

文章编号: 0253-9950(2000)04-0207-07

[Tc(CO)₃(H₂O)₃]⁺ 及其几个衍生物的 结构和成键

王东琪¹, 褚泰伟¹, 王祥云¹, 刘伯里²

(1. 北京大学 技术物理系, 北京 100871; 2. 北京师范大学 化学系, 北京 100875)

摘要: 用从头计算分子轨道法(ab initio MO)计算了 [Tc(CO)₃(H₂O)₃]⁺ 及它的几个衍生物的几何结构和成键。结果表明, CO 的反位影响使处于其反位的 H₂O、脂肪胺、R₂S、噻吩与 fac- Tc(CO)₃⁺ 核不能形成稳定的配合物, 但具有接受能力的芳香胺与 fac- Tc(CO)₃⁺ 核能生成热力学稳定的配合物。

关键词: 钨; 羰基化合物; 结构; 成键; 从头计算分子轨道法

中图分类号: O614.7⁺ 12 **文献标识码:** A

众所周知,除 Ni(CO)₄ 可以在常温常压下由金属 Ni 粉与 CO 直接反应制备以外, Fe、Co 等与 CO 的反应由于动力学的原因,需要在高温高压下才能实现。大多数过渡元素不能直接与 CO 反应,它们的羰基化合物需要通过还原羰基反应制备,反应条件一般都很苛刻^[1]。Tc 和 Re 的羰基化合物传统上需在高温高压条件下制备^[2,3]。1998 年 Alberto 等发现^[4~7],在 0.1 MPa 的 CO 气氛下,用 NaBH₄ 还原 TcO₄⁻ 或 ReO₄⁻ 的生理盐水溶液,可在 75 °C 下 30 min 内制得它们的羰基化合物 [M(CO)₃(H₂O)₃]⁺, 产率大于 95 %。虽然电子组态为 d⁶ 的 Tc(I) 和 Re(I) 的配合物对于配位体取代反应通常呈惰性,但上述配合物中的 H₂O 分子很容易被含 N 或 S 的配位体取代。他们的发现为制备新的 Tc 和 Re 羰基化合物提供了一个简便的方法,也为 ⁹⁹Tc^m、¹⁸⁶Re 和 ¹⁸⁸Re 的生物和医学应用开辟了一条新的途径。Alberto 等利用带咪唑基的双功能连接剂,通过咪唑基取代 [⁹⁹Tc^m(CO)₃(H₂O)₃]⁺ 中的一个 H₂O 分子将 ⁹⁹Tc^m 标记到单克隆抗体上,可望用于肿瘤的诊断。迄今已用单晶 X 射线衍射法测定了 [Tc(PADA)(CO)₃]、[Tc(CN-Bu^t)₃(CO)₃]⁺、[Re(Im)₃(CO)₃]⁺、[ReBr(His)(CO)₃] 及 fac [Re(bpy)(CO)₃(COOMe)] 等的结构 (PADA 为 2-氨基吡啶-N,N-二乙酸, CN-Bu^t 为特丁基异腈, Im 为咪唑), 但关于这类化合物的电子结构方面的研究尚未见报道。本文计算 [Tc(CO)₃(H₂O)₃]⁺ 及

收稿日期: 2000-03-20; 修订日期: 2000-07-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (29731020-2)

作者简介: 王东琪 (1975 -), 男, 河南南阳人, 在读硕士, 无机化学专业

它的几个衍生物的结构,以期对于这类化合物的性质做出解释。

1 计算方法

采用 Gaussian 98 for Windows(简称 G98W)程序^[8],几何优化在 RHF/STO-3G^{*}水平上进行。由于 G98W 将 Tc 的原子质量设为 1,因此,化合物的热力学函数无法算得。

2 结果和讨论

为了检验计算结果的可靠性,首先计算了 $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{CN-Bu}^t)_3]^+$ 的几何结构,结果列入表 1。几何优化结果表明,孤立分子具有预期的 C_{3v} 对称性。X 射线衍射实验证明,晶体中的分子只具有 C_s 对称性。键长的计算值与实验值的最大偏差约为 3.5%,键角的计算值与实验值的最大偏差约为 4.5%,二者基本符合。假想的孤立分子不同于实际晶体中有序堆积的分子可能是造成计算值与实验值有差别的原因之一。

从表 1 可以看出, $\text{Tc-CN}^t\text{Bu}^t$ 键在 $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{CN-Bu}^t)_3]^+$ 中比在 $[\text{Tc}(\text{CN-Bu}^t)_6]^+$ 中(平均 202.9 pm^[9]) 的长, Tc-CO 键在 $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{CN-Bu}^t)_3]^+$ 中比在 $[\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$ 中(199.67 pm,见表 2) 的短,而 C-O 键在 $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{CN-Bu}^t)_3]^+$ 中比在 $[\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$ 中(114.86 pm,见表 2) 的长,说明 RNC 形成反馈键的能力弱于 CO。

表 1 $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{CN-Bu}^t)_3]^+$ 的若干键长和键角的计算结果

Table 1 The calculated values of some selected bond lengths and bond angles for $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{CN-Bu}^t)_3]^+$

键长(bond length)/pm			键角(bond angle)/(°)		
键 (bond)	文献[4] (ref. 4)	计算值 (calculated)	键角 (bond angle)	文献[4] (ref. 4)	计算值 (calculated)
Tc—C(1)	196.3	190.5	C(1)—Tc—C(2)	91.66	93.1
Tc—C(2)	197.5	190.5	C(1)—Tc—C(4)	88.18	89.8
Tc—C(3)	209.7	211.3	C(2)—Tc—C(4)	91.41	89.8
Tc—C(4)	208.2	211.3	C(2)—Tc—C(3)	173.7	175.9
C(1)—O(1)	113.7	115.7	C(4)—Tc—C(3)	84.25	87.2
C(2)—O(2)	113.4	115.7	O(1)—C(1)—Tc	178.2	178.5
C(3)—N(3)	114.4	116.2	O(2)—C(2)—Tc	176.9	178.5
N(3)—C(31)	146.9	148.7	N(3)—C(3)—Tc	170.6	178.4
C(4)—N(4)	115.5	116.2	N(4)—C(4)—Tc	173.2	178.4
N(4)—C(41)	145.8	148.7	C(3)—N(3)—C(31)	173.7	178.9
			C(4)—N(4)—C(41)	174.6	179.1

$[\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$ 、 $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ 和 $[\text{Tc}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ 的几何优化计算结果列入表 2。表 2 中, $l(\text{Tc}-\text{C})$ 表示 Tc 与羰基 C 之间的键长, $l(\text{Tc}-\text{O})$ 表示 Tc 与配位 H_2O 的 O 之间的键长, $l(\text{C}-\text{O})$ 表示羰基 C 与 O 之间的键长。 $E(\text{HOMO})$ 为最高占据轨道的能量, $E(\text{LUMO})$ 为最低空轨道能量, $E_g = E(\text{LUMO}) - E(\text{HOMO})$ 。 $Q(\text{Tc})$ 代表 Tc 上的净电荷, $\text{OP}(\text{Tc}-\text{O})$ 、 $\text{OP}(\text{Tc}-\text{C})$ 和 $\text{OP}(\text{C}-\text{O})$ 表示 $\text{Tc}-\text{O}$ 、 $\text{Tc}-\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{O}$ 键的重叠集居数(overlap population, 或称键的电子集居数)。

表 2 说明:(1) 由于 H_2O 分子是一个纯给予体,没有接受能力,在 $[\text{Tc}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ 中,6

个 H₂O 分子的配位使 Tc 原子具有负的净电荷,最高占据轨道(Tc 的 t_{2g} 轨道)能量很高,使配合物不稳定,Tc(IV)容易被氧化。实验证明,在没有强的 π -配位体或 π -键合配位体(π -bonding ligand)存在时,无论用什么还原剂还原 TcO₄⁻ 都不能生成 [Tc(H₂O)₆]⁺。(2) CO 分子是一个 π -配位体,具有很强的接受能力,在 [Tc(CO)₆]⁺ 中,6 个 CO 分子的配位使 Tc 原子具有比较高的正净电荷,最高占据轨道(Tc 的 t_{2g} 轨道)能量很低,使得该配合物对于氧化反应稳定,Tc(IV)不容易被氧化。(3)在八面体的 Tc(IV)配合物中存在类似于平面四边形配合物的(热力学)反位影响。在 [Tc(CO)₃(H₂O)₃]⁺ 中,Tc—C 键比 [Tc(CO)₆]⁺ 的 Tc—C 键的键长短 6.6%,键的重叠集居数高 10%。表明前者的 Tc—C 键比后者的要强。另一方面,[Tc(CO)₃(H₂O)₃]⁺ 中的 C—O 键比 [Tc(CO)₆]⁺ 的 C—O 键的键长长 0.87%,键的 OP 小 4.7%,表明前者的 C—O 键比后者的要弱。以上事实说明,没有接受能力的 H₂O 分子取代 [Tc(CO)₆]⁺ 中的 CO 使得处于其反位的 CO 与 Tc 间的 π -反馈键得到加强,而 C—O 键相应地被削弱。说明 CO 具有比 H₂O 强得多的反位影响。这种情况与平面四边形配合物的反位影响顺序是一致的。比较 [Tc(H₂O)₆]⁺ 和 [Tc(CO)₃(H₂O)₃]⁺ 的 Tc—O 键的键长(缩短 2.5%)和键 OP(增加 25.7%)发现,CO 取代 H₂O 分子使得处于反位的 H₂O 与 Tc(IV)之间的 Tc—O 键增强,这是由于 CO 的反馈键移去了一部分由于 H₂O 配位授予 Tc 的负电荷,有利于 H₂O 的配位,Tc—O 键的重叠集居数增高,键长缩短。

表 2 [Tc(CO)₆]⁺、[Tc(CO)₃(H₂O)₃]⁺和 [Tc(H₂O)₆]⁺ 的几何优化计算结果Table 2 The optimized geometry of [Tc(CO)₆]⁺, [Tc(CO)₃(H₂O)₃]⁺ and [Tc(H₂O)₆]⁺

配合物(complexes)	[Tc(H ₂ O) ₆] ⁺	[Tc(CO) ₆] ⁺	[Tc(CO) ₃ (H ₂ O) ₃] ⁺
$l(\text{Tc}-\text{C})/\text{pm}$	-	199.67	187.18
$l(\text{Tc}-\text{O})/\text{pm}$	220.96	-	215.33
$l(\text{C}-\text{O})/\text{pm}$	-	114.86	15.87
$E(\text{HOMO})/\text{a. u.}$	-0.136 79	-0.415 84	-0.357 4
$E(\text{LUMO})/\text{a. u.}$	0.273 08	0.026 60	0.101 2
$E_g/\text{a. u.}$	0.409 6	0.442 4	0.458 6
$Q(\text{Tc})/\text{a. u.}$	-0.070 52	0.309 5	0.374 6
$\text{OP}(\text{Tc}-\text{C})/\text{a. u.}$	-	0.443 4	0.492 6
$\text{OP}(\text{Tc}-\text{O})/\text{a. u.}$	0.233 6	-	0.293 6
$\text{OP}(\text{C}-\text{O})/\text{a. u.}$	-	1.080 6	1.032 0

注(notes): a. u. 为原子单位,能量的原子单位为 Hartree, 1 a. u. (能量) = 1 Hartree = 27.211 6 eV。Q 和 OP 的 a. u. 单位为基本电荷 e , 1 a. u. (电荷) = 1.602 189 2 $\times 10^{-19}$ C。(a. u. presents the atomic unit. The atomic unit of energy is Hartree, 1 a. u. (energy) = 1 Hartree = 27.211 6 eV. The atomic unit for Q and OP is the elementary electric charge e , 1 a. u. (charge) = 1.602 189 2 $\times 10^{-19}$ C)

考虑假想的歧化反应:



略去溶剂效应,这一反应的焓变为:

$$H = (E_A + E_B - 2E_{AB})/2 =$$

$$[-4830.9819 \text{ a. u.} + (-4613.4347 \text{ a. u.}) - 2 \times (-4722.3003 \text{ a. u.})] / 2 = 0.092 \text{ a. u.} = 2.50 \text{ eV} (241.2 \text{ kJ/mol}).$$

这一反应前后的粒子数和电荷状态都没有变化,熵变可以忽略,因而 $G - H > 0$,这一歧化反应不会发生。这就解释了 Alberto 等人在 CO 存在下还原 TcO_4^- 得到的产物是 $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$,而不是 $[\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$ 。

表 3 列出了脂肪胺 NMe_3 与四氢咪唑 (H_4Im) (Im 为咪唑,下同) 和芳香胺咪唑取代 $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ 中的 H_2O 分子所得配合物 $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})\text{L}_1\text{L}_2]^+$ 的有关的键长和电子集居数分析的数据。

表 3 含氮配合物 $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})\text{L}_1\text{L}_2]^+$ 中的一些键长和电子集居数的计算结果

Table 3 The calculated values of some selected bond lengths and electron population in some nitrogen-containing complexes $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})\text{L}_1\text{L}_2]^+$

配位体 (ligands)	$\text{L}_1 = \text{H}_2\text{O}$ $\text{L}_2 = \text{NMe}_3$	$\text{L}_1 = \text{H}_2\text{O}$ $\text{L}_2 = \text{Im}$	$\text{L}_1 = \text{H}_2\text{O}$ $\text{L}_2 = \text{ImNO}_2$	$\text{L}_1 = \text{H}_4\text{Im}$ $\text{L}_2 = \text{Im}$
$l(\text{Tc}-\text{C})/\text{pm}$	186.88	186.81	186.12	185.98
$l(\text{C}-\text{C})/\text{pm}$	187.45	185.96	187.01	186.36
$l(\text{Tc}-\text{C})/\text{pm}$	186.28	187.41	187.53	187.09
$l(\text{Tc}-\text{L})/\text{pm}$	216.08	215.92	216.41	217.71
$l(\text{Tc}-\text{L}_1)/\text{pm}$	217.18	216.50	216.02	227.53
$l(\text{Tc}-\text{L}_2)/\text{pm}$	235.10	221.37	222.47	222.63
$E(\text{HOMO})/\text{a. u.}$	-0.3474	-0.3334	-0.3442	-0.3249
$E(\text{LUMO})/\text{a. u.}$	0.1059	0.1038	0.0297	0.1115
$E_g/\text{a. u.}$	0.4533	0.4372	0.3709	0.4174
$Q(\text{Tc})/\text{a. u.}$	0.4118	0.4042	0.4047	0.4364
$\text{OP}(\text{Tc}-\text{C})/\text{a. u.}$	0.4922	0.4872	0.4968	0.4924
$\text{OP}(\text{Tc}-\text{C})/\text{a. u.}$	0.4852	0.4964	0.4872	0.4862
$\text{OP}(\text{Tc}-\text{C})/\text{a. u.}$	0.4838	0.4898	0.4876	0.4948
$\text{OP}(\text{Tc}-\text{L})/\text{a. u.}$	0.2960	0.2928	0.2934	0.2888
$\text{OP}(\text{Tc}-\text{L}_1)/\text{a. u.}$	0.2918	0.2918	0.2942	0.3116
$\text{OP}(\text{Tc}-\text{L}_2)/\text{a. u.}$	0.3052	0.3474	0.3328	0.3462

注 (notes): 表中 $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, C 表示处于 L_1 反位的 C , C 表示处于 L_2 反位的 C ($\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, C denotes the carbon atom trans to L_1 , C denotes the carbon atom trans to L_2)

比较 $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NMe}_3)]^+$ 和 $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Im})]^+$ 可以看出,芳香胺取代物的 $\text{Tc}-\text{N}$ 键比脂肪胺取代物的 $\text{Tc}-\text{N}$ 键的键长约短 14 pm,键的 OP 高约 0.04 a. u., $\text{Tc}-\text{O}$ 键长短 0.68 pm, Tc 上的净电荷减少 0.007 6 a. u.。在模型化合物 $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_4\text{Im})(\text{Im})]^+$ 中, $\text{Tc}-\text{N}(\text{Im})$ 比 $\text{Tc}-\text{N}(\text{H}_4\text{Im})$ 短 4.9 pm,键的 OP 高 0.034 6 a. u.。相应的 $\text{Tc}-\text{C}$ 键长和键的 OP 分别长 0.73 pm 和高 0.008 6 a. u.。脂肪胺比芳香胺的给予能力强,因此 Tc 与芳香胺的 N 之间的键比较强,不可能主要起源于配键。用芳香胺代替脂肪胺使得 Tc 上的净电荷减小, $\text{Tc}-\text{N}$ 键的 OP 增大,这可解释为芳香胺具有能量较低的空反键 π^* 轨道,可以接受来自 $\text{Tc}(d)$ 的 d 电子。因此,芳香胺的 $\text{Tc}-\text{N}$ 键具有一定程度的反馈键性质,这与

Cotton 和 Wilkinson 将芳香胺列为 酸^[10]一致。这就解释了 Alberto 等人观察到的脂肪胺基本上不能取代 [Tc(CO)₃(H₂O)₃]⁺ 中的 H₂O 分子,而芳香胺则与之形成稳定配合物的实验事实^[6]。表 4 还说明,硝基取代咪唑中的氢对其与 Tc(CO)₃⁺ 配位的影响很小。配合物 [⁹⁹Tc^m(CO)₃(H₂O)₃]⁺ 中的 H₂O 容易被诸如咪唑这样的芳香胺取代生成热力学稳定、动力学惰性的配合物,对于用它来标记多肽、蛋白质及核酸等生物分子特别有利,这已经被 Alberto 等的实验所证实。

表 4 列出了 [Tc (CO)₃ (H₂O)₂ (SMe₂)]⁺、[Tc (CO)₃ (H₂O)₂ (thiophene)]⁺ 和 [Tc (CO)₃ (H₂O) (SMe₂) (thiophene)]⁺ (thiophene = 噻吩) 的分子轨道计算结果。

表 4 含硫配合物 [Tc(CO)₃(H₂O)L₁L₂]⁺ 中的一些键长和电子集居数的计算结果

Table 4 The calculated values of some selected bond lengths and electron population in some sulfur-containing complexes [Tc(CO)₃(H₂O)L₁L₂]⁺

配位体 (ligands)	L ₁ = H ₂ O	L ₁ = H ₂ O	L ₁ = SMe ₂
	L ₂ = SMe ₂	L ₂ = 噻吩 (thiophene)	L ₂ = 噻吩 (thiophene)
<i>l</i> (Tc—C)/pm	186.78	187.58	187.13
<i>l</i> (Tc—C)/pm	186.62	186.90	189.66
<i>l</i> (Tc—C)/pm	190.34	189.39	189.24
<i>l</i> (Tc—L)/pm	217.01	216.94	218.42
<i>l</i> (Tc—L ₁)/pm	216.80	216.49	240.48
<i>l</i> (Tc—L ₂)/pm	238.97	240.68	239.27
<i>E</i> (HOMO)/a. u.	-0.3510	-0.3524	-0.3509
<i>E</i> (LUMO)/a. u.	0.0905	0.0830	0.0819
<i>E_g</i> /a. u.	0.4415	0.4354	0.4528
<i>Q</i> (Tc)/a. u.	0.2786	0.2883	0.1829
O P(Tc—C)/a. u.	0.4854	0.4794	0.4824
O P(Tc—C)/a. u.	0.4976	0.4952	0.4684
O P(Tc—C)/a. u.	0.4604	0.4650	0.4620
O P(Tc—L)/a. u.	0.2900	0.2966	0.2988
O P(Tc—L ₁)/a. u.	0.2958	0.2970	0.4224
O P(Tc—L ₂)/a. u.	0.4248	0.3858	0.4018

注 (notes): 表中 L = H₂O, C 表示处于 L₁ 反位的 C, C 表示处于 L₂ 反位的 C (L = H₂O, C denotes the carbon atom trans to L₁, C denotes the carbon atom trans to L₂)

一般认为含 S 配位体中的 S 可以利用其 3*d* 空轨道接受来自中心原子的 *d* 原子轨道 (八面体配位场中为 *t_{2g}* 轨道) 上的电荷,形成反馈键^[10]。噻吩中 S 与环上的其余 4 个 C 原子的共轭作用很弱, S—C 键级为 1.1777,基本上是单键。噻吩中 S 上的正净电荷 (0.1318 a. u.) 比甲硫醚 Me₂S 中 S 上的净电荷 (0.05712 a. u.) 高,因此 给予能力比后者弱。从表 4 可以看出,硫醚和噻吩的 接受能力都相当弱,且二者差别不大。因此,预计含硫单齿配位体不能与 Tc(CO)₃ 核形成稳定的配合物。Alberto 等发现,硫醚与 fac-Tc(CO)₃⁺ 配位很弱,只能在非水溶液中形成配合物,反应速度很慢。根据从平面四边形配合物取代反应动力学数据总结出来的配位体反位效应顺序,含 S 配位体的反位效应比类似结构的含 N 配位体强。因此,作为离去基团的反应速率比脂肪胺慢。利用含硫配位体作为离去基团的动力学惰性仍有可能用含硫的多齿配位体作标记 fac-⁹⁹Tc^m(CO)₃⁺ 到生物大分子的双功能连接剂。

3 结 论

用从头计算分子轨道法计算了 $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ 及它的几个衍生物的几何结构和成键。结果表明, (1) Alberto 等在 CO 存在下用 NaBH_4 还原 TcO_4^- 得到的产物之所以是 $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$, 而不是 $[\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$ 或 $[\text{Tc}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$, 是因为前者歧化为后二者的反应具有大的正焓变; (2) CO 的反位影响使处于其反位的 H_2O 、脂肪胺、 R_2S 、噻吩与 $\text{fac-Tc}(\text{CO})_3^+$ 核不能形成稳定的配合物; (3) 具有接受能力的芳香胺与 $\text{fac-Tc}(\text{CO})_3^+$ 能生成热力学稳定的配合物; (4) $[\text{}^{99}\text{Tc}^m(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ 可以作为制备 ${}^{99}\text{Tc}^m$ 标记的放射性药物的前体。

参考文献:

- [1] 雪维尔 DF, 阿特金斯 PW, 兰福德 CH. 无机化学[M]. 高亿慈, 史启祯, 曾克慰, 等译. 第二版. 北京: 高等教育出版社, 1997. 608 ~ 609.
- [2] Casey CP. The Manganese Group[M]. New York: Elsevier Science. 1995. 151 ~ 166.
- [3] Spradau TW, Edwards WB, Anderson CJ, et al. Synthesis and Biological Evaluation of $\text{Tc-}^{99\text{m}}$ -cyclopentadienylcarbonyltechnetium-labeled Octreotide[J]. Nucl Med Biol, 1999, 26: 1 ~ 7.
- [4] Alberto R, Schibli R, Schubiger PA, et al. Reactions With the Technetium and Rhenium Carbonyl Complexes $(\text{NEt}_4)_2[\text{MX}_3(\text{CO})_3]$ — Synthesis and Structure of $[\text{Tc}(\text{CN-Bu}^t)_3(\text{CO})_3](\text{NO}_3)$ and $(\text{NEt}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3(\text{CO})_6]$ [J]. Polyhedron, 1996, 15: 1 079 ~ 1 089.
- [5] Alberto R, Schibli R, Egli A, et al. A Novel Organometallic Aqua Complex of Technetium for the Labeling of Biomolecules — Synthesis of $[\text{}^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{OH}_2)_3(\text{CO})_3]^+$ in Aqueous Solution and Its Reaction With a Bifunctional ligand[J]. J Am Chem Soc, 1998, 120: 7 987 ~ 7 988.
- [6] Waibel R, Alberto R, Willuda J, et al. Stable One-Step Technetium- ${}^{99\text{m}}$ Labeling of His-Tagged Recombinant Proteins With a Novel $\text{Tc}(\text{CO})_3$ -Carbonyl Complex[J]. Nature Biotechnology, 1999, 17: 895 ~ 900.
- [7] Gibson DH, Sleadd BA, Wij A. *fac-Re*(bpy)(CO)₃(COOMe): A Model Metallo-carboxylate Complex of Rhenium With a Bipyridyl Ligand[J]. J Chem Crystallog, 1999, 29: 619.
- [8] Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, et al. Gaussian 98[M]. Revision A. 7. Pittsburgh PA: Gaussian Inc, 1998.
- [9] Tulip TH, Calabrese J, Kronauge JF, et al. The X-ray Molecular Structures of Hexakis(*t*-butylisnitile) Technetium and Rhenium(+1) Hexafluorophosphates, Technetium in Chemistry and Nuclear Medicine, Vol. 2 [M]. New York: Raven Press, 1986.
- [10] Cotton FA, Wilkinson G. Advanced Inorganic Chemistry — A Comprehensive Text[M]. 4th Edition. New York-Chichester-Brisbane-Toronto-Singapore: John Wiley & Sons, 1980. 81 ~ 82.

THE STRUCTURE AND BONDING OF $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ AND SOME OF ITS DERIVATIVES

WANG Dong-qi¹, CHU Tai-wei¹, WANG Xiang-yun¹, LIU Bo-li²

(1. Department of Technical Physics, Peking University, Beijing 100871, China;

2. Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: The structure and bonding of $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ and some of its derivatives are calculated by using ab initio MO method. The trans influence of the coordinated CO in these molecules renders the trans-coordinated H_2O , R_2S , thiophene, and aliphatic amines unable of being firmly bonded. However, the aromatic amines can form thermodynamically very stable complexes with fac- $\text{Tc}(\text{CO})_3$ core.

Key words: technetium; carbonyls; structure; bonding; ab initio MO calculations

全国核化工学术交流年会简报

“中国核学会核化工分会换届暨全国核化工学术交流年会”于 2000 年 10 月 11 日~15 日在秦山核电厂召开。来自全国 27 个单位 101 名代表参加了这次盛会。在开幕式上,何建玉理事长致开幕词,章泽甫秘书长作了第四届理事会的工作总结,中国核学会郑本文副秘书长宣读中国核学会的贺信并宣布以何建玉为理事长的第五届理事会 51 名理事名单及分工,最后由中国工程院院士朱永贇教授作“核能的前景和我们的任务”的学术报告。

大会收到 84 篇论文,按不同学科分 3 个分会场进行讨论。在交流会上,学术气氛浓厚,问题讨论深入。全体代表一致认为:核化工是核工业的重要组成部分,对核电、增强国威起着举足轻重的作用。核化工有过辉煌过去,曾为两弹过关作出过重大贡献。当前核化工面临新形势、新任务的挑战,要求我们求实创新,勇攀科学高峰,努力推进核化工技术的进步和发展,完成历史赋予我们的重任。

第五届核化工分会秘书长 章泽甫供稿