд Qimnf практически плоский (±0.02 Å), кроме одного из атомов углерода, отклоненного от его плоскости на 0.12 Å. Атом Tc практически копланарен (смещен всего на 0.01 Å) условной экваториальной плоскости атомов O₂N₂. Искажения координационного октаэдра атома Tc определяются большим разбросом валентных углов – от 75.5° (NTcN) до 113.4° (OTcO). Кратчайший внутримолекулярный контакт N1...O(оксо) 2.18 Å. Авторы [14] отмечают необычность расположения центрального иминно-

го атома азота лиганда Qimnf в *транс*-позиции к кратно-связанному оксолиганду.

Структура трех комплексов: [TcO(Ed)(Tacn)]Br · H₂O (**V**) [15], [TcO(Ed)(Tacnb)]Br (**VI**) [16] и [TcO(Edsph)(Tacn)] · 3H₂O (**VII**) [16] (рис. 1д) содержит два хелатных лиганда: бидентатный 1,2-этандиодлатный (Ed²⁻) или его 4-сульфонатофенильное производное (Edsph³⁻), а также тридентатный 1,4,7-триазациклононанон (Tacn) или его 1-бензильное производное (Tacnb). В октаэдрах [TcO(оксо)O₂(Ed)N₃(Tacn)] (граневый изомер) связи Tc–N до центрального атома азота в *транс*-позициях к кратно-связанному оксолиганду на 0.064–0.121 Å длиннее, чем Tc–N_{цис}.

Восьмую строку в табл. 1 занимает единственный анионный комплекс монооксотехнеция(V) [(H(2,2'-Bipy))₂][TcO(NCS)(CN)₄] (**VIII**) [17], содержащий только однозарядные лиганды – тиоцианатный и четыре цианатных. В искаженном октаэдре TcONC₄ *транс*-позицию к кратно-связанному оксолиганду занимает атом азота изоцианатного лиганда (в соответствии с теорией жестких и мягких кислот/оснований Пирсона), *цис*-позиции – атомы углерода лигандов CN⁻. Строение комплексного аниона **VIII** сходно со структурой двух изоэлектронных комплексов [MO(NCS)(CN)₄]ⁿ⁻, где M = Re(V), n = 2 (**VIIIa**) [18]; M = W(IV), n = 3 (**VIIIб**) [19]. Связь W–C–N(NCS) в структуре **VIIIб** несколько изогнута (угол WNC 169.5°); связи W–C–N(CN) (средн. 178.2°) и C–N–C (179.4°) близки к линейным. Цианидные лиганды в **VIII** “отогнуты” от кратно-связанного оксолиганда (средн. OTcC 99.8°). Другие углы в

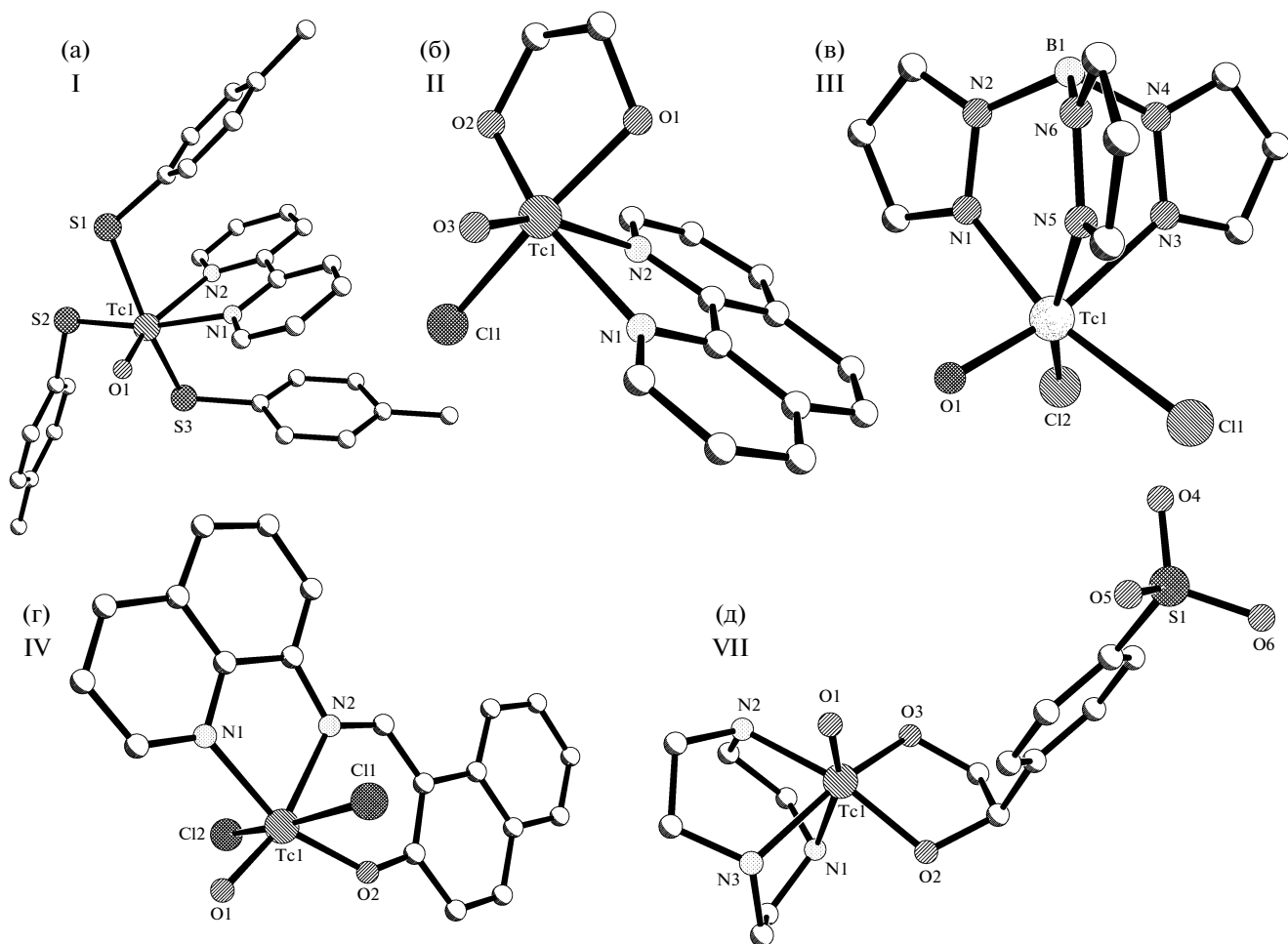


Рис. 1. Структура комплексов d^2 - TcO^{3+} с атомами азота в *транс*-позициях к оксолигандам: а – $[\text{TcO}(\text{SPhMe})_3(\text{Bipy})]$ (I), б – $[\text{TcOCl}(\text{Ed})(\text{Phen})]$ (II), в – $[\text{TcOCl}_2(\text{HBPz}_3)]$ (III), г – $[\text{TcOCl}_2(\text{Qimnf})]$ (IV), д – $[\text{TcO}(\text{Edsph})(\text{Tactn})]^-$ (VII).

Tc-октаэдре: OTcN 177.9° , средн. NTcS 80.9° . Атом Tc смещен из экваториальной плоскости C_4 к кратно-связанному оксолиганду на 0.30 \AA . Авторы [17] отмечают разницу в строении кристаллов VIII и VIIIa. В первом из них противоионы комплексного аниона технеция(V) – два монопротонированных катиона 2,2'-бипиридиния, во втором – Re(V)-аналог – один дипротонированный катион изомера 4,4'-бипиридиния $[\text{H}_2(4,4'\text{-Bipy})]^{2+}$. В структуре VIII катионы $[\text{H}(2,2'\text{-Bipy})]^+$ заметно искажены за счет прочной внутрикатионной водородной связи (BC) $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$ ($\text{N}\cdots\text{N}$ 2.66 и 2.68 \AA), а противолежащие контакты атомов углерода в позициях 3, 3' длиннее ($\text{C}\cdots\text{C}$ 2.97 и 3.03 \AA). В результате пиридиновые циклы существенно (на 12°) изогнуты в направлении контактов $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$.

Во всех семи соединениях I–VII (табл. 1), содержащих в *транс*-позиции к кратно-связанному оксолиганду нейтрально-донорный атом азота полидентатного органического лиганда, имеет

место структурное проявление *транс*-влияния (СПТВ) лиганда O(оксо): связи $\text{Tc}-\text{N}(\text{транс})$ удлинены по сравнению с $\text{Tc}-\text{N}(\text{цис})$ на 0.030 – 0.172 \AA . Интервал расстояний $\text{Tc}-\text{N}(\text{транс})$ в шести соединениях I–III, V–VII достаточно узок (2.259 – 2.274 \AA , средн. 2.265 \AA). Из этого интервала выпадает расстояние $\text{Tc}-\text{N}(\text{транс})$ 2.162 \AA в структуре IV; с его учетом среднее значение длин связей $\text{Tc}-\text{N}(\text{транс})$ в структурах соединений I–VII составляет 2.250 \AA . Интервал расстояний $\text{Tc}-\text{N}(\text{цис})$ в структурах I–VII достаточно широк: 2.087 – 2.229 \AA , среднее значение 2.162 \AA . Таким образом, среднее значение параметра Δ [$(\text{Tc}-\text{N}(\text{транс})) - (\text{Tc}-\text{N}(\text{цис}))$] достаточно велико (0.088 \AA).

Связь $\text{Tc}-\text{N}(\text{транс})$ в единственном комплексе VIII, содержащем атом азота монодентатного отрицательно заряженного лиганда NCS^- , самая короткая (наряду со связью $\text{Tc}-\text{N}(\text{Qimnf})$ в *транс*-позиции к кратно-связанному оксолиганду в соединении IV) среди связей $\text{Tc}-\text{N}(\text{транс})$ в

рассматриваемых соединениях. Поскольку в *цис*-позициях к связи Tc=O(оксо) в VIII расположены атомы углерода (а не азота) лигандов CN⁻, для характеристики СПТВ оксолиганда в данном соединении возьмем среднее расстояние Tc–N(*цис*) в структурах I–VII. Эта величина (2.162 Å) в точности совпадает с расстоянием Tc–N(*транс*) в структуре VIII, т.е. параметр Δ' в этом случае равен нулю.

Отметим, что в соединениях II, IV–VII связи Tc–O⁻(*цис*) до депротонированных атомов кислорода полидентатных лигандов (1.902–1.936 Å) существенно укорочены по сравнению со стандартными значениями Tc–O.

1.2. Строение монооксокомплексов технеция(V) с донорными атомами кислорода в *транс*-позициях к оксолигандам

Рассмотрим мономерные октаэдрические комплексы TcO³⁺ с нейтральными атомами кислорода молекул воды или полидентатных органических лигандов в *транс*-позиции к оксолиганду.

1.2.1. Строение комплексов TcO³⁺ с молекулами воды в *транс*-позициях к оксолигандам

Определена кристаллическая структура пяти соединений, содержащих атом кислорода молекулы воды в *транс*-позиции к кратно-связанному оксолиганду (IX–XIII) [20–24] (табл. 2).

Структурные единицы кристалла (NEt₄)[TcO(H₂O)Br₄] (IX) [20] – комплексные анионы оксотетрабромоакватехнеция(V) и катионы тетраэтиламмония, лежащие на плоскостях *m*. В катионе NEt₄⁺ четыре метиленовых атома углерода неупорядочены в двух равновероятных позициях каждый. В комплексном анионе атом Tc смещен из экваториальной плоскости Br₄ к оксолиганду на 0.37 Å. Связь Tc–Br_{экр} в структуре IX (средн. 2.507 Å) сопоставима по длине с аналогичными связями в соединениях [N(*n*-Bu)₄][TcOBr₄] (IXa) [25] и Cs₂[TcOBr₅] (IXб) [25] (соответственно 2.48 и 2.54 Å), структура которых определена методом EXAFS-спектроскопии. Удлинение связи Tc–Br_{экр} в ряду [TcBr₄]⁻ < [TcO(H₂O)Br₄]⁻ < [TcOBr₅]²⁻ коррелирует с уменьшением значений ν(Tc–Br) в

Таблица 2. Геометрические параметры (Å) мономерных октаэдрических монооксокомплексов d²-Tc(V) с нейтральными атомами кислорода в *транс*-позициях к оксолигандам

Соединение	Tc=O	Tc–O _{транс}	Средн. Tc–L _{цис}	Δ(Δ')	Литература
IX (NEt ₄)[TcO(H ₂ O)Br ₄]	1.618(9)	2.317(9) O(H ₂ O)	2.507(1) Br	(0.237)	[20]
X (AsPh ₄)[TcO(H ₂ O)Cl ₂ (H ₂ Bzimth) ₂]Cl ₂	1.635(5)	2.323(4) O(H ₂ O)	2.361(2) Cl 2.381(1) S(H ₂ Bzimth)	(0.243)	[21]
XI [TcO(H ₂ O)(Acac ₂ enO)]Br _{0.25} Cl _{0.75}	1.648(2)	2.282(2) O(H ₂ O)	2.016(2) O ⁻ (Acac ₂ enO) 2.002(2) N(Acac ₂ enO)	0.266	[22]
XII [TcO(H ₂ O)(Acac ₂ enS)]Cl	1.643(3)	2.384(3) O(H ₂ O)	2.308(1) S ⁻ (Acac ₂ enS) 2.091(2) N(Acac ₂ enS)	(0.304)	[23]
XIII [TcO(H ₂ O)(DamdPy)]Cl · H ₂ O	1.641(3)	2.188(3) O(H ₂ O)	2.158(4) N(DamdPy) 1.974(4) N ⁻ (DamdPy)	(0.108)	[24]
XIV [TcOCl(Ph ₂ Btu) ₂]	1.642(4)	2.147(3) O(Btu)	2.043(3) O(Btu) 2.341(2) S(Btu) 2.437(2) Cl	0.104	[27]
XV [TcO(Sal)(Glysal)]	1.656(9)	2.360(9) O(Sal)	2.015(6) O ⁻ (Sal) 1.973(9) O ⁻ (Glysal) 2.001(9) N(Glysal)	0.345	[28]
XVI [TcO(Ed)(Bpza*)]	1.655(1)	2.171(1) O(Bpza*)	1.920(1) O ⁻ (Ed) 2.140(1) N(Bpza*)	0.251	[29]
XVII [TcO(MphBtu)(MphAthba)]	1.641(4)	2.200(4) O(Btu)	1.998(4) O ⁻ (Athba) 2.048(4) N ⁻ (Athba) 2.344(2) S(Athba) 2.414(1) S(Btu)	0.202	[30]
XVIII [TcO(HPcla)(Pcla)]	1.657(4)	2.214(4) O(Pcla)	2.197(5) N(Pcla) 2.290(2) S ⁻ (Pcla)	(0.134)	[31]
XIX [TcO(MePcla)(Pcla)]	1.659	2.213 O(Pcla)	2.191 N(Pcla) 2.292 S ⁻ (Pcla)	(0.133)	[32]
XX [TcO(Bcmen)]	1.657(3)	2.287(3) O(Bcmen)	2.137(3) N(Bcmen) 2.297(1) S ⁻ (Bcmen)	(0.207)	[33]

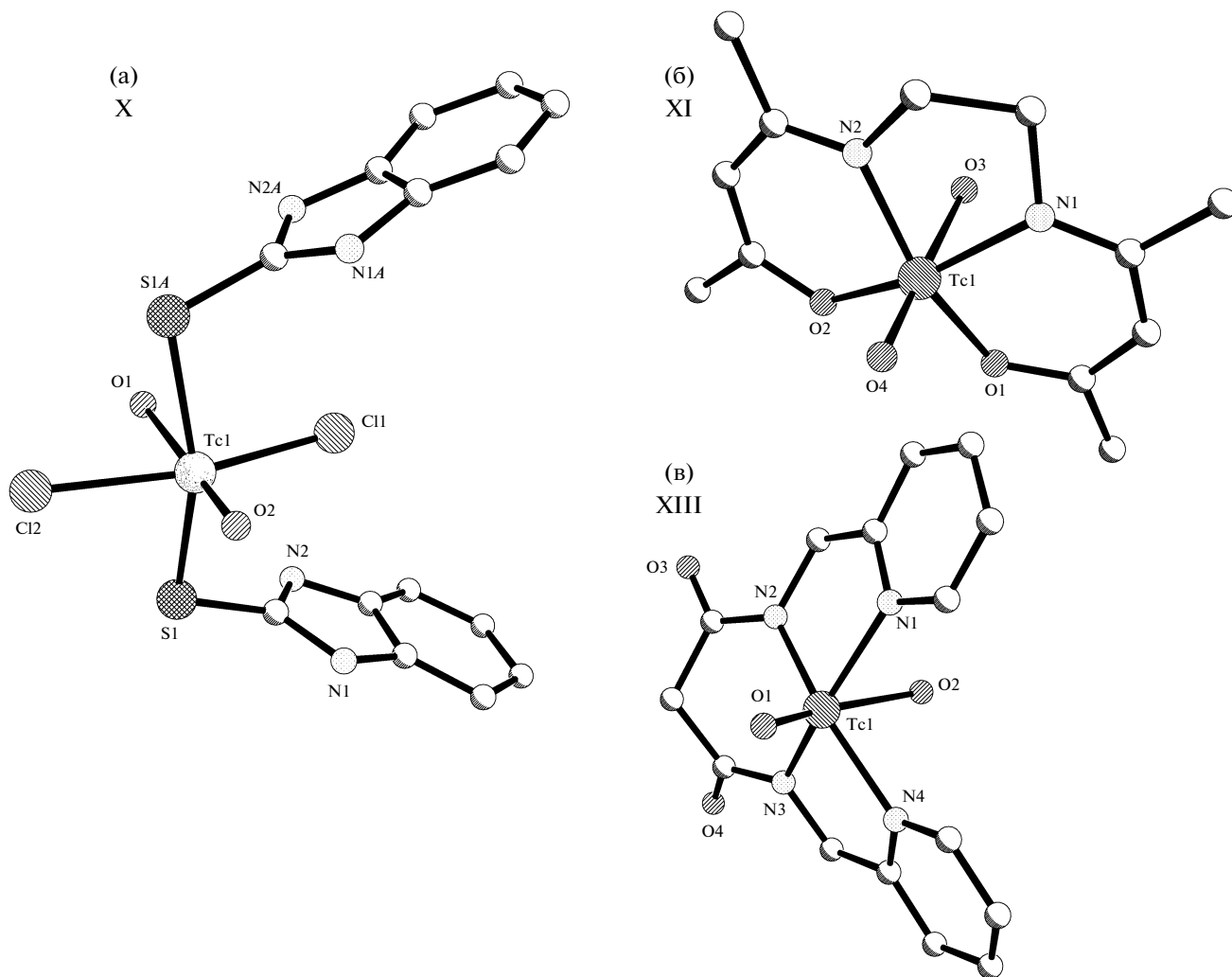


Рис. 2. Строение комплексов $d^2\text{-TcO}^{3+}$ с молекулами воды в *транс*-позициях к оксолигандам: а – $[\text{TcO}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{Bzimth})]^-$ (X), б – $[\text{TcO}(\text{H}_2\text{O})(\text{Acac}_2\text{enO})]^+$ (XI), в – $[\text{TcO}(\text{H}_2\text{O})(\text{Damdpy})]^+$ (XIII).

ИК-спектрах **IXa** > **IX** > **IXб** (306, 260 и 248 cm^{-1} соответственно). Кристаллы **IX** изоструктурны кристаллам Re(V)-аналога [26].

В структуре $(\text{AsPh}_4)[\text{TcO}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{Bzimth})_2]\text{Cl}_2$ (**X**) [21] (рис. 2а) атомы Tc, O(оксо), O(H_2O) и два атома хлора комплексного аниона лежат на плоскости *m*. Атом Tc смещен на 0.363 Å из экваториальной плоскости, образованной двумя атомами хлора и двумя атомами серы монодентатных молекул 1H-бензимидазол-2-тиола (H_2Bzimth). Лиганд H_2Bzimth связан с атомом Tc(V) в таутомерной цвиттерийной форме (отрицательный заряд локализован на атоме серы, положительный де-локализован по фрагменту H–N–C–N–H). Каждый хлорид-анион образует три акцепторные межионные ВС с обеими NH-группами имидазольного цикла и с координированной молекулой воды (O \cdots Cl 3.258(3), H \cdots Cl 2.49 Å, угол OHCl

157°; N \cdots Cl 3.059(4) и 3.087(4), H \cdots Cl 2.21 и 2.27 Å, углы NHCl 169° и 157°).

В двух соединениях общей формулы $[\text{TcO}(\text{H}_2\text{O})(\text{Acac}_2\text{enR})\text{X}]$, где $R = \text{O}$, $X = \text{Br}_{0.25}\text{Cl}_{0.75}$ (**XI**) [22] (рис. 2б); $R = \text{S}$, $X = \text{Cl}$ (**XII**) [23], в комплексных катионах в экваториальной плоскости искаженного октаэдра атома технеция(V) расположены по два атома N и R (O $^-$ в XI, S $^-$ в XII) тетрадентатно-хелатных лигандов N,N'-этилен-бис(ацетилацетонатоимината) в XI и N,N'-этилен-бис(ацетилацетонтиоимината) в XII.

Структуры кристаллов XI и XII при общем сходстве различаются расстояниями Tc–O(H_2O)_{транс} (соответственно 2.282 и 2.384 Å) и Tc–N_{инт} (2.002 и 2.091 Å) – в первом случае они существенно (на ~0.1 Å) короче. Соответственно смещение атома металла из экваториальной плоскости N₂R₂ в структуре XII несколько больше, чем в XI (0.42 и 0.39 Å).

В структуре **XI** противоион X^- включает “смешанные” анионы брома и хлора в отношении 0.257 : 0.743. Комплексные катионы объединены между собой и с анионами X^- слабыми ВС ($H \cdots O$ 2.37, $H \cdots X$ 2.49 Å).

В структуре **XII** объединенные осью 2 катионные комплексы образуют псевдодимеры $\{[TcO(H_2O)(Acac_2enS)]Cl\}_2$ посредством межионных ВС (H_2O)O— $H \cdots Cl$ ($O \cdots Cl$ 3.055(3) и 3.247(3) Å, углы $ONCl$ 168(4)° и 167(4)°).

В комплексном катионе структуры $[TcO(H_2O)(Damdpy)]Cl \cdot H_2O$ (**XIII**) [24] (рис. 2в) экваториальная плоскость искаженного октаэдра атома Tc(V) образована двумя нейтральными пиридилными и двумя амидными атомами азота тетрадентатного лиганда N,N'-бис(2-пиридилметил)-1,3-диоксопропан-1,3-диамидата ($Damdpy^{2-}$). Связи Tc—N(Py) (средн. 2.158 Å) существенно — на 0.184 Å — длиннее, чем Tc—N⁻(диамид) (средн. 1.974 Å). Атом Tc смещен на 0.35 Å из экваториальной плоскости N₄ кратно-связанному оксолиганду. Пятичленные металлоциклы имеют конформацию конверта со смещением депротонированных атомов N_{2,3} (амид) от “своих” плоскостей TcC₂N на ~0.31 Å. Шестичленный хелатный цикл TcN₂C₃ имеет конформацию ванны — противоположные атомы Tc и C отклонены от плоскости N₂C₂ соответственно на 0.52 и 0.60 Å.

Структурные единицы в кристалле **XIII** объединены разветвленной сеткой ВС между донорами — координированными и сольватными молекулами воды и акцепторами — карбонильными атомами кислорода и анионами хлора ($O \cdots O$ 2.550–2.849, $O \cdots Cl$ 3.017 и 3.049, $H \cdots O$ 1.81–2.06, $H \cdots Cl$ 2.05 и 2.35 Å, углы OHO 153°–167°, $ONCl$ 162° и 168°).

1.2.2. Строение монооксокомплексов технеция(V) с нейтральными атомами кислорода полидентатных органических лигандов в транс-позициях к оксолигандам

В этом разделе описана структура семи соединений указанного в заголовке типа (**XIV–XX**) [27–33] (табл. 2).

В комплексе $[TcOCl(Ph_2Btu)_2]$ (**XIV**) [27] (рис. 3а) два бидентатно-хелатных (O, S) лиганда дифенилбензоилтиомочевини (Ph_2Btu^-) координированы с атомом Tc(V) по-разному. В лиганде *A* атом кислорода O₂ занимает аксиальную позицию (*транс* к O_{1(оксо)}), в лиганде *B* атом O₃ — экваториальную (*транс* к S₁). Из двух шестичленных металлоциклов TcSCNCO экваториальный (с лигандом *B*) более плоский ($\Delta_{max} = 0.201$ Å), чем аксиальный (с лигандом *A*; $\Delta_{max} = 0.367$ Å). Отметим, что длины связей в координационном октаэдре атома Tc(V) в комплексе **XIV** (Tc—O_{иц}

2.043(3) Å, средн. Tc—S 2.341(2), Tc—Cl 2.437(2) Å) сопоставимы с аналогичными величинами в двух комплексах Tc(III), содержащих лиганды диалкилбензоилтиомочевини — $[TcCl(Ph_2Btu)(PPh_3)]$ (**XIVa**) [27] и $[Tc(Ph_2Btu)_3]$ (**XIVb**) [27] (средн. Tc—O_{иц} 2.058(5) и 2.048(4) Å, средн. Tc—S 2.347(2) и 2.345(1) Å соответственно в **XIVa** и **XIVb**; в **XIVa** Tc—Cl 2.417(2) Å). Карбонильные связи C=O в **XIV** до координированных атомов O₂, O₃ удлинены по сравнению со стандартными значениями на ~0.08 Å — в среднем до 1.276(6) Å. Средняя длина связи S—C 1.751(5) Å.

Следующие пять соединений общей формулы $[TcO(L^1)(L^2)]$ (**XV–XIX**, табл. 2) содержат бидентатно-хелатный лиганд L^1 и тридентатно-хелатный L^2 .

В комплексе $[TcO(Sal)(Glusal)]$ (**XV**) [28] (рис. 3б) аксиальную позицию октаэдра TcO₅N (*транс* к O_{оксо}) занимает карбонильный атом O₅ салицилальдегидного лиганда L^1 (Sal^-). В экваториальной плоскости расположены нейтральный атом N₁ и ацидоатомы O₄(фенол), O₂(гидрокси) N-салицилиден-*D*-глюкозамидинатного лиганда L^{2-} ($Glusal^{2-}$), а также заряженный атом O₃(Sal). Авторы [28] отмечают необычность размещения в *транс*-позиции к кратно-связанному оксолиганду нейтрального атома кислорода, а не ацидоатомов бидентатно-хелатных (N, O⁻; O, O⁻) лигандов типа (L^1)⁻ (подробнее далее) вследствие **кинетики контролируемого** процесса образования комплекса **XV**. Все три металлоцикла в структуре **XV** — пятичленный TcNC₂O и два шестичленных TcOC₃N, TcOC₃O — примерно плоские. Комплекс стабилизирован внутримолекулярными ВС O—H \cdots O и O—H \cdots N ($O \cdots N$ 2.93, $O \cdots O$ 2.92 Å). В лиганде Sal карбонильная связь C—O₅ 1.205(16) Å практически не удлинена вследствие координации с атомом металла (как обычно) по сравнению с концевой связью C=O(карбонил).

В структуре $[TcO(Ed)(Brza^*)]$ (**XVI**) [29] (рис. 3в) *транс*-позицию к кратно-связанному оксолиганду занимает атом O₄ тридентатно-хелатного лиганда бис(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)ацетата ($Brza^*$)⁻. Экваториальная плоскость формируется двумя нейтральными атомами N($Brza^*$) и двумя ацидоатомами O⁻ бидентатно-хелатного 1,2-этандиолатного лиганда (Ed^{2-}). Этиленовый фрагмент лиганда Ed неупорядочен в двух позициях в отношении 0.57:0.43. Авторы [29] не уточняют, какой из двух атомов кислорода (O₄, O₅) депротонированной карбоксилатной группы COO⁻ заряжен, какой нейтрален. Длины связей C—O_{4,коорд} 1.271(3) и C—O_{5,конц} 1.221(3) Å — промежуточные между стандартными величинами C=O_{конц} и C—OH_{конц} в группе COOH (~1.20 и 1.30 Å соответственно). Однако длина связи Tc—O_{4, транс} к O(оксо) (2.171(1) Å), попадает в нижний

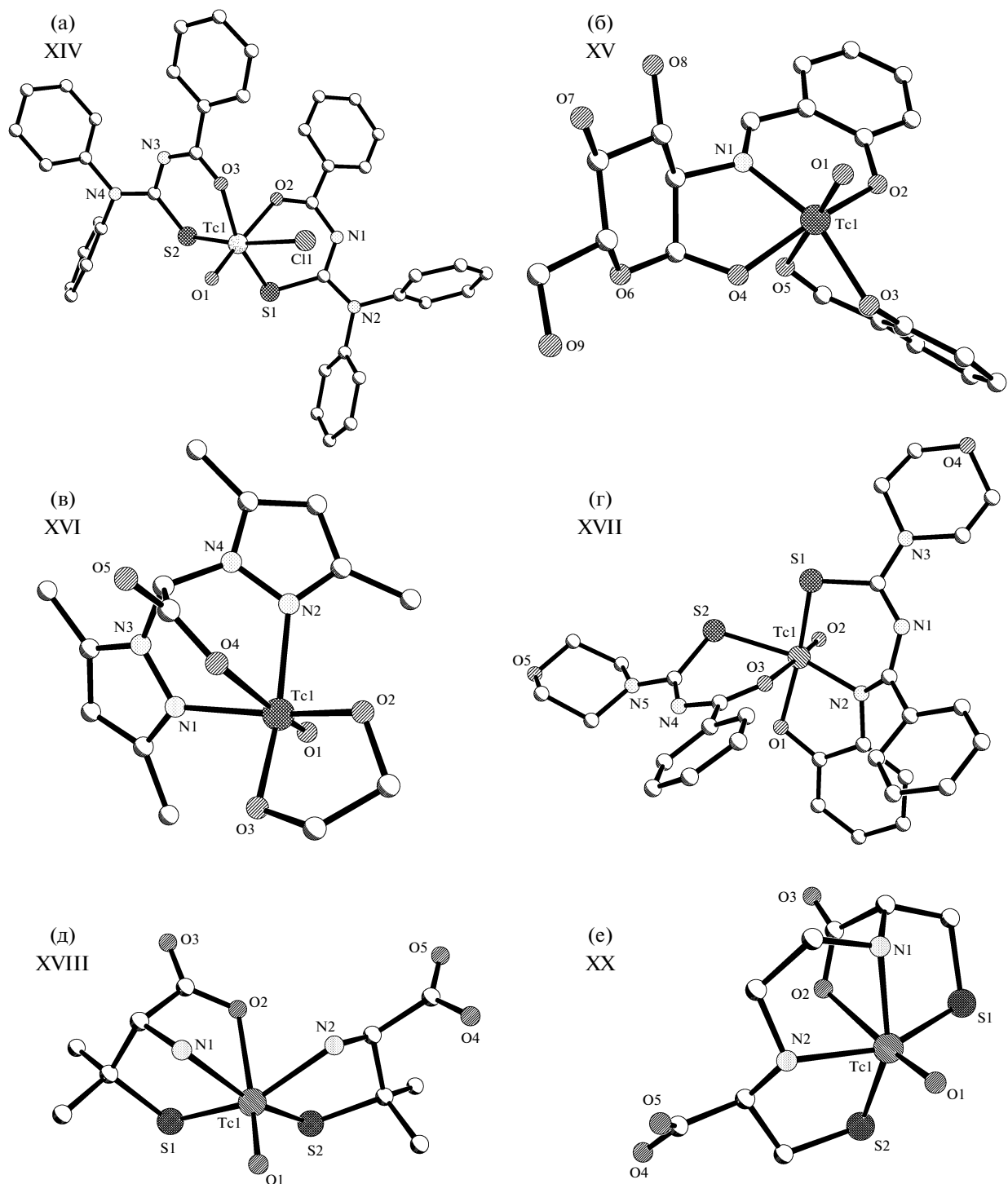


Рис. 3. Структура комплексов $d^2\text{-TcO}^{3+}$ с нейтральными атомами кислорода полидентатных органических лигандов в *транс*-позициях к оксолиганду: а – $[\text{TcOCl}(\text{Ph}_2\text{Btu})_2]$ (XIV), б – $[\text{TcO}(\text{Sal})(\text{Glusal})]$ (XV), в – $[\text{TcO}(\text{Ed})(\text{Brza}^*)]$ (XVI), г – $[\text{TcO}(\text{MphBtu})(\text{MphAthba})]$ (XVII), д – $[\text{TcO}(\text{HPcl})_2]$ (XVIII), е – $[\text{TcO}(\text{Bcmen})]$ (XX).

интервал величин $\text{Tc}-\text{O}_{\text{транс}}$ в соединениях XIV, XV, XVII с нейтральными атомами кислорода полидентатных органических лигандов (2.147–2.360 Å), и вследствие СПТВ оксолиганда существенно длиннее связей $\text{Tc}-\text{O}$ и с нейтральными,

и с заряженными атомами кислорода в аналогичных лигандах в структурах XI, XIV–XVII ($\text{Tc}-\text{O}_{\text{цис}}$ 1.920–2.043 Å). Таким образом, можно однозначно заключить, что *транс*-позицию к лиганду O(оксо) занимает нейтральный (карбонильный)

атом кислорода. Этот же вопрос подробно обсуждается далее применительно к структуре соединений XVIII–XX.

В комплексе $[TcO(MphBtu)(MphAthba)]$ (XVII) [30] (рис. 3г) *транс*-позицию к лиганду O(оксо), как и в описанном выше комплексе XIV, занимает карбонильный атом O3 бидентатно-хелатного лиганда N,N'-2R-N'-бензоилтиоуреата ($R =$ морфолин, $MphBtu^-$). Соответствующая связь C=O3, как обычно, удлинена вследствие координации с атомом Tc (до 1.268(6) Å). Тридентатно-хелатный N-[(морфолинамино)(тиокарбонил)]бензамидинатный лиганд ($MphAthba^{2-}$) координирован в экваториальной плоскости октаэдра атомами O1⁻, N2⁻ и нейтральным атомом S1. Шестое координационное место в полиэдре TcO₃S₂N занимает атом S2($MphBtu$). Геометрические параметры комплекса XVII (табл. 2) сопоставимы с аналогичными величинами в комплексах Re(V) – {ReO(Ph_2Btu)(Et_2Athba)} [30] и [ReO($MphBtu$)(Et_2Athba)] [30]: средн. Re=O 1.672, Re–S(Btu) 2.404, Re–S($Athba$) 2.357, Re–N 2.019, Re–O(Btu) 2.177, Re–O($Athba$) 1.992; $\Delta_{Re-O} = 0.185$ Å.

Два комплекса общей формулы $[TcO(RPc-la)(Pcla)]$, $R = H$ (XVIII) [31] (рис. 3д), $R = Me$ (XIX) [32] имеют сходное строение. Лиганд 2,3,6-(D-пенициламинат) ($Pcla^{2-}$), выполняющий тридентатно-хелатную функцию (S⁻, N, O), и бидентатно-хелатные (N, S) $RPcLa^-$ формируют вместе с лигандом O(оксо) октаэдры TcO₂N₂S₂ с *цис*-расположением как атомов азота, так и атомов серы. В *транс*-позиции кратно-связанному оксолиганду расположен атом кислорода (O2 в XVIII) депротонированной группы COO⁻.

В структуре XVIII сильные межмолекулярные ВС O–H…O между группами COOH и COO⁻ (O…O 2.544(6) Å) образуют спиральные цепочки. Молекулы в цепочках попарно объединены более слабыми ВС N–H…O (N…O 2.987(7) и 3.008(7) Å).

В структуре $[TcO(Bcmen)]$ (XX) [33] (рис. 3е) в отличие от структуры шести описанных выше соединений XIV–XIX атом металла координирован кроме оксолиганда пятью атомами одного (а не двух) органического N,N'-бис-1-(карбокси-2-меркаптоэтил)этилендиаминатного лиганда ($Bcmen^{3-}$), выполняющего пентадентатно-хелатную (2N, 2S, O) функцию. В координационном октаэдре атома технеция(V) структуры XX, как и в октаэдрах TcO₂N₂S₂ структур XVIII, XIX, атомы азота и серы попарно занимают *цис*-положения, а в *транс*-позиции к оксолиганду расположен атом кислорода депротонированной группы COO⁻. Вторая карбоксильная группа COOH концевая (не координирует атом Tc).

В структуре XX, как и в XVIII, XIX, комплексы объединены прочными ВС (НООС)O–H…O(COO⁻) (O…O 2.590(4) Å, угол ОНО 168(5)°)

и слабыми ВС N–H…O (N…O 3.060(4) Å, угол ННО 168(4)°).

На строении трех комплексов XVIII–XX следует остановиться особо. Для двух из них – XVIII и XX – авторы [31, 33] утверждают, что *транс*-позиции к оксолигандам занимают **депротонированные** (отрицательно заряженные) атомы кислорода карбоксилатных групп COO⁻ (а не нейтральные карбонильные атомы O(=C)). Хорошо известно, что в концевых (не координированных с атомами металлов) группах COOH длины связей C=O и C–OH различаются на ~0.1 Å (1.20 и 1.30 Å). При координации группы C=O с атомами M и депротонировании карбоксилатных групп связи C=O(коорд) удлиняются, а C–O⁻ укорачиваются, принимая промежуточные значения (1.25 ± 0.03 Å).

Именно так обстоит дело в структурах XVIII и XX, содержащих и депротонированную, и нейтральную карбоксилатные группы. Для координированных с технецием групп COO⁻ длины связей C=O(коорд) 1.265(7) и 1.266(4), C–O(конц) 1.248(7) и 1.239(5) Å; $\Delta_{C-O} 0.017$ и 0.027 Å². В то же время в концевых группах COOH связи C=O (1.220(7) Å в XVIII и 1.195(5) Å в XX) существенно короче, чем C–OH (1.289(7) и 1.297(5) Å – соответственно на 0.069 и 0.102 Å). Если согласиться с заключением авторов [31, 33] о том, что с атомом Tc в структурах XVIII, XX координированы **депротонированные** атомы O⁻, окажется, что концевые связи C=O(карбонил) в группах COO⁻ существенно длиннее аналогичных связей в группах COOH (1.248(7) и 1.220(7) Å в XVIII: $\Delta_{C=O} 0.028$ Å (4σ); 1.239(5) и 1.195(5) Å в XX: $\Delta_{C=O} 0.044$ Å (9σ!)). И второе соображение. Как сказано выше, в обеих структурах имеют место весьма прочные межмолекулярные ВС O–H…O между группами COOH и COO⁻ (O…O 2.544(6) Å в XVIII и 2.590(4) Å в XX). Принимая трактовку авторов [31, 33], акцепторами данных ВС являются **нейтральные** атомы O(=C). Более аргументированным представляется заключение о том, что акцепторы прочных ВС O–H…O в обеих структурах – **депротонированные** атомы O⁻. И главное соображение (приведенное ранее применительно к структуре соединения XVI). Связи Tc–O_{транс} в соединениях XVIII–XX 2.213–2.287 Å существенно, хоть и в разной степени, удлинены (ослаблены) вследствие СПТВ лиганда O(оксо), попадают в интервал расстояний Tc–O_{транс} с **нейтральными** атомами O полидентатных органических лигандов в структурах XIV–XVII (2.147–2.360 Å) и заметно длиннее свя-

² В структуре XIX (выборка из КБСД [10]) для группы COO⁻: C–O(коорд) 1.281, C–O(конц) 1.229 Å; $\Delta_{C-O} 0.052$ Å; для COOH: C–OH 1.323, C=O 1.195 Å, $\Delta_{C-O} 0.128$ Å; $\Delta_{C-O(конц)}((COO^-)-(COOH)) 0.034$ Å.

зей $Tc-O_{\text{цис}}$ с аналогичными атомами кислорода (1.920–2.043 Å в структурах XI, XIV–XVII).

Таким образом, по нашему мнению, в *транс*-позиции кратно-связанному оксолиганду в структурах XVIII–XX, как и в структурах других соединений в табл. 2 (XIV, XV, XVII), расположены **нейтральные** донорные атомы кислорода полидентатных органических лигандов. Нельзя исключить и факта статистически неупорядоченного расположения атомов $O^-(C=O)$ и $O(C=O)$ в двух позициях – концевой и “мостиковой” (атом кислорода координирован с атомом технеция).

1.3. Строение монооксокомплексов технеция(V) с отрицательно заряженными атомами кислорода в *транс*-позициях к оксолигандам

В этом разделе рассматриваются мономерные октаэдрические комплексы с ацидоатомами кислорода органических лигандов, гидроксо- и алколят-ионов в *транс*-позициях кратно-связанным оксолигандам.

Отметим, что раздельное рассмотрение соединений с **нейтральными** (разд. 2.2) и **заряженными** (ацидными) атомами кислорода (разд. 2.3) в *транс*-позициях к оксолигандам принципиально важно, о чем подробно будет сказано в разд. 1.4.

1.3.1. Строение комплексов TcO^{3+} с ацидоатомами кислорода полидентатных органических лигандов в *транс*-позициях к оксолигандам

В табл. 3 приведены основные геометрические параметры структур 17-ти соединений указанно-го в заголовке типа (XXI–XXXVII) [34–48].

Во всех этих соединениях атом $Tc(V)$ имеет искаженную октаэдрическую координацию с депротонированным атомом кислорода органического *n*-дентатного лиганда ($n = 2-5$) в *транс*-позиции к $O(\text{оксо})$ (рис. 4).

В комплексном анионе (рис. 4а) структуры $[(n-Bu)_4N][TcOCl_3(Ma)]$ (XXI) [34] *транс*-позицию к лиганду $O(\text{оксо})$ занимает гидроксидом O_3^- бидентатно-хелатного (O, O) 3-метил-2-оксо-4-пиронатного лиганда (Ma^-), *цис*-положение – кетонный донорный атом O4. Структура XXI сходна со структурой оксобромного рениевого аналога $[(n-Bu)_4N][ReOBr_3(Ma)]$ [34]. Искажения координационного *mer*-октаэдра TcO_3Cl_3 в XXI определяются малым “раствором” металлоцикла TcO_2C_2 (угол O_3TcO_4 76.08(8)°) и отталкиванием связи $Tc=O$ и лигандов Cl^- . Отметим, что в данной структуре связь $O(Ma)_{\text{транс}}$ мало того, что не длиннее (согласно ПС), а существенно короче связи $Tc-O(Ma)_{\text{цис}}$ (на 0.133 Å).

В комплексном анионе $[TcOCl_3(Hbt)]^-$ (рис. 4б) соли тетрафениларсония (XXII) [35]

2-(2-гидроксифенил)бензтиазолатный лиганд (Hbt^-) плоский; π -система полностью делокализована. Фактом π -делокализации авторы [35] объясняют координацию бидентатно-хелатного (O, N) лиганда Hbt . sp^2 -Гибридизация последнего дает ему частично положительный заряд, что делает координацию атома S с металлом менее выгодной, чем с атомом N.

В структуре $[TcOCl_2(Dto)]$ (XXIII) [36] (рис. 4в) 8-гидрокси-3,6-дитиаоктан-1-олатный лиганд (Dto^-) выполняет тридентатно-бис(хелатную) функцию. Атомы S1, S2, O2 расположены на общей грани октаэдра $TcO_2S_2Cl_2$, атомы Cl1, Cl2 занимают соседние *цис*-вершины. Из двух гидроксигрупп лиганда Dto одна (депротонированная) O2 координирует атом Tc, вторая – концевая O3 – неупорядочена в двух позициях.

В структуре $[TcOCl\{Ph_2P(PhO)\}_2]$ (XXIV) [37] (рис. 4г) два бидентатно-хелатных (P, O) (*o*-гидроксифенил)дифенилфосфиновых лиганда принимают асимметричную *twist*-форму. Связи $Tc-O_2$ и $Tc-O_1$ с депротонированными атомами кислорода соответственно в *транс*- и *цис*-позициях к оксолиганду сопоставимы по длине (1.998(6) и 1.985(6) Å; $\Delta = 0.013$ Å). Из двух металлоциклов один (А; P1, O1) плоский, второй (Б; P2, O2) – в конформации *twist*-конверта. Двугранный угол А/Б 78.3°.

Определена структура трех оксогалогенидных комплексов с пиридинметилатными лигандами [38]: двух изоморфных $TcOX(OCH_2PyCH_2OH)$, $X = Cl$ (XXVI) и Br (XXVII) (рис. 4д), а также $TcOCl(OCH_2Py)$ (XXV). В структурах XXVI, XXVII одна – протонированная – ветвь CH_2OH свободна (не координирована). Органические лиганды в структурах XXV–XXVII выполняют бидентатно-хелатную функцию (O, N). В структуре XXV атом Tc неупорядочен по двум позициям с расстоянием $Tc-Tc$ 0.62 Å (факторы заселенности 0.83 и 0.17). Именно неупорядоченность, по мнению авторов [38], определяет нереально большую разницу расстояний технеций–азот: 2.220(4) Å (*транс* к $O(CH_2)$) и 2.094(4) Å (*транс* к Cl). Связи $Tc-N$ в XXVI, XXVII (2.194(3)–2.219(7) Å) заметно длиннее, чем в структуре $[TcO_2(4\text{-}mer-BuPy)_4]^+$ [49] (2.129(7)–2.158(7) Å), возможно, из-за малого напряжения в металлоциклах $TcNC_2O$. Свободная ветвь CH_2OH в структурах XXV, XXVI направлена от атома Tc. Структура XXVI (XXVII) стабилизирована ВС с участием свободной OH -группы: $O_4 \cdots O_3$ 2.933(4) (2.913(9)), $O_3 \cdots O_5$ 3.050(5) (3.001(1)), $O_5 \cdots Cl$ 3.367(4), $O_5 \cdots Br$ 3.522(7) Å. В структуре XXV молекулы объединены ван-дер-ваальсовыми контактами.

Известна структура четырех соединений общей формулы $[TcOCl(L)_2]$, содержащих два однозарядных бидентатно-хелатных (O^- , N) лиганда

Таблица 3. Геометрические параметры (Å) мономерных октаэдрических псевдодиоксо- и монооксокомплексов d^2 -Tc(V) соответственно с ацидоатомами кислорода и атомами хлора в *транс*-позициях к оксолигандам

Соединение	Tc=O	Tc=O _{транс} ⁻	Средн. Tc–L _{лиг}	Δ(Δ')	Литература	
XXI	[(<i>n-Bu</i>) ₄ N][TcOCl ₃ (<i>Ma</i>)]	1.647(2)	2.019(2) O(<i>Ma</i>)	2.152(2) O(<i>Ma</i>) 2.363(1) Cl	–0.133	[34]
XXII	(<i>AsPh</i>) ₄ [TcOCl ₃ (<i>Hbt</i>)]	1.650(6)	1.948(4) O(<i>Hbt</i>)	2.153(6) N(<i>Hbt</i>) 2.382(2) Cl	(–0.132)	[35]
XXIII	[TcOCl ₂ (<i>Dto</i>)]	1.680(4)	1.895(4) O(<i>Dto</i>)	2.443(2) S(<i>Dto</i>) 2.435(1) Cl	(–0.185)	[36]
XXIV	TcOCl{PPh ₂ (<i>PhO</i>) ₂ }	1.665(7)	1.998(6) O(<i>OPh</i>)	1.985(6) O(<i>OPh</i>) 2.445(3) P(PPh ₂) 2.389(4) Cl	0.013	[37]
XXV	[TcOCl(OCH ₂ Py) ₂]	1.645(3)	1.963(3) O(OCH ₂ Py)	1.892(4) O(OCH ₂ Py) 2.157(4) N(OCH ₂ Py) 2.432(2) Cl	0.071	[38]
XXVI	[TcOCl(OCH ₂ PyCH ₂ OH) ₂]	1.675(3)	1.936(3) O(OCH ₂ PyCH ₂ OH)	1.946(3) O(OCH ₂ PyCH ₂ OH) 2.203(3) N(OCH ₂ PyCH ₂ OH) 2.385(2) Cl	–0.010	[38]
XXVII	[TcOBr(OCH ₂ PyCH ₂ OH) ₂]	1.666(6)	1.935(6) O(OCH ₂ PyCH ₂ OH)	1.943(6) O(OCH ₂ PyCH ₂ OH) 2.216 N(OCH ₂ PyCH ₂ OH) 2.524(3) Br	–0.008	[38]
XXVIII	[TcOCl(<i>PhSal</i>) ₂]	1.67(1)	1.94(1) O(<i>PhSal</i>)	1.99(1) O(<i>PhSal</i>) 2.15 ₃ (1) N(<i>PhSal</i>) 2.38(1) Cl	–0.05	[39]
XXIX	[TcOCl(<i>MeQuin</i>) ₂]	1.649(3)	1.994(3) O(<i>Quin</i>)	1.947(3) O(<i>Quin</i>) 2.197 N(<i>Quin</i>) 2.360(1) Cl	0.047	[40]
XXX	[TcOCl(<i>Hht</i>) ₂]	1.661(3)	1.978(3) O(<i>Hht</i>)	1.977(3) O(<i>Hht</i>) 2.109(3) N(<i>Hht</i>) 2.362(1) Cl	0.001	[41]
XXXI	[TcOCl(<i>Hhbt</i>) ₂]	1.63(1)	1.97(1) O(<i>Hhbt</i>)	1.96(1) O(<i>Hhbt</i>) 2.17(1) N(<i>Hhbt</i>) 2.368(6) Cl	0.01	[42]
XXXII	(<i>AsPh</i>) ₄ [TcO(<i>Ox</i>) ₂ (<i>HOx</i>)] · 3H ₂ O	1.640(6)	2.069(6) O(<i>Ox</i>)	2.032(6) O(<i>Ox</i>) 2.031(6) O(<i>HOx</i>)	0.037	[43]
XXXIII	[TcO(O <i>PhSalen</i>)(<i>Quin</i>)]	1.695(7)	2.014(4) O(<i>Quin</i>)	2.007(6) O(O <i>PhSalen</i>) 2.190(7) N(<i>Quin</i>) 2.055(9) N(O <i>PhSalen</i>)	0.007	[44]
XXXIV	[TcO(L ^a)(L ^b) (т.)	1.666	2.007 O(L ^a)	2.154 N(L ^a) 2.246 N(L ^b) 2.327 S(L ^a) 2.310 S(L ^b)	(–0.73)	[45]
XXXV	[TcO(L ^a)(L ^b) (м.)	1.641	1.997 O(L ^a)	2.117 N(L ^a) 2.235 N(L ^b) 2.331 S(L ^a) 2.309 S(L ^b)	(–0.083)	[46]
XXXVI	[TcO(<i>Apsal</i>)] · MeOH	1.685(6)	2.120(6) O(<i>Apsal</i>)	2.130(6) O(<i>Apsal</i>) 1.894(8) N ⁻ (<i>Apsal</i>) 2.073(8) N(<i>Apsal</i>)	–0.010	[47]

Таблица 3. Окончание

	Соединение	Tc=O	Tc=O ⁻ _{транс}	Средн. Tc–L _{цис}	Δ(Δ')	Литература
XXXVII	[TcO(<i>Apa</i>)]	1.678(2)	2.149(2) O(<i>Apa</i>)	2.141(2) O(<i>Apa</i>) 1.880(2) N ⁻ (<i>Apa</i>) 2.059(2) N(<i>Apa</i>)	0.008	[48]
XXXVIII*	[TcO(OH)(<i>DMPE</i>) ₂] · (F ₃ CSO ₃) ₂	1.795(3)	1.795(3) O(OH)	2.477(1) P(<i>DMPE</i>)		[50]
XXXIX	[TcO(O <i>Et</i>)Br ₂ (O ₂ N <i>Py</i>) ₂]	1.684(6)	1.855(6) O(O <i>Et</i>)	2.144(8) N(O ₂ N <i>Py</i>) 2.554(4) Br	(–0.225)	[51]
XL	[TcO(O <i>Me</i>)(<i>Apdp</i>) ₂]	1.700(8)	1.999(8) O(O <i>Me</i>)	1.974(9) N(<i>Apdp</i>) 2.507(3) P(<i>Apdp</i>)	(–0.081)	[52]
XLI	[TcO(O <i>Me</i>)(<i>Dppd</i>)]	1.691(2)	2.030(2) O(O <i>Me</i>)	2.040(2) N(<i>Dppd</i>) 2.450(1) P(<i>Dppd</i>)	(–0.050)	[53]
XLII	[TcOCl{(Sal) ₂ En}]	1.63(1)	2.527(4) Cl	1.990(9) O(<i>Sal</i>) 2.045(12) N(<i>En</i>)	(0.137)	[22]
XLIII	[TcOCl(<i>Salpd</i>)]	1.66(1)	2.44(1) Cl	1.98(1) O(<i>Salpd</i>) 2.12(2) N(<i>Salpd</i>)	(0.05)	[57]

* Лиганды O(оксо) и OH в структуре XXXVIII статистически неупорядочены.

L⁻ – основания Шиффа: N-фенилсалицилидениминат (*PhSal*) (XXVIII) [39] (рис. 4е), 2-метил-8-хинолинат (*MeQuin*) (XXIX) [40] (рис. 4ж); 2-(2'-гидроксифенил)-2-тиазолинат (*Hht*) (XXX) [41] (рис. 4з); 2-(2-гидроксифенил)бензтиазолат (*Hhbt*) (XXXI) [42] (рис. 4и).

цис-Октаэдрическая геометрия (относительно пар атомов азота и кислорода органических лигандов L) в структурах XVIII–XXX аналогична таковой в структурах XXV–XXVII.

В структуре XXVIII *PhSal*-лиганды плоские (±0.04 Å), атом Tc смещен от их плоскостей на 0.33 и 0.40 Å. Авторы [39] отмечают, что связь Tc–O³⁻, транс к Tc=O, не длиннее, а на 0.05 Å короче, чем Tc–O₂⁻_{цис}.

В структуре XXIX имеет место короткий внутримолекулярный контакт O(оксо)···C(*Me*) 2.836(5) Å, существенно меньший суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов O и C (3.40 Å), следствием которого, по мнению авторов [40], являются отклонение атома Tc от плоскости одного из лигандов *MeQuin* (N2, O3) на 0.34 Å; нелинейность связей O1–Tc–O3 (угол 161.8(1)°); нереально длинная связь Tc–N2, транс к O2, равная 2.215(3) Å (связь Tc–N1, транс к Cl, существенно короче – 2.179(3) Å).

Отметим, что в структурах XXVIII и XXX связи Tc–N, транс к O(L) (соответственно 2.19(1) и 2.115(3) Å), также длиннее, чем Tc–N, транс к Cl (2.12(1) и 2.103(3) Å). Наоборот, в структуре XXXI связь Tc–N, транс к O(L) (2.14(1) Å), существенно короче, чем Tc–N, транс к Cl (2.20(2) Å).

В структуре (AsPh₄)₂[TcO(Ox)₂(HOx)] · 3H₂O (XXXII) [43] (рис. 4к) атом Tc координирован шестью атомами O оксолиганда и трех оксалато-

групп (двух бидентатно-хелатных Ox²⁻ и монодентатной HOx⁻). Отмечается редкость монодентатного способа координации оксалатного лиганда и наличия некоординированной протонированной карбоксилатной группы COOH. Позиция протона в ходе рентгеноструктурного анализа (РСА) не локализована, однако анализ длин связей (C–O₆ 1.281(16), C–O₇ 1.185(17) Å, средн. C–O(Ox)_{коорд} 1.28(1), C–O(Ox)_{конц} 1.22(1), C–O(HOx)_{коорд} 1.23(1), C–O(HOx)_{конц} 1.23(1) Å) приводит авторов [43] к наиболее вероятному варианту локализации протона на атоме O₆. Хелатные лиганды Ox²⁻ плоские (±0.02–0.08 Å). Монодентатный лиганд HOx⁻ существенно неплоский, имеет *twist*-конформацию: двугранный угол O₆, C₆, O₇/O₅, C₅, O₈ равен 50°).

Комплекс [TcO(O*PhSalen*)(*Quin*)] (XXXIII) [44] (рис. 4л) содержит два лиганда – основания Шиффа: тридентатно-бис(хелатный) (O, N, N) N-(2-оксифенил)салицилидениминат (O*PhSalen*²⁻) и бидентатно-хелатный (N, O) 8-гидроксихинолинат (*Quin*⁻). Аксиальную позицию в октаэдре TcO₃N₃ занимает депротонированный атом O3(*Quin*). Плоский лиганд O*PhSalen* примерно ортогонален плоскостям лиганда *Quin*, неупорядоченного в двух ориентациях относительно мостика –CH=N–.

Структурно изучены две кристаллические модификации соединения TcO(L^a)(L^b): триклинная (т.) (XXXIV) [45] и моноклинная (м.) (XXXV) [46] (рис. 4м), содержащие тридентатно-бис(хелатный) (O, N, S) лиганд 2,3,6-(S-метил-β-N-(2-гидроксифенилэтилиден)дитиокарбазат) (L^a) и бидентатно-хелатный (N, S) 4,5-(S-метил-β-N-

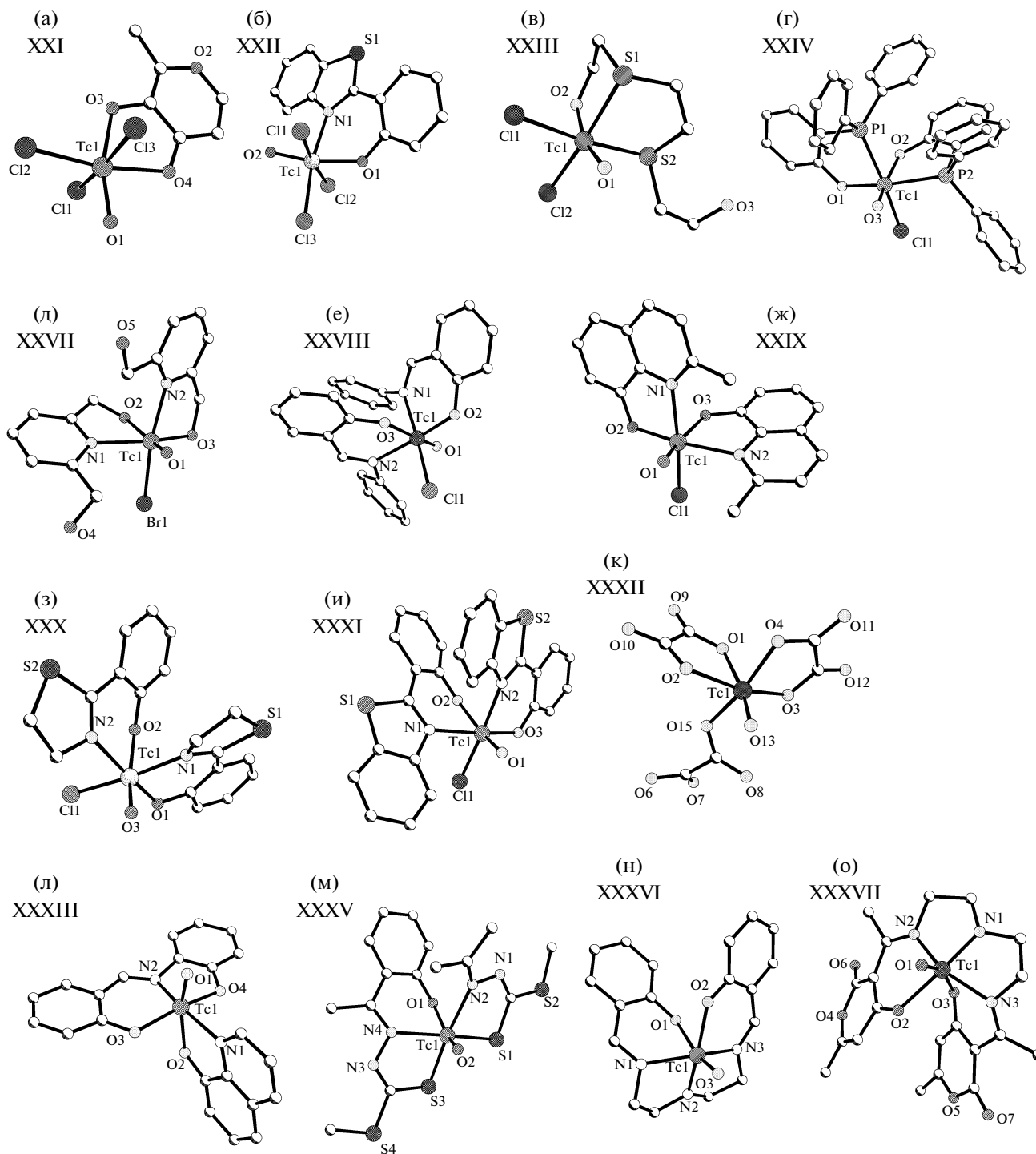


Рис. 4. Структура комплексов $d^2\text{-TcO}^{3+}$ с отрицательно заряженными атомами кислорода полидентатных органических лигандов в *trans*-позициях к оксолигандам: а – $[\text{TcOCl}_3(\text{Ma})]^-$ (XXI); б – $[\text{TcOCl}_3(\text{Hbt})]^-$ (XXII); в – $[\text{TcOCl}_2(\text{Dto})]$ (XXIII); г – $[\text{TcOCl}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{PhO}))_2]$ (XXIV); д – $[\text{TcOCl}(\text{OCH}_2\text{PyCH}_2\text{OH})]$ (XXVII); е – $[\text{TcOCl}(\text{PhSal})_2]$ (XXVIII); ж – $[\text{TcOCl}(\text{MeQuin})_2]$ (XXIX); з – $[\text{TcOCl}(\text{Hht})_2]$ (XXX); и – $[\text{TcOCl}(\text{Hhbt})_2]$ (XXXI); к – $[\text{TcO}(\text{Ox})_2(\text{HOx})]^{2-}$ (XXXII); л – $[\text{TcO}(\text{O}(\text{PhSalen})(\text{Quin}))]$ (XXXIII); м – $\text{TcO}(\text{L}^a)(\text{L}^b)$ (м.) (XXXV); н – $[\text{TcO}(\text{Apsal})]$ (XXXVI); о – $[\text{TcO}(\text{Apa})]$ (XXXVII).

(изопропилиден)дитиокарбазат (L^b). Триклинная модификация XXXIV содержит четыре независимые молекулы.

Два соединения содержат пентадентатные лиганды – Шиффовы основания (2O, 3N):

$[\text{TcO}(\text{Apsal})] \cdot \text{MeOH}$ (XXXVI) [47] (рис. 4н); $\text{Apsal}^{3-} = \text{N}, \text{N}'\text{-3-азапентан-1,5-диил-бис(салицилидениминат)}$ и $[\text{TcO}(\text{Apa})]$ (XXXVII) [48] (рис. 4о); $\text{Apa}^{3-} = \text{N}, \text{N}'\text{-3-азапентан-1,5-диил-бис(3-(1-иминоэтил)-6-метил-2H-пиран-2,4,4(3H)-$

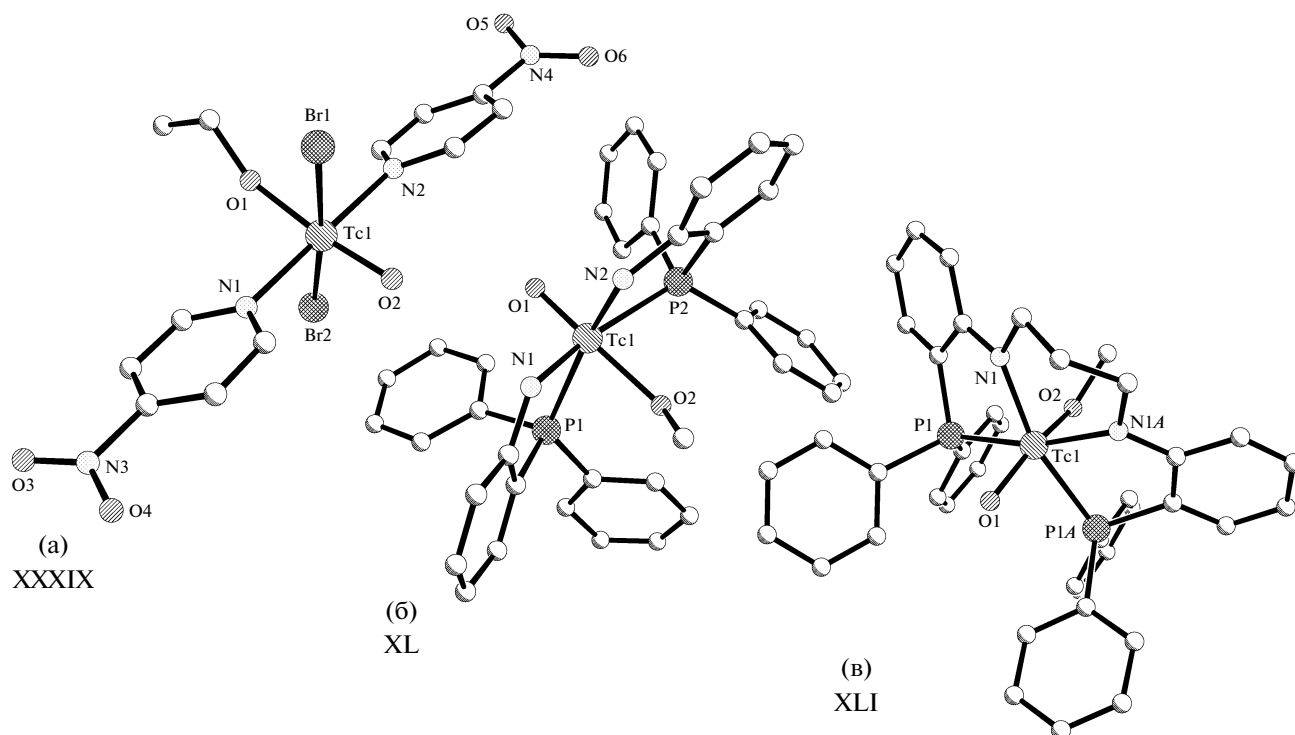


Рис. 5. Строение комплексов d^2 - TcO^{3+} с алкокси-лигандами OR^- в *транс*-позициях к оксолигандам: а – $[\text{TcO}(\text{OEt})\text{Br}_2(\text{O}_2\text{NPy})_2]$ (XXXIX), б – $[\text{TcO}(\text{OMe})(\text{Apdp})_2]$ (XL), в – $[\text{TcO}(\text{OMe})(\text{Dpdp})]$ (XLI).

дионат. Пентадентатные лиганды – производные (1:2) диэтилентриамина и салицилальдегида (*Apsal*) или дегидроуксусной кислоты (*Apa*). В обоих соединениях в центре цепочки лиганда *Apsal* (*Apa*) находится депротонированная аминогруппа N(амин)⁻, на периферии – две иминогруппы N(имин). В обоих случаях связи Tc–N(амин) (1.894(8) и 1.880(2) Å соответственно в XXXVI и XXXVII) – частично двойные и существенно короче, чем Tc–N(имин) (средн. 2.073(8) и 2.059(2) Å).

1.3.2. Строение мономерных октаэдрических комплексов Tc(V) с гидроксо- и алкокси-лигандами в *транс*-позициях к оксолигандам

В этом разделе рассматривается строение четырех монооксокомплексов d^2 -технеция(V) с отрицательно заряженными лигандами OH^- и OR^- ($R = \text{Me}, \text{Et}$) (XXXVIII–XLI) [50–53] (табл. 3).

В комплексном катионе структуры $[\text{TcO}(\text{OH})(\text{DMPE})_2](\text{F}_3\text{CSO}_3)_2$ (XXXVIII) [50] в экваториальной плоскости октаэдра TcO_2P_4 размещаются четыре атома фосфора двух бидентатно-хелатных лигандов бис(1,2-диметилфосфино)этана (*DMPE*). Комплекс $[\text{TcO}(\text{OH})(\text{DMPE})_2]^{2+}$ центросимметричен, вследствие чего аксиальные оксо- и гидроксолиганды занимают две статистически равновероятные неупорядоченные позиции. Рас-

стояние Tc–O(OH) 1.795(3) Å – промежуточное между стандартными величинами кратной и одинарной связей (Tc=O 1.61, Tc–O 2.02 Å) [54]. Методом EXAFS-спектроскопии для XXXVIII определены сопоставимые с литературными данными расстояния Tc–O(оксо) 1.66, Tc–OH 1.96 Å; средняя величина 1.81 Å соизмерима с усредненным расстоянием Tc–O(OH), определенным методом РСА. Неупорядоченный гидроксолиганд образует слабую ВС O–H \cdots O (O \cdots O 2.97 Å) с противоионом F_3CSO_3^- . Авторы [50] сопоставляют расстояния Tc–P для соединений XXXVIII (Tc⁵⁺), $[\text{Tc}^{3+}(\text{DMPE})_2\text{Cl}_2](\text{F}_3\text{CSO}_3)$ (XXXVIIIa, метод РСА) и $\text{Tc}^{1+}(\text{DMPE})_3^+$ (XXXVIIIб, EXAFS). Показано, что с уменьшением степени окисления технеция π -дативное взаимодействие Tc–P возрастает, а связи укорачиваются: 2.477(1) Å (XXXVIII, Tc⁵⁺) > 2.436(2) Å (XXXVIIIa, Tc³⁺) > 2.40(2) Å (XXXVIIIб, Tc¹⁺).

В структуре $[\text{TcO}(\text{OEt})\text{Br}_2(\text{O}_2\text{NPy})_2]$ (XXXIX) [51] (рис. 5а) расстояние Tc–OEt 1.855(6) Å существенно укорочено, что предполагает порядок связи 1.5. В *транс*-октаэдре $\text{TcO}_2\text{N}_2\text{Br}_2$ средние длины экваториальных связей Tc–N 2.144(8), Tc–Br 2.554(4) Å. Нитрогруппы примерно копланарны своим *Py*-циклам: соответствующие двугранные углы 11.0° и 25.7°. Между группами NO₂ имеют место короткие межмолекулярные контакты

O...O 3.01 и 3.13 Å. Пиридиновые циклы развернуты на 49° и 59° относительно экваториальной плоскости N₂Br₂. Отмечается необычно большой угол TcOC(алкокс) 154.0(7)°, увеличенный, по мнению авторов [51], из-за стерического отталкивания атомов H(CH₃) и Br1, а также частичной регибридизации атома кислорода в комплексе XXXIX (от *sp*³ в свободном этаноле до *sp*²) за счет π-связывания с атомом металла.

В двух следующих соединениях в табл. 3 реализуется сходный координационный полиэдр атомов металла – октаэдр TcO(OMe)N₂P₂ с *цис*-расположением каждой из двух пар одноименных атомов – азота и фосфора.

В [TcO(OMe)(Apdp)₂] (XL) [52] (рис. 56) два *о*-(аминофенил)дифенилфосфиновых лиганда (Apdp⁻) выполняют бидентатно-хелатную (N, P) функцию. Двугранный угол между плоскостями O1, 2P/O2, 2N равен 16.1°, атом Tc отклоняется от этих плоскостей соответственно на 1.15 и –1.11 Å. Из двух пятичленных металлоциклов TcPC₂N один (P2, N2) приблизительно плоский (интервал торсионных углов –4.5°–+4.5°), второй (P1, N1) гофрирован (–14.8°–+17.0°). Плоскость Tc–O2–C(Me) примерно нормальна экваториальной (двугранный угол 91.7°). По мнению авторов [52], координация алкоксолганда в *транс*-позиции к O(оксо) определяется нетипичным *цис*-расположением экваториальных лигандов Apdp, функционирующих как смешанные π-акцепторы (P)–π-доноры (N), а также сильным кислотным характером частицы [Tc=O]³⁺. При этом связь Tc=O 1.7000(8) Å удлинена (частота ν (Tc=O) в ИК-спектре XL уменьшена до 878 см⁻¹), а связь Tc–OMe⁻ 1.999(8) Å укорочена по сравнению со стандартными значениями. Кристаллы XL изоструктурны кристаллам [ReO(OEt)(Apdp)₂] [55].

В структуре [TcO(OMe)(Dppd)] (XLI) [53] (рис. 5в) тетрадентатный трис(хелатный) (2N, 2P) N, N'-бис[2-дифенилфосфино)фенил]пропан-1,3-диаминный лиганд (Dppd²⁻) образован формальным удвоением лиганда Apdp⁻ (заменой двух групп NH₂ двух лигандов на группу –HN–CH₂–CH₂–CH₂–NH–). Кристаллы XLI изоморфны кристаллам Re-аналога [55]. В трициклической системе XLI конформация двух пятичленных металлоциклов TcPC₂N – *твист*-конверт (симметрия C₂), шестичленного хелатного кольца TcNC₃N – ванна (C_{2v}).

Авторы [53] отмечают четыре отличия структуры XLI от XL: уменьшение угла PTcP на 8.3° (до 102.9(1)°); укорочение связей Tc–P на 0.057 Å (до 2.450(1) Å); увеличение угла NTcN на 4.8° (до 91.9(1)°); увеличение двугранного угла между плоскостями двух аминофенильных фрагментов: 56.5° в XLI и 20° в XL.

1.4. Специфика “выбора” *транс*-партнера оксолиганда в октаэдрических TcO³⁺-комплексах *d*²-металлов в сравнении с монооксокомплексами *d*⁰-металлов

Как было сказано во Введении, в оксокомплексах металлов V–VII групп при наличии конкурирующих лигандов выполняется “правило самосогласованности” (ПС) [2, 6]: *транс*-позицию к кратной связи M–O(оксо) по преимуществу занимает лиганд, σ-связь которого M–L_{транс} легче всего ослабить, т.е. наименее поляризуемый из всех лигандов в комплексе (наиболее “жесткий” по Пирсону [8]) донор.

Правило самосогласованности выполняется практически без исключений для мономерных октаэдрических моно-, ди- и триоксокомплексов *d*⁰-металлов V–VII групп. Однако для аналогичных соединений *d*⁰-металлов V–VII групп (в частности, TcO³⁺), содержащих фрагмент MO(оксо), ПС существенно осложняется [7]: как показано в разд. 1.3, при конкуренции лигандов (донорных атомов) *транс*-позицию к O(оксо) занимает по преимуществу не нейтрально-донорный, а **ацидный (заряженный)** атом кислорода полидентных органических, а также монодентатных гидроксо- и алкокс-лигандов. При этом величина параметров Δ (Δ'), характеризующая разницу (Tc–L_{транс})–(Tc–L_{цис}), зачастую не положительная, как для соединений с нейтрально-донорными лигандами L (атомами N, O; табл. 1, 2), а отрицательная. В частности, в структуре XXXIX [51] (табл. 3) величина параметра Δ' = –0.225 Å. Причину такого – казалось бы, аномального – “выбора” *транс*-партнера в комплексах *d*²-металлов можно понять, если учесть, что в октаэдрических диоксо-комплексах *d*²-металлов кратно-связанные лиганды O(оксо) **всегда** занимают противоположные (*транс*), а не соседние (*цис*), как в комплексах *d*⁰-M, вершины. Отсюда естественно предположить, что алкокс-, гидроксогруппы и (в меньшей степени) ацидоатомы кислорода полидентатных органических лигандов функционируют как кратно-связанные лиганды.

Это заключение можно проиллюстрировать сопоставлением комплексов сходного состава соответственно *d*⁰-ниобия(V) и *d*²-технеция(V): [NbO(OEt)Cl₂(Bipy)] (XXXIXa) [56] и XXXIX, [TcO(OEt)Br₂(NPy)₂] [51]. В них реализуются разные геометрические изомеры: в первом случае этокси-лиганд занимает *цис*-позицию к O(оксо), во втором – *транс*. Связи Nb–O(OEt) в XXXIXa (1.87 Å) и Tc–O(OEt) в XXXIX (1.855 Å), сопоставимые по длине, соответственно на 0.23 и 0.225 Å короче стандартных (“ожидаемых”) величин (2.10 Å для Nb–OR и 2.08 Å для Tc–OR [4]). О повышенной кратности связи Nb–O(OEt) в XXXIXa свидетельствуют и расстояния Nb–N(Bipy), су-

шественно увеличенные (почти в равной степени) в *транс*-позициях и кратно-связанному оксолиганду (2.35 Å), и к этокси-группе (2.32 Å). Такое же, как в XXXIX, *транс*-расположение лигандов O(оксо) и OR⁻ имеет место в структуре четырех комплексов общей формулы d^2 -[Re^VO(OR)(Hal)₂L₂]; R = Me, Et; Hal = Cl, I; L = PPh₃, Py [7]. При этом связи Re–O(OR) в данных соединениях (как и Tc–O(OEt) в XXXIX) укорочены до 1.859–1.896 Å.

Исходя из рассмотренных особенностей стереохимии комплексов d^0 - и d^2 -металлов, можно предложить следующую гипотезу. В выборе *транс*-партнера и в структурном проявлении *транс*-влияния в случае оксокомплексов d^2 -металлов имеет место наложение двух противоположных тенденций. Если *транс*-лиганд – чистый σ-донор, то действует ПС: *транс*-положение к оксолиганду занимает наиболее «жесткий» донор, при этом происходит удлинение *транс*-связи. Но если в комплексе присутствует лиганд, способный к π-донированию на металл, то в случае d^2 -металла именно этот лиганд занимает предпочтительно *транс*-позицию к оксолиганду, и тогда на *транс*-удлинение по σ-механизму накладывается *транс*-укорочение по π-механизму, причем последнее может преобладать.

Рассмотрим еще один важный аспект выбора *транс*-партнера оксолиганда в комплексах d^0 - и d^2 -металлов. Речь пойдет о расположении в оксокомплексах анионных хелатных лигандов, имеющих кислотный (X⁻) и нейтрально-донорный (A) координационно-активные атомы.

Для d^0 -металлов этот вопрос однозначно решается в полном соответствии с ПС: в *транс*-положении к кратной связи всегда находится нейтрально-донорный «конец» – атом A хелатного лиганда, неподеленная пара которого легче «приспосабливается» к требованиям *транс*-активного кратно-связанного лиганда. В то же время в октаэдрических монооксокомплексах d^2 -металлов хелатные лиганды по преимуществу координированы «обращенным» способом: *транс*-позицию к оксолиганду занимает кислотный атом X⁻. Такое строение, в частности, реализуется в соединениях технеция(V) (XXI–XXXVII, табл. 3), содержащих хелатирующие органические лиганды (X⁻ = O, A = O, N, S), в которых *транс*-позиции к оксолигандам занимают заряженные атомы кислорода (разд. 1.3.1). При этом связи Tc–O_{транс} в девяти из семнадцати структур не удлинены, а укорочены по сравнению со связями Tc–O_{цис} (или со стандартными значениями связей Tc–O_{ср}): Δ, Δ' = –0.008––0.185 Å. В пяти случаях связи Tc–O_{транс} и Tc–O_{цис} (Tc–O_{ср}) практически не различаются по длине (Δ = 0.001–0.013 Å). И только в трех структурах XXV, XXIX, XXXII связи Tc–O_{транс} за-

метно длиннее, чем Tc–O_{цис} (Δ = 0.071, 0.047 и 0.037 Å соответственно).

Как сказано выше, факты «обращения» анионных хелатных лигандов в комплексах d^2 -металлов по сравнению с d^0 -M являются следствием проявления одновременно двух тенденций – совокупности σ-донорных и π-дативных свойств лиганда. Поэтому не следует ожидать, что аналогичное «обращение» хелатных лигандов в комплексах d^2 -металлов будет происходить во всех случаях: все зависит от возможности и степени участия кислотного «конца» хелата в π-связывании с металлом. Очевидно, что «обращение» должно быть свойственно ненасыщенным хелатным системам. По способу расположения хелатного лиганда в оксокомплексах d^2 -металлов и степени укорочения связи M–O_L можно судить о степени участия его π-электронов в образовании связи с металлом.

В качестве примера комплекса d^2 -металла, в котором *транс*-позицию к связи M=O занимает донорный «конец» хелатного лиганда, подробно рассмотрим описанное выше соединение XV, [TcO(Sal)(Glusal)] [28] (табл. 2). В этом комплексе *транс*-позицию к оксолиганду занимает карбонильный атом O лиганда Sal, тогда как кислотный фенольный атом O(Sal) находится в *цис*-положении к связи Tc=O (и в *транс*-позиции к атому N лиганда Glusal). Однако данный пример нельзя считать характерным, так как фенольный атом кислорода в принципе является хорошим проводником π-взаимодействия и можно ожидать, что именно он займет *транс*-позицию к связи Tc=O.

Наиболее вероятной причиной реориентации лиганда Sal⁻ авторы [28] считают специфику исходной реакции, протекающей в условиях кинетического контроля. Комплекс XV получен при взаимодействии TcOCl₄⁻ с пятикратным избытком GlusalH₂ в метаноле. Присутствие хелатирующего лиганда Sal в конечном продукте не является результатом гидролиза лиганда Glusal²⁻ до координации, так как прямая реакция TcOCl₄, GlusalH₂ и SalH, взятых в стехиометрическом соотношении 1:1:1, не приводит к образованию комплекса XV. Более того, исходная реакция легко протекает только в среде метанола (и лишь с малым выходом в среде EtOH), тогда как в ацетоне, тетрагидрофуране и диметилсульфоксиде реакция не идет. Согласно [28], роль растворителя весьма велика: ТГФ, MeSO и ацетон способствуют быстрому гидролизу GlusalH₂ с образованием SalH и глюкозамина, тогда как в MeOH молекула GlusalH₂ устойчива в течение долгого времени. Авторы [28] полагают, что исходная реакция может происходить постадийно с последовательным присоединением двух лигандов GlusalH₂ и образованием двух интермедиатов: квадратно-пирами-

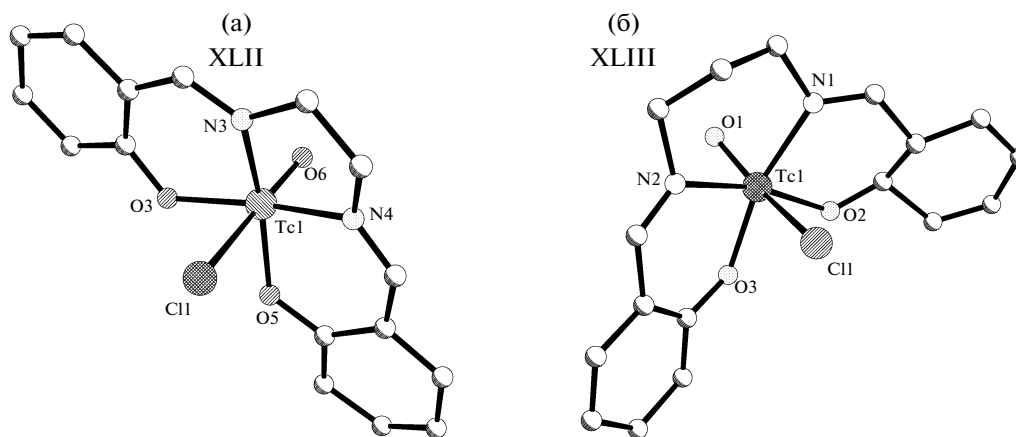


Рис. 6. Строение комплексов d^2 - TcO^{3+} с лигандами хлора в *транс*-позициях к оксолигандам: а – $[\text{TcOCl}\{(\text{Sal})_2\text{en}\}]$ (XLII), б – $[\text{TcOCl}(\text{Salpd})]$ (XLIII).

дальнего $[\text{TcOCl}(\text{Glusal})]$ с тридентатным (O, N, O) лигандом Glusal^{2-} в плоскости основания пирамиды и октаэдрического $[\text{TcO}(\text{Glusal})(\text{GlusalH})]$, в котором бидентатный лиганд GlusalH^- координирован с металлом ацидным атомом O(фенол) в *цис*-позиции и нейтральным атомом N(имин) в *транс*-положении к оксолиганду. Такой способ координации облегчает прямое присоединение образовавшегося при гидролизе GlusalH^- лиганда Sal^- через карбонильный атом O, так как связь $\text{Tc}-\text{N}(\text{Glusal})$ ослабляется в наибольшей степени. Таким образом, можно предположить, что в данном случае термодинамически менее выгодный способ координации лиганда Sal с металлом определяется условиями протекания реакции.

1.5. Строение монооксокомплексов технеция(V) с атомами хлора в *транс*-позициях к оксолигандам

Последние две строчки в табл. 3 занимают соединения TcO^{3+} с тетрадентатными (2O, 2N) лигандами – основаниями Шиффа в экваториальной плоскости октаэдра $\text{TcO}_{\text{оксо}}\text{ClO}_2\text{N}_2$ и атомами хлора в *транс*-позициях к O(оксо).

В обеих структурах $[\text{TcOCl}\{(\text{Sal})_2\text{en}\}]$ (XLII) [22] (рис. 6а) ($(\text{Sal})_2\text{enH}_2 = \text{N,N}$ -этилен-бис(салицилиденимин)) и $[\text{TcOCl}(\text{Salpd})]$ (XLIII) [57] (рис. 6б) ($\text{H}_2\text{Salpd} = \text{N,N}'$ -пропан-1,3-диил-бис(салицилиденимин)) при конкуренции ацидолиганда хлора и ацидоатомов кислорода двухзарядных лигандов – оснований Шиффа *транс*-позицию к оксолиганду занимают лиганды Cl^- . Эти случаи достаточно редки. Как видно из табл. 3, в остальных одиннадцати структурах (XXI–XXXI [34–42]), содержащих от одного до трех галогенидных лигандов (Cl, Br), *транс*-позицию к O(оксо) занимает ацидоатом кислорода органического полидентатного лиганда. Связи $\text{Tc}-\text{Cl}_{\text{транс}}$ в структурах XLII и XLIII (соответственно 2.527(4) и

2.44(1) Å) вследствие *транс*-эффекта оксолиганда удлинены по сравнению со стандартной (“ожидаемой”) величиной $\text{Tc}-\text{Cl}_{\text{ст}}$ (2.39 Å [4]) и связями $\text{Tc}-\text{Cl}_{\text{цис}}$ 2.328–2.437 Å (средн. 2.381 Å) в пятнадцати комплексах TcO^{3+} , содержащих атомы хлора в *цис*-положениях к O(оксо): II–V (табл. 1); X, XIV (табл. 2); XXI–XXVI, XXVIII–XXXI (табл. 3).

В двух независимых молекулах XLII атомы Tc смещены из экваториальных плоскостей O_2N_2 к оксолигандам на 0.25 и 0.28 Å. В структуре XLIII аналогичная величина смещения составляет 0.34 Å, а две салицилальдиминные группы в ней изогнуты по типу “зонтика” (двугранный угол между их плоскостями 38.6°).

2. ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ МОНОМЕРНЫХ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ ДИОКСОКОМПЛЕКСОВ ТЕХНЕЦИЯ(V)

В данной главе обсуждается строение двенадцати соединений, содержащих фрагмент TcO_2^+ (XLIV–LV, табл. 4) [58–66]. Как сказано во Введении [1–3], взаимное расположение двухкратно-связанных оксолигандов в диоксокомплексах металлов V–VII групп определяется электронной конфигурацией атома M. В соединениях d^2 -M фрагмент MO_2 (в частности, TcO_2^+) всегда имеет *транс*-строение.

2.1. Строение диоксокомплексов технеция(V) TcO_2L_4^+ с монодентатными лигандами одного сорта

В этом разделе рассмотрена кристаллическая структура четырех соединений общей формулы $[\text{TcO}_2\text{L}_4]\text{A} \cdot n\text{Solv}$ (XLIV–XLVII) [58–60]. Комплексный катион $[\text{TcO}_2\text{L}_4]^+$ в этих соединениях содержит четыре нейтральных лиганда L одного

Таблица 4. Геометрические параметры (Å, град) мономерных октаэдрических диоксокомплексов d^2 -Tc(V)

Соединение	Tc=O	Средн. Tc–L _{цис}	Угол OTcO	Литература
XLIV [TcO ₂ (BuPy) ₄](SO ₃ CF ₃) · H ₂ O	1.743(6)	2.146(7) N(BuPy)	180	[58]
XLV [TcO ₂ (Im) ₄]Cl · 2H ₂ O	1.71(2)	2.15(2) N(Im)	180	[59]
XLVI [TcO ₂ (MeIm) ₄]Cl · 3H ₂ O	1.71(2)	2.14 ₅ (2) N(MeIm)	180	[59]
XLVII [TcO ₂ (Ddim) ₄][TcO ₄] · 2ТГФ	1.763(2)	2.226(3) C(Ddim)	179.8(1)	[60]
XLVIII [TcO ₂ (PMe ₃) ₂ (Py) ₂](BPh ₄)	1.710(13)	2.253(13) N(Py) 2.418(6) P(PMe ₃)	175.1(5)	[61]
XLIX [TcO ₂ (PEt ₃) ₂ (Py) ₂](BF ₄)	1.732(7)	2.271(10) N(Py) 2.433(4) P(PEt ₃)	173.1(4)	[61]
L [TcO ₂ (En) ₂]Cl	1.747(1)	2.158(2) N(En)	178.6(3)	[62]
LI [TcO ₂ (En) ₂]I	1.767	2.138 N(En)	180	[62]
LII [TcO ₂ (Tn) ₂]I · H ₂ O	1.751(4)	2.173(5) N(Tn)	179.4(2)	[63]
LIII [TcO ₂ {Pent(AO) ₂ }] · CHCl ₃	1.744(3)	2.061(4) N(Pent(AO) ₂) 2.219(4) NH(Pent(AO) ₂)	170.2(1)	[64]
LIV [TcO ₂ (Cyclam)](ClO ₄) · H ₂ O	1.752(3)	2.126(3) N(Cyclam)	180	[65]
LV [TcO ₂ (14-Ane)](PF ₆)	1.748(2)	2.150(3) N(14-Ane) 2.396(1) S(14-Ane)	176.6(1)	[66]

сорта, координирующих атом металла монодентатно.

В двух centrosимметричных комплексных катионах структуры [TcO₂(BuPy)₄](SO₃CF₃) · H₂O (**XLIV**) [58] 4-*mpe*m-бутилпиридилные лиганды (BuPy) координируют атом Tc(V) пиридилными атомами азота. Пиридиновые циклы скручены относительно оси O=Tc=O по типу “гребного вала” и образуют с экваториальными плоскостями TcN₄ двугранные углы 62.6°–86.9° (средн. 74°). Сольватная молекула воды образует ВС с оксоатомом одного из двух независимых комплексов (O···O ~ 2.8 Å) и короткий контакт с трифлатным анионом (O···O ~ 3.2, O···F ~ 3.4 Å).

Сходным образом построены centrosимметричные комплексные катионы в структуре двух соединений [TcO₂(L)₄]Cl · nH₂O [59]: L = Im, n = 2 (**XLV**) (рис. 7а); L = MeIm, n = 3 (**XLVI**). Циклы N₂C₃ в имидазольном (Im) и 1-метилимидазольном (MeIm) лигандах структур **XLV** и **XLVI**, как и в **XLIV**, отклонены от оси O=Tc=O, образуя двугранные углы с плоскостями TcN₄ в интервале 69°–82°. Двугранные углы между плоскостями Im-колец – 88° в обоих комплексах. В структурах **XLV**, **XLVI** есть короткие контакты органического лиганда и с анионом Cl[–], и с молекулой воды: средн. O(w)···N 2.87, Cl···N 3.07, Cl···C 3.16 Å.

В соединении [TcO₂(Ddim)₄][TcO₄] · 2ТГФ (**XLVII**) [60] (рис. 7б) лиганды 1,3-диизопропил-4,5-диметилимидазол-2-илиден (Ddim) координированы с атомом технеция иным, нежели в **XLIV**–**XLVI**, монодентатным способом – через атомы углерода (а не азота) замещенного Im-цикла. Сходное с **XLVII** строение имеет аналогичный ком-

плекс рения(V) в структуре [ReO₂(Ddim)₄][PF₆] (**XLVIIa**) [60]. Авторы [60] отмечают редкость карбеновых комплексов технеция в отличие от рения: структура **XLVII** – первый пример N-гетероциклического карбена Tc(V). Расстояния Tc–C в **XLVII** (2.220(3)–2.232(3) Å, средн. 2.226(3) Å) свидетельствуют о преимущественном σ-связывании и сопоставимы по длине со связями Re–C в **XLVIIa** (2.216(4)–2.231(4) Å, средн. 2.224(4) Å). С другой стороны, в соединениях [M(=C=CHPh)Cl(DPPE)₂], DPPE = бис(дифенилфосфино)этан, M = Tc, Re [67] связи Re–C(карбен) на ~0.2 Å длиннее, чем Tc–C(карбен). Четыре лиганда Ddim в комплексах **XLVII**, **XLVIIa** расположены, как и в **XLIV**, **XLV**, по типу «гребного вала». Как необычный факт авторы [60] отмечают координацию атома металла (Tc, Re) четырьмя стерически перегруженными лигандами и высокую устойчивость соединений **XLVII**, **XLVIIa** экранированием атомов M изопропильными заместителями лигандов Ddim.

2.2. Строение диоксокомплексов технеция(V)

[TcO₂L₂L₂]⁺ с четырьмя лигандами двух сортов

Определена кристаллическая структура двух соединений указанного в заголовке типа общей формулы [TcO₂(PR₃)₂(Py)₂](BPh₄) [61], R = Me (**XLVIII**) (рис. 7в) и Et (**XLIX**), полученных реакциями [TcO₂(PR₃)₃]⁺ с пиридином в метаноле. Атомы Tc в комплексных катионах структур **XLVIII**, **XLIX** имеют искаженную *транс,цис,цис*-октаэдрическую координацию.

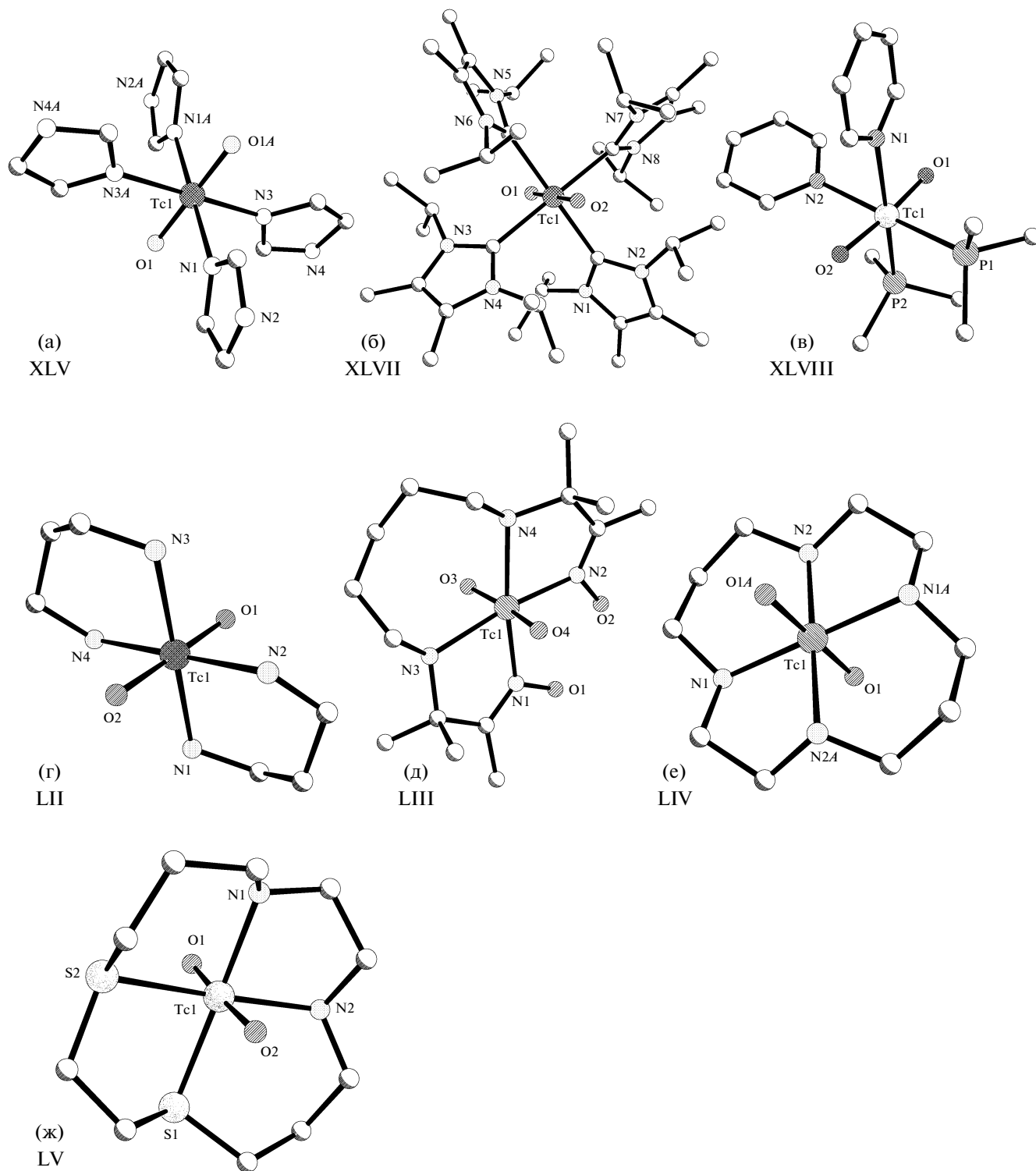


Рис. 7. Строение комплексов $d^2\text{-TcO}_2^+$ с органическими лигандами: а – $[\text{TcO}_2(\text{Im})_4]^+$ (XLV), б – $[\text{TcO}_2(\text{Ddim})_4]^+$ (XLVII), в – $[\text{TcO}_2(\text{PMe})_2(\text{Py})_2]^+$ (XLVIII), г – $[\text{TcO}_2(\text{Tn})_2]^+$ (LII), д – $[\text{TcO}_2\{\text{pent}(\text{AO})_2\}]$ (LIII), е – $[\text{TcO}_2(\text{Cyclam})]^+$ (LIV), ж – $[\text{TcO}_2(14\text{-Ane})]^+$ (LV).

В кристалле XLVIII в отличие от XLIX есть две независимые структурные единицы. Из-за стерических напряжений углы PTcP несколько увеличены (до $94.5(1)^\circ$ – $95.0(2)^\circ$). Плоскости Py -лиган-

дов примерно нормальны плоскостям P_2N_2 (соответствующие двугранные углы 74° – 104°). Двугранные углы между плоскостями двух Py -колец в трех комплексах XLVIII, XLIX лежат в ин-

тервале 83° – 109° . Углы NTcN уменьшены до $80.7(4)^\circ$ – $83.8(4)^\circ$. Связи $\text{Tc}-\text{P}$ в **XLVIII**, **XLIX** ($2.401(6)$ – $2.439(4)$ Å, средн. $2.423(5)$ Å) существенно (в среднем на 0.094 Å) короче аналогичных связей в трех соединениях $[\text{TcO}_2(\text{PR}_3)_3](\text{BF}_4)$ (**XLIXa-c**) [61], ($R = Et$, две модификации; $R = Pr$) с необычной тригонально-бипирамидальной (ТБП) координацией атомов технеция. Длины двух аксиальных связей $\text{Tc}-\text{P}_{\text{акс}}$ равны $2.506(1)$ – $2.528(2)$ Å (средн. $2.517(2)$ Å). Третья – экваториальная – связь $\text{Tc}-\text{P}_{\text{экс}}$ в комплексах **XLIXa-c** ($2.395(1)$ – $2.403(1)$ Å, средн. $2.399(1)$ Å) несколько (на 0.024 Å) короче связей $\text{Tc}-\text{P}$ в октаэдрических комплексах **XLVIII**, **XLIX** и существенно (в среднем на 0.118 Å) короче связей $\text{Tc}-\text{P}_{\text{акс}}$ в структурах **XLIXa-c**. Возможным следствием удлинения двух связей $\text{Tc}-\text{P}_{\text{акс}}$ по сравнению с третьей $\text{Tc}-\text{P}_{\text{экс}}$ авторы [61] считают уменьшение стерического напряжения в экваториальной плоскости ТБП. Вероятной причиной удлинения связей $\text{Tc}-\text{N}(\text{Py})$ в **XLVIII**, **XLIX** ($2.215(13)$ – $2.287(11)$ Å, средн. $2.259(12)$ Å) по сравнению со связями $\text{Tc}-\text{N}(\text{BuPy})$, $\text{Tc}-\text{N}(\text{Im})$ в **XLIV**, **XLV** (средн. $2.15(2)$ Å) и в других соединениях в табл. 4 ($\text{Tc}-\text{N}$ 2.061 – 2.219 Å), по мнению авторов [61], является транс-влияние фосфиновых лигандов, а одной из причин искажения октаэдров $\text{TcO}_2\text{P}_2\text{N}_2$ в структурах **XLVIII**, **XLIX** – диамагнетизм соединений.

2.3. Строение диоксокомплексов технеция(V) $[\text{TcO}_2(\text{L})_2]^+$ с бидентатно-хелатными органическими лигандами

В данном разделе рассматривается структура трех комплексных катионов общей формулы $[\text{TcO}_2(\text{L})_2]X \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**L–LII**) [62, 63], содержащих два бидентатно-хелатных лиганда L .

В сходных по строению, но неизоструктурных кристаллах $[\text{TcO}_2(\text{En})_2]X$ [62], $X = \text{Cl}$ (**L**) и **I** (**LI**), комплексные катионы $[\text{TcO}_2(\text{En})_2]^+$ различаются конфигурацией: $\delta\delta$, $\lambda\lambda$ в комплексе **L** (в общей позиции); $\lambda\delta$, $\delta\lambda$ в двух centrosимметричных комплексах структуры **LI**. Конформация двух металлоциклов TcN_2C_2 различна: конверт с “клапаном” – атомом углерода (в структуре **L** отклонение атомов C1 и C2 от плоскости TcN_2 соответственно 0.64 и -0.03 Å) и асимметричная *gosh* (C3 0.54 , C4 -0.17 Å). Величина внутрициклического угла NTcN в структурах **L**, **LI** составляет в среднем 80.2° . Авторы [62] отмечают сходство строения комплексного катиона $[\text{TcO}_2(\text{L})_2]^+$ в **L**, **LI** и в комплексах $[\text{ReO}_2(\text{En})_2]^+$ [68], $[\text{ReO}_2(\text{Py})_4]^+$ [69], $[\text{OsO}_2(\text{En})_2]^{2+}$ [70].

В структуре $[\text{TcO}_2(\text{Tn})_2]\text{I} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**LII**) [63] (рис. 7г) бидентатно-хелатные триметилендиаминные лиганды (Tn) координируют атом технеция, как и в **L**, **LI**, атомами азота. Шестичленные

металлоциклы TcN_2C_3 имеют наиболее стабильную (по сравнению с конформацией твист и ванны [71]) конформацию кресла с амплитудой гофрировки $Q = 0.567(3)$ и $0.589(7)$ Å [72]. Сходное строение, геометрические параметры и конформацию хелатных циклов имеет комплекс $[\text{ReO}_2(\text{Tn})_2]^+$ в соединении аналогичного с **LII** состава [73]. Комплексные катионы и кристаллизационные молекулы воды в структуре **LII** объединены ВС в линейные цепочки $(\text{O}(\text{оксо})\cdots\text{H}(\text{H}_2\text{O}))$ 2.0 – 2.5 Å. Кроме того, комплексы соединены посредством ВС между собой и с анионами йода $(\text{O}(\text{оксо})\cdots\text{H}(\text{N})$ 2.1 , $\text{I}\cdots\text{H}(\text{N})$ 2.9 Å).

2.4. Строение диоксокомплексов технеция(V) $[\text{TcO}_2(\text{L})]^{n+}$ ($n = 0, 1$) с тетраденатно-хелатными лигандами

Определена структура трех соединений (**LIII–LV**) [64–66], содержащих комплексную молекулу ($n = 0$) или комплексный катион ($n = 1$) $[\text{TcO}_2(\text{L})]^{n+}$. Лиганды L координируют атомы Tc(V) тетраденатным тетра(хелатным) способом.

В соединении $[\text{TcO}_2\{\text{Pent}(\text{AO})_2\}] \cdot \text{CHCl}_3$ (**LIII**) [64] (рис. 7д) макроциклический лиганд 3,3,11,11-тетраметил-4,10-дiazатридекан-2,12-дион диоксимат, $\text{N}_4\text{O}_2\text{C}_{15}\text{H}_{31}$ ($\text{Pent}(\text{AO})_2^-$) теряет при координации с атомом металла один протон – у атома $\text{O}(\text{оксим})$, стабилизируя структуру прочной внутримолекулярной ВС $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$. В кристалле есть две независимые молекулы сходного строения. Связи $\text{Tc}-\text{NH}(\text{амин})$ с протонированными атомами азота ($2.201(4)$ – $2.235(4)$ Å, средн. $2.219(4)$ Å) существенно (в среднем на 0.158 Å) длиннее, чем $\text{Tc}-\text{N}(\text{амид})$ ($2.054(4)$ – $2.068(4)$ Å, средн. $2.061(4)$ Å). Молекулы попарно объединены в centrosимметричные димеры посредством ВС $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}(\text{оксо})$. В каналах между комплексными молекулами расположены ориентационно неупорядоченные сольватные молекулы трихлорметана. Авторы [64] отмечают образование при координации с атомом металла, кроме двух пятичленных хелатных колец TcN_2C_2 и шестичленного H -цикла $\text{TcN}_2\text{O}_2\text{H}$ необычного восьмичленного гофрированного металлоцикла TcN_2C_5 .

В отличие от **LIII** в монооксокомплексах $[\text{TcO}\{\text{En}(\text{AO})_2\}]$ (**LIIIa**) [65] и $[\text{TcO}\{\text{Pn}(\text{AO})_2\}]$ (**LIIIb**) [74] (Pn = пропилендиамин), содержащих соответственно 12- и 13-звенные макроциклические лиганды, последние трижды депротонированы – по двум аминным атомам азота и оксимному атому кислорода. В тетрагонально-пирамидальных комплексах ($4\text{N}_{\text{экс}}+\text{O}(\text{оксо})_{\text{акс}}$) **LIIIa**, **LIIIb** связи $\text{Tc}-\text{N}(\text{амин})$ ($1.881(2)$ – $1.917(3)$ Å, средн. $1.902(3)$ Å) в среднем на 0.317 Å короче, чем $\text{Tc}-\text{NH}(\text{амин})$ в **LIII**, а связи $\text{Tc}-\text{N}(\text{амид})$ ($2.062(2)$ –

2.093(4) Å, средн. 2.076(3) Å) соизмеримы по длине с аналогичными связями в **LIII**.

Два комплексных катиона в соединениях $[\text{TcO}_2(\text{Cyclam})]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**LIV**) [65] (рис. 7е) и $[\text{TcO}_2(14\text{-Ane})]\text{PF}_6$ (**LV**) [66] (рис. 7ж) содержат 14-звенные нейтральные макроциклические лиганды: 1,4,8,11-тетраазациклотетрадекан, $\text{N}_4\text{C}_{10}\text{H}_{24}$ (*Cyclam*) и 1,4-дитиа-8,11-диазациклотетрадекан, $\text{S}_2\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ (14-*Ane*) соответственно.

В двух centrosимметричных комплексах $[\text{TcO}_2(\text{Cyclam})]^+$ структуры **LIV** органический лиганд, как сказано выше, выполняет тетраденатную (4N) функцию, замыкая четыре металлоцикла TcN_2C_2 . Авторы [65] на основе анализа имеющихся литературных данных делают два существенных умозаключения.

– Октаэдрические диоксокомплексы Tc(V) и Re(V) образуются на основе ахиральных нейтральных лигандов – слабых π -доноров (*En*, *Py*, *Cyclam*). При участии отрицательно заряженных лигандов – сильных π -доноров (Cl^- , $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}^-$, SCHC(O)S^-) – реализуются пятикоординационные монооксокомплексы Tc(V) , Re(V) .

– Среднее расстояние Tc-N 2.216(3) Å в **LIV** – наибольшее среди расстояний $M\text{-N}(\text{Cyclam})$ в структурно изученных к 1981 г. соединениях (Ni(II)-N 2.065(2) Å [75], Cu(II)-N 2.02(4) Å [76], Co(II)-N 1.980(4) Å [77], Ni(III)-N 1.968(5) Å [65]). Конформационный анализ насыщенных макроциклических тетраминов и их комплексов с металлами [78] показал, что энергия напряжения минимизируется в случае *Cyclam* при расстояниях $M\text{-N} \sim 2.07$ Å. Возможной причиной увеличения расстояний $\text{Tc-N}(\text{Cyclam})$ в **LIV**, по мнению авторов [65], является стерическое напряжение (отталкивание) с участием кратно-связанных оксолигандов.

В комплексе $[\text{TcO}_2(14\text{-Ane})]^+$ структуры **LV** транс,цис,цис-октаэдрическая координация ато-

ма металла создается аксиальными оксолигандами и двумя парами атомов азота и серы тетраденатного тетра(хелатного) лиганда 14-*Ane*. Комплексные катионы попарно объединяются в centrosимметричные димеры межиионными ВС $\text{N-H}\cdots\text{O}(\text{оксо})$ ($\text{H}\cdots\text{O}$ 1.90 Å). Далее димеры типа «сэндвича» соединены катион-анионными ВС $\text{N-H}\cdots\text{F}$ ($\text{H}\cdots\text{F}$ 2.13 и 2.56 Å).

Макроциклические лиганды *Cyclam* в **LIV** и 14-*Ane* в **LV** имеют эндо-конформацию с НЭП гетероатомов, направленными в центры полостей макроциклов.

3. СТРОЕНИЕ МОНОЯДЕРНЫХ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ ТРИОКСОКОМПЛЕКСОВ d^0 -ТЕХНЕЦИЯ(VII)

Координационные соединения технеция в высшей степени окисления +VII достаточно редки в отличие от его гомолога – рения(VII), соединения которого распространены более широко. В качестве особенности, отличающей мономерные октаэдрические комплексы технеция(VII) от рения(VII), отметим, что в первом случае структурно охарактеризованы только триоксокомплексы $d^0\text{-TcO}_3^+$, тогда как для $d^0\text{-Re(VII)}$ известны примеры структуры и моно-, и ди-, и триоксо соединений $d^0\text{-ReO}_n$, $n = 1, 2, 3$.

Известна структура всего шести соединений, содержащих фрагмент TcO_3^+ (**LVI-LXI**) [15, 16, 29] (табл. 5), в которых триоксогруппа имеет типичное для мономерных октаэдрических комплексов d^0 -металлов(V-VII) цис,цис-строение (граневый изомер).

В двух соединениях общей формулы $[\text{TcO}_3\text{Cl}(L)]$, где $L = 2,2'$ -бипиридил (**LVI**) [29] и 1,10-фенантролин (**LVII**) [29] (рис. 8а), координационный полиэдр атома Tc достраивается до искаженного октаэдра двумя атомами азота бидентатно-хелатного лиганда *Bipy* (*Phen*) и атомами

Таблица 5. Геометрические параметры (Å, град) мономерных октаэдрических триоксокомплексов $d^0\text{-Tc(VII)}$

Соединение		Tc=O	Средн. $\text{Tc-L}_{\text{транс}}$	Средн. OTcO	Средн. L_mTcL_m	(Δ')	Литература
LVI	$[\text{TcO}_3\text{Cl}(\text{Bipy})]$	1.717(1)	2.532(1) Cl 2.248(1) N(<i>Bipy</i>)	105.6(1)	76.3(1)	(0.142) (0.138)	[29]
LVII	$[\text{TcO}_3\text{Cl}(\text{Phen})]$	1.720(1)	2.505(1) Cl 2.267(1) N(<i>Phen</i>)	105.5(1)	75.7(1)	(0.115) (0.157)	[29]
LVIII	$[\text{TcO}_3(\text{Bpza})]$	1.686(3)	2.155(3) O(<i>Bpza</i>) 2.269(3) N(<i>Bpza</i>)	104.9(2)	76.8(1)	(0.075) (0.159)	[29]
LIX	$[\text{TcO}_3(\text{Tacnb})]\text{Cl}$	1.706	2.227 NH(<i>Tacnb</i>) 2.343 N(<i>Tacnb</i>)	106.8	74.7	(0.117) (0.233)	[16]
LX	$[\text{TcO}_3(\text{Tacnbac})]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.718(4)	2.225(5) NH(<i>Tacnbac</i>) 2.286(5) N(<i>Tacnbac</i>)	106.4(2)	75.4(2)	(0.115) (0.176)	[16]
LXI	$[\text{TcO}_3(\text{Tacn})]\text{Br}$	1.703(4)	2.239(4) NH(<i>Tacn</i>)	106.5(2)	73.9(2)	(0.129)	[15]

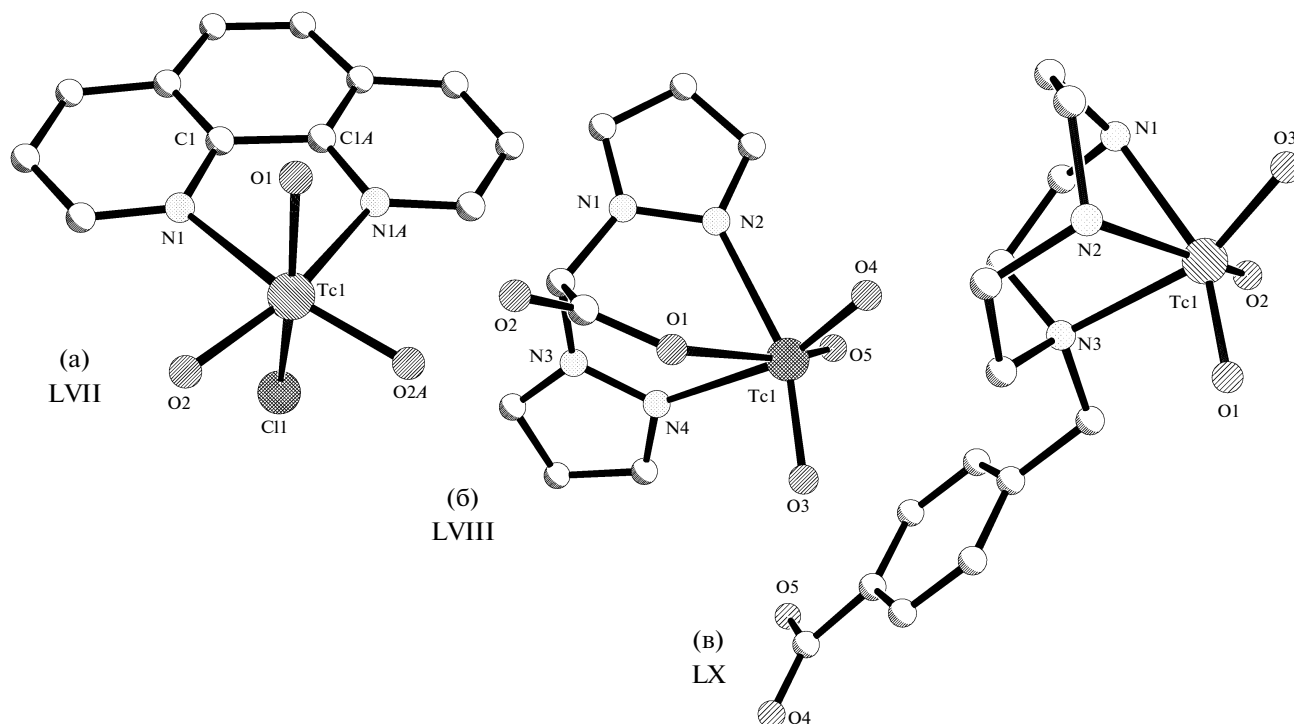


Рис. 8. Строение комплексов d^0 - TcO_3^+ с органическими лигандами: а – $[\text{TcO}_3\text{Cl}(\text{Phen})]^+$ (LVII), б – $[\text{TcO}_3(\text{Bpza})]^-$ (LVIII), в – $[\text{TcO}_3(\text{Tacnbae})]^+$ (LX).

хлора. Моноклинные кристаллы **LVI** и **LVII** близки по строению, объему решетки и симметрии (пр. гр. $I2/m$, $Z = 4$; $V = 1130.01(2)$ и $1206.25(5) \text{ \AA}^3$ соответственно). В обеих структурах атомы Tc, O1 и Cl находятся на плоскости m . Атом технеция располагается статистически неупорядоченно в двух позициях выше и ниже плоскости атомов N1, N1A, C1, C1A, отстоящих от нее на 0.368 и 0.424 \AA в **LVI**, 0.334 и 0.285 \AA в **LVII**. Заселенности позиций 0.98 и 0.02 в **LVI**, 0.94 и 0.06 в **LVII**. Связи Tc–O(2), *транс* к Tc–N (1.703(2) и 1.706(1) \AA), короче соответственно на 0.011 и 0.043 \AA , чем Tc–O1, *транс* к Tc–Cl (1.714(2) и 1.749(2) \AA), – по мнению авторов [29], вследствие структурного проявления *транс*-влияния хлоро-лиганда. Связь Tc–N(*Bipy*) в **LVI** (2.248(1) \AA) на 0.019 \AA короче, чем Tc–N(*Phen*) в **LVII** (2.267(1) \AA) вследствие того, что бипиридил более сильный лиганд, чем фенантролин. Авторы [29] отмечают большое увеличение углов OTcO (до 104.3(1)° и 107.9(1)° в **LVI**; 104.3(1)° и 108.0(1)° в **LVII**) от 90° почти до идеального тетраэдрического 109.4°. Аналогичное увеличение углов OTcO (в среднем до 104.9°–106.8°) имеет место во всех шести структурах **LVI**–**LXI** (табл. 5). Этот факт объясняется тенденцией к минимизации стерического отталкивания трехкратно-связанных оксолигандов [79]. Атомы Tc (основная позиция) отстоят от плоскости O₃(оксо) в **LVI**, **LVII** соответственно на 0.673 и 0.677 \AA . Отмечается сходство строения и геомет-

рических параметров комплексов **LVI**, **LVII** и их ренийевых аналогов $[\text{ReO}_3\text{Cl}(L)]$, $L = \text{Bipy}$ [80], *Phen* [81].

В соединении $[\text{TcO}_3(\text{Bpza})]^-$ (**LVIII**) [29] (рис. 8б) моноанионный лиганд ди-1*H*-пиразол-1-илацетат (*Bpza*[−]) выполняет тридентатную бис(хелатную) (2N, O) функцию. Хелатные углы N(O)TcN (75.7(1)°–77.5(1)°) существенно меньше, а OTcO (104.5(2)°–105.8(2)°) больше идеального октаэдрического 90°. Лиганды подобного типа хорошо известны в химии рения тем, что стабилизируют окислительные состояния металла +1 [82], +5 [83–85], +7 [86].

В трех катионных комплексах TcO_3^+ с 1,4,7-триазаацциклононаном (*Tacn*) и его производными (*Tacn-R*) (**LIX**–**LXI**) [15, 16] органические лиганды выполняют тридентатную бис(хелатную) (3N) функцию. Геометрические параметры комплексов $[\text{TcO}_3(\text{Tacnb})\text{Cl}]$ (**LIX**) [16] ($R = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), $[\text{TcO}_3(\text{Tacnbae})\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (**LX**) [16] ($R = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$) и $[\text{TcO}_3(\text{Tacn})\text{Br}]$ (**LXI**) [15] приведены в табл. 5, строение **LX** показано на рис. 8в.

Соединение **LXI** получено при быстром окислении на воздухе монооксокомплекса технеция(V), $[\text{TcO}(\text{Ed})(\text{Tacn})\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (**V**), синтезированного реакцией $(\text{NBu}_4)[\text{TcOCl}_4]$ с этиленгликолем (*Ed*) и *Tacn* в *MeOH*. При взаимодействии **V** с разбавленной соляной кислотой происходит вос-

становление Tc(V) до Tc(III) и образование [TcCl₂(H₂O)(Tact)]Cl (Va). В структуре LXI (пр. гр. P6₃) атом Tc находится на тройной оси. Комплексные катионы и анионы брома объединены посредством ВС в 2D-слои. Связи Tc–N(H) в LXI (2.239 Å), как обычно, существенно удлиненны вследствие СПТВ, сопоставимы по длине с аналогичными связями в структурах LIX (2.227 Å) и LX (2.225 Å) и заметно короче связей Tc–N(CH₂) в этих структурах (соответственно 2.343 и 2.286 Å). Отметим, что все связи Tc(VII)–N(H), Tc(VII)–N(CH₂) в структурах LIX–LXI заметно длиннее, чем Tc(III)–N(H) в Va (2.10–2.13 Å, средн. 2.12 Å).

4. СРАВНЕНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МОНОМЕРНЫХ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ МОНО-, ДИОКСОКОМПЛЕКСОВ d^2 -Tc(V) И ТРИОКСОСОЕДИНЕНИЙ d^0 -Tc(VII)

В табл. 6 приведены усредненные геометрические характеристики соединений, указанных в шапке главы 4.

Неравноценность по длине связей Tc=O, Tc–X(*транс*) в соединениях I–LXI приводит к закономерным искажениям координационного октаэдра атома технеция. Атомы металла смещены из центров полиэдров на 0.2–0.4 Å к вершине (=O) или грани (=O₃) моно- и триоксокомплексов d^2 -Tc(V) и d^0 -Tc(VII) соответственно. Ввиду отталкивания электронных облаков кратно-связанных лигандов углы O=Tc=O в комплексах d^0 -TcO₃ увеличены по сравнению с идеальным значением 90° (в среднем до 104.9°–106.8° в соединениях LVI–LXI, табл. 5), а противолежащие углы X(*транс*)TcX(*транс*) (73.9°–76.8°) в той же степени уменьшены.

Отметим два основных фактора, влияющих на длину кратной связи металл–кислород.

– Электронная конфигурация металла: расстояния Tc=O(оксо) (как и расстояния M–O(оксо) для металлов V–VII групп) уменьшаются в ряду $d^2 > d^1 > d^0$, и в этом же ряду увеличивается структурное проявление *транс*-влияния оксолиганда – удлиняются связи M–X_{*транс*} [7].

– Увеличение числа концевых оксолигандов понижает формальную кратность связи M=O в октаэдрических комплексах d -металлов V–VII групп. В соответствии с этим расстояния Tc=O в монооксокомплексах Tc(V) заметно короче (в среднем на 0.089 Å), чем в диоксо соединениях Tc(V) (соответственно 1.650 и 1.739 Å, табл. 6). В монооксокомплексах d^2 -Tc(V), содержащих дополнительный кратно-связанный лиганд RO[–], связи Tc=O (средн. 1.663 Å) несколько длиннее (в среднем на 0.013 Å), чем в монооксо соединениях d^2 -Tc(V). Связи Tc=O в триоксо комплексах d^0 -Tc(VII) (1.708 Å) длиннее, чем в монооксо соединениях d^2 -Tc(V) (в среднем на 0.058 Å), но короче, чем в диоксо комплексах d^2 -Tc(V) (на 0.031 Å). Здесь имеет место наложение двух упомянутых выше факторов: уменьшение кратности связи M=O при увеличении числа оксолигандов (от одного до трех), и укорочение связей M=O(оксо) при переходе от d^2 - к d^0 -комплексам металлов V–VII групп. Сходные результаты получены ранее Майером [87]: для монооксо комплексов d^2 -Tc(V) среднее расстояние Tc=O 1.661 ± 0.025 Å (20 примеров), для диоксо соединений d^2 -Tc(V) – 1.742 ± 0.015 Å (семь структур). Данные для триоксо комплексов d^0 -Tc(VII) в [87] отсутствуют.

Таблица 6. Сравнительные геометрические характеристики моноядерных октаэдрических монооксо-[Tc^V(=O)], диоксо-[Tc^V(=O)₂] и монооксо комплексов [Tc^V(=O)(=O[–])] d^2 -технеция(V) с дополнительным кратно-связанным лигандом =O[–], а также триоксо комплексов [Tc^{VII}(=O)₃] d^0 -технеция(VII)

Связь	Tc ^V (=O)	Tc ^V (=O)(=O [–])	Tc ^V (=O) ₂	Tc ^{VII} (=O) ₃
Tc=O	1.612–1.675(20) (ср. 1.650)	1.630–1.700(22) (ср. 1.663)	1.710–1.763(12) (ср. 1.739)	1.686–1.720(6) (ср. 1.708)
Tc–N(т.)	2.162–2.274(8) (ср. 2.251)			2.227–2.343(6) (ср. 2.263)
Tc–N(ц.)	1.974–2.229(17) (ср. 2.137)			(0.115–0.233)(6) ср.(0.153)
Δ(Δ') _{Tc–N}	0.030–0.172(7) (ср. 0.114)			2.155(1)
Tc–O(т.)	2.147–2.384(12) (ср. 2.243)	1.855–2.120(20) (ср. 1.993)		
Tc–O(ц.)	1.902–2.043(11) (ср. 1.959)	1.892–2.153(14) (ср. 2.018)		
Δ(Δ') _{Tc–O}	0.104–0.345(5) (ср. 0.284)	–0.133–+0.071(11) (ср. –0.025)		(0.075)
Tc–Cl(т.)	2.44; 2.527(2) (ср. 2.484)			2.505; 2.532(2) ср. (2.519)
(Δ') _{Tc–Cl}	(0.05; 0.137)(2) ср.(0.094)			(0.115; 0.142) ср. (0.129)

Примечание. Для каждой связи приводится интервал значений (в скобках – число примеров) и средняя величина (в скобках). Для параметра Δ (Δ') приводится интервал значений в конкретной структуре (в скобках – число примеров), далее (в скобках) – разница средних значений (Tc–X_{т.}) – (Tc–X_{ц.}) для данного типа связей. Символами “т.” и “ц.” обозначены связи соответственно в *транс*- и *цис*-позициях к Tc=O(оксо).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение отметим, что соединения технеция, в частности мономерные октаэдрические комплексы Tc(V), Tc(VII), изучены в существенно меньшей степени, чем соединения рения — аналога и соседа по Периодической таблице. Тем не менее рассмотренные в данном обзоре особенности строения 55 моно- и диоксокомплексов Tc(V), как и шести триоксо соединений Tc(VII), выявляют ряд общих черт, типичных для комплексов d^0 -, d^2 -металлов V–VII групп (V, Mo, W, Re и др.). В дальнейшем планируется рассмотреть особенности строения мономерных октаэдрических оксокомплексов рения в сопоставлении с аналогичными соединениями технеция.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Порай-Кошиц М.А., Гилинская Э.А. // Кристаллохимия. Итоги науки и техники. М.: ВИНТИ, 1966. С. 126.
2. Порай-Кошиц М.А., Атовмян Л.О. // Координационная химия. 1975. Т. 1. С. 1271.
3. Griffith F., Wicking C. // J. Chem. Soc. A. 1968. P. 379.
4. Порай-Кошиц М.А. // Изв. Югосл. кристаллограф. центра. 1974. Т. 9. С. 19.
5. Порай-Кошиц М.А., Атовмян Л.О. // Кристаллохимия и стереохимия координационных соединений молибдена. М.: Наука, 1974. 231 с.
6. Shustorovich E.M., Porai-Koshits M.A., Buslaev Yu.A. // Coord. Chem. Rev. 1975. V. 17. P. 1.
7. Порай-Кошиц М.А., Сергиенко В.С. // Успехи химии. 1990. Т. 59. С. 86.
8. Pearson R.G. // J. Am. Chem. Soc. 1963. V. 85. P. 3533.
9. Seifert S., Munze R., Johansen B. // Technetium in Chem and Nucl. Medicine Ed. Cortina International: Verona, Italy. 1983. P. 19.
10. Allen F.H. // Acta Cryst. B. 2002. V. 58. P. 380.
11. Papachristou M., Pirmettis C., Tsoukalas C. et al. // Inorg. Chem. 2003. V. 42. P. 5778.
12. Pearlstein R.M., Lock C.J.L., Faggiani R. et al. // Inorg. Chem. 1988. V. 27. P. 2409.
13. Thomas R.W., Estes G.W., Elder R.C., Deutsch E. // J. Am. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 4581.
14. Tisato F., Refosco F., Moresco A. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1990. P. 2225.
15. Braband H., Abram U. // Inorg. Chem. 2006. V. 45. P. 6589.
16. Braband H., Tooyama Y., Fox T., Alberto R. // Chem. Eur. J. 2009. V. 15. P. 633.
17. Roadt A., Leipold J.G., Deutsch E.A., Sullivan J.C. // Inorg. Chem. 1992. V. 31. P. 1080.
18. Purcell W., Roadt A., Basson S.S., Leipoldt J.G. // Trans. Met. Chem. 1990. V. 15. P. 239.
19. Roadt A., Leipoldt J.G., Basson S.S., Potgieter I.M. // Trans. Met. Chem. 1990. V. 15. P. 439.
20. Mantegazzi D., Ianoz E., Lerch P., Tatsumi K. // Inorg. Chim. Acta. 1990. V. 167. P. 195.
21. Brugnati M., Marchesi E., Marchi A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2005. V. 358. P. 363.
22. Jurisson S., Lindoy L.F., Dancey K.P. et al. // Inorg. Chem. 1984. V. 23. P. 227.
23. Stassinopoulou C.I., Mastrostamatis S., Papadopoulos M. et al. // Inorg. Chim. Acta. 1991. V. 189. P. 219.
24. Kurti L., Papagiannopoulou D., Papadopoulos M. et al. // Inorg. Chem. 2003. V. 42. P. 2960.
25. Thomas R.W., Heeg M.J., Elder R.C., Deutsch E. // Inorg. Chem. 1985. V. 24. P. 1472.
26. Cotton F.A., Lippard S.J. // Inorg. Chem. 1965. V. 4. P. 1621.
27. Nguyen Hung Huy, Abram U. // Inorg. Chem. 2007. V. 46. P. 5310.
28. Duatti A., Marchi A., Magon L. et al. // Inorg. Chem. 1987. V. 26. P. 2182.
29. Tooyama Y., Braband H., Spinder B. et al. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 257.
30. Nguyen Hung Huy, Deflon V.M., Abram U. // Eur. J. Inorg. Chem. 2009. P. 3179.
31. Franklin K.J., Howard-Lock H.E., Lock C.J.L. // Inorg. Chem. 1982. V. 21. P. 1941.
32. Leibnitz P., Reck G., Pietzsch H.-J., Spies H. // Forsch. Rossendorf (Ber.). 2001. B. 311. S. 60.
33. Permittes I., Mastrostamatis S., Papadopoulos M. et al. // J. Labelled Radiopharm. 1994. V. 34. P. 817.
34. Honguan Luo, Rettig S.J., Orvig C. // Inorg. Chem. 1993. V. 32. P. 4491.
35. Duatti A., Marchi A., Rossi R. et al. // Inorg. Chem. 1988. V. 27. P. 4208.
36. Pietzsch H.-J., Spies H., Leibnitz P. et al. // Polyhedron. 1993. V. 12. P. 187.
37. Bolzati C., Tisato F., Refosco F., Bandoli G. // Inorg. Chim. Acta. 1996. V. 247. P. 125.
38. Rochon F.D., Melanson R., Kong P.-C. // Inorg. Chim. Acta. 1997. V. 254. P. 303.
39. Bandoli G., Mazzi U., Clemente D.A., Roncari E. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1982. P. 2455.
40. Wilcox B.E., Heeg J., Deutsch E. // Inorg. Chem. 1984. V. 23. P. 2962.
41. Shuter E., Hoveyda H.R., Karunaratne V. et al. // Inorg. Chem. 1996. V. 36. P. 368.
42. Wilcox B.E., Cooper J.N., Elder R.C., Deutsch E. // Inorg. Chim. Acta. 1988. V. 142. P. 55.
43. Baldes J., Colmanet S.F., Mackay M.F. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1988. P. 1725.
44. Mazzi U., Refosco F., Tisato F. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1986. P. 1623.
45. Gerber T.I.A., Hosten E., Mayer P., Knoesen O. // J. Coord. Chem. 2007. V. 60. P. 1763.
46. Gerber T.I.A., Preez J.G.H., Jacobs R., van Brecht B.J.A.M. // J. Coord. Chem. 1994. V. 31. P. 31.
47. Refosco F., Tisato F., Mazzi U. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1988. P. 611.
48. Liu S., Rettig J., Orvig C. // Inorg. Chem. 1991. V. 30. P. 4915.
49. Kastner M.E., Fackler P.H., Clarke M.J., Deutsch E. // Inorg. Chem. 1984. V. 23. P. 4683.

50. *Vanderheyden J.-L., Ketring A.R., Libson K. et al.* // Inorg. Chem. 1984. V. 23. P. 3184.
51. *Fackler P.H., Kastner M.E., Clarke M.J.* // Inorg. Chem. 1984. V. 23. P. 3968.
52. *Refosco F., Tisato F., Bandoli G. et al.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1993. P. 605.
53. *Tisato F., Refosco F., Moresco A. et al.* // Inorg. Chem. 1995. V. 34. P. 1779.
54. *Bandoli G., Mazzi U., Roncari E.* // Coord. Chem. Rev. 1982. V. 44. P. 191.
55. *Clarke M.J., Podbielski L.* // Coord. Chem. Rev. 1987. V. 78. P. 253.
56. *Kamenar B., Prout C.K.* // J. Chem. Soc. A. 1970. P. 2379.
57. *Bandoli G., Nicolini M., Mazzi U., Refosco F.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1984. P. 2505.
58. *Kastner M.E., Fackler P.H., Clarke M.J., Deutsch E.* // Inorg. Chem. 1984. V. 23. P. 4683.
59. *Fackler P.H., Lindsay M.J., Clarke M.J., Kastner M.E.* // Inorg. Chim. Acta. 1985. V. 109. P. 39.
60. *Barband H., Zahn T., Abram U.* // Inorg. Chem. 2003. V. 42. P. 6160.
61. *Rochon F.D., Melanson R., Kong P.-Ch.* // Inorg. Chem. 1998. V. 37. P. 87.
62. *Kastner M.E., Lindsay M.J., Clarke M.J.* // Inorg. Chem. 1982. V. 21. P. 2037.
63. *Kremer C., Gancheff J., Kremer E. et al.* // Polyhedron. 1997. V. 16. P. 3311.
64. *Jurisson S., Aston K., Fair C.K. et al.* // Inorg. Chem. 1987. V. 26. P. 3576.
65. *Zuckman S.A., Freeman G.M., Troutner D.E. et al.* // Inorg. Chem. 1981. V. 20. P. 2386.
66. *Ianoz E., Mantegazzi D., Lerch P. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 1989. V. 156. P. 235.
67. *Burelli A.K., Bryan J.C., Kubas G.J.* // Organomet. 1994. V. 13. P. 1067.
68. *Ходашова Т.С., Попай-Кошиц М.А., Бабешкина Г.К. и др.* // Журн. структур. химии. 1970. Т. 11. С. 783.
69. *Lock C.J.T., Turner G.* // Can. J. Chem. 1978. V. 56. P. 179.
70. *Malin J.M., Shlemper E.O., Murmann R.K.* // Inorg. Chem. 1977. V. 16. P. 1617.
71. *Jurnak F.A., Raymond K.N.* // Inorg. Chem. 1972. V. 11. P. 3149.
72. *Cramer D., Pople J.A.* // J. Am. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 1354.
73. *Kremer C., Kremer E., Dominguez S et al.* // Polyhedron. 1996. V. 15. P. 4341.
74. *Jurisson S., Shlemper E.O., Troutner D.E. et al.* // Inorg. Chem. 1986. V. 25. P. 543.
75. *Bosnich B., Mason R., Pauling P.J. et al.* // Chem. Commun. 1965. P. 97.
76. *Tasker P.A., Sklar L.* // J. Cryst. Mol. Struct. 1975. V. 5. P. 329.
77. *Endicott J.F., Lilie J., Kuszaj J.M. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 429.
78. *Martin L.Y., DeHayes L.J., Zompa L.J., Busch D.H.* // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 4046.
79. *Weighardt K., Pomp C., Nuber B., Weiss J.* // Inorg. Chem. 1986. V. 25. P. 1695.
80. *Сергиенко В.С., Ходашова Т.С., Попай-Кошиц М.А.* // Кординац. химия. 1977. Т. 3. С. 1060.
81. *Lis T.* // Acta Cryst. C. 1987. V. 43. P. 1710.
82. *Peters L., Burzlaff N.* // Polyhedron. 2004. V. 23. P. 245.
83. *Cowley A.R., Dilworth J.R., Salichou M.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2007. P. 1621.
84. *Porchia M., Papini G., Santini C. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2006. V. 359. P. 2501.
85. *Porchia M., Papini G., Santini C. et al.* // Inorg. Chem. 2005. V. 44. P. 4045.
86. *Burzlaff N., Hegelmann I.* // Inorg. Chim. Acta. 2002. V. 329. P. 147.
87. *Mayer J.M.* // Inorg. Chem. 1988. V. 27. P. 3899.