

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА БИЯДЕРНЫХ КАРБОНИЛХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ТЕХНЕЦИЯ

$[\text{}^{99}\text{TcCl}(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)]_2$ ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ = АЦЕТИЛАЦЕТОН) И $[\text{}^{99}\text{TcCl}(\text{CO})_4]_2$

© 2024 г. Г. В. Сидоренко^{а, б, *}, А. Е. Мирославов^{а-в}, В. В. Гуржий^в, А. Р. Кочергина^{а-в},
А. П. Сахоненкова^{а, б}, М. Ю. Тюпина^{а, б}, Л. С. Чистый^г, Е. А. Печерцева^а

^аРадиевый институт им. В.Г. Хлопина, 194021, Санкт-Петербург, 2-й Мурунский пр., д. 28

^бОзерский технологический институт — филиал НИЯУ МИФИ, 456783, Озерск Челябинской обл., пр. Победы, д. 48

^вСанкт-Петербургский государственный университет, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9

^гНаучно-исследовательский институт гигиены, профпатологии и экологии человека Федерального медико-биологического агентства, 188663, Ленинградская обл., Всеволожский р-н., Кузьмовское г.п., г.п. Кузьмовский, ул.Заводская, зд. 6/2, корп. 93

*e-mail: gevasid@mail.ru

Получена 15.08.2024, после доработки 22.08.2024, принята к публикации 23.08.2024

Определена кристаллическая и молекулярная структура комплекса $[\text{}^{99}\text{TcCl}(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)]_2$ ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ = Насас — ацетилацетон), образовавшегося при длительном стоянии раствора $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{асас})(\text{CO})_4]$ в $\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3$, и его аналога, не содержащего органического лиганда — $[\text{}^{99}\text{TcCl}(\text{CO})_4]_2$. Оба комплекса содержат четырехчленный цикл $[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_2]$. Оставшиеся позиции в координационной сфере атома Тс заняты карбонильными лигандами, а в случае $[\text{}^{99}\text{TcCl}(\text{CO})_3(\text{Насас})]_2$ — также нейтральной молекулой ацетилацетона в енольной форме. В биядерном комплексе молекулы Насас находятся в *цис*-положении к атомам Cl в октаэдрическом окружении атомов Тс и в *транс*-положении друг к другу относительно кольца $[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_2]$. Проведен сравнительный анализ геометрических характеристик комплексов и их известных аналогов.

Ключевые слова: технеций, карбонильные комплексы, мостиковые галогенидные комплексы, ацетилацетон, кристаллическая и молекулярная структура.

DOI: 10.31857/S0033831124050027

ВВЕДЕНИЕ

Карбонил-β-дикетонаты технеция были впервые получены в нашей ранней работе [1]. Мы определили кристаллическую и молекулярную структуру двух представителей данного класса — $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{асас})(\text{CO})_3]_2$ и $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{асас})(\text{CO})_3(\text{Et}_2\text{NH})]$ (асас — анион ацетилацетона) [2]. Позднее был опубликован ряд работ, посвященных возможности использования карбонил-β-дикетонатов технеция в ядерной медицине [3–6]. В связи с этим важное значение имеет изучение условий образования и реакционной способности карбонил-β-дикетонатов технеция. В частности, они не всегда ведут себя как инертные координационные ядра, к которым могут быть присоединены те или иные лиганды, и могут вступать в различные превращения [5].

Поэтому мы возобновили исследования карбонил-β-дикетонатов технеция с целью углубленного изучения их реакционной способности. В процессе исследований нами было обнаружено, что при длительном стоянии раствора $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{асас})(\text{CO})_4]$ в CCl_4 с добавкой CDCl_3 образовалось небольшое количество кристаллов, идентифицированных методом рентгеноструктурного анализа как $[\text{}^{99}\text{TcCl}(\text{CO})_3(\text{Насас})]_2$ (Насас — ацетилацетон

в енольной форме). Настоящая работа посвящена сравнительному анализу структуры данного комплекса и соединения со сходным структурным мотивом $[\text{}^{99}\text{TcCl}(\text{CO})_4]$ с привлечением литературных данных для аналогичных соединений марганца и рения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

$[\text{}^{99}\text{TcX}(\text{CO})_5]$ (X = Cl, Br) получали автоклавным карбонилированием $\text{K}^{99}\text{TcO}_4$ смесью муравьиной и соответствующей галогеноводородной кислоты по ранее описанной процедуре [7]. Перед использованием пентакарбонильные комплексы дополнительно очищали сублимацией в форвакууме. Ацетилацетонат калия (Касас) был получен при реакции КОН с избытком ацетилацетона, избыток дикетона удаляли при нагревании в вакууме. Растворители CH_2Cl_2 и CCl_4 очищали путем дистилляции над P_2O_5 . Остальные реактивы были химически чистыми (Fluka и Sigma—Aldrich) и использовались без дополнительной очистки.

ИК спектры растворов регистрировали на спектрометре Simex FT-801 в диапазоне 1700–2400 cm^{-1} с использованием кювет с окнами из CaF_2 . Спектры ЯМР ^{99}Tc снимали на приборе Bruker Avance III 400 с рабочей частотой для ядер ^{99}Tc 90.06 МГц при

296 K, в качестве растворителя использовали CCl_4 с добавкой CDCl_3 . Содержание ^{99}Tc в образцах определяли спектрофотометрически с тиомочевинной [8] на спектрометре Mettler Toledo UV5. Спектрофотометрический анализ проводили с использованием кварцевых кювет высшего качества с длиной оптического пути 10 мм (Hellma Analytics, тип QS).

Раствор $[\text{Cp}^*\text{Tc}(\text{acac})(\text{CO})_4]$ в CCl_4 получали перемешиванием твердого $[\text{Cp}^*\text{TcBr}(\text{CO})_5]$ с трехкратным избытком калиевой соли ацетилацетона под слоем растворителя при комнатной температуре в течение 2 ч аналогично методике [1], контролируя полноту превращения методом ИК спектроскопии по характеристическим полосам $\nu(\text{CO})$. ИК спектр $[\text{Cp}^*\text{TcBr}(\text{CO})_5]$ (CCl_4 , ν , см^{-1}): 2152.4 сл, 2059.8 с, 1998.1 ср. ИК спектр $[\text{Cp}^*\text{Tc}(\text{acac})(\text{CO})_4]$ (CCl_4 , ν , см^{-1}): 2113.8 сл, 2025.1 с, 1998.1 с, 1951.8 с; литературные данные [1] (CCl_4 , ν , см^{-1}): 2115 сл, 2026 с, 1998 с, 1950 с. Выход $[\text{Cp}^*\text{Tc}(\text{acac})(\text{CO})_4]$ определен по содержанию ^{99}Tc по методике [8]: 87%.

$[\text{Cp}^*\text{TcBr}(\text{CO})_5] + \text{K}(\text{acac}) = [\text{Cp}^*\text{Tc}(\text{acac})(\text{CO})_4] + \text{KBr}\downarrow + \text{CO}\uparrow$.

Раствор тетракарбонилацетилацетонатного комплекса отделяли от осадка KBr путем фильтрования в инертной атмосфере. $[\text{Cp}^*\text{Tc}(\text{acac})(\text{CO})_4]$ сравнительно неустойчив [1], выделить его в твердом состоянии не удается. Его идентифицировали в растворе, помимо ИК спектроскопии, также методом ЯМР ^{99}Tc ($\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3$, δ , м.д.): -1068.8 .

После записи спектра ЯМР ^{99}Tc раствора $[\text{Cp}^*\text{Tc}(\text{acac})(\text{CO})_4]$ содержимое ампулы переносили в пенициллиновый флакон, который помещали в большой сосуд, содержащий P_2O_5 . Сосуд продували аргоном, герметично закрывали и помещали в холодильник при 8°C . При стоянии в течение полутора недель в пенициллиновом флаконе образовались кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного исследования.

Кристаллы $[\text{Cp}^*\text{TcCl}(\text{CO})_4]_2$ для сравнительного анализа получали кратковременным (5 мин) нагреванием раствора $[\text{Cp}^*\text{TcCl}(\text{CO})_5]$ в толуоле при 100°C согласно работе [9]. Из выпавшего при охлаждении осадка $[\text{Cp}^*\text{TcCl}(\text{CO})_4]_2$ (выход 37.5%) был выбран кристалл для рентгеноструктурного исследования.

Для проведения рентгеноструктурного эксперимента кристаллы соединений $[\text{Cp}^*\text{TcCl}(\text{CO})_4]_2$ (1) и $[\text{Cp}^*\text{TcCl}(\text{CO})_3(\text{Hacac})]_2$ (2) закрепляли на микродержателе и помещали на монокристалльный дифрактометр Rigaku XtaLAB Synergy-S, оснащенный плоским полупроводниковым высокоскоростным детектором отраженных рентгеновских лучей прямого действия HyPix-6000HE. Измерения проводили с использованием микрофокусного монохроматического MoK_α -излучения. Параметры элементарных ячеек (табл. 1) уточняли методом наименьших квадратов. Данные проинтегрированы с поправками на фон, Лоренца и поляризационные эффекты в программном комплексе CrysAlisPro [10]. Поправка

на поглощение введена в программном комплексе CrysAlisPro эмпирически с помощью сферических гармоник, реализованных в алгоритме шкалирования SCALE3 ABSPACK. Структуры решены с помощью алгоритма двойного пространства и уточнены с использованием программ SHELX [11,12], встроенных в комплекс OLEX2 [13]. Позиции атомов водорода рассчитаны по алгоритмам, заложенным в программном комплексе SHELX, где $U_{\text{iso}}(\text{H})$ установлено как $1.5U_{\text{eq}}(\text{C})$ при $\text{C}-\text{H}$ 0.98 Å для групп CH_3 и как $1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ при $\text{C}-\text{H}$ 0.95 Å для групп CH . Файлы CCDC 2376839 (1) и 2376840 (2) содержат дополнительные кристаллографические данные для этой работы и могут быть получены бесплатно из базы данных кристаллических структур органических соединений на сайте www.ccdc.cam.ac.uk/structures/.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Хотя биядерный комплекс $[\text{Cp}^*\text{TcCl}(\text{CO})_4]_2$ известен уже более 60 лет [14], его рентгеноструктурный анализ проведен не был. Ранее нами была определена структура $[\text{Cp}^*\text{TcI}(\text{CO})_4]_2$ [15], а также на основании порошковых данных была отмечена изоструктурность соединений $[\text{Cp}^*\text{TcX}(\text{CO})_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [9]. Выполненный нами в настоящей работе рентгеноструктурный анализ $[\text{Cp}^*\text{TcCl}(\text{CO})_4]_2$ подтвердил выводы, сделанные в ранней работе [9]. Как и остальные структурно исследованные соединения $[\text{MX}(\text{CO})_4]_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; \text{M} = \text{Tc}, \text{X} = \text{I}; \text{M} = \text{Re}, \text{X} = \text{Cl}, \text{I}$) [15–25], комплекс $[\text{Cp}^*\text{TcCl}(\text{CO})_4]_2$ кристаллизуется в моноклинной сингонии (пространственная группа $P2_1/c$). Все вышеуказанные комплексы имеют близкие (с учетом разницы в размерах атомов металлов и галогенов) параметры элементарной ячейки.

На рис. 1 показана молекулярная структура комплекса $[\text{Cp}^*\text{TcCl}(\text{CO})_4]_2$ (1), в табл. 2 приведены длины связей и валентные углы в координационной сфере комплекса. Упаковка молекул $[\text{Cp}^*\text{TcCl}(\text{CO})_4]_2$ в кристаллической ячейке показана на рис. 2.

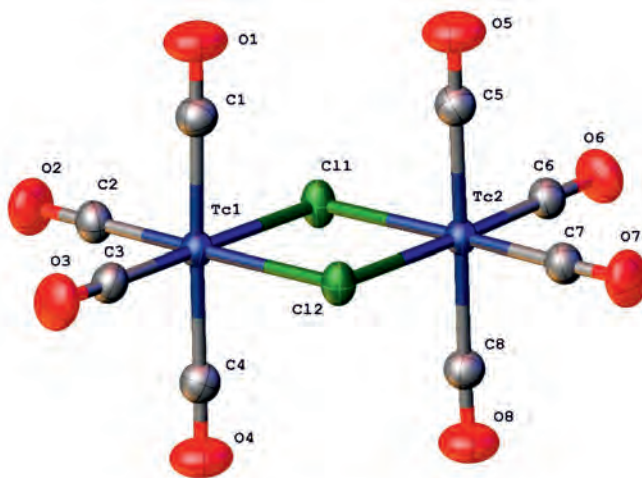
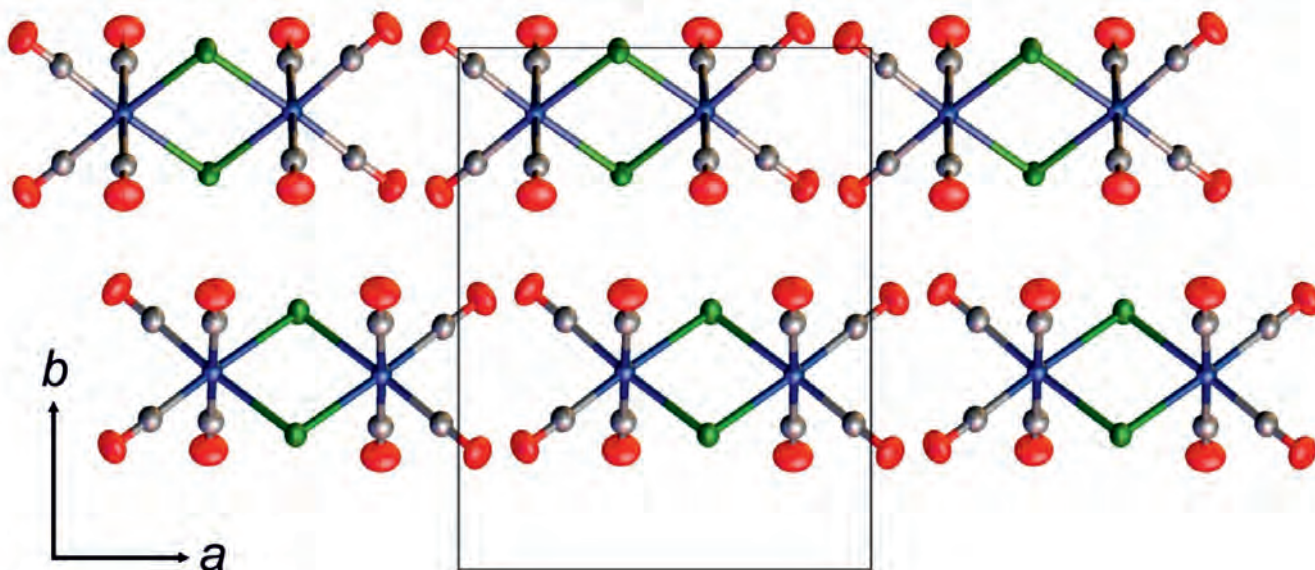


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса $[\text{Cp}^*\text{TcCl}(\text{CO})_4]_2$.

(a)



(б)

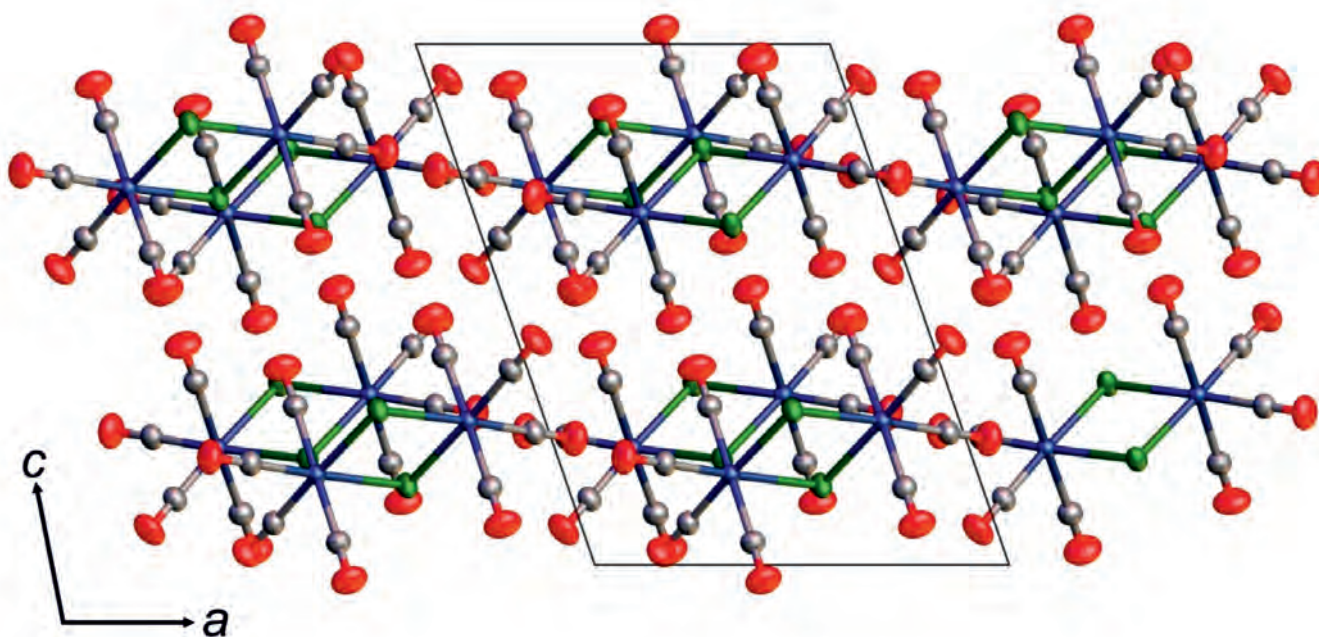


Рис. 2. Упаковка молекул $[\text{TcCl}(\text{CO})_4]_2$ в кристаллической решетке, проекция на плоскость ab (а) и ac (б). Показаны контуры элементарной ячейки.

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур **1** и **2***

Параметр	[⁹⁹ TcCl(CO) ₄] ₂ (1)	[⁹⁹ TcCl(CO) ₃ (Насас)] ₂ (2)
Формула	C ₈ Cl ₂ O ₈ Tc ₂	C ₁₆ H ₁₆ Cl ₂ O ₁₀ Tc ₂
Молекулярная масса	490.98	635.19
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Пространственная группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> , Å	9.7377(3)	10.1883(4)
<i>b</i> , Å	11.6572(4)	10.7757(3)
<i>c</i> , Å	12.9476(4)	12.6288(4)
α, град	90	88.746(2)
β, град	108.991(3)	66.390(3)
γ, град	90	62.648(4)
<i>V</i> , Å ³	1389.74(8)	1105.76(8)
<i>Z</i>	4	2
Размер кристалла, мм ³	0.08 × 0.02 × 0.002	0.07 × 0.05 × 0.03
μ, мм ⁻¹	2.403	1.540
<i>D</i> _{calc} , г/см ³	2.347	1.908
Температура, К	293(2)	150(2)
Излучение	MoK _α	MoK _α
Область измерений 2θ, град	6.57–60.00	6.72–60.00
Общее число рефлексов	23653	12155
Число независимых рефлексов	4043	5855
Число рефлексов с $ F_o \geq 4\sigma_F$	3224	4956
<i>R</i> _{int}	0.0649	0.0243
<i>R</i> _σ	0.0384	0.0361
<i>R</i> ₁ ($ F_o \geq 4\sigma_F$)	0.0274	0.0341
<i>wR</i> ₂ ($ F_o \geq 4\sigma_F$)	0.0661	0.0848
<i>R</i> ₁ (все данные)	0.0384	0.0432
<i>wR</i> ₂ (все данные)	0.0724	0.0911
<i>S</i>	1.022	1.041
ρ _{min} , ρ _{max} , e/Å ³	–0.493, 0.792	–0.890, 1.699
CCDC	2376839	2376840

* $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$, где $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$; $s = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)/(n - p)]^{1/2}\}$, где n – число рефлексов и p – число уточняемых параметров.

Основу кристаллической структуры **1** составляют димерные комплексы [TcCl(CO)₄]₂, которые можно представить как два Tc-центрированных октаэдра TcCl₂(CO)₄, соединенных по общему ребру из атомов Cl с образованием практически плоского четырехчленного цикла [Tc₂(μ-Cl)₂] (рис. 1). Торсионный угол ClTcClTc составляет 0.47°. В остальных ранее изученных соединениях [MX(CO)₄]₂ торсионный угол ХМХМ также близок к нулю. Димерный комплекс является симметрически независимой частью кристаллической структуры, а все формирующие его атомы занимают общие позиции. Элементы симметрии моноклинной пространственной группы *P*2₁/*c* связывают между собой соседние эквивалентные комплексы. Димерные комплексы уложены в цепочки,

ориентированные вдоль [1 0 0] (рис. 2, *a*). Цепочки, в свою очередь, формируют слоистый мотив перпендикулярно [0 0 1] (рис. 2, *б*). Экваториальные плоскости димеров в соседних цепочках ориентированы примерно параллельно плоскостям (–1 –3 5) и (–1 3 5). Связь Tc-содержащих комплексов друг с другом обеспечивается за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

Характерной чертой комплекса [⁹⁹TcCl(CO)₄]₂, как и остальных соединений [MX(CO)₄]₂, является существенная неэквивалентность связей Tc–C: связи, находящиеся в *транс*-положении друг к другу, в среднем примерно на 0.1 Å длиннее связей Tc–C в *транс*-положении к атомам галогена. Данная тенденция, отмеченная нами также для соединений [⁹⁹TcX(CO)₅]

Таблица 2. Избранные длины связей d и валентные углы ω в молекуле $[\text{TcCl}(\text{CO})_4]_2$ (1)

Связь	$d, \text{\AA}$	Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$
Tc1–Cl1	2.5187(6)	Tc1–Cl1–Tc2	97.09(2)	C4–Tc1–Cl1	89.08(8)
Tc1–Cl2	2.5215(6)	Tc1–Cl2–Tc2	96.93(2)	Cl1–Tc2–Cl2	82.87(2)
Tc1–C1	1.994(3)	Cl1–Tc1–Cl2	83.11(2)	C5–Tc2–Cl1	89.97(8)
Tc1–C2	1.901(3)	C1–Tc1–Cl1	88.84(8)	C5–Tc2–Cl2	88.60(8)
Tc1–C3	1.907(3)	C1–Tc1–Cl2	90.02(9)	C5–Tc2–C8	179.28(11)
Tc1–C4	2.018(3)	C1–Tc1–C4	178.60(12)	C6–Tc2–Cl1	93.59(8)
Tc2–Cl1	2.5246(6)	C2–Tc1–Cl1	93.94(8)	C6–Tc2–Cl2	176.42(8)
Tc2–Cl2	2.5279(6)	C2–Tc1–Cl2	177.00(8)	C6–Tc2–C5	90.86(11)
Tc2–C5	2.011(3)	C2–Tc1–C1	90.47(12)	C6–Tc2–C8	89.78(11)
Tc2–C6	1.913(3)	C2–Tc1–C3	89.02(12)	C7–Tc2–Cl1	176.98(8)
Tc2–C7	1.899(3)	C2–Tc1–C4	90.38(11)	C7–Tc2–Cl2	94.11(8)
Tc2–C8	2.019(3)	C3–Tc1–Cl1	176.93(9)	C7–Tc2–C5	89.96(11)
		C3–Tc1–Cl2	93.93(8)	C7–Tc2–C6	89.43(12)
		C3–Tc1–C1	90.33(11)	C7–Tc2–C8	90.38(11)
		C3–Tc1–C4	90.81(11)	C8–Tc2–Cl1	89.66(8)
		C4–Tc1–Cl1	89.98(8)	C8–Tc2–Cl2	90.73(8)

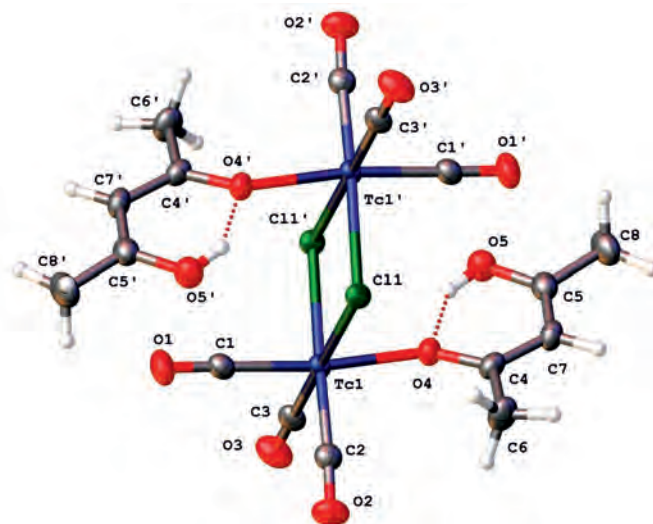
($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [26, 27], очевидно, обусловлена взаимным *транс*-влиянием двух π -акцепторных лигандов. Соответственно, связи $\text{C}=\text{O}$, находящиеся в *транс*-положении друг к другу, несколько короче (в среднем 1.126 $\text{\AA}$), чем связи $\text{C}=\text{O}$ в *транс*-положении к атомам Cl (в среднем 1.145 $\text{\AA}$). Длина связи $\text{Tc}-\text{Cl}$ (в среднем 2.523 $\text{\AA}$) больше, чем длина концевой связи $\text{Tc}-\text{Cl}$ в комплексе $[\text{TcCl}(\text{CO})_3]$ (2.4815 $\text{\AA}$ [26]), но меньше, чем длина связи $\text{Tc}-\mu_3-\text{Cl}$ в тетрамерном комплексе $[\text{TcCl}(\text{CO})_3]_4$ (2.5590 $\text{\AA}$ [28]). Однако, как и в случае иодидных аналогов [15], удлинение связи $\text{Tc}-\text{Cl}$ при образовании мостиков сравнительно невелико, т.е. атом Cl при координации к атому Tc в значительной степени сохраняет свою донорную способность. Это объясняет высокую устойчивость мостиковых галогенидных комплексов технеция.

Биядерный комплекс $[\text{TcCl}(\text{CO})_3(\text{Насас})]_2$ является первым структурно охарактеризованным примером технециевых соединений типа $[\text{TcX}(\text{CO})_3\text{L}]_2$ (X – галогенид-ион, L – монодентатный нейтральный лиганд). Ряд соединения данного вида ($\text{L} = \text{TGF}$, ацетонитрил, пиридин) был получен в нашей ранней работе [29], однако выводы об их строении были сделаны только на основании ИК спектров и результатов химического анализа. На рис. 3 показана молекулярная структура комплекса, в табл. 3 приведены длины связей и валентные углы в координационной сфере комплекса. Упаковка молекул $[\text{TcCl}(\text{CO})_3(\text{Насас})]_2$ в кристаллической ячейке показана на рис. 4.

Основу кристаллической структуры **2** также составляют димерные комплексы из двух Tc-центрированных октаэдров, связанных по общему ребру из атомов Cl (рис. 3). Как и в комплексе $[\text{TcCl}(\text{CO})_4]_2$, структурным ядром данного

комплекса является четырехчленный цикл $[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_2]$. Он является плоским, средняя длина связи $\text{Tc}-\text{Cl}$ составляет 2.519 $\text{\AA}$ и мало отличается от средней длины связи $\text{Tc}-\text{Cl}$ в комплексе $[\text{TcCl}(\text{CO})_4]_2$. В кристаллической структуре **2** располагаются два кристаллографически неэквивалентных димера, геометрические различия между ними незначительны. Димерный комплекс является центросимметричным с расположением центра инверсии в середине параллелограмма TcClTcCl . Таким образом, кристаллографически неэквивалентной является только половина атомов, формирующих каждый из димеров.

Длины связей $\text{Tc}-\text{C}$ (среднее значение 1.900 $\text{\AA}$) практически одинаковы для связей, расположенных

Рис. 3. Молекулярная структура комплекса $[\text{TcCl}(\text{CO})_3(\text{Насас})]_2$.

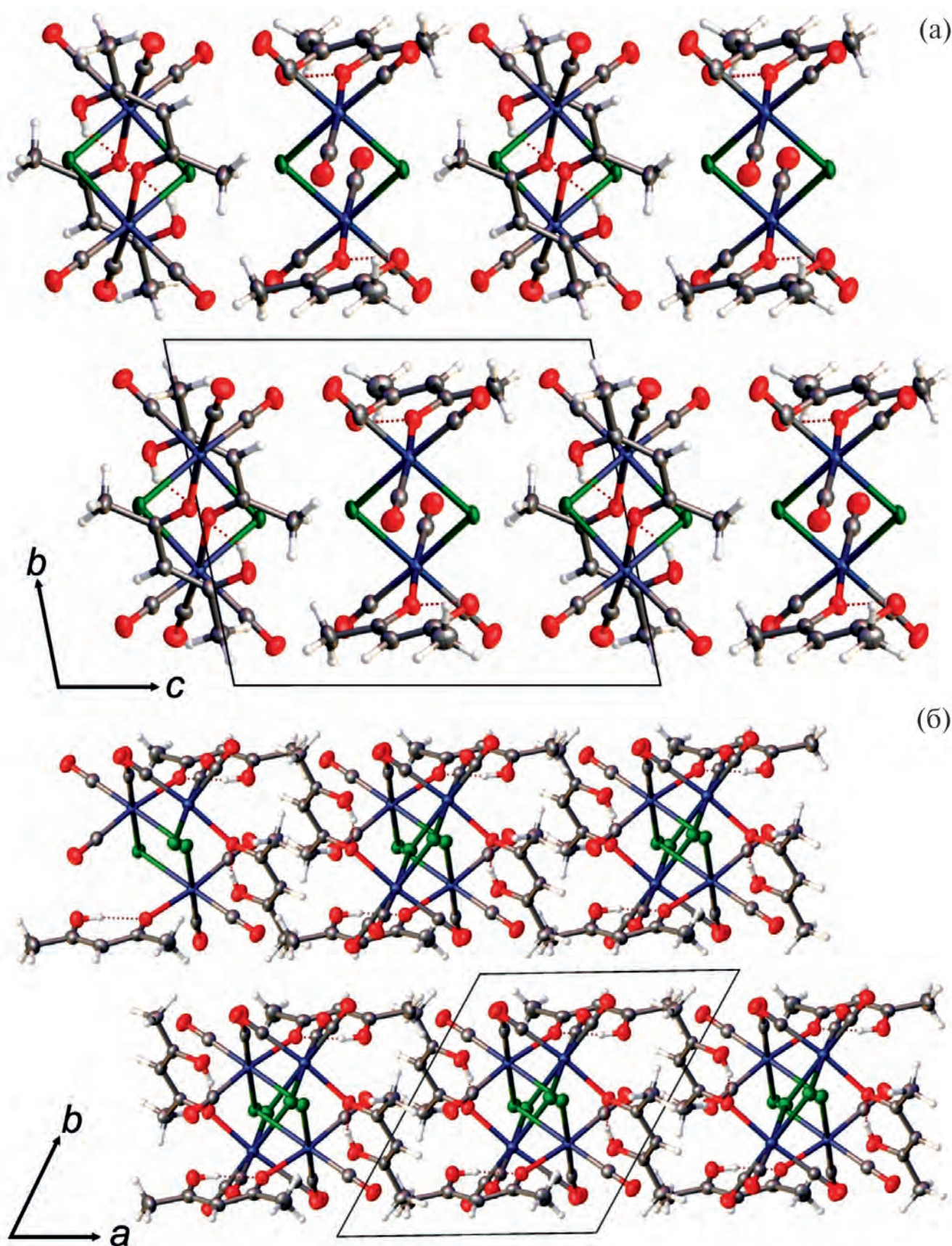


Рис. 4. Упаковка молекул $[\text{TcCl}(\text{CO})_3(\text{Насас})]_2$ в кристаллической решетке, проекция на плоскость bc (а) и ab (б). Показаны контуры элементарной ячейки.

Таблица 3. Избранные длины связей d и валентные углы ω в молекулах $[^{99}\text{TcCl}(\text{CO})_3(\text{Насас})]_2$ (2)

Связь	d , Å	Угол	ω , град	Угол	ω , град
Tc1—Cl1	2.5165(8)	Tc1—Cl1—Tc1'	97.85(3)	Tc1A—Cl1A—Tc1A'	97.64(2)
Tc1—Cl1'	2.5212(8)	Cl1—Tc1—Cl1'	82.15(3)	Cl1A—Tc1A—Cl1A'	82.36(2)
Tc1—O4	2.180(2)	O4—Tc1—Cl1	79.08(6)	O4A—Tc1A—Cl1A	81.37(6)
Tc1—C1	1.901(3)	O4—Tc1—Cl1'	85.51(6)	O4A—Tc1A—Cl1A'	85.67(6)
Tc1—C2	1.898(3)	C1—Tc1—Cl1	93.80(10)	C1A—Tc1A—Cl1A	93.69(10)
Tc1—C3	1.901(3)	C1—Tc1—Cl1'	93.18(10)	C1A—Tc1A—Cl1A'	91.46(10)
Tc1A—Cl1A	2.5192(8)	C1—Tc1—O4	172.26(11)	C1A—Tc1A—O4A	172.82(11)
Tc1A—Cl1A'	2.5098(7)	C1—Tc1—C3	87.19(14)	C1A—Tc1A—C2A	89.44(13)
Tc1A—O4A	2.172(2)	C2—Tc1—Cl1	94.82(10)	C2A—Tc1A—Cl1A'	176.09(10)
Tc1A—C1A	1.899(3)	C2—Tc1—Cl1'	176.84(10)	C2A—Tc1A—Cl1A	95.24(10)
Tc1A—C2A	1.904(3)	C2—Tc1—O4	99.82(11)	C2A—Tc1A—O4A	90.93(11)
Tc1A—C3A	1.892(3)	C2—Tc1—C1	87.92(14)	C3A—Tc1A—Cl1A	176.42(9)
		C2—Tc1—C3	86.08(13)	C3A—Tc1A—Cl1A'	94.09(10)
		C3—Tc1—Cl1	178.68(9)	C3A—Tc1A—O4A	98.87(11)
		C3—Tc1—Cl1'	96.93(10)	C3A—Tc1A—C1A	88.31(14)
		C3—Tc1—O4	93.40(11)	C3A—Tc1A—C2A	88.32(13)

в *транс*-положении к атомам Cl и O, и близки к длинам связей Tc—C в *транс*-положении к атомам Cl в комплексе $[^{99}\text{TcCl}(\text{CO})_4]_2$ (среднее значение 1.905 Å).

Молекулы Насас координированы монодентатно через карбонильный атом кислорода (O4) кетонной формы ацетилацетона. Связь Tc—O (средняя длина 2.176 Å) примерно на 0.05 Å длиннее, чем в комплексе с бидентатно координированным анионом асас (2.128 Å [2]). Молекулы Насас располагаются в апикальных позициях октаэдров Tc в *транс*-положении друг к другу относительно кольца $[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_2]$. Енольная гидроксигруппа O5H образует H-связь с карбонильным атомом кислорода той же молекулы Насас (O4...O5 = 2.561(4) Å; табл. 4, рис. 3). Плоскости ацетилацетонатных лигандов соседних димеров расположены параллельно друг другу. В случае первого димера плоскости располагаются на нормальном расстоянии между неполными циклами (O4—C4—C7—C5—O5) молекул 3.512(4) Å с параллельным смещением 1.70(1) Å. В случае второго димера реализуется более дальний нормальный контакт между неполными циклами молекул (O4A—C4A—C7A—C5A—O5A) — 3.647(4) Å, но с меньшим смещением — 0.67(1) Å. Таким образом, можно определить данные контакты как стекинг-взаимодействие, причем в первом случае система контактов организована примерно вдоль [1 –4 2], а во втором — примерно вдоль [2 2 1]. Димерные комплексы в структуре 2 формируют цепочки, вытянутые вдоль [1 0 0], которые, в свою очередь, уложены в слои, ориентированные параллельно (0 1 0) (рис. 4). Между собой димеры связываются за счет слабых водородных связей C—H...O и ван-дер-ваальных взаимодействий (табл. 4), причем наиболее плотную систему H-связей образует второй димер, все атомы H которого формируют

Таблица 4. Водородные связи в структуре $[\text{TcCl}(\text{CO})_3(\text{Насас})]_2$ (2)

D—H...A	D—H, Å	H...A, Å	D...A, Å	Угол DHA, град
O5—H5...O4	0.84	1.84	2.562(3)	142.8
O5—H5...Cl1	0.84	2.91	3.495(3)	128.6
O5A—H5A...O4A	0.84	1.84	2.560(3)	143.1
O5A—H5A...Cl1A	0.84	3.06	3.644(3)	128.7
C6—H6A...O1A	0.98	2.70	3.585(5)	150.0
C6—H6B...O3A	0.98	3.01	3.873(5)	147.3
C6—H6C...Cl1	0.98	2.89	3.662(4)	136.2
C6—H6C...O5A	0.98	2.54	3.370(5)	142.8
C6A—H6AA...O1	0.98	2.65	3.450(5)	139.5
C6A—H6AA...Cl1A	0.98	2.95	3.681(4)	132.5
C6A—H6AB...O5	0.98	2.69	3.590(4)	153.5
C6A—H6AA...O2	0.98	2.68	3.509(5)	142.8
C7A—H7A...O5	0.95	2.68	3.525(4)	148.0
C8A—H8AA...O2	0.98	2.67	3.391(5)	130.9
C8A—H8AB...O2A	0.98	2.67	3.553(5)	149.5
C8A—H8AC...O1A	0.98	2.68	3.554(5)	148.6

связи, тогда как у первого димера слабые H-связи образует только одна группа CH₃ (табл. 4).

транс-Положение лигандов L относительно кольца $[\text{M}_2\text{X}_2]$ имеет место в подавляющем большинстве структурно изученных родственных комплексов $[\text{MX}(\text{CO})_3\text{L}]_2$ (M = Mn, Re; X = Cl, Br). Оно отмечено в комплексах Mn и Re с L = тетрагидрофуран [30, 31], ацетонитрил [32, 33], пивалонитрил [34], пиридин [35], производное бензимидазола

[36], трис(циклогексил)фосфин [37], 3,3-диметилтиетан [38]. Нами найдено только два примера комплексов с *цис*-расположением монодентатных лигандов L относительно кольца $[M_2X_2]$ [39, 40], причем последний из них также представляет собой комплекс с нейтральной молекулой β -дикетона — $[ReCl(CO)_3(бензоилацетон)]_2$. В данном комплексе, как и в нашем комплексе $[^{99}TcCl(CO)_3(Насас)]_2$, дикетон координирован монодентатно в кетенольной форме через ацетильный атом кислорода, однако реализуется другой стереоизомер. Стабилизация комплекса с *цис*-расположением молекул дикетона может быть связана с π – π -взаимодействиями между кетенольными и фенильными группами. В структуре [40] реализуется внутримолекулярный стекинг неполных колец кетенольного фрагмента (нормальное расстояние 3.311(5) Å со смещением 0.09(1) Å). В межмолекулярный стекинг вовлечены бензольное кольцо одного димера и неполное кольцо кетенольного фрагмента соседнего димера (нормальное расстояние 3.531(5) Å со смещением 1.69(1) Å). Таким образом, в структуре [40] реализуется спиральная система стекинговых взаимодействий комплексов вдоль [0 0 1]. Отметим также, что в данном комплексе торсионный угол ClReClRe аномально велик (9.46°), тогда как в комплексах с *транс*-положением лигандов L кольцо MXMX плоское.

В комплексах $[MX(CO)_3L]_2$ с O-донорным лигандом L (тетрагидрофуран, β -дикетон) разница в длинах связи M–C с группами CO, находящимися в *транс*-положении к атому галогена и к органическому лиганду, незначительна. Она становится заметной при переходе к комплексам $[ReCl(CO)_3L]$ с лигандами L, проявляющими определенные π -акцепторные свойства: фосфином [37] и карбеном [39] (связь Tc–C в *транс*-положении к органическому лиганду длиннее на 0.05–0.07 Å), приближаясь к уровню, характерному для $[ReCl(CO)_4]$ (около 0.08 Å).

В заключение кратко обсудим вероятный путь образования комплекса $[^{99}TcCl(CO)_3(Насас)]_2$. По-видимому, источником хлора и водорода (метод рентгеноструктурного анализа не позволяет различать изотопы атомов) является дейтерохлороформ, добавляемый к раствору вещества в CCl_4 для записи спектра ЯМР. К сожалению, попытки целенаправленного синтеза данного комплекса по реакции $[^{99}TcCl(CO)_3]$ или $[^{99}TcCl(CO)_4]_2$ с чистым ацетилацетоном или его раствором в CCl_4 или CH_2Cl_2 с варьированием соотношения реагентов, температуры и времени реакции, а также по реакции $[^{99}Tc(асас)(CO)_4]$ в CCl_4 с сухим HCl не увенчались успехом, выделить индивидуальный кристаллический комплекс из реакционных смесей не удалось.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлены структуры ранее не известного комплекса $[^{99}TcCl(CO)_3(Насас)]_2$ и известного, но ранее

не изученного методом рентгеноструктурного анализа комплекса $[^{99}TcCl(CO)_4]_2$. Проведен сравнительный анализ с ранее изученными родственными комплексами марганца, технеция и рения. Обсуждены проявления эффекта *транс*-влияния в структурах комплексов. Комплекс $[^{99}TcCl(CO)_3(Насас)]_2$ является первым структурно исследованным примером биядерных технециевых комплексов вида $[^{99}TcX(CO)_3L]$ с четырехчленным ядром $[Tc_2(\mu-X)_2]$, где X = галоген, L – органический лиганд. Образование данного комплекса указывает на ограниченную устойчивость карбонил- β -дикетонатных комплексов технеция(I).

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгеновские исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования» (проект 118201839).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 22-13-00057.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в связи с публикацией данной статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисова И.В., Мирославов А.Е., Сидоренко Г.В., Суглобов Д.Н., Шербакова Л.Л. // Радиохимия. 1991. Т. 33. № 4. С. 28–32.
2. Сидоренко Г.В., Григорьев М.С., Гуржий В.В., Кривовичев С.В., Мирославов А.Е., Суглобов Д.Н. // Радиохимия. 2010. Т. 52. № 2. С. 126–131; Sidorenko G.V., Grigor'ev M.S., Gurzhiy V.V., Krivovichev S.V., Miroslavov A.E., Suglobov D.N. // Radiochemistry. 2010. Vol. 52. N 2. P. 145–151. <https://doi.org/10.1134/S1066362210020050>
3. Sagnou M., Benaki D., Triantis C., Tsotakos T., Psycharis V., Raptopoulou C.P., Pirmettis I., Papadopoulos M., Pelecanou M. // Inorg. Chem. 2011. Vol. 50. N 4. P. 1295–1303. <https://doi.org/10.1021/ic102228u>
4. Triantis C., Tsotakos T., Tsoukalas C., Sagnou M., Raptopoulou C., Terzis A., Psycharis V., Pelecanou M., Pirmettis I., Papadopoulos M. // Inorg. Chem. 2013. Vol. 52. N 22. P. 12995–13003. <https://doi.org/10.1021/ic401503b>
5. Benny P.D., Fugate G.A., Ganguly T., Twamley B., Bučar D.-K., MacGillivray L.R. // Inorg. Chim. Acta. 2011. Vol. 365. N 1. P. 356–362. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2010.09.050>

6. Sagnou M., Tsoukalas C., Triantis C., Raptopoulou C.P., Terzis A., Pirmettis I., Pelecanou M., Papadopoulos M. // *Inorg. Chim. Acta*. 2010. Vol. 363. N 8. P. 1649–1653.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2010.01.004>
7. Miroslavov A.E., Lumpov A.A., Sidorenko G.V., Levitskaya E.M., Gorshkov N.I., Suglov D.N., Alberto R., Braband H., Gurzhiy V.V., Krivovichev S.V., Tananaev I.G. // *J. Organomet. Chem.* 2008. Vol. 693. N 1. P. 4–10.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2007.09.032>
8. Акопов Г.А., Криницын А.П., Царенко А.Ф. // *Радиохимия*. 1987. Т. 29. № 5. С. 589–593.
9. Мирославов А.Е., Сидоренко Г.В., Борисова И.В., Легин Е.К., Лычев А.А., Суглобов Д.Н. // *Радиохимия*. 1990. Т. 32. № 6. С. 14–21.
10. *CrysAlisPro*. Rigaku Oxford Diffraction. Version 1.171.42.102a. 2023.
11. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr., Sect. A*. 2015. Vol. 71. P. 3–8.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
12. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr., Sect. C*. 2015. Vol. 71. P. 3–8.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
13. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. Vol. 42. N 2. P. 339–341.
14. Hileman J.C., Huggins D.K., Kaesz H.D. // *Inorg. Chem.* 1962. Vol. 1. N 4. P. 933–938.
<https://doi.org/10.1021/ic50004a048>
15. Григорьев М.С., Мирославов А.Е., Сидоренко Г.В., Суглобов Д.Н. // *Радиохимия*. 1997. Т. 39. № 3. С. 207–209; Grigor'ev M.S., Miroslavov A.E., Sidorenko G.V., Suglov D.N. // *Radiochemistry*. 1997. Vol. 39. N 3. P. 205–207.
16. Vega A., Calvo V., Manzur J., Spodine E., Saillard J.-Y. // *Inorg. Chem.* 2002. Vol. 41. N 21. P. 5382–5387.
<https://doi.org/10.1021/ic020234e>
17. Zeng H., Ju J., Hua R. // *Tetrahedron Lett.* 2011. Vol. 52. N 30. P. 3926–3928.
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2011.05.093>
18. Dahl L.F., Wei C.-H. // *Acta Crystallogr.* 1963. Vol. 16. N 7. P. 611–616.
<https://doi.org/10.1107/S0365110X6300164X>
19. Darst K.P., Lenhert P.G., Lukehart C.M., Warfield L.T. // *J. Organomet. Chem.* 1980. Vol. 195. N 3. P. 317–324.
[https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)93314-X](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)93314-X)
20. Clegg W., Morton S. // *Acta Crystallogr., Sect. B*. 1978. Vol. 34. N 5. P. 1707–1709.
<https://doi.org/10.1107/S0567740878006421>
21. Haghiri A., Lerner H.-W., Bolte M. // *Acta Crystallogr., Sect. E*. 2006. Vol. 62. N 3. P. i72–i73.
<https://doi.org/10.1107/S1600536806005885>
22. Yan Z., Yuan X., Zhao Y., Zhu C., Xie J. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018. Vol. 57. N 39. P. 12906–12910.
<https://doi.org/10.1002/anie.201807851>
23. Wang D., Dong J., Fan W., Yuan X., Han J., Xie J. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. Vol. 59. N 22. P. 8430–8434.
<https://doi.org/10.1002/anie.201916305>
24. Murray B.S., Prior T.J. CCDC 2089065: Experimental Crystal Structure Determination, 2021.
<https://doi.org/10.5517/CCDC.CSD.CC283V6G>
25. Davies J.A., El-Ghanam M., Pinkerton A.A. // *Acta Crystallogr., Sect. C*. 1991. Vol. 47. N 7. P. 1356–1358.
<https://doi.org/10.1107/S010827019100015X>
26. Сидоренко Г.В., Гуржий В.В., Мирославов А.Е., Сузова О.В., Кривовичев С.В., Лумпов А.А., Суглобов Д.Н. // *Радиохимия*. 2009. Т. 51. № 3. С. 207–212; Sidorenko G.V., Gurzhii V.V., Miroslavov A.E., Sizova O.V., Krivovichev S.V., Lumpov A.A., Suglov D.N. // *Radiochemistry*. 2009. Vol. 51. N 3. P. 237–243.
<https://doi.org/10.1134/S1066362209030047>
27. Григорьев М.С., Мирославов А.Е., Сидоренко Г.В., Суглобов Д.Н. // *Радиохимия*. 1997. Т. 39. № 3. С. 204–206; Grigor'ev M.S., Miroslavov A.E., Sidorenko G.V., Suglov D.N. // *Radiochemistry*. 1997. Vol. 39. N 3. P. 202–204.
28. Батулин Н.А., Григорьев М.С., Крючков С.В., Мирославов А.Е., Сидоренко Г.В., Суглобов Д.Н. // *Радиохимия*. 1994. Т. 36. № 3. С. 199–201.
29. Борисова И.В., Мирославов А.Е., Сидоренко Г.В., Суглобов Д.Н. // *Радиохимия*. 1991. Т. 33. № 3. С. 1–8.
30. Wong A.C.C., Wilkinson G., Hussain B., Motevalli M., Hursthouse M.B. // *Polyhedron*. 1988. Vol. 7. N 15. P. 1363–1370.
[https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)80386-1](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)80386-1)
31. Calderazzo F., Mavani I.P., Vitali D., Bernal I., Korp J.D., Atwood J.L. // *J. Organomet. Chem.* 1978. Vol. 160. N 1. P. 207–222.
[https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)91214-2](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)91214-2)
32. Carballo R., Garcia-Martinez E., Pereiras-Gabian G., Vazquez-Lopez E.M. // *Z. Naturforsch. B*. 2003. Vol. 58. P. 1021–1023.
33. Mukiza J., Gerber T.I.A., Hosten E.C., Betz R. // *Z. Kristallogr.—New Cryst. Struct.* 2014. Vol. 229. N 4. P. 355–356.
<https://doi.org/10.1515/ncrs-2014-0184>
34. Forshaw A.P., Bontchev R.P., Smith J.M. // *Inorg. Chem.* 2007. Vol. 46. N 10. P. 3792–3794.
<https://doi.org/10.1021/ic070187w>
35. Zdanovich V.I., Lobanova I.A., Petrovskii P.V., Batsanov A.S., Struchkov Yu.T., Kolobova N.E. // *Russ. Chem. Bull.* 1987. Vol. 36. P. 1500–1503.
<https://doi.org/10.1007/BF01557534>
36. Van Niekerk X., Gerber T.I.A., Hosten E.C. // *Polyhedron*. 2021. Vol. 203. ID 115171.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115171>
37. Flörke U. // *Acta Crystallogr., Sect. C*. 1999. Vol. 55. IUC 9900119.
<https://doi.org/10.1107/S0108270199098777>
38. Adams R.D., Belinski J.A., Chen L. // *Organometallics*. 1992. Vol. 11. N 12. P. 4104–4108.
<https://doi.org/10.1021/om00060a029>

39. Bezuidenhout D.I., Lotz S., Landman M., Liles D.C. // *Inorg. Chem.* 2011. Vol. 50. N 4. P. 1521–1533. <https://doi.org/10.1021/ic101784w>
40. Fredette M.C., Lock C.J.L. // *Can. J. Chem.* 1973. Vol. 51. N 7. P. 1116–1122. <https://doi.org/10.1139/v73-165>

Crystal and Molecular Structure of Binuclear Technetium Carbonyl Chloride Complexes: $[\text{}^{99}\text{TcCl}(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)]_2$ ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2 = \text{Acetylacetone}$) and $[\text{}^{99}\text{TcCl}(\text{CO})_4]_2$

G. V. Sidorenko^{a, b, *}, A. E. Miroslavov^{a–c}, V. V. Gurzhiy^c, A. R. Kochergina^{a–c}, A. P. Sakhonenkova^{a, b}, M. Yu. Tyupina^{a, b}, L. S. Chisty^d, and E. A. Pechertseva^a

^a*Khlopin Radium Institute, 2-i Murinskii pr. 28, St. Petersburg, 194021 Russia*

^b*Ozyorsk Institute of Technology, Branch of National Research Nuclear University MEPhI, pr. Pobedy 48, Ozyorsk, Chelyabinsk oblast, 456783 Russia*

^c*St. Petersburg State University, Universitetskaya nab. 7/9, St. Petersburg, 199034 Russia*

^d*Research Institute of Hygiene, Professional Pathology, and Human Ecology, Federal Medical-Biological Agency, Zavodskaya ul. 6/2, korp. 93, Kuzmolovskii, Vsevolzhsk raion, Leningrad oblast, 188663 Russia*

*e-mail: gevasid@mail.ru

Received August 15, 2024; revised August 23, 2024; accepted August 23, 2024

The crystal and molecular structures of the complex $[\text{}^{99}\text{TcCl}(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)]_2$ ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2 = \text{Hacac} = \text{acetylacetone}$) formed in the course of prolonged standing of a $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{acac})(\text{CO})_4]$ solution in $\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3$ and of its analog containing no organic ligand, $[\text{}^{99}\text{TcCl}(\text{CO})_4]_2$, were determined. Both complexes contain a $[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ four-membered ring. The remaining sites in the coordination sphere of the Tc atom are occupied by carbonyl ligands, and in the case of $[\text{}^{99}\text{TcCl}(\text{CO})_3(\text{Hacac})]_2$, also by the neutral acetylacetone molecule. The Hacac molecules in the binuclear complex are in the *cis* position to the Cl atoms in the octahedral surrounding of the Tc atoms and in the *trans* position to each other relative to the $[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ ring. A comparative analysis of the geometries of the complexes and their known analogs was performed.

Keywords: technetium, carbonyl complexes, bridging halide complexes, acetylacetone, crystal and molecular structure.