

Акционерное Общество
Радиевый институт имени В.Г. Хлопина

На правах рукописи



Сахonenкова Анна Павловна

Карбонилгидриды технеция: синтез и реакционная способность

Специальность 1.4.13. Радиохимия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Мирославов А.Е.

Санкт-Петербург

2024

Содержание

Введение.....	4
Обзор литературы.....	10
Карбонил гидриды технеция.....	10
Пентакарбонил гидрид технеция.....	10
Другие карбонилы гидриды технеция	12
Карбонил гидриды рения	15
Гидрид пентакарбонил рения	16
Синтез гидридов карбонил рения.....	19
Прямое гидрирование.....	19
Восстановление карбонильных комплексов рения.....	20
Прямое карбонилирование гидридов рения	23
Термическое разложение карбонилгидридов рения	24
Действие OH^- группы.....	26
Прямое протонирование	27
Увеличение цепи металл-металл.....	28
Реакция карбонил рения с ацетиленами.....	29
Другие реакции	30
Реакционная способность гидридов карбонил рения	31
Реакции замещения карбонильных лигандов	32
Реакции идущие с разрывом связи Re-H.....	34
Реакции с кислотами	38
Реакции с участием других лигандов	42
Реакции с разрывом связи Re-Re	44
Реакции присоединения	45
Описание эксперимента.....	47
Получение $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]\text{ClO}_4$	49
Получение $[\text{Re}(\text{CO})_6]\text{ClO}_4$	50
Получение $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$	50
Получение $[\text{}^{99}\text{TcD}(\text{CO})_5]$	51
Получение $[\text{H}^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{CO})_5]$	51

Получение $^{99}\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$	52
Получение $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{Im})_3]^+$ ($\text{Im} = \text{C}_3\text{N}_2\text{H}_3^-$)	52
Взаимодействие $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ с 2,2'-бипиридиллом	53
Взаимодействие $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ с 1,10-фенантролином	53
Получение $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{F}_3\text{CCOO})(\text{CO})_5]$	53
Взаимодействие $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ с HClO_4	54
Взаимодействие $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ с I_2	54
Термическое разложение $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$	55
Нанесение покрытий металлического ^{99}Tc	55
Отжиг покрытий металлического ^{99}Tc	56
Получение гидридов карбониллов технеция.....	57
Синтез катиона гексакарбонила технеция (I) при атмосферном давлении .	57
Гидролиз катиона гексакарбонила технеция (I)	63
Направленный синтез и характеристикация $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$	71
Свойства гидридов карбониллов технеция	78
Взаимодействие $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ с кислотами.....	78
Взаимодействие $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ с окислителями.....	81
Замещение карбонильных лигандов в $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$	82
Окислительное замещение карбонильных лигандов в $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$	83
Термическое разложение гидридов карбониллов технеция-99.....	91
Нанесение покрытий металлического технеция-99 методом осаждения из газовой фазы	94
Выводы	102
Заключение	102
Список литературы	104
Приложение	124

Введение

Технеций-99 – долгоживущий искусственный радиоактивный элемент, образующий при делении урана-235 в процессе работы ядерных реакторов. При облучении урана-235 тепловыми нейтронами выход технеция-99 составляет 6.2%, таким образом, в среднем в одном реакторе серии ВВЭР нарабатывается до 66 кг технеция-99 в год [1]. В настоящее время при переработке отработанного ядерного топлива технеций не выделяют, и он вместе с другими отходами идет на захоронение. Для понимания возможных химических превращений соединений технеция в процессе хранения и захоронения РАО и при попадании технеция в окружающую среду необходимо иметь полную информацию о возможных химических формах данного элемента, присутствующих в ядерных отходах. Технеций образует массу разнообразных соединений, в которых его степени окисления меняются от -1 до $+7$. Общеизвестно, что основная химическая форма технеция-99, присутствующая в радиоактивных отходах это пертехнетат анион, в котором технеций находится в высшей степени окисления $+7$. Однако, при переработке отработанного ядерного топлива, могут протекать нестандартные реакции, приводящие к восстановлению технеция до низковалентных состояний, стабилизированных карбонильными и нитрозильными лигандами [2–5]. В отличие от соединений технеция в высших степенях окисления, соединения технеция в низших степенях окисления (-1 , 0) практически не изучены. К такому классу соединений принадлежат карбонилгидриды технеция. Число однозначно охарактеризованных карбонилгидридных соединений технеция ограничено: $[\text{}^{99}\text{Tc}_3\text{H}_3(\text{CO})_{12}]$ [6; 7], $[\text{}^{99}\text{Tc}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-NC}_5\text{H}_4)(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_6]$ [8], $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$ [9; 10], $[\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})(\text{dppe})_2]$ [11], $[\text{HTc}(\text{CO})(\text{CNp}\text{-FAr}^{\text{DArF}_2})_4]$ [12], и $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{}^{\text{Pyr}}\text{PNP}^{\text{tBu}})(\text{CO})_2\text{H}]$ [13]. Рентгеноструктурные данные имеются только для первых трех соединений.

Даже сведения о простейшем соединении этого класса — пентакарбонилгидриде технеция $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ ограничиваются описанием его синтеза и ИК-спектроскопической характеристикой [14]. Реакционная

способность $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ практически не изучена, несмотря на то, что его аналог $[\text{ReH}(\text{CO})_5]$ применяется в качестве исходного соединения во многих неорганических синтезах. Согласно методике получения, основанной на замене Na^+ в $\text{Na}[^{99}\text{Tc}(\text{CO})_5]$ на протон действием фосфорной кислоты, степень окисления технеция в $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ должна быть -1 , и «водородный» лиганд должен быть заряжен положительно. Действительно, К. Шваху [15] помещает это соединение в главу, посвященную соединениям $\text{Tc}(-1)$. Вместе с тем, результаты наших предварительных исследований показали, что пентакарбонилгидрид технеция не проявляет явных кислотных свойств. В связи с отсутствием данных об устойчивости, природе химической связи $^{99}\text{Tc}-\text{H}$ и реакционной способности пентакарбонилгидрида технеция невозможно предсказывать его поведение и даже обнаружить в процессе переработки отработанного ядерного топлива. Для восполнения этих пробелов и была выполнена данная работа.

Объектами исследования в данной работе являются пентакарбонилгидрид технеция $[\text{TcH}(\text{CO})_5]$ и его производные, а предметом исследования – химические свойства пентакарбонилгидрида технеция.

Цель и задачи работы

Цель настоящей работы состояла в разработке эффективного метода синтеза пентакарбонилгидрида технеция и описании его химических свойств. Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие **задачи**:

1. Разработать процедуру синтеза $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ в количествах, достаточных для проведения экспериментов по изучению его реакционной способности.
2. Выявить кислотно-основные свойства $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$, путем проведения реакций с кислотами и основаниями. Выделить и характеризовать продукты реакций.

3. Изучить замещение карбонильных лигандов в $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ на N-донорные лиганды в присутствии кислорода и в инертной атмосфере. Выделить и охарактеризовать продукты реакций.
4. Изучить реакционную способность пентакарбонилгидрида технеция по отношению к влаге и воздуху.
5. Изучить термолиз $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ и охарактеризовать продукты термолиза.
6. Изучить возможность синтеза $[^{99\text{m}}\text{TcH}(\text{CO})_5]$.

Основные положения, выносимые на защиту

1. В результате щелочного гидролиза $[^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]\text{ClO}_4$ образуются карбонилгидриды технеция-99: $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ и $[^{99}\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{12}]$.
2. $[^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]\text{ClO}_4$ может быть получен при атмосферном давлении по реакции прямого карбонилирования $[^{99}\text{TcBr}(\text{CO})_5]$ в присутствии AlCl_3 в растворе CH_2Cl_2 .
3. $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ образуется в весовых количествах при восстановлении $[^{99}\text{TcBr}(\text{CO})_5]$.
4. Связь Tc-H в $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ имеет скорее ковалентную природу.
5. Замещение карбонильных групп в $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ на моно и бидентатные ароматические амины сопряжено с разрывом связи Tc-H.
6. В результате термолиза $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ при 80°C образуется $^{99}\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$, а при 300° металлический Tc-99.
7. $[^{99\text{m}}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ может быть получен при восстановлении $[^{99\text{m}}\text{TcI}(\text{CO})_5]$ боргидридом натрия в воде.

Научная новизна

Впервые было установлено, что вопреки ожиданиям $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ является довольно устойчивым соединением. Он не проявляет ни выраженных кислотных, ни выраженных гидридных свойств, и связь Tc-H в $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ имеет скорее ковалентную природу. В отличие от референтных соединений, $[^{99}\text{TcX}(\text{CO})_5]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), карбонильные группы в $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$, устойчивы к замещению на σ -донорные лиганды и могут быть замещены только после

окисления связи Тс-Н, которая легко разрушается под действием даже слабых окислителей, таких как I₂. В процессе проведения работы впервые были получены новые карбонильные комплексы технеция-99: $[\mu^3\text{-CO}_3(^{99}\text{Tc}(\text{bipy})(\text{CO})_3)_3]^{99}\text{TcO}_4$; $[\text{CO}_3(^{99}\text{Tc}(\text{phen})_2(\text{CO})_2)]^{99}\text{TcO}_4$, дикарбонильный комплекс, стабилизированный лигандами со слабыми π-акцепторными свойствами, и $[\text{CO}_3\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_2]^{99}\text{TcO}_4$, трехъядерный карбонилгидридный кластер. Данные комплексы однозначно охарактеризованы методами рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии и элементного анализа. Также впервые была разработана процедура синтеза $[\text{CO}_3\text{H}^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{CO})_2]^{99\text{m}}\text{TcO}_4$. Образование данного комплекса подтверждено методом ВЭЖХ.

Практическая значимость работы состоит в том, что автором были разработаны эффективные методики синтеза высших карбониллов технеция-99, $[\text{CO}_3\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_2]^{99}\text{TcO}_4$ и $[\text{CO}_3\text{H}^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{CO})_2]^{99\text{m}}\text{TcO}_4$ при атмосферном давлении. Описание химических и спектроскопических свойств $[\text{CO}_3\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_2]^{99}\text{TcO}_4$ позволяет обнаружить его и предсказать поведение в различных средах, в том числе в растворах, образующихся в процессе переработки отработанного ядерного топлива. Также установлено, что $[\text{CO}_3\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_2]^{99}\text{TcO}_4$ является удобным высоколетучим прекурсором для нанесения металлических покрытий технеция-99 методом МОСVD.

Личный вклад автора

Поиск, систематизация и анализ литературных данных; разработка методик синтеза целевых соединений; разработка методики и конструкции установки по нанесению покрытия металлического технеция-99 с применением $[\text{CO}_3\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_2]^{99}\text{TcO}_4$ в качестве прекурсора; подготовка и постановка экспериментов по определению продуктов и механизма гидролиза $[\text{CO}_3\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_2]^{99}\text{TcO}_4$, химических свойств $[\text{CO}_3\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_2]^{99}\text{TcO}_4$ и продуктов термического разложения $[\text{CO}_3\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_2]^{99}\text{TcO}_4$ и $[\text{CO}_3\text{H}^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{CO})_2]^{99\text{m}}\text{TcO}_4$; анализ и описание результатов экспериментов; интерпретация спектроскопических данных; обобщение полученных экспериментальных данных.

Методология и методы исследования

Основные операции проведены с применением изотопа технеция-99 ($T_{1/2} = 2.111 \cdot 10^5$ лет), дополнительно проведены эксперименты с использованием короткоживущего изотопа технеция-99m ($T_{1/2} = 6$ ч). Полученные соединения исследованы методами рентгенофазового анализа, рентгеноструктурного анализа, масс-спектропии в газовой фазе, ИК-спектропии в газовой фазе, в растворе и таблетке KBr, ^{99}Tc и ^1H ЯМР анализа, а также ВЭЖХ анализа с УФ- и гамма-детектированием.

Соответствие паспорту научной специальности

Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 1.4.13 – Радиохимия по направлению исследований: соединения радиоактивных элементов. Синтез. Строение. Свойства; получение и идентификация меченых соединений; методы радиохимического анализа.

Апробация результатов

Результаты диссертационной работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на следующих международных и российских научных конференциях: Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» 2019 г., 2021–2024 г. (Москва, Россия); Международная научно-техническая школа-семинар по ядерным технологиям для молодых ученых, специалистов, студентов и аспирантов 2019 г. (Екатеринбург, Россия); 10 years of G-RISC and Beyond Conference for celebrating 10 years of G-RISC and discussion on future perspectives of G-RISC 2019 г. (Берлин, Германия); Международная научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов атомной отрасли «КОМАНДА» 2021 г., 2023 г. (Санкт-Петербург, Россия); VI всероссийская научно-практическая конференция студентов и молодых ученых "Химия: достижения и перспективы" 2021 г. (Ростов-на-Дону, Россия); Всероссийская конференция по естественным и гуманитарным наукам с международным участием «Наука

СПбГУ–2021» 2021 г. (Санкт-Петербург, Россия); X Российская конференция Радиохимия-2022 2022 г. (Санкт-Петербург, Россия).

Публикации

Основные результаты исследования отражены в 15 работах, 3 из которых опубликованы в международных рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (RSCI, Web of Science и Scopus) и 12 в сборниках тезисов докладов российских и международных конференций.

Объем и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Материал диссертации изложен на 142 странице, содержит 57 рисунков и 14 таблиц, в списке цитируемой литературы 166 наименований.

Обзор литературы

Карбонил гидриды технеция

Электронная конфигурация технеция, как элемента VII группы, $[\text{Kr}]4d^55s^2$, способствует богатству координационной химии. Технеций встречается в степенях окисления от -1 до $+7$. Низшие степени окисления стабилизируются электроноакцепторными лигандами, например, цианидами, карбонилами. Карбонильные соединения привлекают значительное внимание благодаря своим уникальным особенностям: кинетической инертности, малому размеру и стабильности *in vivo*. Низшая степень окисления (-1), предположительно, может быть достигнута с помощью введения гидридного лиганда. Интерес к гидридным комплексам сам по себе обусловлен большим разнообразием их химических реакций, в том числе возможностью образования кластерных соединений.

Хотя карбонилгидриды технеция были открыты более 60 лет назад, работ в этом направлении совсем немного. Это особенно заметно в сравнении с развитием карбонилгидридной химии рения. К настоящему моменту подробно изучены химические свойства только одного карбонилгидрида технеция, содержащего, два трифенилфосфиновых лиганда, $\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ [9]. Сведений о его простейшем аналоге $^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5$ ограничиваются процедурой его синтеза и ИК спектроскопическими характеристиками [9].

Пентакарбонил гидрид технеция

Впервые идея синтеза $^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5$ была высказана в 1961 году J.C. Nileman et.al.. [16] Предполагалось обнаружение $^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5$ при синтезе $^{99}\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$ по методике аналогичной синтезу $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, в которой было зарегистрировано некоторое количество $\text{ReH}(\text{CO})_5$. В этом синтезе образование $\text{ReH}(\text{CO})_5$, обусловлено протонированием активной частицы $\cdot\text{Re}(\text{CO})_5$ молекулами растворителя, ТГФ. Метод заключался в обработке $^{99}\text{Tc}_2\text{O}_7$ монооксидом углерода при давлении 200 атм в растворе ТГФ и

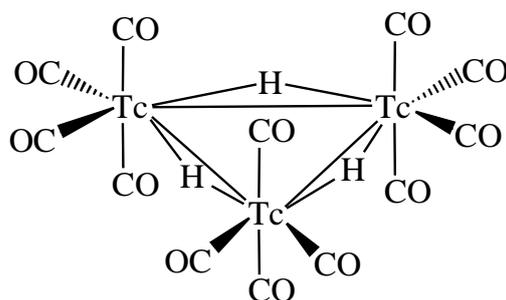
температуре 220°C. Но в этом синтезе не удалось обнаружить соединения, имеющие связь Тс-Н [16].

Годом позже эта же научная группа наблюдала образование $^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5$ по средствам инфракрасной спектроскопии в растворе циклогексана [14]. Методика заключалась в следующем: $^{99}\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$ был растворен в сухом тетрагидрофуране, к этому раствору при 0°C приливали по каплям амальгаму натрия, при этом выделился СО, который был идентифицирован методом ИК-спектроскопии, раствор приобрел красноватый оттенок. Продуктом этой реакции, вероятно, является $\text{Na}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_5$, однако это не было установлено точно, сами авторы считают, что возможным продуктом данной реакции мог бы быть $[\text{C}_2\text{CO}]_2$. ИК-спектр продукта (ТГФ): 1911 (с.), 1865 (с.) cm^{-1} . $\text{Na}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_5$ был высушен в вакууме, и на него был наморожен циклогексан. После нагревания до комнатной температуры $\text{Na}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_5$ не растворился. При добавлении к полученной гетерогенной системе H_3PO_4 наблюдали выделение H_2 . ИК-спектр продукта содержал 8 хорошо разрешенных полос: 2093 (ср.), 2064 (ср.), 2052 (ср.), 2036 (с.), 2020 (с.), 2014 (с.), 1989 (ср.), 1984 (ср.) cm^{-1} [17]. После удаления более летучих компонентов при 15 мм рт. ст. в растворе остался искомым $^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5$. ИК-спектр (циклогексан): 2021 (с.), 2015 (ср.), 685 (с.) cm^{-1} . Авторам не удалось выделить $^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5$ в чистом виде, однако они отметили исключительную летучесть продукта [14]. Также сообщается, что применение диэтилового эфира вместо циклогексана значительно увеличивает выход целевого $^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5$, а также уменьшает образование дополнительных неидентифицированных соединений.

$^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5$ демонстрирует сильную тенденцию к образованию связи металл-металл с выделением водорода. $^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5$ был введен в реакцию с циклопентадиенилом, в ходе которой образовался димер $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2^{99}\text{Tc}]_2$, интересно, что гидрид пентакарбонил рения вступая в аналогичную реакцию образует гидрид $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ReH}$.

Другие карбонилы гидриды технеция

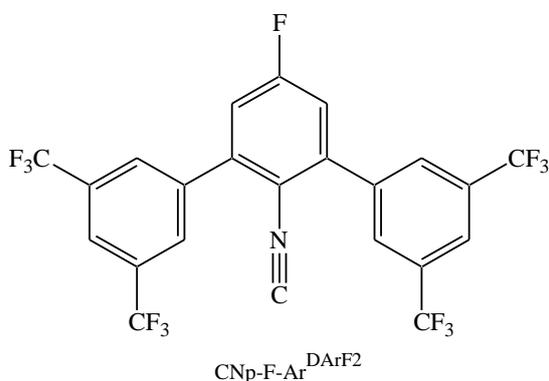
Путем восстановления $[\text{}^{99}\text{TcO}_4]^-$ с применением VH_3 в ТГФ под давлением CO (1 атм) при комнатной температуре было получено соединение состава $[\text{}^{99}\text{Tc}_3(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_{12}]$, которое было исследовано методом рентгеноструктурного анализа: атомы Tc и H чередуются и образуют шестичленное кольцо. Длины связей Tc-H в среднем составляют 1.84 Å. Поскольку этот треугольный кластер является электронно-ненасыщенным, можно ожидать связей Tc-Tc (3.278 Å).



В ^{99}Tc ЯМР спектре комплекса наблюдали сигнал при -2275 ppm. Кроме того, ^1H ЯМР показал один интенсивный синглет при $\delta = 2,17$ м.д. в CDCl_3 , а ИК анализ показал характерную форму спектра для $\text{M}(\text{CO})_4$. Побочным продуктом этой реакции является $[\text{}^{99}\text{Tc}_3(\mu_3\text{-H})(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_9]^-$, это соединение было исследовано только методом ЯМР. ^1H ЯМР спектр этого соединения содержит два синглета δ 5.30 (s, 1 H) и 2.16 (s, 3H) [6].

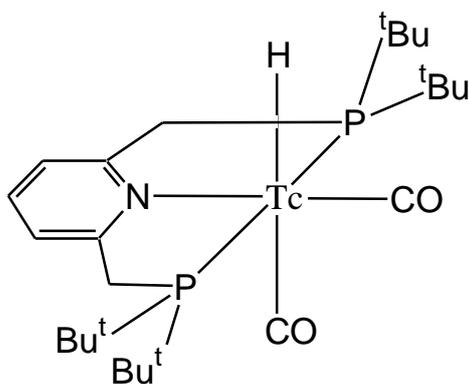
Примером смешенно лигандных карбонилгидридов технеция является $\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})(\text{dppe})_2$. Это соединение можно получить при замещении N_2 на CO в $^{99}\text{Tc}(\text{N}_2)(\text{CO})(\text{dppe})_2$ при прямом карбонилировании непосредственно CO. Но более безопасный путь – действие основания (металлического натрия или пиридина) в метаноле. ^1H ЯМР спектр гидридного комплекса содержит сигналы -5.53 (1H), $2.05\text{-}2.28$ (8H), $6.91\text{-}7.75$ (40H). При кипячении $\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})(\text{dppe})_2$ в ацетонитриле происходит замещение гидридного лиганда с образованием катиона $[(\text{CH}_3\text{CN})^{99}\text{Tc}(\text{CO})(\text{dppe})_2]^+$ [11].

Другим примером является $[\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})(\text{CNp-FAr}^{\text{DArF2}})_4]$. Это соединение может быть получено при протонировании $[\text{Na}(\text{Crypt-2.2.2})][^{99}\text{Tc}(\text{CO})(\text{CNp-F-Ar}^{\text{DArF2}})_4]$ соляной кислотой.



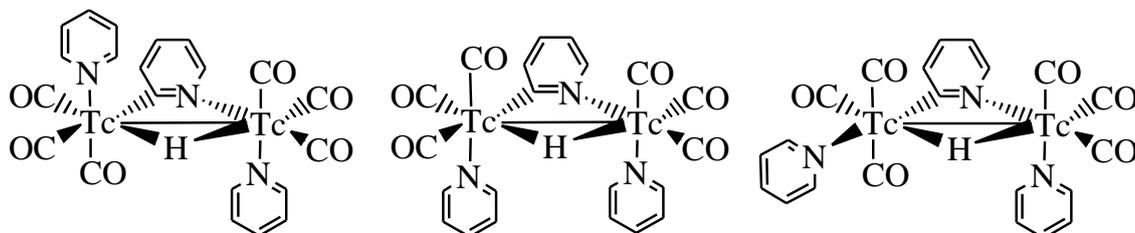
^1H ЯМР спектр содержит сигнал -5.26 ppm, но положение сигнала ^{99}Tc определить не удалось, вероятно, из-за сильного уширения. Хотя гидридные комплексные соединения переходных металлов обычно являются кислотами Бренстада-Лоури, $[\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})(\text{CNp-FAr}^{\text{DArF2}})_4]$ не удается депротонировать даже сильными основания, такими как литий диизопропиламид [12].

Ещё один карбонилгидридный комплекс технеция $\text{cis-}[\text{H}^{99}\text{TcI}(\text{P}^{\text{tBu}}\text{PNP}^{\text{tBu}})(\text{CO})_2\text{H}]$ был получен при прямом взаимодействии $[\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{P}^{\text{tBu}}\text{PNP}^{\text{tBu}*})(\text{CO})_2]$ с H_2 в растворе пентана. Предположительно гетеролитическое расщепление молекулы H_2 происходит через координацию молекулы к металлоцентру, её поляризацию и депротонирование метиновой группой. Гидридный протон был идентифицирован при помощи ^1H ЯМР спектроскопии, сигнал наблюдали при -3.20 м.д. ($t, {}^2J_{\text{HP}} = 24.09$ Гц). В спектре ^{99}Tc ЯМР наблюдали один сигнал при $\delta -1097$ м.д., а в спектре ^{31}P ЯМР при $\delta 103.2$ м.д..



Как уже было отмечено, наиболее подробно изученным соединением из класса карбонилгидридов технеция-99 является $\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$. Он может быть получен при карбонилировании $\text{H}_3^{99}\text{Tc}(\text{PPh}_3)_4$ в бензоле или при гидрировании $^{99}\text{Tc}(\text{H}_2\text{O})(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ LiBH_4 или $(\text{NBu}_4)\text{BH}_4$ [18]. Масс-спектр соединения содержит два сильных сигнала FAB(+) 707 and 679 а.е.м., которые относятся к фрагментам $^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ и $^{99}\text{Tc}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$. ^1H ЯМР спектр содержит триплет $-4,8$ ppm (JP-H= 19.5 Hz). ^{13}C ЯМР содержит сигнал 209,5 ppm. ^{31}P ЯМР содержит сигнал 57 ppm. Было показано, что $\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ вступает в реакции внедрения по связи Tc-H с гетерокумуленами, CS_2 и $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CS}$ при этом кумулены выступают в качестве бидентатных лигандов, но при реакции с MeS_2 можно наблюдать образование интермедиата $[\text{H}^{99}\text{Tc}(\eta^1\text{-S}(\text{CH}_3)\text{S})(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$ [18]. $\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ может вступать в реакции внедрения по связи Tc-H с электронодефицитными ацетиленами, например, диметилацетилендикарбоксилат, метилпропионат, а также с диазосоединениями $[\text{p-}^t\text{Bu}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{N}_2]\text{PF}_6$ [9]. Взаимодействие $\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ с кислотами было подробно рассмотрено в работе M.R. Jungfer et.al. [10]. Было показано, что $[\text{H}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$ вступает в реакции с галогенводородными кислотами с замещением гидридного лиганда и выделением газообразного водорода, таким же образом реагируют сильные с точки зрения теории Бренстеда карбоксильные кислоты со слабыми π -донорными анионами, однако реакции с кислотами с сильными π -донорными анионами приводят к декарбонилированию, при этом образуются соединения $[\text{H}^{99}\text{Tc}\{\eta^2\text{-OO}(\text{CR})\}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$. Депротонирование $[\text{H}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$ может происходить также при действии других протон-доноров, например, N,N-диэтил-бензомочевины. Легкость замещения на электрондонорные лиганды указывает на гидридную природу водородного лиганда. Такого же взаимодействия можно было ожидать при реакции $[\text{H}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$ с фенилкремниевой кислотой. Но эта реакция сопровождается окислительным замещением PPh_3 , основным продуктом является полиядерный кластер $[\{\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3\}_3(\mu^3\text{-OH})(\mu^2\text{-O}(\text{SePh})\text{-O})_3\{\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3\}]$.

$[\text{}^{99}\text{Tc}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-NC}_5\text{H}_4)(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_6]$ представляет собой карбонил технеция с мостиковым гидридным лигандом. Это соединение было получено при кипячении $[\text{}^{99}\text{Tc}_2(\mu\text{-CO})_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_6]$ в чистом пиридине. Было показано с применением двухмерной ЯМР спектроскопии, что $[\text{}^{99}\text{Tc}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-NC}_5\text{H}_4)(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_6]$ в растворе имеет 3 геометрических изомера.



Основным является изомер с транс-диаксиальной координацией свободных пиридиновых лигандов, ЯМР спектр этого изомера содержит сигнал -9.4 ppm, относящийся к $\mu\text{-H}$. Второй изомер содержит цис-диаксиальные пиридиновые лиганды, переходный изомер с экваториальной координацией свободных пиридиновых лигандов был обнаружен в наименьшем количестве. Также был проведен рентгено-структурный анализ основного изомера $[\text{}^{99}\text{Tc}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-NC}_5\text{H}_4)(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_6]$, следует отметить, что расстояния Tc-Tc и Tc-H равны 3.23 и 1.82 Å [8].

Когда все данные о карбонилгидридах рассмотрены, легко заметить, что, хотя карбонил гидридные соединения переходных металлов в первую очередь, исследуют с целью использовать металлокомплексы для мягкого протонирования или гидрирования органических молекул, поэтому наибольший интерес представляют именно химические свойства этой группы соединений, а именно реакции внедрения по связи M-H и переноса водорода, а также вопрос об устойчивости этой связи. Тем не менее сведения о карбонилгидридах технеция скудны и в основном касаются методов их получения и спектроскопического описания.

Карбонил гидриды рения

На контрасте с технецием, его сосед по группе – рений имеет, пожалуй, наибольшее число описанных карбонилгидридных соединений среди

переходных металлов, большая часть из которых являются кластерами. Этому способствовало несколько факторов: возможность применения карбонилгидридов рения в каталитических процессах [19–22], а также относительная устойчивость нескольких исходных соединений для синтеза новых карбонил гидридов рения. К таким плодородным исходным соединениям можно отнести: $\text{ReH}(\text{CO})_5$, $\text{Re}_2\text{H}_2(\text{CO})_8$, $[\text{Re}_2\text{H}(\text{CO})_{10}]^-$. Поскольку $\text{ReH}(\text{CO})_5$ является родоначальником класса карбонилгидридных комплексов рения рассмотрим его свойства подробнее.

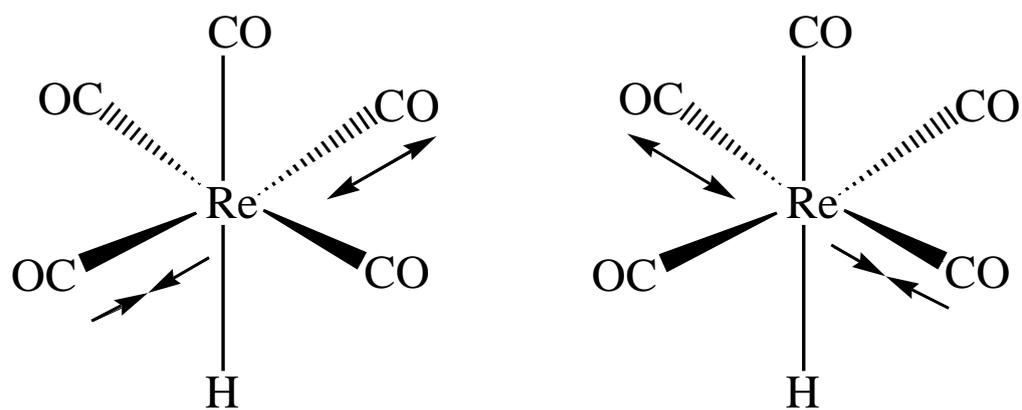
Гидрид пентакарбонил рения

$\text{ReH}(\text{CO})_5$ образуется при взаимодействии $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$, который может быть получен путем восстановления декакарбонила дирения с помощью амальгамы натрия или лития, с фосфорной кислотой [23]. Другим и более эффективным методом получения гидроксида пентакарбонила рения (I) является реакция $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ с цинком и уксусной кислотой в метаноле [24].

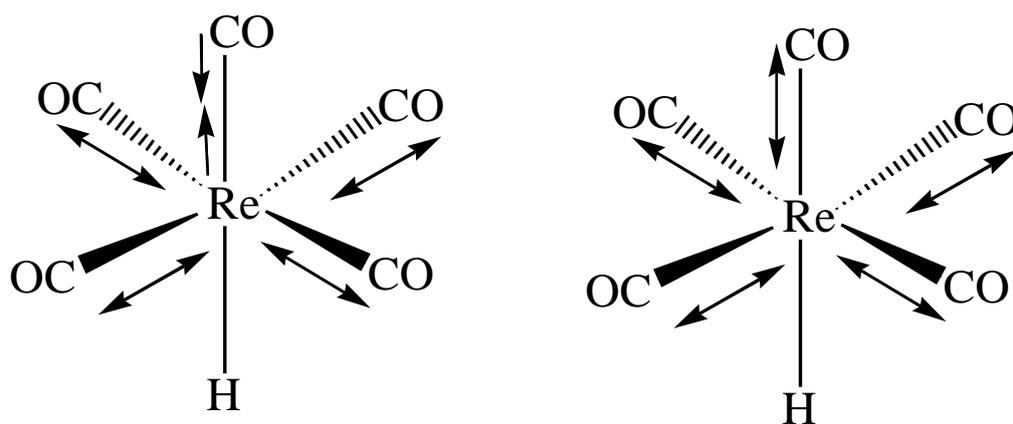
Пентакарбонилгидрид рения(I), как и соответствующее соединение марганца, представляет собой бесцветную жидкость, с температурой замерзания 12.5°C . Пентакарбонилгидрид рения не растворим в воде, однако хорошо растворим в неполярных органических растворителях [24]. Давление пара над чистым $\text{ReH}(\text{CO})_5$ в диапазоне $6-100^\circ\text{C}$ описывается следующим уравнением [25]:

$$\log(p, \text{атм}) = 8.598 - 2353.6 \cdot (T, K)^{-1}$$

ИК-спектр $\text{ReH}(\text{CO})_5$, растворенного в циклогексане, содержит три полосы при 2014 , 2005 , 1982 см^{-1} . Было показано, что колебания 2014 см^{-1} относятся к E моде, а колебания 2005 см^{-1} относятся к A_1 моде, полоса 1982 см^{-1} может быть отнесена к колебаниям ^{13}CO -группы.



E мода



A₁ мода

Колебаниям связи металл-водород отвечают пики на ИК-спектре при 1882 см^{-1} . Хотя в $\text{ReD}(\text{CO})_5$ на силу связи $\text{C}\equiv\text{O}$ мало влияет взаимодействие Re-H , наблюдается сдвиг карбонильной полосы 2005 см^{-1} , в сторону более низких частот на 6 см^{-1} при замене $\nu(\text{Re-H})$ на $\nu(\text{Re-D})$. Отметим, что подобные эффекты отсутствуют в спектрах пентакарбонилгидрида и дейтерида марганца [26]. ^1H ЯМР спектр $\text{ReH}(\text{CO})_5$ содержит один синглет $\delta -5.88$ [24]. Структурные параметры $\text{ReH}(\text{CO})_5$ удалось рассчитать, используя данные микроволновой спектроскопии: длина связи Re-H оценивается в $1.799(2)\text{Å}$, Re-C в 2.000Å , угол $\text{C}_{\text{ax}}\text{-Re-C}_{\text{eq}}$ составляет $96.275(5)^\circ$ [27].

$\text{ReH}(\text{CO})_5$ оказывается достаточно устойчивым соединением, способен сохраняться на воздухе в течение нескольких недель. Длительное нагревание гидрида пентакарбонила рения до 100°C приводит к образованию декакарбонила дирения, $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$. Чистый $\text{ReH}(\text{CO})_5$ чрезвычайно слабая кислота, даже в сильнощелочном растворе не образует солей $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$ [25].

$\text{ReH}(\text{CO})_5$ вступает в многочисленные реакции с фосфинами при кипячении в растворе ТГФ, с образованием трикарбонил гидридных соединений. В реакциях с монодентатными фосфинами образуются $\text{ReH}(\text{CO})_3\text{L}_2$ ($\text{L} = \text{PPh}_2\text{OEt}$, PPh_2OMe [28], PPh_3 , PEt_3 и $\text{P}(\text{OPh})_3$ [29]). Бидентатные фосфины реагируют с $\text{ReH}(\text{CO})_5$ с образованием $\text{ReH}(\text{CO})_3\text{L}$ ($\text{L} = 1,2$ -бис(дифенилфосфино)этан (DPE) и 1,2-бис(дифенилфосфино)метан (DPM) [29], ${}^i\text{Pr}_2\text{PO}(\text{CH}_2)_2\text{OP}{}^i\text{Pr}_2$, $\text{Ph}_2\text{PO}(\text{CH}_2)_3\text{OPh}_2$, $\text{Cy}_2\text{PO}(\text{CH}_2)_3\text{OCy}_2$ [30], $\text{Ph}_2\text{PO}(\text{CH}_2)_2\text{OPPh}_2$ [31]) или $[\{\text{ReH}(\text{CO})_4\}_2(\mu\text{-L})]$ ($\text{L} = \text{Cy}_2\text{PO}(\text{CH}_2)_3\text{OCy}_2$ [30], $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{PPh}_2$ [32]). Даже потенциально тридентатный лиганд 1,1,1-трис(дифенилфосфинометил)этан (DPME) координируется в бидентатной манере с образованием $\text{ReH}(\text{CO})_3(\text{DPME})$ [29]. При кипячении $\text{ReH}(\text{CO})_5$ в растворе толуола с PR_3 ($\text{PR}_3 = \text{P}{}^i\text{PrPh}_2$, PPh_3) тоже образуются $\text{ReH}(\text{PR}_3)_2(\text{CO})_3$ [28]. Но при облучении раствора $\text{ReH}(\text{CO})_5$ с соответствующим фосфином в толуоле происходит последовательное замещение CO групп, при этом образуется смесь продуктов: $\text{ReH}(\text{CO})_4\text{L}$, $\text{ReH}(\text{CO})_3\text{L}_2$, $\text{ReH}(\text{CO})_2\text{L}_3$ ($\text{L} = \text{PPh}(\text{OEt})_2$, $\text{PPh}_2(\text{OEt})$, $\text{P}(\text{OEt})_3$) и $\text{ReH}(\text{CO})\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_4$ [33]. Было высказано предположение, что все реакции $\text{ReH}(\text{CO})_5$ с фосфинами происходят по радикальному механизму и невозможны в отсутствии света [34].

Производные 2,2'-бипиридина также с легкостью замещают два карбонильных лиганда в $\text{ReH}(\text{CO})_5$, при этом образуются $\text{ReH}(\text{bpy})(\text{CO})_3$ ($\text{bpy} = 4,4'$ -R-2,2'-бипиридил, $\text{R} = \text{H}$, CH_3 , OCH_3 , Cl , Br) [35].

Примером замещения карбонильного лиганда посредством его окисления является реакция $\text{ReH}(\text{CO})_5$ с Me_3NO в избытке ацетонитрила, при этом был получен монозамещенный $\text{ReH}(\text{CO})_4(\text{NCMe})$ [36].

Теперь, когда были рассмотрены методы получения и химические свойства $\text{ReH}(\text{CO})_5$ можно расширить представление о химических свойствах этого класса соединений.

Синтез гидридов карбониллов рения

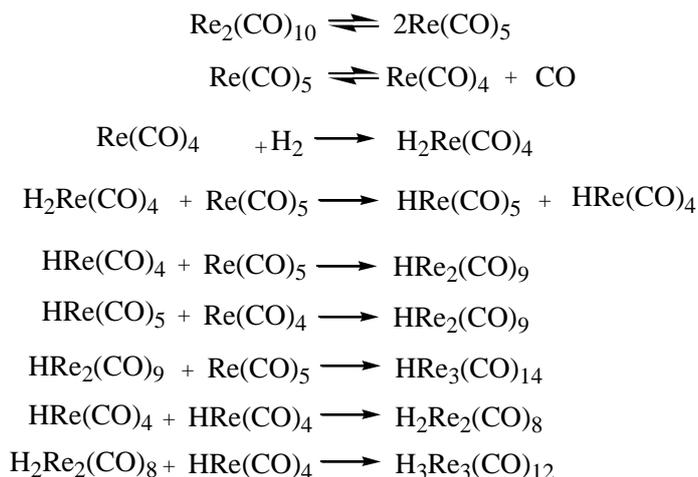
Можно выделить несколько синтетических подходов, позволяющих получить карбонилгидриды рения: (1) прямое гидрирование; (2) восстановление карбонильных комплексов; (3) прямое карбонилирование; (4) термическое разложение; (5) действие OH^- группы; (6) прямое протонирование; (7) увеличение цепи металл-металл; (8) взаимодействие с ацетиленами; (9) другие реакции. Последовательно рассмотрим примеры применения этих подходов.

Прямое гидрирование

Самым очевидным методом получения карбонилгидридных соединений рения является прямое взаимодействие высшего карбонила рения, $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, с молекулярным водородом. В зависимости от продолжительности реакции и температуры могут быть получены $\text{H}_3\text{Re}_3(\text{CO})_{12}$ (170°C, 4 часа) и $\text{H}_4\text{Re}_4(\text{CO})_{12}$ (150-160°C, 50 часов) [37; 38]. При облучении гексанового раствора $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ в присутствии молекулярного водорода светом 311 нм наблюдали образование $\text{HRe}_3(\text{CO})_{14}$, при облучении светом 358 нм образовывались другие продукты, $\text{HRe}(\text{CO})_5$ и $\text{H}_2\text{Re}_2(\text{CO})_8$ [34].

Механизм реакции взаимодействия H_2 с $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ был подробно рассмотрен Byers et.al. [34]. Было показано, что фотохимическая генерация координационно-ненасыщенного 16-электронного карбонильного фрагмента, $[\text{Re}(\text{CO})_5]^+$, может приводить к активации молекулярного водорода. Считается, что присутствие молекулярного кислорода ингибирует радикальную цепь, поскольку образуется частица $[\text{Re}(\text{CO})_5]\text{O}_2$. $[\text{Re}(\text{CO})_5]$ в отсутствие кислорода находится в равновесии с $[\text{Re}(\text{CO})_4]$. Важной стадией является окислительное присоединение водорода к 15-электронному промежуточному фрагменту, $[\text{Re}(\text{CO})_4]$. Продукт окислительного присоединения, $\text{H}_2\text{Re}(\text{CO})_4$, должен подвергаться легкому отрыву водорода с помощью $[\text{Re}(\text{CO})_5]$. Постулирование $\text{HRe}(\text{CO})_4$ в качестве промежуточного соединения дает разумное объяснение появлению $\text{H}_2\text{Re}_2(\text{CO})_8$, когда поток

фотонов высок. В этих условиях стационарная концентрация $[\text{HRe}(\text{CO})_4]$ может возрасти до такой степени, что простая димеризация станет преобладать. Более высокий выход $\text{H}_2\text{Re}(\text{CO})_8$ также может быть обусловлен вторичным фотолизом исходных продуктов реакции. Реакция $\text{H}_2\text{Re}(\text{CO})_8$ с еще одним радикалом $[\text{HRe}(\text{CO})_4]$ приводит к образованию $\text{H}_3\text{Re}_3(\text{CO})_{12}$, наблюдаемому как второстепенный продукт [34].



Прямым гидрированием других карбониллов рения был получен целый ряд карбонилгидридов. Прямое взаимодействие $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})$ с водородом в растворе толуола при 50°C приводит к образованию $\text{Re}_3(\mu^2\text{-H})_3(\text{CO})_{11}(\text{NCMe})$. ИК-спектр (толуол, cm^{-1}): $\nu(\text{CN})$ 2114; $\nu(\text{CO})$ 2090, 2037, 2021, 2001, 1972, 1933. ^1H ЯМР δ -17.20 (Re-H), -14.51 (Re-H), 2.36 (NCMe) [39]. $[\text{Re}(\text{H}_2)(\text{triphos})(\text{CO})_2]\text{BF}_4$ можно также получить при прямом гидрировании H_2 $[\text{Re}(\text{triphos})(\text{CO})_2]\text{BF}_4$ или $[\text{Re}(\text{triphos})(\text{CO})_2(\text{NCMe})]\text{BF}_4$ [40]. $[\text{Re}_3(\mu^2\text{-H})_4(\text{CO})_{10}]^-$ можно получить при действии H_2 (100 атм) при 100°C на $[\text{Re}_3(\mu^2\text{-H})_2(\text{CO})_{12}]^-$, но этот процесс обратимый. $[\text{Re}_3(\mu^2\text{-H})_4(\text{CO})_{10}]^-$ возвращается в $[\text{Re}_3(\mu^2\text{-H})_2(\text{CO})_{12}]^-$ при действии 50 атм CO [41].

Восстановление карбонильных комплексов рения

Хотя восстановление карбониллов как рения, так и технеция приводит к образованию пентакарбонильного аниона, такие реакции никогда не бывают

чистыми и имеют тенденцию давать ряд побочных продуктов в зависимости от условий.

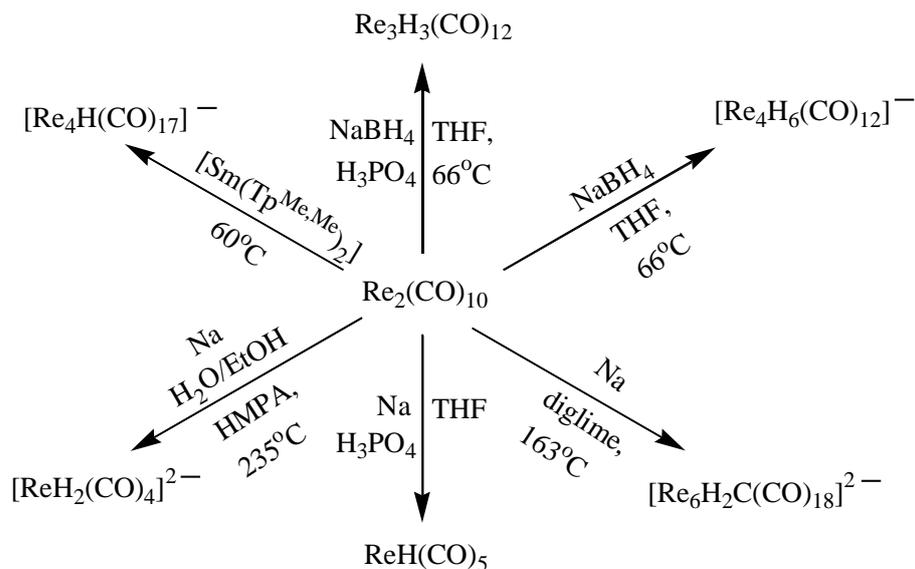
Так при кипячении $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ в ТГФ в течении 12 часов в присутствии избытка NaBH_4 можно получить анион $[\text{Re}_4\text{H}_6(\text{CO})_{12}]^-$. Его легко осадить из раствора в виде желтых кристаллов в составе соли $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]_2[\text{Re}_4\text{H}_6(\text{CO})_{12}]$, эта соль хорошо растворима в ацетоне, хлористом метиле и ацетонитриле. ИК-спектр $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]_2[\text{Re}_4\text{H}_6(\text{CO})_{12}]$ в ацетоне содержит полосы 2000 и 1910 см^{-1} в карбонильной области, колебаний отвечающих терминальным атомам водорода не наблюдается, но имеется полоса 1165 см^{-1} , переходящая в 832 см^{-1} при замене водорода на дейтерий, которая указывает на мостиковое расположение водородных лигандов [42].

В аналогичной реакции, но в присутствии фосфорной кислоты образуется $\text{Re}_3\text{H}_3(\text{CO})_{12}$. Он был впервые получен при восстановлении $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ боргидридом натрия в ТГФ и последующим взаимодействием продукта с H_3PO_4 . Для $\text{Re}_3\text{H}_3(\text{CO})_{12}$ был получен дейтериевый аналог путем кипячения $\text{Re}_3\text{H}_3(\text{CO})_{12}$ в ТГФ в присутствии амальгамы натрия и последующего добавления D_3PO_4 . ИК-спектры обоих соединений схожи, различия в 10-20 см^{-1} проявляются только в низкочастотном диапазоне [43].

При восстановлении $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ диспергированным натрием в диглиме, через 19 часов кипячения можно выделить $[\text{Re}_6\text{H}_2\text{C}(\text{CO})_{18}]^{2-}$ [44]. А если восстанавливать $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ избытком металлического натрия в гексаметилфосфорамиде в вакууме то можно получить $\text{Na}_3[\text{Re}(\text{CO})_4]$, который с легкостью превращается в $\text{Na}[\text{ReH}_2(\text{CO})_4]$ в присутствии протонирующего растворителя (воды или этилового спирта). Анион $[\text{ReH}_2(\text{CO})_4]^-$ может быть осажден в виде солей тетрафенилфосфония или тетрафениларсония. ИК-спектр этого аниона в карбонильной области в вазелиновом масле содержит полосы 2024, 1930, 1905, 1881 см^{-1} [45].

Для синтеза кластерных соединений рения также был опробован в качестве восстановителя $[\text{Sm}(\text{Tp}^{\text{Me,Me}})_2]$. При действии трис-3,5-диметилпиразолилбората самария, $[\text{Sm}(\text{Tp}^{\text{Me,Me}})_2]$, на $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ при 60°C

образуется $[\text{Sm}(\text{Tp}^{\text{Me,Me}})_2][\text{Re}(\text{CO})_5]$ (ИК-спектр содержит три характерные полосы $\nu(\text{BH})$ 2555; $\nu(\text{CO})$ 1912, 1868 cm^{-1}), а при 80°C образуется $[\text{Sm}(\text{Tp}^{\text{Me,Me}})_2]_2[\text{Re}_4(\text{CO})_{17}]$, вероятно, в результате взаимодействия $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$ с $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$. Попытка кристаллизовать $[\text{Sm}(\text{Tp}^{\text{Me,Me}})_2]_2[\text{Re}_4(\text{CO})_{17}]$ из толуола привела к образованию желтых кристаллов $[\text{Sm}(\text{Tp}^{\text{Me,Me}})_2][\text{Re}_4\text{H}(\text{CO})_{17}]$. Эта соль была охарактеризована методом РСА ^1H ЯМР спектр $[\text{Sm}(\text{Tp}^{\text{Me,Me}})_2][\text{Re}_4\text{H}(\text{CO})_{17}]$ содержит сигнал $\delta -17.22$ ppm [46].



Классический метод получения гидридных соединений переходных металлов – восстановление их галогенсодержащих соединений. Так в результате взаимодействия $\text{ReCl}_2(\text{CO})(\text{NO})\text{L}_2$ ($\text{L} = \text{P}(\text{MeO})_3$, $\text{P}(\text{EtO})_3$, $\text{P}(\text{iPrO})_3$, P Me_3 , PEt_3) с LiBHEt_3 происходит замещение одного хлоридного лиганда на гидридный, с образованием $\text{ReHCl}(\text{CO})(\text{NO})\text{L}_2$. Положение гидридного лиганда значительно влияет на его химический сдвиг в ^1H ЯМР спектре, так гидридные лиганды находящиеся в транс положении относительно NO имеют сигналы в области $\delta -0.8 - -2.0$ ppm, тогда как H- лиганды, находящиеся в транс положении относительно CO , имеют сигналы в области $\delta -4.2 - -5.4$ ppm. Действие другого гидрид-трансферного агента $\text{Na}[\text{AlH}_2(\text{OCH}_2\text{OCH}_3)_2]$ на $\text{ReCl}_2(\text{CO})(\text{NO})\text{L}_2$ ($\text{L} = \text{P}(\text{MeO})_3$, $\text{P}(\text{EtO})_3$, $\text{P}(\text{iPrO})_3$, P Me_3 , PEt_3) приводит к образованию дигидридных комплексов $\text{ReH}_2(\text{CO})(\text{NO})\text{L}_2$ [47]. Действие LiAlH_4 или LiNBET_3 на $\text{Re}(\text{triphos})(\text{CO})_2\text{Cl}$ ($\text{triphos} = \text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$) или $[\text{Re}(\text{triphos})(\text{CO})_2]\text{BF}_4$ приводит к образованию гидроксида $\text{ReH}(\text{triphos})(\text{CO})_2$,

который при протонировании $\text{HBF}_4 \cdot \text{OMe}_2$ переходит в $[\text{Re}(\text{H}_2)(\text{triphos})(\text{CO})_2]\text{BF}_4$ [40]. $\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ можно восстановить LiAlH_4 в ТГФ, при этом образуется $\text{ReH}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ [48].

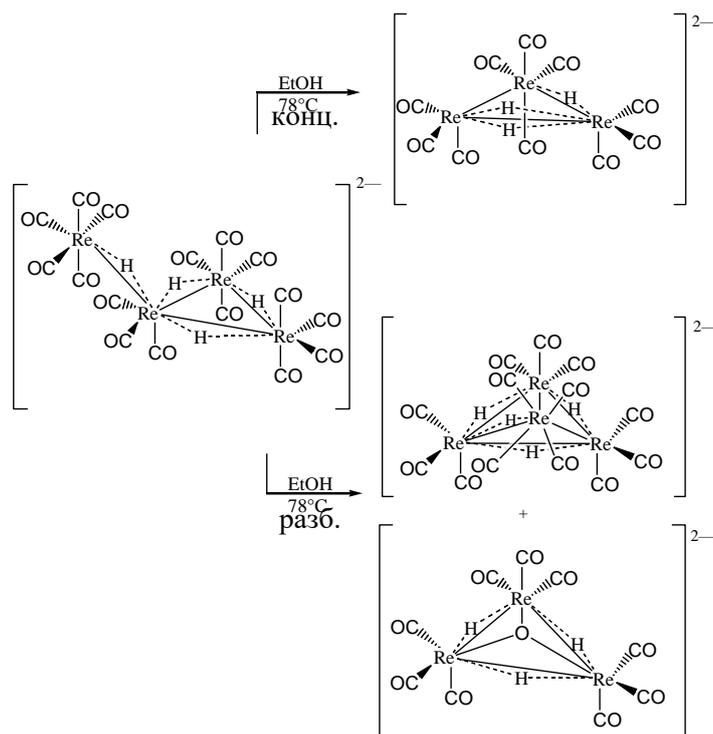
Слабосвязанные лиганды, легко замещаются гидридным лигандом в реакциях восстановления. Например, $\text{ReH}(\text{bpy})(\text{CO})_3$ (bpy= 4,4'-R-2,2'-бипиридил, R= H, CH_3 , OCH_3 , Cl, Br) можно получить при восстановлении $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})]^+$ боргидридом натрия [49]. Ещё одним примером образования карбонилгидрида при восстановлении карбонильного комплексного соединения рения боргидридом натрия является реакция взаимодействия $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{OTf})]$ (bpy= 4,4'-R-2,2'-бипиридил, R= H, CH_3 , OCH_3 , Cl, Br) в инертной атмосфере в присутствии метанола с образованием $\text{ReH}(\text{bpy})(\text{CO})_3$. [50]. При восстановлении растворенного в циклогексане $\text{Re}_4\text{H}_4(\text{CO})_{12}$ в гетерогенной реакции с NaBH_4 образуется анион $[\text{Re}_4\text{H}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ [51].

Прямое карбонилирование гидридов рения

Кажется лежащей на поверхности идея карбонилирования гидридов рения с целью получения карбонилгидрида, но такие примеры редки. В результате взаимодействия ReH_9^- с CO (1 атм) в инертной атмосфере в 2-пропанолу образуются три продукта, которые удалось разделить хроматографически, однако охарактеризовано было только одно соединение, строение которого предположили исходя из данных инфракрасной спектроскопии и ЯМР анализа, $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_6]^-$ [52]. $\text{Re}_4\text{H}_4(\text{CO})_{12}$ в атмосфере CO медленно переходит в $\text{Re}_3\text{H}_3(\text{CO})_{12}$ [38]. А $\text{Re}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$ при действии CO переходит в исходные $\text{ReH}(\text{CO})_5$ и $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ [53]. $[\text{Re}_4\text{H}(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{17}]^-$ при действии монооксида углерода переходит в $[\text{Re}_3\text{H}(\mu\text{-H})(\text{CO})_{13}]^-$ и $\text{ReH}(\text{CO})_5$. А $[\text{Re}_3\text{H}(\mu\text{-H})(\text{CO})_{13}]^-$ при действии CO в свою очередь переходит в $[\text{Re}_2\text{H}(\text{CO})_9]^-$ [54].

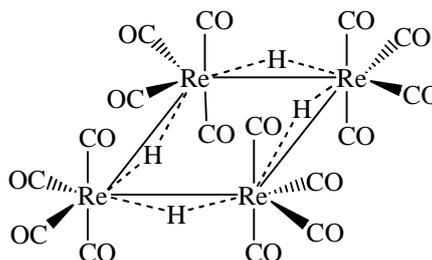
Термическое разложение карбонилгидридов рения

На продукты термического разложения карбонилгидридов рения значительно влияют параметры проведения процесса. Кипячение $[\text{H}_4\text{Re}_4(\text{CO})_{15}]^{2-}$ в этаноле дает множество продуктов выделенных при различных условиях: $[\text{H}_3\text{Re}_3(\text{CO})_{10}]^{2-}$; $[\text{H}_3\text{Re}_3(\mu^3\text{-O})\text{CO}]_9^{2-}$, $[\text{H}_4\text{Re}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$, $[\text{H}_2\text{Re}_3(\text{CO})_{12}]^-$ и $[\text{H}_6\text{Re}_4(\text{CO})_{12}]^{2-}$ [55]. При кипячении концентрированного этанольного раствора $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}_4\text{H}_4(\text{CO})_{15}]$ происходит отщепление фрагмента $\text{ReH}(\text{CO})_5$ и образуется новый кластерный анион $[\text{Re}_3(\mu^2\text{-H})_3(\text{CO})_{10}]^{2-}$. ^1H ЯМР спектр раствора $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}_3\text{H}_3(\text{CO})_{10}]$ содержит сигналы -8.4 и -11.1 ppm, положение химических сдвигов сигналов далеко в сильнополюсной области указывает на мостиковую координацию атомов водорода. А при кипячении разбавленного этанольного раствора $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}_4\text{H}_4(\text{CO})_{15}]$ были выделены кристаллы $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}_3\text{H}_3(\mu^3\text{-O})(\text{CO})_9]$, ^1H ЯМР спектр данного соединения содержит только один сигнал -12.8 ppm, что указывает на симметричное мостиковое расположение водородных лигандов на гранях треугольника, образованного атомами металла [56]. Вторым продуктом этой реакции является $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}_4\text{H}_4(\text{CO})_{13}]$. ИК-спектр $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}_4\text{H}_4(\text{CO})_{13}]$ содержит полосы 2000 , 1980 и 1910 cm^{-1} [57].



При нагревании $[\text{NEt}_4][\text{ReH}_2(\text{CO})_4]$ в инертной атмосфере в качестве одного из продуктов пиролиза образуется красный растворимый в ТГФ кластер $[\text{NEt}_4][\text{Re}_7\text{C}(\text{CO})_{21}]$ (ИК-спектр в растворе ацетона: 1977(ш. сл.), 1968(с.), 1940(сл.), 1920(сл.), 1890(ср.), 1855(сл.) cm^{-1}) [58]. А при кипячении $[\text{AsPh}_4][\text{ReH}_2(\text{CO})_4]$ в этаноле были выделены в чистом виде не растворимые в воде $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Re}_3(\mu^2\text{-H})_3(\text{CO})_{10}]$ (70%) и $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Re}_4(\mu^2\text{-H})_4(\text{CO})_{13}]$ (20%) [59].

$\text{Re}_3\text{H}_3(\text{CO})_{12}$ можно получить как при нагревании $\text{Re}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$ в инертной атмосфере (вторым продуктом с этой реакции является $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$) [53], так и при кипячении $\text{Re}_2\text{H}_2(\text{CO})_8$ в гексане [60]. Отметим, что $\text{Re}_2\text{H}_2(\text{CO})_8$ даже при комнатной температуре в темноте без дополнительного воздействия медленно переходит в $\text{Re}_4\text{H}_4(\text{CO})_{16}$, этот комплекс интересен своим строением: представляет собой редкий пример квадратного металлического кластера, все грани Re-Re которого соединены мостиковыми атомами водорода.



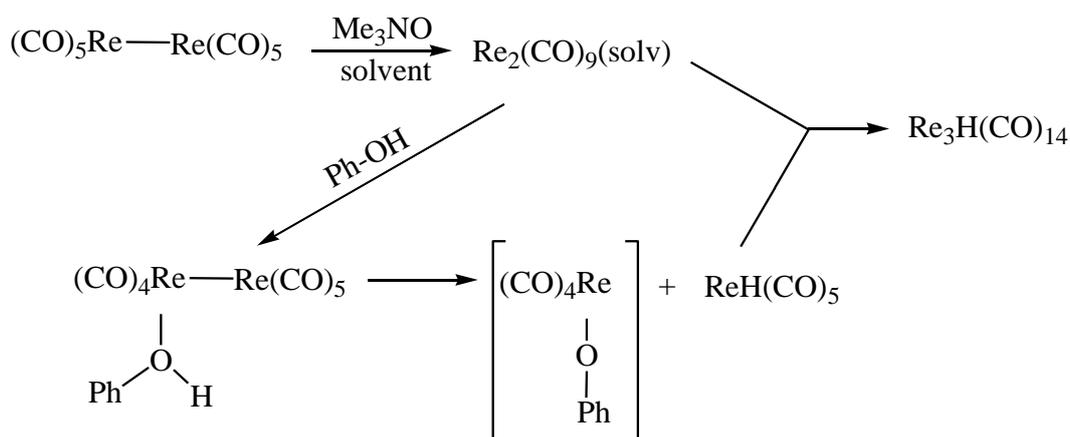
А действие света 300 нм приводит к разложению $\text{Re}_2\text{H}_2(\text{CO})_8$ с образованием ненасыщенного $\text{Re}_4(\mu^3\text{-H})_4(\text{CO})_{12}$ [60]. Нагревание $\text{Re}_3\text{H}_3(\text{CO})_{12}$ в растворе алифатических углеводородов до 190°C в свою очередь тоже приводит к формированию $\text{Re}_4(\mu^3\text{-H})_4(\text{CO})_{12}$, который осаждают бензолом. ^1H ЯМР спектр этого соединения в CH_2Cl_2 содержит единственный сигнал -15.08 ppm [51].

Вариантом получения новых карбонилгидридов рения при термическом разложении не сопровождающемся поликонденсацией является разрушение не карбонильных лигандов. Например, при кипячении $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{PTh}_3)_2$ (PTh = три(2-тиэнил)фосфин) в ксилоле происходит разрыв связи фосфор-углерод в лиганде и координация образовавшегося тиофенильного остатка, при этом образуется $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_7(\mu\text{-PTh}_2)$. Образование гидроида может быть

результатом реакций отрыва водорода (вероятно, от растворителя), которое вероятно при очень высоких температурах [61].

Действие OH^- группы

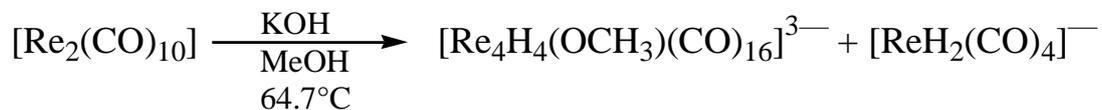
Концептуально другим методом получения карбонил гидридных соединений рения является внутримолекулярное окислительное присоединение OH^- по связи Re-Re , разложение группы Re-OHR приводит к формированию связи Re-H . $\text{Re}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$ образуется по описанному механизму при действии Me_3NO на $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ в присутствии фенола, интермедиатом в это реакции считается комплекс $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{OHPh})$. Он разрушается до $\text{HRe}(\text{CO})_5$, который вступая во взаимодействие с $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{OHPh})$ как раз и образует конечный продукт $\text{Re}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$ [62].



Действие гидроксида щелочного металла на высший карбонил более распространенный способ синтеза карбонилгидридных соединений переходных металлов, но основанный на похожем механизме, предполагающем замещение карбонильного лиганда в результате нуклеофильной атаки на атом углерода карбонильной группы.

При кипячении $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ с метанольным раствором KOH образуется кластерный анион, определенный как $[\text{Re}_4\text{H}_4(\text{OCH}_3)(\text{CO})_{16}]^{3-}$, который можно осадить из раствора добавлением солей NEt_4^+ с выходом 14%. ИК-спектр $(\text{NEt}_4)_3[\text{Re}_4\text{H}_4(\text{OCH}_3)(\text{CO})_{16}]$ содержит полосы 2000, 1930, 1900, 1880 cm^{-1} [63]. Другим продуктом реакции $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ с KOH является $[\text{ReH}_2(\text{CO})_4]^-$ (выход 10%), ИК-спектр раствора $[\text{ReH}_2(\text{CO})_4]^-$ в дихлорметане в карбонильной

области содержит полосы 2020, 1995, 1930 и 1895 см^{-1} . Но $[\text{ReH}_2(\text{CO})_4]^-$ сам вступает в реакцию с этанолом, при этом медленно выделяется водород и образуется анион $[\text{Re}_4\text{H}_4(\text{CO})_{15}]^{2-}$ [64].



$\text{Re}_3\text{H}_3(\text{CO})_{12}$ является слабой кислотой и способен реагировать с щелочью с образованием соответствующего аниона $[\text{Re}_3\text{H}_2(\text{CO})_{12}]^-$, который осаждают из раствора этанола действием $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCl}$. ИК-спектр полученного соединения содержит 4 полосы в карбонильной области 2093, 2030, 2008, 1983 см^{-1} . Спектр ^1H ЯМР содержит два сигнала δ 7.95 и -17.2 ppm. Анион имеет циклическое строение, что подтверждает PCA, сравнительный анализ ИК-спектров $[\text{Re}_3\text{H}_2(\text{CO})_{12}]^-$ и $[\text{Re}_3\text{D}_2(\text{CO})_{12}]^-$ позволяет утверждать, что гидридные лиганды в анионе находятся в мостиковом положении [65].

Прямое протонирование

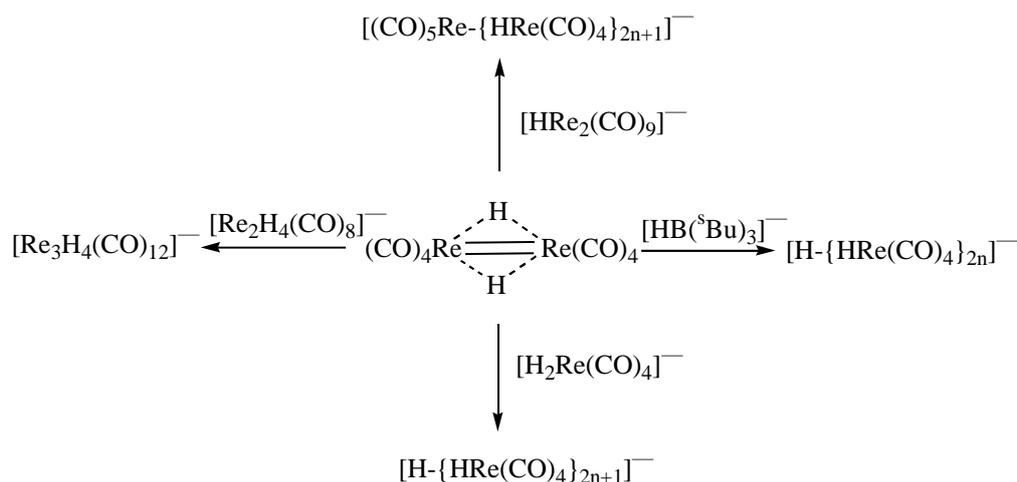
Гидриды карбониллов рения могут быть получены также путем действия H^+ на карбонилы рения. Примером прямого протонирования карбонильных анионов рения кислотами является реакция $[\text{Na}(\text{THF})_6][\text{Re}(\text{CO})(\text{CNAr}^{\text{DArF}_2})_4]/[\text{Re}(\text{CO})(\text{CNAr}^{\text{DArF}_2})_4]$ с соляной кислотой, при этом образуется смесь продуктов $[\text{ReCl}(\text{CO})(\text{CNAr}^{\text{DArF}_2})_4]$ и гидридный комплекс $[\text{ReH}(\text{CO})(\text{CNAr}^{\text{DArF}_2})_4]$, который был охарактеризован с помощью рентгеноструктурного анализа. ^1H ЯМР спектр этого соединения содержит сигнал гидридного водорода $\delta -5$ ppm. ИК-спектр содержит полосы 2021, 1979, 1938 см^{-1} [66]. Димерный комплекс $\text{Re}_2\text{H}_2(\text{CO})_8$ имеет такое же отношение к $\text{Re}_3\text{H}_3(\text{CO})_{12}$ как этилен к циклопропану. Он может быть получен при прямом протонировании $\text{Ph}_2\text{SiH}_2\text{Re}_2(\text{CO})_8$ кремниевой кислотой в хлороформе. Соединение оказывается стабильным на воздухе, разлагается при действии света или температуры выше 115°C . ИК-спектр $\text{Re}_2\text{H}_2(\text{CO})_8$ в циклогексане

содержит частоты 2093, 2020, 2000 и 1979 см^{-1} . Согласно РСА на монокристалле расстояние рений-рений составляет 2.9 Å, что указывает на мостиковое положение гидридных-лигандов [67].

Увеличение цепи металл-металл

Можно выделить отдельное направление работ, посвященных увеличению цепи металл-металл в карбонилгидридных соединениях рения. Сочетание σ -донорной способности связей Me-H и склонности ненасыщенных комплексов к реакциям присоединения привело к концепции аддитивной олигомеризации металлоорганического аналога олефинов. Хотя все кластерные соединения, содержащие более 4 атомов рения, не были выделены в индивидуальном виде и были охарактеризованы только спектроскопическими методами, химия полиядерных соединений переходных металлов представляет фундаментальный интерес, поскольку кластерные соединения вступают в обратимые реакции многоэлектронного окисления-восстановления. Несколько примеров образования полиядерных карбонилгидридов рения будут рассмотрено ниже.

Так удастся наблюдать образование семейства полиядерных карбонилгидридных комплексов рения при олигомеризации исходя из $\text{Re}_2(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_8$ при взаимодействии с $[\text{HRe}_2(\text{CO})_9]^-$, $[\text{H}(\text{sBu})_3]^-$ и $[\text{H}_2\text{Re}(\text{CO})_4]^-$ при этом наблюдают $[(\text{CO})_5\text{Re}-\{\text{HRe}(\text{CO})_4\}_{2n+1}]^-$, $[\text{H}-\{\text{HRe}(\text{CO})_4\}_{2n}]^-$, $[\text{H}-\{\text{HRe}(\text{CO})_4\}_{2n+1}]^-$, соответственно. Но при добавлении к полиядерным карбонилгидридам рения сильных кислот они переходят обратно в $\text{Re}_2(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_8$ с выделением молекулярного водорода [68; 69]. Были проведены реакции взаимодействия $\text{Re}_2(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_8$ с $[\text{NEt}_4][\text{H}_2\text{Re}(\text{CO})_4]$ [70] и с $[\text{NEt}_4][\text{Re}_2\text{H}_2(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_8]$ [71] при 0°C этом наблюдали образование спектроскопически чистого $[\text{NEt}_4][\text{Re}_3\text{H}_2(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{12}]$, который вступая во взаимодействие с $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{THF})_2$ переходит в $[\text{NEt}_4][\text{Re}_5(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{20}]$ [70], и $[\text{NEt}_4][\text{Re}_4\text{H}_2(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_{16}]$, который вступая во взаимодействие с $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{THF})_2$ переходит в $[\text{NEt}_4][\text{Re}_6(\mu\text{-H})_5(\text{CO})_{24}]$ [71].



При действии ТМАО на декакарбонил рения в присутствии ТГФ, образуется $[\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{ТГФ})]$, который с легкостью реагирует с гидридными карбонильными ионами рения с увеличением цепи метал-метал. Так в реакции с $[\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{ТГФ})]$ с $[\text{Re}_2\text{H}(\text{CO})_9]^-$ образуется анион $[\text{Re}_4(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{18}]^-$, дальнейшее взаимодействие $[\text{Re}_2\text{H}(\text{CO})_9]^-$ с $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_8]^-$ приводит к образованию $[\text{Re}_4\text{H}(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{17}]^-$ [54].

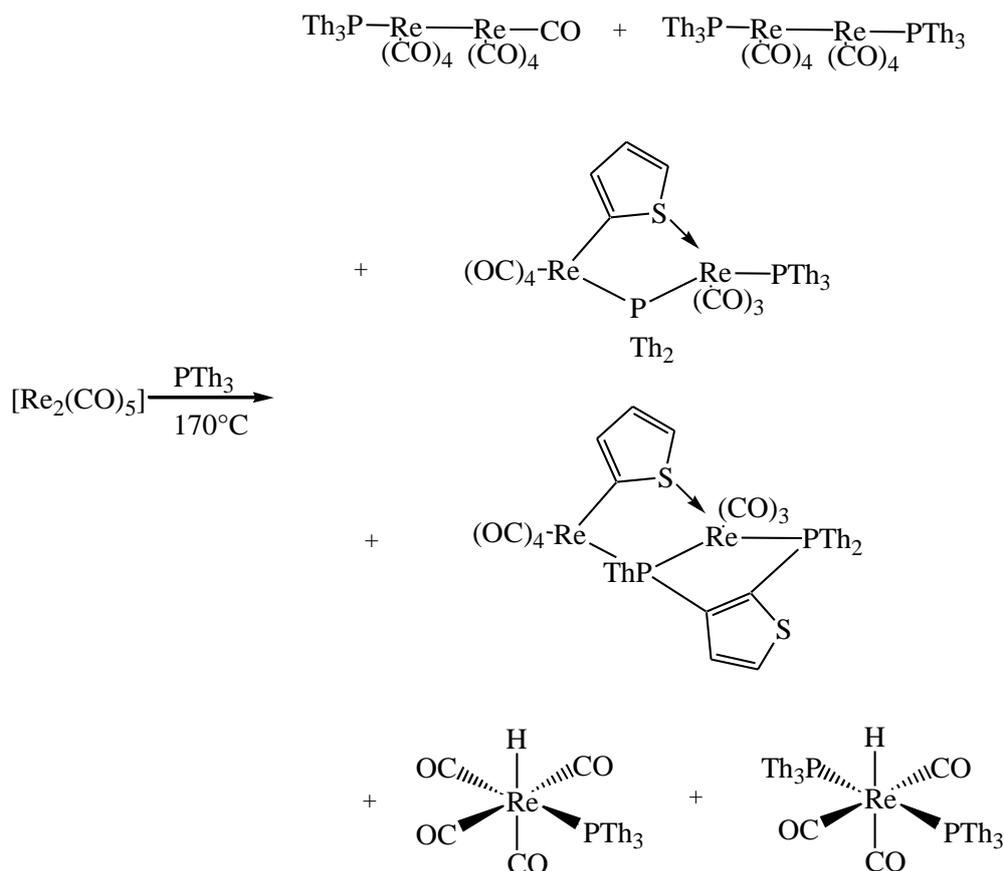
Реакция карбонил рения с ацетиленами

Реакции карбонил рения с ацетиленами являются ещё одним методом получения карбонилгидридов с мостиковыми водородными лигандами. В этой реакции связь Re-Re не разрушается, реакция протекает за счет замещения карбонильных лигандов. В реакции $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ с $\text{HC}\equiv\text{CR}$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{H}$) при действии света солнечной лампы образуются $\text{Re}(\mu\text{-H})(\text{CO})_8(\mu\text{-C}\equiv\text{CR})$. При действии света на $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-L-L})$ ($\text{L-L} = \text{CH}_2(\text{PPh}_2)_2, (\text{CH}_3)_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$) в присутствии $\text{HC}\equiv\text{CR}$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{H}$) происходит замещение карбонильных лигандов с образованием смеси соединений $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_7(\mu\text{-L-L})(\eta^1\text{-C}\equiv\text{CR})$, $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_6(\mu\text{-L-L})(\mu\text{-}\eta^1, \eta^2\text{-C}\equiv\text{CR})$, $\text{Re}_2(\text{CO})_5(\text{L-L})(\mu\text{-}\eta^1, \eta^2\text{-C}\equiv\text{CR})(\mu\text{-}\eta^1, \eta^2\text{-C}(\text{R})=\text{CH}_2)$, $\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-L-L})(\mu\text{-}\eta^1, \eta^2\text{-C}\equiv\text{CR})(\mu\text{-}\eta^1, \eta^2\text{-C}(\text{R})=\text{CH}_2)$, каждое из этих соединений было выделено в индивидуальном виде и охарактеризовано методами ИК и ЯМР спектроскопии, элементного анализа и масс-спектроскопии [72].

Реакция алкина с дирениевыми системами протекает значительно быстрее, если исходное вещество содержит не один, а два легкосвязанных лиганда, например, ацетонитрил. Отщепление первой молекулы MeCN в $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$ может генерировать координационно-ненасыщенный центр, с которым может координироваться алкин; на последующем этапе потеря второго лиганда MeCN и внутримолекулярное окислительное присоединение ацетиленового C-H ко второму металлоцентру рения может привести к образованию $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_8(\mu\text{-C}\equiv\text{CR})$ (R = Ph, α -этинилэстрадиол) [73]. При взаимодействии $\text{Re}_3(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$ с ацетиленами ожидалось замещение только ацетонитрильных лигандов, но данная реакция идет с отщиплением лишь одной молекулы MeCN и сопровождается отщиплением карбонильного лиганда, $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_8(\mu\text{-C}\equiv\text{CR})$ в присутствии MeCN переходит в $\text{Re}(\mu\text{-H})(\mu\text{-C}\equiv\text{CR})(\text{CO})_7(\text{NCMe})$ (R = Ph, α -этинилэстрадиол) [74].

Другие реакции

Были исследованы реакции с гетероциклическими соединениями серы, приводящие к образованию гидридного лиганда при отщеплении водорода от соседнего по отношению к сере атома углерода. При кипячении $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ в растворе ксилола в присутствии трис(2-тиэнил)фосфина образуется смесь продуктов, два из которых являются гидридами $\text{ReH}(\text{CO})_4(\text{PTh}_3)$, $\text{ReH}(\text{CO})_3(\text{PTh}_3)$ [61].



$\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{MeCN})_2$ реагирует с тиазолом и 4-метилтиазолом с образованием кластерных соединений рения с мостиковым водородным лигандом, который координируется в результате окислительного внедрения тиазольного фрагмента по связи С-Н лиганда, при этом образуется смесь продуктов $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_7\{\mu\text{-}2,3\text{-}\eta^2\text{-C}_3\text{H}(\text{R})\text{NS}\}\{\eta^1\text{-NC}_3\text{H}_2(4\text{-R})\text{S}\}]$, $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_6\{\mu\text{-}2,3\text{-}\eta^2\text{-C}_3\text{H}(\text{R})\text{NS}\}\{\eta^1\text{-NC}_3\text{H}_2(4\text{-R})\text{S}\}_2]$ и $[\text{Re}(\mu\text{-H})(\text{CO})_3\text{Cl}\{\eta^1\text{-NC}_3\text{H}_2(4\text{-R})\text{S}\}]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$) [75].

Ещё одним методом получения карбонилгидридов рения является фотолиз формиллов. Например, при фотолизе светом широкого диапазона $\text{Et}_4\text{N}[\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{CHO})]$ разлагается с образованием $\text{Et}_4\text{N}[\text{Re}_2\text{H}(\text{CO})_9]$ [76].

Реакционная способность гидридов карбониллов рения

Конечно, большинство реакций карбонилгидридов рения приводит к формированию новых карбонилгидридов. Но в этом разделе рассмотрены наиболее типичные реакции, позволяющие определить общие свойства представителей этого класса соединений.

Реакции замещения карбонильных лигандов

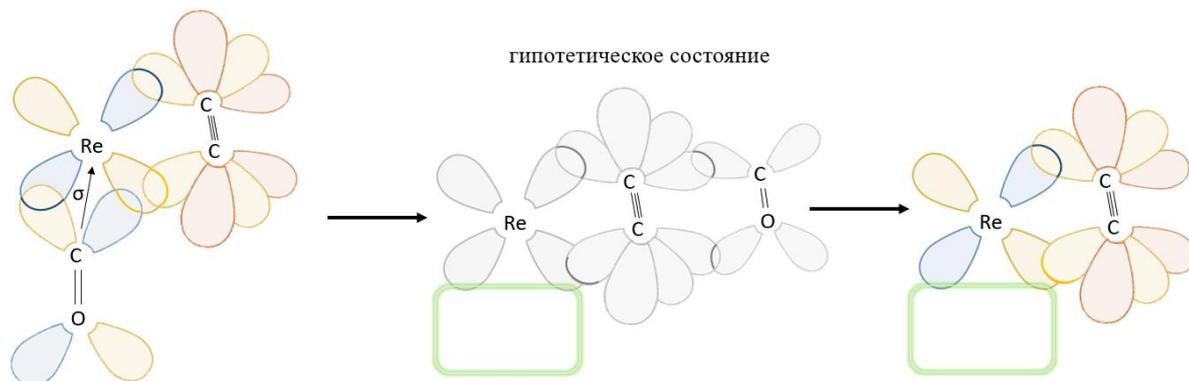
Было показано, что $\text{ReH}(\text{CO})_5$ с легкостью вступает в многочисленные реакции замещения CO на фосфоорганические лиганды, это свойство присуще и другим карбонилгидридам рения. Например, действие бидентатных фосфиновых лигандов $L = \text{dppm}$ ($\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$), dppf ($\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$), tedip ($(\text{EtO})_2\text{POP}(\text{OEt})_2$) на $\text{Re}_3\text{H}_3(\text{CO})_{12}$ приводит к образованию смеси продуктов $\text{Re}_2\text{H}_2(\text{CO})_6(L)$, $\text{Re}_3\text{H}_3(\text{CO})_{10}(L)$, $\text{Re}_3\text{H}_3(\text{CO})_8(L)$ [77]. Также была проведена реакция $\text{Re}_4(\mu^3\text{-H})_4(\text{CO})_{12}$ с $\text{HC}(\text{PPh}_2)_3$ (tripod), которая приводит к образованию смеси продуктов $\text{HRe}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-tripod})$, $\text{H}_2\text{Re}_2(\text{CO})_6(\eta^3\text{-}\mu^2\text{-tripod})$, $\text{H}_3\text{Re}_3(\text{CO})_9(\eta^3\text{-}\mu^3\text{-tripod})$, $\text{H}_4\text{Re}_4(\text{CO})_{12}(\eta^3\text{-}\mu^3\text{-tripod})$ [78].

Классическим примером замещения карбонильного лиганда по средствам окисления CO группы является реакция с Me_3NO . Окисление N-оксидом триметиламина не осложняется побочными реакциями и протекает ступенчато, количество отщепленных карбонильных групп эквивалентно количеству Me_3NO , введенного в реакцию. Например, при взаимодействии $[\text{Re}_3(\mu^2\text{-H})_4(\text{CO})_{10}]^-$ с Me_3NO образуется анион $[\text{Re}_3(\mu^2\text{-H})_4(\text{CO})_9(\text{NMe}_3)]^-$. Вероятно в результате взаимодействия с растворителем (ТГФ, этанол) в этой реакции также образуется аддукт $[\text{Re}_3(\mu^2\text{-H})_3(\text{CO})_9(\mu^3\text{-OH})]^-$, связанный водородной связью с молекулой Me_3N [79]. Me_3NO участвует в замещение карбонильного лиганда на пиридин и трифенилфосфин, без добавления Me_3NO такие реакции идут только под действием света или повышенных температур. При действии Me_3NO на $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_8(\mu\text{-NC}_5\text{H}_4)$ образуются интермедиаты $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_7(\mu\text{-NC}_5\text{H}_4)(\text{Me}_3\text{NO})$ и $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_7(\mu\text{-NC}_5\text{H}_4)(\text{Me}_3\text{N})$, которые переходят в $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_7(\mu\text{-NC}_5\text{H}_4)L$ и $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_6(\mu\text{-NC}_5\text{H}_4)L_2$ ($L = \text{py}, \text{PPh}_3$) [80].

Так при действии $\text{Li}[\text{BH}(\text{sBu})_3]$ на $[\text{Re}_3(\mu^2\text{-H})_4(\text{CO})_{10}]^-$ образуется крайне нестойкий $[\text{Re}_3(\mu^2\text{-H})_4(\text{CO})_9(\text{CHO})]^{2-}$, который в результате транспорта мостикового водорода с кластера на формильный атом углерода переходит в $[\text{Re}_3(\mu^2\text{-H})_3(\text{CO})_9(\mu^3\text{-}\eta^2\text{-CH}_2\text{O})]^{2-}$. Аналогично при действии LiMe образуется $[\text{Re}_3(\mu^2\text{-H})_3(\text{CO})_9(\mu^3\text{-}\eta^2\text{-C}(\text{H})(\text{Me})\text{O})]^{2-}$ через промежуточный $[\text{Re}_3(\mu^2\text{-$

$\text{H})_4(\text{CO})_9(\text{C}(\text{Me})\text{O})]^{2-}$ [81]. В реакции, между $[\text{Re}_3(\mu^2\text{-H})_4(\text{CO})_{10}]^-$ и $[\text{LiBH}(\text{s-Bu})_3]$ в результате перегруппировки с участием мостиковых атомов водорода рениевого кластера образуется $[\text{Re}_3(\mu\text{-H})_3(\mu^3\text{-}\eta^2\text{-CH}_2\text{O})(\text{CO})_9]^{2-}$, это соединение было охарактеризовано методом рентгеноструктурного анализа [82]. Похожая реакция протекает при взаимодействии $[\text{Re}_3(\mu^2\text{-H})_4(\text{CO})_{10}]^-$ с н-бутилмеркаптаном в ацетоне, при этом образуется $[\text{Re}_3(\mu^2\text{-H})_3(\text{CO})_9(\mu^3\text{-SBU}^t)]^-$ [83].

Было высказано предположение, что ацетилидный лиганд может лабилизовать цис-лиганды CO октаэдрических комплексов за счет стабилизации координационно-ненасыщенных частиц переходного состояния, поскольку он обладает двумя парами π -электронов. Одна пара участвует в координации, тогда как другая доступна для отдачи в ненасыщенном переходном состоянии.



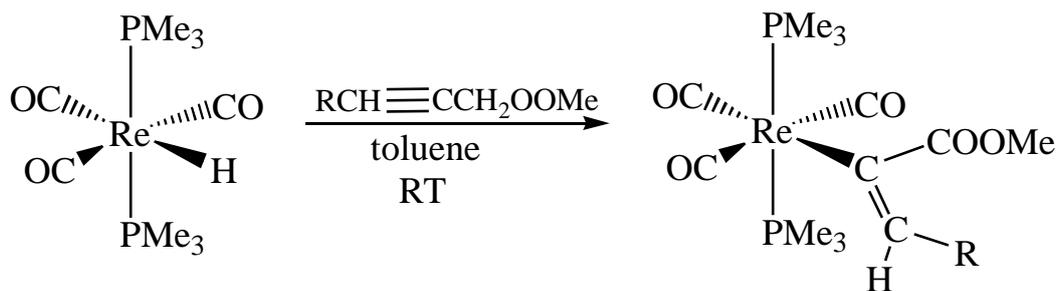
$\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_8(\mu\text{-C}\equiv\text{CR})$ с легкостью замещает карбонильные лиганды на пиридин и трифенилфосфин, при этом могут быть отдельно выделены моно и дизамещенные комплексы $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_7(\mu\text{-C}\equiv\text{CCH}_3)\text{L}$ и $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_6(\mu\text{-C}\equiv\text{CCH}_3)\text{L}_2$ ($\text{L} = \text{py}, \text{PPh}_3$), но более слабый электрондонор PMe_3 не может заместить карбонильный лиганд [84]. Также было описано замещение карбонильных лигандов в $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_7(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})(\text{NCMe})$ на нуклеофилы, были получены и описаны $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_{8-n}(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{L}_n$ ($\text{L} = 1,8\text{-диазацикло}[5.4.0]\text{ундец-1-ен}, n=1; \text{L} = \text{CN}^t\text{Bu}, \text{PMe}_3, n=2$), $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_6(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})(\mu\text{-dppm})$ ($\text{dppm} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$) [85].

Реакции идущие с разрывом связи Re-H

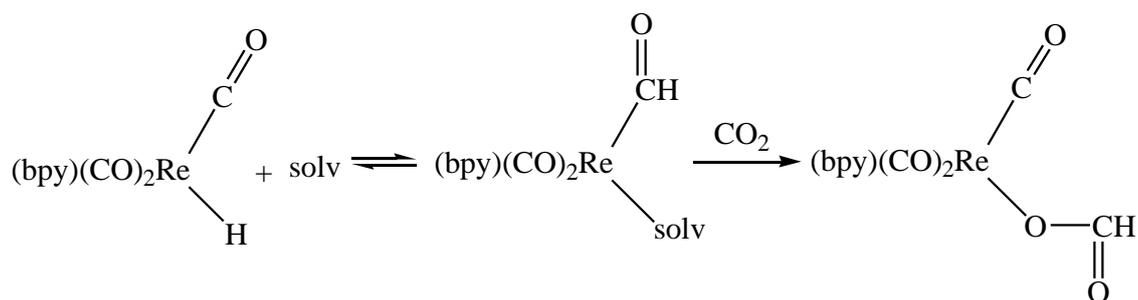
Привлекательными для изучения реакциями карбонилгидридных соединений переходных металлов являются реакции идущие с разрывом связи металл-водород, поскольку такие реакции протекают по разнообразным механизмам, а также играют важную роль в каталитических процессах.

Часто реакции с разрывом связи металл-водород происходят по механизму внедрения ненасыщенной молекулы в металлгидридную связь. Этап внедрения приводит к образованию реакционноспособных промежуточных продуктов, которые имеют решающее значение для катализа.

Можно было ожидать, что ацетилены будут с легкостью вступать в реакции внедрения по связи Re-H, исходя из аналогичных реакций $\text{Os}_3\text{H}_2(\text{CO})_{10}$ [86], однако было показано, что $\text{Re}_2(\mu^2\text{-H})\text{H}(\text{CO})_6((\text{EtO})_2\text{POP}(\text{OEt})_2)$ и $\text{Re}_2(\mu^2\text{-H})\text{H}(\text{CO})_6(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh})$ не вступают в реакции с RNC и RCN [87]. Тем не менее, один водородный лиганд в этих соединениях может быть замещен на NC-связанный лиганд, RNC (R = ^tBu, ⁿBu, *p*-MeOC₆H₄, *p*-MeC₆H₄SO₂CH₂) [87]. Известно, что фосфиновый лиганд PMe₃ является электрондонором и как следствие аккумулирует заряд на металоцентре, таким образом поляризуя связь Re-H и способствуя реакциям внедрения. Так, было установлено, что CO₂ может реагировать с $\text{ReH}(\text{CO})_{5-n}(\text{PMe}_3)_n$ (n = 3,4) при этом образуются $\text{Re}(\text{HCOO})(\text{CO})_{5-n}(\text{PMe}_3)_n$ (n = 3,4). $\text{ReH}(\text{CO})_{5-n}(\text{PMe}_3)_n$ (n = 3,4) в силу своей высокой нуклеофильности также вступают в реакции внедрения по связи Re-H с активированными ацетиленидами $\text{RC}\equiv\text{CCOOMe}$ (R = H, Me) приводящие к образованию $\text{Re}\{\text{C}(\text{COOMe})=\text{CHR}\}(\text{CO})_{5-n}(\text{PMe}_3)_n$ (n = 3,4) [88]. Не понятно, что написано



Было показано, что под действием света УФ лампы мощностью 275 W с длиной волны 360 нм $\text{ReH}(\text{bpy})(\text{CO})_3$ реагирует с CO_2 в растворе ТГФ с образованием $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{O}_2\text{CH}$ с выходом 81%. Эту реакцию можно наблюдать также при термической активации [49]. Реакция внедрения CO_2 имеет второй порядок, признаков образования промежуточного соединения не наблюдается, а добавление PPh_3 или NEt_3 не влияет на скорость внедрения, таким образом, диссоциативные механизмы маловероятны, следовательно механизм ассоциативного переноса гидрида является более вероятным [89].

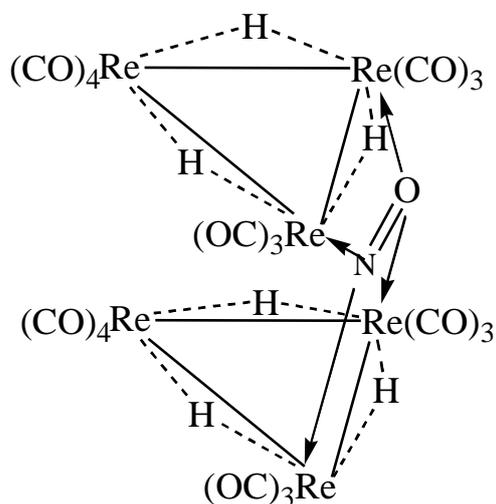


А при действии света 380-750 нм в отсутствие CO_2 $\text{ReH}(\text{bpy})(\text{CO})_3$ димеризуется с образованием $[\text{ReH}(\text{CO})_3]_2$ и выделением H_2 , было показано, что этот процесс не задействует водород растворителя и может происходить в отсутствие кислорода и влаги. Считается, что в качестве интермедиата выступает $\text{Re}_2(\text{H}_2)(\text{bpy})_2(\text{CO})_6$ [90]. Диводородные лиганды очень слабо связаны, поэтому они способны замещаться практически на любые лиганды, даже на слабокоординирующиеся. $[\text{Re}(\text{H}_2)(\text{triphos})(\text{CO})_2]\text{BF}_4$ с легкостью теряет диводородный лиганд с образованием молекулярного водорода: при действии MeSO_3CF_3 образуется $\text{Re}(\eta^1\text{-OSO}_2\text{CF}_3)(\text{triphos})(\text{CO})_2$, винилиденные производные замещают H_2 с образованием $[\text{Re}(\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{R})(\text{triphos})(\text{CO})_2]^+$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{CO}_2\text{Et}, \text{C}_6\text{H}_{13}$), действие NEt_3 на $[\text{Re}(\text{H}_2)(\text{triphos})(\text{CO})_2]\text{BF}_4$ возвращает $\text{ReH}(\text{triphos})(\text{CO})_2$ [40].

Много реакций гидридов карбониллов рения предполагает на первом этапе атаку электрофила на систему $\text{Re}(\mu^2\text{-H})\text{Re}$ или Re-H , удаляющую H-лиганд. Распространёнными являются реакции замещения гидридных лигандов на галогениды, часто при действии I_2 .

При взаимодействии $[\text{ReH}_2(\text{CO})_4]^-$ с I_2 происходит замещение обоих водородных лигандов с образованием $[\text{ReI}_2(\text{CO})_4]^-$ и выделение H_2 [64]. В анионах $[\text{Re}_3(\mu^2\text{-H})_4(\text{CO})_{10}]^-$ и $[\text{Re}_3(\mu^2\text{-H})_3(\text{CO})_{10}]^{2-}$ происходит замещение только одного водородного лиганда, образуются соответственно $[\text{Re}_3(\mu^2\text{-H})_3(\mu^2\text{-I})(\text{CO})_{10}]^-$ и $[\text{Re}_3(\mu^2\text{-H})_2(\mu^2\text{-I})(\text{CO})_{10}]^{2-}$. При взаимодействии $[\text{Re}_3(\mu^2\text{-H})_3(\text{CO})_{10}]^{2-}$ с молекулярным иодом также наблюдается образование дополнительного продукта $[\text{Re}_3(\mu^2\text{-H})_3(\text{CO})_{10}\text{I}]^-$. В присутствии пиридина основным продуктом реакции является нейтральный комплекс $\text{Re}_3(\mu^2\text{-H})_3(\text{CO})_{10}(\text{py})_2$ [91]. При действии I_2 и Br_2 на $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_6(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})(\mu\text{-dppm})$ ($\text{dppm} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$) сначала происходит окисление по связи Re-H , но при добавлении избытка окислителя, также происходит отщепление ацетелинидного лиганда [85].

$\text{ReH}(\text{bpy})(\text{CO})_3$ с легкостью замещает гидридный лиганд на хлоридный без действия окислителя, при стоянии в растворе хлористого метилена [50]. Другие нуклеофилы также с легкостью замещают водородные лиганды. Например, при действии $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ на $[\text{Re}_3(\mu^2\text{-H})_4(\text{CO})_{10}]^-$ в присутствии ацетонитрила наблюдали выделение молекулярного водорода и образование $[\text{Re}_3(\mu^2\text{-H})_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ [92]. При реакции $[\text{Re}_3(\mu^3\text{-H})_4(\text{CO})_{10}]^-$ с NOBF_4 в хлористом метилена происходит замещение мостикового водорода с образованием $[\text{Re}_3(\mu^3\text{-H})_3(\text{CO})_{10}(\mu^4\text{-}\eta^2\text{-NO})]^-$, содержащего нитрозильную группу, которая удерживает вместе два треугольных фрагмента кластера, соединяя один край каждого треугольника через атомы N и O.



ИК-спектр этого аниона в хлористом метиле содержит полосы 2100, 2055, 2025, 2015, 2000, 1960, 1940, 1910 cm^{-1} . ^1H ЯМР имеет три синглета в гидридной области δ -9.13, -11.18, -13.37 ppm [93]. Соли циклогептатриенила, $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{BF}$, реагируют с $[\text{Re}_3(\mu^2\text{-H})_4(\text{CO})_{10}]^-$ с образованием суперненасыщенного интермедиата $[\text{Re}_3(\mu^2\text{-H})_3(\text{CO})_{10}]$, который захватывает доступные донорные лиганды, было доказано образование $[\text{Re}_3(\mu^2\text{-H})(\mu^3\text{-H})(\text{CO})_{10}(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)]$ в присутствии C_7H_8 , $[\text{Re}_3(\mu^2\text{-H})_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ при добавлении ацетонитрила и $\text{Re}_3(\mu^2\text{-H})_3(\text{CO})_{12}$ при продувании CO [94].

Также была проведена реакция $\text{Re}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}$ с $\text{HC}(\text{PPh}_2)_3$ (tripod), которая приводит к образованию смеси продуктов $\text{ReH}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-tripod})$, $\text{Re}_2\text{H}_2(\text{CO})_6(\eta^3\text{-}\mu^2\text{-tripod})$, $\text{Re}_3\text{H}_3(\text{CO})_9(\eta^3\text{-}\mu^3\text{-tripod})$, $\text{Re}_4\text{H}_4(\text{CO})_{12}(\eta^3\text{-}\mu^3\text{-tripod})$ [78]. $\text{Re}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}$ также реагирует с 2-амино-6-метилпиридином (Hamru) и 2-меркапто-6-метилпиридоном (Hmerpy) при нагревании при этом образуются анионы $[\text{Re}_3(\mu^2\text{-H})_3(\mu^3\text{-amru})(\text{CO})_9]^-$ и $[\text{Re}_3(\mu^2\text{-H})_3(\mu^3\text{-merpy})(\text{CO})_9]^-$ [95].

В реакциях $\text{Re}_3(\mu^2\text{-H})_3(\text{CO})_{11}(\text{CH}_3\text{CN})$ с 2-амино-6-метилпиридином (Hamru) и 2-меркапто-6-метилпиридоном (Hmerpy) происходит одновременно разрыв связей Re-H и Re-Re, а также замещение карбонильных групп, образуются соответственно $[\text{Re}_2(\mu\text{-amru})_2(\text{CO})_6]$ и $[\text{Re}_2(\mu\text{-merpy})_2(\text{CO})_6]$, однако $\text{Re}_3(\mu^2\text{-H})_3(\text{CO})_{11}(\text{CH}_3\text{CN})$ не взаимодействует с 2-гидрокси-6-метилпиридоном [95].

Спирты, эфиры и кетоны чаще выступают в качестве растворителей, но они также являются нуклеофилами и способны замещать водородный лиганд в гидридах карбонилах переходных металлов.

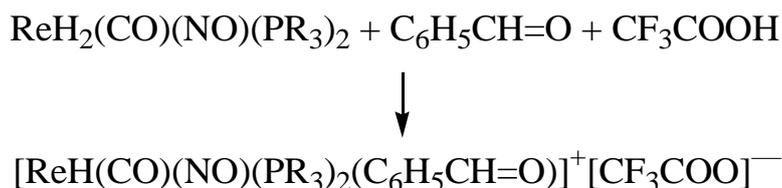
При кипячении солей $[\text{Re}_3(\mu^2\text{-H})_4(\text{CO})_{10}]^-$ в спиртах (ROH, R = Et, ^iPr , ^tBu), происходит замещение мостикового водорода и образование новых анионов $[\text{Re}_3(\mu^2\text{-H})_3(\mu^3\text{-OR})(\text{CO})_9]^-$. Эта реакция идет с выделением газообразного водорода, что указывает на окислительно-восстановительную природу процесса [96]. При кипячении $[\text{Re}_3(\mu^2\text{-H})_4(\text{CO})_{10}]^-$ в ацетоне также происходит отщепление мостикового водорода, который атакует кетогруппу,

в результате образуются анионы $[\text{Re}_3(\mu^2\text{-H})_3(\mu^3\text{-OCHMe}_2)(\text{CO})_9]^-$ и $[\text{Re}_3(\mu^2\text{-H})_3(\mu\text{-OCHMe}_2)(\text{CO})_{10}]^-$, содержащие изопропильный фрагмент [97]. $[\text{Re}_2\text{H}_2(\text{CO})_9]$ в растворе воды или ТГФ уже при -20°C теряет оба водородных лиганда и переходит в $[\text{Re}_2(\text{CO})_9\text{L}]$ ($\text{L} = \text{THF}$ или H_2O). Хотя $[\text{Re}_2\text{H}_2(\text{CO})_9]$ по видимому, содержит мостиковый водород и гидридный лиганд, его ^1H ЯМР спектр содержит сигналы $\delta -6.0$ и -15.3 ppm [98].

Реакции с кислотами

Реакция гидридокомплексов переходных металлов с кислотами является частным случаем реакций с разрывом связи Re-H и может приводить либо к выделению H_2 , возможно, через нестабильное производное, либо к присоединению дополнительного водородного лиганда. Действительно, протонирование гидридов металлов широко используется либо для синтеза полигидридов, либо для создания вакантных координационных центров, что может быть использовано в реакциях органических лигандов в координационной сфере.

Например, моногидридные комплексы $\text{ReH}_2(\text{CO})(\text{NO})\text{L}_2$ ($\text{L} = (\text{iPrO})_3\text{P}$, Me_3P) были применены в реакциях гидрогенирования бензальдегида и ацетона в качестве протондонора в присутствии сильных кислот F_3CCOOH и $\text{HBF}_4 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$, в результате взаимодействия выделяется водород и образуются комплексы $\text{ReH}(\text{CO})(\text{NO})\text{L}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH})$ и $\text{ReH}(\text{CO})(\text{NO})\text{L}_2((\text{CH}_3)_2\text{CHOH})$, которые разлагаются с отщеплением молекул спирта при повышении температуры [99].



Рассмотрим другие примеры замещения гидридных лигандов. Взаимодействие $\text{ReH}_2(\text{CO})(\text{NO})\text{L}_2$ ($\text{L} = (\text{iPrO})_3\text{P}$, Me_3P , iPr_3P) с CF_3COOH

происходит с разрывом связи Re-H. При помощи ЯМР спектроскопии был зарегистрирован монозамещенный комплекс $\text{ReH}(\text{CO})(\text{NO})\text{L}_2(\text{CF}_3\text{COO})$, но при добавлении небольшого избытка кислоты или температуре выше -40°C образуются комплексы $\text{Re}(\text{CO})(\text{NO})\text{L}_2(\text{CF}_3\text{COO})_2$. Этот процесс был подробно исследован методами ЯМР спектроскопии и квантово-химического расчёта. Было показано, что замещение водорода на трифторацетатный лиганд происходит не по диссоциативному механизму, а по ассоциативному с образованием неустойчивого катиона $[\text{Re}(\text{H}_2)(\text{CO})(\text{NO})\text{L}_2(\text{CF}_3\text{COO})]^+$, с легкостью теряющего молекулярный водород [100].

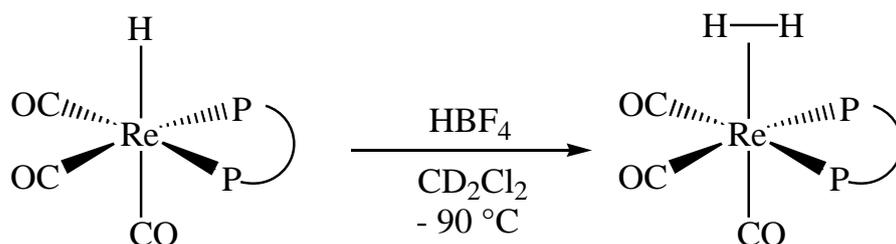
При действии кислот HSO_3CF_3 и HCl на $[\{\text{ReH}(\text{CO})_4\}_2(\mu\text{-Ph}_2\text{PN}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{PPh}_2)]$ происходит замещение водородного лиганда на кислотные остатки и выделение молекулярного водорода. В этих реакциях водородный лиганд проявляется гидридные свойства [32]. Было показано, что $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_6]^-$ с легкостью вступает в реакции замещения с соляной кислотой, при этом образуется $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{CO})_6]^{2-}$ [52]. $[\text{Re}_4\text{H}_5(\text{CO})_{12}]^-$ реагирует с соляной кислотой с образованием $[\text{Re}_4\text{H}_4(\text{CO})_{12}\text{Cl}]^-$ и выделением H_2 . Но действие $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ на $[\text{Re}_4\text{H}_4(\text{CO})_{12}\text{Cl}]^-$ инициирует обратный процесс, который приводит к исходному $\text{Re}_4\text{H}_4(\text{CO})_{12}$ [79].

При взаимодействии $[\text{Re}_3(\mu^2\text{-H})_4(\text{CO})_{10}]^-$ с карбоновыми кислотами (RCOOH , $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CF}_3$), один мостиковый водород замещается на карбокильную группу координирующуюся в симметричное коаксиальное мостовое положение с образованием соответствующих анионов $[\text{Re}_3(\mu^2\text{-H})_3(\mu^2\text{-O}_2\text{CR})(\text{CO})_{10}]^-$ [58]. Фенолы также оказываются достаточно кислыми для замещения H в $[\text{Re}_4(\mu^3\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$, в реакции с $\text{C}_6\text{R}_5\text{OH}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{F}$) образуются анионы $[\text{Re}_3(\mu^2\text{-H})_3(\text{CO})_9(\mu^2\text{-OC}_6\text{R}_5)]^-$ [101].

В рассмотренных выше примерах происходит замещение водородного лиганда на анион соответствующей кислоты и выделение молекулярного водорода в результате рекомбинации, что является признаком гидридной природы водородного лиганда.

В последние годы протонирование связи МН стало распространенным методом образования диводородных комплексов. Утверждалось, что гидридные лиганды являются кинетическим центром протонирования и что комплексы молекулярного водорода могут в конечном итоге терять H_2 или изомеризоваться в равновесные смеси гидридов и диводородных комплексов. В некоторых случаях наблюдалось как прямое протонирование металла, так и атака гидридного лиганда.

Пожалуй наиболее популярным агентом для получения диводородного лиганда является раствор фтороборной кислоты. Образование диводородного лиганда, который однако с легкостью отщепляется при повышении температуры до $-30^\circ - -10^\circ C$, наблюдали при протонировании $ReH(CO)_3L$ ($L = Ph_2PO(CH_2)_2OPPh_2$ [31], $iPr_2PO(CH_2)_2OPiPr_2$, $Ph_2PO(CH_2)_3OPh_2$, $Cy_2PO(CH_2)_3OCy_2$ [30]) и $[{ReH(CO)_4}]\{2(\mu-L)\}$ ($L = Cy_2PO(CH_2)_3OCy_2$ [30], $Ph_2PN(CH_3)(CH_2)_2N(CH_3)PPh_2$ [32]) фтороборной кислотой.

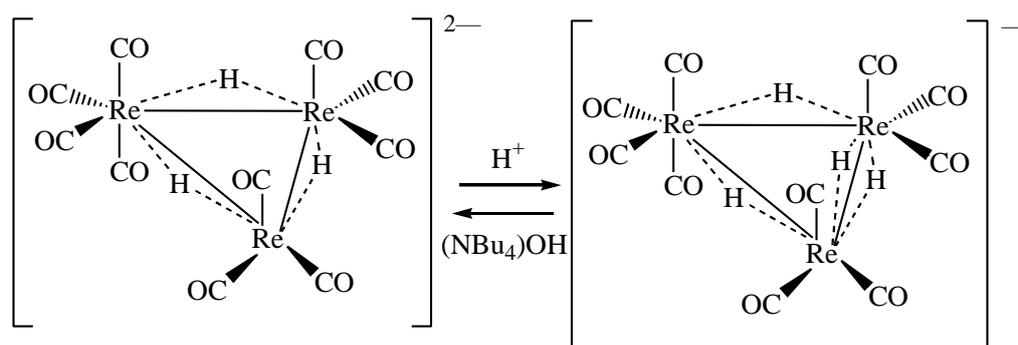


Протонирование $ReH(CO)L_4$ ($L = P(OEt)_3$; $PPh(OEt)_2$) с использованием HBF_4 , CF_3SO_3H или CF_3CO_2H позволяет получить $[Re(\eta^2-H_2)(CO)L_4]$ и $[ReH_2(CO)L_4]$ ($L = PPh_2OEt$, PPh_2OMe). Равновесие между η^2-H_2 и дигидридным комплексом зависит от температуры, но при протонировании $ReH(CO)_3L_2$, $ReH(CO)_2L_3$ ($L = PPh(OEt)_2$, $PPh_2(OEt)$, $P(OEt)_3$) удается получить только соответствующие дигидридные соединения [33].

Катионы с координированным водородом $[Re(H_2)(PR_3)_2(CO)_3]^+$ также образуются при действии $[H(Et_2O)_2]B(Ar')_4$ на $ReH(PR_3)_2(CO)_3$ и $Re(CH_3)(PR_3)_2(CO)_3$ ($PR_3 = PCy_3$, $PiPr_3$, $PiPrPh_2$, PPh_3) в атмосфере водорода. Диводородный лиганд в этих комплексах с легкостью замещается на анионные лиганды, хлорид, трифлат и даже BF_4^- [28].

Но при действии HClO_4 на соли $[\text{ReH}_2(\text{CO})_4]^-$ происходит конденсация с образованием $\text{Re}_3\text{H}_3(\text{CO})_{12}$, возможно, протекающая через стадию образования диводородного лиганда [64].

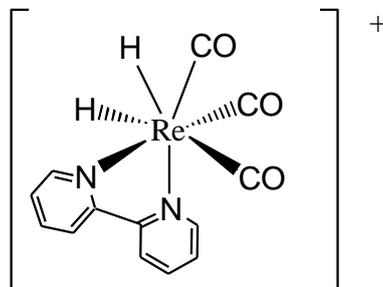
И третий вариант взаимодействия кислот с карбонилгидридами рения приводит к протонированию этих соединений с координацией дополнительного водородного лиганда. Например, при действии сильных кислот HClO_4 и HCl на кластерный анион $[\text{Re}_3(\mu^2\text{-H})_3(\text{CO})_{10}]^{2-}$ происходит присоединение водородного лиганда с образованием $[\text{Re}_3(\mu^2\text{-H})_4(\text{CO})_{10}]^-$. ИК-спектр солей этого аниона в ацетоне содержит полосы 2090, 2025, 1998, 1948 и 1915 см^{-1} . А ^1H ЯМР спектр содержит сигналы -8.5 и -13.4 ppm , что указывает на неэквивалентность мостиковых водородных лигандов [102]. Обратный переход можно осуществить при действии $(\text{NBu}_4)\text{OH}$ [41].



Аналогичная реакция происходит при действии $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ на $[\text{Re}_2\text{H}(\text{CO})_9]^-$ при -80°C , при этом образуется $[\text{Re}_2\text{H}(\mu\text{-H})(\text{CO})_9]$ [98]. Взаимодействие $[\text{Re}_2\text{H}(\text{CO})_9]^-$ с фторированными спиртами также приводит к образованию нейтрального $[\text{Re}_2\text{H}(\mu\text{-H})(\text{CO})_9]$, эта реакция была подробно изучена на примере взаимодействия с $\text{F}_3\text{CCH}_2\text{OH}$, $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$, $(\text{CF}_3)_3\text{COH}$, было показано, что присоединение водорода происходит через аддукт $\text{ROH}\cdots[\text{HRe}_2(\text{CO})_9]^-$ с водородной связью, промотирующий трансфер водорода [103]. Структура $[\text{Re}_2\text{H}(\mu\text{-H})(\text{CO})_9]$ не может быть определена с помощью рентгеноструктурного анализа в силу термической неустойчивости $[\text{Re}_2\text{H}(\mu\text{-H})(\text{CO})_9]$. Уже при -20°C в $[\text{Re}_2\text{H}(\mu\text{-H})(\text{CO})_9]$ происходит замещение водорода молекулами растворителя, например, ТГФ, с образованием H_2 и

$[\text{Re}_2(\text{ТГФ})(\text{CO})_9]$. А в присутствии NEt_4OH $[\text{Re}_2\text{H}(\mu\text{-H})(\text{CO})_9]$ переходит обратно в $[\text{Re}_2\text{H}(\text{CO})_9]^-$ [70].

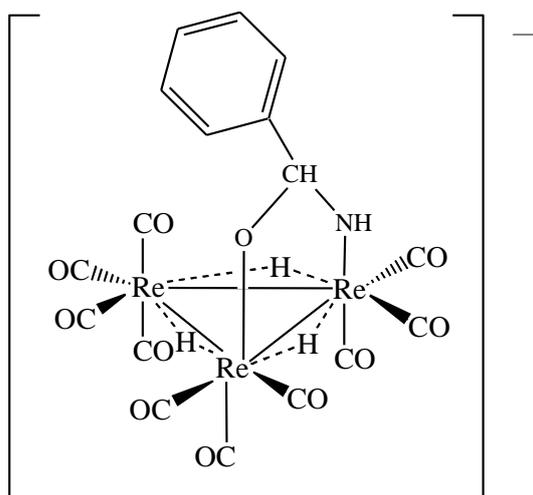
При действии $\text{HBF}_4 \cdot \text{EtOH}$ на $\text{ReH}(\text{bpy})(\text{CO})_3$ образуется дигидридо катион $[\text{ReH}_2(\text{bpy})(\text{CO})_3]^+$, который был выделен с противоионом BPh_4^- [35].



Необычной кажется реакция $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ с $[\text{Re}_3(\mu\text{-H})_3(\mu^3\text{-}\eta^2\text{-CH}_2\text{O})(\text{CO})_9]^{2-}$, поскольку в результате неё происходит протонирование не металлоцентра, а лиганда, при этом образуется $[\text{Re}_3(\mu\text{-H})_3(\mu^3\text{-}\eta^2\text{-CH}_2\text{OH})(\text{CO})_9]^-$. ^1H ЯМР содержит сигналы гидридных лигандов $\delta -9.15$ и -12.25 ppm, гидроксильного водорода 9.78 и $-\text{CH}_2-$ группы 6.27 ppm [82].

Реакции с участием других лигандов

Перегруппировка с участием некарбонильного лиганда может происходить не только под действием кислот, но и оснований. Например, $\text{Re}_3(\mu^2\text{-H})_3(\text{NCPh})_2(\text{CO})_{10}$ при реакции с $(\text{NBu}_4)\text{OH}$ претерпевает классическую перегруппировку атомов в лиганде: по средствам нуклеофильной атаки $\text{OH}-$ группы на углерод NCPh , происходит реорганизация имино-группы $(\text{N}=\text{C}(\text{Ph})\text{OH})$ в амидо-группу $(\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{Ph})\text{O})$, таким образом продуктом этой реакции является $[\text{Re}_3(\mu^2\text{-H})_3(\text{CO})_{10}(\mu^2\text{-}\eta^2\text{-OC}(\text{Ph})\text{NH})]^-$. ИК-спектр этого соединения в хлористом метиле содержит полосы 2095 , 2020 , 2000 , 1995 , 1940 , 1906 и 1890 cm^{-1} . ^1H ЯМР содержит сигналы δ 7.23 (м, 5H, фенил), 6.13 (с, 1H, N-H), -9.58 (с, 1H), -12.66 (с, 1H) и -14.22 (с, 1H) ppm [104].

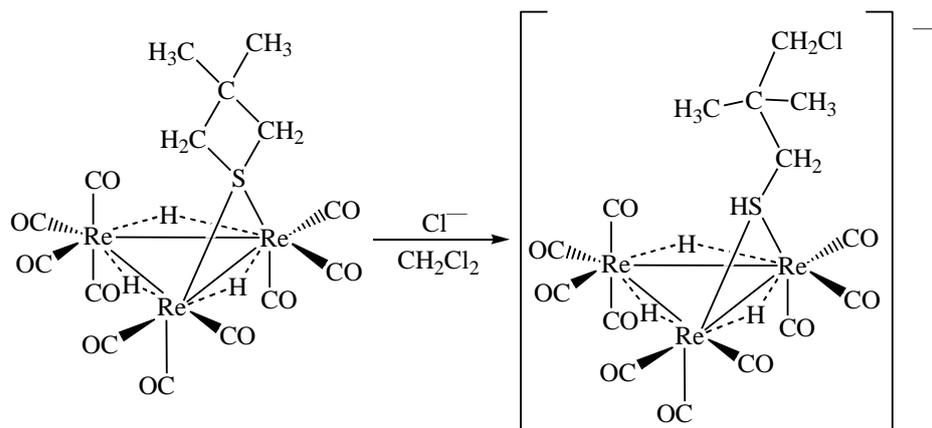


В реакциях замещения некарбонильных лигандов чаще всего происходит замещение ацетонитрила, поскольку ацетонитрильные лиганды слабосвязаны с металлоцентром.

Было показано, что молекула растворителя (NCMe) в $\text{Re}_3(\mu^2\text{-H})_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2$ может быть с легкостью замещена на целый ряд лигандов различной природы, таких как Py , ddpe , PPh_3 , CH_3COO^- , CH_3O^- . При атмосферном давлении CO замещает лишь один NCMe, но при давлении CO 10 атм можно получить $\text{Re}_3(\mu^2\text{-H})_3(\text{CO})_{12}$. При взаимодействии с солями Γ^- образуется известный ион $[\text{Re}_3(\mu^2\text{-H})_3(\text{CO})_{10}(\mu^3\text{-I})]^-$ [92]. Было исследовано замещение CH_3CN в $\text{Re}_3(\mu^2\text{-H})_3(\text{CO})_{11}(\text{CH}_3\text{CN})$ на P-донорные лиганды, при этом происходит образование $\text{Re}_3(\mu^2\text{-H})_3(\text{CO})_{11}(\text{L})$ ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PPh}_2\text{Me}, \text{PPhMe}_2, \text{PMe}_3, \text{P}(\text{n-Bu})_3, \text{P}(\text{OMe})_3$). Скорость замещения повышается с увеличением σ -донорной способности лиганда, но уменьшается для лигандов с объемными заместителями [105]. Известно, что $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_7(\mu\text{-C}\equiv\text{CR})(\text{NCMe})$ ($\text{R} = \text{Ph}$, α -этинилэстрадиол) с легкостью замещает ацетонитрил на амин, например, $n\text{-PrNH}_2$ [73]. Также можно наблюдать замещение обоих лигандов NCMe в $\text{Re}_3(\mu^2\text{-H})_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2$ на 3,3-диметилтиэтан ($\text{SCH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2$) и тиэтан ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) [106].

Можно заместить и другие некарбонильные лиганды в карбонилгибридах рения, даже хорошо связанные с металлоцентром. 3,3-диметилтиэтан в комплексе $\text{Re}_3(\mu^2\text{-H})_3(\text{CO})_{10}(\text{SCH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2)$ может быть замещен на PMe_2Ph , но сильные нуклеофилы, F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NMe_3 ,

взаимодействуют с самим лигандом, раскрывая его кольцо по связи S-CH₂ [106].

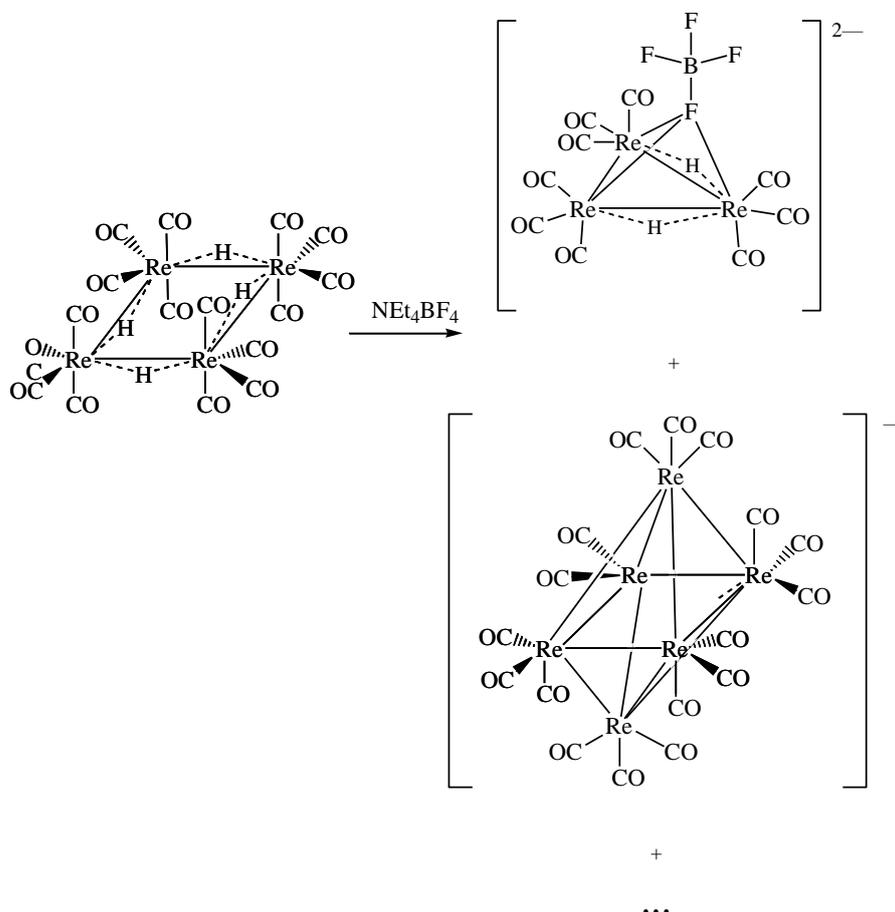


Более подробно была изучена реакция $\text{ReH}(\text{CO})_{5-n}(\text{PMe}_3)_n$ ($n = 3,4$) с такими кислотами Льюиса как BH_3 и 9-борабицикло[3,3,1]норбонан (BBNH). При $\text{ReH}(\text{CO})_{5-n}(\text{PMe}_3)_n$ ($n = 3,4$) вступают в реакцию с BH_3 и BBNH с отщеплением одного фосфинового лиганда и образованием $\text{Re}(\text{CO})_{4-n}(\text{PMe}_3)_n(\eta^2\text{-BH}_4)$ и $\text{Re}(\text{CO})_{4-n}(\text{PMe}_3)_n(\eta^2\text{-BBNH}_2)$ ($n = 2,3$), в которых атом водорода связывает Re и B, при -90°C удается наблюдать образование неустойчивого $\text{ReH}(\text{CO})_{4-n}(\text{PMe}_3)_n(\text{CO-BH}_3)$ [107]. Кроме того в $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_8(\mu\text{-C}\equiv\text{CCH}_3)$ ацетилен может быть замещен на фенилацетиленом или метоксифенилацетиленом, при этом образуются $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_8(\mu\text{-C}\equiv\text{CR})$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$) [84].

Реакции с разрывом связи Re-Re

Похоже, что связь металл-металл в кластерных соединениях рения достаточно прочная, возможно это связано с координационной ненасыщенностью таких комплексных частиц, которая приводит к дополнительному упрочнению имеющихся связей за счет спаривания электронов атомов металла. Однако, удастся найти примеры реакций протекающей с разрывом связи металл-металл: $\text{Re}_4(\mu^2\text{-H})_4(\text{CO})_{12}$ реагирует при нагревании с метанолом с образованием ионов $[\text{Re}_3(\mu^2\text{-H})_4(\text{CO})_9(\text{HOMe})]^-$ и $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{HOMe})_3]^-$ [108; 109]. Такой же процесс с разрывом связи Re-Re наблюдается в реакции $[\text{Re}_4\text{H}_4\text{Cl}(\text{CO})_{12}]^-$ с ацетоном при этом образуются

$[\text{Re}_3\text{H}_4(\text{CO})_9(\text{Me}_2\text{CO})]^-$ и $\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{Me}_2\text{CO})_2$ [79]. $\text{Re}_2\text{H}_2(\text{CO})_8$ вступает в реакцию с трифенилфосфином уже при -50°C с разрывом связи металл-металл и образованием $\text{ReH}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)$ [87]. В результате реакции $\text{Re}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}$ с NEt_4BF_4 образуется смесь продуктов, из которой удалось выделить соли $[\text{NEt}_4]_2[\text{Re}_3\text{H}_2(\text{CO})_9(\mu^3\text{-}\sigma\text{-FBF}_3)]$ [110] и $[\text{NEt}_4][\text{Re}_6\text{H}_7(\text{CO})_{18}]$ [111].



Реакции присоединения

Некоторые электронно ненасыщенные карбонилгидриды рения способны присоединять дополнительные лиганды без отсоединения уже имеющихся, если при этом происходит стабилизация структуры за счет насыщения связей.

Например, кластерный анион $[\text{Re}_4(\mu\text{-H})_3(\mu^3\text{-H})_2(\text{CO})_{12}]^-$ имеет 58 электронов и, таким образом, является электронно ненасыщенным, вероятно, по этой причине он с легкостью присоединяет электрондонорные лиганды, например CO и MeCN при этом образуются $[\text{Re}_4(\mu\text{-H})_5(\text{CO})_{14}]^-$ и $[\text{Re}_4(\mu\text{-H})_5(\text{CO})_{12}(\text{MeCN})_2]^-$, и PPh_3 с образованием $[\text{Re}_4(\mu\text{-H})_5(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)]^-$. При этом

разрушается тетраэдрическое строение каркаса атомов металлического рения, происходит переход в структуру «butterfly» [112].

Похожий процесс протекает при добавлении ацетонитрила к ненасыщенному $[\text{Re}_4(\mu^3\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$, при этом образуется $[\text{Re}_4(\mu^2\text{-H})_4(\text{CO})_{12}(\text{NCMe})_4]$, который при комнатной температуре разлагается с образованием $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NCMe})_3]^-$ и $[\text{Re}_3(\mu^2\text{-H})_4(\text{CO})_9(\text{NCMe})]^-$ [36]. $\text{Re}_4\text{H}_4(\text{CO})_{12}$ в реакции с $\text{PPh}_3(\text{CH}_2\text{Ph})\text{Cl}$ с легкостью присоединяет галоген с образованием аниона $[\text{Re}_4\text{H}_4(\text{CO})_{12}\text{Cl}]^-$ [79].

В заключение анализа литературы хочется в очередной раз отметить разницу в полноте сведений о карбонилгидридах рения и технеция: кроме того, что описанных карбонилгидридных соединений рения в разы больше, рассмотрен широкий спектр их химических реакций. Восполнению пробелов в сведениях о карбонилгидридах технеция посвящена данная работа.

Описание эксперимента

^{99}Tc является слабым β -излучателем (период полураспада $2,1 \cdot 10^5$ лет) и должен использоваться только в специально оборудованных лабораториях.

$[\text{}^{99}\text{TcBr}(\text{CO})_5]$ получали карбонилированием пертехнетата калия под высоким давлением в смеси муравьиной и бромоводородной кислоты при 170°C в течение 2 ч [113]. Остальные исходные химические реактивы были приобретены у Sigma-Aldrich.

ИК спектры записывали на спектрометре Shimadzu FT-IR 8700 в диапазоне $1800\text{--}2200\text{ см}^{-1}$ с использованием кювет CaF_2 , в диапазоне $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ в газовой фазе с использованием ячейки с окнами KBr в твердой фазе в таблетке KBr. Масс-спектры записывали с помощью системы ГХ/МСД Agilent Technologies 5977E в режиме электронного удара (ЭУ, 70 эВ). Порошковый рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре Bruker D2 Phaser с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Напряжение рентгеновской трубки составляло 30 кВ. Рентгенограмму записывали в диапазоне углов 2θ от 7° до 70° с шагом $0,02^\circ$ и скоростью развертки $0,5$ град/мин. Результаты обрабатывали с помощью программного обеспечения DIFFRAC.EVA.V5.0. Распределение частиц по размерам определяли с помощью программного обеспечения ImageJ. Спектры ЯМР записаны на спектрометре Bruker 400 Avance при 400 МГц для ^1H и при 90 МГц для ^{99}Tc при 298 К. Значения химических сдвигов ^{99}Tc определены относительно сигнала пертехнетата калия в воде.

Содержание ^{99}Tc в образцах определяли спектрофотометрически с тиомочевинной на спектрометре Mettler Toledo UV5. Спектрофотометрический анализ проводили с использованием кварцевых кювет высшего качества с длиной оптического пути 10 мм (Hellma Analytics, тип QS) [114]. Содержание Re в образцах определяли методом ICP-OES на приборе Varian 725-OES.

Расчеты DFT проводились с использованием программного обеспечения Gaussian-16 [115]. Гибридный обменно-корреляционный функционал PBE0 был выбран со смешанным базисным набором: базис SDD с релятивистским

эффективным внутренним потенциалом для атомов Tc и базис DGDZVP для других атомов. Все структуры были оптимизированы с использованием модели РСМ для соответствующего растворителя, также были рассчитаны ИК частоты и интенсивности.

Для проведения рентгеноструктурного анализа кристаллы фиксировали на криопетле и собирали дифракционные данные при комнатной температуре для $[^{99}\text{Tc}(\text{O}_2\text{C}-\text{CF}_3)(\text{CO})_5]$ или при 100 К для остальных комплексов с использованием дифрактометра Rigaku Oxford Diffraction XtaLAB Synergy S с монохроматическим микрофокусированным излучением $\text{MoK}\alpha$ (для $[^{99}\text{Tc}(\text{O}_2\text{C}-\text{CF}_3)(\text{CO})_5]$) или $\text{CuK}\alpha$ (для остальных комплексов). Коррекция поглощения была осуществлена при помощи программного комплекса CrysAlisPro [116] с использованием сферических гармоник, реализованных в алгоритме масштабирования SCALE3 ABSPACK. Структуры были решены с помощью двухпространственного алгоритма и уточнены с помощью программ SHELX [117; 118], входящих в пакет программ OLEX2 [119]. Детали съемки и уточнения приведены в приложении.

Хроматографические анализы выполнены на приборе 940 Professional IC Vario ONE/LPG (Metrohm AG, Швейцария), оснащенном системой детектирования УФ/ВИД (947 Professional UV/VIS Detector Vario, Metrohm AG, Швейцария) и гамма-излучения (HERM LB500, Berthold Technologies GmbH). & Co. KG, Германия). Использовалось программное обеспечение MagIC Net 3.3. Объем петли составлял 20 мкл. Разделение проводилось на колонке Atlantis C18 5 мкм (4,6×150 мм) или ее аналоге – колонке Restek Ultra C18 (USP L1) 5 мкм (4,6×150 мм). Использовали градиентную систему ацетонитрил (А) – 0.1 М трифторуксусная кислота (В). Программа была следующей: 0–5 мин, 100% В; 5–6 мин, 0→5% А; 6–9 мин, 5→34% А; 9–10 мин, 34→40% А; 10–11,6 мин, 40→50% А; 11,6–15 мин, 50→70% А; 15–17 мин, 70→82% А; 17–19 мин, 82→94% А; 19–20 мин, 94→100% А; 20–25 мин, 100% А; 25–26 мин, 100% А→100% В; 26–35 мин, 100% В. Остальные

условия: $T = 25^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{max}} = 127$ бар, скорость потока 1 мл/мин. Перенос от УФ-детектора к детектору γ -лучей требует 30–40 с.

Получение $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]\text{ClO}_4$: а) $[\text{}^{99}\text{TcBr}(\text{CO})_5]$ (0.32 г, 0.001 моль) и перхлорат серебра (0.42 г, 0.002 моль) помещали в одну реакционную емкость на 10 мл и добавляли 4 мл дихлорметана. Раствор перемешивали на магнитной мешалке в темноте в течение 2 часов. По окончании перемешивания отфильтровывали раствор через фильтр белая лента и промывали осадок ещё 4 мл дихлорметана. Раствор $[\text{}^{99}\text{TcClO}_4(\text{CO})_5]$ помещали в автоклав под давление монооксида углерода 120 атм и выдерживали 24 часа при комнатной температуре. Выход целевого продукта составил 63%. В процессе оптимизации синтеза было выявлено, что при давлении монооксида углерода 60 атм и времени реакции 24 часа также можно получить приемлемый выход продукта: 30%. При давлении в 50 атм можно получать весовое количество $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]\text{ClO}_4$, увеличив время синтеза до 72 часов. Таким образом, давление монооксида углерода 50 атм и время реакции 72 часа были признаны оптимальными условиями, поскольку давление является более критическим параметром в терминах безопасности, чем время. ИК-спектр (ν , cm^{-1} , CH_3CN): 2094.6 (с, $\nu(\text{CO})$); ^{99}Tc ЯМР (δ , м.д., CH_3CN): -1922.7 ; (δ , м.д., H_2O) -1939.2 .

б) Навеску $[\text{}^{99}\text{TcBr}(\text{CO})_5]$ (57 мг, 0,18 ммоль) растворяли в 13 мл CH_2Cl_2 . К раствору добавляли безводный AlCl_3 (50 мг, 0,37 ммоль) в атмосфере сухого аргона. Затем через суспензию барботировали CO (≈ 2 мл/мин) в течение 60 ч при комнатной температуре и постоянном перемешивании. После этого растворитель удаляли при пониженном давлении, а твердый остаток экстрагировали $1,3 \times 10^{-4}$ М HClO_4 (2 мл). Экстракт высушили с применением ротационного испарителя. Твердый остаток экстрагировали ацетонитрилом. После упаривания растворителя на роторном испарителе был получен белый порошок чистого $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]\text{ClO}_4$. Выход $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]\text{ClO}_4$: 5.9 мг (0.016 ммоль, 8,9%). При проведении реакции в CHCl_3 выход увеличивался до 8.6 мг (0.023 ммоль, 13%). ИК спектр $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]\text{ClO}_4$ (ν , cm^{-1} , CH_3CN): 2094.6 (с, $\nu(\text{CO})$).

Получение $[\text{Re}(\text{CO})_6]\text{ClO}_4$: Навеску $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$ (32.6 мг, 0.09 ммоль) растворяли в 2 мл CH_2Cl_2 . К раствору в атмосфере сухого аргона добавляли безводный AlCl_3 (400 мг, 2.93 ммоль). Затем через суспензию барботировали CO (≈ 2 мл/мин) в течение 96 ч при комнатной температуре и постоянном перемешивании. После этого растворитель удаляли в вакууме, а продукт экстрагировали $1,3 \times 10^{-4}$ М HClO_4 (2 мл). Полученный раствор сушили в вакууме, твердый остаток экстрагировали CH_3CN . После выпаривания растворителя на роторном испарителе был получен чистый $[\text{Re}(\text{CO})_6]\text{ClO}_4$. Выход $[\text{Re}(\text{CO})_6]\text{ClO}_4$: 1.3 мг (0.003 ммоль, 3,1%). ИК-спектр $[\text{Re}(\text{CO})_6]\text{ClO}_4$ (ν , cm^{-1} , CH_3CN): 2083.9 (с, $\nu(\text{CO})$). Продукт был идентифицирован в сравнении с литературными данными, ИК-спектр $[\text{Re}(\text{CO})_6]\text{ClO}_4$ (ν , cm^{-1} , KBr): 2083 (с, $\nu(\text{CO})$). [120].

Получение $^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5$: а) Гидролиз $^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]\text{ClO}_4$. Водный раствор (0,35 мл) NaOH (1,4 мг, 0,035 ммоль) добавляли к водному раствору (1 мл) перхлората гексакарбонилтехнеция (3,7 мг, 0,01 ммоль), покрытому слоем гексана (1 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 40 мин при комнатной температуре. Органическую фазу отделяли и упаривали в вакууме при комнатной температуре с конденсацией летучих веществ в ловушке, охлаждаемой жидким азотом. ИК-спектр продукта (ν , cm^{-1} , гексан): 2022.2 (с, $\nu(\text{CO})$), 2016.4 (с, $\nu(\text{CO})$), 706.1 (сл, $\delta(\text{TcH})$). Для получения $^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5$ в газовой фазе $^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]\text{ClO}_4$ (2.8 мг, 0.007 ммоль) растворяли в 1 мл H_2O и добавляли 2 мл водного раствора Na_2CO_3 (230 мг, 2.17 ммоль). Реакцию вели в закрытом резиновым септумом флаконе, соединенном с газовой ИК-кюветой. Газообразные продукты собрали в ИК-кювету при пониженном давлении. ИК-спектр $^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5$ (ν , cm^{-1} , газ): 2032.8 (с, $\nu(\text{CO})$), 686.6 (сл, $\delta(\text{TcD})$).

б) Пентакарбонилгидрид технеция получали по методике, разработанной ранее для $[\text{ReH}(\text{CO})_5]$ [24]. $^{99}\text{TcBr}(\text{CO})_5$ (3.5 мг, 0.01 ммоль), обрабатывали цинковой пылью (3.2 мг, 0.05 ммоль) и фосфорной кислотой (5 мкл, 0.1 ммоль) в диглиме (0.5 мл) в инертной атмосфере в темноте при интенсивном перемешивании в течение 24 часов. Продукт выделяли путем

конденсации в ловушке, охлаждаемой жидким азотом. Выход [$^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5$], определенный ICP-OES по количеству технеция в ловушке, составил 55.5%. Состав продукта подтвержден сравнением его ИК-спектра с опубликованными данными [14]. ИК-спектр продукта (ν , см^{-1} , гексан): 2022.2 (с, $\nu(\text{CO})$), 2016.4 (с, $\nu(\text{CO})$). ИК-спектр (газовая фаза, ν , см^{-1}): 2034.8 (с, $\nu(\text{CO})$), 2027.1 (с, $\nu(\text{CO})$), 726.1 (сл, $\delta(\text{TcH})$).

с) в двугорлую колбу на 25 мл поместили порошки $^{99}\text{TcCl}(\text{CO})_5$ (81.3 мг, 0.296 ммоль) и NaBH_4 (107.4 мг, 2.82 ммоль), к этой смеси добавили 10 мл толуола. При интенсивном перемешивании по каплям добавили дистиллированную воду (8 мл, 0.44 моль). Реакцию вели в токе аргона при 0°C 3 часа. По окончании реакции раствор толуола был слегка окрашен в желтый цвет, собрали 8 мл органической фазы. Выход определен методом спектрофотометрии по содержанию Tc-99: 0.261 ммоль, 88.2 %. ИК-спектр [$^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5$] (ν , см^{-1} , газ): 2022.2 (с, $\nu(\text{CO})$), 2016.4 (ср, $\nu(\text{CO})$), 706.1 (сл, $\delta(\text{TcH})$). ИК-спектр [$^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5$] (ν , см^{-1} , гексан): 2021.3 (с, $\nu(\text{CO})$), 2016.4 (ср, $\nu(\text{CO})$). ИК-спектр [$^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5$] (ν , см^{-1} , толуол): 2021.3 (с, $\nu(\text{CO})$), 682.8 (сл, $\delta(\text{TcH})$). EI масс-спектр M^+ , m/z : расчет. 239.97, эксп. 239.9. ЯМР (толуол- d^8 , δ , м.д.): ^1H : -5.50; ^{99}Tc : -2501.83 ($\Delta_{1/2} = 630 \text{ Hz}$). Продукт был проанализирован ВЭЖХ Rf 18.63 мин.

Получение [$^{99}\text{TcD}(\text{CO})_5$]: все манипуляции были выполнены в герметичном боксе в атмосфере сухого аргона. В пенициллиновый флакон поместили навеску [$^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6$] ClO_4 (10.0 мг, 0.027 ммоль) и добавили 10 мкл раствора NaOD в D_2O . Реакцию вели при перемешивании при комнатной температуре. В течение реакции собирали газообразные продукты в газовую ИК-кювету. [$^{99}\text{TcD}(\text{CO})_5$] получен в следовых количествах. ИК-спектр [$^{99}\text{TcD}(\text{CO})_5$] (ν , см^{-1} , газ): 2032.8 (с, $\nu(\text{CO})$), 605.6 (сл, $\delta(\text{TcD})$).

Получение [$\text{H}^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{CO})_5$]: Водный раствор [$^{99\text{m}}\text{TcI}(\text{CO})_5$] готовили по ранее описанной методике [121]. Аналогично реакции с ^{99}Tc (см. выше) к суспензии $\text{Na}[\text{BH}_4]$ (186.1 мг) в 2 мл гексана по каплям добавляли раствор [$^{99\text{m}}\text{TcI}(\text{CO})_5$]. Реакционную смесь интенсивно перемешивали при комнатной

температуре в течение 2.5 часов. Затем гексановую фазу отделяли и анализировали с помощью ВЭЖХ Rf 18.90. Выход $[\text{H}^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{CO})_5]$ по хроматографическим данным составил 78%.

Получение $^{99}\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$: а) К интенсивно перемешиваемому раствору $[\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]\text{ClO}_4$ (19.95 мг, 0.055 ммоль) в 2 мл воды медленно добавляли водный раствор NaOH (0.025 М) при комнатной температуре до pH 9 (оценивали по индикаторной бумаге). Выпавший практически сразу желтый осадок отделяли центрифугированием и сушили на воздухе при комнатной температуре. Перекристаллизовывали из раствора гексана в холодильнике при температуре 4–6°C. Выход $^{99}\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$: 11.3 мг (0.016 ммоль, 89.3%). ИК-спектр $^{99}\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$ (ν , cm^{-1} , гексан): ~2142.8 (о.сл.), 2096.5 (сл.), 2054.0 (с.), 2034.8 (о.сл.), 2021.3 (ср.), 1996.2 (ср.), 1980.8 (сл.), 1971.1 (о.сл.), 1938.3 (сл.).

б) Гексановый раствор $[\text{H}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ хранили в контакте с водой без защиты от кислорода в герметично закрытом флаконе в холодильнике при температуре 4–6°C в течение 10 суток. Во флаконе образовывались желтые кристаллы $^{99}\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$. ИК-спектр $^{99}\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$ (ν , cm^{-1} , гексан): 2096.5 (сл.), 2054.0 (ср.), 2021.3 (с.), ~2015 (с.), 1996.2 (ср.), 1980.8 (сл.), 1971.1 (о.сл.), 1938.3 (сл.).

Получение $[\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{Im})_3]^+$ ($\text{Im} = \text{C}_3\text{N}_2\text{H}_3^-$): а) в круглодонную колбу поместили порошок имидазола (3.2 мг, 0.047 ммоль) и добавили к нему $[\text{H}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ (в виде раствора в толуоле 2 мл, 0.016 ммоль). Кипятили смесь на воздухе с обратным холодильником при 72°C в течение 2 часов. По окончании реакции был получен коричневый осадок, который был отделен от раствора путем центрифугирования. Осадок был промыт двумя порциями по 2 мл толуола. Порошок высушили на воздухе. Выход: 7.0 мг (0.015 ммоль, 97%). ИК-спектр $[\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{Im})_3]$ (ν , cm^{-1} , этанол): 2036.7 (ср, $\nu(\text{CO})$), 1924.8 (с, $\nu(\text{CO})$), (ν , cm^{-1} , KBr): 2029.0 (ср, $\nu(\text{CO})$), 1905.5 (с, $\nu(\text{CO})$), 1095.5, 1072.3, 833.2, 748.3.

б) в круглодонную колбу поместили порошок имидазола (1.6 мг, 0.024 ммоль) и добавили к нему $[\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]\text{ClO}_4$ (5.5 мг, 0.015 ммоль). В качестве

растворителя использовали этанол 4 мл. Кипятили смесь на воздухе с обратным холодильником при 72°C в течение 5 часов. По окончании реакции удалили растворитель. Осадок был промыт 2 мл толуола. Белый порошок высушили в вакууме. Выход: 4.1 мг (0.0085 ммоль, 56.5%). ИК-спектр $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{Im})_3]\text{ClO}_4$ (ν , cm^{-1} , этанол): 2036.7 (ср, $\nu(\text{CO})$), 1924.8 (с, $\nu(\text{CO})$).

Взаимодействие $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ с 2,2'-бипиридилем: в круглодонную колбу поместили порошок 2,2'-бипиридила (12.8 мг, 0.082 ммоль) и добавили к нему $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ (раствора в толуоле 3 мл, 0.075 ммоль). Кипятили смесь на воздухе с обратным холодильником при 80°C в течение 2 часов. По окончании реакции был получен коричневый осадок, который был отделен от раствора путем центрифугирования. Осадок был промыт двумя порциями по 2 мл толуола. Порошок высушили на воздухе. Выход: 16.2 мг (0.013 ммоль, 17.4%). Элементный анализ на ^{99}Tc : расчет. 31.9%, спектрофотометрическое определение – 33.5%. ИК-спектр $[\text{CO}_3(\text{}^{99}\text{Tc}(\text{bipy})(\text{CO})_3)_3]\text{}^{99}\text{TcO}_4$ (ν , cm^{-1} , KBr): 2032.8 (ср, $\nu(\text{CO})$), 1936.4 (с, $\nu(\text{CO})$), 1913.3 (с, $\nu(\text{CO})$); (ν , cm^{-1} , KBr): 2032.8 (ср, $\nu(\text{CO})$), 1932.5 (с, $\nu(\text{CO})$), 1909.4 (с, $\nu(\text{CO})$), 894.8 (сл, $\delta(\text{TcO})$), 771.5 (сл, $\delta(\text{TcO})$).

Взаимодействие $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ с 1,10-фенантролином: в круглодонную колбу поместили порошок 1,10-фенантролина (36.0 мг, 0.2 ммоль) и добавили к нему $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ (раствора в толуоле 6 мл, 0.194 ммоль). Кипятили смесь на воздухе с обратным холодильником при 70°C в течение 1 часа. По окончании реакции был получен коричневый осадок, который был отделен от раствора путем центрифугирования. Осадок был промыт двумя порциями по 2 мл толуола. Порошок высушили на воздухе. ИК-спектр (ν , cm^{-1} , KBr): 2025.1 (ср, $\nu(\text{CO})$), 1901.7 (с, $\nu(\text{CO})$), 894.9 (сл, $\delta(\text{TcO})$).

Получение $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{F}_3\text{CCOO})(\text{CO})_5]$: а) в колбу на 10 мл поместили пентановый прозрачный бледно-желтый раствор $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ (3 мл, 0.034 ммоль) и F_3CCOON 99,2 % (200 мкл). Раствор мгновенно обесцветился. Реакцию вели без предосторожностей от кислорода и влаги воздуха при интенсивном перемешивании в течение 30 минут при комнатной температуре.

По окончании реакции удалили растворитель на роторном испарителе при температуре 30°C, был получен белый порошок $^{99}\text{Tc}(\text{F}_3\text{CCOO})(\text{CO})_5$. Выход: 10.8 мг, 0.031 ммоль, 45.8 %. ИК-спектр $^{99}\text{Tc}(\text{F}_3\text{CCOO})(\text{CO})_5$ (ν , cm^{-1} , C_5H_{12}): 2106.1 (сл, $\nu(\text{CO})$), 2067.5 (с, $\nu(\text{CO})$), 2009.7 (ср, $\nu(\text{CO})$); (ν , cm^{-1} , CCl_4): 2102.3 (ср, $\nu(\text{CO})$), 2063.7 (с, $\nu(\text{CO})$), 2002.0 (с, $\nu(\text{CO})$).

б) Синтез осуществлен по методике [122]: пертехнетат калия (53.2 мг, 0.26 ммоль) растворили в 3 мл воды и добавили F_3CCOOH 99,2 % (200 мкл). Реакцию вели в течение 1 часа в автоклаве при температуре 170°C и давлении CO 190 атм, исходное давление CO 120 атм. По окончании реакции автоклав остужали в течение 12 часов, был получен белый порошок $^{99}\text{Tc}(\text{F}_3\text{CCOO})(\text{CO})_5$. Продукт отделил от раствора путем центрифугирования, промыли 2 порциями по 5 мл дистиллированной воды. Выход: 31.1 мг, 0.09 ммоль, 34.6 %. ИК-спектр $^{99}\text{Tc}(\text{F}_3\text{CCOO})(\text{CO})_5$ (ν , cm^{-1} , CCl_4): 2098.4 (сл, $\nu(\text{CO})$), 2063.7 (с, $\nu(\text{CO})$), 2002.0 (ср, $\nu(\text{CO})$).

Взаимодействие $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ с HClO_4 : в колбу на 10 мл поместили пентановый раствор $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ (3 мл, 0.034 ммоль) и HClO_4 (200 мкл). Реакцию вели без предосторожностей от кислорода и влаги воздуха при интенсивном перемешивании в течение 30 минут при комнатной температуре. В течение реакции наблюдали образование белого осадка. Полученный раствор был охлажден до +4°C, при этом наблюдали образование белого осадка. Осадок отделил от раствора путем центрифугирования и высушили в вакууме. Выход: 9.7 мг, 0.029 ммоль, 84.3 %. ИК-спектр $^{99}\text{Tc}(\text{ClO}_4)(\text{CO})_5$ (ν , cm^{-1} , CH_2Cl_2): 2167.8 (сл, $\nu(\text{CO})$), 2075.3 (с, $\nu(\text{CO})$), 2017.4 (ср, $\nu(\text{CO})$). Продукт был идентифицирован в сравнении с литературными данными, ИК-спектр $^{99}\text{Tc}(\text{ClO}_4)(\text{CO})_5$ (ν , cm^{-1} , CCl_4): 2167.8 (сл, $\nu(\text{CO})$), 2073.3 (с, $\nu(\text{CO})$), 2017.4 (ср, $\nu(\text{CO})$). [123].

Взаимодействие $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ с I_2 : в колбу на 10 мл поместили гексановый раствор $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ (3 мл, 0.034 ммоль), добавили гранулы I_2 (8.8 мг, 0.035 ммоль). Реакцию вели без предосторожностей от кислорода и влаги воздуха при интенсивном перемешивании в течение 3 часов. Полученный

раствор был охлажден до +4°C, при этом наблюдали образование белого осадка. Осадок отделили от раствора путем центрифугирования, промыли 3 мл воды и высушили в вакууме. Выход: 7.6 мг, 0.021 ммоль, 61.1 %. ИК-спектр $^{99}\text{TcI}(\text{CO})_5$ (ν , cm^{-1} , C_6H_{14}): 2144.7 (сл, $\nu(\text{CO})$), 2059.8 (с, $\nu(\text{CO})$), 2005.8 (ср, $\nu(\text{CO})$). Продукт был идентифицирован в сравнении с литературными данными [124].

Термическое разложение $^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5$: $^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5$ (2.4 мг, 0.01 ммоль) нагревали (50°C) в растворе гексана (1 мл) в течение 3 ч без защиты от кислорода воздуха. Продукт, $^{99}\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$, не был выделен и идентифицирован по ИК-спектру его гексанового раствора. ИК-спектр $^{99}\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$ (ν , cm^{-1} , гексан): 2065.6 (сл), 2018.4 (с), 1984.6 (сл.). Продукт был идентифицирован в сравнении с литературными данными [125].

Нанесение покрытий металлического ^{99}Tc : в качестве прекурсора использовали гексановый раствор $^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5$. Для нанесения покрытия были выбраны 6 одинаковых титановых подложек, обезжиренных метанолом. Поверхностный оксидный слой был удален перед нанесением покрытия раствором плавиковой и азотной кислот (в соотношении 1:1). Нанесение производили на опытной установке (рисунок 1), пентакарбонилгидрид технеция-99 переходил в газовую фазу при комнатной температуре и переносился к нагретой подложке потоком аргона.

Нанесение покрытия проводилось при трех температурных режимах: 300, 400 и 500°C. После того, как весь $^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5$ улетучился, нагрев был остановлен, и подложка с нанесенным покрытием остывала до комнатной температуры в токе аргона. Титановая подложка с технециевым покрытием взвешивалась на тех же электронных весах, на которых она была взвешена до синтеза. Разница в массе до нанесения покрытия и после принята за массу технециевого покрытия. Выходы по металлу представлены в таблице 1.

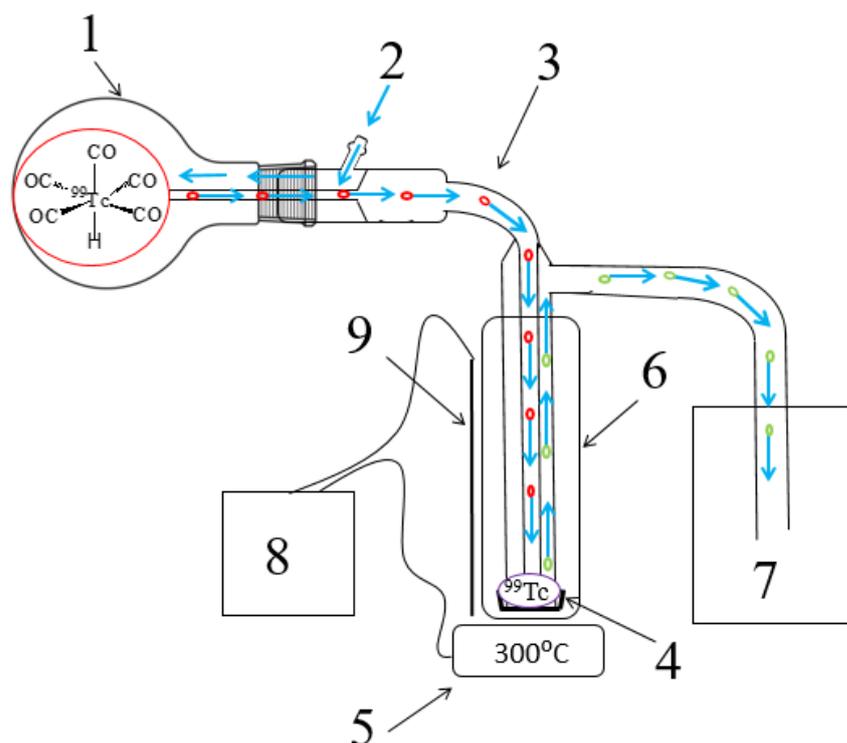


Рисунок 1. Схема опытной установки нанесения технециевого покрытия методом МОСVD: 1 – Колба с раствором $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ в гексане; 2 – поток аргона; 3 – кварцевая трубка; 4 – подложка; 5 – печь; 6 – защитный сосуд; 7 – поглотитель HNO_3 ; 8 – терморегулятор; 9 – термопара

Таблица 1. Параметры реакции термического разложения $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ с образованием металлического Tc-99

№ образца	1	2	3	4	5	6
Температура нанесения, °C	300	300	400	400	500	500
Кол-во исходного $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$, ммоль	0.062	0.062	0.065	0.065	0.046	0.046
Масса покрытия Tc-99, мкг	800	2600	600	1000	1200	2200
Кол-во покрытия Tc-99, ммоль	0.008	0.026	0.006	0.010	0.012	0.022
Выход, %	12.9	41.9	9.3	15.4	26.0	48.3

Отжиг покрытий металлического ^{99}Tc : Три образца (№ 2, 4, 6) были взяты для отжига в вакууме. Отжиг проводился в специальной камере при нагреве до температуры 700°C и среднем давлении 0.008 атм

Получение гидридов карбониллов технеция

Синтез катиона гексакарбонила технеция (I) при атмосферном давлении

Ранее нашей научной группой был получен известный карбонилгидридный комплекс технеция-99, $[\text{}^{99}\text{Tc}_3\text{H}_3(\text{CO})_{12}]$, в результате термического разложения неидентифицированного продукта гидролиза $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$ в щелочной [7]. Как было показано в литературном обзоре действие OH^- группы – типичный путь получения карбонилгидридных комплексов переходных металлов. Эти факты позволяют предположить, что неидентифицированный продукт гидролиза $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$ является карбонилгидридным соединением технеция-99. Чтобы исследовать этот вопрос необходимо было разработать методику получения $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$, соответствующую требованиям безопасного обращения с радиоактивными веществами.

$[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$ был впервые получен научной группой профессора В. Хибера в 1965 году при гетерогенном взаимодействии $[\text{}^{99}\text{TcCl}(\text{CO})_5]$ с CO под давлением 300 атм в присутствии AlCl_3 [126]. Позднее научной группой Н. Абишера сообщалось об образовании $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^+$ ($n = 4-6$) в растворе 2М HClO_4 при комнатной температуре и давлении CO 50 атм [127]. Нашей научной группой была разработана методика получения $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]\text{ClO}_4$, использующая $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{ClO}_4)(\text{CO})_5]$ в качестве исходного соединения и давление CO всего 110 атм [122].

Последовательным решением была попытка оптимизации известного синтеза $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]\text{ClO}_4$, использующая $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{ClO}_4)(\text{CO})_5]$ в качестве исходного соединения и давление CO от 110 атм [122] по средствам снижения давления CO, но при одновременном увеличении времени воздействия. В процессе оптимизации синтеза было выявлено, что при давлении монооксида углерода 60 атм и времени реакции 24 часа также можно получить приемлемый выход продукта: 30%. И даже при давлении в 50 атм можно получать весовое количество перхлората гексакарбонила технеция (I),

увеличив время синтеза до 72 часов. Таким образом, давление монооксида углерода 50 атм и время реакции 72 часа были признаны оптимальными условиями, поскольку давление является более критическим параметром в терминах безопасности, чем время. Но дальнейшее снижение давления CO приводит к образованию лишь следовых количеств $[^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$.

Хотя известные методики синтеза катиона гексакарбонила технеция (I) требуют значительно более мягких условий, чем синтез декакарбонила технеция, все методики подразумевают приложение высокого давления монооксида углерода. Поэтому первоочередной задачей была разработка синтеза $[^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$ при атмосферном давлении. Для получения гексакарбонила технеция (I) при атмосферном давлении в качестве исходного соединения был выбран $[^{99}\text{TcBr}(\text{CO})_5]$, принимая во внимание тот факт, что этот высший карбонильный комплекс, который можно получить при атмосферном давлении [113]. Бромидный лиганд пентакарбонилбромида прочно связан с атомом технеция и не может быть непосредственно замещен монооксидом углерода. Для ускорения карбонилирования мы заменили бромидный лиганд на легкоуходящую перхлоратную группу. Для этого $[^{99}\text{TcBr}(\text{CO})_5]$ обрабатывали AgClO_4 в дихлорметане при комнатной температуре (рисунок 2).

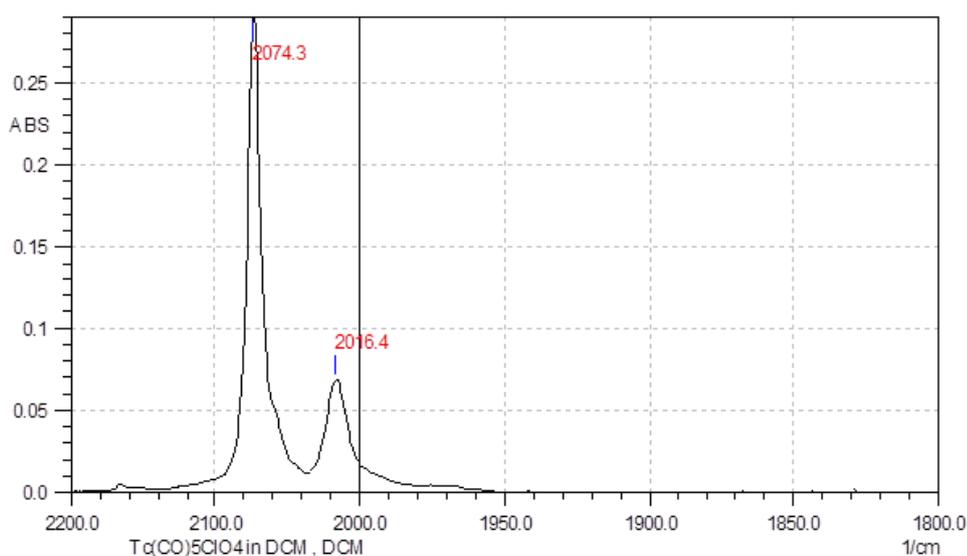


Рисунок 2. ИК-спектр $[^{99}\text{Tc}(\text{ClO}_4)(\text{CO})_5]$ в CH_2Cl_2

По данным ИК-спектроскопии, $[\text{}^{99}\text{TcBr}(\text{CO})_5]$ количественно превратился в $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{ClO}_4)(\text{CO})_5]$. ИК-спектр $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{ClO}_4)(\text{CO})_5]$ в CH_2Cl_2 имел две характеристические полосы при 2074.3 и 2016.4 cm^{-1} что соответствует литературным данным [123].

Была предпринята попытка применения трифлатного лиганда вместо перхлората. $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{OTf})(\text{CO})_5]$ был получен при взаимодействии $[\text{}^{99}\text{TcBr}(\text{CO})_5]$ с трифлатом серебра (рисунок 3). Пропускание монооксида углерода через раствор $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{OTf})(\text{CO})_5]$ в дихлорметане не позволило получить $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$. Таким образом, оксид углерода не замещает слабые лиганды (перхлорат и трифлат) в координационной сфере Tc(I) при нормальном давлении и в гетерогенных условиях.

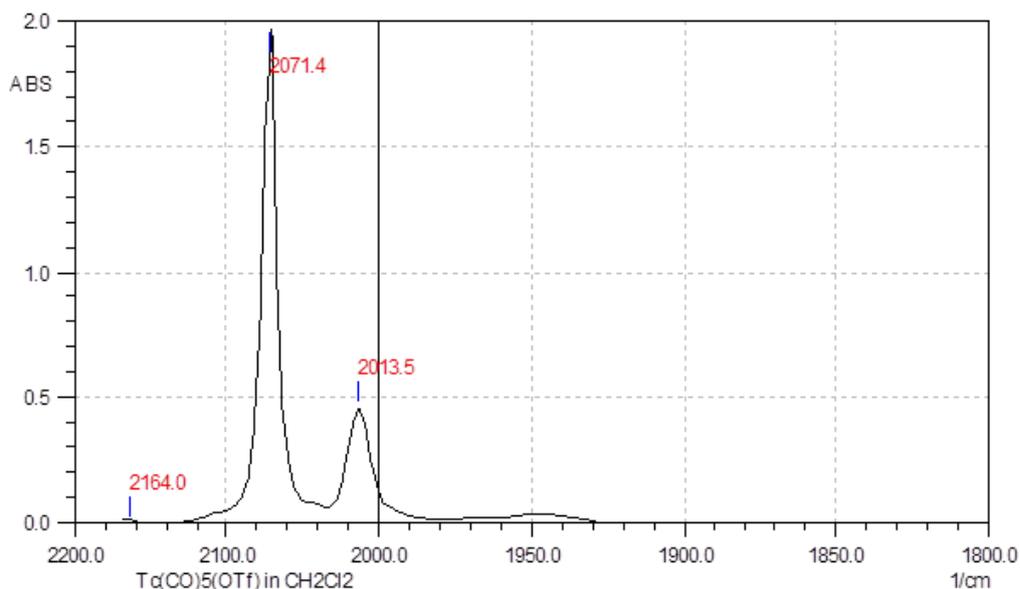


Рисунок 3. ИК-спектр $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{OTf})(\text{CO})_5]$ в CH_2Cl_2

Затем была предпринята попытка карбонилирования в ходе образования $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{ClO}_4)(\text{CO})_5]$ *in statu nascendi*. Для этого оксид углерода барботировали через смесь AgClO_4 и $[\text{}^{99}\text{TcBr}(\text{CO})_5]$ в дихлорметане при постоянном перемешивании. Однако и в этом случае образования $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$ не наблюдалось.

Было проведено карбонилирование $[\text{}^{99}\text{TcBr}(\text{CO})_5]$ в гомогенной системе в растворе дихлорметана в присутствии AlCl_3 в качестве катализатор.

Образование $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$ (2094.8 cm^{-1}) наблюдали с помощью ИК-спектроскопии (рисунок 4).

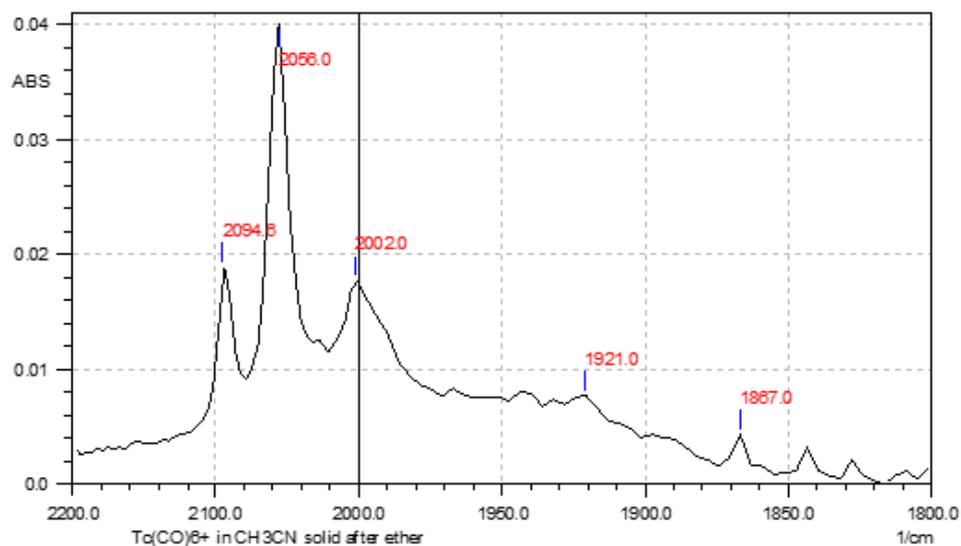


Рисунок 4. ИК-спектр реакционной смеси $[\text{}^{99}\text{TcBr}(\text{CO})_5]$ с CO в присутствии AlCl_3 в CH_2Cl_2

После обработки реакционной смеси разбавленной хлорной кислотой гексакарбонил технеция (I) был выделен в виде перхлората с выходом около 10%. Порошковая рентгенограмма продукта была идентична дифрактограмме, моделированной по данным монокристалла $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]\text{ClO}_4$ [128] (рисунок 5).

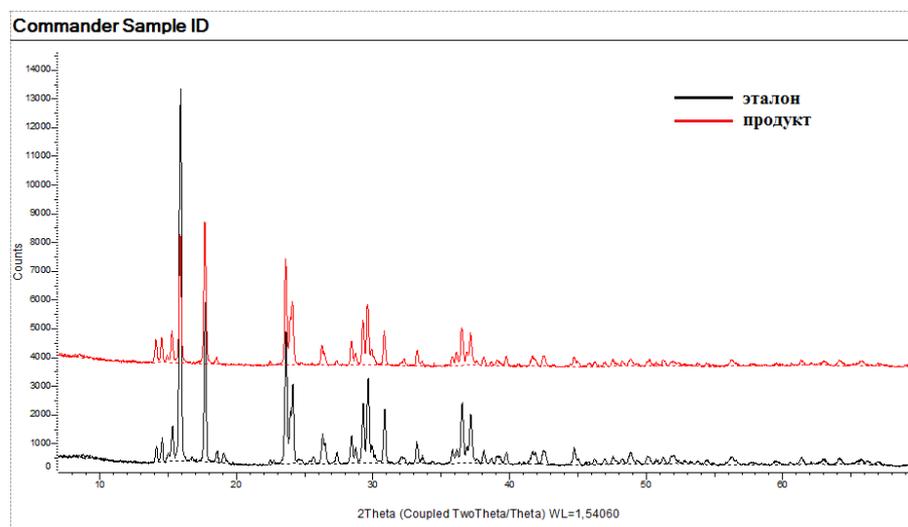


Рисунок 5. Дифрактограмма $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]\text{ClO}_4$ (черная линия – литературные данные; красная линия – продукт карбонилирования $[\text{}^{99}\text{TcBr}(\text{CO})_5]$ с CO в присутствии AlCl_3)

ИК-спектр раствора продукта в ацетонитриле в области валентных колебаний карбонильных групп содержит только полосу при $2094,6 \text{ cm}^{-1}$, принадлежащую $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$ (рисунок 6) [129].

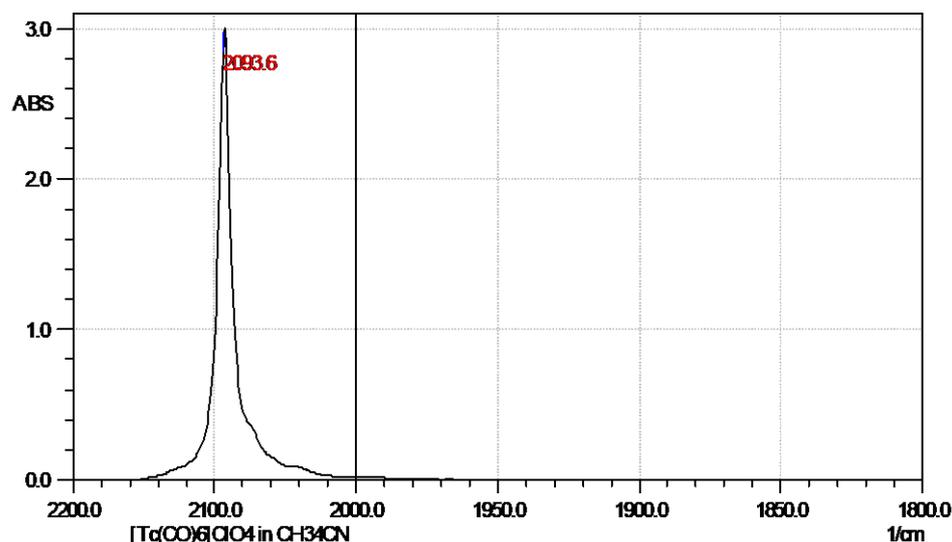
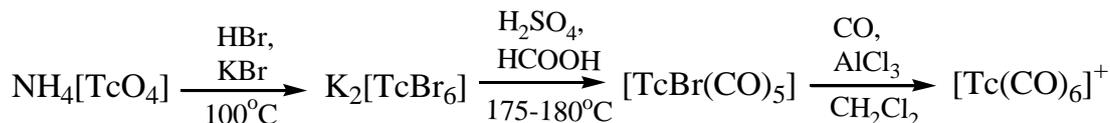


Рисунок 6. ИК-спектр $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]\text{ClO}_4$ в CH_3CN

Таким образом, $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$ впервые был получен при атмосферном давлении. С учетом предыдущих данных по синтезу $[\text{}^{99}\text{TcBr}(\text{CO})_5]$ общую схему получения $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$ из $[\text{}^{99}\text{TcO}_4]^-$ при атмосферном давлении можно записать следующим образом:



Для повышения выхода гексакарбонила в качестве катализаторов были изучены другие кислоты Льюиса (FeCl_3 и SnCl_4). Однако образование $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$ в их присутствии не наблюдалось.

Для получения информации о механизме карбонилирования была проверена гипотеза об активации CO хлоридом алюминия путем обработки AlCl_3 монооксидом углерода в хлороформе. Выбор хлороформа был обусловлен тем, что растворимость монооксида углерода в хлороформе значительно выше, чем в дихлорметане. Однако в этом случае полоса хлороформного раствора монооксида углерода при 2137.0 см^{-1} после введения AlCl_3 не изменилась (рисунок 7).

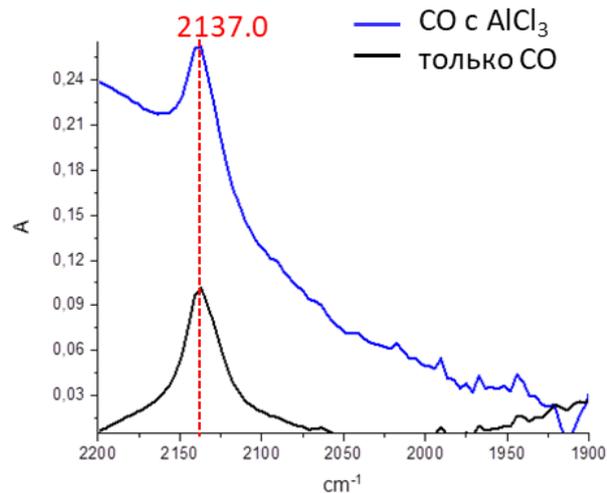


Рисунок 7. ИК-спектр реакционной смеси CO с AlCl_3 (синяя линия) и только CO в CHCl_3 (черная линия)

Для проверки гипотезы об образовании $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{BrAlCl}_3)(\text{CO})_5]$ мы провели реакцию $[\text{}^{99}\text{TcBr}(\text{CO})_5]$ с AlCl_3 в дихлорметане без монооксида углерода. Этот комплекс, как и его аналоги $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{ClO}_4)(\text{CO})_5]$ и $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{OTf})(\text{CO})_5]$, легко обнаружить методом ИК-спектроскопии. В результате реакции наблюдалось образование нового карбонильного комплекса технеция (I) с характерными частотами колебаний для пентакарбонильного фрагмента в инфракрасном спектре 2152.4, 2079.1, 2029.0 cm^{-1} (рисунок 8). Таким образом, можно предположить, что реакция протекает через образование промежуточного комплекса $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{BrAlCl}_3)(\text{CO})_5]$.

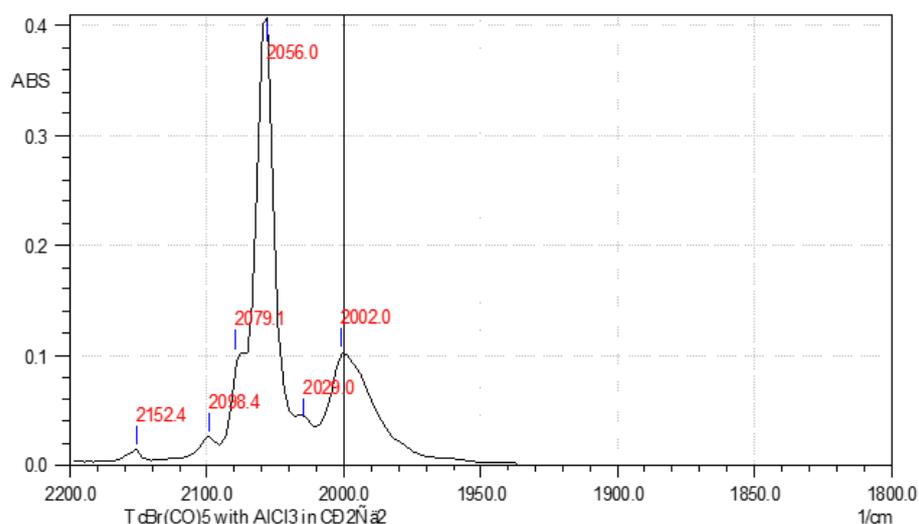
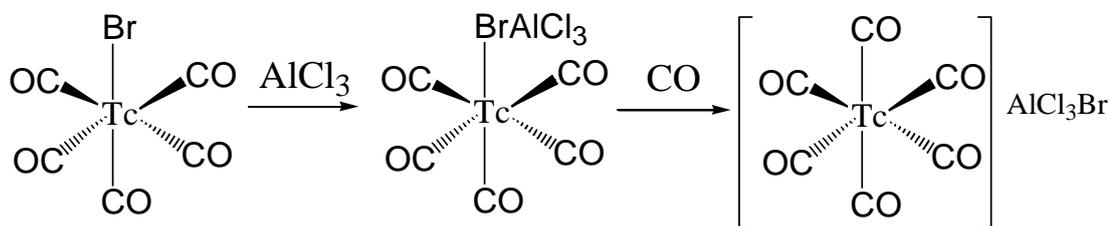


Рисунок 8. ИК-спектр реакционной смеси $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_5\text{Br}]$ с AlCl_3 в CH_2Cl_2

Принимая во внимания описанные выше результаты был предложен следующий механизм реакции карбонилирования пентакарбонилбромида технеция в присутствии хлорида алюминия:



Следует отметить, что $[\text{Re}(\text{CO})_6]^+$ можно получить также карбонилированием $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$ монооксидом углерода при атмосферном давлении в присутствии трихлорида алюминия. $[\text{Re}(\text{CO})_6]\text{ClO}_4$ выделен нами с низким выходом. В ИК-спектре продукта в ацетонитриле присутствует сильная полоса 2083.9 см^{-1} соответствующая $[\text{Re}(\text{CO})_6]^+$ (рисунок 9).

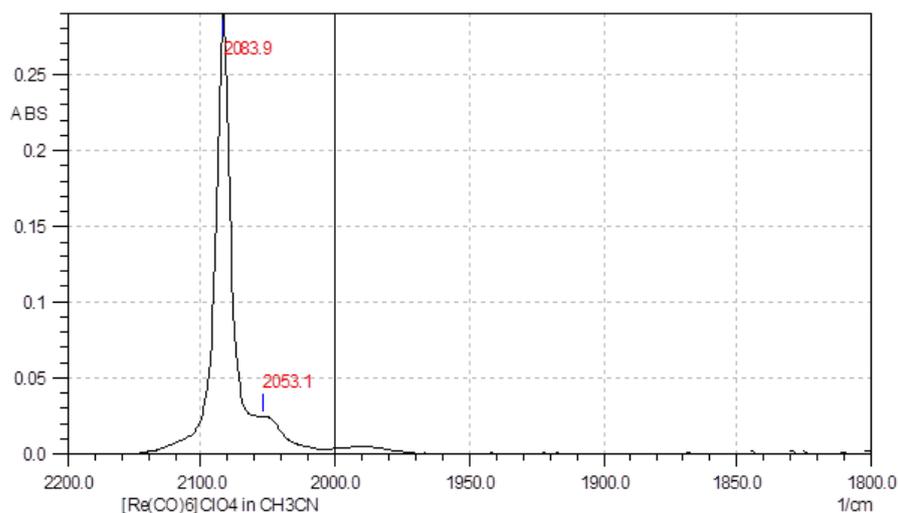


Рисунок 9. ИК-спектр $[\text{Re}(\text{CO})_6]\text{ClO}_4$ В CH_3CN

Гидролиз катиона гексакарбонила технеция (I)

Подщелачивание водного раствора $[\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$ до конечного pH 9 приводило к быстрому образованию желтого осадка. Аналогичные результаты были получены при конечном pH после подщелачивания водным раствором NaOH 6, 7 или 12, а также при проведении подщелачивания буферным раствором с pH 8 (0,05 г KH_2PO_4 , 1,67 г Na_2HPO_4 в 100 мл H_2O) или 9 (1,77 г KH_2PO_4 растворяли в 86 мл H_2O , pH корректировали добавлением 1М KOH (14 мл). Изменение атмосферы, в которой проводился гидролиз (воздух или

аргон), также не оказывало заметного влияния на результат. Осадок легко растворяется в неполярных органических растворителях. Его ИК-спектр в гексане в области валентных карбонильных колебаний содержит ряд полос разной интенсивности, что свидетельствует о его сложном строении (рисунок 10).

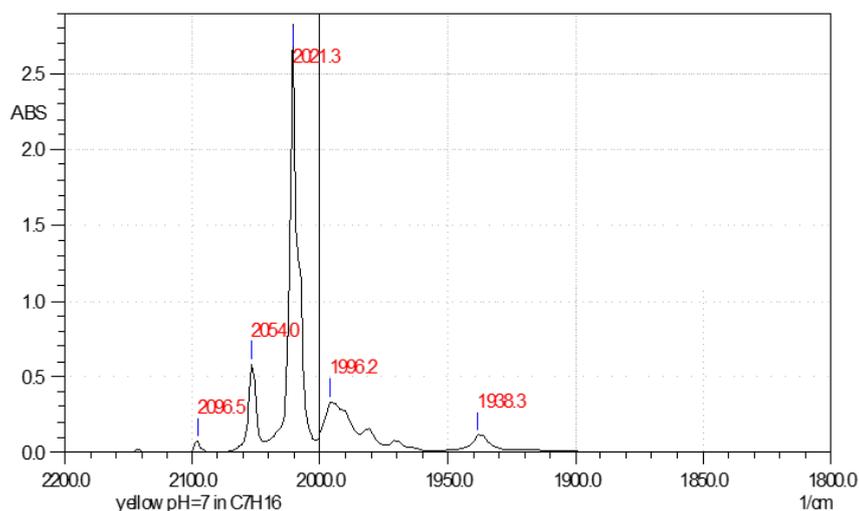


Рисунок 10. ИК-спектр осадка, образующегося при гидролизе $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]\text{ClO}_4$ в C_6H_{14}

Рентгеноструктурный анализ монокристалла перекристаллизованного осадка позволил определить строения этого вещества, как ${}^{99}\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$, в структуре которого присутствуют три кристаллографически неэквивалентных атома Tc (рисунок 11).

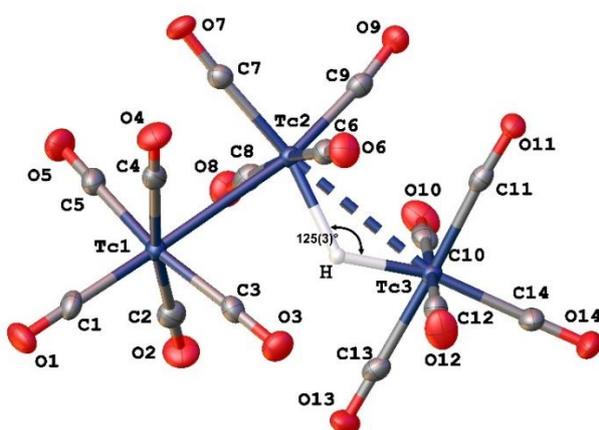


Рисунок 11. Молекулярная структура кластера ${}^{99}\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$.

Атомы ${}^{99}\text{Tc}1$ и ${}^{99}\text{Tc}3$ координированы пятью карбонильными группами с $\langle {}^{99}\text{Tc}1-\text{C} \rangle = 1,983$ и $\langle {}^{99}\text{Tc}3-\text{C} \rangle = 2,001$ Å, тогда как атом ${}^{99}\text{Tc}2$ координирован только четырьмя карбонильными группами с $\langle {}^{99}\text{Tc}2-\text{C} \rangle = 1,959$ Å. Атом ${}^{99}\text{Tc}1$

напрямую связан с $^{99}\text{Tc}_2$ ($^{99}\text{Tc}_1\text{--}^{99}\text{Tc}_2 = 3,0441(5) \text{ \AA}$, длина связи аналогична таковой в $^{99}\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$) [7], а атомы $^{99}\text{Tc}_2$ и $^{99}\text{Tc}_3$ связаны через дополнительный атом Н ($^{99}\text{Tc}_2\text{--H} = 1,96(5)$ и $^{99}\text{Tc}_3\text{--H} = 1,75(5) \text{ \AA}$). Фрагмент $^{99}\text{Tc}_2\text{--H--}^{99}\text{Tc}_3$ изогнут под углом $125(3)^\circ$. Расстояние $^{99}\text{Tc}_2\text{--}^{99}\text{Tc}_3$ ($^{99}\text{Tc}_2\cdots^{99}\text{Tc}_3 = 3,2924(5) \text{ \AA}$) заметно больше, чем в $^{99}\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$, и близко к наблюдаемому в $[\text{ReH}(\text{CO})_4]_3$ [6]. Координационная сфера $^{99}\text{Tc}_1$ имеет октаэдрическую геометрию. Атомы $^{99}\text{Tc}_2$ и $^{99}\text{Tc}_3$ формально являются семикоординатными, если учесть слабое взаимодействие $^{99}\text{Tc}_1\cdots^{99}\text{Tc}_2$, как в структуре $[\text{ReH}(\text{CO})_4]_3$. В результате образуется трехъядерный кластер $^{99}\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$ образуется с атомом Н, расположенным в плоскости атомов $^{99}\text{Tc}_1\text{--}^{99}\text{Tc}_2\text{--}^{99}\text{Tc}_3$ (рисунок П1 приложения). Кластеры $^{99}\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$ в кристаллической решетке располагаются по принципу плотнейшей гексагональной упаковки в слоях, параллельных плоскости (01–1), и связаны в структуре только за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий (рисунок П2 приложения). Кристаллографические и уточняющие параметры $^{99}\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$ суммированы в таблице П2 приложения, а избранные межатомные расстояния и углы в структуре $^{99}\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$ приведены в таблице П3 приложения.

ИК-спектр осадка также очень похож на ИК-спектр рениевого аналога, с незначительными сдвигами всех полос в сторону более низких или более высоких частот при переходе от Тс к Ре (таблица 2).

Таблица 2. Сравнение частот ИК поглощения $\text{Re}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$ [53] и $^{99}\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$.

$^{99}\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$	$\text{Re}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$
2142.8 о. сл.	2143 о. сл.
2096.5 сл.	2100 сл.
2054.0 с.	2045 с.
2021.3 ср.	2014 ср.
1996.2 ср.	1992 ср.
1980.8 сл.	1975 сл.
1971.1 о. сл.	1966 о. сл.
	1956 о. сл.
1938.3 сл.	1939 сл.

Когда гидролиз проводился в двухфазной системе (добавление щелочи к водному раствору $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$, покрытому слоем гексана), спектр органической фазы отличался от спектра чистого желтого осадка, растворенного в гексане. ИК-спектр раствора в гексане кристаллов ${}^{99}\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$ по сравнению со спектрами неочищенных желтых осадков, полученных путем щелочного гидролиза $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$ при различных pH в системе вода-гексан, показан на рисунке 12. Как видно, эти спектры похожи и отличаются только интенсивностью полосы около 2021.3 см^{-1} , которая для неочищенных осадков является переменной и всегда несколько выше, чем в спектре растворенных кристаллов. Повышенную интенсивность на этой частоте можно отнести к примеси $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$, спектр которой также показан на рисунке 12. Следовательно, $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ тоже детектируется в рассматриваемой системе, как продукт реакции.

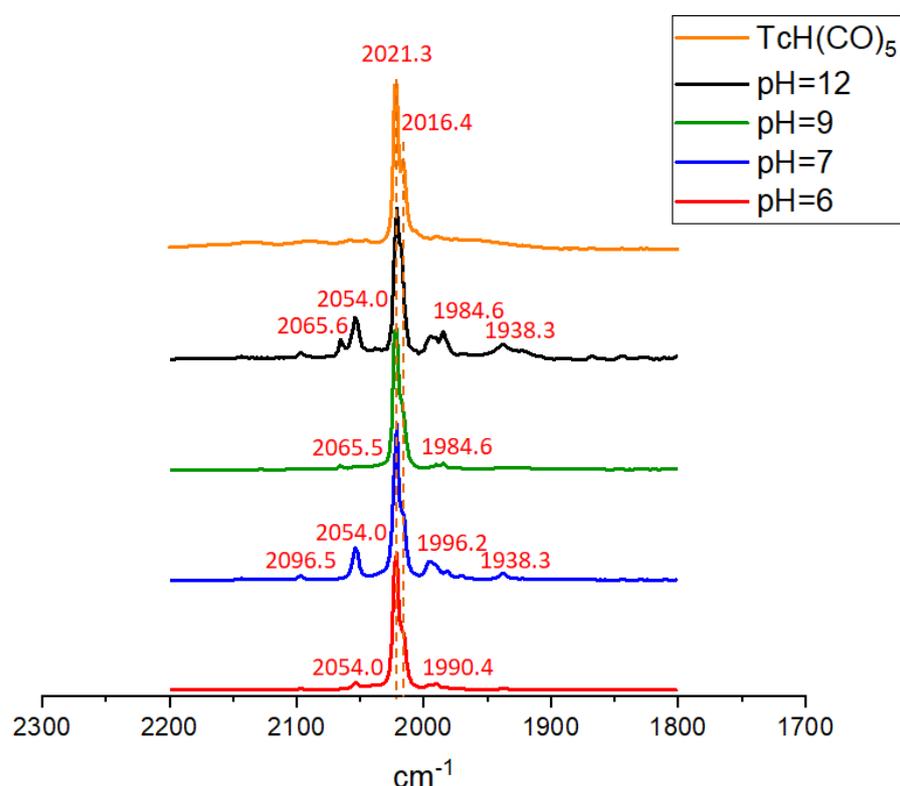


Рисунок 12. Реакция $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]\text{ClO}_4$ со щелочью в двухфазной системе: ИК-спектры гексановых экстрактов из водной фазы (конечный pH 6, 7, 9, 12) по сравнению с ИК-спектром гексанового раствора $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$.

В спектре экстракта, полученного при pH 12, также видны полосы $^{99}\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$ при 2065.6 и 1984.6 cm^{-1} ; основная полоса $^{99}\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$ при 2017.4 cm^{-1} , по-видимому, не разрешена с полосами $[\text{Cp}^*\text{TcH}(\text{CO})_5]$, так что наблюдается расширенная составная полоса (рисунок 13).

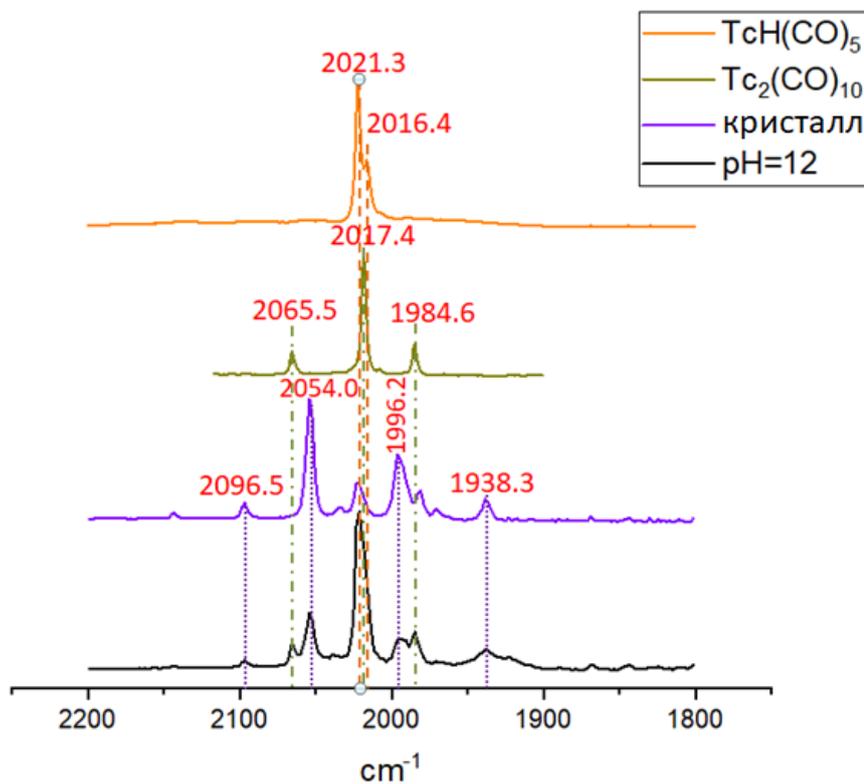
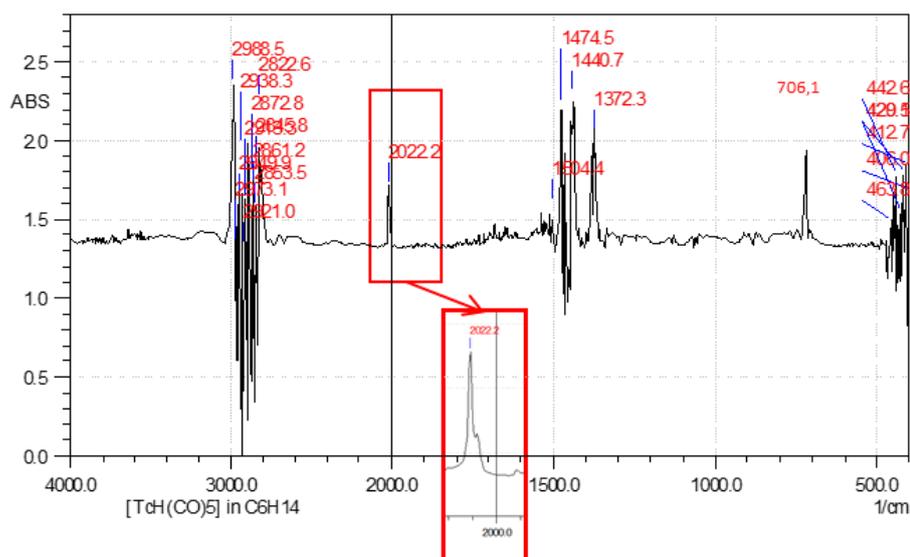
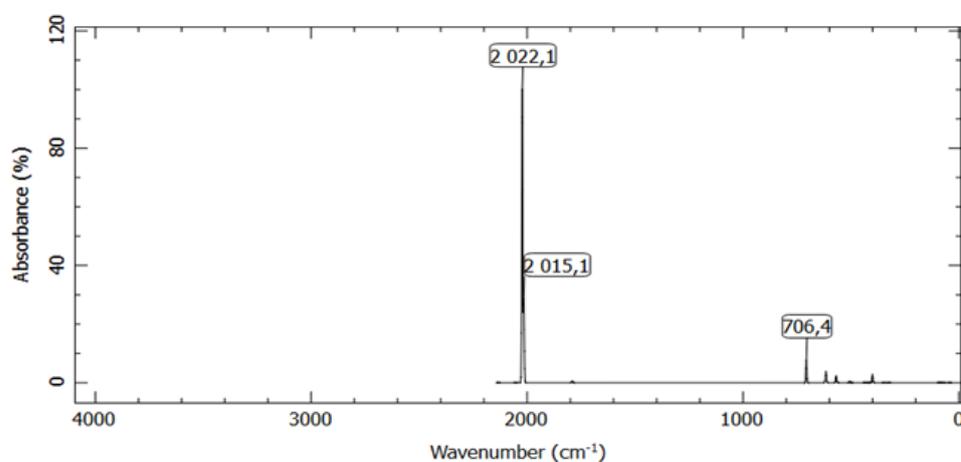


Рисунок 13. ИК-спектры гексанового экстракта из реакционной смеси, полученной при гидролизе $[\text{Cp}^*\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$ (конечный pH=12), и растворов в гексане $^{99}\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$, $[\text{Cp}^*\text{TcH}(\text{CO})_5]$ и кристаллов $^{99}\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$.

Летучие вещества из органического экстракта переконденсировали в вакууме в ловушку, охлаждаемую жидким азотом. ИК-спектр конденсата в был идентичен спектру $[\text{Cp}^*\text{TcH}(\text{CO})_5]$, полученному в результате квантово-химического расчета (рисунок 14), то есть $[\text{Cp}^*\text{TcH}(\text{CO})_5]$ был единственным карбонильным соединением технеция в конденсате. Спектр остатка был идентичен спектру выделенного $^{99}\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$.



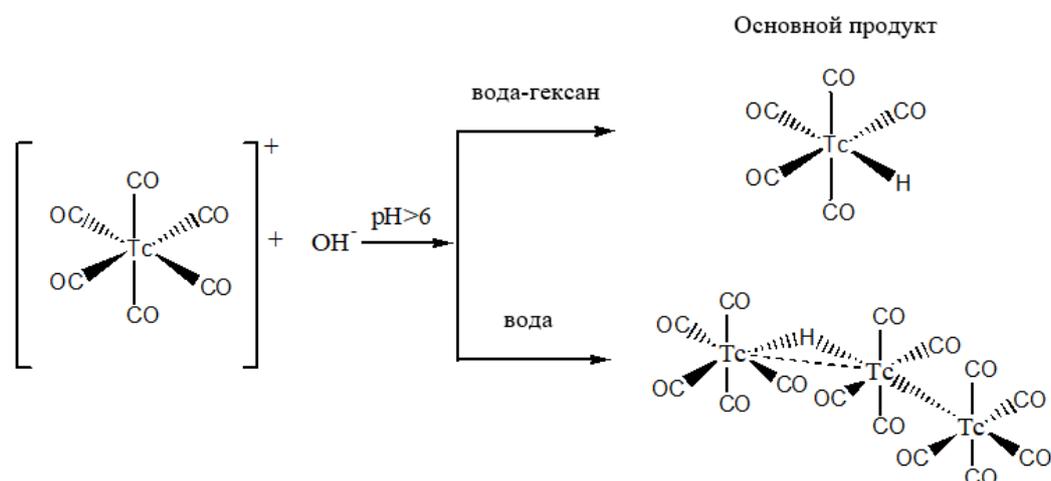
ИК-спектр
 $^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5$ в
 газовой фазе
 в среде
 гексана



Расчетный
 ИК-спектр
 для
 $^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5$ в
 газовой фазе
 в среде
 гексана

Рисунок 14. Сравнение расчетного и экспериментального ИК-спектров $^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5$ в газовой фазе

Спектры органической фазы перед испарением/конденсацией показывают, что $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ является основным продуктом при проведении гидролиза $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$ в двухфазной системе.



Обсудим возможный механизм образования $^{99}\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$. Как предполагалось ранее [7], первой стадией процесса является нуклеофильная атака гидроксид-аниона по карбонильной группе. Аналогичная трансформация наблюдалась Cook and Davison [9] при реакции структурно родственного комплекса [транс- $^{99}\text{Tc}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2$] BF_4 с гидроксид-ионом. Ими был выделен промежуточный комплекс [$^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{C}(\text{O})\text{OH})(\text{PPh}_3)_2$], но он сравнительно быстро подвергся декарбоксилированию с образованием соответствующего гидрида [$^{99}\text{TcH}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$]. Нам не удалось выделить и даже обнаружить с помощью ИК-спектроскопии родственный интермедиат [$^{99}\text{Tc}(\text{CO})_5(\text{C}(\text{O})\text{OH})$] (он, возможно, еще менее стабилен, чем его фосфинзамещенный аналог). С другой стороны, гипотеза декарбоксилирования подтверждается обнаружением полос CO_2 при 2345.3 (2349 согласно [130]) в ИК-спектре (рисунок ПЗ приложения) газовой фазы над раствором, в котором был проведен гидролиз [$^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6$] ClO_4 . Аналогичную реакцию наблюдали Muetterties [131] и Darensbourg [132] для [$\text{Re}(\text{CO})_6$] $^+$. В этих работах достаточно подробно описывается механизм нуклеофильной атаки гидроксильных- и аква-групп на карбонильный атом углерода, который доказывается данными ^{18}O ЯМР спектроскопии. В работе Kump и Todd [133] отмечается увеличение скорости образования $\text{HRe}(\text{CO})_5$ при увеличении концентрации [OH^-]. Что перекликается с полученными данными для реакции гидролиза [$^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6$] $^+$.

Предположение о том, что [$^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5$] или его анион является ключевым интермедиатом реакции, косвенно подтверждается идентификацией [$^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5$] как основного экстрагируемого продукта реакции в двухфазной системе. Следует также отметить, что в гексановом экстракте из исходного водного раствора [$^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6$] $^+$ можно наблюдать [$^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5$] в низкой концентрации.

При контакте с водой [$^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5$] переходит в $^{99}\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$, но реакция протекает очень медленно. После 10-дневного хранения [$^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5$] при контакте с водой в холодильнике появляются влажные желтые кристаллы;

спектр их раствора в гексане представляет собой суперпозицию спектров $^{99}\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$ и $[\text{C}_3\text{H}(\text{CO})_5]^{99}\text{Tc}$ в сопоставимых количествах (рисунок 15).

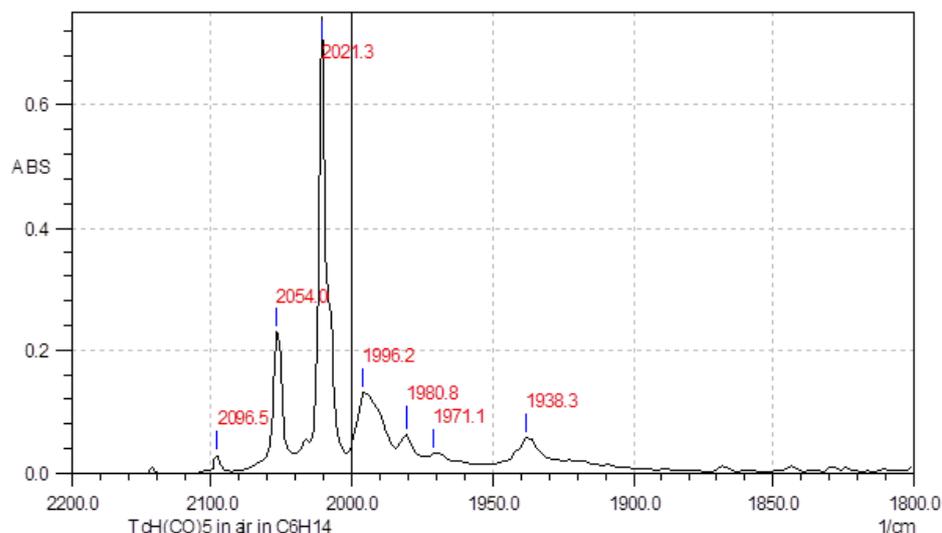
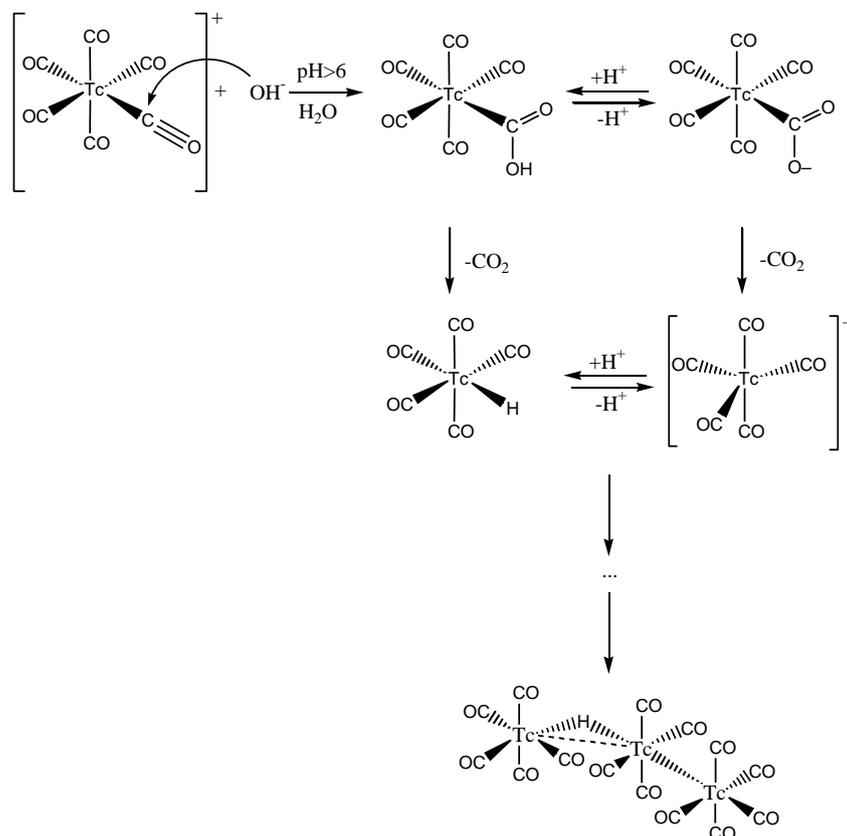


Рисунок 15. ИК-спектр продукта, полученного в результате хранения $[\text{C}_3\text{H}(\text{CO})_5]^{99}\text{Tc}$ в двухфазной системе вода-гексан при 4°C 240 часов, в гексане

Полученные данные не позволяют сделать однозначный вывод о механизме дальнейшего взаимодействия, приводящего к образованию $^{99}\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$ как основного продукта реакции. Общую схему реакции можно представить следующим образом:



Направленный синтез и характеристика $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$

В предыдущем разделе было показано, что $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ может быть получен в результате гидролиза $[^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$. Тем не менее эта методика синтеза не позволяет получать гидрид пентакарбонил техция в количестве, достаточном для дальнейшего изучения. Исторически первая методика синтеза $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$, которая была предложена Nileman et al. [14], также не подходит для наработки $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$, поскольку требует применения труднодоступного $^{99}\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$ и имеет низкий выход целевого продукта.

Модификация процедуры, предложенной M.A. Urbancic et al. [24] для синтеза $[\text{ReH}(\text{CO})_5]$, позволило повысить выход $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ до 55.5%. Методика заключается в восстановлении $[^{99}\text{TcBr}(\text{CO})_5]$ цинковой пылью в присутствии соляной кислоты в растворе диметилового эфира диэтиленгликоля в инертной атмосфере. Процесс восстановления занимает 24 часа. Продукт может быть выделен в индивидуальном виде путем переконденсации в вакууме 0.008 атм.

Чтобы повысить выход синтеза $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ до значений приемлемых для применения в прикладных, технологических, целях и сократить время синтеза нами была разработана методика получения $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$, заключающаяся в восстановлении $[^{99}\text{TcBr}(\text{CO})_5]$ боргидридом натрия в смеси вода-толуол (либо вода-гексан) в течение 3 часов в инертной атмосфере. По окончании реакции продукт отделяется механически в виде раствора в толуоле (гексане). Выход синтеза был увеличен до 88.2%.

В ИК-спектре толуольного раствора наблюдается одна сильная полоса при 2021.3 см^{-1} , относящаяся к колебаниям экваториальных групп CO, с нечетко выраженным низкочастотным плечом, которое можно отнести к аксиальным валентным колебаниям CO. Слабая полоса при 682.8 см^{-1} относится к деформационному колебанию Tc–H (рисунок 16). ИК-спектр раствора толуола аналогичен спектру $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ в растворе гексана (рисунок 12), полученному при гидролизе $[^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$, в области валентных

карбонильных колебаний, что позволяет утверждать, что мы имеем тот же комплекс.

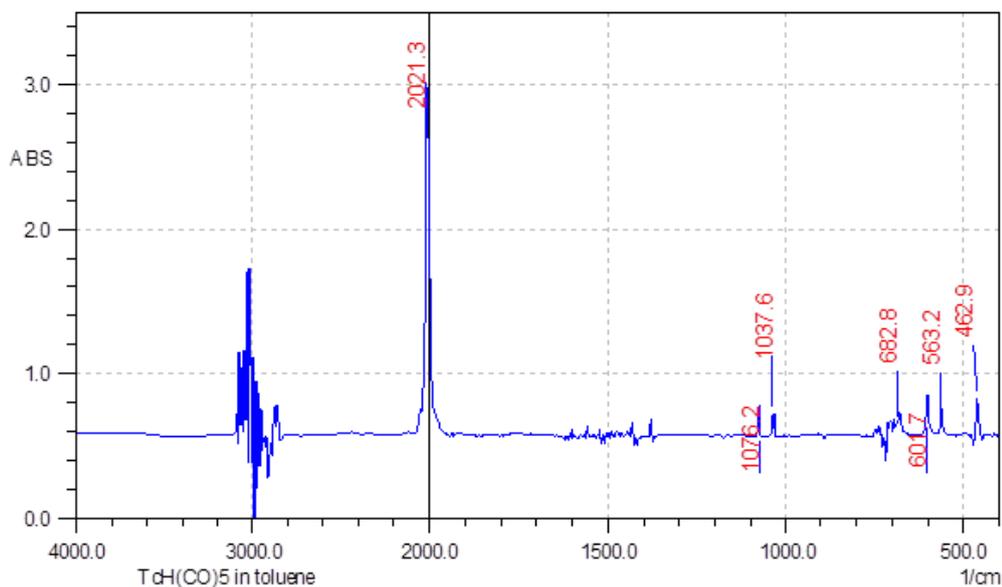


Рисунок 16. ИК-спектр $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ в толуоле

Чтобы получить подтверждение наличия связи Tc–H, мы провели сравнение ИК-спектров $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ и $[^{99}\text{TcD}(\text{CO})_5]$ в газовой фазе. Для получения $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ мы обрабатывали $[^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]\text{ClO}_4$ раствором NaOH либо Na_2CO_3 в H_2O в гомогенной реакции и собирали газообразные продукты реакции (рисунок 17а). Для получения $[^{99}\text{TcD}(\text{CO})_5]$ мы обрабатывали $[^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]\text{ClO}_4$ Na_2CO_3 в D_2O в закрытом флаконе. ИК-спектр газовой фазы, образовавшейся над реакционной смесью, содержал полосу при 609.5 см^{-1} , принадлежащую деформационному колебанию Tc–D. Эта полоса смещена в длинноволновую область на 77.1 см^{-1} по сравнению с $\delta(\text{Tc–H})$ (686.6 см^{-1}). Отметим, что в спектрах рениевых аналогов полоса $\delta(\text{Re–H})$ наблюдалась при 687.7 см^{-1} [25].

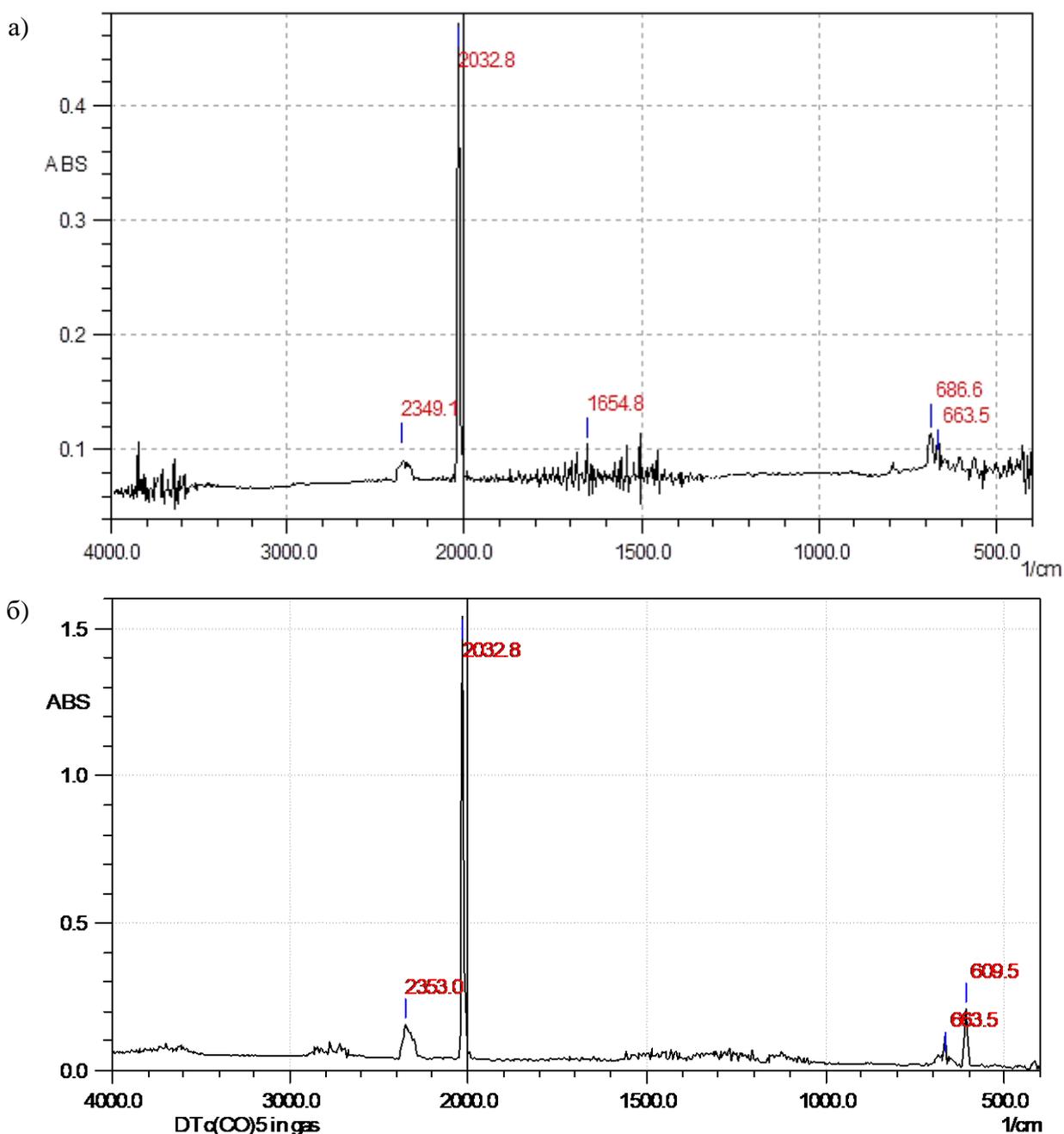


Рисунок 17. ИК-спектр в газовой фазе а) $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ б) $[^{99}\text{TcD}(\text{CO})_5]$

Масс-спектр $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ имеет пик при m/z 239.9, соответствующий $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]^+$. Характер фрагментации свидетельствует о последовательной потере карбонильных лигандов (рисунок 15). Наблюдаются две серии пиков фрагментов с атомом H и без него (рисунок П4, П5 приложение). Отметим, что характер фрагментации аналогичен $[^{55}\text{MnH}(\text{CO})_n]$, в масс-спектре которого можно также наблюдать две серии пиков с разницей 1 а.е.м. [134]. Масс-спектр $[^{99}\text{TcD}(\text{CO})_5]$ имеет молекулярный пик m/z 240.9 (рисунок П6 приложение) и аналогичную картину фрагментации (таблица 2).

Таблица 2. Масс-спектры [$^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5$] и [$^{99}\text{TcD}(\text{CO})_5$]

[$^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5$]		m/z	[$^{99}\text{TcD}(\text{CO})_5$]	
Относительная интенсивность, %	Отнесение		Отнесение	Относительная интенсивность, %
-	-	241.9	[^{13}C] $\text{TcD}(\text{CO})_5^+$	3
4	[^{13}C] $\text{TcH}(\text{CO})_5^+$	240.9	$\text{TcD}(\text{CO})_5^+$	50
59	$\text{TcH}(\text{CO})_5^+$	239.9	$\text{TcH}(\text{CO})_5^+$	5
16	$\text{Tc}(\text{CO})_5^+$	238.9	$\text{Tc}(\text{CO})_5^+$	12
-	-	213.9	[^{13}C] $\text{TcD}(\text{CO})_4^+$	2
3	[^{13}C] $\text{TcH}(\text{CO})_4^+$	212.9	$\text{TcD}(\text{CO})_4^+$	48
51	$\text{TcH}(\text{CO})_4^+$	211.9	$\text{TcH}(\text{CO})_4^+$	8
7	$\text{Tc}(\text{CO})_4^+$	210.9	$\text{Tc}(\text{CO})_4^+$	4
-	-	184.9	$\text{TcD}(\text{CO})_3^+$	12
20	$\text{TcH}(\text{CO})_3^+$	183.9	$\text{TcH}(\text{CO})_3^+$ + [^{13}C] $\text{Tc}(\text{CO})_3^+$	3
67	$\text{Tc}(\text{CO})_3^+$	182.9	$\text{Tc}(\text{CO})_3^+$	45
-	-	157.9	[^{13}C] $\text{TcD}(\text{CO})_2^+$	3
3	[^{13}C] $\text{TcH}(\text{CO})_2^+$	156.9	$\text{TcD}(\text{CO})_2^+$	100
100	$\text{TcH}(\text{CO})_2^+$	155.9	$\text{TcH}(\text{CO})_2^+$	16
44	$\text{Tc}(\text{CO})_2^+$	154.9	$\text{Tc}(\text{CO})_2^+$	35
2	$\text{TcC}(\text{CO})^+$	138.9	$\text{TcC}(\text{CO})^+$	2
-	-	128.9	$\text{TcD}(\text{CO})^+$	29
25	$\text{TcH}(\text{CO})^+$	127.9	$\text{TcH}(\text{CO})^+$	5
54	$\text{Tc}(\text{CO})^+$	126.9	$\text{Tc}(\text{CO})^+$	48
4	TcO^+	114.9	TcO^+	3
22	TcC^+	110.9	TcC^+	21
-	-	100.9	TcD^+	11
9	TcH^+	99.9	TcH^+	<2
84	Tc^+	98.9	Tc^+	81

Образование $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ легко контролировать с помощью ^1H и ^{99}Tc ЯМР-спектроскопии. После обработки $[\text{}^{99}\text{TcBr}(\text{CO})_5]$ $\text{Na}[\text{BH}_4]$ сигнал исходного вещества при -1804 м.д. исчезает и появляется новый сигнал при -2501 м.д. (рисунок 18). Поскольку других сигналов во всем диапазоне от 0 до -3000 м.д. не наблюдается сигнал при -2501 м.д. можно отнести к $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$.

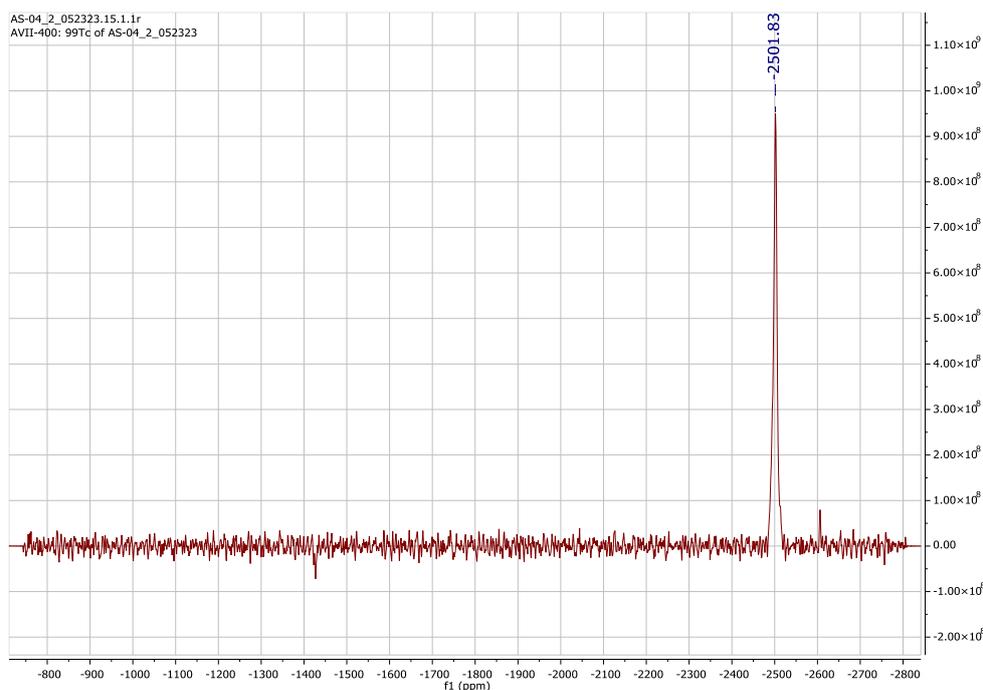


Рисунок 18. ^{99}Tc ЯМР спектр $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ в толуоле- d_8

Этот сигнал находится в ожидаемой области, сигналы пенакарбонилгалогенидов технеция-99 ($[\text{}^{99}\text{TcX}(\text{CO})_5]$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) находятся в диапазоне от -1700 до -2000 м.д.. Смещение сигнала в сильнополюльную область можно объяснить повышенным электронным экранированием технеция-99 в сравнении с галогенидными аналогами. Это заключение подтверждается точной корреляцией химических сдвигов ^{99}Tc ЯМР в серии $[\text{}^{99}\text{TcX}(\text{CO})_5]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{H}$) с химическими сдвигами ^{55}Mn ЯМР в серии $[\text{}^{55}\text{Mn X}(\text{CO})_5]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{H}$).

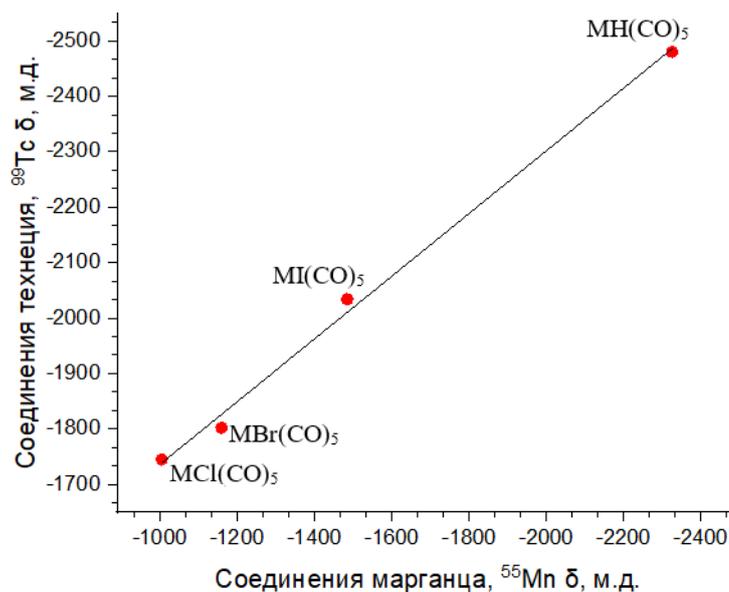


Рисунок 19. Корреляция химических сдвигов ^{99}Tc ЯМР и ^{55}Mn ЯМР $[\text{MX}(\text{CO})_5]$ в серии $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{H}$.

Этот вывод дополнительно подтверждается данными ^1H ЯМР. Сигналы ^1H ЯМР $[\text{HRe}(\text{CO})_5]$ и $[\text{HMn}(\text{CO})_5]$ наблюдаются при -6.2 м.д. [24] и -5.7 м.д. [135] соответственно. Единственный широкий и сильный сигнал при -5.50 м.д., присутствующий в ^1H ЯМР спектре продукта (рисунок 20), таким образом, можно легко отнести к «H» гидрида пентакарбонила технеция.

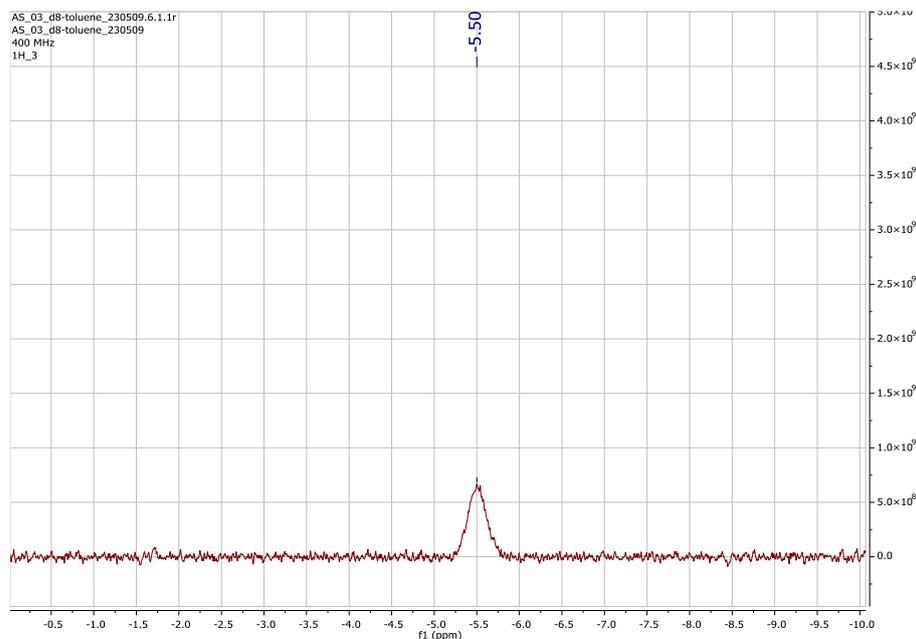


Рисунок 20. ^1H ЯМР спектр $[\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_5]$ в толуоле- d_8

Для того чтобы соединение в конечном итоге имело потенциал для радиофармацевтической химии, необходимо продемонстрировать

возможность получения его аналога ^{99m}Tc . В качестве исходного вещества для синтеза $[\text{}^{99m}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ был выбран $[\text{}^{99m}\text{TcI}(\text{CO})_5]$, который был получен в виде свободного от макроскопических примесей водного раствора по известному методу [121]. Для однозначного подтверждения $[\text{}^{99m}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ в качестве эталона мы использовали $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$, приготовленный из $[\text{}^{99}\text{TcBr}(\text{CO})_5]$, как описано выше. Его ВЭЖХ анализ с УФ-детектированием показан на рисунке 21. Пик со временем удерживания 18.63 мин отнесен к $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$.

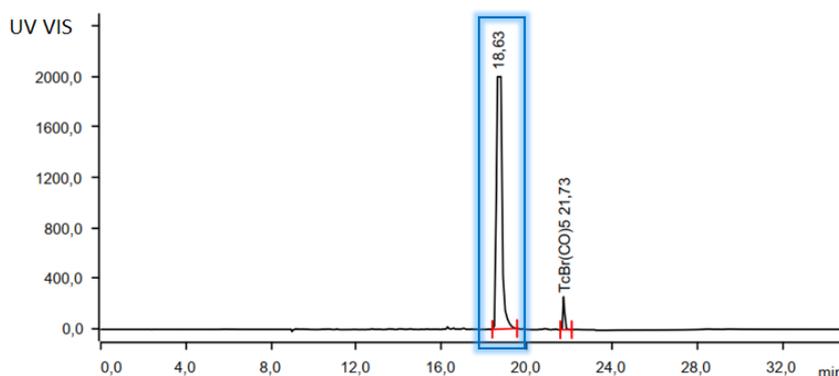


Рисунок 21. ВЭЖХ анализ $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ с УФ-детектированием

ВЭЖХ-анализ с гамма-детектированием гексанового раствора $[\text{}^{99m}\text{TcH}(\text{CO})_5]$, полученного по реакции восстановления $[\text{}^{99m}\text{TcI}(\text{CO})_5]$ боргидридом натрия в растворе, приведен на рисунке 22 для сравнения. Хотя присутствует ряд неопознанных пиков меньшего размера, главный пик принадлежит $[\text{}^{99m}\text{TcH}(\text{CO})_5]$. По данным радиохроматографического анализа чистота $[\text{}^{99m}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ составила около 78%. Разница во времени между УФ/видимым сигналом и γ -сигналом обусловлена разделением детекторов.

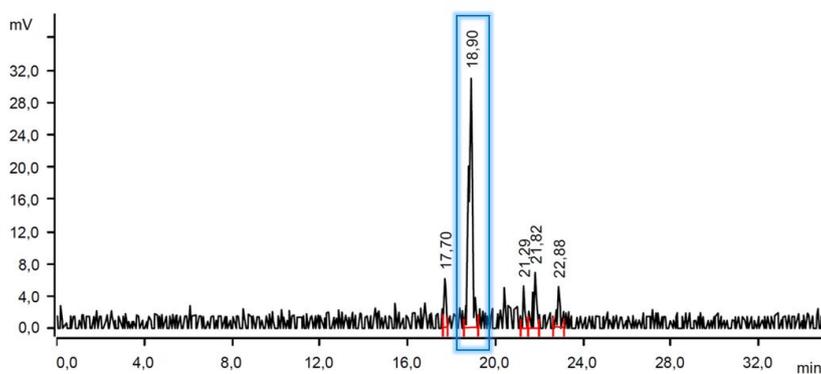


Рисунок 22. ВЭЖХ анализ $[\text{}^{99m}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ с γ -детектированием

Свойства гидридов карбониллов технеция

Поскольку $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ ранее рассматривалось как соединение $\text{Tc}(-1)$ [15], интерес вызывает природа связи $\text{Tc}-\text{H}$. Его аналоги $[\text{HMn}(\text{CO})_5]$ ($\text{pK}_a = 14,2$ в CH_3CN) и $[\text{HRe}(\text{CO})_5]$ ($\text{pK}_a = 21,1$ в CH_3CN) являются очень слабыми кислотами [136]. Этот факт позволяет предположить, что $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ также имеет низкую константу диссоциации. Чтобы оценить кислотность этого соединения, мы исследовали его реакционную способность с основаниями. В гетерогенной системе с водным раствором NaOH ИК-спектр раствора $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ в гексане не изменился. В реакции $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ с жидкой амальгамой натрия (1% Na/Hg) в атмосфере аргона образуются продукты, которые не удалось идентифицировать (рисунок П7 приложение).

Взаимодействие $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ с кислотами

Если $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ проявляет гидридные, а не кислотные свойства, он должен реагировать с кислотами с образованием водорода и соответствующего комплекса с координированным сопряженным основанием. Действительно, гетерогенная реакция пентанового раствора $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ с F_3CCOOH дает продукт, ИК-спектр которого содержит три полосы в карбонильной области, типичные для пентакарбонильного ядра: 2156.3 (о.сл., $\nu(\text{CO})$), 2063.7 (с., $\nu(\text{CO})$), 2002.0 cm^{-1} (ср, $\nu(\text{CO})$) (рисунок 23).

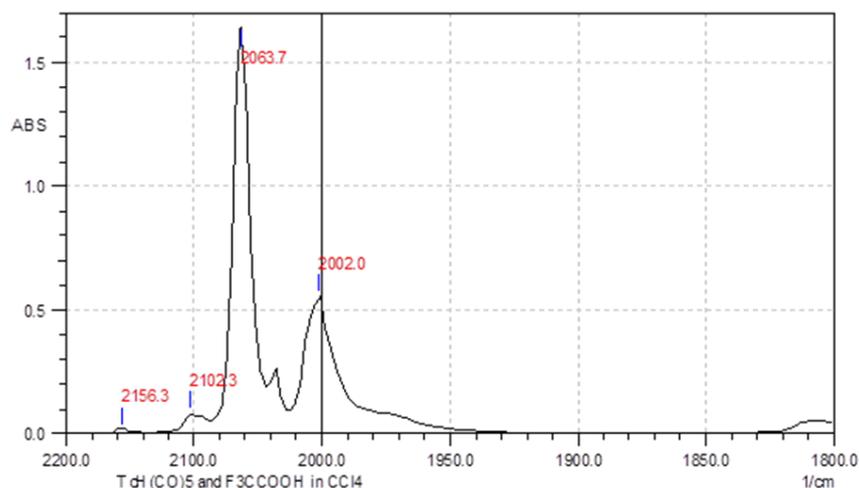


Рисунок 23. ИК-спектр $[^{99}\text{Tc}(\text{O}_2\text{C}-\text{CF}_3)(\text{CO})_5]$, полученного в реакции $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ с F_3CCOOH и растворенного в CCl_4

Эти полосы соответствуют тем, которые обнаружены в ИК-спектре $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{O}_2\text{C}-\text{CF}_3)(\text{CO})_5]$, описанном в работе [122], но не охарактеризованном структурно.

Были получены кристаллы $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{O}_2\text{C}-\text{CF}_3)(\text{CO})_5]$, пригодные для рентгеноструктурного анализа. Структурный анализ подтвердил строекние продукта (рисунок 24).

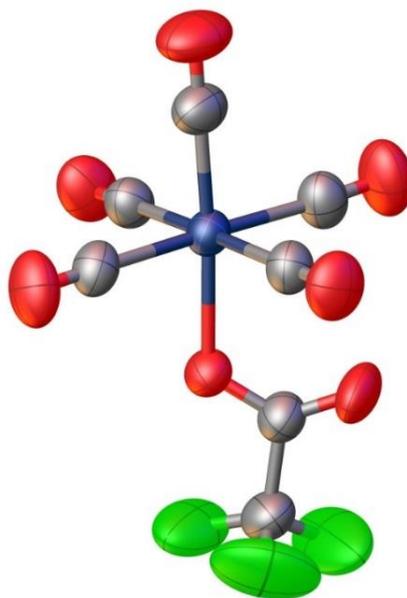


Рисунок 24. Молекулярная структура $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{O}_2\text{C}-\text{CF}_3)(\text{CO})_5]$. Tc = синий, C = серый, O = красный, F = зеленый.

Координационная сфера $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{O}_2\text{C}-\text{CF}_3)(\text{CO})_5]$ состоит из пяти атомов углерода карбонильных групп и одного атома кислорода трифторацетат-аниона. Трифторацетат-анион координирован монодентатно с углом Tc-O-C, равным $127,67^\circ$. Фрагменты Tc-C \equiv O линейны в пределах $3,8(2)^\circ$. Длина связи Tc-O равна $2,162(1) \text{ \AA}$. Длина экваториальной связи Tc-C составляет примерно $2,019(2) \text{ \AA}$, тогда как длина связи Tc-C для группы CO, расположенной в транс-положении относительно F₃CCOO-группы, короче: $1,925(2) \text{ \AA}$. Октаэдр координационной сферы слегка искажен: угол C-Tc-O составляет $93,06(7)^\circ$ (таблицы П4,П5; рисунки П8,П9 приложение).

Аналогичная реакция протекает при взаимодействии $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ с концентрированной хлорной кислотой при комнатной температуре. В результате реакции образуется белый осадок. Его ИК-спектр в карбонильной

области имеет пентакарбонильный профиль и содержит три полосы: 2167.8 (о.сл, $\nu(\text{CO})$), 2075.3 (с, $\nu(\text{CO})$), 2017.4 cm^{-1} (сп, $\nu(\text{CO})$) (рисунок 25), соответствующие спектру структурно охарактеризованного $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{ClO}_4)(\text{CO})_5]$ [123].

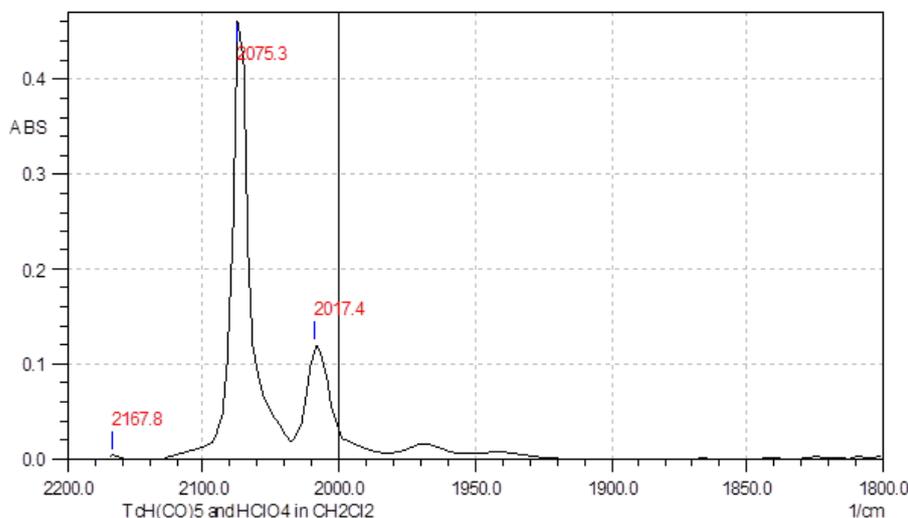


Рисунок 25. ИК-спектр $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{ClO}_4)(\text{CO})_5]$, полученного в реакции $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ с HClO_4 и растворенного в CH_2Cl_2

Таким образом, $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ легко реагирует с сильными кислотами, такими как HClO_4 и F_3CCOOH , с образованием $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{ClO}_4)(\text{CO})_5]$ и $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{O}_2\text{C}-\text{CF}_3)(\text{CO})_5]$ соответственно. Однако, в отличие от мер-транс- $[\text{TcH}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$ [10], $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ не реагирует со слабыми кислотами. Реакции с HCOOH не наблюдалось ни в инертной атмосфере, ни на воздухе в системе вода/гексан при 45°C . Для гидридов характерна реакция с кислотами с выделением H_2 и образованием соответствующего комплекса с координированным сопряженным основанием. Таким образом, $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ проявляет слабые гидридные свойства, но менее выраженные по сравнению с мер-транс- $[\text{TcH}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$. Это неудивительно, поскольку PPh_3 является более сильным σ -донором и более слабым π -акцептором, чем CO ; следовательно, электронная плотность на атоме H в последнем комплексе должна быть выше, и, следовательно, атом H должен легче протонироваться.

Взаимодействие $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ с окислителями

Как отмечается в работе [14] $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ реагирует с кислородом с образованием $^{99}\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$ при нагревании. Таким образом, $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ умеренно устойчив к окислению кислородом, и, хотя при работе с такими соединениями предпочтительна инертная атмосфера, кратковременный контакт раствора $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ в гексане или толуоле с воздухом вполне допустим и не приводит к немедленному разложению. Однако, следует отметить, что $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ в чистом виде немедленно реагирует с влагой воздуха при этом образуется $[^{99}\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{14}]$.

Еще один окислитель – йод. Типичные гидриды (например, LiAlH_4 , $\text{LiAl}(\text{OtBu})_3\text{H}$ [137]) реагируют с йодом с образованием соответствующего йодида металла и H_2 в первом случае или HI и продуктов окислительного сочетания во втором случае. Низкополярные ковалентные соединения (например, силан [138]) реагируют с йодом с образованием HI и продукта замещения водорода йодом.

$[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ в реакции с йодом в растворе гексана даже при комнатной температуре переходит в $[^{99}\text{TcI}(\text{CO})_5]$. ИК-спектр продукта (рисунок 26) имеет три полосы в карбонильной области: 2144.7 (м, $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$), 2059.8 (с, $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$), 2005.8 cm^{-1} (м, $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$), которые хорошо соответствуют полосам структурно охарактеризованного $[^{99}\text{TcI}(\text{CO})_5]$ [121; 139]. Никаких свидетельств образования $^{99}\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$ не наблюдалось. В ИК-спектре газообразных продуктов реакции присутствует полоса 2166 cm^{-1} , принадлежащая HI [140]. В масс-спектре газообразных продуктов реакции следов H_2 не обнаружено.

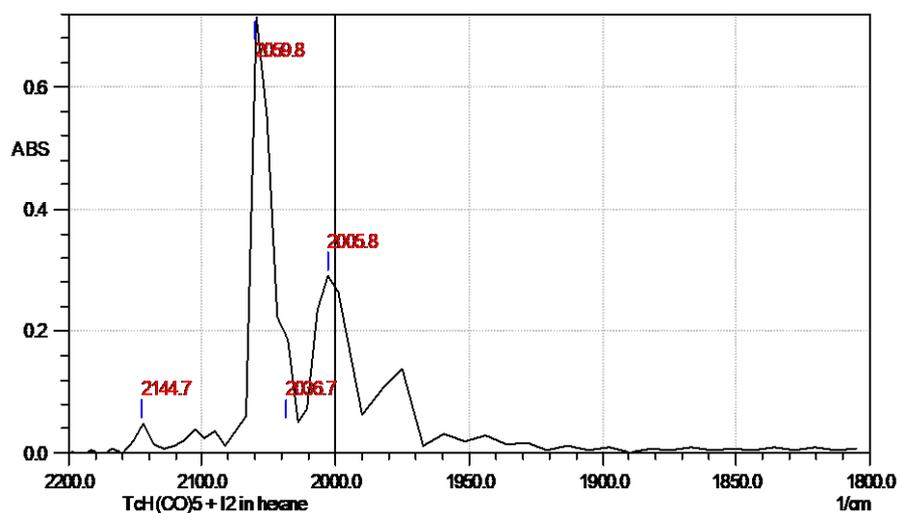
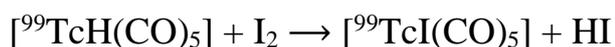


Рисунок 26. ИК-спектр $[\text{}^{99}\text{TcI}(\text{CO})_5]$, полученного в реакции $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ с I_2 в C_6H_{14}

Таким образом, реакция $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ с I_2 выглядит следующим образом:



Эта реакция аналогична реакции $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ с I_2 , продуктом которой является $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$ [141]. Результаты расчетов методом самосогласованного поля $X\alpha$ -рассеянных волн показали, что атомный заряд каждого H-лиганда в $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ составлял -0.33 [142]. С другой стороны, обработка обладающего слабовыраженными кислотными свойствами $[\text{MnH}(\text{CO})_5]$ молекулярным иодом приводит к окислительной димеризации с образованием $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ и HI [143]. Таким образом, продукты реакции $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ с I_2 не подтверждают его кислотных свойств, но характер окисления $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ отличается от характеристик типичных гидридов. Поведение $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ в окислительных реакциях свойственно для низкополярных ковалентных соединений.

Замещение карбонильных лигандов в $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$

Замещение лигандов CO является типичной реакцией карбонильных комплексов. Хорошо известно, что пентакарбонилгалогениды технеция легко превращаются в формы $\text{fac-}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3^+$ под действием σ -донорных лигандов [144]. Однако галогенидные лиганды, в отличие от гидридного лиганда,

проявляют отчетливые эффекты цис-лабилизации [145], которые делают галогениды пентакарбонила технеция значительно более реакционноспособными, чем $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$. Следовательно, замещение лигандов CO в $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ может быть затруднено. В то же время Салси и др. указали, что $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ «более склонен к декарбонилированию, чем к разрыву связи Tc–H в реакции с основанием» [12]. Таким образом, реакционная способность $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ по отношению к замещению карбонильных групп заслуживает внимания.

Были предприняты попытки ввести в взаимодействие $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ с ароматическими гетероциклами, такими как имидазол, 2,2'-бипиридин и 1,10-фенантролин. Однако мониторинг реакции с помощью ИК-спектроскопии показал, что с этими лигандами не происходит никакой реакции в инертной атмосфере в толуоле даже при 110°C, что обнаруживает необходимость присутствия π -донорного лиганда, например, галогенидного лиганда, для промотирования реакций замещения карбонильных групп. Таким образом, реакционная способность комплекса технеция отличается от $[\text{HRe}(\text{CO})_5]$, который реагирует с 2,2'-бипиридином в кипящем толуоле в инертной атмосфере с образованием $\text{fac-Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{H}$ [35] несмотря на тот факт, что карбонилы рения обычно менее реакционноспособны, чем карбонилы технеция [146, Р. 2]. Таким образом, $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ ведет себя как относительно устойчивое соединение по отношению к замещению карбонильных лигандов.

Окислительное замещение карбонильных лигандов в $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$

Картина изменилась при проведении реакций с ароматическими гетероциклами на воздухе. В реакции с имидазолом при нагревании при 72°C в течение 2 ч образовывался коричневый осадок. ИК-спектр продукта (рисунок 27) содержит полосы, относящиеся к координированному имидазолу при 1095.5, 1072.3, 748.3 cm^{-1} , и полосу при 833.2 cm^{-1} , обусловленную колебаниями $[^{99}\text{TcO}_4]^-$ [147; 148]. В карбонильной области содержатся две полосы 2029.0 и 1905.5 cm^{-1} характерной для фрагмента $\text{fac-Tc}(\text{CO})_3^+$ формы.

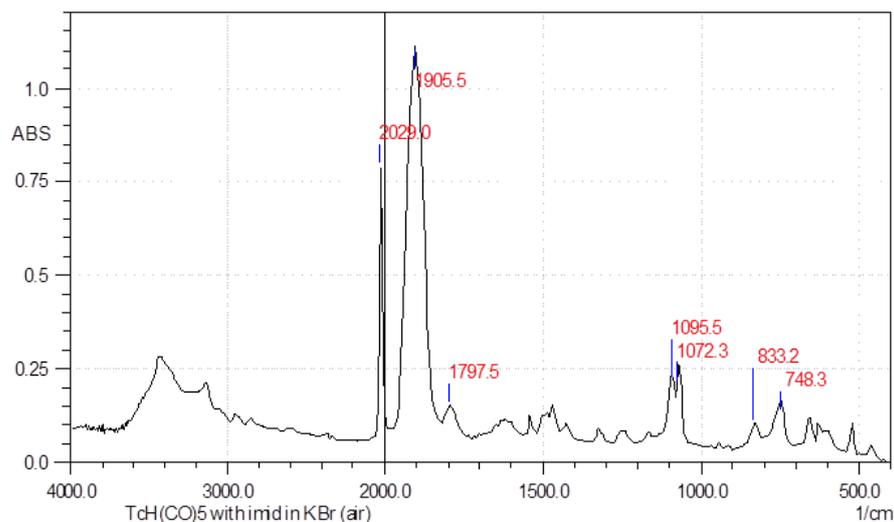


Рисунок 27. ИК-спектр $[^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{ImH})_3]^+$, полученный в реакции $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ с имидазолом в матрице KBr

ИК-спектр осадка в этаноле (рисунок П10 приложение) в области CO содержит две сильные полосы при 2036.7 и 1924.8 cm^{-1} . Они идентичны ИК-спектру $[^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{ImH})_3]\text{ClO}_4$, полученного по реакции $[^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]\text{ClO}_4$ с имидазолом (рисунок 28).

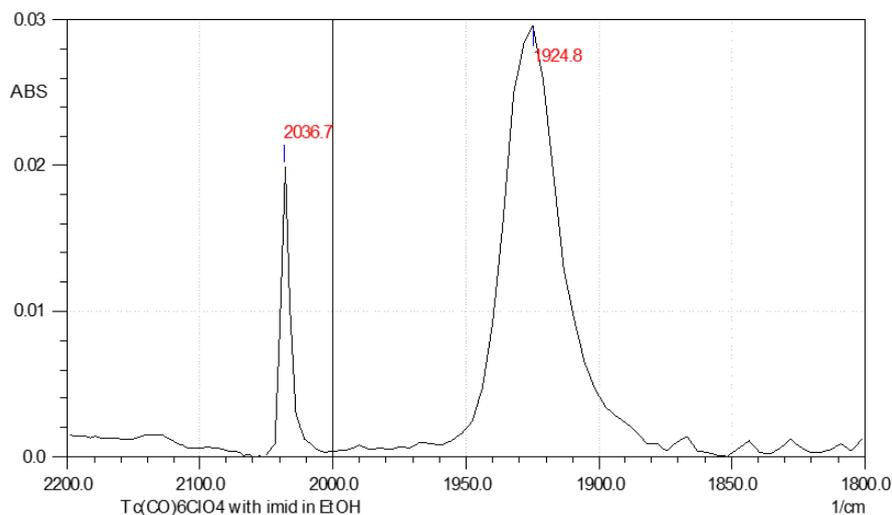


Рисунок 28. ИК-спектр $[^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{ImH})_3]^+$, полученный в реакции $[^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]\text{ClO}_4$ с имидазолом в EtOH

Продукт реакции $[^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]\text{ClO}_4$ с имидазолом удалось охарактеризовать с помощью рентгеноструктурного анализа (рисунок 28).

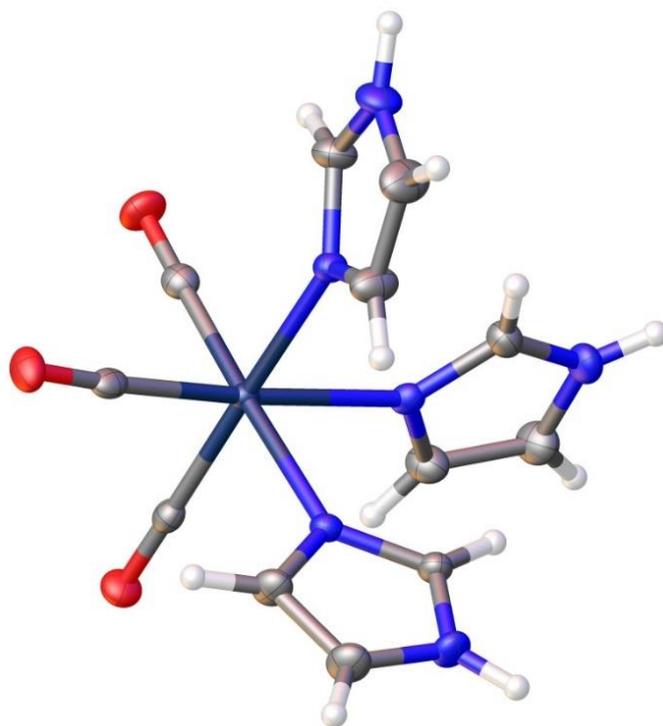


Рисунок 28. Молекулярная структура $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{ImH})_3]^+$ в $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{ImH})_3]\text{ClO}_4$. Tc = темно-синий, N = синий, C = серый, O = красный, H = белый

Координационная сфера центрального атома в $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{ImH})_3]^+$ представляет собой искаженный октаэдр. Одна грань координационного полиэдра определяется карбонильными лигандами, тогда как три оставшиеся позиции заняты имидазолом, координируемым иминным азотом. Длины связей Tc–N составляют примерно 2,20(1) Å. Длины связей Tc–C составляют примерно 1,92(2) Å. Октаэдр координационной сферы слегка искажен, угол C–Tc–C составляет 88,65° (таблицы П6, П7 и рисунки П11, П12 приложение). Таким образом, имидазол замещает карбонильные группы $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ только на воздухе с потерей гидридного водорода.

Аналогично была исследована реакция $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ с бидентатным имином, 2,2'-бипиридином, на воздухе. При нагревании реакционной смеси на воздухе при 80°C вновь образовывался коричневый осадок. Двойная перекристаллизация продукта из смеси ацетонитрил/дихлорметан (1:1) позволила получить кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа. Результаты SCXRD показали, что продукт состоит из трехъядерного

катиона технеция $[(\mu_3\text{-CO}_3)(^{99}\text{Tc}(\text{bipy})(\text{CO})_3)_3]^+$ и противоиона $[^{99}\text{TcO}_4]^-$ (с внешнесферной молекулой ацетонитрила) (рисунок 29).

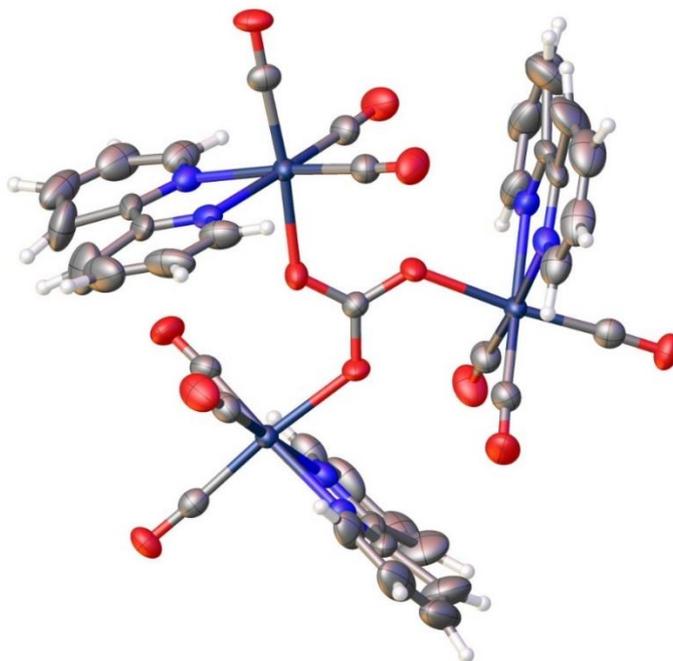


Рисунок 29. Молекулярная структура $[(\mu_3\text{-CO}_3)(^{99}\text{Tc}(\text{bipy})(\text{CO})_3)_3]^+$ в соединении $[(\mu_3\text{-CO}_3)(^{99}\text{Tc}(\text{bipy})(\text{CO})_3)_3]^{99}\text{TcO}_4$. Tc = темно-синий, N = синий, C = серый, O = красный, H = белый

Мостиковая карбонатная группа образует валентный угол Tc–O–C $125,7(5)^\circ$. Три связанных по симметрии центра Tc(I) и атомы углерода карбонатной группы почти копланарны. Расстояния между металлоцентрами соседних фрагментов $^{99}\text{Tc}(\text{bipy})(\text{CO})_3^+$ составляют $5,302(5) \text{ \AA}$ (таблицы П8, П9, П10 и рисунки П13, П14, П15 приложение). Дифрактограмма общей массы продукта аналогична дифрактограмме, смоделированной на основе данных монокристалла для $[(\mu_3\text{-CO}_3)(^{99}\text{Tc}(\text{bipy})(\text{CO})_3)_3]^{99}\text{TcO}_4 \cdot 0,5\text{CH}_3\text{CN}$ (рисунок 30).

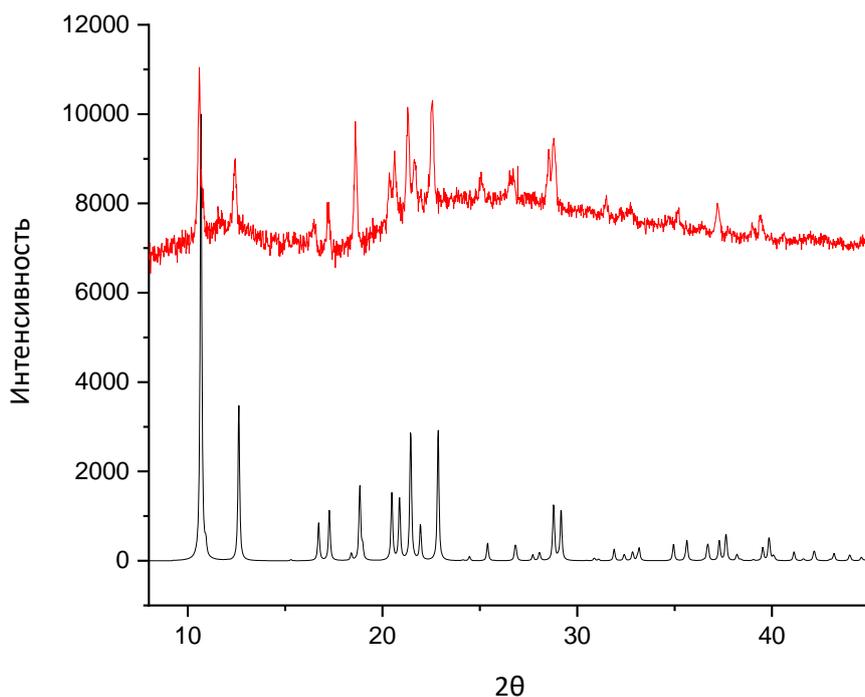


Рисунок 30. Экспериментально полученная дифрактограмма общей массы продукта, полученного по реакции $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ с 2,2'-бипиридином (красная линия) и дифрактограмма, смоделированная на основе данных SCXRD для $[\text{CO}_3(^{99}\text{Tc}(\text{bipy})(\text{CO})_3)_3]^{99}\text{TcO}_4 \cdot 0.5\text{CH}_3\text{CN}$ (черная линия)

Трехъядерные карбонильные комплексы переходных металлов с $\mu_3\text{-CO}_3^{2-}$ -группой распространены среди других d-элементов, но карбонилы технеция такого типа ранее были неизвестны [149; 150].

ИК-спектр продукта реакции в KBr в области валентных колебаний карбонильных групп содержит три сильные полосы при 2032.8, 1932.5 и 1909.4 cm^{-1} , характерные для фрагмента $\text{fac-}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3^+$. Полосу 894.9 cm^{-1} можно отнести к валентным колебаниям (ν_3) пертехнетат-аниона [148]. Поглощение в области 1480–1350 cm^{-1} можно отнести к асимметричным валентным колебаниям (ν_3) CO_3^{2-} или к $\nu(\text{C}-\text{C})$ в 2,2'-бипиридине. Наличие карбонатной группы дополнительно подтверждается полосой 837.0 cm^{-1} , которую можно отнести к ν_2 колебаниям CO_3^{2-} [151]. Координация 2,2'-бипиридина подтверждается полосами поглощения в области 1600–1700 cm^{-1} и полосой 771,5 cm^{-1} (рисунок 31) [152].

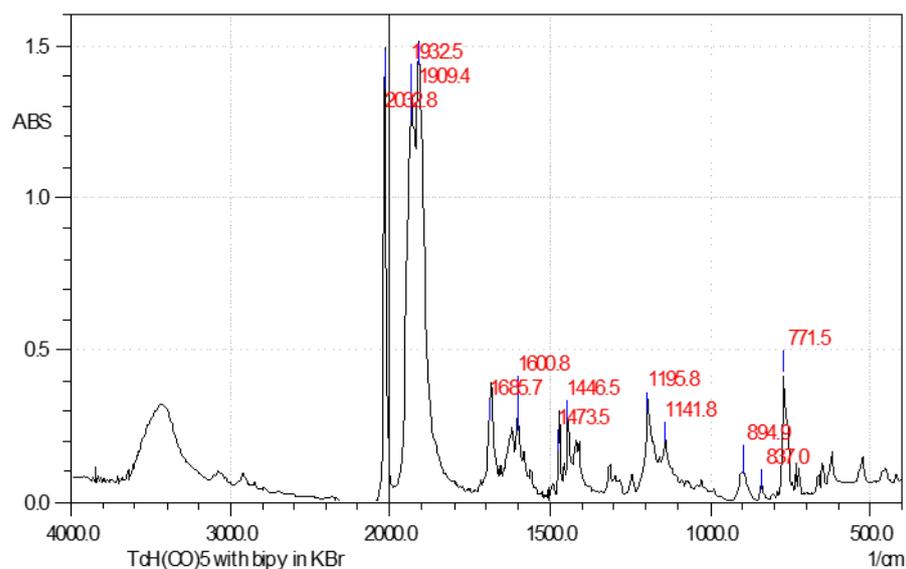


Рисунок 31. ИК-спектр $[\text{CO}_3(^{99}\text{Tc}(\text{bipy})(\text{CO})_3)_3]^{99}\text{TcO}_4 \cdot 0.5\text{CH}_3\text{CN}$ в матрице KBr

Реакция $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ с 1,10-фенантролином протекает на первый взгляд аналогично. Реакцию $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ с 1,10-фенантролином проводили в толуоле при 80°C , при этом выпадал коричневый осадок. Кристаллизация продукта из CH_2Cl_2 позволила получить мелкие кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа. К нашему удивлению рентгеноструктурный анализ показал, что кристаллический продукт является мооядерным комплексом $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{phen})_2(\text{CO})_2]^{99}\text{TcO}_4$ (рисунок 32). Необходимо заметить, что $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{phen})_2(\text{CO})_2]^{99}\text{TcO}_4$ является первым примером дикарбонильного комплекса технеция, в котором Tc(I) стабилизирован лигандами со слабыми π -акцепторными свойствами. Обычно дикарбонильные комплексы Tc(I) образуются с сильными π -акцепторными лигандами, такими как нитрозилы, фосфины или изонитрилы [153].

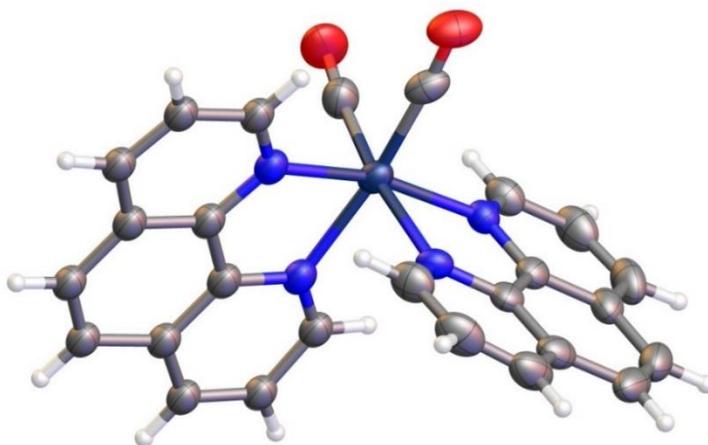


Рисунок 32. Молекулярная структура $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{phen})_2(\text{CO})_2]^+$ в соединении $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{phen})_2(\text{CO})_2]\text{}^{99}\text{TcO}_4$. Tc = темно-синий, N = синий, C = серый, O = красный, H = белый

Атомы Tc(I) в соединении $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{phen})_2(\text{CO})_2]\text{}^{99}\text{TcO}_4$ находятся в октаэдрическом окружении, будучи связанными с двумя фенантролиновыми лигандами. Карбонильные группы в $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{phen})_2(\text{CO})_2]^+$ расположены в цис-расположении. Длины связей Tc–N $2 \times 2,120(2)$ и $2 \times 2,093(2)$, Tc–C $1,896(2)$ и $1,879(2)$ Å. В качестве противоиона выступает пертехнетат-анион (таблицы П11, П12 и рисунки П16, П17 приложение).

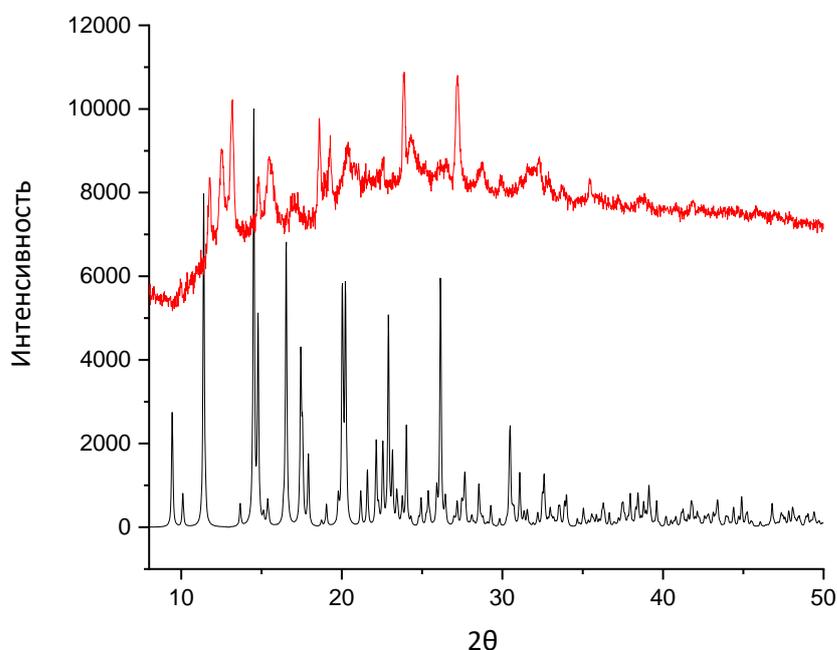


Рисунок 33. Экспериментально полученная дифрактограмма общей массы продукта, полученного по реакции $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ с 1,10-фенантролином (красная линия) и дифрактограмма, смоделированная на основе данных SCXRD для $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{phen})_2(\text{CO})_2]\text{}^{99}\text{TcO}_4$ (черная линия)

Соединение $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{phen})_2(\text{CO})_2]\text{}^{99}\text{TcO}_4$ определенно является побочным продуктом и образуется в незначительно количестве, поскольку порошковая рентгенограмма общей массы продукта существенно отличается от дифрактограммы для $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{phen})_2(\text{CO})_2]\text{}^{99}\text{TcO}_4$, смоделированной на основе данных рентгеноструктурного анализа (рисунок 33).

Кроме того, ИК-спектр неочищенного продукта в карбонильной области демонстрирует две сильные полосы при 2025.1 и 1901.7 cm^{-1} , что типично для фрагмента $\text{fac-}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3^+$ (рисунок 34), в то время как валентные колебания дикарбонила обычно наблюдаются при более низких частотах ($1800\text{--}1900$ cm^{-1}) [154]. Данные элементного анализа для основного продукта (^{99}Tc найдено: 32,1%) лучше согласуются со структурой, аналогичной полученной в реакции с 2,2'-бипиридином, $[(\mu_3\text{-CO}_3)(^{99}\text{Tc}(\text{phen})(\text{CO})_3)_3]\text{}^{99}\text{TcO}_4$ (^{99}Tc рассчитан.: 30,2%), чем с $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{phen})_2(\text{CO})_2]\text{}^{99}\text{TcO}_4$ (^{99}Tc рассчитан.: 37,6%), идентифицированной методом рентгеноструктурного анализа.

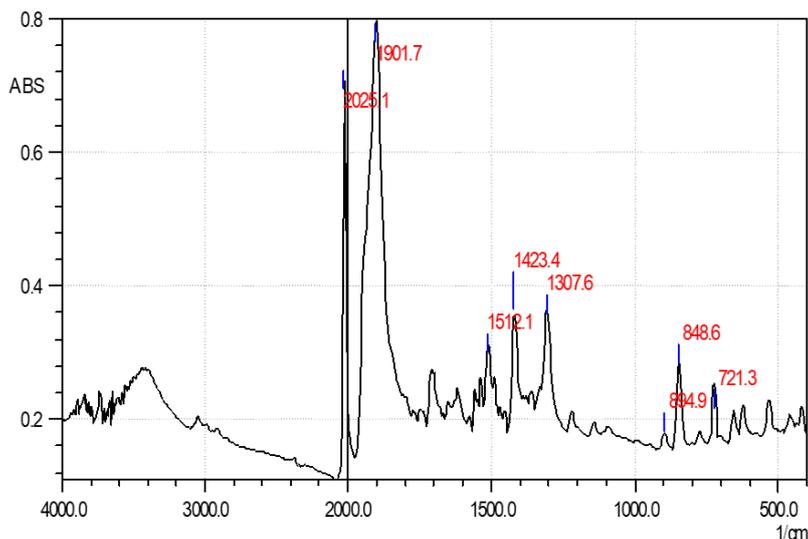


Рисунок 34. ИК-спектр продукта реакции $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ с 1,10-фенантролином в матрице KBr

Образование этих продуктов замещения неожиданно, если принять во внимание ранее описанные закономерности реакционной способности $[\text{TcX}(\text{CO})_5]$. При взаимодействии пентакарбонил галогенидов технеция с ароматическими гетероциклами на воздухе образуются комплексы типа $[\text{}^{99}\text{TcX}(\text{CO})_3\text{Q}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{Q} = \text{пиридин}$ или $\text{Q}_2 = \text{bipy}, \text{phen}$) без образования

пертехнетата или карбоната [153; 155]. Вероятно, кислород окружающей среды атакует связь Тс–Н в $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ с образованием активных форм кислорода (АФК). (возможные механизмы включают, например, внедрение кислорода с образованием гидропероксида или отщепление водорода с образованием радикалов). Образующиеся АФК атакуют затем атом углерода СО с образованием CO_2 (который превращается в карбонат-ион в присутствии дииминового основания). Окисление координированного СО до CO_2 — хорошо известная реакция в химии карбониллов металлов, хотя обычно ее проводят с Me_3NO [61; 156]. Параллельно АФК могут также окислять некоторые атомы Тс, что обуславливает образование пертехнетат-аниона [157].

Термическое разложение гидридов карбониллов технеция-99

$[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ оказывается относительно стабильным по отношению к термическому декарбонилированию. В растворе гексана он выдерживает нагревание до температуры кипения гексана (68.7°C) в инертной атмосфере, но при нагревании в присутствии кислорода воздуха постепенно превращается в $^{99}\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$ без признаков образования $^{99}\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$. А уже при 270°C $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ разлагается до металлического технеция, это свойство гидрида пентакарбонила технеция позволяет применять его в качестве исходного вещества для нанесения технециевых покрытий, что будет более подробно рассмотрено в главе 3.

Таким образом, в инертной атмосфере комплекс $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$, в отличие от предыдущих ожиданий, является прочным и не подвергается термическому декарбонилированию или замещению карбонильных групп. Чтобы сделать его реакционноспособным, связь Тс–Н должна быть окислена.

Рениевый аналог другого гидрида, полученного в данной работе, $\text{Re}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$ был получен в 1966 г. [53] по методике, заключающейся в обработке фосфорной кислотой смеси $\text{NaRe}(\text{CO})_5$ и $\text{NaRe}(\text{CO})_4$ в циклогексане при 60°C . Авторы предположили цепную структуру этого соединения с

водородным мостиком $(\text{CO})_5\text{Re}-\text{H}-\text{Re}(\text{CO})_4-\text{Re}(\text{CO})_5$, что полностью соответствует структуре $^{99}\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$. Было показано, что $\text{Re}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$ при нагревании разлагается с образованием $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ и $\text{Re}_3\text{H}_3(\text{CO})_{12}$ [53]. В данной работе был проведен эксперимент по термическому разложению $\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$ в вакууме (~ 1 Па). При температуре около 50°C $\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$ разлагается с образованием $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$, который возгоняется в виде бесцветных кристаллов и оседает на небольшом расстоянии от зоны нагрева (рисунок 35).

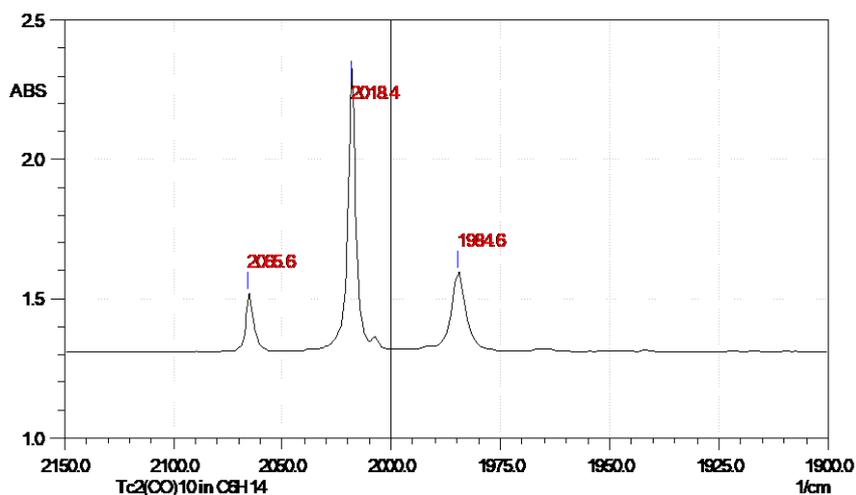


Рисунок 35. ИК-спектр первой фракции сублимации $^{99}\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$, идентифицированной как $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$, в гексане

При нагревании $\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$ до $100\text{--}150^\circ\text{C}$ начинается сублимация красноватого вещества, которое было идентифицировано, как $[\text{C}_3\text{H}(\text{CO})_4]_3$ (рисунок 36).

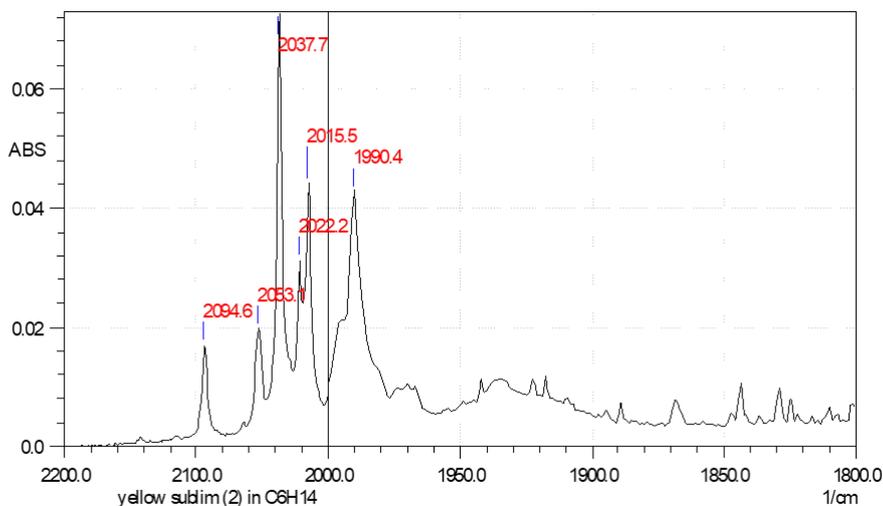


Рисунок 36. ИК-спектр второй фракции сублимации $^{99}\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$, идентифицированной как $[\text{C}_3\text{H}(\text{CO})_4]_3$, в гексане

Суммарно реакция ремического разложения $^{99}\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$ может быть записана следующим образом:



В заключении главы 2 хочется представить обобщенную схему получения гидридов карбониллов технеция-99, изученных в данной работе, и их химических превращений (рисунок 37).

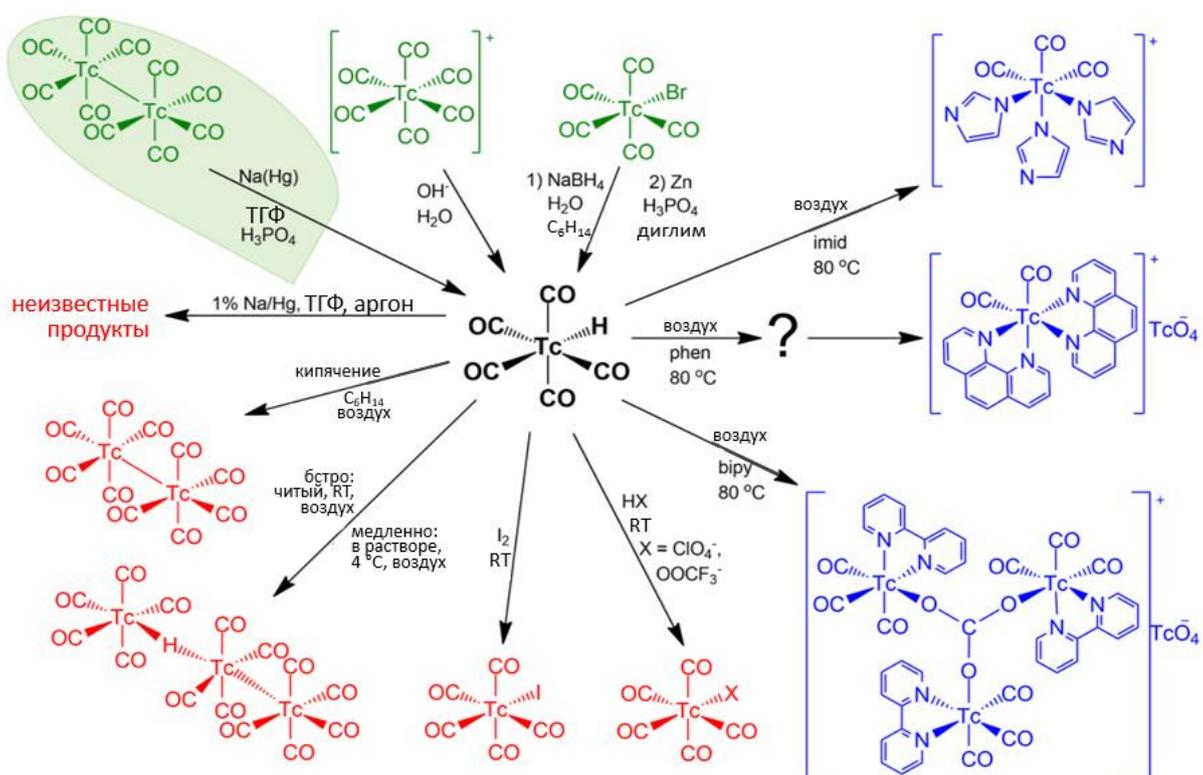


Рисунок 37. Методы синтеза и реакции $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ и $^{99}\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$. Зеленой тенью выделена процедура, описанная в работе [14]

Нанесение покрытий металлического технеция-99 методом осаждения из газовой фазы

Нанесение металлических покрытий технеция-99 можно производить несколькими методами. Перым приходит на ум электролиз из водных растворов солей пертехнетата. Электровосстановление пертехнетат-ионов до металлического технеция-99 происходит при высоких катодных потенциалах и сопровождается активным выделением водорода [158]. Первые работы по электроосаждению металлического технеция-99 предполагали применение растворов с низким рН, корректируемым серной кислотой [159]. Однако, позже было высказано предположение, что комплексообразование Tc(IV) с сульфат-ионами, находящимися в растворах серной кислоты, приводит к образованию частиц, не восстанавливающихся до металлического состояния, что значительно снижает эффективность процесса [160]. Интенсивное выделение водорода уменьшает адгезию и способствует образованию высокопористых покрытий. Чтобы уменьшить выделение водорода, желательно повысить рН раствора для нанесения покрытия. Но щелочные растворы непригодны для нанесения технециевых покрытий, поскольку в этом случае гидратированные полимерные оксоформы технеция(IV) являются продуктом электровосстановления пертехнетат-иона [161]. Тщательный подбор электролита и условий электроосаждения позволяет получать покрытия металлического технеция-99 высокого качества. Примером такой системы может являться $j = 0.005 \text{ A/cm}^2$, $\text{pH} = 7.0$, электролит состава: 4.0 М ацетата аммония, 4.0 М ацетата калия и 0,001–0.004 М пертехнетата калия [161].

Тем не менее электроосаждение имеет значительные технологические трудности, связанные с большим расходом энергии, наработкой больших объемов жидких радиоактивных отходов, невозможностью нанесения покрытий толщиной в десятки микрон.

Другим методом нанесения металлических покрытий технеция-99 является химическое осаждение из газовой фазы. Этот метод кажется

предпочтительным в связи с возможностью получения покрытий большей толщины, меньшей пористости и лучшей адгезии. Он предполагает использование летучих соединений, которые разлагаются при повышенных температурах с образованием пленки металлического технеция-99. Многие карбонильные комплексы технеция имеют потенциал для применения в качестве исходных агентов, поскольку имеют относительно низкие температуры сублимации и разложения до металлического технеция, а побочными продуктами их термоллиза является легко удаляемый угарный газ [162]. Нужно отметить несколько факторов важных для оптимизации процесса химического осаждения из газовой фазы: температуры испарения и разложения должны значительно различаться, это позволит уменьшить потери на этапе испарения; образование промежуточных продуктов разложения нежелательно, поскольку в этом случае можно ожидать образования промежуточных продуктов в объеме реактора (до того, как пар достигнет носителя), это повлечет потери материала, или образования промежуточных продуктов на носителе с последующим их «доразложением», приводящим к рыхлому пористому материалу [163]. Также было показано, что необходимо проводить отжиг полученных покрытий, с целью обеспечить полное разложение полупродуктов и удаление летучих побочных продуктов, а также «сварить» покрытие с подложкой для предотвращения отслаивания [164].

В работах [163; 164] подробно рассматриваются условия нанесения и качество покрытий, полученных при разложении серии карбонильных комплексов технеция: $[^{99}\text{TcBr}(\text{CO})_5]$, $[^{99}\text{TcI}(\text{CO})_5]$, $[^{99}\text{TcX}(\text{CO})_3]_4$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), $[^{99}\text{TcBr}(\text{CO})_3\text{en}]$ ($\text{en} =$ этилендиамин), $[^{99}\text{Tc}(\text{RCOCHCOR}')(\text{CO})_3(\text{Et}_2\text{NH})]$ [$R = \text{CH}_3$ или $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $R' = \text{CF}_3$], $^{99}\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$ и $[^{99}\text{Tc}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]$.

Так декакарбонил и трикарбонилциклопентадиенил технеция-99, хотя имеют наименьшие температуры испарения, являются весьма труднодоступными агентами и претерпевают неполное разложение, что уменьшает адгезию покрытия. $[^{99}\text{Tc}(\text{RCOCHCOR}')(\text{CO})_3(\text{Et}_2\text{NH})]$ оказываются стабильными даже до 400°C , это свойство позволяет ускорить процесс

нанесения, но при этом требуется эффективнее отводить побочные продукты разложения и тратить больше энергии, медленное разложение также обуславливает образование оксидов. Пентакарбонил галогениды технеция позволяют получать качественные покрытия толщиной ≤ 1 мкм и имеют низкие температуры испарения, существенными их недостатками являются склонность к термической полимеризации, которые влекут большие потери вещества, а также необходимость многократного чередования осаждения и отжига для наращивания толщины покрытия, что является существенным усложнением процесса.

Наиболее перспективными прекурсорами, кажутся $[^{99}\text{TcX}(\text{CO})_3]_4$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) и $[^{99}\text{TcBr}(\text{CO})_3\text{en}]$ ($\text{en} =$ этилендиамин). Методики химического осаждения металлических покрытий технеция-99 с их применением были запатентованы. При применении тетрамерного трикарбонилбромида технеция испарение вели при температуре 240–250°C в вакууме в присутствии паров этиленгликоля, а разложение при 330–350°C. [165]. Недостатками этой системы является высокая температура испарения, низкая скорость осаждения (max 1 мкм/ч) и значительное разложение исходного соединения в испарителе. При применении (этилендиамина)трикарбонилтехнецийбромида испарение ведут при 200–220°C, а разложение – при 370–380°C [166]. Недостатками данного способа является высокая температура испарения, образование промежуточного продукта разлоожения – бромида аммониевых оснований.

Таким образом, имеется потребность в поиске летучего соединения технеция-99 с меньшей температурой испарения, стабильного при температуре испарения и разлагающегося до металлического технеция-99 без побочных продуктов. Хотя на летучесть вещества влияет множество факторов, наиболее существенными оказываются сила взаимодействия между его молекулами и молекулярная масса. Наменьшей молекулярной массой обладает водородный лиганд, поэтому кажется оправданным ожидать высокой летучести от гидридов карбониллов технеция-99, и действительно $[^{99}\text{Tc}_3\text{H}_3(\text{CO})_{12}]$, например, сублимируется уже при 120°C [6]. Поэтому

гидриды карбонилы технеция-99 выглядят перспективными прекурсорами для получения металлических покрытия технеция-99 методом химического осаждения из газовой фазы.

В рамках данной работы был предложен новый способ нанесения технециевого покрытия из газовой фазы с использованием относительно низких температур разложения исходного вещества. $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ уже при 270°C разлагается до металлического технеция на нагретой поверхности в токе аргона (рисунок 1). Дополнительным преимуществом данного способа является отсутствие необходимости перевода исходного соединения в пар, поскольку $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ обладает высокой летучестью.

В данной работе было исследовано влияние условий нанесения и отжиг на характеристики осаждаемого покрытия. С этой целью были изготовлены 6 различных образцов покрытия металлического технеция, нанесенных с применением $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ в качестве прекурсора при температурах 300, 400 и 500°C , а также произведен отжиг в вакууме при 700°C .

Повышение температуры нанесения структурирует покрытие, дифрактограммы покрытий, нанесенных при различных температурах указывают на то, что при температурах 300 и 400°C образуются аморфные покрытия (рисунок 38а). Пики при этом оказываются сильно уширенными, при 300°C только образование гало в диапазоне $37\text{--}45^\circ$ свидетельствует о наличии слоя некоторого соединения.

Отжиг структурирует покрытие, дифрактограммы отожженных образцов подтверждают химический состав нанесенного покрытия (рисунок 38б). Вертикальные красные метки указывают на положения пиков металлического технеция-99 согласно каталогу. Интенсивность пиков увеличивается, а пики сужаются по сравнению с неотожженными образцами, а также при повышении температуры нанесения. Также можно наблюдать небольшое смещение центров пиков при увеличении температуры нанесения, которое может быть связано с образованием химических связей между атомами технеция-99 покрытия и титана подложки.

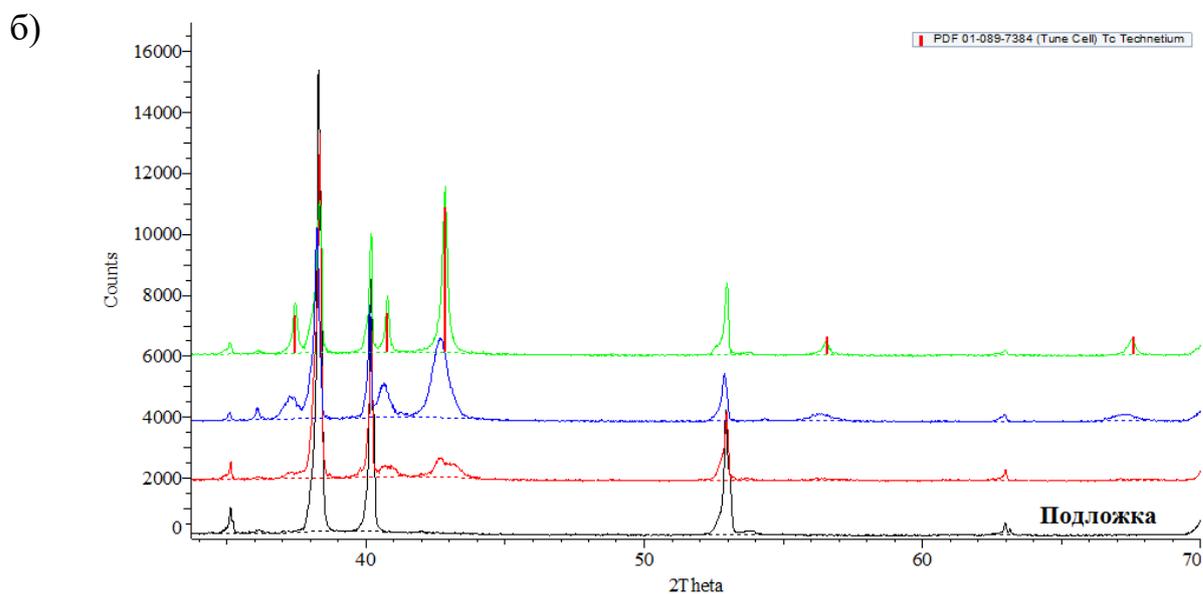
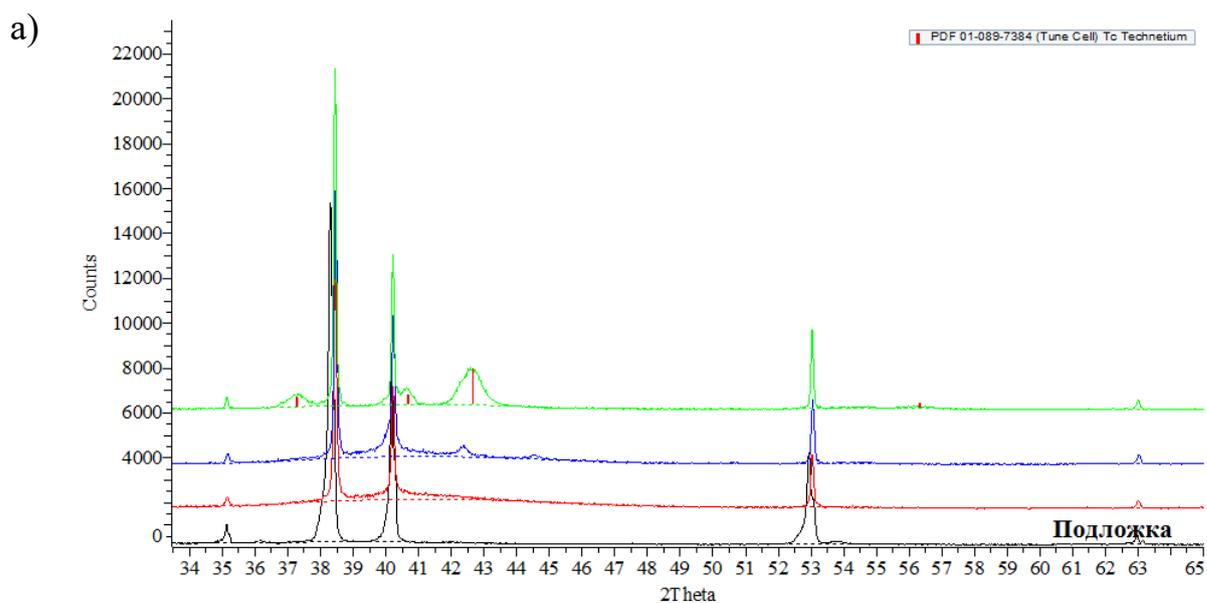
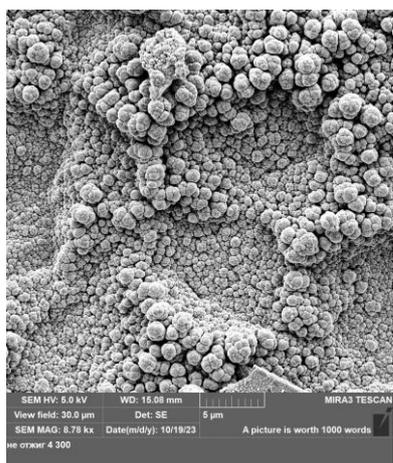
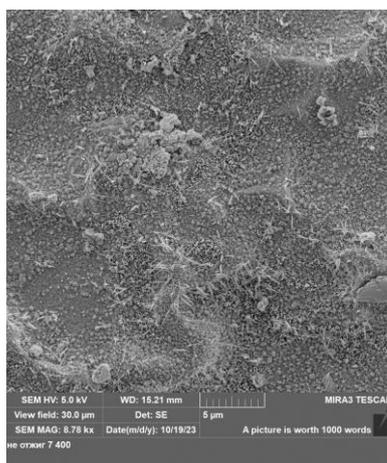


Рисунок 38. а) дифрактограммы отожженных образцов покрытий, нанесенных при 300°C (красная линия), 400°C (синяя линия) и 500°C (зеленая линия); титановой подложки (черная линия) б) Дифрактограммы неотожженных образцов покрытий, нанесенных при 300°C (красная линия), 400°C (синяя линия) и 500°C (зеленая линия); титановой подложки (черная линия)

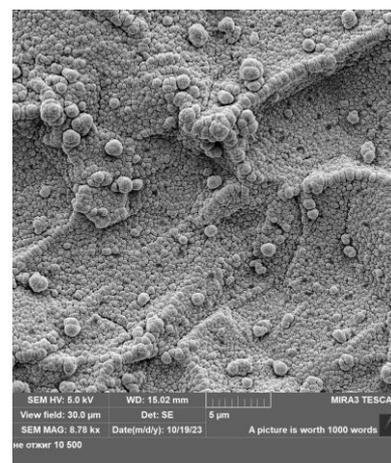
С помощью электронного сканирующего микроскопа были исследованы поверхности образцов (рисунок 39). Можно сделать вывод, что пленки металлического технеция формируются по механизму остравкового роста.



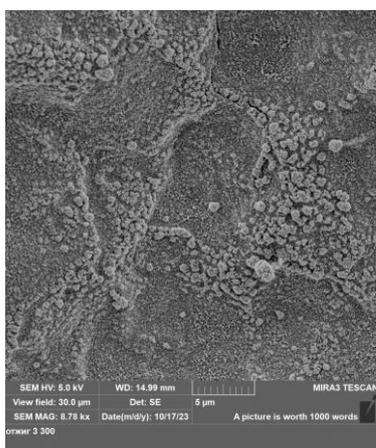
Неотожженное 300°C



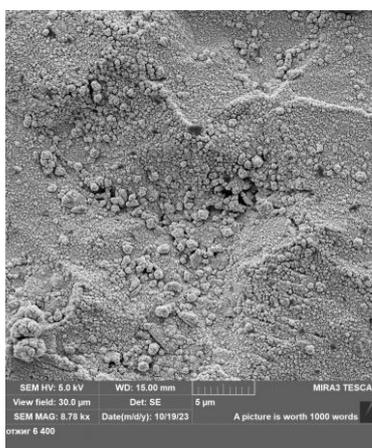
Неотожженное 400°C



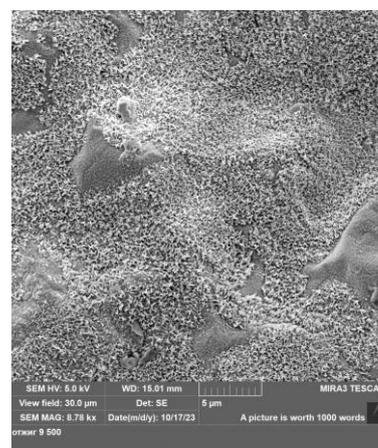
Неотожженное 500°C



Отожженное 300°C



Отожженное 400°C



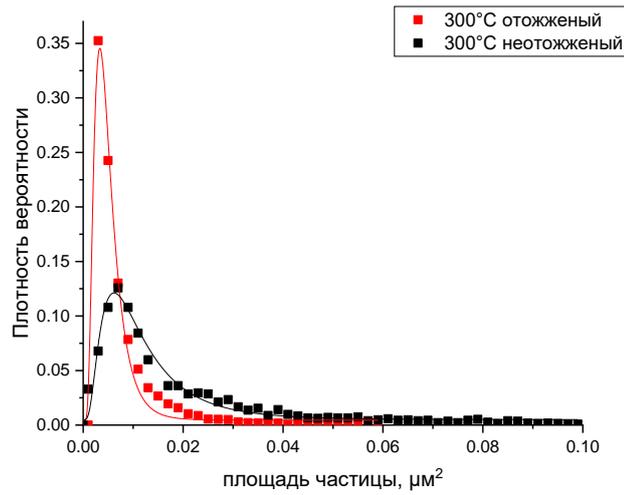
Отожженное 500°C

Рисунок 39. Фотографии поверхности образцов покрытий металлического технеция-99 с увеличением 8.78 кх

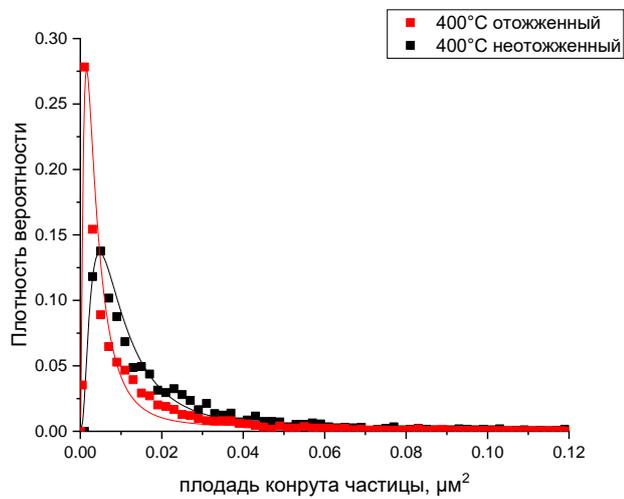
Образец покрытия, нанесенного при 500°C и отожженного, весьма отличается от остальных образцов, его агломераты имеют звездчатую форму, тогда как остальные покрытия имеют агломераты шарообразной формы. Это покрытие также имеет проплешны, что является нежелательным в прикладном значении.

Анализ распределения агломератов металлического технеция-99 по размерам (рисунок 40) был проведен при помощи программы ImageJ, для каждого образца учитывалось 1500 частиц. Можно отметить, что отжиг уменьшает агломераты, делая покрытие более равномерным. Этот эффект наиболее выражен для образцов покрытий, нанесенных при 300°C.

а)



б)



в)

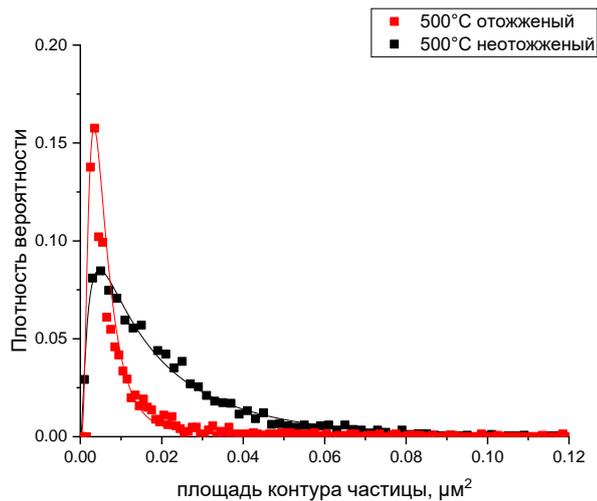


Рисунок 40. Сравнение функций распределения по размерам агломератов металлического технеция-99 отожженных и неотожженных покрытий, нанесенных при а) 300°C, б) 400°C, в) 500°C.

Суммируя все полученные результаты и принимая во внимание оценку сплошности покрытия, играющую ключевую роль в практическом применении, можно считать, что осаждение металлического технеция-99 при 300°C и последующий отжиг являются оптимальными условиями нанесения покрытия.

Выводы

1. Установлен механизм гидролиза $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]\text{ClO}_4$ в щелочной среде, который заключается в нуклеофильной атаке OH^- группой карбонильного атома углерода $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$. Показано, что $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ образуется в качестве интермедиата и может быть выделен путем экстракции гексаном в процессе реакции гидролиза.
2. Установлено, что продуктом реакции гидролиза $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]\text{ClO}_4$ в однофазной системе является ${}^{99}\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{12}$. Данный кластер выделен и охарактеризован методом рентгеноструктурного анализа.
3. Разработана процедура синтеза $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]\text{ClO}_4$ при атмосферном давлении, заключающаяся в карбонилировании $[\text{}^{99}\text{TcBr}(\text{CO})_5]$ током CO в присутствии хлорида алюминия в CH_2Cl_2 .
4. Разработана процедура синтеза $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ с выходом до 88.2%, путем восстановления $[\text{}^{99}\text{TcBr}(\text{CO})_5]$ боргидридом натрия в двухфазной системе вода-углеводород.
5. Установлено, что $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ не взаимодействует с сильными основаниями и слабыми кислотами, что указывает на ковалентный характер Тс-Н.
6. Установлено, что $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ реагирует с сильными кислотами (хлорная и трифторуксусная с образованием $[\text{}^{99}\text{TcX}(\text{CO})_5]$ (где $\text{X} = \text{ClO}_4, \text{CF}_3\text{COO}$).
7. Установлено, что $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ вступет реакции замещения карбонильных групп только после окислительно разрыва связи Тс-Н. При взаимодействии $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ с 2,2'-бипиридином при нагревании в толуоле в приуствви воздуха выделн и структурно охарактеризован основной продукт $[\text{CO}_3(\text{}^{99}\text{Tc}(\text{bipy})(\text{CO})_3)_3]{}^{99}\text{TcO}_4$. При проведении аналогичной реакции с 1,10-фенантролином выделен и структурно охарактеризован $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{phen})_2(\text{CO})_2]{}^{99}\text{TcO}_4$, в качестве минорного продукта. Аналогичная реакция с имидазолом привела к оразованию $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{imid})_3(\text{CO})_3]^+$.

8. Установлено, что $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ вступает в реакции с мягкими окислителями, такими как I_2 , с образованием $[\text{}^{99}\text{TcI}(\text{CO})_5]$.
9. Установлено, что $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ устойчив при нагревании в инертной атмосфере, однако в присутствии кислорода воздуха переходит в ${}^{99}\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$.
10. Предложен способ нанесения покрытий металлического технеция-99 путем термолиза паров $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ на подложке, нагретой до температуры 300°C .
11. Разработана процедура синтеза $[\text{}^{99\text{m}}\text{TcH}(\text{CO})_5]$, заключающаяся в восстановлении $[\text{}^{99\text{m}}\text{TcI}(\text{CO})_5]$ боргидридом натрия в воде. Продукт охарактеризован методом ВЭЖХ.

Заключение

Таким образом, результаты исследований показали, что вопреки нашим ожиданиям и предсказаниям сделанным в литературе $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ оказался довольно устойчивым и малореакцеспособным соединением. Нами было установлено, что пентакарбонилгидрид технеция не проявляет кислотных свойств и не реагирует с такими сильными основаниями как гидрид натрия и металлический натрий. Основные свойства $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ выражены также слабо, поскольку он реагирует только с сильными кислотами. Карбоильные группы пентакарбонилгидрида технеция оказались устойчивыми в реакциях замещения на σ -донорные лиганды. Только после окислительного разрыва связи Тс-Н $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ вступит в реакции замещения карбоильных групп. Таким образом, мы установили, что $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ является слабополярным ковалентным соединением. Вместе с тем, являясь высоколетчим соединением $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ оказался перспективным прерусором для осаждения покрытий из металлического технеция путем термолиза его паров.

Список литературы

1. Liu B., Huang L., Tu J., Liu F., Cao Q., Jia R., Li X., Cai J. Technetium transmutation in thin layer coating on PWR fuel rods//Progress in Nuclear Energy, 2015, Vol. 85, P. 375-383.
2. Lukens W.W., Shuh D.K., Schroeder N.C., Ashley K.R. Behavior of Technetium in Alkaline Solution: Identification of Non-Per technetate Species in High-Level Nuclear Waste Tanks at the Hanford Reservation//Nuclear Waste Management : ACS Symposium Series. – American Chemical Society, 2006. – Vol. 943. – 943. – Behavior of Technetium in Alkaline Solution. – P. 302-318.
3. Lukens W.W., Shuh D.K., Schroeder N.C., Ashley K.R. Identification of the Non-Per technetate Species in Hanford Waste Tanks, Tc(I)-Carbonyl Complexes//Environmental Science & Technology, 2004, Vol. 38, No. 1, P. 229-233.
4. Chatterjee S., Holfeltz V.E., Hall G.B., Johnson I.E., Walter E.D., Lee S., Reinhart B., Lukens W.W., Machara N.P., Levitskaia T.G. Identification and Quantification of Technetium Species in Hanford Waste Tank AN-102//Analytical Chemistry, 2020, Vol. 92, No. 20, P. 13961-13970.
5. Chatterjee S., Hall G.B., Engelhard M.H., Du Y., Washton N.M., Lukens W.W., Lee S., Pearce C.I., Levitskaia T.G. Spectroscopic Characterization of Aqua [fac-Tc(CO)₃]⁺ Complexes at High Ionic Strength//Inorganic Chemistry, 2018, Vol. 57, No. 12, P. 6903-6912.
6. Alberto R., Schibli R., Schubiger P.A., Abram U., Hübener R., Berke H., Kaden T.A. A simple single-step synthesis of [⁹⁹Tc₃H₃(CO)₁₂] from [⁹⁹TcO₄]⁻ and its X-ray crystal structure. Application to the production of no-carrier added [¹⁸⁸Re₃H₃(CO)₁₂]//Chemical Communications, 1996, No. 11, P. 1291-1292.
7. Sidorenko G.V., Miroslavov A.E., Grigor'ev M.S., Gurzhiy V.V., Lumpov A.A., Mikhalev V.A., Suglov D.N. Hydrolysis of Tc(CO)₆⁺ Cation in Aqueous Solutions. Crystal and Molecular Structures of the Identified Products: Tc₂(CO)₁₀ and Tc₃H₃(CO)₁₂, 2011, Vol. 53, No. 1, P. 42-47.

8. Zuhayra M., Lützen U., Lützen A., Papp L., Henze E., Friedrichs G., Oberdorfer F. C–H Bond Activation of Coordinated Pyridine: Ortho-Pyridyl-Ditechnetiumhydridocarbonyl Metal Cyclus. Crystal Structure and Dynamic Behavior in Solution//*Inorganic Chemistry*, 2008, Vol. 47, No. 21, P. 10177-10182.
9. Cook J., Davison A., Davis W.M., Jones A.G. Insertion Chemistry of $\text{HTc}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ //*Organometallics*, 1995, Vol. 14, P. 650-655.
10. Jungfer M.R., Elsholz L., Abram U. Technetium Hydrides Revisited: Syntheses, Structures, and Reactions of $[\text{TcH}_3(\text{PPh}_3)_4]$ and $[\text{TcH}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$ //*Organometallics*, 2021, Vol. 40, No. 18, P. 3095-3112.
11. Kaden L., Findeisen M., Lorenz B., Schmidt K., Wahren M. $\text{HTc}(\text{N}_2)(\text{dppe})_2$ as starting material for mixed-ligand complexes of technetium(I)//*Inorganica Chimica Acta*, 1992, Vol. 193, No. 2, P. 213-215.
12. Salsi F., Hagenbach A., Figueroa J.S., Abram U. $\text{Na}[\text{Tc}(\text{CO})(\text{CN}p\text{-F-Ar}^{\text{DArF}^2})_4]$: an isocyanide analogue of the elusive $\text{Na}[\text{Tc}(\text{CO})_5]$ //*Chemical Communications*, 2023, Vol. 59, No. 27, P. 4028-4031.
13. Besmer M.L., Braband H., Fox T., Spingler B., Sattelberger A.P., Alberto R. Binding Small Molecules to a cis-Dicarbonyl $^{99}\text{Tc}^{\text{I}}$ -PNP Complex via Metal–Ligand Cooperativity//*Inorg. Chem.*, 2023, No. 62, P. 10727-10735.
14. Hileman J.C., Huggins D.K., Kaesz H.D. Derivatives of Technetium Carbonyl. Synthesis and Properties of the Carbonyl Halides and the Pentacarbonyl Hydride//*Inorganic Chemistry*, 1962, Vol. 1, No. 4, P. 933-938.
15. Schwochau K. Technetium: Chemistry and Radiopharmaceutical Applications. – Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2000.
16. Hileman J.C., Huggins D.K., Kaesz H.D. Technetium carbonyl//*Journal of the American Chemical Society*, 1961, Vol. 83, No. 13, P. 2953-2954.
17. Kaesz H.D., Huggins D.K. Recent developments in the organometallic chemistry of technetium. preparation and properties of a polynuclear tetracarbonyl//*Canadian Journal of Chemistry*, 1963, Vol. 41, No. 5, P. 1250-1254.
18. Roca Jungfer M., Elsholz L., Abram U. Technetium(I) Carbonyl Chemistry with Small Inorganic Ligands//*Inorganic Chemistry*, 2022, Vol. 61, No. 6, P. 2980-2997.

19. Jin H., Zhu Z., Jin N., Xie J., Cheng Y., Zhu C. CO-enabled rhenium hydride catalyst for directed C(sp²)-H bond alkylation with olefins//*Organic Chemistry Frontiers*, 2015, Vol. 2, No. 4, P. 378-382.
20. Kuramochi Y., Ishitani O., Ishida H. Reaction mechanisms of catalytic photochemical CO₂ reduction using Re(I) and Ru(II) complexes//*Coordination Chemistry Reviews*, 2018, Vol. 373, P. 333-356.
21. Schneider T.W., Ertem M.Z., Muckerman J.T., Angeles-Boza A.M. Mechanism of Photocatalytic Reduction of CO₂ by Re(bpy)(CO)₃Cl from Differences in Carbon Isotope Discrimination//*ACS Catalysis*, 2016, Vol. 6, No. 8, P. 5473-5481.
22. Shakeri J., Hadadzadeh H., Tavakol H. Photocatalytic reduction of CO₂ to CO by a dinuclear carbonyl polypyridyl rhenium(I) complex//*Polyhedron*, 2014, Vol. 78, P. 112-122.
23. Hieber W., Braun G. Notizen: „Rheniumcarbonylwasserstoff“ und Methylpentacarbonylrhenium//*Zeitschrift für Naturforschung B*, 1959, Vol. 14, No. 2, P. 132-133.
24. Urbancic M.A., Shapley J.R., Sauer N.N., Angelici R.J. Pentacarbonylhydridorhenium//*Inorganic Syntheses*/ ed. R.J. Angelici. – Wiley, 1990. – Vol. 28. – P. 165-168.
25. Beck W., Hieber W., Braun G. Über ‘Rheniumcarbonylwasserstoff’, ReH(CO)₅ und ReD(CO)₅//*Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1961, Vol. 308, No. 1-6, P. 23-32.
26. Braterman P.S., Harrill R.W., Kaesz H.D. Spectroscopic studies of isotopically substituted metal carbonyls. II. Assignment of carbonyl stretching absorptions and their interaction with metal-hydrogen stretching modes in pentacarbonyl hydrides//*Journal of the American Chemical Society*, 1967, Vol. 89, No. 12, P. 2851-2855.
27. Kukolich S.G., Sickafoose S.M. Measurements of the microwave spectrum, Re-H bond length, and Re quadrupole coupling for HRe(CO)₅//*The Journal of Chemical Physics*, 1993, Vol. 99, No. 9, P. 6465-6469.

28. Heinekey D.M., Radzewich C.E., Voges M.H., Schomber B.M. Cationic Hydrogen Complexes of Rhenium. 2. Synthesis, Reactivity, and Competition Studies//Journal of the American Chemical Society, 1997, Vol. 119, No. 18, P. 4172-4181.
29. Flitcroft N., Leach J.M., Hopton F.J. The reactions of hydridopentacarbonylrhenium with phosphorus-containing ligands//Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1970, Vol. 32, No. 1, P. 137-143.
30. Bolaño S., Bravo J., Castro J., García-Fontán S., Marín M.C., Rodríguez-Seoane P. New bromo-, triflato-, and hydridotricarbonylrhenium(I) complexes with diphosphinite ligands: Structural, spectral and protonation studies of various hydrides//Journal of Organometallic Chemistry, 2005, Vol. 690, No. 21-22, P. 4945-4958.
31. Bolaño S., Bravo J., Carballo R., García-Fontán S., Abram U., Vázquez-López E.M. Synthesis and characterization of the bromide and hydride derivatives of rhenium(I) 1,2-bis(diphenylphosphinite)ethane complexes//Polyhedron, 1999, Vol. 18, No. 10, P. 1431-1436.
32. Bolaño S., Bravo J., Castro J., García-Fontán S., Marín M.C. New complexes of the fac- $\{(\text{CO})_3\text{Re}^+\}$ fragment bearing a diaminediphosphine ligand//Polyhedron, 2010, Vol. 29, No. 10, P. 2171-2176.
33. Albertin G., Antoniutti S., Garcia-Fontán S., Carballo R., Padoan F. Preparation, characterisation and reactivity of a series of classical and non-classical rhenium hydride complexes//Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1998, No. 12, P. 2071-2082.
34. Byers B.H., Brown T.L. The Characteristics of $\text{M}(\text{CO})_5$ and Related Metal Carbonyl Radicals; Abstraction and Dissociative and Oxidative Addition Processes//Journal of the American Chemical Society, 1997, Vol. 99, No. 9, P. 2527-2532.
35. Albertin G., Antoniutti S., Castro J., García-Fontán S., Schipilliti G. Preparation and Reactivity of Hydridorhenium Complexes with Polypyridine and Phosphonite

Ligands//European Journal of Inorganic Chemistry, 2007, Vol. 2007, No. 12, P. 1713-1722.

36. Beringhelli T., D'Alfonso G., Zarini M. Reactivity patterns of the unsaturated tetrahedral cluster $[\text{Re}_4(\mu_3\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$. Easy addition of four MeCN molecules and 'ionic' or 'neutral' fragmentation pathways of the spiked-triangle intermediate $[\text{Re}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}(\text{NCMe})_4]$ //Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1995, No. 14, P. 2407-2415.

37. Kaesz H.D., Knox S.A.R., Koepke J.W., Saillant R.B. Synthesis of metal carbonyl hydrides from metal carbonyls and hydrogen at atmospheric pressure//Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications, 1971, No. 10, P. 477.

38. Johnson J.R., Kaesz H.D., Johnson B.F.G. Dodecacarbonyltetra- μ -Hydrido-*Tetrahedro* -Tetrarhenium//Inorganic Syntheses/ ed. B.E. Douglas. – Wiley, 1978. – Vol. 18. – P. 60-62.

39. Bruce M.I., Low P.J. Expeditious synthesis of $\text{Re}_3(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_{11}(\text{NCMe})$ //Journal of Organometallic Chemistry, 1996, Vol. 519, No. 1, P. 221-222.

40. Bianchini C., Marchi A., Marvelli L., Peruzzini M., Romerosa A., Rossi R., Vacca A. Reactions of the Rhenium(I) Fragment $[\{\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\}\text{Re}(\text{CO})_2]^+$. Synthesis and Characterization of a Stable Cationic $\eta^2\text{-H}_2$ Complex of Rhenium//Organometallics, 1995, Vol. 14, P. 3203-3215.

41. Beringhelli T., Ciani G., D'Alfonso G., Molinari H., Sironi A. New Synthesis, Reinvestigation of the Solid-state Structure, and NMR Analysis of the Unsaturated Anion Tetrakis(μ -hydrido)decacarbonyl-triangulo-trirhenate(1-)//Inorganic Chemistry, 1985, Vol. 24, P. 2666-2671.

42. Kaesz H.D., Fontal B., Bau R., Kirtley S.W., Churchill M.R. Tetrahedral anionic rhenium carbonyl hydride: $[\text{H}_6\text{Re}_4(\text{CO})_{12}^{2-}]$ //Journal of the American Chemical Society, 1969, Vol. 91, No. 4, P. 1021-1023.

43. Huggins D.K., Kaesz H.D. Carbonyl-Stretching Absorptions in the Pentacarbonyl Hydrides of Manganese, Technetium, and Rhenium//Journal of the American Chemical Society, 1964, Vol. 86, No. 13, P. 2734-2736.

44. Hayward C.M.T., Shapley J.R. Direct synthesis and interconversion of large rhenium carbonyl clusters//Organometallics, 1988, Vol. 7, No. 2, P. 448-452.
45. Warnock G.F.P., Cammarano L., Ellis J.E. Reactions of trisodium tetracarbonylmetalates(3-) of manganese and rhenium with Brønsted acids and other electrophiles. Synthesis of $\text{H}_2\text{M}(\text{CO})_4^-$ (M = Mn and Re), $(\text{CH}_3)_2\text{Re}(\text{CO})_4^-$, the first dialkyl derivative of a carbonylmetalate trianion, and related anionic species//Journal of the American Chemical Society, 1989, Vol. 111, P. 2131-2141.
46. Hillier A.C., Sella A., Elsegood M.R.J. Reduction of rhenium decacarbonyl by samarium(II): synthesis and structure of the spiked triangular anion $[\text{HRe}_4(\text{CO})_{17}]^-$ //Journal of Organometallic Chemistry, 1999, Vol. 588, No. 2, P. 200-204.
47. Hund H.-U., Ruppli U., Berke H. Chemistry of (Carbonyl)(nitrosyl)[bis(phosphorus donor)]rhenium Complexes//Helvetica Chimica Acta, 1993, Vol. 76, No. 2, P. 963-975.
48. Luo X.-L., Liu H., Crabtree R.H. Separating the Re-H and H-H Dipole-Dipole Contributions to the ^1H NMR Spin-Lattice Relaxation Rate of the Hydride Ligand in mer,trans- $\text{ReH}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ by Deuteration//Inorganic Chemistry, 1991, Vol. 30, P. 4740-4742.
49. Sullivan B.P., Meyer T.J. Photoinduced irreversible insertion of CO_2 into a metal-hydride bond//J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1984, No. 18, P. 1244-1245.
50. Gibson D.H., Yin X. Synthesis and Reactions of *fac*- $\text{Re}(\text{dmbpy})(\text{CO})_3\text{X}$ (dmbpy = 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridyl; X = COOH, COOMe, H, OH, and OCHO)//Journal of the American Chemical Society, 1998, Vol. 120, No. 43, P. 11200-11201.
51. Saillant B.R., Barcelo G., Kaesz H. Preparation and properties of $\text{H}_4\text{Re}_4(\text{CO})_{12}$, an unsaturated polynuclear carbonyl hydride cluster//Journal of the American Chemical Society, 1970, Vol. 92, No. 19, P. 5739-5741.
52. Ginsberg A.P., Hawkers M.J. Tri- μ -hydrido- and tri- μ -alkoxy-hexacarbonyldirhenate(I)//Journal of the American Chemical Society, 1968, Vol. 90, No. 21, P. 5930-5932.

53. Fellmann W., Kaesz H.D. A new polynuclear carbonyl hydride of rhenium, $\text{HRe}_3(\text{CO})_{14}$ //*Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*, 1966, Vol. 2, No. 3, P. 63-67.
54. Bergamo M., Beringhelli T., D'Alfonso G., Mercandelli P., Moret M., Sironi A. Hydrido-Carbonyl Chain Clusters. Synthesis, Solid State Structure, and Solution Behavior of the Tetranuclear Open Cluster Anions $[\text{Re}_4\text{H}(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{17}]^-$ and $[\text{Re}_4(\mu\text{-H})(\text{CO})_{18}]^-$ //*Organometallics*, 1997, Vol. 16, No. 19, P. 4129-4137.
55. Freni M., Romiti P., D'Alfonso G. Synthesis and characterization of three hydridocarbonylrhenium clusters//*Journal of Organometallic Chemistry*, 1977, Vol. 140, No. 2, P. 195-202.
56. Bertolucci A., Freni M., Romiti P., Ciani G., Sironi A., Albano V.G. Synthesis and x-ray characterization of the dianions trihydridodecacarbonyltrirhenate(2-) and trihydrido- μ_3 -oxoeneacarbonyltrirhenate(2-)//*Journal of Organometallic Chemistry*, 1976, Vol. 113, No. 4, P. C61-C64.
57. Bertolucci A., Ciani G., Freni M., Romiti P., Albano V.G., Albinati A. A novel tetrahedral hydridocarbonylrhenium cluster: preparation and x-ray structure of $[\text{H}_4\text{Re}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$ //*Journal of Organometallic Chemistry*, 1976, Vol. 117 No. 2, P. C37-C40.
58. Beringhelli T., Ciani G., D'Alfonso G., Sironi A., Freni M. Reactions of the unsaturated anion $[\text{Re}_3\text{H}_4(\text{CO})_{10}]^-$ with carboxylic acids and x-ray characterization of the anions $[\text{Re}_3\text{H}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-O}_2\text{CR})]^-$ (R = H, CF_3)//*Journal of Organometallic Chemistry*, 1982, Vol. 233, No. 3, P. C46-C50.
59. Beringhelli T., D'Alfonso G., Minoja A.P., Ciani G., Sironi A. Structural characterization in solid state and solution of the hydridocarbonyl cluster anion $[\text{Re}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$ //*Journal of Organometallic Chemistry*, 1992, Vol. 440, P. 175-186.
60. Masciocchi N., Sironi A., D'Alfonso G. Structural Characterization of the Three Complexes $[\text{HRe}(\text{CO})_4]_n$ (n = 2, 3, 4), Including a Rare Example of a Square Arrangement of Metal Atoms//*Journal of the American Chemical Society*, 1990, Vol. 112, No. 25, P. 9395-9397.

61. Uddin Md.N., Mottalib M.A., Begum N., Ghosh S., Raha A.K., Haworth D.T., Lindeman S.V., Siddiquee T.A., Bennett D.W., Hogarth G., Nordlander E., Kabir S.E. Carbon–Phosphorus Bond Activation of Tri(2-thienyl)phosphine at Dirhenium and Dimanganese Centers//*Organometallics*, 2009, Vol. 28, No. 5, P. 1514-1523.
62. Jiang C., Wen Y.-S., Liu L.-K., Andy Hor T.S., Yan Y.K. Amine-oxide-mediated reactions of $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ with phenol and aliphatic alcohols: The formation of $\text{Re}_3(\text{CO})_{14}(\mu\text{-H})$ and a hydroxo-methoxo trirhenium aggregate $[\text{Me}_3\text{NH}]^+[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-OMe})(\mu_3\text{-OMe})]^-$ //*Journal of Organometallic Chemistry*, 1997, Vol. 543, No. 1, P. 179-188.
63. Albano V.G., Ciani G., Freni M., Romiti P. A new carbonylhydridorhenium cluster//*Journal of Organometallic Chemistry*, 1975, Vol. 96, No. 2, P. 259-264.
64. Ciani G., D'Alfonso G., Freni M., Romiti P., Sironi A. Isolation, reactions and X-ray structure of tetraethylammonium dihydridotetracarbonylrhenate//*Journal of Organometallic Chemistry*, 1978, Vol. 152, P. 85-94.
65. Churchill M.R., Bird P.H., Kaesz H.D., Bau R., Fontal B. Characterization of an anionic rhenium carbonyl hydride $[\text{H}_2\text{Re}_3(\text{CO})_{12}]^-$ //*Journal of the American Chemical Society*, 1968, Vol. 90, No. 25, P. 7135-7136.
66. Salsi F., Neville M., Drance M., Hagenbach A., Figueroa J.S., Abram U. $\{\text{M}^{\text{I}}(\text{CO})\text{X}(\text{CNAr}^{\text{DArF}_2})_4\}$ ($\text{DArF} = 3,5\text{-}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$; $\text{M} = \text{Re}$ and Tc ; $\text{X} = \text{Br}$ and Cl) Complexes: Convenient Platforms for the Synthesis of Low-Valent Rhenium and Technetium Compounds//*Organometallics*, 2021, Vol. 40, No. 9, P. 1336-1343.
67. Bennett M.J., Graham W.A.G., Hoyano J.K., Hutcheon W.L. Synthesis and x-ray structure of di- μ -hydrido-octacarbonyldirhenium//*Journal of the American Chemical Society*, 1972, Vol. 94, No. 17, P. 6232-6233.
68. Maggioni D., Beringhelli T., D'Alfonso G., Donghi D., Panigati M. New chain clusters of rhenium connected by Re–H–Re interactions: A low-temperature NMR investigation//*Inorganica Chimica Acta*, 2010, Vol. 363, No. 3, P. 523-532.
69. D'Alfonso G. Anionic Oligomerization as a Route to Chain Clusters//*Chemistry - A European Journal*, 2000, Vol. 6, No. 2, P. 209-215.

70. Bergamo M., Beringhelli T., D'Alfonso G., Mercandelli P., Moret M., Sironi A. $[\text{Re}_5(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{20}]^-$ and $[\text{Re}_5(\mu\text{-H})_5(\text{CO})_{20}]$, Two Isolobal Analogues of Cyclopentane//*Angewandte Chemie International Edition*, 1998, Vol. 37, No. 15, P. 2128-2131.
71. Bergamo M., Beringhelli T., D'Alfonso G., Mercandelli P., Moret M., Sironi A. $[\text{Re}_6(\mu\text{-H})_5(\text{CO})_{24}]^-$: The First Carbonyl Cluster with a Cyclohexane-Like Structure//*Angewandte Chemie International Edition*, 1999, Vol. 38, No. 23, P. 3486-3488.
72. Lee K.-W., Pennington W.T., Cordes A.W., Brown T.L. Reactions of $\text{Re}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-(L-L)}]$ (L-L = dpmm, dmpm) and $\text{Re}_2(\text{CO})_7[\mu\text{-(L-L)}]\text{NCMe}$ with alkynes//*Journal of the American Chemical Society*, 1985, Vol. 107, P. 631-641.
73. Top S., Gunn M., Jaouen G., Vaissermann J., Daran J.-C., McGlinchey M.J. Synthetic, Structural, and Reactivity Studies of Dirhenium Carbonyl Complexes of 17α -Ethinylestradiol and Phenylacetylene: Variable-Temperature ^{13}C NMR Spectra and X-ray Crystal Structure of $(\mu\text{-H})(\mu\text{-C}=\text{C-R})\text{Re}_2(\text{CO})_7(\text{MeCN})$ //*Organometallics*, 1992, Vol. 11, No. 3, P. 1201-1209.
74. Top S., Gunn M., Jaouen G., Vaissermann J., Daran J.-C., Thornback J.R. Reactions of $\text{eq,eq-Re}_2(\text{CO})_8(\text{MeCN})_2$ with phenylacetylene and α -ethinylestradiol. A new synthesis of acetylide complexes//*Journal of Organometallic Chemistry*, 1991, Vol. 414, No. 1, P. C22-C27.
75. Kabir S.E., Ahmed F., Das A., Hassan M.R., Haworth D.T., Lindeman S.V., Hossain G.M.G., Siddiquee T.A., Bennett D.W. Reactivity of $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{MeCN})_2]$ with thiazoles: Hydrido bridged dirhenium compounds bearing thiazoles in different coordination modes//*Journal of Organometallic Chemistry*, 2007, Vol. 692, No. 20, P. 4337-4345.
76. Gladysz J.A., Tam W. Hydride Donation Reactions of Transition Metal Formyl Complexes//*Journal of the American Chemical Society*, 1978, Vol. 100, No. 8, P. 2545-2547.
77. Prest D.W., Mays M.J., Raithby P.R., Orpen A.G. Reaction between $[\text{Re}_3\text{H}_3(\text{CO})_{12}]$ and the diphosphine ligands $\text{Ph}_2\text{P-CH}_2\text{PPh}_2$ and $(\text{EtO})_2\text{POP}(\text{OEt})_2$:

X-ray crystal structures of $[\text{Re}_2\text{H}_2(\text{CO})_6(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)]$ and $[\text{Re}_3\text{H}_3(\text{CO})_8\{(\text{EtO})_2\text{POP}(\text{OEt})_2\}_2]$ //Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1982, No. 4, P. 737-745.

78. Wang S.R., Wang S.-L., Cheng C.P. The reaction between unsaturated tetrarhenium cluster $\text{H}_4\text{Re}_4(\text{CO})_{12}$ and tris(diphenylphosphino)methane//Journal of Organometallic Chemistry, 1992, Vol. 431, P. 215-226.

79. Beringhelli T., D'Alfonso G., Garavaglia M.G. Spectroscopic titration of $[\text{Re}_4(\mu_3\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ with chloride ions. An electron-precise tetranuclear cluster as intermediate in the transformation of a tetranuclear unsaturated cluster into trinuclear unsaturated anions//Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1996, P. 1771-1773.

80. Nubel P.O., Wilson S.R., Brown T.L. Crystal and molecular structure and substitution reactivity of $(\mu\text{-hydrido})(\mu\text{-pyridyl})\text{dirhenium octacarbonyl}$, $(\mu\text{-H})\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-NC}_5\text{H}_4)$. Crystal and molecular structure of $(\mu\text{-hydrido})(\mu\text{-pyridyl})(\text{trimethylamine N-oxide})\text{dirhenium heptacarbonyl}$, $(\mu\text{-H})\text{Re}_2(\text{CO})_7(\mu\text{-NC}_5\text{H}_4)(\text{Me}_3\text{NO})$ //Organometallics, 1983, Vol. 2, P. 515-525.

81. Beringhelli T., D'Alfonso G., Freni M., Ciani G., Moret M., Sironi A. Transformation of a coordinated carbon monoxide into an oxyethyl bridging group in a hydrido-carbonyl rhenium cluster. Synthesis and crystal structure of the anion $[\text{Re}_3(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C(H)(Me)O}\}]^{2-}$ //Journal of Organometallic Chemistry, 1991, Vol. 412, No. 1, P. C4-C5.

82. Beringhelli T., D'Alfonso G., Ciani G., Molinari H. Reduction of a coordinated carbon monoxide to an oxymethyl-bridging group: synthesis and x-ray characterization of the dianion $[\text{Re}_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-CH}_2\text{O})(\text{CO})_9]^{2-}$ //Organometallics, 1987, Vol. 6, No. 1, P. 194-196.

83. Ciani G., D'Alfonso G., Freni M., Sironi A. Reactions of the unsaturated anions $[\text{H}_3\text{Re}_3(\text{CO})_{10}]^{2-}$ with iodine in various solvents. X-ray characterisation of the derivative $\text{H}_3\text{Re}_3(\text{CO})_{10}(\text{py})_2$ //Journal of Organometallic Chemistry, 1980, Vol. 186, P. 353-360.

84. Nubel P.O., Brown T.L. Preparation and Reactivity of (μ -Hydrido)(μ -phenylacetylido)dirhenium Octacarbonyl, (μ -H)(μ -C \equiv CPh)Re₂(CO)₈//Organometallics, 1984, Vol. 3, P. 29-32.
85. Bruce M.I., Low P.J., Skelton B.W., White A.H. Some chemistry of Re₂(μ -H)(μ -C₂Ph)(CO)₈: X-ray structures of Re₂(μ -H)(μ -C₂Ph)(CO)₆(PMe₃)₂, Re₂{ μ -Au(PPh₃)}(μ -C₂Ph)(CO)₈, Re₂(μ -X)(μ -dppm)(μ -C₂Ph)(CO)₆ [X = H, Br and Au(PPh₃)] and Re₂(μ -Br)₂(μ -dppm)(CO)₆//Journal of Organometallic Chemistry, 1996, Vol. 515, No. 1, P. 65-79.
86. Deeming A.J., Hasso S. Addition reactions of a polynuclear osmium hydrido compound leading to associative carbonyl substitution and catalytic alkene isomerisation//Journal of Organometallic Chemistry, 1976, Vol. 114, No. 3, P. 313-324.
87. Prest D.W., Mays M.J., Raithby P.R. The Reactivity of the Unsaturated Dimeric Rhenium Complexes [Re₂H₂(CO)₆{(EtO)₂POP(OEt)₂}] and [Re₂H₂C(O)₆(Ph₂PCH₂PPh₂)]: X-Ray Crystal Structure of Re₂H(CO)₆(Ph₂PCH₂PPh₂){ μ -NC(H)Me}]/Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1982, P. 2021-2028.
88. Nietlispach D., Veghini D., Berke H. Insertion Reactions of [ReH(CO)₅-_n(PMe₃)_n] Complexes (n = 2-4) with aldehydes, CO₂ and activated acetylenes//Helvetica Chimica Acta, 1994, Vol. 77, No. 8, P. 2197-2208.
89. Sullivan B.P., Meyer T.J. Kinetics and mechanism of CO₂ insertion into a metal-hydride bond. A large solvent effect and an inverse kinetic isotope effect//Organometallics, 1986, Vol. 5, P. 1500-15002.
90. Webster A.A., Huo J., Milliken J., Sullivan P., Kubelka J., Hoberg J.O. Hydrogen gas formation from the photolysis of rhenium hydrides – mechanistic and computational studies//Dalton Transactions, 2019, Vol. 48, No. 43, P. 16148-16152.
91. Ciani G., D'Alfonso G., Freni M., Sironi A. Reactions of the unsaturated anions [H₃Re₃(CO)₁₀]²⁻ with iodine in various solvents. X-ray characterisation of the derivative H₃Re₃(CO)₁₀(py)₂//Journal of Organometallic Chemistry, 1980, Vol. 186, P. 353-360.

92. Ciani G., Sironi A., D'Alfonso G., Romiti P., Freni M. A reactive and versatile trirhenium carbonyl cluster obtained by oxidation of $[\text{Re}_3(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}]^-$. Synthesis, $\text{Re}_3(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2$ //Journal of Organometallic Chemistry, 1983, Vol. 254, P. C37-C41.
93. Beringhelli T., Ciani G., D'Alfonso G., Molinari H., Sironi A., Freni M. A novel co-ordination mode of nitric oxide. Synthesis and crystal structure of the $[\{\text{Re}_3(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_{10}\}_2(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-NO})]^-$ anion//Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1984, No. 20, P. 1327-1329.
94. Beringhelli T., Ciani G., D'Alfonso G., Romiti P., Sironi A., Freni M. Synthesis, Crystal Structure, and Fluxional Behavior of $\text{Re}_3\text{H}_2(\text{CO})_{10}(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)$ //Inorganic Chemistry, 1984, Vol. 23, P. 2849-2852.
95. Cabeza J.A., Llamazares A., Riera V., Trivedi R., Grepioni F. Neutral Binuclear and Anionic Trinuclear Rhenium Carbonyl Complexes Containing Bridging Ligands Derived from 2-Amino- and 2-Mercaptopyridines//Organometallics, 1998, Vol. 17, No. 25, P. 5580-5585.
96. Ciani G., D'Alfonso G., Freni M., Romiti P., Sironi A. Synthesis of the novel anions $[\text{Re}_3\text{H}_3(\mu_3\text{-OR})(\text{CO})_9]^-$ (R = Et, i-Pr, t-Bu) and x-ray characterization of $[\text{Re}_3\text{H}_3(\mu_3\text{-OEt})(\text{CO})_9](\text{NEt}_4)$ //Journal of Organometallic Chemistry, 1981, Vol. 219, No. 2, P. C23-C25.
97. Beringhelli T., D'Alfonso G., Freni M., Ciani G., Moret M., Sironi A. Reduction of unsaturated organic molecules by hydridocarbonyl cluster compounds of rhenium. Reaction of the anion $[\text{Re}_3(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}]^-$ with acetone: crystal structure of $[\text{NEt}_4][\text{Re}_3(\mu\text{-H})_3(\mu\text{-OCHMe}_2)(\text{CO})_{10}]$ //Journal of Organometallic Chemistry, 1998, Vol. 339, P. 323-332.
98. Bergamo M., Beringhelli T., D'Alfonso G., Mercandelli P., Sironi A. NMR and DFT Analysis of $[\text{Re}_2\text{H}_2(\text{CO})_9]$: Evidence of an $\eta^2\text{-H}_2$ Intermediate in a New Type of Fast Mutual Exchange between Terminal and Bridging Hydrides//Journal of the American Chemical Society, 2002, Vol. 124, No. 18, P. 5117-5126.
99. Bakhmutov V.I., Vorontsov E.V., Antonov D.Yu. NMR evidence for formation of new alcohol rhenium complexes as intermediates in ionic hydrogenations of

- carbonyl groups with systems composed of $\text{ReH}_2(\text{NO})(\text{CO})(\text{PR}_3)_2$ ($\text{R} = \text{Pri}, \text{CH}_3, \text{OPri}$) and CF_3COOH //*Inorganica Chimica Acta*, 1998, Vol. 278, No. 1, P. 122-126.
100. Feracin S., Burgi T., Bakhmutov V.I., Eremenko I., Vorontsov E.V., Vimenits A.B., Berke H. Hydroged Hydrogen Exchange and Formation of Dihydrogen Derivatives of Rhenium Hydride Complexes in Acidic Solutions//*Organometallics*, 1994, Vol. 13, P. 4194-4202.
101. Beringhelli T., Ciani G., D'Alfonso G., Sironi A., Freni M. Reactivity of the Unsaturated Anion Decacarbonyltetra- μ -hydrido-tri- rhenate(1-) toward Phenols. Crystal and Molecular Structures of the Tetraethylammonium Salts of the Triangular Cluster Anion $[\text{Re}_3(\mu\text{-H})_3(\mu\text{-OC}_6\text{F}_5)(\text{CO})_{10}]^-$ and of the Binuclear Anion $[\text{Re}_2(\mu\text{-OC}_6\text{H}_5)_6(\text{CO})_6]^-$ //*Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1985, P. 1507-1512.
102. Cian G., D'Alfonso G., Freni M., Romiti I., Sironi A., Albinati A. Synthesis and X-ray structure of the anion tetra- μ -hydrido-decacarbonyl-triungulo-trirhenate(1-)//*Journal of Organometallic Chemistry*, 1977, Vol. 136, P. C49-C51.
103. Donghi D., Beringhelli T., D'Alfonso G., Mondini M. NMR Investigation of the Dihydrogen-Bonding and Proton-Transfer Equilibria between the Hydrido Carbonyl Anion $[\text{HRe}_2(\text{CO})_9]^-$ and Fluorinated Alcohols//*Chemistry - A European Journal*, 2006, Vol. 12, No. 4, P. 1016-1025.
104. Beringhelli T., Cesarotti E., Ciani G., D'Alfonso G., Sironi A. A benzamido bridged rhenium carbonyl cluster produced by attack of OH^- on coordinated PhCN . X-ray characterization of the anion $[\text{Re}_3(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\eta^2\text{-OC(Ph)NH})]^-$ //*Journal of Organometallic Chemistry*, 1984, Vol. 268, No. 1, P. C18-C22.
105. Beringhelli T., D'Alfonso G., Minoja A.P., Freni M. Substitution of a nitrile by phosphorus-donor ligands in $[\text{Re}_3(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_{11}(\text{NCMe})]$ and axial-equatorial isomerization of the entering ligands: a kinetic study// *Inorganic Chemistry*, 1991, Vol. 30, No. 13, P. 2757-2763.

106. Adams R.D., Cortopassi J.E., Falloon S.B. Nucleophilic ring opening of bridging thietane ligands in trirhenium carbonyl cluster complexes//*Organometallics*, 1992, Vol. 11, No. 11, P. 3794-3801.
107. Liu X.-Y., Bouherour S., Jacobsen H., Schmalke H.W., Berke H. The interaction of Lewis acidic boron derivatives with $\text{Re}(\text{CO})_{5-n}\text{H}(\text{PMe}_3)_n$ complexes//*Inorganica Chimica Acta*, 2002, Vol. 330, No. 1, P. 250-267.
108. Wang S.R., Cheng C.P. The reaction between the tetrahydridodecacarbonyltrirhenium cluster and methanol: a fifth-order reaction//*Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1993, No. 5, P. 470.
109. Beringhelli T., D'Alfonso G. Easily reversible ionic fragmentation of a tetrahedral unsaturated rhenium cluster, a reappraisal of the reaction of $[\text{Re}_4(\mu_3\text{H})_4(\text{CO})_{12}]$ with methanol//*J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, No. 22, P. 2631-2632.
110. Yang C.S., Horng H.C., Liao F.L., Cheng C.P. Novel coordination mode of boron tetrafluoride anion: structure of a BF_4^- -capped trirhenium cluster: $[\text{NEt}_4]^+_2[\text{Re}_3\text{H}_2(\text{CO})_9\text{BF}_4]^{2-}$ //*J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, Vol. 0, No. 14, P. 1637-1638.
111. Yang C.S., Cheng C.P. Preparation and Structure of a Non-carbide-stabilized Octahedral Rhenium Cluster: $[\text{NEt}_4][\text{Re}_6\text{H}_7(\text{CO})_{18}]$ //*Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1994, No. 13, P. 2011-2014.
112. Beringhelli T., D'Alfonso G., Minoja A. Addition Reactions of the Unsaturated Cluster Anion $[\text{Re}_4(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})_2(\text{CO})_{12}]^-$ with CO, PPh_3 , and MeCN and Characterization of an Unstable Adduct with Water. X-ray Crystal Structure of the Tetraethylammonium Salt of the Derivative $[\text{Re}_4(\mu\text{-H})_4(\mu_3\text{-H})(\text{CO})_{12}(\text{PPh})_3]^-$ //*Inorganic Chemistry*, 1993, Vol. 32, P. 803-810.
113. Miroslavov A.E., Braband H., Sidorenko G.V., Stepanova E.S., Lumpov A.A., Alberto R. Synthesis of $[\text{}^{99}\text{TcX}(\text{CO})_5]$ (X = Cl, Br, I) at ambient pressure//*Journal of Organometallic Chemistry*, 2018, Vol. 871, P. 56-59.

114. Akopov G., Krinitsyn A.P., Tsarenko A. Mechanism of the interaction of technetium with thiourea//Radiokhimiya, 1987, Vol. 29, P. 589-593.
115. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr. J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, Gaussian 16, Revision A.03, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016
116. CrysAlisPro. – Rigaku Oxford Diffraction, 2002.
117. Sheldrick G.M. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination//Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances, 2015, Vol. 71, No. 1, P. 3-8.
118. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL//Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry, 2015, Vol. 71, No. 1, P. 3-8.
119. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J. A. K., Puschmann H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program//Journal of Applied Crystallography, 2009, Vol. 42, No. 2, P. 339-341.
120. Hieber W., Kruck Th. Über kationische Kohlenoxyd-Komplexe, I Hexacarbonylrhenium (I)-Salze//Zeitschrift für Naturforschung B, 1961, Vol. 16, No. 11, P. 709-713.
121. Miroslavov A.E., Gorshkov N.I., Lumpov A.L., Yalfimov A.N., Suglobov D.N., Ellis B.L., Braddock R., Smith A.-M., Prescott M.C., Lawson R.S., Sharma

- H.L. Evaluation of $^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_5\text{I}$ as a potential lung perfusion agent//Nuclear Medicine and Biology, 2009, Vol. 36, P. 73-79.
122. Miroslavov A.E., Sidorenko G.V., Lumpov A.A., Mikhalev V.A., Suglobov D.N. Synthesis and properties of $^{99}\text{Tc}(\text{I})$ and $^{99m}\text{Tc}(\text{I})$ hexacarbonyl in aqueous solutions//Radiochemistry, 2009, Vol. 51, No. 2, P. 124-131.
123. Miroslavov A.E., Gurziy V.V., Tyupina M.Yu., Lumpov A.A., Sidorenko G.V., Polotskii Yu.S., Suglobov D.N. Technetium and rhenium pentacarbonyl perchlorates: Structure and reactivity//Journal of Organometallic Chemistry, 2013, Vols. 745-746, P. 219-225.
124. Miroslavov A.E., Sidorenko G.V., Lumpov A.A., Mikhalev V.A., Suglobov D.N. Kinetics of Decarbonylation of Pentacarbonyltechnetium Halides in Solution//Radiochemistry, 2009, Vol. 51, No. 1, P. 5-10.
125. Bor G., Sbrignadello G. Infrared spectroscopic studies on metal carbonyl compounds. Part XVII. A comparative study of the vibrational spectrum of ditechneium decacarbonyl and of the decacarbonyls of manganese and rhenium in the C–O stretching region -//Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1974, No. 4, P. 440-448.
126. Hieber W., Lux F., Herget C. Über Kohlenoxidverbindungen des Technetiums//Zeitschrift für Naturforschung B, 1965, Vol. 20, No. 12, P. 1159-1165.
127. Aebischer N., Schibli R., Alberto R., Merbach A.E. Complete Carbonylation of $\text{fac-}[\text{Tc}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CO})_3]^+$ under CO Pressure in Aqueous Media: A Single Sample Story!//Angewandte Chemie International Edition, 2000, Vol. 39, No. 1, P. 254-256.
128. Gurzhiy V.V., Miroslavov A.E., Sidorenko G.V., Lumpov A.A., Krivovichev S.V., Suglobov D.N. Hexacarbonyltechnetium(I) perchlorate//Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online, 2008, Vol. 64 No. 9, P. m1145-m1145.
129. Miroslavov A.E., Sidorenko G.V., Lumpov A.A., Suglobov D.N., Sizova O.V., Maltsev D.A., Gurzhiy V.V., Polotskii Yu.S. Reaction of technetium hexacarbonyl

- cation with acetonitrile: Kinetics, product structure, DFT calculations//Journal of Organometallic Chemistry, 2012, Vol. 720, P. 1-6.
130. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. – New York: Wiley, 1986.
131. Muetterties E.L. Liability of oxygen atoms in metals carbonyls//Inorganic Chemistry, 1965, Vol. 4, No. 12, P. 1841-1842.
132. Darensbourg D.J., Froelich J.A. Oxygen exchange reactions of water (oxygen-18) with hexacarbonyl cations of manganese and rhenium//Journal of the American Chemical Society, 1977, Vol. 99, No. 14, P. 4726-4729.
133. Kump R.L., Todd L.J. Kinetic Study of Oxygen Exchange in $[\text{Re}(\text{CO})_6][\text{PF}_6]$ with H_2^{17}O //Inorganic Chemistry, 1965, P. 3715-3718.
134. Edgell W.F., Risen Jr. W.M. The Mass Spectrum and Preparation of Pure Manganese Pentacarbonyl Hydride//J. Am. Chem. Soc., 1966, Vol. 88, No. 23, P. 5451-5454.
135. Rosal del I., Maron L., Poteau R., Jolibois F. DFT calculations of ^1H and ^{13}C NMR chemical shifts in transition metal hydrides//Dalton Trans., 2008, No. 30, P. 3959-3970.
136. Morris R.H. Estimating the Acidity of Transition Metal Hydride and Dihydrogen Complexes by Adding Ligand Acidity Constants//J. Am. Chem. Soc., 2014, Vol. 136, No. 136, P. 1948-1959.
137. Wigfield D.C., Gowland F.W. The reaction of iodine with lithium tri-tert-butoxyaluminumhydride. A reaction with variable stoichiometry unsuitable for analytical standardization//Canadian Journal of Chemistry, 1977, Vol. 55, No. 20, P. 3616-3619.
138. Emel us H.J., Maddock A.G., Reid C. Derivatives of monosilane. Part II. The iodo-compounds//J. Chem. Soc., 1941, P. 353-358.
139. Grigor'ev M.S., Miroslavov A.E., Sidorenko G.V., Suglobov D.N. Crystal and Molecular Structure of $\text{Tc}(\text{CO})_5\text{I}$ //Radiochemistry, 1997, Vol. 39, No. 3, P. 202-204.

140. Tsuge M., Berski S., Räsänen M., Latajka Z., Khriachtchev L. Experimental and computational study of the $\text{HXeI}\cdots\text{HY}$ complexes ($\text{Y} = \text{Br}$ and I)//The Journal of Chemical Physics, 2013, Vol. 138, No. 10, P. 104314.
141. Hieber W., Vetter H. Über Metallcarbonyle. XIX. Über Eisencarbonylwasserstoff//Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1933, Vol. 212, No. 2, P. 145-168.
142. Eyermann C.J., Chung-Phillips A. Electronic structure of the manganese, iron, and cobalt carbonyl hydride complexes $\text{HMn}(\text{CO})_5$, $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$, and $\text{HCo}(\text{CO})_4$: molecular orbitals, transition energies, and photoactive states//J. Am. Chem. Soc., 1984, Vol. 106, No. 24, P. 7437-7443.
143. Hieber W., Wagner G. Über „Manganpentacarbonylwasserstoff“, $\text{HMn}(\text{CO})_5$ //Zeitschrift für Naturforschung B, 1958, Vol. 13, No. 6, P. 339-347.
144. Sidorenko G.V., Maltsev D.A., Miroslavov A.E., Suglobov D.N., Baranovskii V.I., Gurzhiy V.V., Lumpov A.A., Tyupina M.Yu. Reactivity of higher technetium carbonyls in CO replacement: A quantum chemical analysis//Computational and Theoretical Chemistry, 2016, Vol. 1093, P. 55-66.
145. Atwood J.D., Brown B. Cis labilization of ligand dissociation. 3. Survey of group 6 and 7 six-coordinate carbonyl compounds. The site preference model for ligand labilization effects//J. Am. Chem. Soc., 1976, Vol. 98, No. 11, P. 3160-3166.
146. Miroslavov A.E., Polotskii Y.S., Gurzhiy V.V., Ivanov A.Yu., Lumpov A.A., Tyupina M.Yu., Sidorenko G.V., Tolstoy P.M., Maltsev D.A., Suglobov D.N. Technetium and Rhenium Pentacarbonyl Complexes with C_2 and C_{11} ω -Isocyanocarboxylic Acid Esters//Inorganic Chemistry, 2014, Vol. 53, No. 15, P. 7861-7869.
147. Garfinkel D., Edsall J.T. Raman Spectra of Amino Acids and Related Compounds. VIII. Raman and Infrared Spectra of Imidazole, 4-Methylimidazole and Histidine//J. Am. Chem. Soc., 1958, Vol. 80, No. 15, P. 3807-3812.
148. Muller A., Rittner W. I.R.-Spektren der Pertechnetate und Perrhenate des Tetrabutylammoniums und Tetraphenylarsoninme und Faktorgruppenanalyse der

Optischen Schwingungen von KTcO_4 im I.R.- und Ramanspektren//SpectrochimicaActa, 1967, Vol. 23A, P. 1831-1837.

149. Khan S., Roy S., Bhar K., Kumar R.K., Maji T.K., Ghosh B.K. Syntheses, structures and properties of 13-carbonato bridged trinuclear zinc(II) complexes containing a tailored tetradentate amine//Polyhedron, 2012, Vol. 32, P. 54-59.

150. Mukherjee P., Drew M.G.B., Estrader M., Ghosh A. Coordination-Driven Self-Assembly of a Novel Carbonato-Bridged Heteromolecular Neutral Nickel(II) Triangle by Atmospheric CO_2 Fixation//Inorg. Chem., 2008, Vol. 47, P. 7784-7791.

151. Massoud S.S., Louka F.R., Al-Hasan M.A., Vicente R., Mautner F.A. Magneto-structural properties of carbonato-bridged copper(ii) complexes: fixation of atmospheric CO_2 //New J. Chem., 2015, Vol. 39, P. 5944-5952.

152. Gerasimova T.P., Katsyuba S.A. Bipyridine and phenanthroline IR-spectral bands as indicators of metal spin state in hexacoordinated complexes of Fe(II), Ni(II) and Co(II)//Dalton Trans., 2013, Vol. 42, P. 1787-1797.

153. Sidorenko G.V., Miroslavov A.E., Tyupina M.Y., Gurzhiy V.V., Sakhonenkova A.P., Lumpov A.A. 2 + 1 Tricarbonyl Complexes of Technetium(I) with a Combination of N,N-Bidentate Ligands and Ethyl Isocynoacetate: How Strong Is the Interfering Effect of Chloride Ions on Their Formation?//Inorg. Chem., 2023, Vol. 62, No. 38, P. 15593-15604.

154. Triantis C., Tsotakos T., Tsoukalas C., Sagnou M., Raptopoulou C., Terzis A., Psycharis V., Pelecanou M., Pirmettis I., Papadopoulos M. Synthesis and Characterization of fac-[$\text{M}(\text{CO})_3(\text{P})(\text{OO})$] and cis-trans-[$\text{M}(\text{CO})_2(\text{P})_2(\text{OO})$] Complexes (M = Re, $^{99\text{m}}\text{Tc}$) with Acetylacetone and Curcumin as OO Donor Bidentate Ligands//Inorg. Chem., 2013, Vol. 52, P. 12995–13003.

155. Borisova I.V., Miroslavov A.E., Sidorenko G.V., Suglobov D.N. Complexes of technetium(I) carbonyl halides with σ -donor ligands [in Russian]//Radiochemistry, 1991, Vol. 33, No. 3, P. 1-9.

156. Eekhof J.H., Hogeveen H., Kellogg R.M. Intermediate compound in the decomplexation of a tricarbonyl iron complex using trimethylamine oxide//J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1976, No. 16, P. 657-657.

157. Pak J.K., Benny P., Spingler B., Ortner K., Alberto R. Ne Functionalization of Metal and Organic Protected L-Histidine for a Highly Efficient, Direct Labeling of Biomolecules with $[Tc(OH_2)_3(CO)_3]^+$ //Chem. Eur. J, 2003, Vol. 9, P. 2053-2061.
158. Maslennikov A., Masson M., Peretroukhine V., Lecomte M. Technetium Electrodeposition from Aqueous Formate Solutions: Electrolysis Kinetics and Material Balance Study//Radiochimica Acta, 1998, Vol. 83, No. 1, P. 31-38.
159. Box W.D. Electrodeposition of ^{99}Tc Metal//Nuclear Applications, 1965, Vol. 1, No. 2, P. 155-157.
160. Horanyi G., Bakos I. Coupled Radiometric and Electrochemical Study of the Reduction of TcO_4^- Ions at a Gold Electrode in Acidic Medium//ChemInform, 2010, Vol. 25, No. 43.
161. Kuznetsov V.V., Volkov M.A., German K.E., Filatova E.A., Belyakova O.A., Trigub A.L. Electroreduction of pertechnetate ions in concentrated acetate solutions//Journal of Electroanalytical Chemistry, 2020, Vol. 869, P. 114090.
162. Sidorenko G.V. Volatile Technetium Carbonyl Compounds: Vaporization and Thermal Decomposition//Radiochemistry, 2010, Vol. 52, No. 6, P. 539-552.
163. Sidorenko G.V., Miroslavov A.E., Suglobov D.N. Vapor Deposition of Technetium Coatings by Thermolysis of Volatile Carbonyl Complexes: I. Conditions and Efficiency of Coating Deposition from Various Starting Compounds//Radiochemistry, 2009, Vol. 51, No. 6, P. 576-582.
164. Sidorenko G.V., Miroslavov A.E., Suglobov D.N. Vapor Deposition of Technetium Coatings by Thermolysis of Volatile Carbonyl Complexes: II. Chemical and Phase Composition, Microstructure, and Corrosion Resistance of Coatings//Radiochemistry, 2009, Vol. 51, No. 6, P. 583-593.
165. Патент № SU1623231A1. Способ нанесения технециевых покрытий: N SU462599303A : заявл. 26.12.1988 : опубл. 20.03.1995 / Г.В. Сидоренко et al.
166. Патент № SU1568570A1. Способ нанесения технециевых покрытий: N SU447002902A : заявл. 27.06.1988 : опубл. 20.03.1995 / Д.Н. Суглобов et al.

Приложение

Таблица П1. Сравнение данных дифрактограммы порошка $[^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]\text{ClO}_4$, полученного при атмосферном давлении, с данными дифрактограммы, рассчитанной по данным рентгеноструктурного анализа монокристалла $[^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]\text{ClO}_4$ [128].

d(Å) литературные данные	d(Å) продукт	2θ, °	I, %	h	k	l
6.29	6.27	14.12	15.3	0	0	2
6.07	6.09	14.53	17.2	2	0	0
5.93	5.92	14.94	5.0	1	1	0
5.80	5.79	15.29	21.6	-1	1	1
5.56	5.57	15.89	90.0	-2	0	2
5.02	5.01	17.70	100.0	1	1	1
4.79	4.77	18.57	4.4	-1	1	2
3.96	3.95	22.50	2.2	1	1	2
3.77	3.77	23.61	79.1	-1	1	3
3.68	3.69	24.11	45.0	-3	1	1
3.58	3.59	24.77	1.7	-3	1	2
3.48	3.48	25.56	1.2	3	1	0
3.40	3.39	26.27	13.4	0	2	0
3.26	3.26	27.34	3.2	-3	1	3
3.14	3.14	28.42	17.7	0	0	4
3.10	3.10	28.74	8.4	3	1	1
3.04	3.05	29.28	32.0	4	0	0
3.02	3.01	29.61	43.1	-2	2	1
2.99	2.98	29.92	11.4	0	2	2
2.90	2.90	30.83	24.7	-2	2	2
2.77	2.77	32.25	4.3	2	2	1
2.69	2.69	33.25	10.3	3	1	2
2.67	2.67	33.57	3.2	-2	2	3
2.51	2.50	35.84	5.5	2	2	2
2.49	2.48	36.12	9.9	-1	1	5
2.46	2.46	36.50	31.2	-3	1	5
2.44	2.43	36.89	9.8	2	0	4
2.41	2.42	37.16	26.1	-5	1	3
2.39	2.39	37.62	2.9	-2	2	4
2.36	2.36	38.10	6.0	-4	2	2
2.33	2.33	38.69	2.6	3	1	3
2.31	2.30	39.13	3.5	0	2	4
2.27	2.26	39.79	7.1	-2	0	6

Таблица П2. Кристаллографические параметры $^{99}\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$

Соединение	$^{99}\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$
Брутто формула	$\text{C}_{14}\text{H}\text{O}_{14}\text{Tc}$
Молекулярный вес	Monoclinic
Сингония	9.6954(2)
Группа симметрии	15.0985(3)
a (Å)	14.5090(3)
b (Å)	90
c (Å)	104.925(2)
α (°)	90
β (°)	2052.27(8)
γ (°)	689.88
V (Å ³)	$P2_1/n$
μ (mm ⁻¹)	16.862
Температура (К)	100(2)
Z	4
D_{calc} (g/cm ³)	2.224
Размер кристалла (mm ³)	0.09 × 0.07 × 0.04
Дифрактометр	XtaLab SuperNova HyPix-3000
Излучение	$\text{CuK}\alpha$
Диапазон углов 2θ (°)	13484
Число рефлексов	3873
Единичные рефлексy	8.61–140.00
Рефлексy с $ F_o \geq 4\sigma_F$	3349
R_{int}	0.0804
R_{σ}	0.0640
R_1 ($ F_o \geq 4\sigma_F$)	0.0401
wR_2 ($ F_o \geq 4\sigma_F$)	0.1028

R_1 (all data)	0.0459
wR_2 (all data)	0.1080
S	1.003
$\rho_{\min}, \rho_{\max}, e/\text{\AA}^3$	-1.250, 1.3481
CCDC	1946479

Таблица ПЗ. Избранные межатомные расстояния и углы в структуре $^{99}\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$.

Длина связи, \AA		Угол, °		Угол, °	
Tc1–Tc2	3.0441(5)	C5–Tc1–Tc2	85.87(16)	O2–C2–Tc1	179.1(5)
Tc2–H	1.96(5)	C5–Tc1–C4	92.8(2)	O3–C3–Tc1	177.3(5)
Tc3–H	1.75(5)	Tc1–Tc2–H	80.7(16)	O4–C4–Tc1	179.3(4)
Tc1–C1	1.934(6)	C6–Tc2–Tc1	89.07(16)	O5–C5–Tc1	177.2(5)
Tc1–C2	1.983(6)	C6–Tc2–H	82.9(16)	O6–C6–Tc2	178.5(5)
Tc1–C3	1.974(5)	C6–Tc2–C8	170.9(2)	O7–C7–Tc2	176.6(5)
Tc1–C4	2.012(6)	C7–Tc2–Tc1	81.01(16)	O8–C8–Tc2	178.0(5)
Tc1–C5	2.010(5)	C7–Tc2–H	160.3(16)	O9–C9–Tc2	173.8(4)
Tc2–C6	1.991(5)	C7–Tc2–C6	89.5(2)	O10–C10–Tc3	179.2(5)
Tc2–C7	1.921(5)	C7–Tc2–C8	94.2(2)	O11–C11–Tc3	176.4(4)
Tc2–C8	2.001(6)	C8–Tc2–Tc1	83.31(17)	O12–C12–Tc3	176.8(5)
Tc2–C9	1.921(6)	C8–Tc2–H	91.0(16)	O13–C13–Tc3	178.0(5)
Tc3–C10	2.016(6)	C9–Tc2–Tc1	168.61(14)	O14–C14–Tc3	177.4(5)
Tc3–C11	1.999(6)	C9–Tc2–H	109.2(16)	C1–Tc1–Tc2	175.98(16)
Tc3–C12	1.996(6)	C9–Tc2–C6	97.6(2)	C1–Tc1–C2	96.0(2)
Tc3–C13	2.028(6)	C9–Tc2–C7	89.8(2)	C1–Tc1–C3	95.2(2)
Tc3–C14	1.967(5)	C9–Tc2–C8	90.8(2)	C1–Tc1–C4	92.4(2)
C1–O1	1.143(7)	C10–Tc3–H	96.9(18)	C1–Tc1–C5	95.3(2)
C2–O2	1.138(7)	C10–Tc3–C13	90.6(2)	C2–Tc1–Tc2	87.86(17)
C3–O3	1.146(6)	C11–Tc3–H	101.2(18)	C2–Tc1–C4	171.4(2)
C4–O4	1.134(7)	C11–Tc3–C10	91.7(2)	C2–Tc1–C5	87.9(2)
C5–O5	1.126(7)	C11–Tc3–C13	176.3(2)	C3–Tc1–Tc2	83.82(16)
C6–O6	1.130(7)	C12–Tc3–H	81.7(18)	C3–Tc1–C2	88.2(2)
C7–O7	1.150(6)	C12–Tc3–C10	178.6(2)	C3–Tc1–C4	89.6(2)
C8–O8	1.126(7)	C12–Tc3–C11	88.7(2)	C3–Tc1–C5	169.1(2)
C9–O9	1.141(7)	C12–Tc3–C13	89.0(2)	C4–Tc1–Tc2	83.68(16)
C10–O10	1.135(7)	C13–Tc3–H	75.6(18)		
C11–O11	1.145(7)	C14–Tc3–H	164.7(17)		
C12–O12	1.136(7)	C14–Tc3–C10	93.5(2)		
C13–O13	1.113(7)	C14–Tc3–C11	89.6(2)		
C14–O14	1.123(6)	C14–Tc3–C12	87.9(2)		
		O1–C1–Tc1	178.4(5)		

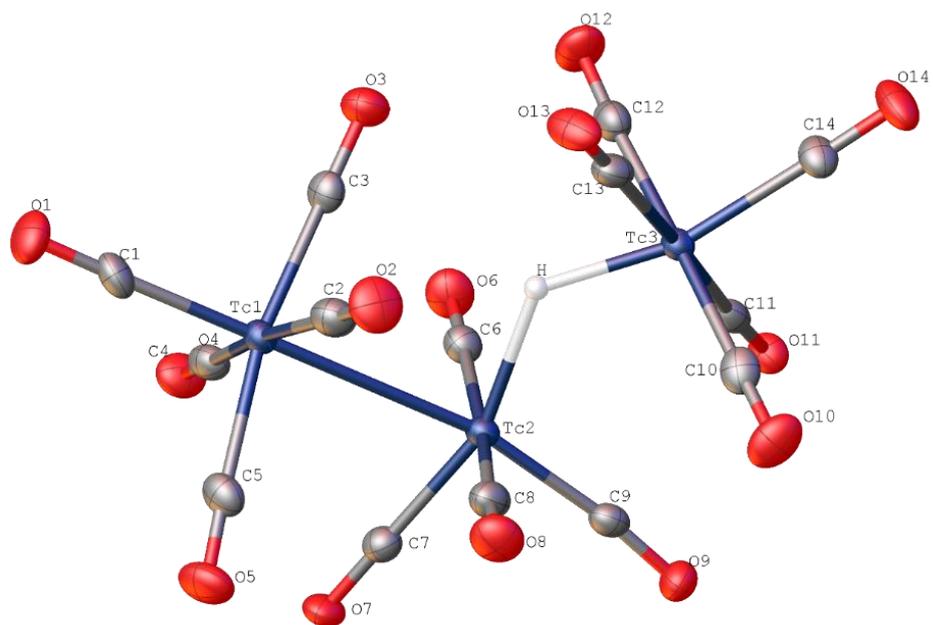


Рисунок П1. Симметрически неэквивалентный элемент в структуре $^{99}\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{12}$.

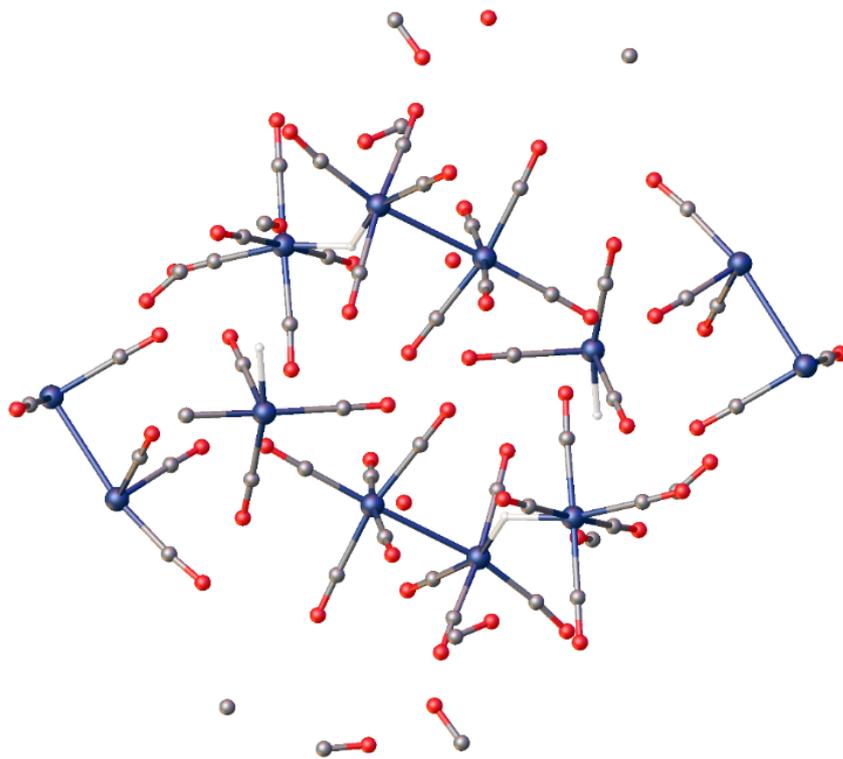


Рисунок П2. Молекулярная упаковка в структуре $^{99}\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{12}$.

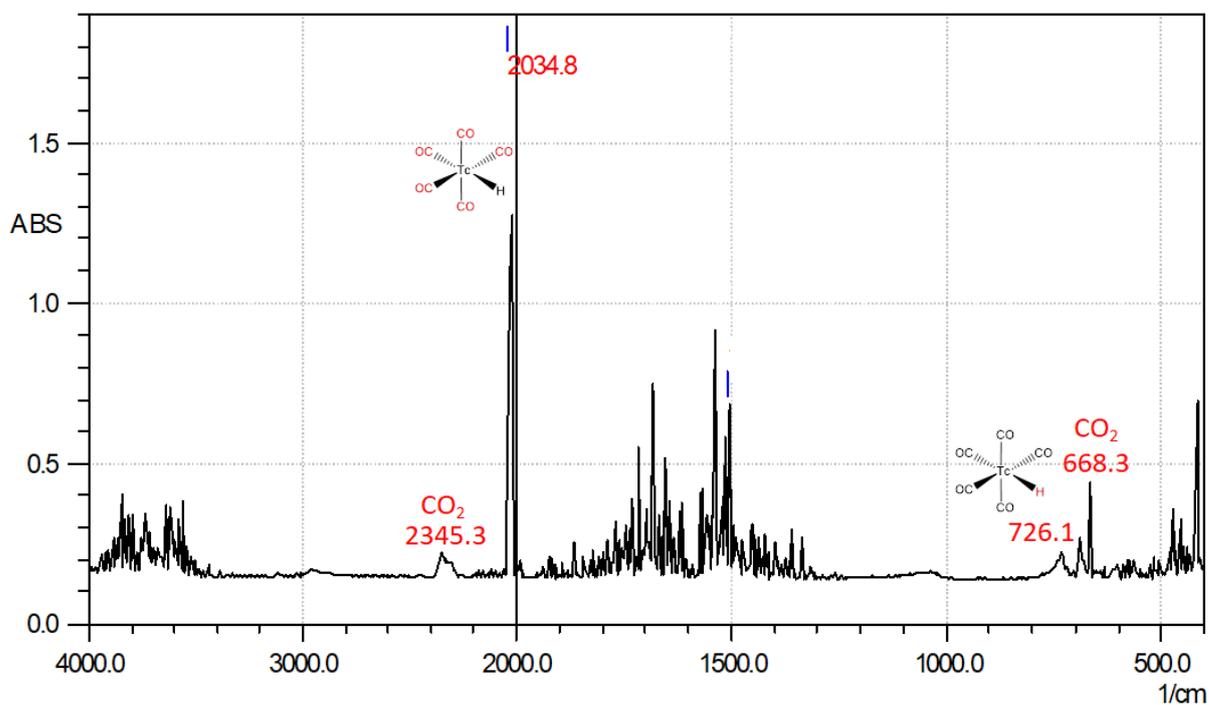


Рисунок П3. ИК-спектр газовой фазы над реакционной смесью щелочного гидролиза $[^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]\text{ClO}_4$

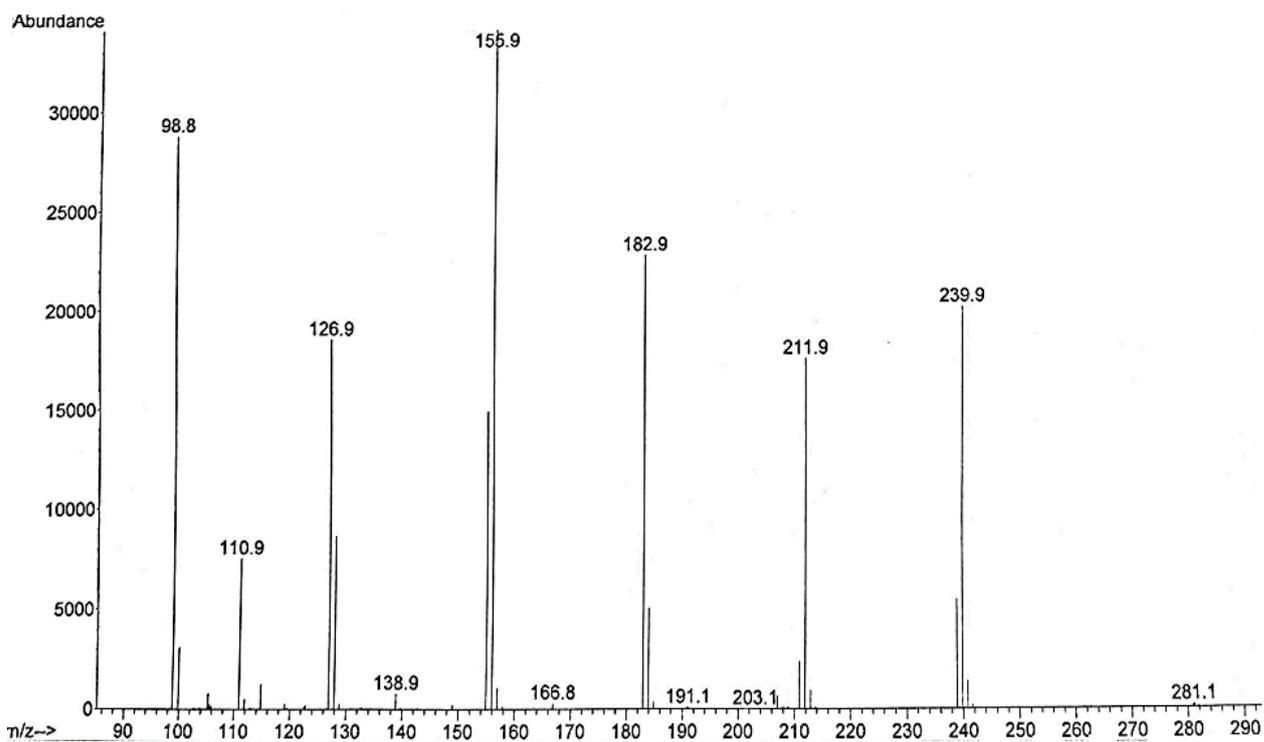


Рисунок П4. Масс-спектр $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ в растворе гексана (метод ионизации - электронный удар).

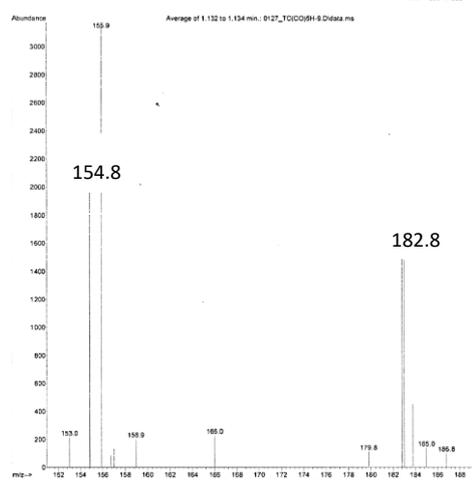
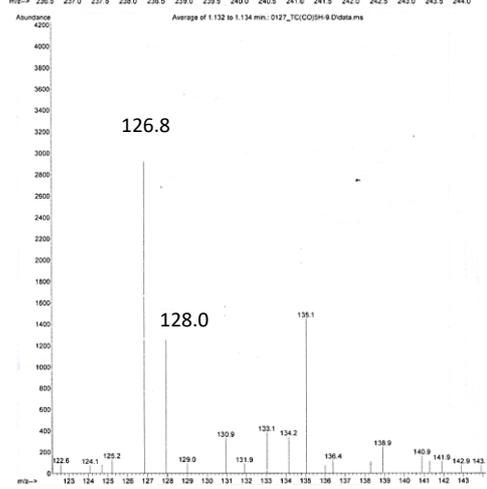
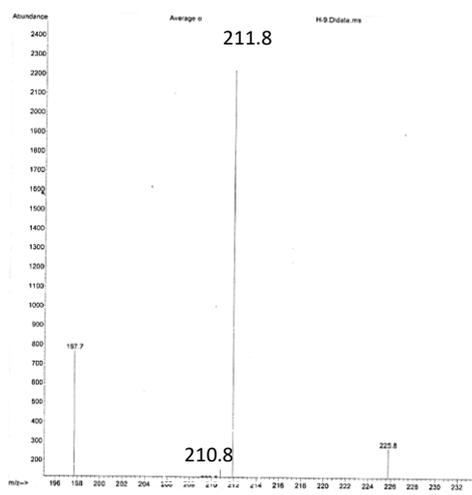
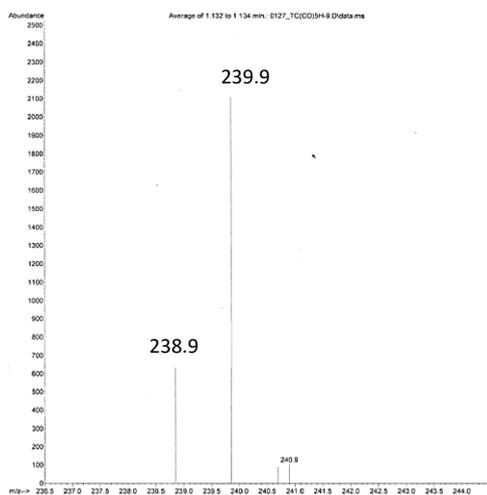


Рисунок П5. Масс-спектр $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ в растворе гексана (метод ионизации - электронный удар).

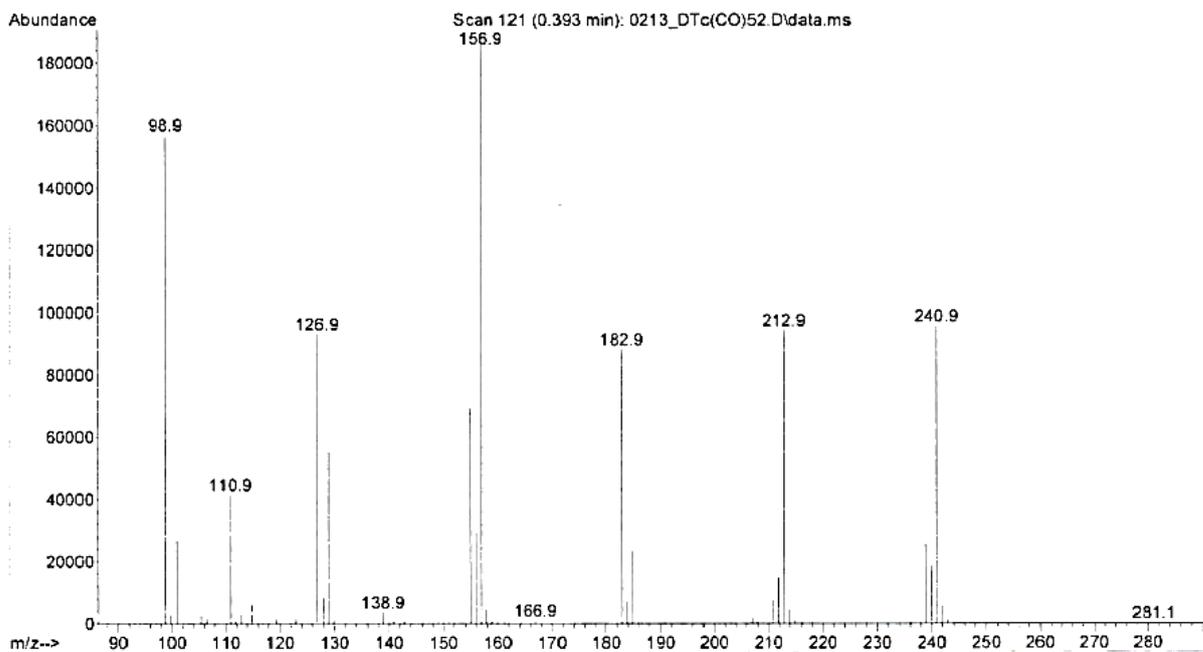


Рисунок П6. Масс-спектр $[^{99}\text{TcD}(\text{CO})_5]$ в растворе гексана (метод ионизации - электронный удар).

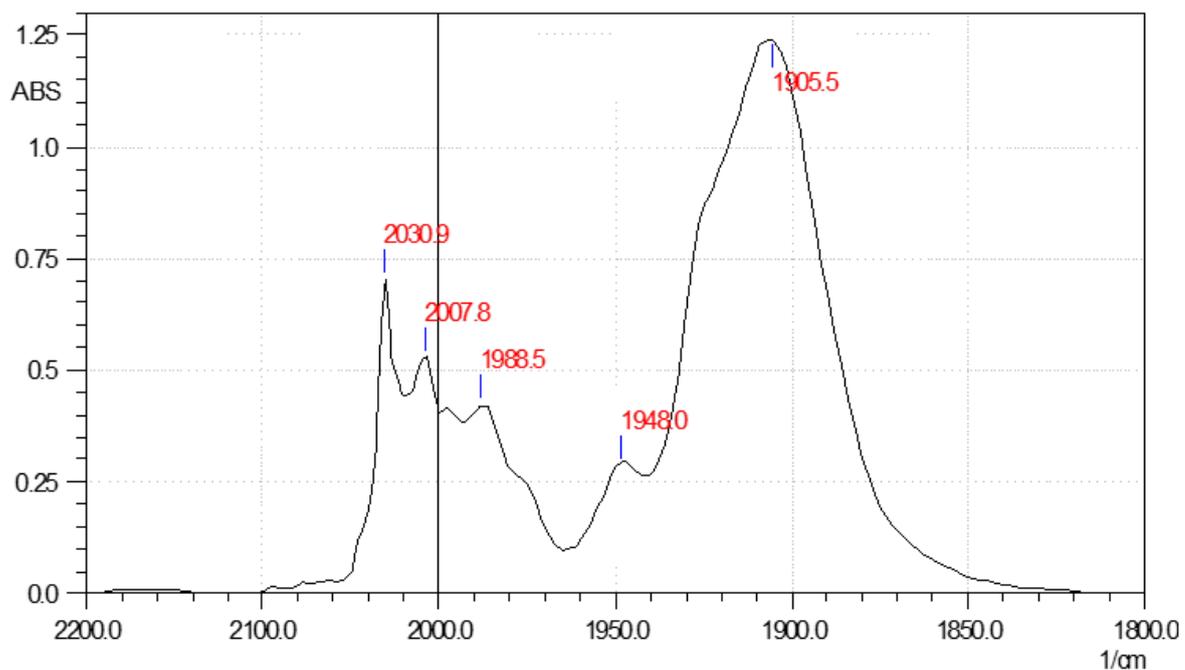


Рисунок П7. ИК-спектр продуктов реакции $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ с амальгамой натрия в инертной атмосфере в растворе ТГФ.

Таблица П4. Кристаллографические параметры $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{O}_2\text{C}-\text{CF}_3)(\text{CO})_5]$

Соединение	$[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{O}_2\text{C}-\text{CF}_3)(\text{CO})_5]$
Брутто формула	$\text{C}_7\text{F}_3\text{O}_7\text{Tc}$
Молекулярный вес	351.98
Сингония	моноклинная
Группа симметрии	$P2_1/n$
a (Å)	7.05030(18)
b (Å)	13.5101(3)
c (Å)	11.8064(3)
α (°)	90
β (°)	91.065(2)
γ (°)	90
V (Å ³)	1124.36(5)
μ (mm ⁻¹)	1.346
Температура (К)	293(2)

Z	4
D_{calc} (g/cm ³)	2.074
Размер кристалла (mm ³)	0.35 × 0.15 × 0.08
Дифрактометр	Rigaku Oxford Diffraction XtaLAB Synergy S
Излучение	MoK α
Диапазон углов 2θ (°)	6.52–60.00
Число рефлексов	26674
Единичные рефлексы	3275
Рефлексы с $ F_o \geq 4\sigma_F$	2727
R_{int}	0.0284
R_{σ}	0.0149
R_1 ($ F_o \geq 4\sigma_F$)	0.0216
wR_2 ($ F_o \geq 4\sigma_F$)	0.0477
R_1 (all data)	0.0286
wR_2 (all data)	0.0504
S	1.031
$\rho_{\text{min}}, \rho_{\text{max}}, e/\text{\AA}^3$	–0.329, 0.367
CCDC	2303349

Таблица П5. Избранные межатомные расстояния и углы в структуре [99Tc(O₂C–CF₃)(CO)₅].

Длина связи, Å		Угол, °		Угол, °	
Tc1–C1	2.017(2)	C1–Tc1–O6	93.06(7)	C1–Tc1–C2	90.53(10)
Tc1–C2	1.925(2)	C2–Tc1–C3	91.60(8)	C1–Tc1–C3	89.93(8)
Tc1–C3	2.019(2)	C2–Tc1–C4	90.80(9)	C1–Tc1–C4	89.00(8)
Tc1–C4	2.0113(19)	C2–Tc1–C5	90.58(9)	C1–Tc1–C5	178.51(8)
Tc1–C5	2.018(2)	C2–Tc1–O6	176.03(7)	C4–Tc1–C5	90.00(8)
Tc1–O6	2.1616(12)	C3–Tc1–C4	177.38(8)	C4–Tc1–O6	90.97(7)
		C3–Tc1–O6	86.70(6)	C5–Tc1–O6	85.86(6)

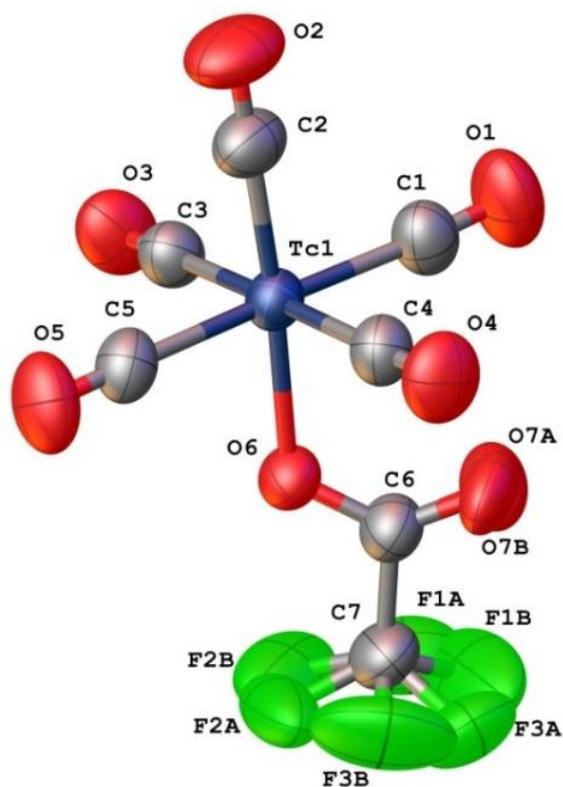


Рисунок П8. Симметрически неэквивалентный элемент в структуре $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{O}_2\text{C}-\text{CF}_3)(\text{CO})_5]$ с указанием разупорядочения CF_3 -группы.

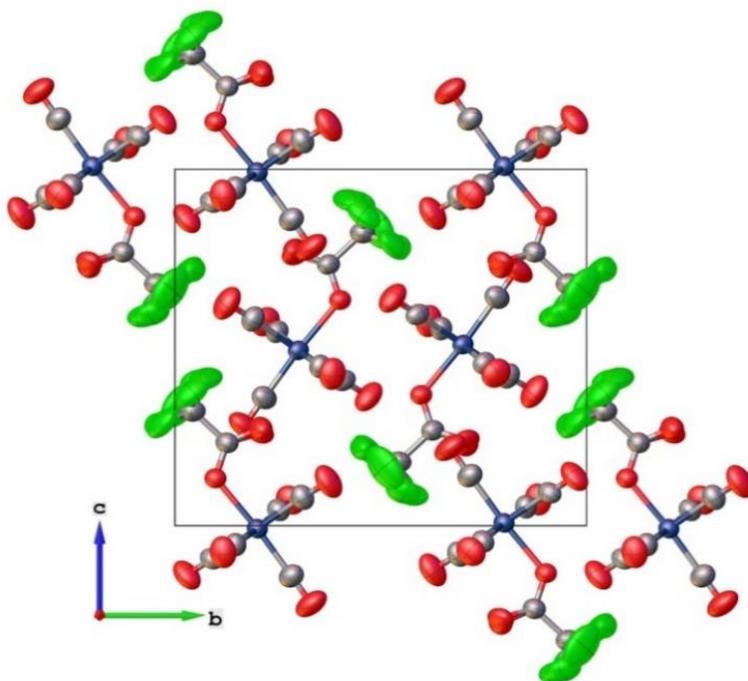


Рисунок П9. Молекулярная упаковка в структуре $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{O}_2\text{C}-\text{CF}_3)(\text{CO})_5]$.

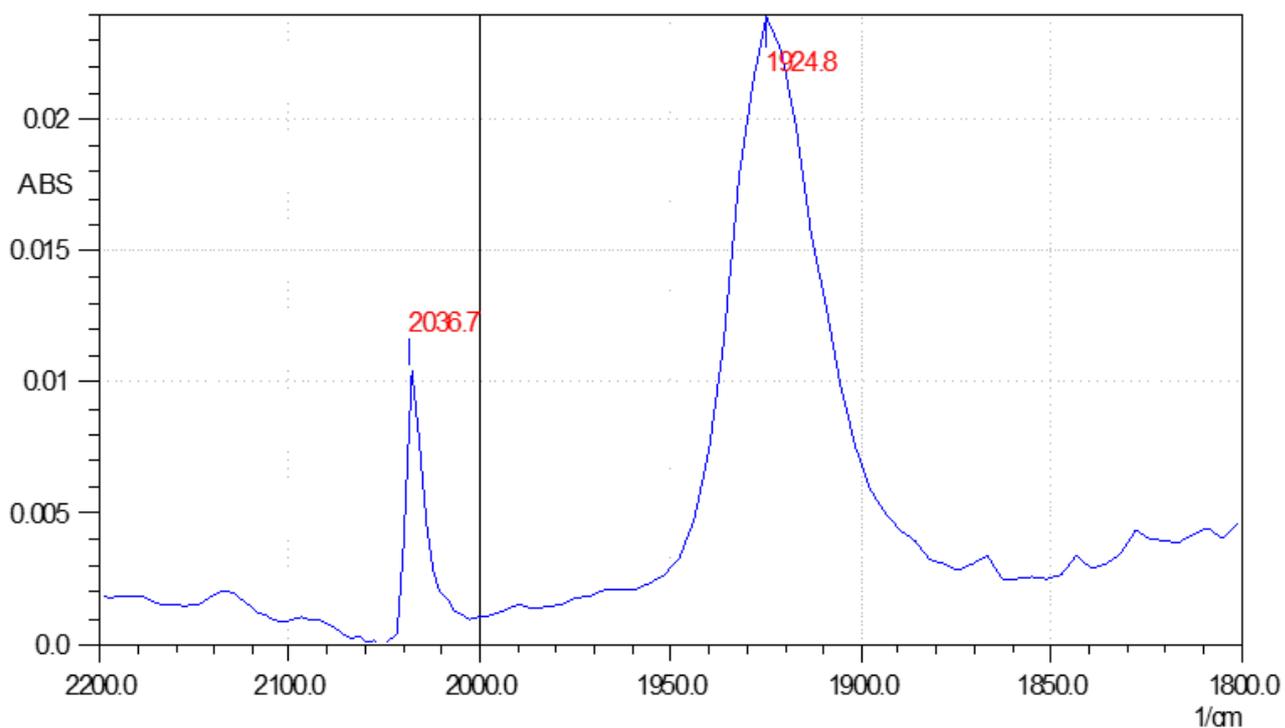


Рисунок П10. ИК-спектр продукта реакции $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ с имидазолом, растворенного в этаноле.

Таблица Пб. Кристаллографические параметры $[^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{ImH})_3]\text{ClO}_4$

Соединение	$[^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{ImH})_3]\text{ClO}_4$
Брутто формула	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_3\text{Tc}, \text{ClO}_4$
Молекулярный вес	593.24
Сингония	Моноклинная
Группа симметрии	$P2_1/c$
a (Å)	10.17524(8)
b (Å)	21.28674(17)
c (Å)	8.34823(7)
α (°)	90
β (°)	94.5966(7)
γ (°)	90
V (Å ³)	1802.39(2)
μ (mm ⁻¹)	8.321

Температура (К)	100(2)
Z	4
D_{calc} (g/cm ³)	1.790
Размер кристалла (mm ³)	0.21 × 0.15 × 0.11
Дифрактометра	Rigaku Oxford Diffraction XtaLAB Synergy S
Излучение	CuK α
Диапазон углов 2 θ (°)	8.31–140.00
Число рефлексов	24689
Единичные рефлексы	3412
Рефлексы с $ F_o \geq 4\sigma_F$	3363
R_{int}	0.0450
R_{σ}	0.0239
R_1 ($ F_o \geq 4\sigma_F$)	0.0258
wR_2 ($ F_o \geq 4\sigma_F$)	0.0671
R_1 (all data)	0.0262
wR_2 (all data)	0.0674
S	1.094
$\rho_{\text{min}}, \rho_{\text{max}}, e/\text{\AA}^3$	–0.780, 0.952
CCDC	2303350

Таблица П7. Избранные межатомные расстояния и углы в структуре [99Tc(CO)₃(ImH)₃]ClO₄.

Длины связей, Å		Углы, °		Углы, °	
Tc1–C1	1.905(2)	C1–Tc1–C3	89.99(10)	N1–Tc1–N5	87.29(7)
Tc1–C2	1.903(3)	C2–Tc1–N1	175.67(8)	N3–Tc1–N5	86.21(7)
Tc1–C3	1.925(2)	C2–Tc1–N3	93.72(9)	C1–Tc1–N1	90.36(9)
Tc1–N1	2.2087(19)	C2–Tc1–N5	88.55(9)	C1–Tc1–N3	177.54(9)
Tc1–N3	2.1972(19)	C2–Tc1–C3	89.49(10)	C1–Tc1–N5	93.24(9)
Tc1–N5	2.1943(19)	C3–Tc1–N1	94.73(9)	C1–Tc1–C2	88.65(10)
		C3–Tc1–N3	90.66(8)	C3–Tc1–N5	176.19(8)

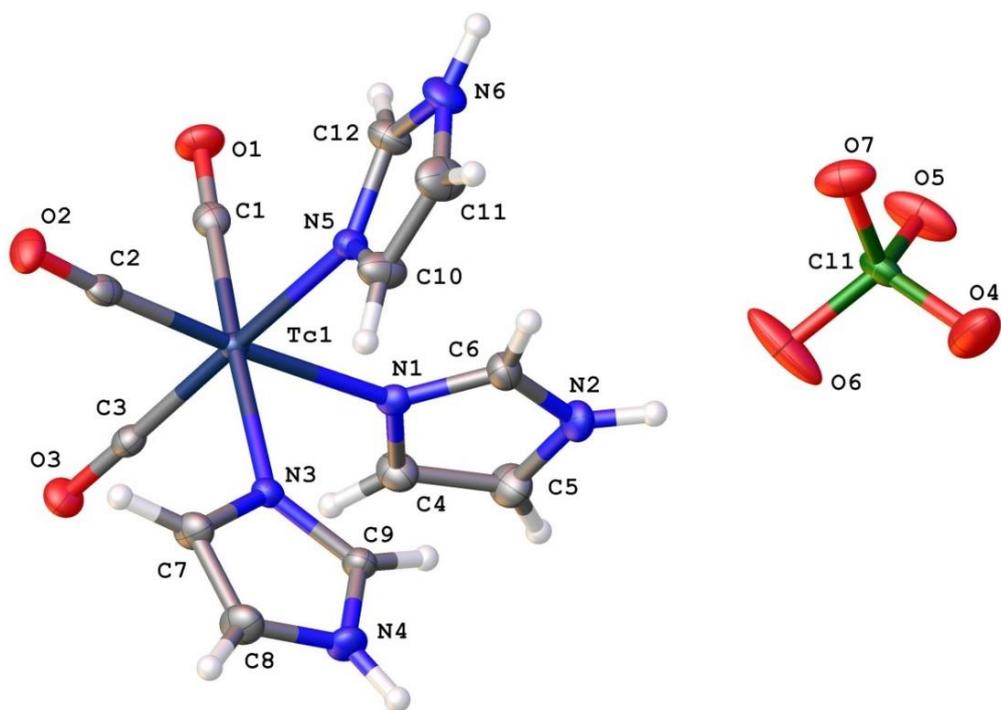


Рисунок П11. Симметрически неэквивалентный элемент структуры $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{ImH})_3]\text{ClO}_4$.

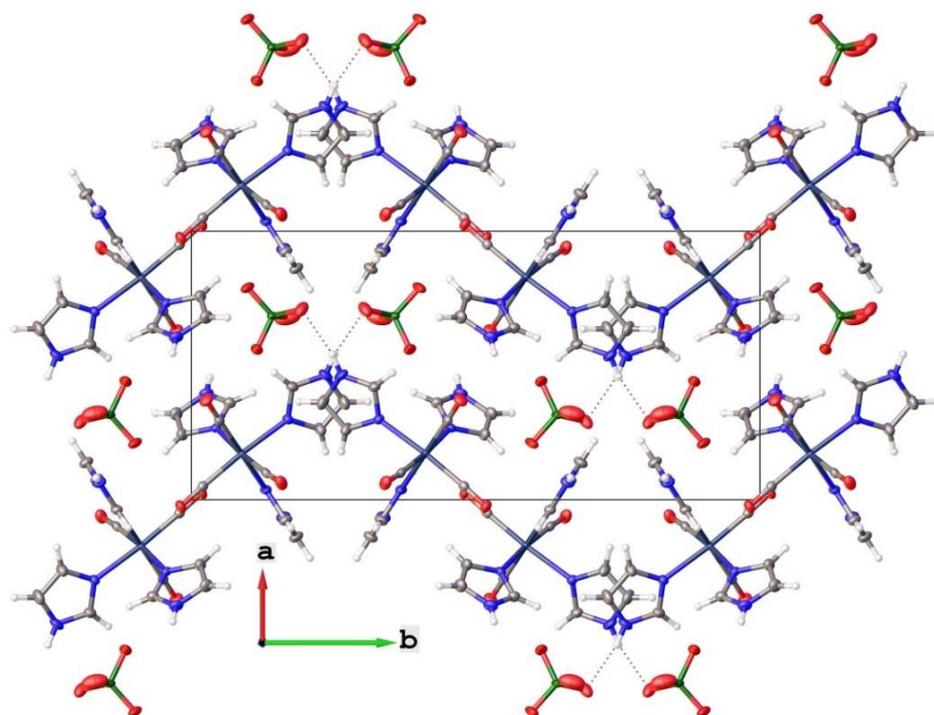


Рисунок П12. Молекулярная упаковка структуры $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{ImH})_3]\text{ClO}_4$.

Таблица П8. Кристаллографические параметры $[\mu_3\text{-CO}_3(^{99}\text{Tc}(\text{bipy})(\text{CO})_3)_3]^{99}\text{TcO}_4$

Соединение	$[\mu_3\text{-CO}_3(^{99}\text{Tc}(\text{bipy})(\text{CO})_3)_3]^{99}\text{TcO}_4$
Брутто формула	$\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_{12}\text{Tc}_3, \text{TcO}_4, (\text{CH}_3\text{CN})_{0.5}$
Молекулярный вес	1257.18
Сингония	Триклинная
Группа симметрии	$P\bar{1}$
a (Å)	10.2613(4)
b (Å)	16.1819(7)
c (Å)	16.1866(5)
α (°)	60.023(4)
β (°)	89.958(3)
γ (°)	89.890(3)
V (Å ³)	2328.19(17)
μ (mm ⁻¹)	10.110
Температура (К)	100(2)
Z	2
D_{calc} (g/cm ³)	1.793
Размер кристалла (mm ³)	0.07×0.01×0.004
Дифрактометра	Rigaku Oxford Diffraction XtaLAB Synergy S
Излучение	$\text{CuK}\alpha$
Диапазон углов 2θ (°)	8.62–140.00
Число рефлексов	25506
Единичные рефлекссы	8740
Рефлекссы с $ F_o \geq 4\sigma_F$	7419
R_{int}	0.0434
R_σ	0.0454
R_1 ($ F_o \geq 4\sigma_F$)	0.0423

$wR_2 (F_o \geq 4\sigma_F)$	0.0999
R_1 (all data)	0.0542
wR_2 (all data)	0.1049
S	1.079
$\rho_{\min}, \rho_{\max}, e/\text{\AA}^3$	-0.488, 0.902
CCDC	2281176

Таблица П9. Избранные межатомные расстояния в структуре $[\mu_3\text{-CO}_3(^{99}\text{Tc}(\text{bipy})(\text{CO})_3)_3]^{99}\text{TcO}_4 \cdot 0.5\text{CH}_3\text{CN}$.

Длины связей, \AA		Длины связей, \AA	
Tc1–O1	2.119(7)	Tc1A–O1A	2.122(7)
Tc1–N2	2.171(7)	Tc1A–N1A	2.168(7)
Tc1–N3	2.172(7)	Tc1A–N2A	2.169(7)
Tc1–C43	1.885(9)	Tc1A–C1A	1.885(9)
Tc1–C2	1.948(9)	Tc1A–C2A	1.939(9)
Tc1–C3	1.942(9)	Tc1A–C3A	1.939(9)
Tc2–O2	2.126(7)	Tc2A–O2A	2.129(7)
Tc2–N4	2.162(7)	Tc2A–N3A	2.168(7)
Tc2–N5	2.179(7)	Tc2A–N4A	2.162(7)
Tc2–C14	1.879(8)	Tc2A–C14A	1.887(8)
Tc2–C15	1.945(9)	Tc2A–C15A	1.942(9)
Tc2–C16	1.932(9)	Tc2A–C16A	1.944(9)
Tc3–O3	2.121(7)	Tc3A–O3A	2.135(7)
Tc3–N6	2.159(7)	Tc3A–N5A	2.165(7)
Tc3–N7	2.172(7)	Tc3A–N6A	2.172(7)
Tc3–C27	1.885(9)	Tc3A–C27A	1.887(9)
Tc3–C28	1.936(8)	Tc3A–C28A	1.933(9)
Tc3–C29	1.943(9)	Tc3A–C29A	1.939(9)

Таблица П10. Избранные углы в структуре $[\mu_3\text{-CO}_3(^{99}\text{Tc}(\text{bipy})(\text{CO})_3)_3]^{99}\text{TcO}_4 \cdot 0.5\text{CH}_3\text{CN}$.

Углы, °		Углы, °	
O1–Tc1–N2	82.3(3)	O1A–Tc1A–N1A	81.8(3)
O1–Tc1–N3	82.1(3)	O1A–Tc1A–N2A	81.8(2)
N2–Tc1–N3	74.9(3)	N1A–Tc1A–N2A	74.4(3)
C43–Tc1–O1	174.6(4)	C1A–Tc1A–O1A	174.3(4)
C43–Tc1–N2	93.7(3)	C1A–Tc1A–N1A	93.6(4)
C43–Tc1–N3	93.4(3)	C1A–Tc1A–N2A	93.8(3)
C43–Tc1–C2	88.3(4)	C1A–Tc1A–C2A	87.8(4)
C43–Tc1–C3	87.9(4)	C1A–Tc1A–C3A	88.3(4)
C2–Tc1–O1	95.8(3)	C2A–Tc1A–O1A	96.2(3)

C2-Tc1-N2	98.4(3)	C2A-Tc1A-N1A	98.8(4)
C2-Tc1-N3	173.1(4)	C2A-Tc1A-N2A	173.1(4)
C3-Tc1-O1	95.7(3)	C2A-Tc1A-C3A	87.9(4)
C3-Tc1-N2	173.6(4)	C3A-Tc1A-O1A	95.8(3)
C3-Tc1-N3	98.8(4)	C3A-Tc1A-N1A	173.1(4)
C3-Tc1-C2	87.9(4)	C3A-Tc1A-N2A	98.9(4)
O2-Tc2-N4	81.7(3)	O2A-Tc2A-N3A	82.2(3)
O2-Tc2-N5	81.9(3)	O2A-Tc2A-N4A	81.9(3)
N4-Tc2-N5	74.5(3)	N4A-Tc2A-N3A	74.9(3)
C14-Tc2-O2	174.6(4)	C14A-Tc2A-O2A	174.8(4)
C14-Tc2-N4	93.8(4)	C14A-Tc2A-N3A	93.7(4)
C14-Tc2-N5	94.1(4)	C14A-Tc2A-N4A	94.1(3)
C14-Tc2-C15	87.9(4)	C14A-Tc2A-C15A	87.8(4)
C14-Tc2-C16	88.6(4)	C14A-Tc2A-C16A	88.2(4)
C15-Tc2-O2	95.7(3)	C15A-Tc2A-O2A	95.9(3)
C15-Tc2-N4	98.9(4)	C15A-Tc2A-N3A	98.6(4)
C15-Tc2-N5	173.1(3)	C15A-Tc2A-N4A	173.4(4)
C16-Tc2-O2	95.6(3)	C15A-Tc2A-C16A	87.8(4)
C16-Tc2-N4	173.1(4)	C16A-Tc2A-O2A	95.6(3)
C16-Tc2-N5	98.9(4)	C16A-Tc2A-N3A	173.4(4)
C16-Tc2-C15	87.7(4)	C16A-Tc2A-N4A	98.6(4)
O3-Tc3-N6	82.0(3)	O3A-Tc3A-N5A	82.0(3)
O3-Tc3-N7	81.8(3)	O3A-Tc3A-N6A	82.4(3)
N6-Tc3-N7	74.5(3)	N5A-Tc3A-N6A	75.0(3)
C27-Tc3-O3	174.3(4)	C27A-Tc3A-O3A	174.9(4)
C27-Tc3-N6	93.5(3)	C27A-Tc3A-N5A	93.7(3)
C27-Tc3-N7	93.6(3)	C27A-Tc3A-N6A	93.8(3)
C27-Tc3-C28	88.5(4)	C27A-Tc3A-C28A	88.2(4)
C27-Tc3-C29	88.5(4)	C27A-Tc3A-C29A	88.1(4)
C28-Tc3-O3	95.7(3)	C28A-Tc3A-O3A	95.3(3)
C28-Tc3-N6	99.0(4)	C28A-Tc3A-N5A	98.5(4)
C28-Tc3-N7	173.2(4)	C28A-Tc3A-N6A	173.4(4)
C28-Tc3-C29	87.7(4)	C28A-Tc3A-C29A	87.8(4)
C29-Tc3-O3	95.6(3)	C29A-Tc3A-O3A	95.7(3)
C29-Tc3-N6	173.1(3)	C29A-Tc3A-N5A	173.4(4)
C29-Tc3-N7	98.8(3)	C29A-Tc3A-N6A	98.5(4)

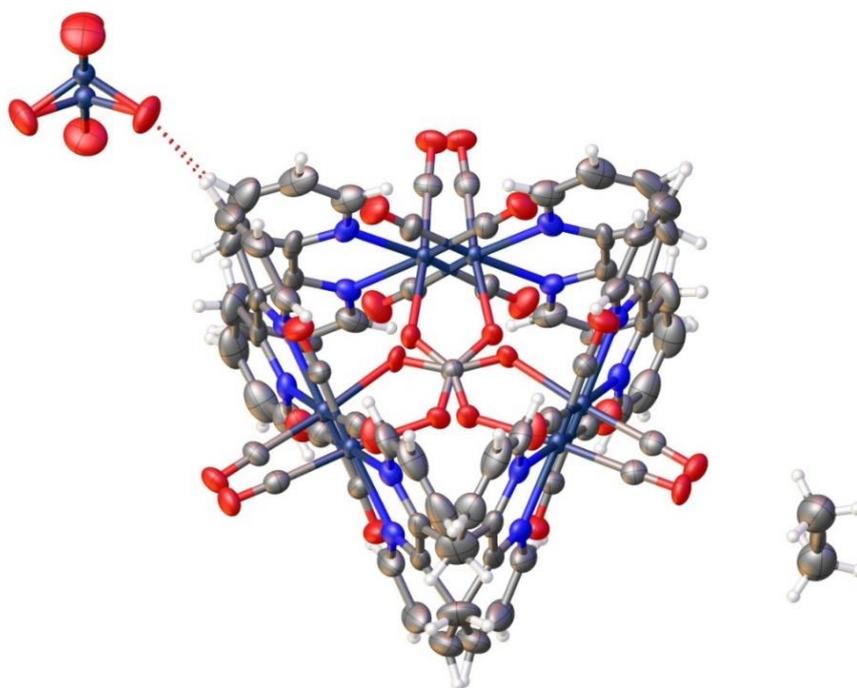


Рисунок П13. Симметрически неэквивалентный элемент структуры $[\mu_3\text{-CO}_3(^{99}\text{Tc}(\text{bipy})(\text{CO})_3)_3]^{99}\text{TcO}_4 \cdot 0.5\text{CH}_3\text{CN}$.

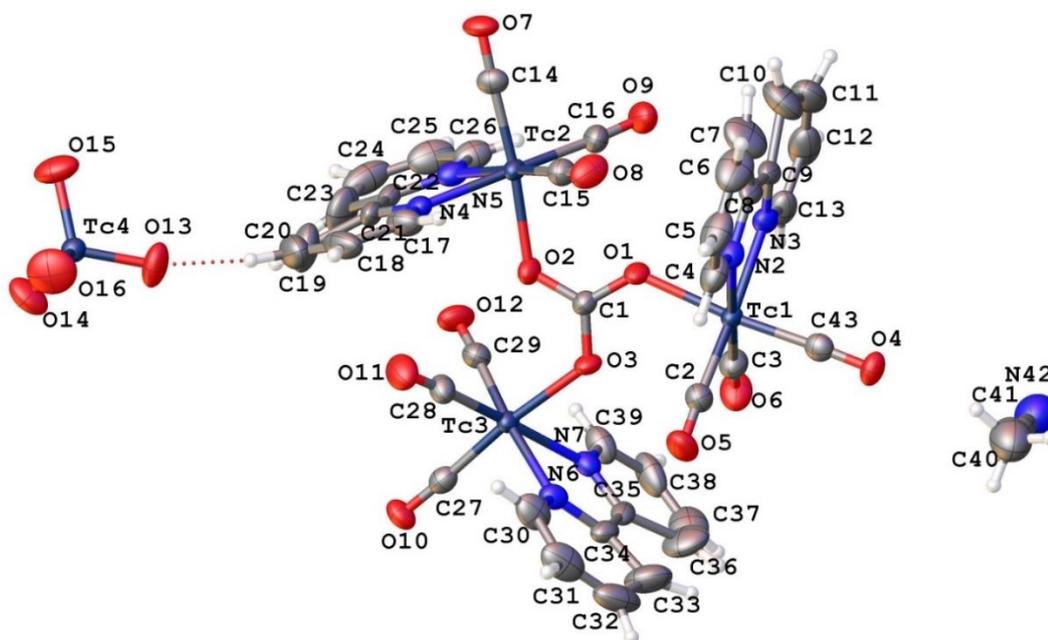


Рисунок П14. Схема маркировки трехъядерного комплекса и остаточных молекул в структуре $[\mu_3\text{-CO}_3(^{99}\text{Tc}(\text{bipy})(\text{CO})_3)_3]^{99}\text{TcO}_4 \cdot 0.5\text{CH}_3\text{CN}$.

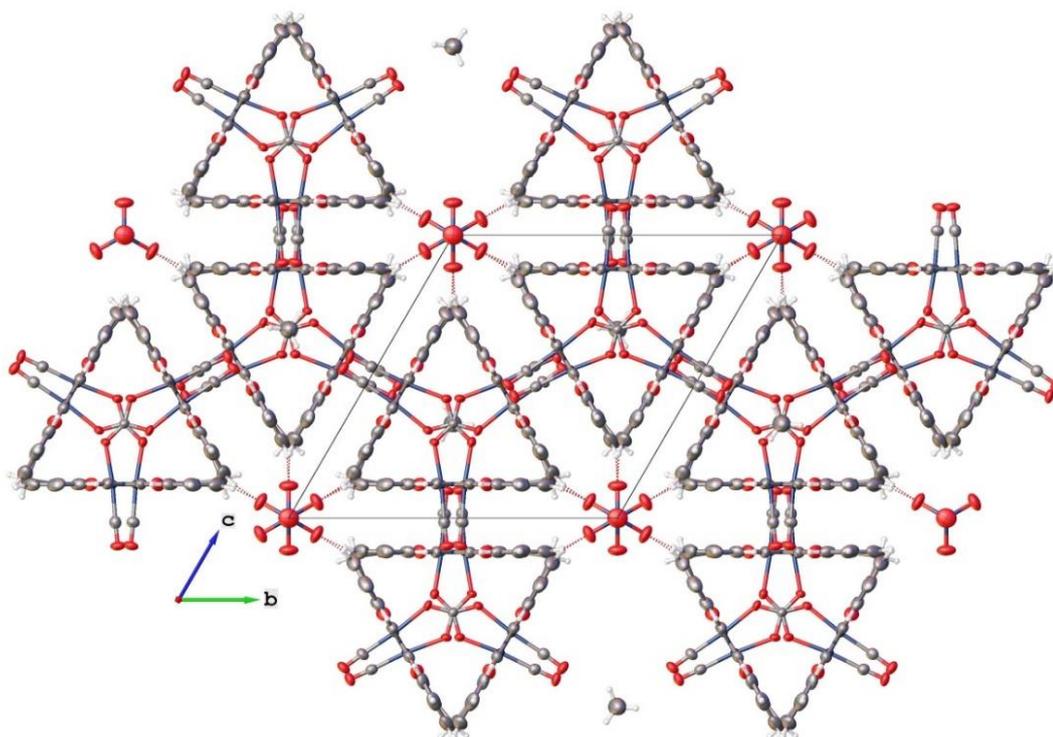


Рисунок П15. Молекулярная упаковка структуры $[\mu_3\text{-CO}_3(^{99}\text{Tc}(\text{bipy})(\text{CO})_3)_3]^{99}\text{TcO}_4 \cdot 0.5\text{CH}_3\text{CN}$.

Таблица П11. Кристаллографические параметры $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{phen})_2(\text{CO})_2]^{99}\text{TcO}_4$

Соединение	$[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{phen})_2(\text{CO})_2]^{99}\text{TcO}_4$
Брутто формула	$\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2\text{Tc}$, TcO_4
Молекулярный вес	678.25
Сингония	Monoclinic
Группа симметрии	$P2_1/c$
a (Å)	15.5182(3)
b (Å)	11.7394(2)
c (Å)	13.1223(2)
α (°)	90
β (°)	91.4569(18)
γ (°)	90
V (Å ³)	2389.76(7)
μ (mm ⁻¹)	9.853

Температура (К)	100(2)
Z	4
D_{calc} (g/cm ³)	1.880
Размер кристалла (mm ³)	0.08×0.04×0.003
Дифрактометра	Rigaku Oxford Diffraction XtaLAB Synergy S
Излучение	CuK α
Диапазон углов 2 θ (°)	5.70–140.00
Число рефлексов	14237
Единичные рефлексy	4362
Рефлексy с $ F_o \geq 4\sigma_F$	3711
R_{int}	0.0365
R_{σ}	0.0378
R_1 ($ F_o \geq 4\sigma_F$)	0.0430
wR_2 ($ F_o \geq 4\sigma_F$)	0.1087
R_1 (all data)	0.0513
wR_2 (all data)	0.1139
S	1.044
$\rho_{\text{min}}, \rho_{\text{max}}, e/\text{\AA}^3$	–0.800, 1.355
CCDC	2281177

Таблица П12. Избранные межатомные расстояния и углы в структуре $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{phen})_2(\text{CO})_2]\text{}^{99}\text{TcO}_4$.

Длины связей, \AA		Углы, °	
Tc1–N1	2.180(4)	N4A–Tc1–N2	165.8(3)
Tc1–N2	2.122(4)	N4A–Tc1–N3A	79.6(4)
Tc1–N3A	2.14(2)	N4–Tc1–N1	95.7(3)
Tc1–N3	2.261(19)	N4–Tc1–N3	74.3(4)
Tc1–N4A	2.093(11)	C1–Tc1–N1	90.33(19)
Tc1–N4	2.163(11)	C1–Tc1–N2	96.69(19)
Tc1–C1	1.896(6)	C1–Tc1–N3A	169.8(4)
Tc1–C2	1.879(6)	C1–Tc1–N3	175.1(4)

Углы, °		C1–Tc1–N4	100.8(3)
N1–Tc1–N3	89.6(5)	C2–Tc1–N1	171.73(19)
N2–Tc1–N1	77.03(15)	C2–Tc1–N2	96.1(2)
N2–Tc1–N3A	93.1(4)	C2–Tc1–N3A	95.9(5)
N2–Tc1–N3	88.1(3)	C2–Tc1–N3	94.7(5)
N2–Tc1–N4	161.2(3)	C2–Tc1–N4A	96.8(3)
N3A–Tc1–N1	89.1(5)	C2–Tc1–N4	92.2(3)
N4A–Tc1–N1	90.6(3)	C2–Tc1–C1	85.9(2)

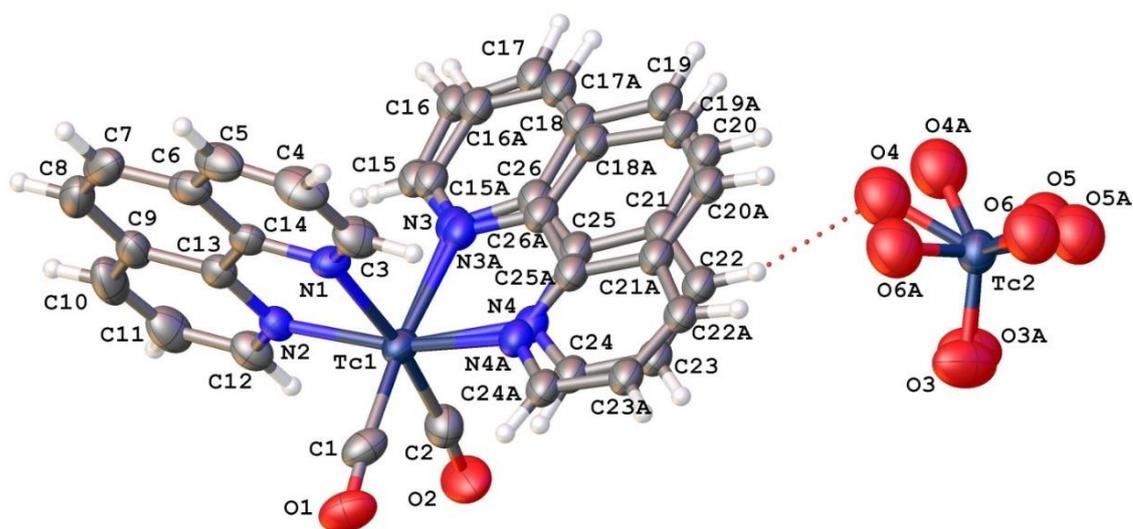


Рисунок П16. Симметрически неэквивалентный элемент структуры $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{phen})_2(\text{CO})_2]\text{}^{99}\text{TcO}_4$.

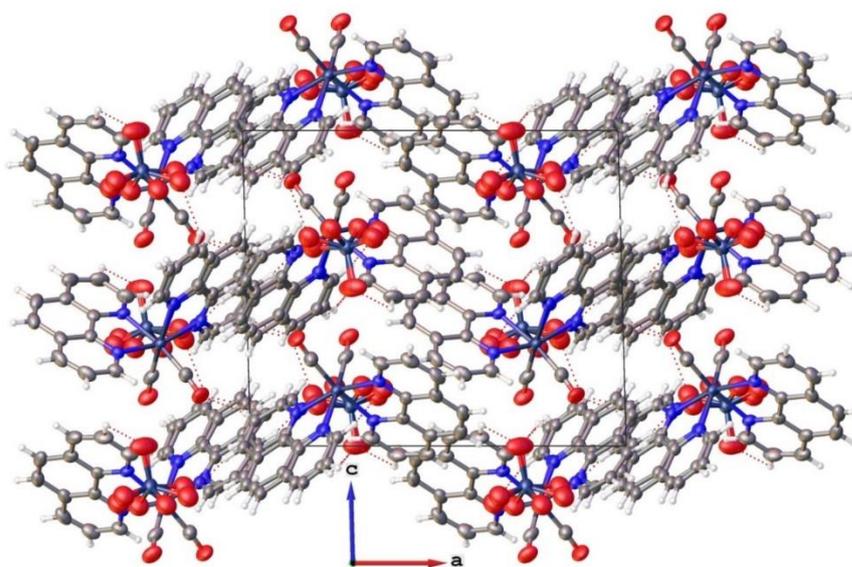


Рисунок П17. Молекулярная упаковка структуры $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{phen})_2(\text{CO})_2]\text{}^{99}\text{TcO}_4$.