

Координационная химия радиоактивных элементов.

Современное состояние

Б.И.Харисов, М.А.Мендес-Рохас

Автономный университет штата Нуэво Леон, Химический факультет
66450 Сан Николас де лос Гарза, а/я 18-F, Мексика, факс +52(8)374-0709

Автономный университет штата Идальго, Центр исследований по химии
42073 Пачука, Пачука-Тулансинго, 4.5 км, Мексика, факс +52(7)717-2000, доб. 5075

Представлены современные методы синтеза и свойства координационных и металлоорганических соединений актиноидов и технеция. Обобщены экспериментальные приемы, включающие методы синтеза комплексов актиноидов и технеция из элементарных металлов (окислительное растворение и прямой электросинтез), солей, галогенидных, карбонильных и других комплексов.

Библиография — 283 ссылки.

Оглавление

| | |
|---|-----|
| I. Введение | 974 |
| II. Общие представления о комплексах технеция и актиноидов | 974 |
| III. Алоксиды актиноидов и другие кислородсодержащие комплексы и соли | 976 |
| IV. Галогенидные комплексы актиноидов | 979 |
| V. π -Комплексы актиноидов с аллильными, циклополиеновыми, ареновыми и родственными лигандами | 980 |
| VI. Гидридные и гидроборатные комплексы актиноидов | 983 |
| VII. Комплексы актиноидов с макроциклическими лигандами | 983 |
| VIII. Комплексы актиноидов с азотсодержащими лигандами | 984 |
| IX. Комплексы с фосфорсодержащими лигандами | 986 |
| X. Серосодержащие комплексы актиноидов | 986 |
| XI. Комплексы технеция | 987 |

I. Введение

Среди соединений природных и искусственно полученных радиоактивных элементов (Tc, Pm, Po, Fr, Ra, Ac и актиноиды) к настоящему времени достаточно изучены лишь металлоорганические соединения и комплексы технеция и актиноидов (An). Интерес к комплексам этих металлов определяется тем, что технеций, доступный в килограммовых количествах, широко используется для медицинских и технических целей, а актиноиды — в ядерной промышленности и энергетике. В течение последних 20 лет опубликовано большое число экспериментальных работ, обзоров и монографий,

посвященных комплексам Tc и An.¹⁻¹⁶ Цель настоящего обзора — наиболее полно представить современные синтетические методы, используемые для получения координационных и металлоорганических соединений радиоактивных элементов. Материал систематизирован в соответствии с природой лигандов в этих комплексах.

II. Общие представления о комплексах технеция и актиноидов

Актиний (атомный номер 89) и все элементы с атомными номерами от 90 до 103 (актиноиды) радиоактивны.¹⁷ В природе найдены только четыре актиноида (Th–Np) и сам актиний, остальные получены искусственно при облучении U и других элементов нейтронами или при бомбардировке тяжелыми атомами. Актиноиды — аналоги лантаноидов, они находятся в той же (ПИВ) группе Периодической системы, но в следующем периоде.

Технеций (атомный номер 43) имеет среди других два изотопа с большими периодами полураспада (^{99m}Tc — $2.12 \cdot 10^5$ лет, ⁹⁸Tc — $1.5 \cdot 10^6$ лет) и является аналогом рения.¹⁸

Электронные состояния атомов и ионов актиноидов значительно отличаются от электронных состояний атомов и ионов лантаноидов. В обеих сериях идет последовательное заполнение *f*-уровня до конфигурации *f*¹⁴, однако в актиноидах оно начинается с Th лишь формально, так как Th не имеет *f*-электронов и является электронным аналогом гафния.¹⁶

Б.И.Харисов. Кандидат химических наук, профессор Химического факультета Автономного университета штата Нуэво Леон.

Телефон: +52(8)375-3068, e-mail: bkhariss@ccr.dsi.uanl.mx

М.А.Мендес-Рохас. Профессор Центра исследований по химии Автономного университета штата Идальго.

Телефон: +52(7)717-2000, доб. 4881,
e-mail: mmendez@uaeh.reduaeh.mx

Область научных интересов авторов: координационная химия *d*- и *f*-элементов, комплексы с макроциклическими и серосодержащими лигандами, комплексы хинонов, прямой электрохимический синтез координационных соединений из нульвалентных металлов.

Дата поступления 22 декабря 2000 г.

В противоположность лантаноидам, степени окисления актиноидов весьма разнообразны. Актиноиды в степени окисления +3 — аналоги лантаноидов, а в степени окисления +4 — аналоги Hf(IV) и Ce(IV).

Актиноиды образуют ионы An^{m+} ($m = 2-4$) и AnO_2^{m+} ($m = 1, 2$), у которых на внешнем уровне находятся только f -электроны. В серии ионов An^{3+} наблюдается «актиноидное сжатие», причем величины актиноидного сжатия симметричны величинам лантаноидного сжатия. Между энергиями уровней $5f$ и $6d$ ионов An^{m+} , так же как и между энергиями уровней $4f$ и $5d$ ионов Ln^{m+} существует корреляция. Разница в корреляциях для ионов An^{3+} и Ln^{3+} приводит к заметным различиям в магнитных свойствах и электронных спектрах их соединений.¹⁷ Технеций (электронная конфигурация $4s^24p^64d^55s^2$ или $4s^24p^64d^65s^1$) проявляет степени окисления

от +1 до +7, причем наиболее устойчивы степени окисления от +4 до +7.¹⁸

Спин-орбитальное взаимодействие (J) в ионах An^{3+} очень сильно (2000–4000 см^{-1}) и на $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$ больше, чем J в ионах Ln^{3+} . В противоположность лантаноидам, величина расщепления, обусловленного спин-орбитальным взаимодействием, в случае актиноидов сравнима с величиной расщепления кристаллического поля, поэтому J уже не является «хорошим» квантовым числом. Близость энергий $5f$ - и $6d$ -орбиталей и заселенность термически-доступных возбужденных уровней актиноидов приводят к тому, что выражение для эффективного магнитного момента

$$\mu_e = g[J(J+1)]^{1/2}$$

становится менее применимо, чем в случае лантаноидов.^{17, 19}

Таблица 1. Координационные числа и полиэдры в соединениях актиноидов.¹⁷

| Степень окисления | КЧ | Координационный полиэдр | Примеры соединений | Степень окисления | КЧ | Координационный полиэдр | Примеры соединений |
|-------------------|---------------------------|----------------------------------|--|-------------------|----|--|---|
| +7 | 6 | Октаэдр | $\text{Li}_5(\text{AnO}_6)$ ($\text{An} = \text{Np, Pu}$) | +4 | 8 | Куб | $(\text{NEt}_4)_4[\text{An}(\text{NCS})_8]$ ($\text{An} = \text{Th, Pa, U, Np}$) |
| +6 | 6 | Октаэдр | $(\text{NEt}_4)(\text{PaOCl}_5)$, AnF_6 ($\text{An} = \text{U, Np, Pu}$), $trans\text{-UO}_2\text{Cl}_2(\text{OPPh}_3)_2$ | | | Двухшапочная тригональная призма | $\text{Th}(\text{acac})_4$ |
| 7 | Пентагональная бипирамида | | $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{acac})_2] \cdot \text{Hacac}$, $\text{PuO}_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3\text{UO}_2\text{F}_5$ | 9 | | Двухшапочный октаэдр | $[\text{UCl}_2(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{UCl}_6)$ |
| 8 | Гексагональная бипирамида | | $\text{Cs}_2[\text{AnO}_2(\text{MeCO}_2)_3]$ ($\text{An} = \text{Np, Pu, Am}$), $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ | | | Трехшапочная тригональная призма | $(\text{NH}_4)_3(\text{ThF}_7)$, LiUF_5 , $\text{Th}(\text{tta})_4 \cdot \text{TOPO}$ |
| +5 | 6 | Октаэдр | CsAnF_6 ($\text{An} = \text{U, Np, Pu}$) | 10 | | Одношапочная квадратная антипризма | Li_3ThF_7 , $\text{Th}(\text{tfa})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_5[\text{Th}(\text{CO}_3)_3\text{F}_3]$ |
| | 7 | Пентагональная бипирамида | PaCl_5 | | | Двухшапочная квадратная антипризма | $\text{U}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{An}(\text{MeCO}_2)_4$ ($\text{An} = \text{Th, U}$), $\text{Na}_6[\text{Th}(\text{CO}_3)_5] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ |
| | 8 | Куб | $\text{Na}_3(\text{AnF}_8)$ ($\text{An} = \text{Pa, U, Np}$) | 11 | | Нерегулярная структура | $\text{An}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{An} = \text{Th, Pu}$) |
| | 9 | Трехшапочная тригональная призма | $\text{M}_2(\text{PaF}_7)$ ($\text{M} = \text{NH}_4, \text{K, Rb, Cs}$) | 12 | | Икосаэдр | $(\text{PPh}_4)_2[\text{Th}(\text{NO}_3)_5(\text{OPMe}_3)_2]$, $\text{An}(\text{BH}_4)_4$ ($\text{An} = \text{Np, Pu}$) |
| +4 | 4 | Тетраэдр | $\text{U}(\text{OAr})_4 \cdot [\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3 \cdot \text{THF}$ | 14 | | Двухшапочная гексагональная антипризма | $[\text{An}(\text{BH}_4)_4]_n$ ($\text{An} = \text{Th, U}$) |
| | 5 | Тригональная бипирамида | $\text{U}_2(\text{NEt}_2)_8 \cdot [\text{Li}(\text{THF})_4] \cdot [\text{U}(\text{OAr})_5]$ | +3 | 5 | Тригональная бипирамида | $[\text{K}(\text{THF})_2]_2[\text{U}(\text{NAr})_5] \cdot \text{THF}$ |
| | 6 | Октаэдр | Na_2PuCl_6 , $cis\text{-UCl}_4 \cdot 2 \text{Ph}_3\text{PO}$, $trans\text{-UBr}_4 \cdot 2 \text{Ph}_3\text{PO}$, $\text{UCl}_4 \cdot 2 \text{HMPA}$ | | 6 | Октаэдр | $[\text{UCl}_6]^{3-}$ |
| | | Тригональная призма | $\text{U}_4(\text{dmed})_3$ | | 8 | Додекаэдр | $\text{UCl}_3 \cdot 3 \text{DMSO}$ |
| | 7 | Пентагональная бипирамида | UBr_4 , K_3UF_7 | | | Двухшапочная тригональная призма | AnBr_3 ($\text{An} = \text{Pu, Am, Cm, Bk}$), AnI_3 ($\text{An} = \text{Pa, U, Np, Pu}$) |
| | | Одношапочный октаэдр | $[\text{UCl}(\text{TMPO})_6]\text{Cl}_3$ | | 9 | Трехшапочная тригональная призма | NaPuF_4 , AnCl_3 ($\text{An} = \text{U, Np, Pu, Am, Cm}$), $\text{Am}(\text{sal})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ |
| | 8 | Додекаэдр | $\text{Np}(\text{HCOO})_4$, $\text{Th}(\text{tta})_4$, $\text{An}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4$ ($\text{An} = \text{Th, U, Np, Pu}$) | +2 | 6 | Каркасная структура | $\text{Th}_6\text{Br}_{12}$ |
| | | Квадратная антипризма | $\text{K}_7\text{Th}_6\text{F}_3$, $\text{An}(\text{acac})_4$ ($\text{An} = \text{Th, U}$) | 0 | 8 | Куб | $\text{U}(\text{bipy})_4$ |

Примечание. acac — Ацетилацетонат, Насас — ацетилацетон, НМРА — гексаметилфосфорамид, dmed — N,N' -диметилэтилендиамид, TMPO — триметилфосфиноксид, tta — теноилтрифторметан, TOPO — три-*n*-октилфосфиноксид, tfa — трифторметиллацетонат, sal — салицилат, bipy — бипиридин.

Металлоорганические комплексы актиноидов содержат π -связи актиноид—углерод, σ -связи актиноид—углерод или связи обоих типов. Известны металлоорганические комплексы всех ранних актиноидных элементов от тория до калифорния.²⁰ Однако большинство данных относится к химии металлоорганических соединений Th и U, что обусловлено чрезвычайно большими периодами полураспада природных ^{232}Th и ^{238}U ($1.41 \cdot 10^{10}$ и $4.468 \cdot 10^9$ лет соответственно). Первое металлоорганическое соединение актиноида — Cp_3UCl — было получено Рейнольдсом и Уилкинсоном в 1956 г.²¹

Атомы актиноидов обладают сравнительно большими атомными и ионными радиусами и характеризуются большими (до 14) координационными числами (КЧ).²² В табл. 1 приведены примеры соединений актиноидов с различными КЧ и степенями окисления.

Максимальные КЧ найдены для полимерных гидроборатов урана, в то время как более объемные лиганды, например NPh_2 , снижают КЧ до 5 или даже 4.¹⁷ Как и лантаноиды, сферические ионы An^{3+} и An^{4+} имеют высшие КЧ (обычно 8 или 9) и часто образуют изоморфные комплексы, у которых тип полизидров определяется не электронными факторами, а отталкиванием лигандов (стерические факторы) или факторами упаковки.²³ Например, квадратная антипризма в роданидных комплексах $\text{Cs}_4\text{An}(\text{NCS})_8$ и $\text{U}(\text{NCS})_4(\text{Ph}_3\text{PO})_4$ превращается в додекаэдр в случае $\text{Th}(\text{NCS})_4[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CO}]_4$ или в куб в случае $(\text{NEt}_4)_4\text{An}(\text{NCS})_8$.¹⁷

Природа связи между π -донорным лигандом и актиноидным центром обсуждается в работах^{24, 25}. Авторы подчеркивают отсутствие простого ответа на вопрос о природе связи в органоактиноидных комплексах. В литературе имеются примеры как полностью ионного связывания анионов Cp^- или циклооктатетраэна (COT) с U^{4+} (см.²⁶), так и связывания металла с ароматическим кольцом лиганда в ураноцене ковалентного характера, которое сопровождается значительным переносом электронов от лиганда к металлу.^{24, 27, 28} Авторы работ^{24, 29} делают вывод, что в $\text{U}(\text{COT})_2$ главную роль в ковалентном связывании металла с лигандом играют $6d$ -орбитали урана, в то время как $5f$ -орбитали имеют второстепенное значение.

Как уже говорилось, актиноиды проявляют большое разнообразие степеней окисления в водных растворах. Стабильные степени окисления меняются от +3 для Ac до +6 для U и Np и затем постепенно снижаются до +3 для Am и последующих элементов, кроме No (+2). Для Ac, Th, Pa, U, Md и Lr стабильны максимальные степени окисления. Для Np и Pu возможны степени окисления +7, для Am — +6, для Cm, Bk, Cf, Es и Fm — +4, для No — +3. Практически для всех актиноидов в водных растворах известна нестабильная степень окисления +2.¹⁷ Гидратированные ионы An^{2+} , An^{3+} , An^{4+} , AnO^{2+} и AnO_2^{+} ведут себя как кислоты Бренстеда³⁰



Для актиноидов от тория до калифорния характерны ионы An^{4+} (однако U^{4+} легко окисляется), в случае Th в растворе существует только Th^{4+} . Кислотность в ряду $\text{Pa}^{4+} \gg \text{U}^{4+} > \text{Pu}^{4+} > \text{Np}^{4+} > \text{Th}^{4+}$ понижается.¹⁷ Индивидуальные ионы существуют только в очень разбавленных растворах, при увеличении концентрации они склонны к образованию полиядерных частиц



Кислотность ионов An^{n+} зависит от их заряда и радиуса, и ионы An^{4+} и AnO_2^{+} — гораздо более сильные кислоты, чем An^{3+} и AnO^{2+} соответственно.¹⁷ Окислительно-восстановительное поведение актиноидов может осложняться их высо-

кой радиоактивностью, которая, в частности, приводит к образованию в водных растворах пероксида водорода.

В нескольких подробных обзорах^{30–32} приведены данные по комплексообразованию ионов актиноидов An^{3+} , An^{4+} , AnO_2^+ и AnO_2^{2+} ($\text{An} = \text{U}$, Np, Pu) с хлоридами. Недавние исследования гидратных и хлоридных комплексов UO_2^{2+} , NpO^{2+} , Np^{4+} , Pu^{3+} и т.д. с помощью рентгеноадсорбционной спектроскопии высокого разрешения (XAFS) освещены в работах^{33, 34}. В частности, на примере гидратированных ионов и фторидных комплексов U(IV) и Th(IV) показано, что для этих гидратированных ионов КЧ 10, а расстояния M—O для U(IV) и Th(IV) находятся в пределах 2.42 ± 0.01 и $2.45 \pm 0.01 \text{ \AA}$ соответственно.³⁴ В работах^{35, 36} приведены данные физических и химических исследований гидратных комплексов урана.

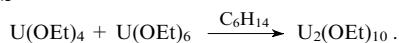
Для определения степени окисления и симметрии лигандного окружения очень удобно использовать мессбауэровскую (гамма-резонансную) спектроскопию. Эффект гамма-резонанса наблюдается для ^{232}Th , ^{231}Pa , ^{238}U , ^{240}Pu , ^{243}Am и особенно для ^{237}Np , образующегося при β^- -распаде ^{237}U . Максимальные изомерные сдвиги (до $-70 \text{ mm} \cdot \text{с}^{-1}$) наблюдаются для соединений Np(VII), для соединений Np(III) они снижаются до $+30 \text{ mm} \cdot \text{с}^{-1}$ (см.³⁷).

III. Аллоксиды актиноидов и другие кислородсодержащие комплексы и соли

Аллоксиды актиноидов в случае урана и трансурановых элементов похожи. Их химия недавно была описана в обзоре³⁷. Гомолептические аллоксиды $\text{An}(\text{OR})_n$ известны для $n = 3$ (U, Pu), 4 (Th, U, Np, Pu), 5 (Pa, U) и 6 (U). Как видно, они широко представлены соединениями U и Th, а для Pa и Pu получено лишь несколько комплексов. Известны аллоксиды урана в степенях окисления +3, +4, +5 и +6, а также комплексы со смешанными степенями окисления, такие как $[\text{U}(\text{OPh})_3(\text{THF})_2][\text{UO}_2(\text{THF})_2](\mu\text{-OPh})_4(\mu_3\text{-O})$.³⁸ Соединения U(IV) подобны соединениям Th(IV).

Аллоксиды актиноидов в большинстве случаев олигомерны, как $[\text{U}_3\text{O}(\text{OBu}^t)_10]$. Однако производные объемных спиртов и 2,6-дизамещенных фенолов мономерны,¹⁷ как, например, $\text{U}(\text{OCHBu}_2^t)_4$,³⁹ $\text{U}(\text{OEt})_5$,³⁷ $\text{U}(\text{OMe})_6$, $\text{U}_2(\text{OEt})_{10}$, $\text{U}(\text{OAr})_4$ и $\text{U}(\text{OAr})_3$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-Bu}^t\text{C}_6\text{H}_3$).^{37, 40, 41} Рассмотрено влияние электронных факторов на структуру и стабильность соединений три-*трем*-бутилметоксида урана.⁴²

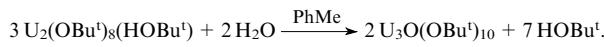
Мономерные аллоксиды могут реагировать друг с другом⁴³



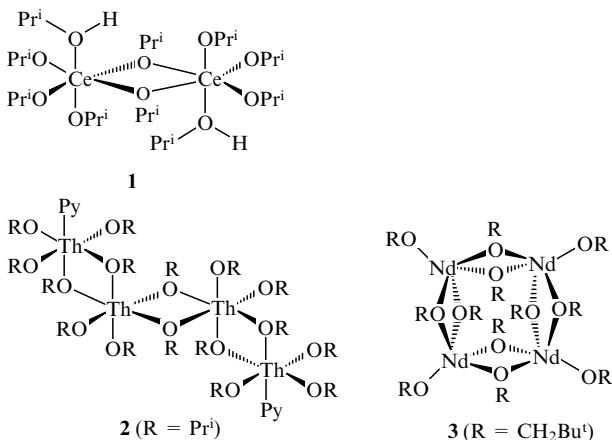
Существуют также анионные аллоксидные комплексы, такие как $(\text{Bu}^t\text{N})[\text{U}_2(\text{OBu}^t)_9]$ и $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{U}(\text{OAr})_5]$.⁴⁴ Обработка $[\text{U}(\text{COT})(\text{BH}_4)_2]$ спиртами ROH ($\text{R} = \text{Et}$, Pr^i , Bu^t) приводит к образованию аллоксидных производных $[\text{U}(\text{COT})(\text{BH}_4)(\text{OR})]$.⁴⁵

В толуольном растворе комплекса $\text{Th}(\text{OCHPr}_2^i)_4$ существует равновесие мономер—димер, однако кристаллизуется только димерная форма (тригонально-бипирамидальная геометрия).⁴⁶

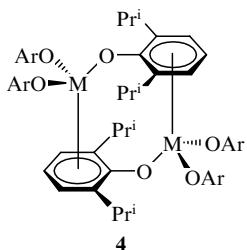
Аллоксиды актиноидов очень легко гидролизуются¹⁷



Ионы актиноидов имеют большие радиусы и, следовательно, высокие КЧ. Часто именно этим обусловлена олигомеризация гомолептических комплексов аллоксидов *f*-металлов^{37, 47–49} с образованием двуядерных (1), тетраядерных (2, 3) или высших олигомеров.⁴⁷

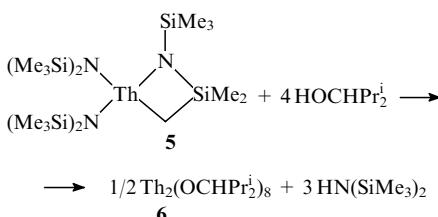


В качестве примера димерного комплекса актиноида можно привести пространственно-затрудненный за счет изопропильных групп комплекс $\{U[O(2,6-\text{Pr}^i\text{C}_6\text{H}_3)]_3\}_2$ (4) с необычным π -ареновым мостиком.^{47,49} И в твердом состоянии, и в растворе он существует за счет π -аренового взаимодействия.

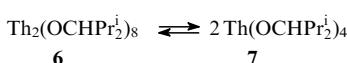


$\text{Ar} = 2,6-\text{Pr}^i\text{C}_6\text{H}_3$; $\text{M} = \text{La, Nd, Sm, Er, U}$.

Некоторые комплексы актиноидов могут существовать как в мономерной, так и в димерной форме. Так, при обработке металлацикала 5 изопропиловым спиртом получен гомолептический комплекс $\text{Th}_2(\text{OCHPr}_2)_8$.



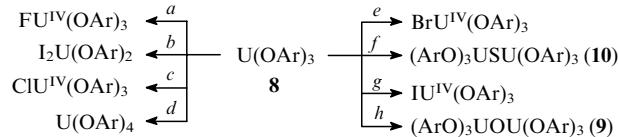
В твердом состоянии он существует в виде димера 6 (КЧ тория 5), образованного двумя фрагментами ThO_5 (тригонально-бипирамидальной геометрии), которые соединены по общему аксиально-экваториальному ребру.⁴⁴ При комнатной температуре в некоординирующих растворителях этот комплекс существует в виде мономерного комплекса 7.^{46,47}



Димерный галогенидно-алоксидный комплекс $\text{Th}_2\text{I}_4(\text{OPr}^i)_4(\text{HOPr}^i)_2$ получен при взаимодействии металлического тория с 2 экв. иода в изопропиловом спирте.⁵⁰ Эта реакция — один из примеров прямого синтеза из элементарных металлов. Комплекс $\text{Th}_2\text{I}_4(\text{OPr}^i)_4(\text{HOPr}^i)_2$ (триклинная геометрия, пространственная группа P_1) имеет биоктаэдрическое строение (октаэдры соединены по общему ребру), изопропилоксианионы занимают мостиковые положения. Этот комплекс изоструктурен своему урановому аналогу — $\text{U}_2\text{I}_4(\text{OPr}^i)_4(\text{HOPr}^i)_2$ (см. ⁵¹) — и очень близок по строению⁵⁰

ряду аллоксидных и галогенидно-аллоксидных соединений лантаноидов и ранних переходных металлов, таких как $\text{M}_2(\text{OPr}^i)_8(\text{HOPr}^i)_2$ ($\text{M} = \text{Zr, Ce}$)⁵² и $\text{Ti}_2\text{Cl}_4(\text{OR})_4(\text{HOR})_2$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$).⁵³ Предполагают, что первоначально образуются промежуточные продукты $[\text{AnI}(\text{OPr}^i)_2(\text{HOPr}^i)]\text{I}$ ($\text{An} = \text{U, Th}$), которые затем димеризуются.⁵⁰ Охарактеризованы и другие аллоксидные комплексы актиноидов, например $\text{Th}_2(\text{OBu}^t)_8(\text{HOBu}^t)_2$,⁵⁴ (TBA) $\text{U}_2(\text{OBu}^t)_9$ (TBA — тетрабутиламмоний) и $\text{KU}_2(\text{OBu}^t)_9$.⁵⁵ Показано, что в последнем комплексе катионы K^+ и в растворе остаются ассоциированными с димерным анионом, причем структура молекулярной единицы в растворе и в кристаллическом состоянии, по-видимому, одна и та же.

При окислении арилоксидного комплекса урана(III) $\text{U}(\text{OAr})_3$ (8) (OAr — 2,6-ди-*трем*-бутилфеноксид) образуются разнообразные оксидные и галогенидно-оксидные комплексы $\text{U}(\text{IV})$.⁵⁰



a) AgBF_4 или AgPF_6 ; b) Cl_4 ; c) PCl_5 ; d) O_2 ; e) AgBr , CBr_4 или PBrs_5 ; f) COS или $\text{Ph}_3\text{P}=\text{S}$; g) I_2 ; h) N_2O , NO , Me_3NO или PyNO .

В присутствии подходящего источника халькогенида окисление приводит к мостиковым двуядерным комплексам урана(IV) 9 или 10.⁵⁰

Описано получение аллоксидных комплексов циклооктатетраенилурана(IV) реакцией циклооктатетраенилурановых предшественников со спиртами.⁵⁶

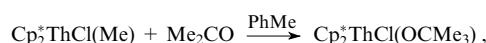
Необычный мономерный комплекс $\text{U}(\text{OTeF}_5)_6$ можно рассматривать как аналог алкоголятов металлов.⁵⁷ Несмотря на его большую молекулярную массу, он возгоняется при 333 К (1.3 Па).⁵⁷

Аллоксиды актиноидов обычно получают из диалкиламидов и спиртов.⁴⁴ Гомолептический комплекс $\text{UX}_4(\text{MeCN})_n$ может играть роль предшественника в синтезе смешанных галогенидно-аллоксидных соединений урана; координационное окружение продукта реакции зависит от природы галогена. Так, $\text{UBr}_4(\text{MeCN})_4$ в ТГФ реагирует с 2 экв. KOAr с образованием комплекса $\text{Br}_2\text{U}(\text{OAr})_2(\text{THF}) \cdot (\text{THF})_4$. В то же время UCl_4 дает анионный комплекс $[\text{K}(\text{THF})_4][\text{UCl}_3(\text{OAr})_2]$. Найдено, что в растворе смешанные галогенидно-арилоксидные комплексы не подвергаются лигандному обмену. Легкие галогениды урана(IV) предпочтительнее в качестве реагентов в метатезисе, так как $\text{UI}_4(\text{MeCN})_4$ термически нестабилен.⁵⁸ В работе⁵⁹ описан ряд арилоксидов и аллоксидов (триамидоамин)урана(IV).

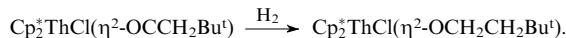
Один из путей получения метоксидных производных актиноидов типа 11 включает взаимодействие Cp_2^*MH_2 (Cp^* — пентаметилцикlopентадиенил; $\text{M} = \text{U, Th}$) с trimethylfosfитом в пентане.⁶⁰



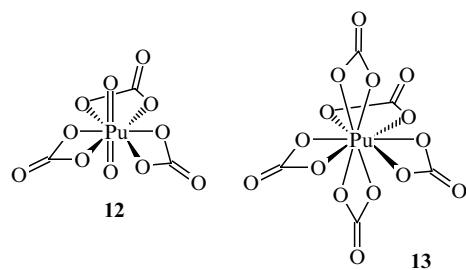
В случае тория используют также алкоголиз алкильных комплексов, например $\text{Cp}_2^*\text{ThMe}_2$, реакцию $\text{Cp}_2^*\text{ThCl}_2$ с гидроксидами щелочных металлов, внедрение кетонов по связи $\text{Th} - \text{Alk}$ (см. обзор³⁷ и ссылки в нем)



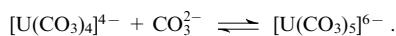
гидрирование η^2 -ацильных комплексов³⁷



Кристаллизацией соли Pu(IV) (0.15 моль·л⁻¹) из раствора Na₂CO₃ (2.6 моль·л⁻¹) получены монокристаллы [Na₆Pu(CO₃)₅]₂·Na₂CO₃·33H₂O (пространственная группа P₂1/c).⁶¹ В твердом состоянии асимметричная ячейка содержит сложную решетку, состоящую из анионов [Pu(CO₃)₅]⁶⁻ и катионов Na⁺, которые связаны за счет взаимодействия лигандов CO₃²⁻ и H₂O. Анион [Pu(CO₃)₅]⁶⁻ можно рассматривать как псевдогексагональную бипирамиду с тремя карбонатными лигандами в экваториальной плоскости и двумя — в аксиальных положениях. Структурная ячейка очень похожа на ячейку в родственном анионе — [Th(CO₃)₅]⁶⁻, входящем в кристаллические структуры Na₆[Th(CO₃)₅]·12H₂O и [C(NH₂)₃]₆[Th(CO₃)₅]·4H₂O (см. работу⁶¹ и ссылки в ней). Авторы⁶¹ полагают, что есть аналогия между хорошо известным координационным полиздром (гексагональная бипирамида) в комплексе [PuO₂(CO₃)₃]⁴⁻ (**12**)⁶²⁻⁶⁴ и анионом [Pu(CO₃)₅]⁶⁻ (**13**).



Структура еще одного карбонатного комплекса — (Me₄N)₄[NpO₂(CO₃)₃]·8H₂O — включает чередующиеся анионные и катионные слои.⁶⁵ Молекулы кристаллизационной воды принимают участие в формировании анионных слоев {[NpO₂(CO₃)₃]·8H₂O}_n⁴ⁿ⁻. Исследованы также аналогичные урановые и уранильные комплексные ионы в карбонатных,^{66,67} сульфатных,⁶⁸ нитратных,⁶⁹ фосфатных,⁷⁰ силикатных⁷⁰ и цитратных комплексах,⁷¹ а также других кислородсодержащих соединениях. В частности, методом спектрометрии в УФ- и видимой области изучено поведение карбонатных комплексов урана при 25°C в растворах CO₂-HCO₃⁻ различной ионной силы (*I* = 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 моль·л⁻¹ NaClO₄).⁶⁵ Авторы считают, что существует равновесие между тетракарбонатным и пентакарбонатным комплексами



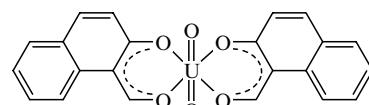
Лимонная кислота образует смешанные комплексы с Fe и U, подобные цитратному комплексу урана. Обнаружено,⁷¹ что смешанный цитратный комплекс Fe—U устойчив к биодеградации.

Среди других кислородсодержащих соединений актиноидов описаны пероксокомплексы урана с различными колигандами: три- и тетрадентатными основаниями Шиффа,⁷² аминами или аминокарбоновыми кислотами.⁷³ В работе⁷⁴ описаны комплексы эйнштейния(II) с краун-эфирами [Es(18-C-6)]L₂ (L = ClO₄⁻, BF₄⁻, BPh₄⁻). Методом сокристаллизации изучено поведение эйнштейния(II) в ТГФ; найдено, что коэффициенты сокристаллизации Es(II) с твердым [Sr(18-C-6)]I₂ в ТГФ зависят от добавок ионов ClO₄⁻ и BF₄⁻ и не зависят от присутствия иона BPh₄⁻.

Очень прочные комплексы актиноидов с β-дикетонами (например, An(acac)₄ или AnO₂(acac)₂) используют при выделении и разделении актиноидов методом экстракции. Их

получают взаимодействием галогенидов металлов или актинилов с соответствующим дикетоном в присутствии основания. В случае актиноидов An(IV) комплексы с основаниями Льюиса образуют только фторсодержащие дикетонаты; в то же время дикетонаты актинилов AnO₂ (An = Np, Pu) обычно являются кислотами Льюиса и стабилизируются за счет образования аддуктов. Фторированный комплекс UO₂(hfa)₂ (hfa — гексафторацетонат) проявляет особенно сильные кислотные свойства, его аддукты с водой и спиртами взрываются без разложения.¹⁷

Проведено подробное спектроскопическое исследование ацетилацетоната уранила,^{75,76} других β-дикетонатов актиноидов,⁷⁷ а также комплексов уранила с 2-гидрокси-1-нафтилинальдегидом **14** (см.⁷⁸) и 2-гидроксибензальдегидом.⁷⁹ Эти исследования позволили установить строение синтезированного ранее⁸⁰ комплекса **14**.

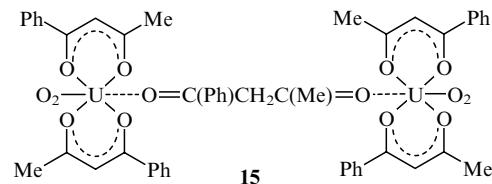


14

На основании полученных ранее (см. ссылки в работе⁷⁸) данных по электроотрицательности проведен расчет порядка связи U—O в комплексе **14**, а также в UO₂(acac)₂, UO₂(Hbfa)₂ и UO₂(HBTF)₂ (Hbfa — дibenzoilmetan, HBTF — 1,1,1-трифторпентан-2,4-дион). Результаты вычислений свидетельствуют об очень сильном влиянии экваториально-координированного 2-гидрокси-1-нафтилинальдегидного лиганда на атомы кислорода аниона UO₂²⁺ (см.⁷⁸).

На основании спектров β-дикетонатов нептуния⁷⁷ комплексы Np(IV) с ацетилацетоном, дibenzoilmetanom, benzoilaцетоном (Hbac), benzoiltriфторацетоном (Hbtf) и теноилтрифторацетоном (Htta) можно разделить на две группы по типу координационного полиздра центрального атома. В случае Np(acac)₄, Np(dbm)₄ и Np(tta)₄ это тетрагональная антипризма, а Np(bac)₄ и Np(btfa)₄ (dbm — дibenzoilmetan, bac — benzoilaцетон, btfa — benzoiltriфторацетон) имеют структуру битетраэдра. По-видимому, при растворении β-дикетонатов Np(IV) в бензоле бидентатные лиганды ориентируются вокруг центрального атома таким образом, что формируется тетрагональная пирамида из атомов кислорода.⁷⁷

Следует отметить, что β-дикетонаты урана были получены также прямым электрохимическим синтезом с использованием растворяющегося анода. Так, электрохимическое окисление урана в присутствии β-дикетонов приводит к хелатным комплексам типа UL₄ или UO₂L₂ (L — дикетон).⁸¹⁻⁸³ При реакции с benzoilaцетоном помимо комплексов указанного типа было выделено⁸² также соединение состава UO₂(bac)₂(Hbac)_{0.5}. На основании данных ИК-спектроскопии ему приписана структура **15**, которая, на наш взгляд, нуждается в дополнительных исследованиях.



Некоторые методы синтеза алкооксидов актиноидов представлены в табл. 2.

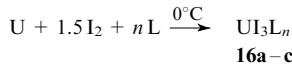
Таблица 2. Получение алкооксидов актиноидов и родственных кислородсодержащих комплексов.

| Исходное соединение или металл | Реакционная система | Продукты | Ссылки |
|---|--|--|------------|
| <i>Синтез из элементарных металлов</i> | | | |
| U-анод | Hbac, O ₂ или N ₂ (см. ^a) | UO ₂ (bac) ₂ (Hbac) _{0.5} , UO ₂ (bac) ₂ | 84 |
| | Hacac, O ₂ или N ₂ (см. ^a) | U(acac) ₄ , UO ₂ (acac) ₂ ·Hacac | 84 |
| <i>Синтез из солей</i> | | | |
| UO ₂ (MeCO ₂) ₂ | Hacac | UO ₂ (Hacac) ₂ | 75–77, |
| | Hdbm | UO ₂ (Hdbm) ₂ | 85 |
| | HBTF в EtOH | UO ₂ (HBTF) ₂ | |
| ThCl ₄ | NaOPr ⁱ , HOPr ⁱ | Th(OPr ⁱ) ₄ (HOPr ⁱ) _x | 37, 38, 86 |
| PaCl ₅ | NaOEt, EtOH | Pa(OEt) ₅ | 37, 87 |
| NpCl ₄ | LiOR, ROH (R = Me, Et) | Np(OR) ₄ | 37, 88 |
| <i>Синтез из галогенидных комплексов</i> | | | |
| UBr ₄ (MeCN) ₄ | KOAr | Br ₂ U(OAr)(THF) ₄ | 89 |
| ThBr ₄ (THF) ₄ | 2,6-Bu ₂ ^t C ₆ H ₃ OK (см. ^b) | ThBr ₂ (OAr) ₂ (THF) ₂ | 44, 90 |
| Py ₂ PuCl ₆ | NH ₃ , PhH, Pr ⁱ OH ^c | Pu(OPr ⁱ) ₄ , Pu(OPr ⁱ) ₄ (Py) | 91 |
| <i>Синтез из β-дикетонатов или алкооксидов</i> | | | |
| U(OCHBu ₂) ₄ | MeLi | | 92 |
| Th(acac) ₄ | Электро- химическое вос- становление ^d | [Th(acac) ₄] [−] | 93 |
| <i>Синтез из π-комплексов</i> | | | |
| (MeCp) ₃ U(THF) | Спирты или тиолы | (MeCp) ₃ UR (R = OMe, OPr ⁱ , OPh, SPri) | 94, 95 |
| Cp [*] ₃ UH | EtOH | Cp [*] ₃ UOEt | 96 |
| HU(C ₅ H ₄ Bu ^t) ₃ | EtOH | (C ₅ H ₄ Bu ^t) ₃ UOEt | 96 |
| HU(C ₅ H ₄ SiMe ₃) ₃ | EtOH | (C ₅ H ₄ SiMe ₃) ₃ UOEt | 96 |

^a Прямой электрохимический синтез; ^b алкилирование продукта приводит к Th(OAr)₂(CH₂SiMe₃)₂; ^c перекристаллизация из горячего изопропилового спирта приводит к Pu(OPrⁱ)₄(HOPrⁱ); ^d продукт теряет acac[−] с образованием Th(acac)₃; известно очень мало комплексов Th(III);

IV. Галогенидные комплексы актиноидов

Легкие актиноиды (U, Np, Pu) реагируют с иодом или бромом в донорных растворителях,^{97,98} давая комплексы трехвалентных актиноидов AnX₃L₄ (X = Br, I).



n = 2, L = DME (a); n = 4, L = THF (b), Py (c).

Эта реакция представляет собой удобный высокоеффективный, не требующий специального оборудования способ получения галогенидных комплексов актиноидов с количественными выходами.

Комплексы триодида урана с основаниями Льюиса используют в качестве полупродуктов для синтеза других соединений трехвалентного урана. Например, аддукт UI₃(THF)₄ (**16b**), который можно получать в больших количествах, представляет собой растворимую форму UI₃, удобную для последующего использования в синтезе.⁹⁸ При применении сольватных комплексов других галогенидов урана или алкооксидов урана реакции могут осложняться, например, образованием смеси продуктов.

Моноядерный комплекс UI₃(THF)₄ (**16b**) образует кристаллы, относящиеся к пространственной группе P2₁/c; центральный атом U имеет окружение в виде пентагональной призмы. Комплекс (**16b**) стабилен до 75°C. Выше этой температуры происходит последовательное отщепление молекул ТГФ; при 162°C образуется UI₃.

Описаны также и другие галогенидные аддукты урана UX₃.^{99–103}

Тетрагалогениды актиноидов легко реагируют с основаниями Льюиса, давая комплексы, содержащие два или четыре донорных атома. Состав продукта может отличаться от обычного AnCl₄·2L или AnCl₄·4L. Например, известны комплексы AnCl₄·nL, где n = 2.5 или 5 (L = N,N-диметилакетамид (DMA)), 6 (L = DMSO, TMPO). Необычайно летучи комплексы состава AnCl₄·2HMPA (An = Th, U).¹⁷ Обычный тип координационного полизэдра в AnCl₄·2L — транс-октаэдр.¹⁷

В работе¹⁰² описаны катионные комплексы урана(IV) — UX₂L₄Y₂ (X = Cl, Br, I; L — объемный нейтральный О-донорный лиганд, такой как трис(пирролидин-1-ил)-фосфиноксид; Y = ClO₄, BPh₄).

Изучены реакции UI₄ с рядом донорных сульфоксидных лигандов в неводных средах, при этом сравнивали поведение UI₄ с поведением UCl₄ и UBr₄ в присутствии тех же лигандов. Показано, что UI₄ легко окисляется под действием диметил- или диизобутилсульфоксида при ~20°C; были выделены только комплексы состава UI₄(DMSO)₈ и UI₄(DIBSO)₆ (DIBSO — ди-изо-бутилсульфоксид), оказавшиеся стабильными.¹⁰⁴

Все галогениды актиноидов проявляют тенденцию к присоединению иона Hal[−], в результате чего образуются анионные комплексы. Стабильность комплексов уменьшается в ряду F ≫ Cl > Br ≫ I. Аддукты тригалогенидов актиноидов в существенной степени ионизированы. Так, трихлорид урана кристаллизуется из диметилсульфоксида в виде сольватов UCl₃·3DMSO. Его структура образована додекаэдрическими катионами [U(OSMe₂)₈]⁺ и октаэдрическими анионами [UCl₆][−]. Методом PCA установлено, что гексагидрат хлорида америция имеет ионную структуру, построенную из катионов [AmCl₂(H₂O)₆]⁺ и анионов [Cl(H₂O)₆][−], связанных водородными мостиками.¹⁷

Пентагалогениды урана и протактиния образуют комплексы типа AnX₅·L (X = Cl, Br; L = R₃PO, HMPA). Растворение UO₃ в тионилхлориде дает аддукт UCl₅·SOCl₂, тогда как аналогичная процедура с гидроксидом Pa(V) приводит к ионному комплексу (SO)(PaCl₆)₂. Гексагалогениды актиноидов обычно не реагируют с основаниями Льюиса (кроме комплекса UCl₆·bipy), тогда как галогениды актинилов легко образуют комплексы состава AnO₂X₂·nL (n = 1, 1.5, 2, 3, 4).¹⁷

Фториды урана UF₅ и UF₆ дают комплексы с 2-фторпиридином (F-Py) или bipy.¹⁰⁵ Так, UF₆ в CH₂Cl₂ образует комплексы UF₄·(F-Py) и U₂F₁₂·bipy соответственно. Однако в случае системы UF₆–bipy доминирующим процессом является восстановление UF₆; образование U₂F₁₂·bipy (по

мнению авторов, он представляет собой $[UF_4(\text{bipy})_2]^{2+} \cdot [UF_7]_2^- \cdot UF_6$ в данном случае можно рассматривать как первую стадию такого восстановления.

При использовании UF_5 получены и структурно охарактеризованы два продукта: крайне чувствительный к влаге комплекс $UF_5 \cdot \text{bipy}$ и ионное производное $[(\text{bipy})_2\text{H}]^+ [UF_6]^-$.

Комплексы $\text{AnX}_3(\text{THF})_4$ служат синтетическими предшественниками ряда неорганических и металлоорганических комплексов, в частности, благодаря их хорошей растворимости в толуоле и ТГФ. Использование $\text{UI}_3(\text{THF})_4$ может обеспечить удобный подход к синтезу многих других соединений трехвалентного урана.⁹⁷

Соли органических лигандов с щелочными металлами взаимодействуют с $\text{AnX}_3(\text{THF})_4$ с образованием соответствующих арилоксидов, амидов и т.д. Эта реакция — высокоэффективный способ получения как известных, так и новых комплексов трехвалентных актиноидов. Так, при восстановлении NaH или Na/Hg тетрахлорида урана в ТГФ образуется малорастворимый $\text{UCl}_3(\text{THF})_n$.¹⁰⁶ Это соединение иногда применяют для синтеза других комплексов урана. Однако образование побочных продуктов ограничивает использование этого метода. Например, при синтезе $\text{U}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ из $\text{UCl}_3(\text{THF})_n$ и $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ часто образуется⁹⁷ смесь комплекса $\text{U}(\text{III})$ с производным урана(IV) — металлациклом $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{U}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{NSiMe}_3)$.¹⁰⁷

Некоторые методы синтеза галогенидных комплексов актиноидов представлены в табл. 3.

Таблица 3. Синтез галогенидных комплексов актиноидов.

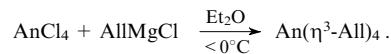
| Исходное соединение или металл | Реакционная система | Продукты | Ссылки |
|--|--|---|---------|
| <i>Синтез из элементарных металлов</i> | | | |
| U | X_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), $\text{UX}_3(\text{THF})_4$ THF | $\text{UX}_3(\text{THF})_4$ | 97, 98 |
| Th | X_2 ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$), THF | $\text{ThX}_4(\text{THF})_4$ | 44 |
| Th-анод ^a | Br_2 , MeCN | $\text{ThBr}_4(\text{MeCN})_4$ | 108 |
| U | HgCl_2 , THF | $\text{UCl}_4(\text{THF})_3$ (см. ^b) | 109 |
| An (U, Np, Pu) | Br_2 или I_2 , THF | $\text{AnX}_3(\text{THF})_4$ (см. ^c) | 97 |
| <i>Синтез из солей или галогенидных комплексов</i> | | | |
| UI ₄ | DMSO | $\text{UI}_4(\text{DMSO})_n$ ($n = 6, 8$) | 104 |
| | DIBSO | $\text{UI}_4(\text{DIBSO})_n$ ($n = 6, 8$) | 104 |
| UCl ₄ | NaH | $\text{UCl}_3 \cdot n\text{THF}$ | 44 |
| ThBr ₄ (THF) ₄ | KNPh_2 , THF KNMePh , THF | $\text{Th}(\text{NPh}_2)_4 \cdot \text{THF}$ $\text{K}[\text{Th}(\text{NMePh})_5]$ | 110 |
| ThBr ₄ (THF) ₄ | $\text{Cp}^*\text{MgBr}(\text{THF})$ | $\text{Cp}^*\text{ThBr}_3(\text{THF})_3$ | 111 |
| UI ₃ (THF) ₄ | KCP*, THF | $\text{Cp}^*\text{UI}_2(\text{THF})_3$ | 20, 98 |
| AnI ₃ (THF) ₄ (An = U, Np, Pu) | $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$, THF | $\text{An}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ | 97, 112 |

^a Прямой электрохимический синтез; ^b в качестве побочного продукта получается большое количество амальгамы урана; ^c чувствителен к воздуху.

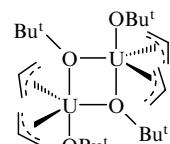
V. π -Комплексы актиноидов с аллильными, циклополиеновыми, ареновыми и родственными лигандами

В последнее время уделяют большое внимание комплексам актиноидов с аллильными, циклополиеновыми и ареновыми лигандами, особенно с циклопентадиеном и его производными (см. обзор²⁰).

Аллильные комплексы могут быть синтезированы из реагента Гриньяра и AnCl_4 (см.⁴⁴)



Согласно данным низкотемпературного ЯМР (см.²⁰), аллильные группы в этих комплексах связаны по η^3 -типу и могут быть замещены действием HX или спиртов с образованием, например, $\text{U}(\text{C}_3\text{H}_5)_3\text{X}$ или $[\text{U}(\text{C}_3\text{H}_5)_3(\text{OR})_2]$.⁴⁴ Так, синтезирован *трет*-бутилоксиаллильный димерный комплекс $[\text{U}(\text{C}_3\text{H}_5)_3(\text{OR})_2]$ (17).²⁰



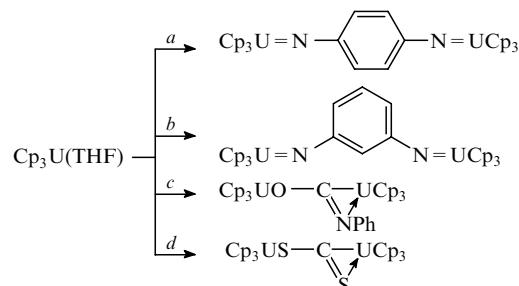
17

π -Комплексы актиноидов наиболее широко представлены комплексами урана(III, IV) и тория(III, IV) с циклопентадиеном и его производными.

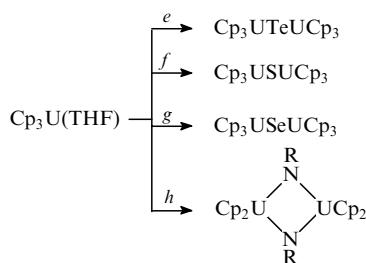
Существуют также комплексы урана(V, VI)²⁰ и сэндвичевые комплексы нептуния(VI) и калифорния(III).⁴⁴ По составу эти комплексы можно разделить на следующие группы: Cp_nAn ($n = 3, 4$), Cp_nAnX ($n = 2, 3$), Cp_2AnX_n ($n = 1, 2$), CpAnX_n ($n = 2, 3$), при этом обычно $\text{X} = \text{Hal}$. Известны также соответствующие циклопентадиенилалкилы, -карбонилы, -алкоголяты и т.д.²⁰ Все комплексы Cp_4An плохо растворяются в органических растворителях. Расстояния $\text{U}-\text{C}$ в комплексе Cp_4U — 2.81(2) Å. Связи между An и лигандом имеют ковалентный характер.^{20, 44}

Комплексы Cp_3An — сильные кислоты Льюиса и образуют комплексы с различными основаниями Льюиса (см. работу²⁴ и ссылки в ней).

Первое синтезированное^{21, 44} актиноидоорганическое соединение — комплекс Cp_3UCl — служит предшественником соединений с немостиковой связью металл–металл между, например, ураном и железом или рутением ($\text{Cp}_3\text{U}-\text{MCp}(\text{CO})_2$, $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$), ураном и германием ($\text{Cp}_3\text{UGePh}_3$).^{20, 113} Первые описанные^{24, 114, 115} органические комплексы урана(III) — трис[(цикlopентадиенил)уран] и некоторые его производные типа Cp_3UL — также используются для синтеза биметаллических соединений.²⁴

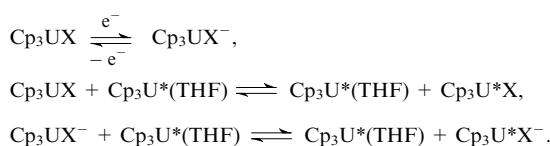


^a Прямой электрохимический синтез; ^b в качестве побочного продукта получается большое количество амальгамы урана; ^c чувствителен к воздуху.



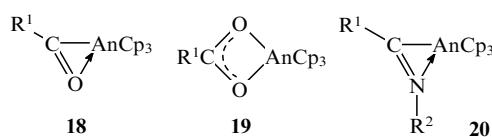
a) $1,4-(\text{N}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$; *b*) $1,3-(\text{N}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$; *c*) PhNCO ; *d*) CS_2 ; *e*) TePBu_3 ; *f*) COS или $\text{Ph}_3\text{P}=\text{S}$; *g*) $\text{Ph}_3\text{P}=\text{Se}$; *h*) $\text{Cp}_3\text{U}=\text{NR}$; $\text{R}=\text{Ph}, \text{SiMe}_3$.

Вольтамперометрические исследования¹¹⁶ показали, что при окислении $(\text{RC}_5\text{H}_4)_3\text{UCl}$ ($\text{R}=\text{H}, \text{Me}, \text{Bu}^t, \text{Me}_3\text{Si}$) происходит диспропорционирование. С помощью спектроскопии ЯМР обнаружен электронный перенос и лигандный обмен в Cp_3UX ($\text{X}=\text{Hal}, \text{BH}_4, \text{Alk}$)^{24, 117}



Авторы работ^{24, 118}, определяя константы равновесия лигандного обмена в комплексах с замещенными циклопентадиенильными лигандами, нашли, что связывание лигандов с $(\text{MeCp})_3\text{U}$ ослабевает в ряду лигандов $\text{PMe}_3 > \text{P}(\text{OMe})_3 > \text{Py} > \text{тетрагидротиофен} > \text{ТГФ} > \text{хинукилидин} > \text{CO}$, а связывание $(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_3\text{U}$ с лигандом EtNC сильнее, чем с лигандом EtCN . Это свидетельствует о том, что в случае π -акцепторных лигандов существует значительное обратное π -связывание с ураном.²⁴ Расчет электронной структуры модельного комплекса $\text{Cp}_3\text{U}(\text{CO})$ показал значительное обратное связывание $5f$ -орбиталей U и 2π -орбиталей CO, что приводит к стабилизации атомных $5f$ -орбиталей урана.^{20, 119} Некоторые комплексы урана, содержащие карбонильный лиганд, описаны в работе¹²⁰. Проведены *ab initio* расчеты релятивистского потенциала эффективного ядра три(цикlopентадиенил)актиоидных комплексов; они также исследованы методом УФ-фотоэлектронной спектроскопии в газовой фазе.^{121, 122}

Комpleксы Cp_3AnR^1 склонны к внедрению лигандов CO, CO_2 и CNR^2 с образованием η^2 -ацильных (**18**), η^2 -карбоксилатных (**19**) и η^2 -иминоалкильных (**20**) соединений.²⁰

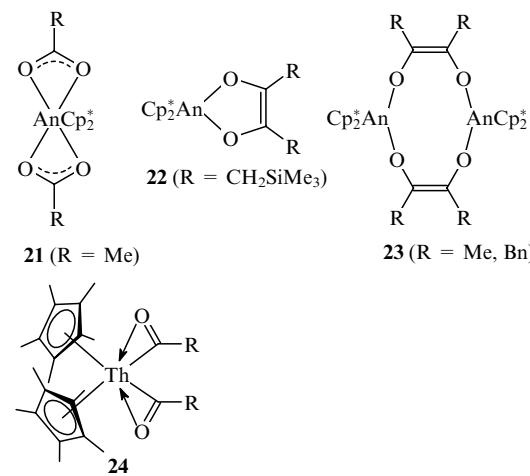


Соединения типа Cp_3UX , содержащие связи $\text{U}-\text{P}$, $\text{U}-\text{N}$, $\text{U}-\text{Si}$, $\text{U}-\text{Sn}$ или $\text{U}-\text{Ge}$, были получены из Cp_3UCl замещением хлоридного лиганда.²⁴ В кристаллических структурах $\text{Cp}_3\text{U}(\text{OPh})$ и $\text{Cp}_3\text{U}(\text{OSiPh}_3)$ по данным рентгеноструктурного анализа расстояния $\text{U}-\text{O}$ укорочены (2.119(7) и 2.135(8) Å соответственно), а углы $\text{U}-\text{O}-\text{C}$ и $\text{U}-\text{O}-\text{Si}$ 159.4(5)° и 172.6(6)° соответственно, что свидетельствует о сильном π -связывании между атомами U и O в кислородсодержащих комплексах урана.²⁴ Описан биметаллический комплекс с кислородным мостиком — μ -*O*-бис-[три(цикlopентадиенил)уран(IV)].¹²³ Определены абсолютные энталпии разрыва связей уран-лиганд в комплексах со связями $\text{U}-\text{S}$ типа $\text{L}_3\text{U}-\text{SR}$ ($\text{L}=\text{C}_5\text{H}_4\text{Bu}^n, \text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3, \text{C}_9\text{H}_6\text{SiMe}_3; \text{R}=\text{Et}, \text{Bu}$).¹²⁴ Еще один пример биметаллического комп-

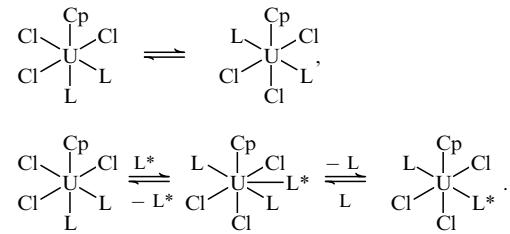
лекса — гетероатомное соединение с двумя хлоридными мостиками — $\text{UCp}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}[(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}]$.¹²⁵

Изучены электронная структура и конфигурация основного состояния мономерного алкильного комплекса урана(III) — $\eta^5\text{-Cp}_2^*\text{UCH}(\text{SiMe}_3)_2$.¹²⁶ Основное молекулярное состояние имеет вид $4\text{A}''[(\text{a}')^1(\text{a}'')^1(\text{a}''')^1]$, что соответствует конфигурации атома урана $5f^3$, и близко по энергии к высоколежащему состоянию $4\text{A}''(5f^26d^1)$. В ионах урана(III), лишенных лигандов, можно ожидать две различные электронные конфигурации — $5f^3$ и $5f^2d^1$ (см. работу¹²⁶ и ссылки в ней). Ионы U^{3+} в газовой фазе имеют конфигурацию основного состояния $5f^3$. По данным ЭПР для комплекса $\text{Th}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2]_3$ в газовой фазе найдено, что основное состояние $\text{Th}(\text{III})$ имеет конфигурацию $6d^1$, в то время как свободный ион имеет конфигурацию $5f^1$ (см.¹²⁷).

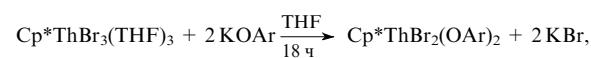
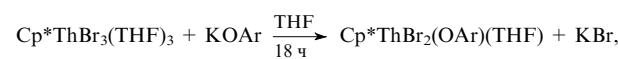
При внедрении CO или CO_2 в связь $\text{An}-\text{R}$ в комплексах $\text{Cp}_2^*\text{AnR}_2$ образуются комплексы **21–23** или карбоноподобные η^2 -ацильные комплексы $\text{Cp}_2^*\text{An}(\text{COR})_2$ (**24**, $\text{R}=\text{Alk}$).^{20, 128–130}



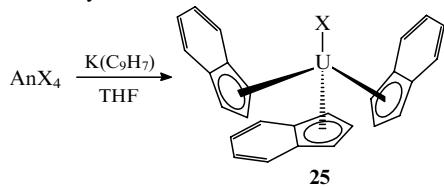
Изучено динамическое поведение CpUCl_3L_2 в растворе.^{24, 131} В толуоле наблюдается быстрый процесс изомеризации и лигандного обмена²⁴



Трибромидный комплекс $\text{Cp}^*\text{ThBr}_3(\text{THF})_3$ (см.¹¹¹ и табл. 3) является удобным объектом для исследования химии моно(пентаметилцикlopентадиенильных) производных тория. Обработка этого комплекса основаниями или реактивами Гриньара приводит к арилоксидным или алкильным производным.¹¹¹

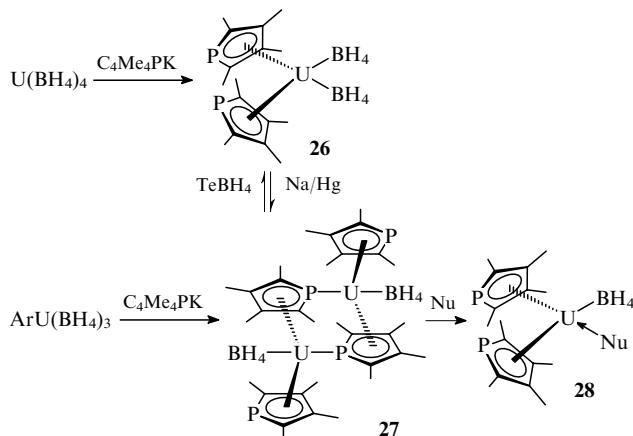


В 1971 г. при обработке тетрахлорида урана инденил-анионом было получено первое инденильное производное актиоиды.¹³² Инденильный комплекс урана(III) — $U(C_9H_7)_3$ — был синтезирован из UCl_3 и инденилнатрия.¹³³ Инденильные комплексы актиоидов(IV) **25** получают из соответствующих галогенидов и инденилкалия.²⁰



$An = Th, U, Np; X = Hal.$

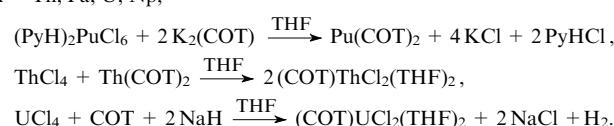
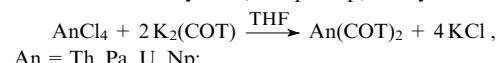
Описаны урановые комплексы **26**–**28** с фосфациклоген-тадиенильными лигандами.^{24, 134}



$Nu = THF, OPPh_3.$

Исследована структура первого циклогептатриенильного сэндвичевого комплекса $[K(18-C-6)][U(\eta-C_7H_7)_2]$.¹³⁵ Авторы считают, что циклогептатриенильный лиганд можно формально представить как $C_7H_7^{3-}$, а уран имеет степень окисления + 5.^{135, 136} Структурное исследование кристаллов этого соединения показало, что лиганды C_7H_7 в нем плоские и расположены параллельно друг другу и перпендикулярно оси, проходящей через атом урана и центры циклов.¹³⁵

Циклооктатетраеновые комплексы актиоидов обычно имеют состав $(COT)_2An$ или $(COT)AnX_2$ ($X = Hal$). Возможно также образование соединений смешанного типа — $(COT)AnCp$. Эти комплексы могут содержать молекулы растворителей, например TGF .²⁰ Соединения указанного типа можно получить, например, следующими способами:



Циклооктатетраеновые комплексы урана, тория, протактиния, нептуния и плутония $[(\eta-COT)An(\mu-SPr)_2]_2$ со смешанными лигандами были получены при обработке $An(COT)(BH_4)$ тиолом.¹³⁷ Из тетракис(диэтиламино)урана и бис(циклооктатетраено)урана синтезированы моно-(циклооктатетраеновые) амидные комплексы урана $K[U(COT)(NEt_2)_2]$ и $U(COT)(NEt_2)_2(THF)$; при их окислении выделен ряд производных урана(V).¹³⁸

Как видно из табл. 4, π -комплексы актиоидов с циклополиеновыми или ареновыми (см. также работу¹³⁹) лигандами более распространены, чем комплексы актиоидов с другими лигандами.

Таблица 4. Некоторые комплексы актиоидов с аллильными, циклополиеновыми, ареновыми, алкильными и карбонильными лигандами.

| Исходное соединение | Реагент | Продукт реакции | Ссылки | Исходное соединение | Реагент | Продукт реакции | Ссылки |
|---|---|--|--------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--|--------|
| <i>Аллильные комплексы</i> | | | | | | | |
| $AnCl_4$ | C_3H_5MgCl, Et_2O | $An(C_3H_5)_4$ | 20, 44 | Cp_3AnCl ($An = Th, U, Np$) | $RMgX$ в TGF или RLi в Et_2O | Cp_3AnR | 20 |
| $U(C_3H_5)_4$ | HOR, Et_2O | $[U(C_3H_5)_2(OR)_2]_2$ | 20 | Cp_4U, Cp_3UBu^n или Cp_3UBu^i | $Bu^nCl, Bu^iCl,$ $BnCl$ | $Cp_3UBu^n,$ $Cp_3UCH_2CMe_2Cl,$ Cp_3UBn, Cp_3UCl или $CpUBn_3$ | 147 |
| <i>Циклопентадиенильные комплексы</i> | | | | | | | |
| Cp_3AnCl | $NaC_{10}H_8, THF$ или $Na/Hg, THF$ | $Cp_3An(THF)$ | 24, 140 | $Cp_2^*ThX_2$ ($X = Cl, Br$) | $CpRu(CO)_2Na$ | $Cp_2^*(X)Th \cdot$ $\cdot Ru(Cp)(CO)_2$ | 24 |
| MX_4 ($M = Th, U, Np;$ $X = Cl, Br, I$) | $M'Cp, DME$ ($M' = Na, K, Tl$) | Cp_3AnX | 20, 44, 141 | $Cp_2^*AnCl_2$ | LiR, Et_2O | $Cp_2^*AnR_2$ ($R = Alk$) | 20 |
| $(MeC_5H_4)_3UBu^t$ | C_2H_4 или CO в $PhMe$ | $(MeC_5H_4)_3U(Bu^t)L$ ($L = C_2H_4, CO$) | 142 | $(Me_3Si)_2C_5H_3UX_2$ | $Na/Hg, THF$ | $(Me_3Si)_2C_5H_3 \cdot$ $\cdot UX(THF)$ | 20 |
| Cp_3UCl | LiL ($L = PPh_2,$ $NEt_2, SiPh_3$) | Cp_3UL | 143– 145 | $BkCl_3$ | Cp_2Be | $[Cp_2BkCl]_2$ | 20 |
| <i>Ареновые комплексы</i> | | | | | | | |
| Cp_3UX ($X = NET_2,$ $PPh_2, SiPh_3$) | $2,6-Me_2C_6H_3NC$ | $Cp_3U \cdot$ · $[\eta^2-C(X)=N \cdot$ · $C_6H_3Me_2-2,6]$ | 20, 145, 146 | UCl_4 | $C_6Me_6,$ $AlCl_3, Al$ | $[U_3(\mu_3-Cl)_2(\mu_2-Cl)_3 \cdot$ · $(\mu_1, \eta^2-AlCl_4)_3 \cdot$ · $(\eta^6-C_6Me_6)_3(AlCl_4)$ | 24 |
| $Cp_3U(NEt_2)$ | $HSnPh_3$ | $Cp_3U(SnPh_3)$ | 24 | | $Al, AlCl_3, PhH$ | $(PhH)U(AlCl_4)_3$ | 98 |
| $Cp_3U = C(H)PPh_2Me$ | $HC \equiv CPh$ | $Cp_3UC \equiv CPh$ | 24 | | $Zn, AlCl_3, C_6Me_6$ | $[(C_6Me_6)_2U_2Cl_7]^{+} \cdot$ · $[AlCl_4]^{-}$ | 98 |
| $(MeCp)_3U(THF)$ | Me_3SiN_3 или PhN_3 | $(MeCp)_3U = NR$ ($R = Me_3Si, Ph$) | 20 | | | | |
| $L_3UH,$ ($L = Cp^*, C_5H_4Bu^t,$ $C_5H_4SiMe_3$) | I_2 | L_3UI | 96 | UCl_4 | LiR, L ($L = THF, Et_2O$) | $Li_2UR_6L_8$ | 20 |

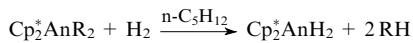
Таблица 4 (окончание).

| Исходное соединение | Реагент | Продукт реакции | Ссылки | Исходное соединение | Реагент | Продукт реакции | Ссылки |
|--|---|--|-------------|--|---|---|------------------|
| ThCl ₄ | <i>Алкильные комплексы</i> | | | AnCl ₄ | COT, NaH | (COT)AnCl ₂ (THF) ₂ | 24 |
| | LiMe, TMEDA, Et ₂ O | [Li(TMEDA)] ₃ · · · ThMe ₇ · TMEDA ^a | 148 | (An = U, Th) U(BH ₄) ₄ | COT | (COT)U(BH ₄) ₂ | 24 |
| <i>Циклогептатриеновые комплексы</i> | | | | (PyH) ₂ PuCl ₆ | K ₂ (COT), THF | Pu(COT) ₂ | 20 |
| UCl ₄ | C ₇ H ₈ , THF | [U(η-C ₇ H ₇) ₂] ⁻ | 96 | (COT)ThCl ₂ (THF) ₂ | Cp* ^b MgCl(THF), PhMe | (COT)ThCp*Cl(THF) | 154 |
| UX ₄ (X = NEt ₂ , BH ₄) | K(C ₇ H ₉) | K[X ₃ U · · · (μ-η ⁷ :η ⁷ -C ₇ H ₇)UX ₅] | 149 | UI ₃ (THF) ₄ | 1) KCp*, THF 2) K ₂ (COT) | Cp*U(COT)(THF) | 155 |
| <i>Циклооктатетраеновые комплексы</i> | | | | <i>Карбонильные комплексы</i> | | | |
| UCl ₄ | K ₂ (COT) | U(COT) ₂ | 150, 151 | U (пары) | CO, Ar (4 K) | U(CO) _x | 156 |
| AnX ₃ (An = U, Np, Pu, Am) | K ₂ (COT), растворитель (solv) | [K(solv)][An(COT) ₂] | 152, 153 | [(Me ₃ Si) ₂ C ₅ H ₃]U Cp ₃ MR (M = U, Th, Np) | CO | [(Me ₃ Si) ₂ C ₅ H ₃]U(CO) Cp ₃ M(CO)R | 20 44, 157 |

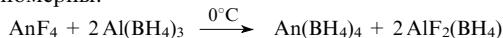
^a В этом комплексе шесть из семи групп CH_3 попарно координированы катионом $\text{Li}(\text{TMEDA})^+$, TMEDA — тетраметилэтилендиамин.

VI. Гидридные и гидроборатные комплексы актиноидов

Первые актиноидоорганические гидриды были получены гидрированием $Cp^*_2AnR_2$.²⁰



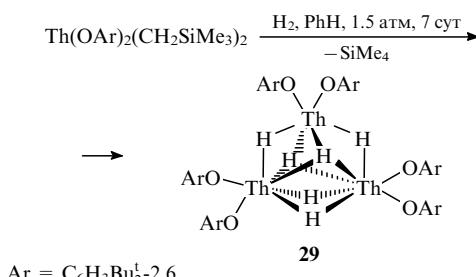
Гидридные комплексы актиноидов могут быть мономерными или олигомерными; в качестве дополнительных лигандов они обычно содержат OAlk, 1,2-бис(диметилфосфино)этан (dmpe) или циклопентадиенил. Так, тетрагидробораты урана и тория — полимерные соединения, а тетрагидробораты нептуния и плутония — мономерные. Метилтригидроборатные производные $An(MeBH_3)_4$ всегда мономерны.



Летучесть комплексов возрастает, а стабильность уменьшается от тория к плутонию.¹⁷

Свойства гидроборатов тория, нептуния, плутония, протактиния и трис(тетрагидробората) урана похожи, однако гидробораты Th, Np, Pu и Ra имеют ряд структурных особенностей.⁴⁴ Комплекс UH(BH₄)₃(DME) содержит связь U—H. Описан также комплекс U(BH₄)₃[Ph₂P(Py)]₂.⁴⁴

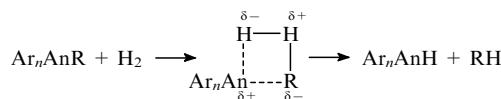
Тримерный ториевый комплекс **29** — редкий пример гидридных комплексов начальных членов семейства актиноидов, стабилизированных только арилоксидными лигандаами.⁹⁰



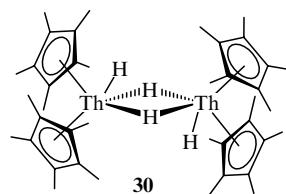
Ar = C₆H₃Bu^t-2,6

Комплекс **29** проявляет умеренную каталитическую активность при гидрировании гекс-1-ена.¹⁵⁸ Описаны также аллоксидно-тетрагидроборатные комплексы урана(IV).¹⁵⁹

Образование гидридов органоактинидов из комплексов Ar_nAnR протекает посредством метатезиса σ -связей.²⁰



В работе²⁰ описан комплекс **30**. Структурные данные (углы H–Th–Th и Th–H–Th равны 58(1) $^{\circ}$ и 122(4) $^{\circ}$ соответственно, расстояние между атомами тория 4.007(8) Å свидетельствуют о минимальном взаимодействии металлов – металлов в этом комплексе.



Описаны необычные электронодефицитные циклопентадиенильные комплексы $(C_5H_4PPh_2)_2U(BH_4)_2$ и $(C_5H_4BH_3)_2U(BH_4)_2$.¹⁶⁰

Авторы работ^{161, 162} синтезировали другие циклопентадиенильные и родственные гидроборатные комплексы, например $[\text{Na}(\text{THF})_6][\text{Cp}^*\text{U}(\text{BH}_4)_3]_2$.¹⁶¹

Некоторые примеры гидридных и гидроборатных комплексов актиноидов приведены в табл. 5.

VII. Комплексы актиноидов с макроциклическими лигандами

В литературе имеются сведения о нескольких комплексах актиноидов с краун-эфирами и другими макроциклическими лигандами. Так, обработка тетракис(диэтиламидов) урана и тория ($\text{An}(\text{NEt}_2)_4$) свободным порфирином (TPP) приводит к дипорфириновым неплоским сэндвичевым комплексам $\text{An}(\text{TPP})_2$.¹⁷ Для порфириновых сэндвичевых комплексов

Таблица 5. Некоторые гидридные и гидроборатные комплексы актиноидов.

| Исходное соединение | Реагент | Продукт реакции | Ссылки |
|---|---|--|--------|
| UH ₃ | B ₂ H ₆ , THF | U(BH ₄) ₃ (THF) ₃ | 44 |
| U(BH ₄) ₄ | Термическое разложение в растворе | U(BH ₄) ₃ | 44 |
| | THF | U(BH ₄) ₄ (THF) ₂ | 44 |
| | Et ₂ O | [U(BH ₄) ₄ (Et ₂ O)] _∞ | 44 |
| ThX ₄ (X = Cl, Br) | Li ₂ C ₂ B ₉ H ₁₁ | [Li(THF) ₄] ₂ · ·Th(η ⁵ -C ₂ B ₉ H ₁₁) ₂ X ₂ | 163 |
| ThBr ₄ (THF) ₄ | CpMgBr(THF) | CpThBr ₃ (THF) ₃ | 164 |
| Th(OAr) ₂ · ·(CH ₂ SiMe ₃) ₂ | H ₂ | Th ₃ (μ ₂ -H) ₂ (μ ₂ -H) ₄ · ·(OAr) ₆ | 90 |
| UBr ₄ (MeCN) ₂ | Li ₂ C ₂ B ₉ H ₁₁ , MeCN | Li ₂ [U ^{IV} (η ⁵ -C ₂ B ₉ H ₁₁) ₂ · ·Br ₂] | 165 |
| UI ₃ (THF) ₄ | Li ₂ C ₂ B ₉ H ₁₁ , TMEDA | [Li(TMEDA)]· ·[U(C ₂ B ₉ H ₁₁) ₂] ₂ (THF) ₂] | 165 |
| Cp ₂ *UH ₂ | dmpe | Cp ₂ *U(H)Cl | 20 |
| (Me ₃ XC ₅ H ₄) ₃ UCl | KHBEt ₃ | (Me ₃ XC ₅ H ₄) ₃ UH | 166 |
| Cp ₃ UH | Ph ₃ PBH ₃ | Cp ₃ UBH ₄ | 96 |
| (C ₅ H ₄ Bu ^t) ₃ UH | Ph ₃ PBH ₃ | (C ₅ H ₄ Bu ^t) ₃ UBH ₄ | 96 |
| (C ₅ H ₄ SiMe ₃) ₃ UH | Ph ₃ PBH ₃ | (C ₅ H ₄ SiMe ₃) ₃ UBH ₄ | 96 |
| [U(η-C ₅ Me ₅) ₂ · ·Cl(THF)] или [U(η-C ₅ H ₄ R) ₃ Cl] (R = H, Bu, SiMe ₃) | [K(THF) ₂]· ·[ReH ₆ (PPh ₃) ₂] [U(η-C ₅ H ₄ R) ₃ UH ₆ · ·Re(PPh ₃) ₂] | K[Cl(η-C ₅ Me ₅) ₂ UH ₆ · ·Re(PPh ₃) ₂] [U(η-C ₅ H ₄ R) ₃ UH ₆ · ·Re(PPh ₃) ₂] | 167 |
| Cp ₂ MR ₂ (M = U, Th) | H ₂ | Cp ₂ M(H)(μ-H) ₂ · ·M(H)Cp ₂ | 44 |
| [(η ⁵ -C ₂ B ₉ H ₁₁) ₂ · ·U ^{IV} Br ₂]· ·2[Li(THF) ₄] | Электрохимическое восстановление и восстановление Na/Hg | [(η ⁵ -C ₂ B ₉ H ₁₁) ₂ U ^{III} Br ₂ · ·(THF)] ₂ ·2[Li(THF) _x] (x = 2–4) | 168 |

урана(IV) в возбужденных состояниях изучены сверхбыстрая электронная дезактивация и колебательная динамика.¹⁶⁹

Общими методами получения комплексов актиноидов с макроциклическими основаниями Шиффа являются прямое связывание иона металла с соответствующим лигандом и реакция циклизации в присутствии иона металла. Так, фталодинитрил реагирует с безводным дихлоруранилом в ДМФА, давая «суперфталоцианиновый» комплекс уранила. Конденсация этилендиамина и 2,6-дикарбонилпиридина в присутствии UO₂²⁺ приводит к гексаазамакроциклическому комплексу.¹⁷ При облучении нейтронами фталоцианинового комплекса ThPc₂ (Pc — фталоцианин) в результате ядерной реакции образуется соответствующий комплекс протактиния(IV).¹⁷



Фталоцианиновые комплексы AnPc₂ подробно описаны в работах^{170–173}.

Комpleксы с другими полидентатными лигандами, например комплексонами, могут использоваться для эффективного связывания ионов актиноидов. Они растворимы как

в воде, так и в органических растворителях.¹⁷ Стабильность этих комплексов тем больше, чем выше дентатность лигандов. В комплексах An⁴⁺(EDTA) (EDTA — этилендиаминетрапуксусная кислота) лиганд является гексадентатным и имеет твист-конформацию.¹⁷ Для связывания плутония и других радионуклидов используют циклические и линейные катехоламины.¹⁷⁴

Комплексы актиноидов с краун-эфирами обычно получают из солей актиноидов. Известны комплексы только с трех- и четырехвалентными ионами актиноидов, например [UCl₃(18-C-6)]₂·[UO₂Cl₃(OH)H₂O]. В комплексах UO₂²⁺ найдена водородная связь между эфирными атомами кислорода и координационной водой.¹⁷ В работе¹⁷⁵ приведены ИК-спектры и изотопные эффекты для комплексов урана с краун-эфирами, а также кристаллические структуры некоторых из них.

Комплексы актиноидов с краун-эфирами могут быть получены также из металлоорганических соединений. Так, Cp₃UCl взаимодействует с 18-C-6 в присутствии амальгамы натрия в ТГФ с образованием (Cp₃UCl)[Na(18-C-6)] (см. работу²⁴ и ссылки в ней).

VIII. Комплексы актиноидов с азотсодержащими лигандами

N-Донорные основания обычно обладают слабым сродством к актиноидам и действуют преимущественно как акцепторы протонов. Связь An—N сmono- и даже бидентатными N-донорными лигандами достаточно слаба.¹⁷ Обладающий высокой кислотностью UO₂(hfa)₂ дает комплекс состава 1:1 лишь с аммиаком. Как и алcoxиды актиноидов, амиды актиноидов обычно ассоциированы. Например, с хелатирующим N,N'-диметилэтилендиамидом образуются линейный тримерный и квадратный тетрамерный комплексы [U(dmed)₂]₃ и [U(dmed)₂]₄.^{17,176} В работах^{97,177–182} описаны такие диалкиламидные и подобные им комплексы, как U[N(SiMe₃)₂]₃, [U(NEt₂)₃]BF₄, U(NPh₂)₄, UO₂[N(SiMe₃)₂]₂·(OPPh₃)₂, UO₂CrO₄·2 MeCONEt₂.

Методом РСА и рассеяния нейтронов исследована структура соединения U[N(SiMe₃)₂]{N(SiMe₃)₂SiMe₂—CH₂B(C₆F₅)₃}. Полученные данные свидетельствуют, что электронный дефицит атома урана эффективно компенсируется образованием многоцентровых связей между ним и группами SiCH₂ аминных лигандов. Рентгеноструктурные данные однозначно показали, что группы BH₄ имеют μ³-координацию.¹⁸³ Методом РСА установлена структура необычного комплекса урана(III) с триподальным ароматическим амином — трис[(2,2'-бипиридин-6-ил)]амином.¹⁸⁴

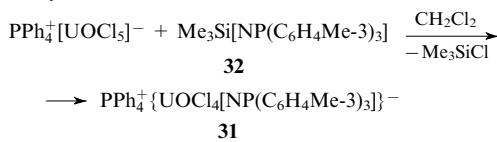
При протолизе связи U—N в амидных комплексах урана образуются катионные комплексы. Этим способом были синтезированы соединения, содержащие катионы [U(η-Cp)₃(THF)]⁺, [U(η-Cp^{*})(NEt₂)₂(THF)₂]⁺, [(U-η-C₅R₅)₂·(NEt₂)(THF)]⁺, [U(η-C₅R₅)(η-COT)(THF)₂]⁺ (R = H, Me),¹⁸⁵ [U(NEt₂)₃]⁺, [U(NEt₂)₂(THF)₃]²⁺ и т.п.¹⁷⁷ Получены комплексы Th и U с силилированным лигандом N(CH₂CH₂NSiMe₃)₃, содержащие связи металла с хлором, углеродом, водородом или кислородом.¹⁸⁶ Хлоро-, пентаметилцикlopентадиенильные и тетрагидроборатные комплексы U, содержащие лиганд N(CH₂CH₂NSiMe₃)₃, были структурно охарактеризованы с помощью РСА.¹⁸⁶ Реакции амидов актиноидов рассмотрены в недавно вышедшем обзоре.¹⁸⁷

Известно лишь несколько имидных комплексов актиноидов: Me₃SiN = U^V[N(SiMe₃)₂], Me₃SiN = U^{VI}F[N(SiMe₃)₂]₃, Cp₂U(NC₆H₂Bu^t-2,4,6), U[N(CHMeCH = PPh₂Me)]Cp₃ (см.^{188,189}). В случае комплексов типа (C₅H₄Me)₃U = NR (R = Ph, SiMe₃) обе неподеленные электронные пары азота участвуют в связывании с ураном.^{24,190} Среди простейших

азотсодержащих лигандов очень прочные комплексы с ураном дают азид-анион ($K_{diss} = 5 \cdot 10^{-3}$); их стабильность сравнима со стабильностью фторидных комплексов.¹⁷ Сообщается о получении двуядерных (U–Mo) гетерокомплексов с N₂.¹⁹¹ Практически одновременно были проведены ИК-спектроскопическое исследование и расчет квазирелятивистским методом координации и активации N₂ атомами урана и тория.¹⁹²

Синтезированы моноядерные комплексы UCp₂^{*}(NHR)₂ (R = 2,6-Me₂C₆H₃, Et, Bu), изучена их структура и показано, что эти комплексы катализируют гидроаминирование терминалных алкинов аммиаком.¹⁹³ В работе¹⁹⁴ приведены данные по комплексообразованию урана(VI) с нейтральными N-донорами в ДМСО.

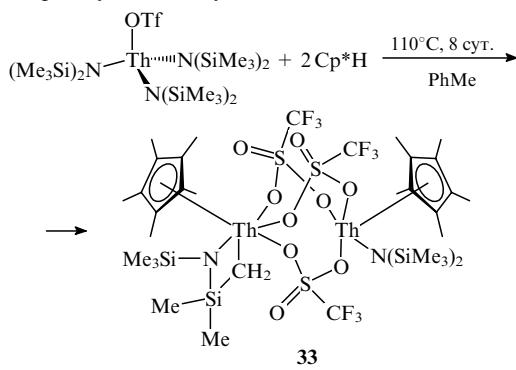
Аналог иона уранила найден в кристаллической структуре красного кристаллического комплекса PPh₄⁺{UOCl₄[NP(C₆H₄Me-3)₃]}⁻ (31) (см.¹⁹⁵). Комплекс 31 получен из соединения 32 замещением хлоридного лиганда в анионе [UOCl₅]⁻ с элиминированием Me₃SiCl; он устойчив на воздухе.



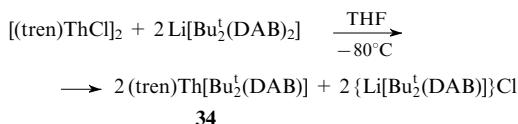
Согласно данным PCA, в составе иона {UOCl₄[NP(C₆H₄Me-3)₃]}⁻ имеется линейная группа O=U=N, которая координирована четырьмя атомами хлора.¹⁹⁵ Расстояние U–O (1.76 Å) типично для иона уранила (см. работу¹⁹⁵ и ссылки в ней); расстояние U–N (1.90 Å) предполагает порядок связи не менее двух. Группа U–N–P (171.9°) почти линейна, что указывает на полное вовлечение π-электронов азота в связывание с ураном. За счет наличия у урана одновременно *f*- и *d*-валентных орбиталей в ионе уранила связь между ураном и каждым атомом кислорода может иметь порядок 3.^{195, 196}

Другие анионные комплексы актиноидов могут быть получены непосредственно из солей. Например, UF₅ и UF₆ реагируют с азотистыми основаниями, давая молекулярные или ионные соединения, такие как [(bipy)₂H]⁺[UF₆]⁻, UF₄(2-FC₅H₄N), U₂F₁₂(bipy).¹⁹⁷

Термолиз производного тория Th(OSO₂CF₃)[N(SiMe₃)₂]₃ в присутствии 1 экв. пентаметилцикlopентадиена приводит к двуядерному комплексу 33.¹¹¹



Из комплекса, содержащего в качестве лиганда N(CH₂CH₂NHSiMe₃)₃ (tren),¹⁹⁸ впервые получен комплекс актиноида с 1,4-ди-*трем*-бутил-1,4-диазабутадиеном (DAB) 34.



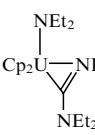
Комплекс 34 представляет собой красные парамагнитные кристаллы (моноклинные, пространственная группа *P2₁/n*). Лиганд N(CH₂CH₂NHSiMe₃)₃ обеспечивает оптимальное пространственное окружение для стабилизации этого комплекса. Поскольку соединения тория(IV) диамагнитны, в парамагнитном комплексе 34 диазабутадиеновый лиганд подвергается одноэлектронному восстановлению, т.е. он присутствует в виде анион-радикала [Bu₂^tDAB]⁻.

Изучено комплексообразование нептуния(VI) с 3,3'-бис(диазидиновыми) производными¹⁹⁹ и урана(VI) с 8-оксихинолином и его 5-галогенпроизводными.²⁰⁰ В последнем случае образуются комплексы UO₂L и UO₂L₂, где L — производное 8-оксихинолина.²⁰⁰

В последнее время большое внимание уделяют комплексам урана с основаниями Шиффа (см., например, обзор²⁰¹). Комплексы урана(VI) с основаниями Шиффа применяют в качестве органических окислителей (описаны также катализитические варианты этих реакций),²⁰² известны хелатирующие смолы на базе полистирола, в состав которых входят комплексы U(VI) с основаниями Шиффа.^{203, 204} В качестве предшественников оснований Шиффа используют салициловый альдегид,²⁰⁵ триэтилентетрамин,²⁰³ 3-формилсалициловую кислоту,²⁰⁴ *o*-оксибензиламин,²⁰⁴ салициловый альдегид²⁰⁶ и 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислоту.²⁰⁶ Комплексы урана(VI) с основаниями Шиффа фотохромны. Изучены кинетика и механизм фотохромных превращений.²⁰⁷

Примеры комплексов актиноидов с азотсодержащими лигандами приведены в табл. 6.

Таблица 6. Некоторые комплексы актиноидов с азотсодержащими лигандами.

| Исходное соединение | Реагенты | Продукты реакции | Ссылки |
|---|---|--|---------|
| UO ₂ Cl ₂ | KN(SiMe ₃) ₂ , THF | UO ₂ [N(SiMe ₃) ₂] ₂ · (THF) ₂ | 208 |
| ThBr ₄ (THF) ₄ | KNR ₂ | Th(NPh ₂) ₄ (THF) или K[Th(NMePh ₅)] | 44, 110 |
| UCl ₃ (THF) ₃ | NaN(SiMe ₃) ₂ , THF | U[N(SiMe ₃) ₂] ₃ | 112 |
| U(NPh ₂) ₄ | L (L = Py, Et ₂ O, THF, (EtO) ₃ PO) | U(NPh ₂) ₄ · L | 180 |
| (NSiMe ₂) ₂ U · CH ₂ SiMe ₂ NSiMe ₃ | Ph ₂ NH | U(NPh ₂) ₄ | 44 |
| UCl ₄ | LiNEt ₂ | U(NEt ₂) ₄ | 44 |
| HMe ₂ Si NSiMe ₃ Th N(SiMe ₃) ₂ | HNMePh | Th[N(SiMe ₃) ₂] ₂ · (NMePh) ₂ | 110 |
| (Me ₃ Si) ₂ N[ThN · (SiMe ₃) · (SiHMe ₂ CH)] | 1) CF ₃ SO ₃ H 2) CpH | Cp[(Me ₃ Si) ₂ N]Th · (μ ₂ -OSO ₂ CF ₃) ₃ · Th[N(SiMe ₃) · (SiHMe ₂ CH)]Cp | 208 |
| Cp ₃ U = C(H)PPh ₂ Me | HNPh ₂ | Cp ₃ UNPh ₂ | 24 |
| (C ₅ H ₄ Me) ₃ U(THF) | RN ₃ (R = Me ₃ Si, Ph) | (C ₅ H ₄ Me) ₃ U = NR | 190 |
| Cp ₂ U(NEt ₂) ₂ | RNC |  | 44 |

IX. Комплексы с фосфорсодержащими лигандами

Известно большое число комплексов актиноидов с кислородсодержащими фосфорными лигандами, в которых атом металла координирован по атому кислорода.¹⁷ Примеры фосфиновых комплексов, содержащих связь An–P, немногочисленны.²⁰⁹ Так, тетрагалогениды тория(IV) и урана(IV) реагируют с trimетилфосфином, давая комплексы состава 1:2 — $\text{MCl}_4(\text{PMe}_3)_2$ ($\text{M} = \text{U, Th}$).^{17, 210} Описан²¹¹ комплекс с восемькоординированным атомом урана — $\text{U}[\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2]_4$, — который изоструктурен ториевому аналогу.²¹¹ В работе²¹² рассмотрены комплексы урана с фосфорными донорными лигандами, методы их синтеза, структура и свойства.

Лиганды фосфатиклопентадиенильного типа выполняют функцию мостика, как, например, в димерном комплексе урана(III) 27.^{24, 134, 213}

Реакции литиевых солей потенциально тридентатных дифосфиноамидных лигандов — $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2)_2^-$ ($\text{R} = \text{Et, Pr}^i$) — с тетрахлоридом урана или тория приводят к дифосфиноамидным комплексам актиноидов. Показано, что лиганды этого типа подходят для получения разнообразных комплексов урана(IV) (например, $\{\text{UCl}_2[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PEt}_2)_2]_2\}_2$), урана(V), тория(IV). В зависимости от условий реакции эти лиганды могут быть моно-, би- и тридентатными; варьирование заместителей при нейтральном фосфиновом центре может радикально менять природу получаемых координационных соединений.²¹⁴

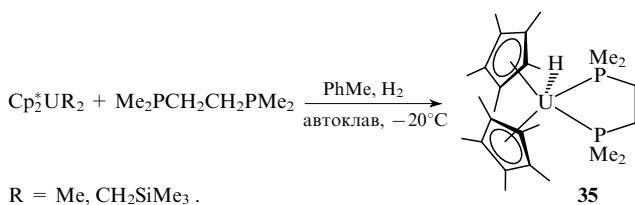
Синтезированы комплексы тория и уранила с дифосфазандиоксидами.²¹⁵ Кристаллическая структура комплекса $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{N}(\text{Ph})\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]$ свидетельствует о бидентатной координации металла дифосфазандиоксидом. Некоторые другие фосфорорганические и родственные соединения урана описаны в работах^{216–219}.

Комплексы актиноидов, содержащие одновременно фосфиновые и циклопентадиенильные лиганды, редки. Описаны лишь $\text{Cp}_2\text{ThX}_2(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)$ ($\text{X} = \text{Cl, Me, Bn}$)¹⁷⁹ и мономерный гидридный комплекс урана(III) 35.²²⁰

Таблица 7. Некоторые комплексы актиноидов с фосфорсодержащими лигандами.

| Субстрат | Реагент | Продукт | Ссылки |
|---|--|---|----------|
| AnCl_4 | $\text{MP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2$ $\text{M} = \text{Li, K}$ | $\text{An}[\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2]_4$ $\text{An} = \text{Th, U}$ | 211, 214 |
| ThCl_4 | $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPr}_2^i)_2]^{2-} \cdot \text{Li}^+$ | $\text{ThCl}_2[\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{PPr}_0.5^i]_2$ | 211, 214 |
| UCl_4 | $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PEt}_2)_2]^{2-} \cdot \text{Li}_2^+$ | $\{\text{UCl}_2[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PEt}_2)_2]_2\}_2$ | 211, 214 |
| $[\text{UOCl}_5]^-$ | $\text{Me}_3\text{Si}[\text{NP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}-3)_3]^-$ | $[\text{UOCl}_4\text{NP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}-3)_3]^-$ (см. ^a) | 189 |
| $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot (\text{Ph}_3\text{PO})_2$ | KOBu^t | $\text{UO}_2(\text{OBu}^t)_2 \cdot (\text{Ph}_3\text{PO})_2$ | 181 |
| | $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ | $\text{UO}_2[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{Ph}_3\text{PO})_2$ | 181 |
| $\text{Cp}_2^*\text{UCl}_2$ | HNPPh_3 | $\text{Cp}_2^*\text{UCl}_2(\text{HNPPh}_3)^b$ | 223 |

^a Красная соль с катионом Ph_4P^+ , стабильна на воздухе, растворима в CH_2Cl_2 и MeCN ; ^b первый комплекс *f*-элемента с фосфиниминолигандом.

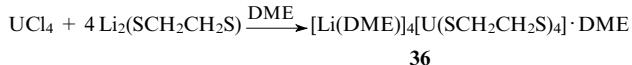


Реакции $\text{U}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_x$ с некоторыми дифосфиновыми лигандами дают комплексы $\text{U}(\text{BH}_4)_3(\text{L})_2$ (L — диметилфосфиноэтан²²¹ или 2-(дифенилфосфино)пиридин²²²). В этих соединениях даже при низких температурах наблюдаются динамические переходы в шкале времени ЯМР.

Примеры комплексов актиноидов с фосфорсодержащими лигандами приведены в табл. 7.

X. Серосодержащие комплексы актиноидов

Актиноиды, являясь жесткими кислотами, обычно не образуют стабильных комплексов с мягкими основаниями — S-донарными лигандами. Описано лишь несколько комплексов с серосодержащими лигандами: $\text{UCl}_4(\text{dmte})_2$ (dmte — 1,2-диметилтиоэтан), $\text{An}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4$ ($\text{An} = \text{Th, U, Np, Pu}$), $(\text{NEt}_4)[\text{Np}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4]$, $(\text{NMe}_4)[\text{UO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$,¹⁷ $\text{U}(\text{SBu}^n)_4$, $[\text{U}(\text{SBu}^n)_6]^{2-}$, $[\text{U}(\text{SPh})_6]^{2-}$ (см.²²⁴), а также единственный пример комплекса урана(V) со связью металл–сера $[\text{Na}(18\text{-C}-6)\cdot(\text{THF})][\text{U}(\text{COT})(\text{C}_4\text{H}_4\text{S}_4)]$.²²⁵ При взаимодействии UCl_4 и $\text{Li}_2(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})$ в диметоксистане получен²²⁶ первый гомолептический дитиолатный комплекс *f*-элемента 36 (пространственная группа $P2_1/n$).



Природа связи U–S в комплексе 36 была оценена с помощью полуэмпирических расчетов по методу Хюкеля. Найдено, что за взаимодействие с серосодержащими лигандами отвечают $6d$ -, $7s$ - и $7p$ -орбитали урана. $5f$ -Орбитали в связывании участвуют мало, поэтому π -взаимодействие урана и серы слабо.²²⁶ В этой же работе²²⁶ представлен краткий обзор современного состояния химии ионов актиноидов с серосодержащими лигандами.

При обработке $\text{U}(\text{NEt}_2)_4$, $\text{U}(\text{BH}_4)_4$ или $\text{U}(\text{SBu}^i)_4$ тиолами, а также при окислении металлического урана дисульфидами получены производные тетратиолата урана(IV).²²⁷ Найдено, что в комплексе $\text{U}(\text{SBu}^i)_4$ реакции с кислотами, I_2 и CS_2 идут по связи $\text{U}–\text{S}$.²²⁷

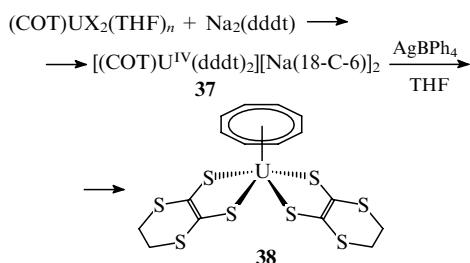
Изучена структура комплекса нептуния(V) с ДМСО состава $[(\text{NpO}_2)_2(\text{DMSO})_7(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.²²⁸ В структуре присутствуют димерные комплексные катионы $[(\text{NpO}_2)_2(\text{DMSO})_7(\text{H}_2\text{O})_2]^+$, перхлорат-анионы, а также координационная и кристаллизационная вода. ИК- и электронные спектры выявили неэквивалентность диоксокатионов: $\text{Np}(1\text{O})_2^+$ выступает в роли монодентатного лиганда, а $\text{Np}(2\text{O})_2^+$ — в роли центра координации.²²⁸

При обработке комплекса $\text{U}(\text{COT})(\text{BH}_4)_2$ тиолами или тиолатами натрия (RSH, RSNa , где $\text{R} = \text{Bu}^n, \text{Pr}^i, \text{Bu}^t$) были получены первые уранорганические соединения с мостиково-ыми дисульфидными ($[(\text{U}(\text{COT})(\mu\text{-S})_2]_2$) и тиолатными группами ($[(\text{U}(\text{COT})(\mu\text{-SR})_2]_2$). Структуры этих соединений отличаются от структуры их алcoxидных аналогов, которые содержат только две мостиковые группы OR .²²⁹

При взаимодействии $\text{U}(\text{NEt}_2)_4$ с Pr^iSH и $\text{OP}(\text{NMe}_2)_3$ получен первый структурно-характеризованный тетратиолатный комплекс урана $\text{U}(\text{SPr})_4[\text{OP}(\text{NMe}_2)_3]_2$.²²⁹ Описан также урано-серный кластер $\text{U}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-SBu}^t)(\mu_2\text{-SBu}^t)_3(\text{SBu}^t)_6$.²³⁰

Синтезированы комплекс $\text{Cp}^*\text{U}(\text{dddt})$ (dddt — 5,6-дигидро-1,4-дитиин-2,3-дитиолат)²³¹ и гомолептические комплексы урана(IV) — $(\text{THF})_3\text{Na}(\mu\text{-SR})_3\text{U}(\mu\text{-SR})_3\text{Na}(\text{THF})_3$ ($\text{R} = \text{Bu}^t, \text{Ph}$).²³²

Недавно окислением комплекса **37** действием AgBPh_4 в ТГФ получен первый гетеролептический комплекс урана(V) **38**²³³



$$X = BH_4, n = 0; X = I, n = 1.$$

Вообще, несмотря на относительно небольшое число известных серосодержащих комплексов актиноидов, они представляют большой интерес для координационной химии²³⁰ и в будущем могут найти применение для экстракции актиноидов.²³²

Таблица 8. Некоторые серосодержащие комплексы урана и тория.

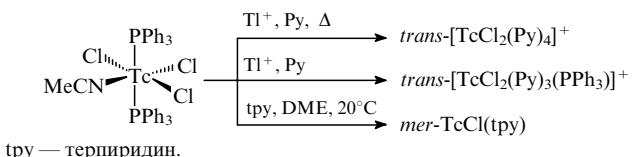
| Исходное соединение | Реагенты | Продукт | Ссылки |
|---|---|---|--------|
| UCl_4 или $\text{U}(\text{BH}_4)_4$ | NaSR ($\text{R} = \text{Bu}^t, \text{Ph}$), THF | $(\text{THF})_3\text{Na}(\mu\text{-SR})_3\text{U} \cdot (\mu\text{-SR})_3\text{Na}(\text{THF})_3$ | 232 |
| UI_4 | DMSO DIBSO | $\text{UI}_4(\text{DMSO})_n$ ($n = 6, 8$) $\text{UI}_4(\text{DIBSO})_n$ ($n = 6, 8$) | 104 |
| $\text{Cp}_2^*\text{UCl}_2$ | $\text{Na}_2(\text{dddt})$ | $\text{Cp}_2^*\text{U}(\text{dddt})$ | 230 |
| $\text{U}(\text{NEt}_2)_4$ | Pr^iSH , $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$ | $\text{U}(\text{SPr}^i)_4[\text{OP}(\text{NMe}_2)_3]_2$ | 233 |

XI. Комплексы технечия

Химия технеция приобретает все большее значение, особенно в связи с тем, что короткоживущий ($T_{1/2}$ 6.015 ч, γ -излучатель) нуклид ^{99m}Tc используют в медицине для диагностики. В течение многих лет его применяют для сканирования костей, а недавно ^{99m}Tc начали использовать при исследовании различных болезней сердца, мозга, почек, печени и других органов, а также опухолевых тканей. Комплексы технеция представляют интерес для радиофармацевтической промышленности.²³⁴ Идеальная энергия γ -излучения (140 кэВ), отсутствие корпускулярного излучения, небольшое значение $T_{1/2}$, а также доступность делают ^{99m}Tc оптимальным радионуклидом для получения изображений в диагностической ядерной медицине.^{235, 236}

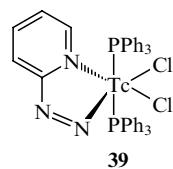
1. Комплексы с азотсодержащими лигандами

Получены комплексы $Tc(III)$, $Tc(II)$ и $Tc(I)$ с пиридиновыми лигандами,²³⁷ причем авторы предполагали создать координационно ненасыщенный, низковалентный, электроно-обогащенный металлический центр Tc , окруженный исключительно слабыми π -донорными лигандами.



Соединения $TcCl_2(Py)_4$, $TcCl_3(PPh_3)_2(TMEDA)_2$, $TcCl_3[Bu_3^t(tpy)]$, $[Tc(tpy)(Py)_3]Cl$ охарактеризованы электрохимически, спектрофотометрически и с помощью PCA.²³⁷ Согласно полученным данным, в комплексах $Tc(II)$ и $Tc(I)$, в отличие от комплексов $Tc(III)$, наблюдаются обратные π -связывающие взаимодействия. В частности, наблюдаются укорочение связи $Tc-N$ на $0.04-0.06$ Å в пиридиновых комплексах $Tc(II)$ и укорочение связи $Tc-N$ (внутр.) на 0.09 Å в терпиридиновых комплексах $Tc(I)$ по сравнению с аналогичными комплексами $Tc(III)$.²³⁷ Эти эффекты способствуют стабилизации низких степеней окисления металла. В спектрах ЯМР 1H пиридиновых комплексов $Tc(III)$ обнаружен сдвиг Найта. В спектрах в видимой области наблюдаются переходы, эмпирически отнесенные к переходам за счет переноса заряда от лиганда к металлу; для них найдены множественные обратимые электрохимические редокс-пары.²³⁷

Восстановление пертехнатов (как и перренатов или пермolibдатов) хлоргидратом 2-гидразинопиридина в метаноле приводит к комплексам, содержащим ядро состава $M(\eta^1\text{-NNC}_5\text{H}_4\text{NH}_x)(\eta^2\text{-HNNH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N})$ ($M = \text{Tc, Re, Mo}$).²³⁸ В частности, получен комплекс $\text{TcCl}_3(\text{NNC}_5\text{H}_4\text{NH}_2)_2(\text{HNNC}_5\text{H}_4\text{N})$; на его основе синтезирован комплекс $\text{Tc}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NS})_2(\text{NNC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{HNNC}_5\text{H}_4\text{N})$ ($\text{C}_5\text{H}_4\text{NS}$ — пиридин-2-тиолат), являющийся предшественником содержащих $^{99\text{m}}\text{Tc}$ пептидных реагентов для медицинских исследований. Бифункциональные гидразиновые лиганды, использованные авторами работы²³⁸, являются эффективными и универсальными линкерами для мечения антител и фрагментов белков. Получены и другие гидразиноорганические комплексы $^{99\text{m}}\text{Tc}$. В результате взаимодействия $[\text{TcOCl}_4]^-$ с хлоргидратом гидразина (PhMe , 20°C или CH_2Cl_2 , 36°C) образуются соответственно $[\text{TcCl}_2(\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_4)(\text{PPh}_3)_2] \cdot 0.75 \text{ PhMe}$ и $[\text{TcNCl}_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot 0.25 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$.²³⁹ Обменной реакцией из $\text{Tc}(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_3$ и 2-гидразинопиридина получен комплекс $\text{Tc}(\text{III})$.^{39,240}



Комплексы состава $mer\text{-}[Cl_3(pic)_3Tc]$ и $mer\text{-}[Cl_3(pic)\cdot(PMe_2Ph)_2Tc]$ (*pic* — 4-пиколин) образуются в результате реакции $[TcOCl_4]^-$ с рядом фосфиновых лигандов в 4-пиколине. Процесс сопровождается переносом атома кислорода; полученные соединения охарактеризованы спектральными методами и РСА.²⁴¹

Комплексы технеция в высоких степенях окисления, содержащие ядро $[Tc\equiv N]^{2+}$, более стабильны, чем соответствующие комплексы технецила $[Tc=O]^{3+}$, а их свойства напоминают свойства технепильных производных.

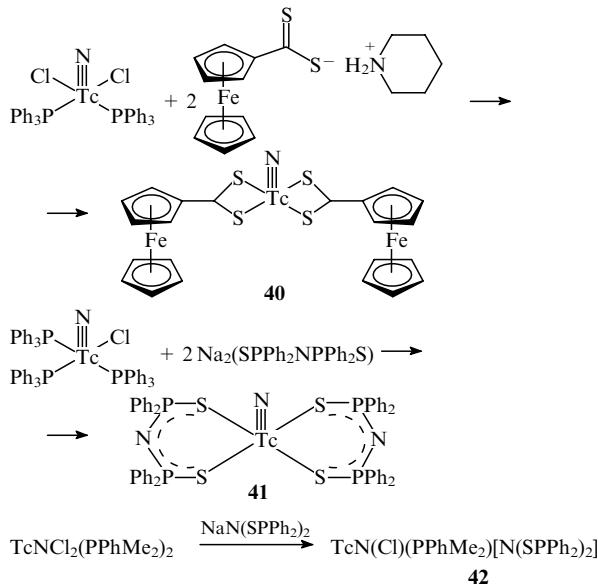
Комплекс технеция(V) состава $[\text{TcN}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (L — тетраазамакроцикль) получен при взаимодействии $\text{TcNCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ и тетраазамакроциклов.²⁴² Комплекс с ядром $[\text{Tc} \equiv \text{N}]^{2+}$ синтезирован с использованием вспомогательных полидентатных лигандов, содержащих атомы фосфора и азота. Реакция $[\text{TcNB}_4]^-$ с 2,2'-бипиридилом в этаноле приводит к *cis*-октаэдрическому комплексу $[\text{TcNB}(\text{bipy})_2] \cdot$

·(TcBr₄) с ядром [Tc≡N]²⁺, который содержит тетраэдрический катион тетрабромотехната(II).²⁴³

Другие хелатные нитридные комплексы технеция(V) с лигандом N₂S₂ и ядром [Tc≡N]²⁺ были получены при взаимодействии TcNCl₂(PPh₃)₂ и (HSCR₂CH₂NRCH₂)₂ (R = Me, Et).²⁴⁴

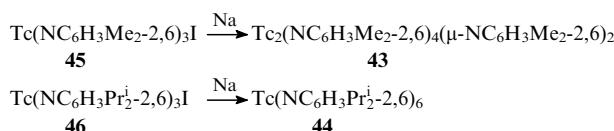
Поскольку химическое поведение комплексов с Mo^VO и Tc^VN похоже, для синтеза комплексов пертехната может быть использована методология, разработанная для получения аналогичных комплексов Mo^VO. Так, хелатные нитридные комплексы технеция(V) с лигандами типа N₂S₂ и ядром [Tc≡N]²⁺ — [TcN(S₂CNEt₂)₂(μ-O)₂], [TcN(S₂CNC₄H₈)₂(μ-O)₂], (AsPh₄)₂{[TcN(CN)]₂(μ-O)₂} и (AsPh₄)₂{[TcN(edt)]₂(μ-O)₂} (edt = S(CH₂)₂S) — получены реакцией {[TcN(OH₂)₃]₂(μ-O)₂}²⁺ или Cs₂(TcNCl₅) с предшественниками соответствующих лигандов в растворе Na₄P₂O₇.²⁴⁵

Реакция TcNCl₂(PPh₃)₂ с пиперидиниевой солью ферrocенилдитиокарбоксилата приводит к нитридному комплексу **40**. По данным циклической вольтамперометрии,²⁴⁶ два атома железа(II) в нем ведут себя как независимые окисительно-восстановительные центры, связанные через ядро [Tc≡N]. Синтезированы хелатные комплексы **41** и **42**, которые также содержат ядро [Tc≡N].²⁴⁷



Сообщается²⁴⁸ о возможности радиофармацевтического применения технециевых нитридных комплексов с замещенными по азоту аминокислотами — производными 2,5-диметилдитиокарбаминовой кислоты. Синтезированы комплексы состава TcN(Lⁿ)(PPh₃), где Lⁿ = z-Gly-dtc (n = 1), z-Ala-dtc (n = 2), z-Phe-dtc (n = 3), z-Val-dtc (n = 4) и z-Leu-dtc (n = 5). Все они были охарактеризованы спектральными методами и PCA.

Биядерные комплексы Tc(VII) **43** и Tc(VI) **44** синтезированы восстановлением натрием комплексов **45** и **46**.²⁴⁹



Структура комплекса **43** состоит из соединенных по ребру тетраэдров, а комплекс **44** имеет «этиленоподобную» структуру.²⁴⁹ Реакция пертехнат-иона с солью 3,6-бис(2'-пиридинил-1,2,4,5-тетразина) (bptz · 2 HCl) в метаноле или этаноле приводит к биядерному комплексу общей формулы

(μ-bptz)(TcO₃X)₂ (X = Cl, OMe, OEt), содержащему Tc(VII), Tc(V) и мостиковый лиганд bptz. 4-Фенил-3,6-бис(2'-пиридинил)пиридин (pppz) был использован в качестве лиганда для получения моноядерных комплексов из пертехната и TcOCl₄ в водно-этанольном растворе HCl.²⁵⁰ Биядерный полипиридинильный комплекс технеция(III) с оксо-мостиком — {[tpy][Me₂(bipy)]Tc—O—Tc[tpy][Me₂(bipy)]}(OTf)₄ — был получен реакцией TcCl₃(tpy) с трифлатом таллия в присутствии воды.²⁵¹

Сообщается²⁵² о синтезе диазеновых комплексов технеция. Так, комплекс TcCl(NNR)₂(PPh₃)₂ (R = C₆H₄Cl-4), который получали из TcOCl₄ и монозамещенного гидразина RNHNH₂ в метаноле, реагирует с бидентатным лигандом S₂CNR₂ и малтоловом, давая с высокими выходами Tc(NNR)L₂(PPh₃) и TcCl(NNR)L(PPh₃) (L = S₂CNR₂).²⁵²

Темплатный синтез исходя из пертехната тетрабутиламмония (NBu₄)(TcOCl₄) или (NH₄)₂(TcXO) (X = Cl, Br) с последующим восстановлением двухвалентным оловом приводит к получению семикоординированных комплексов Tc(III), например к таким, как одношапочный аддукт борной кислоты с трисдиокситом технеция(III) или TcX·(dioxime)₃BR (X = Cl, Br; dioxime = диметилглиоксим, диоксим циклогексанона; R = Me, Bu).²⁵³

Комплекс технеция(III), содержащий ацетонитрил, — TcCl₃(MeCN)(PR₃)₂ (R = Ph, C₆H₄Me-3) — получен в результате восстановления TcCl₄(PPh₃)₂ цинком в ацетонитриле в присутствии PPh₃. Этот комплекс является удобным полу-продуктом для синтеза других соединений Tc(III). Его реакции с bipy, 1,10-фенантролином (phen) и tpy дают дикатионные комплексы Tc(III) — [Tc(bipy)₃]²⁺, [Tc(phen)₃]²⁺ и [Tc(tpy)₃]²⁺ в виде солей с BPh₄⁻ или PF₆⁻ (см.²⁵⁴).

2. Комплексы с лигандами, содержащими серу и кислород

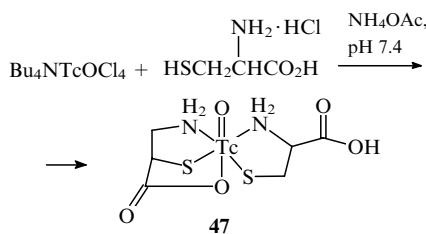
Восстановление [Tc(OH)O(dmpe)₂]²⁺ в присутствии избытка толуол-3,4-дитиола (H₂tdt) приводит к тиолатному комплексу Tc(IV) — [Tc(tdt)(dmpe)₂](PF₆) (tdt = Me₆H₃S₂-3,4).²⁵⁵ Его структура изучена спектральными методами и PCA. Координационный полиэдр технеция имеет геометрию, промежуточную между октаэдром и трехгранной призмой (расстояния Tc—S и Tc—P равны 2.318(6) Å и 2.902(7) Å, угол S—Tc—S равен 84.49(4)°).

Из соли (NBu₄)(TcOCl₄) при кипячении в спиртовом растворе с дигидрооксазолами и дигидротиазолами, например 2-(2-гидроксифенил)-4,5-дигидрооксазолом, 2-(2-гидрокси-3-метилфенил)-4,5-дигидрооксазолом, 2-(2-гидроксифенил)-4,5-дигидротиазолом, синтезированы шестикоординированные комплексы TcOCl₂ (L — соответствующие (гидроксифенил)дигидрооксазолы и -тиазолы).²⁵⁶

Реакция пертехната аммония с 3,5-ди-*трем*-бутилпирокатехином (DBCat) в метаноле приводит к смеси комплексов Tc^{VI}(DBCat)₃ и Tc^{VI}(DBCat)₂(DBAP) (DBAP — амидофенолятный лиганд).²⁵⁷ Образование амидофенолятного лиганда происходит за счет конденсации аммиака (из пертехната аммония) с пирокатехином с образованием основания Шиффа. По данным ЭПР и PCA технеций в комплексе имеет степень окисления +6, что весьма необычно. Лиганд DBCat служит и восстановителем, и хелатирующим агентом.

3. Комплексы с лигандами, содержащими азот и серу

Получены комплексы HTcO(cysteine)₂ (**47**) и его бариявая соль — Ba[TcO(cysteine)₂]₂.²⁵⁸ Они являются важными соединениями для биологии и медицины. Изучены свойства этих комплексов.



Комплекс **47** может быть синтезирован исходя из пертехната аммония и цистеина. Все предыдущие попытки получить комплексы технеция с цистеином приводили к продуктам, загрязненным полимерными соединениями.²⁵⁸ В работах^{259–263} также сообщалось, что хелатирование технеция полифункциональными лигандами сопровождалось образованием побочных полимерных соединений. Полагают, что избыток лиганда вызывает разрушение первоначально образовавшегося хелата. Использование S-защитных групп (например, бензильной, ацетиламинометильной или бензоиламинометильной) позволяет избежать образования нежелательных полимерных продуктов.²⁵⁸

Технециевый (^{99m}Tc) аналог бисцистеината оксорения обладает ценными биологическими свойствами, в частности, накапливается в почках,²⁶⁴ что можно использовать для диагностики морфологического состояния этих органов.²⁵⁸

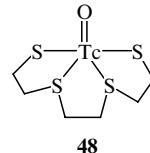
Для синтеза потенциальных радиофармацевтических средств для диагностики почечной функции использовали хелатирующие лиганды с N- и S-центрами, содержащие карбоксильные группы. Карбоксильные группы способствуют всасыванию этих соединений в почках.²⁶⁴ На основе аммонийной соли NH₄(TcO₄) (X = Hal) и лиганда (2*R*,7*R*)-2,7-дикарбокси-3,6-диаза-1,8-октандитиола (ECH₃) получен комплекс ⁹⁹TcO(ECH₃). В изоструктурном комплексе рения(V) наблюдается неожиданный тип координации одной из карбоксильных групп, находящейся в *транс*-положении по отношению к оксо-лиганду.²⁶⁵

Выбор других лигандов — оснований Шиффа — продиктован их склонностью к координации с технецием в различных необычных степенях окисления. Химия комплексов технеция(I) изучена слабо, лишь немногие соединения идентифицированы и охарактеризованы. Реакция Tc(PPh₃)₂(CO)₃Cl с литиевой солью основания Шиффа — *N*-*орт*-гидроксибензилиден-2-тиазолилимина — в кипящем ТГФ привела к комплексу Tc(I) состава Tc(PPh₃)₂(CO)₂·[(C₃H₂NS)N = CHC₆H₄O]. Структура этого соединения имеет геометрию шестикоординированного искаженного октаэдра с группами *транс*-PPh₃, *цик*-CO и одним хелатирующим бидентатным анионом.²⁶⁶

Комплексы, в которых в качестве лигандов выступают биологически активные молекулы, такие как пептиды, белки или антитела, могут применяться как уникальные препараты направленного действия для радиофармацевтической диагностики. Взаимодействие [TcO₄]⁻ с SnCl₂, глюконатом натрия и RP 294 дало оксокомплекс ⁹⁹Tc(V) с RP 294, который существует в виде *син*- и *анти*-изомеров. Исследование структуры кристаллов изоструктурного комплекса рения(V) показало, что изомерия вызвана положением групп CH₂OH в остатках серина. Изомеры переходят друг в друга в растворе при комнатной температуре. Комплексы ^{99m}Tc и рения с RP 294 проявляют сходные химические свойства.²⁶⁷

Комплексы ⁹⁹Tc и ^{99m}Tc с новыми тетрагидратантными лигандами N₂S₂ и NS₂ получены при кипячении метанольного раствора (TcOCl₄)(NBu₄) с соответствующим пролигандом NS₃H₃. Комплекс технеция(V) [TcO(NS₃)](NBu₄) (**48**) получен с высоким выходом. Однако соединения этого типа нестабильны и разлагаются в течение нескольких часов или

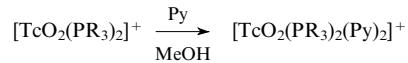
дней. По аналогии с кристаллической структурой подобного рениевого оксо-комплекса их можно рассматривать как квадратно-пирамидальные комплексы с атомом кислорода в апикальном положении.²⁶⁸



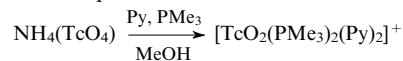
48

4. Комплексы с фосфорсодержащими лигандами

Фосфиновые производные технеция, меченные ^{99m}Tc, могут использоваться для получения изображений внутренних органов, например сердца. Комплексы типа [TcO₂(PR₃)₃](BPh₄) (R = Et, Pr)²³⁴ имеют структуру искаженной тригональной бипирамиды, в которой два оксо-лиганды расположены в одной плоскости. Соли катионов [TcO₂(PR₃)₃]⁺ являются удобными исходными веществами для синтеза других комплексов со смешанными лигандами.



Производное триметилfosфина — [TcO₂(PM₃)₂(Py)₂]⁺ можно приготовить в одном сосуде прямо из пертехната [TcO₄]⁻. Этот метод, по-видимому, может быть приспособлен для приготовления радиофармацевтических препаратов ^{99m}Tc непосредственно в больницах.



Производные [TcO₂(PR₃)₂(Py)₂]⁺ диамагнитны, что указывает на заметное отклонение геометрии их структуры от идеального октаэдра.²³⁴

Реакция пертехната с производными фосфинокарбоновых кислот приводит к комплексам TcL₃ (L — 2-(дифенилфосфино)бензойная, 3-(дифенилфосфино)пропионовая или (дифенилфосфино)уксусная кислоты). По данным спектральных и рентгеноструктурных исследований структуры этих комплексов имеют геометрию искаженного октаэдра с *мер*-конфигурацией, в котором одинаковые донорные атомы попарно расположены в *транс*-положении по отношению друг к другу, а атом фосфора — в *транс*-положении по отношению к кислороду.²⁶⁹

Аналогично были получены комплексы короткоживущего изотопа ^{99m}Tc; их физические и химические свойства подобны свойствам комплексов ⁹⁹Tc. Биологические тесты продемонстрировали значительное всасывание этих соединений в мозг.

Хелатные комплексы технеция(V) с бис(*o*-гидроксифенил)фенилфосфином и (*o*-гидроксифенил)дифенилфосфином получены по реакции метатезиса соответствующих Tc(V)-предшественников или путем восстановления — лигандного обмена с пертехнатом аммония.²⁷⁰ В этих комплексах сочетаются мягкий фосфиновый донорный центр и два жестких фенолятных центра. Ождалось, что это стабилизирует технеций в промежуточных степенях окисления.

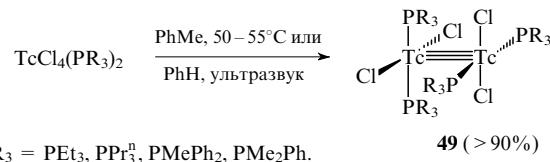
Комплекс [Tc(tu-S)₆]Cl₃·4H₂O (tu-S — тиомочевина) использовали в качестве предшественника [Tc(dppe)·(Bu^tNC)₂](PF₆) (dppe — дифенилфосфиноэтан).²⁷¹ Его получают, смешивая оба лиганда и источник технеция(III) в этаноле и затем кипятя смесь. Этот метод значительно проще, чем метод с использованием амальгамы натрия, dppe и TcCl₄(PPh₃). В комплексе [Tc(tu-S)₆]Cl₃·4H₂O координационный полиэдр технеция — искаженный тетраэдр,

изоцианидные лиганды находятся в *транс*-положении по отношению друг к другу.

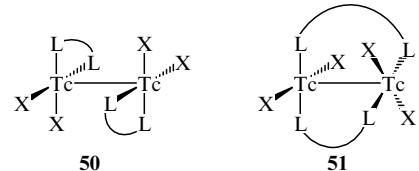
При обработке $[\text{TcO}_4]^-$ избытком соответствующих S,P-бидентатных фосфино-тиолатных лигандов, таких как 2-(дифенилфосфино)этандитиолат, 2-(дифенилфосфино)пропантиолат или 2-(дифенилфосфино)тиофенолат, получены нейтральные комплексы технеция(III).²⁷² Эти соединения имеют структуру тригональной бипирамиды, причем два фосфорных донорных центра (из двух хелатных циклов) находятся в аксиальных положениях и в *транс*-положении по отношению друг к другу.

5. Комплексы со связью металл–металл, карбонильные комплексы

Примеров комплексов с кратными связями $\text{Tc} - \text{Tc}$ немного. Так, в работе¹⁶⁰ описано несколько диамагнитных фосфино-вых комплексов дигтехнеция(II) типа $\text{Tc}_2\text{Cl}_4(\text{PR}_3)_4$ (**49**) с тройной связью между атомами металла — первый пример фосфино-вых комплексов с кратной связью технеций–технеций.



В полимерной цепочечной структуре $[\text{Tc}_2\text{Cl}_6]^{2n-}$ также присутствуют тройные связи металл–металл.²⁷³ Тройная связь $\text{Tc} \equiv \text{Tc}$ найдена также в α - и β -формах комплекса $\text{Tc}_2\text{Cl}_4(\text{dppe})_2$.²⁷⁴ α -Изомер **50** имеет заслоненную конформацию, расстояние $\text{Tc} - \text{Tc}$ 2.15(1) Å. В β -изомере **51** угол поворота равен 35(2) $^\circ$, расстояние $\text{Tc} - \text{Tc}$ 2.117(1) Å. Эти



$\text{L} = \text{dppe}$, $\text{X} = \text{Cl}$.

Таблица 9. Получение комплексов технеция с кислород-, серо-, азот- и фосфорсодержащими лигандами.

| Исходное соединение | Реагент и условия реакции | Продукты | Ссылки |
|---|---|---|------------|
| <i>Комpleксы с кислородсодержащими и серосодержащими лигандами</i> | | | |
| KTcO_4 | $\text{Bu}^t\text{-C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$, MeOH | $\text{Tc}(\text{DBCAt})_3$, $\text{Tc}(\text{DBCAt})_2(\text{DBAP})$ | 257 |
| <i>Комплексы с азотсодержащими лигандами</i> | | | |
| $\text{Tc}_2\text{Cl}_4(\text{PR}_3)_4$ ($\text{PR}_3 = \text{PEt}_3$, PMe_2Ph , PMePh_2) | 1) Bu_3SnH или Zn 2) MeCN , HBF_4 | $[\text{Tc}_2^{\text{II}}(\text{MeCN})_{10}](\text{BF}_4)_4$ (см. ^a) | 277 |
| $[\text{TcCl}_6]^{2-}$ | 1) Bu_3SnH или Zn 2) MeCN , HBF_4 | $[\text{Tc}_2^{\text{II}}(\text{MeCN})_{10}](\text{BF}_4)_4$ | 277 |
| $(\text{Bu}_4\text{N})(\text{TcOCl}_4)$ | Cys^b | $\text{HTcO}(\text{Cys})_2$ | 258 |
| $\text{TcCl}_3(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})$ | $\text{Bu}_3^t(\text{tpy})$, DME | $\text{TcCl}_3[\text{Bu}_3^t(\text{tpy})]$ | 237 |
| NH_4TcO_4 | $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NHNH}_2 \cdot \text{HCl})$, MeOH | $\text{TcCl}_3(\eta^1\text{-NNC}_5\text{H}_4\text{NH})(\eta^2\text{-HNNC}_5\text{H}_4\text{N})$ | 238 |
| <i>Комплексы с фосфорсодержащими лигандами</i> | | | |
| $\text{Tc}_2\text{Cl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$ | $(\text{Cp}_2\text{Fe})(\text{PF}_6)$ | $[\text{Tc}_2\text{Cl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_4](\text{PF}_6)^c$ | 275 |
| $\text{NH}_4(\text{TcO}_4)$ | PR_3 , MeOH ($\text{R} = \text{Et, Pr}$) (см. ^d) | $[\text{TcO}_2(\text{PR}_3)_3]^+$ | 234 |
| $[\text{TcO}_2(\text{PR}_3)_3]^+$ ($\text{R} = \text{Et, Pr}$) | PR_3 , MeOH, Py ($\text{R} = \text{Et, Pr}$) | $[\text{TcO}_2(\text{PR}_3)_3(\text{Py})_2]^+$ | 234 |
| $\text{TcCl}_3(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})$ | TMEDA, PhMe, DME Py | $\text{TcCl}_3(\text{PPh}_3)_2(\text{TMEDA})$ <i>mer</i> - $\text{TcCl}_3(\text{Py})_2$ | 237 241 |
| $\text{TcCl}_4(\text{PPh}_3)_2$ | PR_3 ($\text{R} = \text{Et, Pr}^n$), THF | $\text{TcCl}_4(\text{PR}_3)_2$ | 160 |
| $\text{TcCl}_4(\text{PEt}_3)_2$ | Zn, PhH, ультразвук | $\text{Tc}_2\text{Cl}_4(\text{PEt}_3)_4$ | 160 |

^a Выход 50%, имеется кратная связь $\text{Tc} - \text{Tc}$; ^b Cys — водный раствор моногидрата хлористого цистеина; ^c имеется кратная связь $\text{Tc} - \text{Tc}$; ^d выход 60–70%; используют ~10-кратный избыток лиганда; нет необходимости применять восстанавливающие агенты; в процессе реакции образуется NH_3 .

изомерные комплексы были получены при кипячении $Tc_2Cl_4(PR_3)_4$ ($PR_3 = PEt_3, PMe_2Ph$) в толуоле в присутствии или в отсутствие избытка фре соответственно.

Одноэлектронное химическое окисление комплекса $Tc_2Cl_4(PMe_2Ph)_4$ с помощью гексафторфосфата ферроцения в ацетонитриле с высоким выходом приводит к комплексам с кратной связью $Tc - Tc$ порядка 3.5.²⁷⁵ Получен²⁷⁵ катионный комплекс состава $[Tc_2Cl_4(PMe_2Ph)_4](PF_6)$. Если окисление проводить в присутствии бис(трифенилфосфин)иминия, образуется нейтральный комплекс $Tc_2Cl_5(PMe_2Ph)_3$.²⁷⁵ Комплексы $Tc_2Cl_4(PR_3)_4$ 49 ($PR_3 = PEt_3, PMePh_2, PMe_2Ph$) реагируют с расплавом дифенил- или ди-*n*-толилформамидина. При этом с умеренными выходами образуются смеси комплексов общей формулы $Tc_2(L)_4Cl_n$ ($n = 1, 2$) с мостиковыми формами диновыми лигандами.²⁷⁶ Комплексы с тройной связью $Tc \equiv Tc$, например $[Tc_2(MeCN)_{10}](BF_4)_4$ (см.²⁷⁷), в ацетонитрильном растворе могут подвергаться фотодиссоциации, давая с почти количественным выходом ионы $[Tc(MeCN)_6]^{2+}$ (см.²⁷⁸). Очень хорошие выходы декаацетонитрильного биядерного комплекса с тройной связью $Tc \equiv Tc$ получены при подкислении $HBF_4 \cdot Et_2O$ раствора $Tc_2Cl_4(PR_3)_4$ в смеси ацетонитрила и хлористого метиленя.²⁷⁷ В работе²⁷⁹ проведены теоретические исследования кластеров $[Tc_2Cl_8]^{n-}$ ($n = 2, 3, 4$) и $[Mo_2Cl_8]^{m-}$ ($m = 4, 5$).

Из других типов комплексов Tc можно отметить его карбонильные производные.^{280–282} Комплекс $Tc(CO)_5I$, изоструктурный комплексу $Mn(CO)_5I$, существует в виде ромбических кристаллов, его кристаллическая структура состоит из молекул $Tc(CO)_5I$. Кристаллы $[Tc(CO)_4I]_2$ — моноклинные и также построены из индивидуальных молекул $[Tc(CO)_4I]_2$. Комплексы состава $[M(CO)_4X]_2$ ($M = Mn, Tc, Re; X = Cl, Br, I$) изоструктурны. Главные типы комплексов технеция представлены в табл. 9.

* * *

Несмотря на трудности работы с радиоактивными элементами, их комплексы активно изучают. Развитие координационной химии этих соединений, особенно в нестандартных степенях окисления,²⁴ обусловлено как возможностью их практического использования, так и теоретическим интересом. Так, в последнее время уделялось большое внимание биметаллическим комплексам 5*f*-элементов в связи с поиском новых необычных свойств и структур молекул. До сих пор актуальны исследования и поиск комплексов урана(V). Мощный толчок исследованиям в этой области химии дали сообщения^{166, 167} об уникальной активности алкилцикlopентадиенильных производных Cp^*AnR_2 ($An = Th, U; R = H, Alk$) как катализаторов гидрирования алkenов и полимеризации. Они оказались в десять раз активнее традиционных катализаторов Pt/SiO_2 . Это объясняет интерес к расширению сферы применения комплексов актиноидов в катализе, в качестве исходных соединений в металлоорганическом синтезе,^{17, 24} а также для разделения и экстракции актиноидов.²⁸³

Авторы благодарят профессора Мишеля Ефритихина (Service de Chimie Moleculaire, France) за разрешение воспроизвести схемы из его статей, а также профессоров А.Д.Гарновского (РГУ) и С.С.Бердоносова (МГУ) за ценные замечания.

Литература

1. Методы элементоорганической химии. Лантаниды и актиниды. (Под ред. А.Н.Несмиянова, К.А.Кочешкова). Химия, Москва, 1974
2. T.J.Marks, R.D.Ernst. In *Comprehensive Organometallic Chemistry*. Vol. 3. (Eds D.Willkinson, F.G.Stone, E.W.Abel). Pergamon Press, Oxford, 1982. P. 173
3. T.J.Marks, V.W.Day. In *Fundamental and Technological Aspects of Organo-*f* Element Chemistry*. (Eds T.J.Marks, I.L.Fragala). Reidel, Dordrecht, 1985. P. 115
4. J.Takats. In *Fundamental and Technological Aspects of Organo-*f* Element Chemistry*. (Eds T.J.Marks, I.L.Fragala). Reidel, Dordrecht, 1985. P. 159
5. I.Santos, A.Pires de Matos, A.G.Maddock. *Adv. Organomet. Chem.*, **34**, 65 (1989)
6. B.E.Bursten, R.J.Strittmatter. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **30**, 1069 (1991)
7. *NATO ASI Ser., Partnership Sub-Series 2, Environment*, **41** (1998)
8. *Organometallic Compounds of the Lanthanides, Actinides, and Early Transition Metals*. (Ed. D.J.Cardin). Chapman and Hall, London, 1985
9. Д.Н.Суглобов, Г.В.Сидоренко, Е.К.Легин. В кн. *Летучие органические и комплексные соединения *f*-элементов*. Энергоатомиздат, Москва, 1987. С. 208
10. K.Schwochau, U.Pleger. *Radiochim. Acta*, **63**, 103 (1993)
11. C.E.Housecroft. *Coord. Chem. Rev.*, **162**, 305 (1997)
12. F.S.Schroter, S.K.Zeisler. *J. Rad. Nucl. Chem.*, **220**, 149 (1997)
13. N.M.Vanlic-Razumenic, T.N.Maksin, L.P.Vuksanovic. *J. Serb. Chem. Soc.*, **60**, 641 (1995)
14. C.E.Housecroft. *Coord. Chem. Rev.*, **142**, 21 (1995)
15. E.C.Constable, C.E.Housecroft. *Coord. Chem. Rev.*, **131**, 153 (1994)
16. U.Mazzi. *Polyhedron*, **8**, 1683 (1989)
17. G.L.Soloveichik. In *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. Vol. 1. (Ed. R.B.King). Wiley, New York, 1994. P. 2
18. А.Н.Несмиянов. *Радиохимия*. Химия, Москва, 1978
19. M.S.S.Brooks, B.Johansson, H.L.Skriver. In *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides*. Vol. 1. (Eds A.J.Freeman, G.H.Lander). North-Holland, Amsterdam, 1984. Pt. 3. P. 153
20. D.L.Clark, A.P.Sattelberger. In *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. Vol. 1. (Ed. R.B.King). Wiley, New York, 1994. P. 19
21. L.T.Reynolds, G.Wilkinson. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **2**, 246 (1956)
22. J.H.Burns. In *The Chemistry of Actinide Elements*. Vol. 2. (Eds J.J.Katz, G.T.Seaborg, L.R.Morris). Chapman and Hall, London, 1986. P. 1417
23. D.Kepert. *Inorganic Stereochemistry*. Springer-Verlag, Berlin, 1982
24. M.Ephritikhine. *New J. Chem.*, **16**, 451 (1992)
25. C.J.Burns, B.E.Bursten. *Comments Inorg. Chem.*, **9**, 61 (1989)
26. P.Pyykkoe, L.L.Lohr Jr. *Inorg. Chem.*, **20**, 1950 (1981)
27. N.Rösch, A.Streitwieser Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7237 (1983)
28. N.Rösch. *Inorg. Chim. Acta*, **94**, 297 (1984)
29. A.H.H.Chang, R.M.Pitzer. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 2500 (1989)
30. S.Ahrland. In *The Chemistry of Actinide Elements*. Vol. 2. (Eds J.J.Katz, G.T.Seaborg, L.R.Morris). Chapman and Hall, London, 1986. P. 1480
31. I.Grenthe, J.Fuger, R.J.M.Konings, R.J.Lemire, A.B.Muller, C.Nguyen-Trung, H.Wanner, H.Forest. In *Chemical Thermo-dynamics of Uranium*. (Eds H.Wanner, I.Forest). Elsevier, Amsterdam, 1992. P. 193
32. J.Fuger. In *Plutonium Chemistry. American Chemical Society Symposium Series*. Vol. 216. (Eds W.T.Carnall, G.R.Choppin). American Chemical Society, Washington, DC, 1983. P. 74
33. P.G.Allen, J.J.Bucher, D.K.Shuh, N.M.Edelstein, T.Reich. *Inorg. Chem.*, **36**, 4676 (1997)
34. H.Moll, M.A.Denecke, F.Jalilehvand, M.Sanström, I.Grenthe. *Inorg. Chem.*, **38**, 1795 (1999)
35. A.Plyasunov, T.Fanghanel, I.Grenthe. *Acta Chem. Scand.*, **52**, 250 (1998)
36. S.Basak, D.Banerjea. *Indian J. Chem., Sect. A*, **32**, 129 (1993)
37. W.G.van der Sluys, A.P.Sattelberger. *Chem. Rev.*, **90**, 1027 (1990)
38. A.J.Zozulin, D.C.Moody, R.R.Ryan. *Inorg. Chem.*, **21**, 3083 (1981)
39. J.L.Stewart, R.A.Andersen. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1846 (1987)
40. L.R.Avens, D.M.Barnhart, C.J.Burns, S.D.McKee, W.H.Smith. *Inorg. Chem.*, **33**, 4245 (1994)
41. N.Edelstein. *J. Less-Common Met.*, **133**, 39 (1987)

42. C.Baudin, D.Baudry, M.Ephritikhine. *J. Organomet. Chem.*, **415**, 59 (1991)

43. R.G.Jones, E.Bindschadler, D.Blume, G.Karmas, G.A.Martin Jr., J.R.Thirtle, F.A.Yeoman, H.Gilman. *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 6030 (1956)

44. F.A.Cotton, G.Willkinson, C.A.Murillo, M.Bochmann. *Advanced Inorganic Chemistry*. Wiley, New York, 1999

45. T.Arligui, D.Baudry, M.Ephritikhine, M.Nierlich, M.Lance, J.Vigner. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1019 (1992)

46. D.L.Clark, J.C.Huffman, J.G.Watkin. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 266 (1992)

47. D.M.Barnhart, D.L.Clark, J.C.Gordon, J.C.Huffman, J.G.Watkin, B.D.Zwick. *Inorg. Chem.*, **34**, 5416 (1995)

48. R.C.Mehrotra, A.Singh, U.M.Tripathi. *Chem. Rev.*, **91**, 1287 (1991)

49. W.G.van der Sluys, C.J.Burns, J.C.Huffman, A.P.Sattelberger, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 5924 (1988)

50. D.M.Barnhart, T.M.Frankcom, P.L.Gordon, N.N.Sauer, J.A.Thompson, J.G.Watkin. *Inorg. Chem.*, **34**, 4862 (1995)

51. W.G.van der Sluys, J.C.Huffman, D.S.Ehler, N.N.Sauer. *Inorg. Chem.*, **31**, 1316 (1992)

52. B.A.Vaartstra, J.C.Huffman, P.S.Gradeff, L.G.Hubert-Pfalzgraf, J.-C.Daran, S.Parraud, K.Yunlu, K.G.Caulton. *Inorg. Chem.*, **29**, 3126 (1990)

53. C.H.Winter, P.H.Sheridan, M.J.Heeg. *Inorg. Chem.*, **30**, 1962 (1991)

54. D.L.Clark, J.G.Watkin. *Inorg. Chem.*, **32**, 1766 (1993)

55. J.M.Berg, A.P.Sattelberger, D.E.Morris, W.G.van der Sluys, P.Fleig. *Inorg. Chem.*, **32**, 647 (1993)

56. T.Arligui, D.Baudry, J.C.Berthet. *New J. Chem.*, **15**, 569 (1991)

57. L.K.Templeton, D.H.Templeton, N.Bartlett, K.Seppelt. *Inorg. Chem.*, **15**, 2720 (1976)

58. S.D.McKee, C.J.Burns, L.R.Avens. *Inorg. Chem.*, **37**, 4040 (1998)

59. P.Roussel, P.B.Hitchcock, N.D.Tinker, P.Scott. *Inorg. Chem.*, **36**, 5716 (1997)

60. M.R.Duttera, V.W.Day, T.J.Marks. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2907 (1984)

61. D.L.Clark, S.D.Conradson, D.W.Keogh, P.D.Palmer, B.L.Scott, C.D.Tait. *Inorg. Chem.*, **37**, 2893 (1998)

62. A.Anderson, C.Chih, D.E.Irish, J.P.K.Tong. *Can. J. Chem.*, **58**, 1651 (1980)

63. A.Coda, A.Dell Giusta, V.Tazzoli. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **37**, 1496 (1981)

64. R.Graziani, G.Bombieri, E.Forsellini. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2059 (1972)

65. М.С.Григорьев, И.Г.Тананаев, Н.Н.Крот, А.И.Яновский, Ю.Т.Стручков. *Радиохимия*, **39**, 325 (1997)

66. J.Bruno, I.Grenthe, P.Robouch. *Inorg. Chim. Acta*, **158**, 221 (1989)

67. Л.Б.Сережкина, В.Н.Сережкин. *Радиохимия*, **38**, 117 (1996)

68. Л.Б.Сережкина, В.Н.Сережкин. *Журн. неорг. химии*, **41**, 427 (1996)

69. Л.Б.Сережкина, В.Н.Сережкин. *Журн. неорг. химии*, **41**, 438 (1996)

70. Л.Б.Сережкина, В.Н.Сережкин. *Координат. химия*, **22**, 786 (1996)

71. C.J.Dodge, A.J.Francis. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 3062 (1997)

72. M.T.H.Tarafder, A.R.Khan. *J. Indian Chem. Soc.*, **74**, 489 (1997)

73. M.Bhattacharjee, M.K.Chaudhuri, R.N.D.Purkoyastha. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2883 (1990)

74. С.А.Кулюхин, Н.Б.Михеев. *Радиохимия*, **39**, 127; 130 (1997)

75. C.S.Tellez, J.Gomez-Lara. *Spectrochim. Acta*, **51A**, 395 (1995)

76. C.S.Tellez, J.Gomez-Lara, M.A.Mondragón, V.M.Castaño, G.R.Mena. *Vib. Spectrosc.*, **9**, 279 (1995)

77. И.А.Чарушникова, А.Ю.Гарнов, В.П.Перминов, А.А.Бессонов, Н.Н.Крот. *Радиохимия*, **40**, 302 (1998)

78. С.А.Tellez-Sara, J.Gómez-Lara. *J. Braz. Chem. Soc.*, **7**, 505 (1996)

79. С.А.Tellez-Sara, M.Arissawa, J.Gómez-Lara, M.A.Mondragón. *Polyhedron*, **19**, 2353 (2000)

80. J.Gomez-Lara. *Bol. Inst. Quim. UNAM*, **16**, 27 (1964)

81. L.Matassa, N.Kumar, D.G.Tuck. *Inorg. Chim. Acta*, **109**, 19 (1985)

82. Н.Н.Костюк, Т.А.Колевич, В.Л.Широкий, Д.С.Умрейко. *Координат. химия*, **15**, 1704 (1989)

83. Н.Н.Костюк, В.Л.Широкий, И.И.Винокуров, Н.А.Майер. *Журн. общ. химии*, **64**, 1432 (1994)

84. *Direct Synthesis of Coordination and Organometallic Compounds*. (Eds A.D.Garnovskii, B.I.Kharisov). Elsevier, Amsterdam, 1999

85. R.L.Belford, A.E.Martell, M.Calvin. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **14**, 169 (1960)

86. D.C.Bradley, M.A.Saad, W.Wardlaw. *J. Chem. Soc.*, 1091 (1954)

87. A.G.Maddock, A.Pires de Matos. *Radiochim. Acta*, **18**, 71 (1972)

88. E.T.Samulski, D.G.Karraker. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 993 (1967)

89. S.D.McKee, C.J.Burns, L.R.Avens. *Inorg. Chem.*, **37**, 4040 (1998)

90. D.L.Clark, S.K.Grumbine, B.L.Scott, J.G.Watkin. *Organometallics*, **15**, 949 (1996)

91. D.C.Bradley, B.Harder, F.Hudswell. *J. Chem. Soc.*, 3318 (1957)

92. W.G.van der Sluys, C.J.Burns, A.P.Sattelberger. *Organometallics*, **8**, 855 (1989)

93. A.Vallat, E.Laviron, A.Dormond. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 921 (1990)

94. J.G.Brennan, R.A.Andersen, A.Zalkin. *Inorg. Chem.*, **25**, 1756 (1986)

95. S.D.Stults, R.A.Andersen, A.Zalkin. *Organometallics*, **9**, 1623 (1990)

96. J.-C.Berthet, J.F.Le Maréchal, M.Lance, M.Nierlich, J.Vigner, M.Ephritikhine. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1573 (1992)

97. L.A.Avens, S.G.Bott, D.L.Clark, A.P.Sattelberger, J.G.Watkin, B.D.Zwick. *Inorg. Chem.*, **33**, 2248 (1994)

98. D.L.Clark, A.P.Sattelberger, S.G.Bott, R.N.Vrtis. *Inorg. Chem.*, **28**, 1771 (1989)

99. J.Drozdzyuski, J.G.H.Du Preez. *Inorg. Chim. Acta*, **218**, 203 (1994)

100. L.R.Avens, D.M.Barnhart, C.J.Burns, S.D.McKee. *Inorg. Chem.*, **35**, 537 (1996)

101. W.G.van der Sluys, J.M.Berg, D.Barnhardt. *Inorg. Chim. Acta*, **204**, 251 (1993)

102. J.G.H.Du Preez, L.Gouws, H.Rohwer, B.J.A.M.van Brecht, B.Zeelie, U.Casellato, R.Graziani. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2585 (1991)

103. J.G.H.Du Preez, H.E.Rohwer, B.J.A.M.van Brecht, H.Zeelve, U.Casellato, R.Graziani. *Inorg. Chim. Acta*, **189**, 67 (1991)

104. J.G.H.Du Preez, B.Zeelie. *Inorg. Chim. Acta*, **161**, 187 (1989)

105. L.Arnaudet, R.Bougon, B.Buu, M.Lance, M.Nierlich, J.Vinger. *Inorg. Chem.*, **33**, 4510 (1994)

106. D.C.Moody, J.D.Odom. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **41**, 533 (1979)

107. S.J.Simpson, R.A.Andersen. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4063 (1981)

108. N.Kumar, D.G.Tuck. *Inorg. Chem.*, **22**, 1951 (1983)

109. G.B.Deacon, T.D.Tuong. *Polyhedron*, **7**, 249 (1988)

110. D.M.Barnhart, D.L.Clark, S.K.Grumbine, J.G.Watkin. *Inorg. Chem.*, **34**, 1695 (1995)

111. R.J.Butcher, D.L.Clark, S.K.Grumbine, B.L.Scott, J.G.Watkin. *Organometallics*, **15**, 1488 (1996)

112. R.A.Andersen. *Inorg. Chem.*, **18**, 1507 (1979)

113. R.S.Sternal, T.J.Marks. *Organometallics*, **6**, 2621 (1987)

114. B.Kanellopoulos, E.O.Fischer, E.Dornberger, F.Baumgartner. *J. Organomet. Chem.*, **24**, 507 (1970)

115. D.Baudry, E.Bulot, M.Ephritikhine. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1316 (1989)

116. C.Clappe, D.Hauchard, G.Durand. *J. Electroanal. Chem.*, **448**, 95 (1998)

117. J.-F.Le Maréchal, C.Villers, P.Charpin, M.Lance, M.Nierlich, J.Vigner, M.Ephritikhine. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 308 (1989)

118. J.G.Brennan, S.D.Stults, R.A.Andersen, A.Zalkin. *Inorg. Chim. Acta*, **139**, 201 (1987)

119. B.E.Bursten, R.J.Strittmatter. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 6606 (1987)

120. J.E.Ellis, W.Beck. *Angew. Chem.*, **34**, 2489 (1995)

121. S.Di Bella, A.Gulino, G.Lanza, I.L.Fragala. *J. Phys. Chem.*, **97**, 11673 (1993)

122. A.C.Gulina, S.Di Bella. *Organometallics*, **11**, 3248 (1992)

123. M.Spirlet, J.Rebantz, C.Apostolidis, E.Dornberger, B.Kanellopoulos, B.Powietzka. *Polyhedron*, **15**, 1503 (1996)

124. X.Jemine, J.Goffart, P.C.Leverd. *J. Organomet. Chem.*, **469**, 55 (1994)

125. P.C.Blake, M.F.Lappert, J.L.Atwood, H.Zhang. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1436 (1988)

126. S.Di Bella, G.Lanza, I.L.Fragala, T.J.Marks. *Organometallics*, **15**, 205 (1996)

127. W.K.Kot, G.V.Shalimov, N.M.Edelshtein, M.A.Edelman, M.F.Lappert. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 986 (1988)

128. K.G.Moloy, T.J.Marks. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 7051 (1984)

129. K.G.Moloy, T.J.Marks. *Inorg. Chim. Acta*, **110**, 127 (1985)

130. K.Tatsumi, A.Nakamura, P.Hoffman, P.Stauffert, R.Hoffmann. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 4440 (1985)

131. J.-F.Le Marechal, M.Ephritikhine, G.Folcher. *J. Organomet. Chem.*, **299**, 85 (1986)

132. J.H.Burns, P.G.Laubereau. *Inorg. Chem.*, **10**, 2789 (1971)

133. J.Goffart, S.Bettonville. *J. Organomet. Chem.*, **361**, 17 (1989)

134. D.Baudry, M.Ephritikhine, F.Nief, L.Ricard, F.Mathey. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **29**, 1485 (1990)

135. T.Arligui, M.Lance, M.Nierlich, J.Vigner, M.Ephritikhine. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 183 (1995)

136. J.C.Green, N.Kaltsoyannis, K.H.Sze, M.MacDonald. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 1994 (1994)

137. A.R.Schake, L.R.Avens, C.J.Burns, D.L.Clark, A.P.Sattelberger, W.H.Smith. *Organometallics*, **12**, 1497 (1993)

138. C.Boisson, J.C.Berthet, M.Ephritikhine. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 947 (1996)

139. A.F.England, C.J.Burns, S.L.Buchwald. *Organometallics*, **13**, 3491 (1994)

140. B.Kanellakopoulos, E.Dornberger, F.Baumgarther. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **10**, 155 (1974)

141. C.-H.Wong, T.Yen, T.Lee. *Acta Crystallogr.*, **18**, 340 (1965)

142. M.Weydert, J.G.Brennan, R.A.Andersen, R.G.Bergman. *Organometallics*, **14**, 3942 (1995)

143. G.Paolucci, G.Rossero, P.Zanella, R.G.Fischer. *J. Organomet. Chem.*, **284**, 213 (1985)

144. F.Ossola, G.Rossero, P.Zanella, G.Paolucci. *J. Organomet. Chem.*, **309**, 55 (1986)

145. M.Porchia, N.Brianese, U.Casellato, F.Ossola, G.Rossero, P.Zanella, R.Graziani. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 677 (1989)

146. P.Zanella, N.Brianese, U.Casellato, F.Ossola, M.Porchia, G.Rossetto, R.Graziani. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2039 (1987)

147. M.P.Леонов, Н.И.Грамотеева, В.А.Ильюшенков, Л.А.Погодина. *Радиохимия*, **42**, 210 (2000)

148. H.Lauke, P.N.Swepston, T.J.Marks. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6841 (1984)

149. T.Arligui, M.Lance, M.Ephritikhine. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2501 (1997)

150. T.R.Boussie, D.C.Eisenberg, J.Rigsbee, A.Streitwieser, A.Zalkin. *Organometallics*, **10**, 1922 (1991)

151. A.Streitwieser, M.T.Barros, H.K.Wang, T.R.Boussie. *Organometallics*, **12**, 5023 (1993)

152. D.G.Karraker, A.Stone. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 6885 (1974)

153. D.G.Karraker. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 87 (1977)

154. T.M.Gilbert, R.R.Ryan, A.P.Sattelberger. *Organometallics*, **8**, 857 (1989)

155. A.R.Achake, L.R.Avens, C.J.Burns, D.L.Clark, A.P.Sattelberger, W.H.Smith. *Organometallics*, **12**, 1497 (1993)

156. J.Ogden. In *Cryochemistry*. (Eds M.Moskovitz, G.A.Ozin). Wiley, New York, 1976. Ch. 7. P. 146

157. C.Villiers, M.Ephritikhine. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3397 (1994)

158. B.C.Ankianies, P.E.Fanwick, I.P.Rothwell. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4710 (1991)

159. R.Adam, C.Villiers, M.Ephritikhine. *New J. Chem.*, **17**, 455 (1993)

160. A.Hafid, A.Dormond, D.Baudry. *New J. Chem.*, **18**, 557 (1994)

161. R.R.Ryan. *Inorg. Chim. Acta*, **162**, 221 (1989)

162. D.Baudry, E.Bulot, M.Ephritikhine. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1369 (1988)

163. D.Rabinovich, R.M.Chamberlin, B.L.Scott, J.B.Nielsen, K.D.Abney. *Inorg. Chem.*, **36**, 4216 (1997)

164. D.L.Clark, J.G.Watkin, S.K.Grumbine. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 9089 (1995)

165. D.Rabinovitch, C.M.Haswell, B.L.Scott, R.L.Miller, J.B.Nielsen, K.D.Abney. *Inorg. Chem.*, **35**, 1425 (1996)

166. J.-C.Berthet, J.-F.Le Marechal, M.Ephritikhine. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 360 (1991)

167. S.M.Cendrowski-Guillaume, M.Ephritikhine. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1487 (1996)

168. F.M.De Rege, W.H.Smith, B.L.Scott, J.B.Nielsen, K.D.Abney. *Inorg. Chem.*, **37**, 3664 (1998)

169. O.Bilsel, S.N.Milam, G.S.Girolami, K.S.Suslick, D.Holten. *J. Phys. Chem.*, **97**, 7216 (1993)

170. Б.И.Харисов, М.А.Мендес-Ройас, Ф.А.Ганич. *Координат. химия*, **26**, 323 (2000)

171. M.K.Engel. In *Rep. Nakamura Institute Chem. Res.*, Vol. Date 1996, **8**, 11 (1997)

172. B.Nartsissov. US Department of Commerce, Aerospace Technology Division, Library of Congress. Washington DC. Rep. No. AD 629515 (Microfilm) (1966)

173. A.L.Thomas. *Phthalocyanines. Research and Application*. CRC Press, Boca Raton, FL, 1990

174. K.L.Raymond, G.E.Freeman, M.J.Kappel. *Inorg. Chim. Acta*, **94**, 193 (1984)

175. Y.-D.Z.Han, S.-Y.Ying-Jie Niu. *Sci. China., Ser. B, Chem., Life Sci.*, **36**, 1061 (1993)

176. M.G.Lappert, P.P.Power, A.R.Sanger, R.C.Srivastava. *Metal and Metalloid Amides*. Wiley, New York, 1980

177. J.C.Berthet, C.Boisson, M.Lance, J.Viegner, M.Nierlich, M.Ephritikhine. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3019 (1995)

178. P.Roussel, P.Hitchcock, B.P.Scott. *Inorg. Chem.*, **36**, 5716 (1997)

179. A.Zalkin, J.G.Brennan, R.A.Andersen. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **43**, 418; 421 (1987)

180. S.E.Turman, W.G.van der Sluys. *Polyhedron*, **11**, 3139 (1992)

181. C.J.Burns, D.C.Smith, A.P.Sattelberger, H.B.Gray. *Inorg. Chem.*, **31**, 3724 (1992)

182. Ю.Н.Михайлов, Ю.Е.Горбунова, В.Н.Сережкин. *Докл. АН. Сер. хим.*, **358**, 360 (1998)

183. M.Müller, V.C.Williams, L.H.Doerrer, M.A.Leech, S.A.Mason, M.L.H.Green, K.Prout. *Inorg. Chem.*, **37**, 1315 (1998)

184. R.Wietzke, M.Mazzanti, J.Pecaut. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4087 (1998)

185. J.-C.Berthet, Ch.Boisson, M.Ephritikhine. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3027 (1995)

186. P.Scott, P.B.Hitchcock. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 603 (1995)

187. J.-C.Berthet, M.Ephritikhine. *Coord. Chem. Rev.*, **178**, 83 (1998)

188. D.S.J.Arney, C.J.Burns. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 9448 (1995)

189. R.E.Cramer, K.Panchanatheswaran, J.W.Gilje. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1853 (1984)

190. J.G.Brennan, R.A.Andersen. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 514 (1985)

191. A.L.Odom, P.L.Arnold, C.C.Cummins. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 5836 (1998)

192. G.P.Kushto, P.F.Souter, L.Andrews. *J. Chem. Phys.*, **108**, 7121 (1998)

193. T.Straub, W.Frank, M.S.Eisen. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2541 (1996)

194. A.Cassol, P.Di Bernardo, R.Portanova, M.Tolazzi, G.Tomat, P.Zanonato. *Inorg. Chem.*, **29**, 1079 (1990)

195. D.R.Brown, R.G.Denning, R.H.Jones. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2601 (1994)

196. R.G.Denning. *Struct. Bonding*, **79**, 215 (1992)

197. L.R.Morss, W.T.Carnall, C.W.Williams. *J. Less-Common Met.*, **169**, 1 (1991)

198. P.Scott, P.B.Hitchcock. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 579 (1995)

199. B.C.Колтунов, Е.А.Межов, С.М.Баранов. *Радиохимия*, **42**, 65 (2000)

200. О.В.Михайлов. *Радиохимия*, **40**, 316 (1998)

201. M.R.Maurya, R.C.Maurya. *Rev. Inorg. Chem.*, **15**, 1 (1995)

202. A.M.El-Hendawy, A.El-Kourashy, M.M.El-Ghany Shanab. *Polyhedron*, **11**, 523 (1992)

203. A.Syamal, M.M.Singh. *Indian J. Chem., Sect. A, Inorg.*, **37**, 350 (1998)

204. A.Syamal, M.M.Singh. *Indian J. Chem., Sect. A, Inorg.*, **31**, 110 (1992)

205. A.H.Amrallah. *Pak. J. Sci. Ind. Res.*, **37**, 231 (1994)

206. A.Syamal, M.M.Singh. *React. Polym.*, **21**, 149 (1993)

207. I.V.Khudyakov, N.J.Turro, I.K.Yakushenko. *J. Photochem. Photobiol.*, **63**, 25 (1992)

208. D.L.Clark, J.G.Watkin, R.J.Butcher. *Organometallics*, **14**, 2799 (1995)

209. M.D.Fryzuk, T.S.Haddad, D.J.Berg. *Coord. Chem. Rev.*, **99**, 137 (1990)

210. P.G.Edwards, P.A.Andersen, A.Zalkin. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7792 (1981)

211. P.G.Edwards, J.S.Parry, P.W.Reed. *Organometallics*, **14**, 3649 (1995)

212. S.G.Deshpande, S.C.Jain. *Indian J. Chem., Sect. A, Inorg.*, **30**, 549 (1991)

213. M.Nierlich, P.Gradoz, M.Ephritikhine. *J. Organometal. Chem.*, **481**, 69 (1994)

214. S.J.Coles, A.A.Danopoulos, P.W.Read. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3401 (1995)

215. K.Aparna, S.S.Krishnamurthy, M.Nethaji. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2991 (1995)

216. A.Vasilescu-Saidel, C.N.Turcanu, R.Grosescu. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **203**, 177 (1996)

217. A.Vasilescu-Saidel, C.N.Turcanu, R.Grosescu. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **203**, 189 (1996)

218. R.Arad-Yellin, M.Zangen, H.Gottlieb. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2081 (1990)

219. Т.Л.Новодережкина, А.Ф.Борина, Б.Н.Куликовский. *Координат. химия*, **22**, 797 (1996)

220. M.R.Duttera, P.J.Fagan, T.J.Marks, V.W.Day. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 865 (1982)

221. H.J.Wasserman, D.C.Moody, R.R.Ryan. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 532 (1984)

222. H.J.Wasserman, D.C.Moody, R.T.Paine, R.R.Ryan, K.V.Salazar. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 533 (1984)

223. R.E.Cramer, S.Roth, J.W.Gilje. *Organometallics*, **8**, 2327 (1989)

224. P.C.Leverd, M.Lance, M.Ephritikhine. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3563 (1994)

225. T.Arligui, M.Fournique, M.Ephritikhine. *Organometallics*, **19**, 109 (2000)

226. K.Tatsumi, I.Matsubara, Y.Inoue, A.Nakamura, R.E.Cramer, G.J.Tagoishi, J.A.Golen, J.W.Gilje. *Inorg. Chem.*, **29**, 4928 (1990)

227. P.C.Leverd, M.Lance, M.Ephritikhine. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 237 (1995)

228. И.А.Чарушникова, Н.Н.Крот, З.А.Старикова. *Радиохимия*, **42**, 397 (2000)

229. P.C.Leverd, T.Arligui, M.Lance. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 501 (1994)

230. P.C.Leverd, T.Arligui, M.Ephritikhine. *New J. Chem.*, **17**, 769 (1993)

231. T.Arligui, M.Fournigue, M.Ephritikhine. *Organometallics*, **19**, 109 (2000)

232. L.Bahadur, J.P.Pandey. *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3755 (1990)

233. P.C.Leverd, M.Lance, M.Nierlich, J.Viegner, M.Ephritikhine. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2251 (1993)

234. F.D.Rochon, R.Melanson, P.-C.Kong. *Inorg. Chem.*, **37**, 87 (1998)

235. S.Baum, R.Bramlet. *Basic Nuclear Medicine*. Appleton-Century-Crofts, New York, 1975

236. *Radio pharmaceuticals*. (Eds G.Subramanian, B.A.Rhodes, J.F.Cooper, V.J.Sodd). The Society of Nuclear Medicine, New York, 1975

237. J.Barrera, A.K.Burrel, J.C.Bryan. *Inorg. Chem.*, **35**, 335 (1996)

238. D.J.Rose, K.P.Maresca, T.Nicholson, A.Davison, A.G.Jones, J.Babich, A.Fischman, W.Graham, J.R.D.DeBord, J.Zubieta. *Inorg. Chem.*, **37**, 2701 (1998)

239. M.J.Abrams, S.K.Larsen, S.N.Shalkh, J.Zubieta. *Inorg. Chim. Acta*, **185**, 7 (1991)

240. M.Hirsch-Kuchma, T.Nicholson, A.Davison, W.M.Davis, A.G.Jones. *Inorg. Chem.*, **36**, 3237 (1997)

241. J.Lu, A.Yamano, M.J.Clarke. *Inorg. Chem.*, **29**, 3483 (1990)

242. A.Marchi, R.Rossi, L.Magon, A.Duatti, U.Casellato, R.Graziani, M.Vidal, F.Riche. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1935 (1990)

243. C.M.Archer, J.R.Dilworth, D.V.Griffiths, M.McPartlin, J.D.Kelly. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 183 (1992)

244. A.Marchi, L.Marvelli, R.Rossi, L.Magon, V.Bertolasi, V.Ferretti, P.Gilli. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1485 (1992)

245. J.Baldas, J.F.Boas, S.F.Colmanet, G.A.Williams. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2845 (1992)

246. C.Bolzati, L.Uccelli, A.Duatti, M.Venturini, C.Morin, S.Cheradame, F.Refosco, F.Ossola, F.Tisato. *Inorg. Chem.*, **36**, 3582 (1997)

247. U.Abram, E.S.Lang, S.Aram, J.Wegmann, J.R.Dilworth, R.Kirmse, J.D.Woollins. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 623 (1997)

248. M.Cattabriga, A.Marchi, L.Marvelli, R.Rossi, G.Vertuani, R.Pecoraro, A.Scattarin, V.Bertolasi, V.Ferretti. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1453 (1998)

249. A.K.Burrell, D.L.Clark, P.L.Gordon, A.P.Sattelberger, J.C.Bryan. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 3813 (1994)

250. J.G.Du Preez, T.I.A.Gerber, M.L.Gibson. *J. Coord. Chem.*, **22**, 33 (1990)

251. J.Barrera, J.C.Bryan. *Inorg. Chem.*, **35**, 1825 (1996)

252. C.M.Archer, J.R.Dilworth, P.Jobanputra, R.M.Thompson, M.McPartlin, W.Hiller. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 897 (1999)

253. E.N.Treher, L.C.Francesconi, J.Z.Gougoutas, M.F.Malley, A.D.Nunn. *Inorg. Chem.*, **28**, 3411 (1989)

254. C.M.Archer, J.R.Dilworth, R.M.Thompson, M.McPartlin, D.C.Povey, J.D.Kelly. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 461 (1993)

255. T.Konno, J.R.Kirchhoff, M.J.Heeg, W.R.Heineman, E.Deutsch. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3069 (1992)

256. E.Shuter, H.R.Hoveyda, V.Karunaratne, S.J.Rettig, C.Orvig. *Inorg. Chem.*, **33**, 368 (1996)

257. L.A.de Learie, R.C.Haltiwangen, C.G.Pierpont. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 4324 (1989)

258. M.Chatterjee, B.Achari, S.Das, R.Banerjee, C.Chakrabarti, J.K.Dattagupta, S.Banerjee. *Inorg. Chem.*, **37**, 5424 (1998)

259. N.Bryson, J.C.Dewan, J.Lister-James, A.G.Jones, A.Davison. *Inorg. Chem.*, **27**, 2154 (1988)

260. N.Bryson, J.Lister-James, A.G.Jones, W.M.Davis, A.Davison. *Inorg. Chem.*, **29**, 2948 (1990)

261. A.Yokoyama, H.Saji, H.Tanaka, T.Odori, R.Morita, T.Mori, K.Torizuka. *J. Nucl. Med.*, **17**, 810 (1976)

262. I.Ikeda, O.Inoue, K.Kurata. *J. Nucl. Med.*, **18**, 1223 (1977)

263. W.Brandau, B.Bubeck, M.Eisenhut, D.M.Taylor. *Appl. Radiat. Isot.*, **39**, 121 (1988)

264. M.Chattopadhyay, K.N.Jalan, A.K.Pal, S.N.Benerjee. *Nucl. Med. Biol.*, **15**, 535 (1988)

265. L.G.Marzilli, M.G.Banaszczyk, L.Hansen, Z.Kuklenyik, R.Cini, A.Taylor. *Inorg. Chem.*, **33**, 4850 (1994)

266. R.Rossi, A.Marchi, L.Magon, A.Duatti, V.Casellato, R.Graziani. *Inorg. Chim. Acta*, **160**, 23 (1989)

267. E.Wong, T.Fauconnier, S.Bennett, J.Valliant, T.Nguyen, F.Lau, L.F.L.Lu, A.Pollak, R.A.Bell, J.R.Thornback. *Inorg. Chem.*, **36**, 5799 (1997)

268. C.M.Archer, J.R.Dilworth, D.V.Griffiths, M.J.Al-Jebbori, J.D.Kelly, C.Lu, M.J.Rosser, Y.Zheng. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1403 (1997)

269. F.Refosco, F.Tisato, G.Bandoli, E.Deutsch. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2901 (1993)

270. H.Luo, I.Setyawati, S.J.Rettig, C.Orvig. *Inorg. Chem.*, **34**, 2287 (1995)

271. L.Kaden, A.J.L.Pombeiro, Y.Wang, U.Abram. *Inorg. Chim. Acta*, **230**, 189 (1995)

272. F.Tisato, F.Refosco, G.Bandoli, C.Bolzati, A.Moresco. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1453 (1994)

273. F.A.Cotton, L.M.Daniels, L.R.Falvello, M.S.Grigoriev, S.V.Kryuchkov. *Inorg. Chim. Acta*, **189**, 53 (1991)

274. F.A.Cotton, L.M.Daniels, S.C.Haefner, A.P.Sattelberger. *Inorg. Chim. Acta*, **288**, 69 (1999)

275. F.A.Cotton, S.C.Haefner, A.P.Sattelberger. *Inorg. Chem.*, **35**, 1831 (1996)

276. F.A.Cotton, S.C.Haefner, A.P.Sattelberger. *Inorg. Chem.*, **35**, 7350 (1996)

277. J.C.Bryan, F.A.Cotton, L.M.Daniels, S.C.Haefner, A.P.Sattelberger. *Inorg. Chem.*, **34**, 1875 (1995)

278. F.A.Cotton, S.C.Haefner, A.P.Sattelberger. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 5486 (1996)

279. Ю.В.Плеханов, С.В.Крючков. *Радиохимия*, **39**, 210 (1997)

280. М.С.Григорьев, А.Е.Мирославов, Г.В.Сидоренко, Д.Н.Суглобов. *Радиохимия*, **39**, 204 (1997)

281. М.С.Григорьев, А.Е.Мирославов, Г.В.Сидоренко, Д.Н.Суглобов. *Радиохимия*, **39**, 207 (1997)

282. Н.И.Горшков, А.А.Лумпов, А.Е.Мирославов, Д.Н.Суглобов. *Радиохимия*, **42**, 213 (2000)

283. С.С.Травников, Е.В.Федосеев, А.В.Давыдов, Б.Ф.Мясоедов. В кн. *Теоретическая и прикладная химия β -дикетонатов металлов*. (Под ред. В.И.Спицына, Л.И.Мартыненко). Наука, Москва, 1985. С. 224

COORDINATION CHEMISTRY OF RADIOACTIVE ELEMENTS: STATE OF THE ART

B.I.Kharisov, M.A.Mendez-Rojas

*Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León
18-F, 66450 San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, Fax +52(8)374-0709
Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
Km. 4.5, Carretera Pachuca-Tulancingo, 42073 Pachuca, Hidalgo, México,
Fax +52(7)717-2000, ext. 5075*

Modern techniques for the synthesis of coordination and organometallic compounds of actinides and technetium are reviewed. Experimental techniques including methods of synthesis of actinide complexes and technetium complexes from elemental metals (oxidative dissolution and direct electrosynthesis), salts and halide, carbonyl and other complexes are generalised in tables.

Bibliography — 283 references.

Received 22nd December 2000