

# 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. Алкоксиды актиноидов и другие кислородсодержащие комплексы и соли	976
IV. Галогенидные комплексы актиноидов	979
V. $\pi$ -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.<sup>1–16</sup> 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.<sup>17</sup> 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. Актиниоиды — аналоги лантаноидов, они находятся в той же (IIIВ) группе Периодической системы, но в следующем периоде.

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

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*<sup>14</sup>, однако в актиноидах оно начинается с Th лишь формально, так как Th не имеет *f*-электронов и является электронным аналогом гафния.<sup>16</sup>

**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.red.uaeh.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. Актиниды в степени окисления +3 — аналоги лантаноидов, а в степени окисления +4 — аналоги Hf(IV) и Ce(IV).

Актиниды 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 симбатны 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.<sup>17</sup> Технеций (электронная конфигурация  $4s^2 4p^6 4d^5 5s^2$  или  $4s^2 4p^6 4d^6 5s^1$ ) проявляет степени окисления

от +1 до +7, причем наиболее устойчивы степени окисления от +4 до +7.<sup>18</sup>

Спин-орбитальное взаимодействие ( $J$ ) в ионах  $An^{3+}$  очень сильно ( $2000-4000\text{ см}^{-1}$ ) 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.<sup>17, 19</sup>

Таблица 1. Координационные числа и полиэдры в соединениях актиноидов.<sup>17</sup>

Степень окисления	КЧ	Координационный полиэдр	Примеры соединений	Степень окисления	КЧ	Координационный полиэдр	Примеры соединений
+7	6	Октаэдр	$Li_3(AnO_6)$ (An = Np, Pu)	+4	8	Куб	$(NEt_4)_4[An(NCS)_8]$ (An = Th, Pa, U, Np)
+6	6	Октаэдр	$(NEt_4)(PaOCl_5)$ , $AnF_6$ (An = U, Np, Pu), $trans-UO_2Cl_2(OPPh_3)_2$			Двухшапочная тригональная призма	Th(acac) <sub>4</sub>
	7	Пентагональная бипирамида	$[UO_2Cl_2(acac)_2] \cdot Nacac$ , $PuO_2(C_2O_4) \cdot 3 H_2O$ , $K_3UO_2F_5$		9	Двухшапочный октаэдр	$[UCl_2(Me_2SO)_6](UCl_6)$
	8	Гексагональная бипирамида	$Cs_2[AnO_2(MeCO_2)_3]$ (An = Np, Pu, Am), $(UO_2)(NO_3)_2(H_2O)_2$			Трехшапочная тригональная призма	$(NH_4)_3(ThF_7)$ , $LiUF_5$ , Th(tta) <sub>4</sub> · ТОРО
+5	6	Октаэдр	$CsAnF_6$ (An = U, Np, Pu)		10	Одношапочная квадратная антипризма	$Li_3ThF_7$ , Th(tfa) <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O, $[C(NH_2)_3]_5[Th(CO_3)_3F_3]$
	7	Пентагональная бипирамида	$PaCl_5$			Двухшапочная квадратная антипризма	$U(C_2H_3O_2)_4 \cdot 2 H_2O$ , $An(MeCO_2)_4$ (An = Th, U), $Na_6[Th(CO_3)_5] \cdot 2 H_2O$
	8	Куб	$Na_3(AnF_8)$ (An = Pa, U, Np)		11	Нерегулярная структура	$An(NO_3)_4 \cdot 5 H_2O$ (An = Th, Pu)
	9	Трехшапочная тригональная призма	$M_2(PaF_7)$ (M = NH <sub>4</sub> , K, Rb, Cs)		12	Икосаэдр	$(PPh_4)[Th(NO_3)_5(OPMe_3)_2]$ , $An(BH_4)_4$ (An = Np, Pu)
+4	4	Тетраэдр	$U(OAr)_4 \cdot [N(SiMe_3)_2]_3 \cdot THF$		14	Двухшапочная гексагональная антипризма	$[An(BH_4)_4]_n$ (An = Th, U)
	5	Тригональная бипирамида	$U_2(NEt_2)_8 \cdot [Li(THF)_4] \cdot [U(OAr)_3]$	+3	5	Тригональная бипирамида	$[K(THF)_2]_2[U(NHAr)_3] \cdot THF$
	6	Октаэдр	$Na_2PuCl_6$ , $cis-UCl_4 \cdot 2 Ph_3PO$ , $trans-UBr_4 \cdot 2 Ph_3PO$ , $UCl_4 \cdot 2 HMPA$		6	Октаэдр	$[UCl_6]^{3-}$
		Тригональная призма	$U_4(dmed)_3$		8	Додекаэдр	$UCl_3 \cdot 3 DMSO$
	7	Пентагональная бипирамида	$UBr_4$ , $K_3UF_7$			Двухшапочная тригональная призма	$AnBr_3$ (An = Pu, Am, Cm, Bk), $AnI_3$ (An = Pa, U, Np, Pu)
		Одношапочный октаэдр	$[UCl(TMPO)_6]Cl_3$		9	Трехшапочная тригональная призма	$NaPuF_4$ , $AnCl_3$ (An = U, Np, Pu, Am, Cm), $Am(sal)_3 \cdot H_2O$
	8	Додекаэдр	$Np(HCOO)_4$ , $Th(tta)_4$ , $An(S_2CNEt_2)_4$ (An = Th, U, Np, Pu)	+2	6	Каркасная структура	Th <sub>6</sub> Br <sub>12</sub>
		Квадратная антипризма	$K_7Th_6F_3$ , $An(acac)_4$ (An = Th, U)	0	8	Куб	$U(bipy)_4$

Примечание. асас — Ацетилацетонат, Насас — ацетилацетон, HMPA — гексаметилфосфорамид, dmed —  $N,N'$ -диметилэтилендиамид, TMPO — триметилфосфиноксид, tta — теноилтрифторацетонат, ТОРО — три-*n*-октилфосфиноксид, tfa — трифторацетилацетонат, sal — салицилат, bipy — бипиридил.

Металлоорганические комплексы актиноидов содержат  $\pi$ -связи актиноид–углерод,  $\sigma$ -связи актиноид–углерод или связи обоих типов. Известны металлоорганические комплексы всех ранних актиноидных элементов от тория до калифорния.<sup>20</sup> Однако большинство данных относится к химии металлоорганических соединений Th и U, что обусловлено чрезвычайно большими периодами полураспада природных <sup>232</sup>Th и <sup>238</sup>U ( $1.41 \cdot 10^{10}$  и  $4.468 \cdot 10^9$  лет соответственно). Первое металлоорганическое соединение актиноида —  $\text{Cr}_3\text{UCl}$  — было получено Рейнольдсом и Уилкинсоном в 1956 г.<sup>21</sup>

Атомы актиноидов обладают сравнительно большими атомными и ионными радиусами и характеризуются большими (до 14) координационными числами (КЧ).<sup>22</sup> 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  $\text{NPh}_2$ , снижают КЧ до 5 или даже 4.<sup>17</sup> Как и лантаноиды, сферические ионы  $\text{An}^{3+}$  и  $\text{An}^{4+}$  имеют высшие КЧ (обычно 8 или 9) и часто образуют изоморфные комплексы, у которых тип полиэдров определяется не электронными факторами, а отталкиванием лигандов (стерические факторы) или факторами упаковки.<sup>23</sup> 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  $(\text{NEt}_4)_4\text{An}(\text{NCS})_8$ .<sup>17</sup>

Природа связи между  $\pi$ -донорным лигандом и актиноидным центром обсуждается в работах<sup>24,25</sup>. Авторы подчеркивают отсутствие простого ответа на вопрос о природе связи в органоактиноидных комплексах. В литературе имеются примеры как почти полностью ионного связывания анионов  $\text{Sr}^-$  или циклооктатетраена (COT) с  $\text{U}^{4+}$  (см.<sup>26</sup>), так и связывания металла с ароматическим кольцом лиганда в уранопене ковалентного характера, которое сопровождается значительным переносом электронов от лиганда к металлу.<sup>24,27,28</sup> Авторы работ<sup>24,29</sup> 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.<sup>17</sup> Гидратированные ионы  $\text{An}^{2+}$ ,  $\text{An}^{3+}$ ,  $\text{An}^{4+}$ ,  $\text{AnO}_2^{2+}$  и  $\text{AnO}_2^{2+}$  ведут себя как кислоты Бренстеда<sup>30</sup>



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



Кислотность ионов  $\text{An}^{n+}$  зависит от их заряда и радиуса, и ионы  $\text{An}^{4+}$  и  $\text{AnO}_2^{2+}$  — гораздо более сильные кислоты, чем  $\text{An}^{3+}$  и  $\text{AnO}_2^{2+}$  соответственно.<sup>17</sup> 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<sup>30–32</sup> приведены данные по комплексообразованию ионов актиноидов  $\text{An}^{3+}$ ,  $\text{An}^{4+}$ ,  $\text{AnO}_2^{2+}$  и  $\text{AnO}_2^{2+}$  ( $\text{An} = \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$ ) с хлоридами. Недавние исследования гидратных и хлоридных комплексов  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{NpO}_2^{2+}$ ,  $\text{Np}^{4+}$ ,  $\text{Pu}^{3+}$  и т.д. с помощью рентгеноадсорбционной спектроскопии высокого разрешения (XAFS) освещены в работах<sup>33,34</sup>. В частности, на примере гидратированных ионов и фторидных комплексов U(IV) и Th(IV) показано, что для этих гидратированных ионов КЧ 10, а расстояния  $\text{M}—\text{O}$  для U(IV) и Th(IV) находятся в пределах  $2.42 \pm 0.01$  и  $2.45 \pm 0.01$  Å соответственно.<sup>34</sup> В работах<sup>35,36</sup> приведены данные физических и химических исследований гидратных комплексов урана.

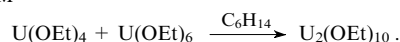
Для определения степени окисления и симметрии лигандного окружения очень удобно использовать месбауэровскую (гамма-резонансную) спектроскопию. Эффект гамма-резонанса наблюдается для <sup>232</sup>Th, <sup>231</sup>Pa, <sup>238</sup>U, <sup>240</sup>Pu, <sup>243</sup>Am и особенно для <sup>237</sup>Np,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

### III. Алкоксиды актиноидов и другие кислородсодержащие комплексы и соли

Алкоксиды актиноидов в случае урана и трансурановых элементов похожи. Их химия недавно была описана в обзоре<sup>37</sup>. Гомолепитические алкоксиды  $\text{An}(\text{OR})_n$  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 алкоксиды урана в степенях окисления +3, +4, +5 и +6, а также комплексы со смешанными степенями окисления, такие как  $[\text{U}(\text{OPh})_3(\text{THF})_2][\text{UO}_2(\text{THF})_2]_2(\mu\text{-OPh})_4(\mu_3\text{-O})_2$ .<sup>38</sup> Соединения U(IV) подобны соединениям Th(IV).

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

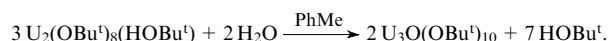
Мономерные алкоксиды могут реагировать друг с другом<sup>43</sup>



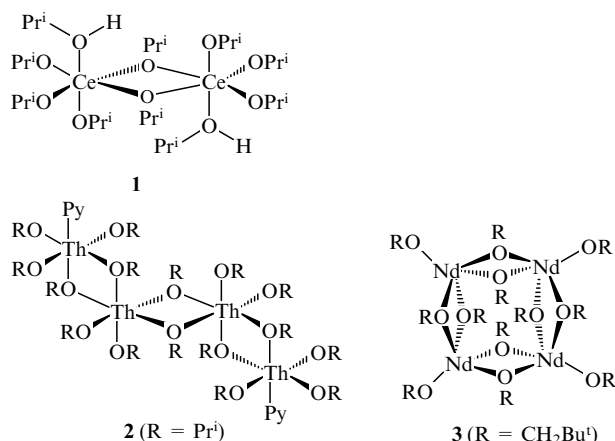
Существуют также анионные алкоксидные комплексы, такие как  $(\text{Bu}^t_4\text{N})[\text{U}_2(\text{OBu}^t)_9]$  и  $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{U}(\text{OAr})_5]$ .<sup>44</sup> Обработка  $[\text{U}(\text{COT})(\text{BH}_4)_2]$  спиртами ROH ( $\text{R} = \text{Et}, \text{Pr}^i, \text{Bu}^t$ ) приводит к образованию алкоксидных производных  $[\text{U}(\text{COT})(\text{BH}_4)(\text{OR})]$ .<sup>45</sup>

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

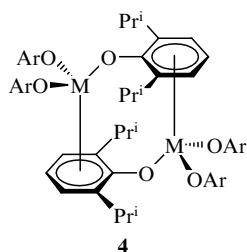
Алкоксиды актиноидов очень легко гидролизуются<sup>17</sup>



Ионы актиноидов имеют большие радиусы и, следовательно, высокие КЧ. Часто именно этим обусловлена олигомеризация гомолепитических комплексов алкоксидов  $f$ -металлов<sup>37,47–49</sup> с образованием двоядерных (1), тетраядерных (2, 3) или высших олигомеров.<sup>47</sup>

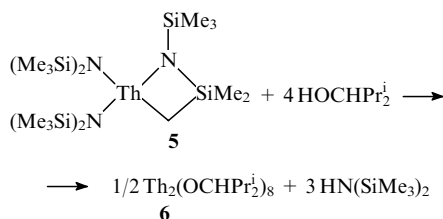


В качестве примера димерного комплекса актиноида можно привести пространственно-затрудненный за счет изопропильных групп комплекс  $\{U[O(2,6\text{-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)]_3\}_2$  (**4**) с необычным  $\pi$ -ареновым мостиком.<sup>47, 49</sup> И в твердом состоянии, и в растворе он существует за счет  $\pi$ -аренового взаимодействия.

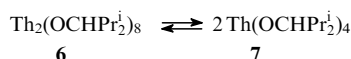


Ar = 2,6-Pr<sup>i</sup><sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>; M = La, Nd, Sm, Er, U.

Некоторые комплексы актиноидов могут существовать как в мономерной, так и в димерной форме. Так, при обработке металлацикла **5** изопропиловым спиртом получен гомолептический комплекс Th<sub>2</sub>(OCHPr<sup>i</sup>)<sub>8</sub>.



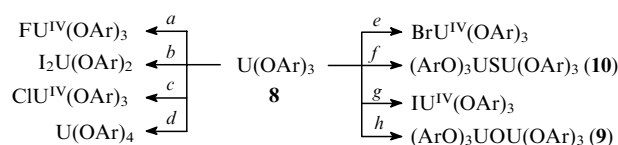
В твердом состоянии он существует в виде димера **6** (КЧ тория **5**), образованного двумя фрагментами ThO<sub>5</sub> (тригонально-бипирамидальной геометрии), которые соединены по общему аксиально-экваториальному ребру.<sup>44</sup> При комнатной температуре в некоординирующих растворителях этот комплекс существует в виде мономерного комплекса **7**.<sup>46, 47</sup>



Димерный галогенидно-алкоксидный комплекс Th<sub>2</sub>I<sub>4</sub>(OPr<sup>i</sup>)<sub>4</sub>(HOPr<sup>i</sup>)<sub>2</sub> получен при взаимодействии металлического тория с 2 экв. иода в изопропиловом спирте.<sup>50</sup> Эта реакция — один из примеров прямого синтеза из элементарных металлов. Комплекс Th<sub>2</sub>I<sub>4</sub>(OPr<sup>i</sup>)<sub>4</sub>(HOPr<sup>i</sup>)<sub>2</sub> (триклинная геометрия, пространственная группа P<sub>1</sub>) имеет биоктаэдрическое строение (октаэдры соединены по общему ребру), изопропилоксианионы занимают мостиковые положения. Этот комплекс изоструктурен своему урановому аналогу — U<sub>2</sub>I<sub>4</sub>(OPr<sup>i</sup>)<sub>4</sub>(HOPr<sup>i</sup>)<sub>2</sub> (см.<sup>51</sup>) — и очень близок по строению<sup>50</sup>

ряду алкоксидных и галогенидно-алкоксидных соединений лантаноидов и ранних переходных металлов, таких как M<sub>2</sub>(OPr<sup>i</sup>)<sub>8</sub>(HOPr<sup>i</sup>)<sub>2</sub> (M = Zr, Ce)<sup>52</sup> и Ti<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(OR)<sub>4</sub>(HOR)<sub>2</sub> (R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl).<sup>53</sup> Предполагают, что первоначально образуются промежуточные продукты [AnI(OPr<sup>i</sup>)<sub>2</sub>(HOPr<sup>i</sup>)<sub>4</sub>]I (An = U, Th), которые затем димеризуются.<sup>50</sup> Охарактеризованы и другие алкоксидные комплексы актиноидов, например Th<sub>2</sub>(OBu<sup>t</sup>)<sub>8</sub>(HOBu<sup>t</sup>)<sub>2</sub>,<sup>54</sup> (TBA)U<sub>2</sub>(OBu<sup>t</sup>)<sub>9</sub> (TBA — тетрабутиламоний) и KU<sub>2</sub>(OBu<sup>t</sup>)<sub>9</sub>.<sup>55</sup> Показано, что в последнем комплексе катионы K<sup>+</sup> 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) U(OAr)<sub>3</sub> (**8**) (OAr — 2,6-ди-*трет*-бутилфеноксид) образуются разнообразные оксидные и галогенидно-оксидные комплексы U(IV).<sup>50</sup>



a) AgBF<sub>4</sub> или AgPF<sub>6</sub>; b) Cl<sub>4</sub>; c) PCl<sub>5</sub>; d) O<sub>2</sub>; e) AgBr, CBr<sub>4</sub> или PBr<sub>5</sub>; f) COS или Ph<sub>3</sub>P=S; g) I<sub>2</sub>; h) N<sub>2</sub>O, NO, Me<sub>3</sub>NO или PyNO.

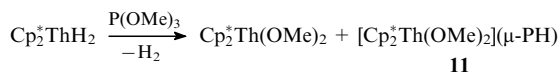
В присутствии подходящего источника халькогенида окисление приводит к мостиковым двудерным комплексам урана(IV) **9** или **10**.<sup>50</sup>

Описано получение алкоксидных комплексов циклооктатетраенилурана(IV) реакцией циклооктатетраенилурановых предшественников со спиртами.<sup>56</sup>

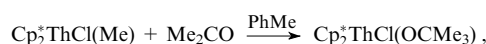
Необычный мономерный комплекс U(OTeF<sub>5</sub>)<sub>6</sub> можно рассматривать как аналог алколюлятов металлов.<sup>57</sup> Несмотря на его большую молекулярную массу, он возгоняется при 333 К (1.3 Па).<sup>57</sup>

Алкоксиды актиноидов обычно получают из диалкиламидов и спиртов.<sup>44</sup> Гомолептический комплекс UX<sub>4</sub>(MeCN)<sub>n</sub> может играть роль предшественника в синтезе смешанных галогенидно-алкоксидных соединений урана; координационное окружение продукта реакции зависит от природы галогена. Так, UBr<sub>4</sub>(MeCN)<sub>4</sub> в ТГФ реагирует с 2 экв. KOAr с образованием комплекса Br<sub>2</sub>U(OAr)<sub>2</sub>(THF)·(THF)<sub>4</sub>. В то же время UCl<sub>4</sub> дает анионный комплекс [K(THF)<sub>4</sub>][UCl<sub>3</sub>(OAr)<sub>2</sub>]. Найдено, что в растворе смешанные галогенидно-арилоксидные комплексы не подвергаются лигандному обмену. Легкие галогениды урана(IV) предпочтительнее в качестве реагентов в метатезисе, так как UI<sub>4</sub>(MeCN)<sub>4</sub> термически нестабилен.<sup>58</sup> В работе<sup>59</sup> описан ряд арилоксидов и алкоксидов (триамидамин)урана(IV).

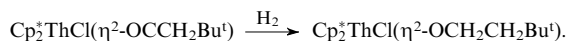
Один из путей получения метоксидных производных актиноидов типа **11** включает взаимодействие Cr<sub>2</sub>MH<sub>2</sub> (Cr\* — пентаметилциклопентадиенил; M = U, Th) с триметилфосфитом в пентане.<sup>60</sup>



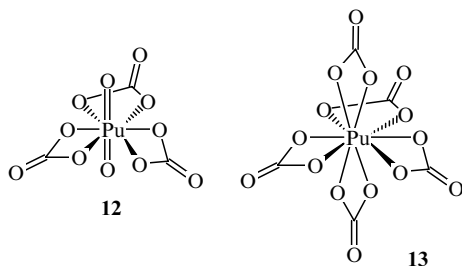
В случае тория используют также алкоголиз алкильных комплексов, например Cr<sub>2</sub>\*ThMe<sub>2</sub>, реакцию Cr<sub>2</sub>\*ThCl<sub>2</sub> с гидроксидами щелочных металлов, внедрение кетонов по связи Th—Alk (см. обзор<sup>37</sup> и ссылки в нем)



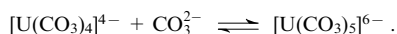
гидрирование  $\eta^2$ -ацильных комплексов<sup>37</sup>



Кристаллизацией соли Pu(IV) (0.15 моль·л<sup>-1</sup>) из раствора Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2.6 моль·л<sup>-1</sup>) получены монокристаллы [Na<sub>6</sub>Pu(CO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]<sub>2</sub>·Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·33 H<sub>2</sub>O (пространственная группа P2<sub>1</sub>/c).<sup>61</sup> В твердом состоянии асимметричная ячейка содержит сложную решетку, состоящую из анионов [Pu(CO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]<sup>6-</sup> и катионов Na<sup>+</sup>, которые связаны за счет взаимодействия лигандов CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> и H<sub>2</sub>O. Анион [Pu(CO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]<sup>6-</sup> 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(CO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]<sup>6-</sup>, входящем в кристаллические структуры Na<sub>6</sub>[Th(CO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]·12 H<sub>2</sub>O и [C(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>6</sub>[Th(CO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]·4 H<sub>2</sub>O (см. работу<sup>61</sup> и ссылки в ней). Авторы<sup>61</sup> полагают, что есть аналогия между хорошо известным координационным полиэдром (гексагональная бипирамида) в комплексе [PuO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>4-</sup> (12)<sup>62–64</sup> и анионом [Pu(CO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]<sup>6-</sup> (13).



Структура еще одного карбонатного комплекса — (Me<sub>4</sub>N)<sub>4</sub>[NpO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]·8 H<sub>2</sub>O — включает чередующиеся анионные и катионные слои.<sup>65</sup> Молекулы кристаллизационной воды принимают участие в формировании анионных слоев {NpO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}<sub>n</sub><sup>4n-</sup>. Исследованы также аналогичные урановые и уранильные комплексные ионы в карбонатных,<sup>66,67</sup> сульфатных,<sup>68</sup> нитратных,<sup>69</sup> фосфатных,<sup>70</sup> силикатных<sup>70</sup> и цитратных комплексах,<sup>71</sup> а также других кислородсодержащих соединениях. В частности, методом спектроскопии в УФ- и видимой области изучено поведение карбонатных комплексов урана при 25°C в растворах CO<sub>2</sub>–HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> различной ионной силы (*I* = 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 моль·л<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub>).<sup>65</sup> Авторы считают, что существует равновесие между тетракарбонатным и пентакарбонатным комплексами



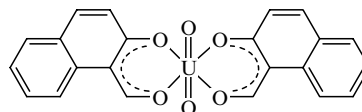
Лимонная кислота образует смешанные комплексы с Fe и U, подобные цитратному комплексу урана. Обнаружено,<sup>71</sup> что смешанный цитратный комплекс Fe–U устойчив к биодеградации.

Среди других кислородсодержащих соединений актиноидов описаны пероксокомплексы урана с различными лигандами: три- и тетрадентатными основаниями Шиффа,<sup>72</sup> аминами или аминокислотными кислотами.<sup>73</sup> В работе<sup>74</sup> описаны комплексы эйнштейния(II) с краун-эфирами [Es(18-C-6)]L<sub>2</sub> (L = ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, BPh<sub>4</sub><sup>-</sup>). Методом сокристаллизации изучено поведение эйнштейния(II) в ТГФ; найдено, что коэффициенты сокристаллизации Es(II) с твердым [Sr(18-C-6)]I<sub>2</sub> в ТГФ зависят от добавок ионов ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> и BF<sub>4</sub><sup>-</sup> и не зависят от присутствия иона BPh<sub>4</sub><sup>-</sup>.

Очень прочные комплексы актиноидов с β-дикетонами (например, An(asac)<sub>4</sub> или AnO<sub>2</sub>(asac)<sub>2</sub>) используют при выделении и разделении актиноидов методом экстракции. Их

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

Проведено подробное спектроскопическое исследование ацетилацетоната уранила,<sup>75,76</sup> других β-дикетонатов актиноидов,<sup>77</sup> а также комплексов уранила с 2-гидрокси-1-нафталиналдегидом **14** (см.<sup>78</sup>) и 2-гидроксibenзальдегидом.<sup>79</sup> Эти исследования позволили установить строение синтезированного ранее<sup>80</sup> комплекса **14**.

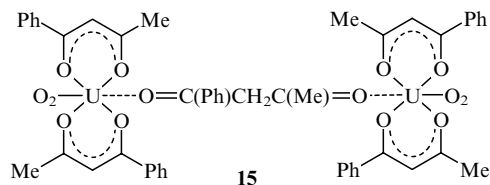


14

На основании полученных ранее (см. ссылки в работе<sup>78</sup>) данных по электроотрицательности проведен расчет порядка связи U–O в комплексе **14**, а также в UO<sub>2</sub>(asac)<sub>2</sub>, UO<sub>2</sub>(Hdbm)<sub>2</sub> и UO<sub>2</sub>(HBTF)<sub>2</sub> (Hdbm — дибензоилметан, HBTF — 1,1,1-трифторпентан-2,4-дион). Результаты вычислений свидетельствуют об очень сильном влиянии экваториально-координированного 2-гидрокси-1-нафталиналдегидного лиганда на атомы кислорода аниона UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> (см.<sup>78</sup>).

На основании спектров β-дикетонатов нептуния<sup>77</sup> комплексы Np(IV) с ацетилацетоном, дибензоилметаном, бензоилацетоном (Hbac), бензоилтрифторацетоном (Hbtfa) и теноилтрифторацетоном (Htta) можно разделить на две группы по типу координационного полиэдра центрального атома. В случае Np(asac)<sub>4</sub>, Np(dbm)<sub>4</sub> и Np(tta)<sub>4</sub> это тетрагональная антипризма, а Np(bac)<sub>4</sub> и Np(btfa)<sub>4</sub> (dbm — дибензоилметанат, bac — бензоилацетонат, btfa — бензоилтрифторацетонат) имеют структуру бигетраэдра. 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.<sup>77</sup>

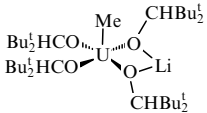
Следует отметить, что β-дикетонаты урана были получены также прямым электрохимическим синтезом с использованием растворяющегося анода. Так, электрохимическое окисление урана в присутствии β-дикетонов приводит к хелатным комплексам типа UL<sub>4</sub> или UO<sub>2</sub>L<sub>2</sub> (L — дикетонат).<sup>81–83</sup> При реакции с бензоилацетоном помимо комплексов указанного типа было выделено<sup>82</sup> также соединение состава UO<sub>2</sub>(bac)<sub>2</sub>(Hbac)<sub>0.5</sub>. На основании данных ИК-спектроскопии ему приписана структура **15**, которая, на наш взгляд, нуждается в дополнительных исследованиях.



15

Некоторые методы синтеза алкоксидов актиноидов представлены в табл. 2.

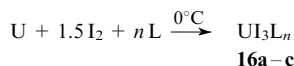
**Таблица 2.** Получение алкоксидов актиноидов и родственных кислородсодержащих комплексов.

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

<sup>a</sup> Прямой электрохимический синтез; <sup>b</sup> алкилирование продукта приводит к Th(OAr)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; <sup>c</sup> перекристаллизация из горячего изопропилового спирта приводит к Pu(OPr<sup>i</sup>)<sub>4</sub>(HOPr<sup>i</sup>); <sup>d</sup> продукт теряет асас<sup>–</sup> с образованием Th(асас)<sub>3</sub>; известно очень мало комплексов Th(III);

#### IV. Галогенидные комплексы актиноидов

Легкие актиноиды (U, Np, Pu) реагируют с иодом или бромом в донорных растворителях,<sup>97,98</sup> давая комплексы трехвалентных актиноидов AnX<sub>3</sub>L<sub>4</sub> (X = Br, I).



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

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

Комплексы трииодида урана с основаниями Льюиса используют в качестве полупродуктов для синтеза других соединений трехвалентного урана. Например, аддукт UI<sub>3</sub>(THF)<sub>4</sub> (**16b**), который можно получать в больших количествах, представляет собой растворимую форму UI<sub>3</sub>, удобную для последующего использования в синтезе.<sup>98</sup> При применении сольватных комплексов других галогенидов урана или алкоксидов урана реакции могут осложняться, например, образованием смеси продуктов.

Моноядерный комплекс UI<sub>3</sub>(THF)<sub>4</sub> (**16b**) образует кристаллы, относящиеся к пространственной группе P2<sub>1</sub>/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 UI<sub>3</sub>.

Описаны также и другие галогенидные аддукты урана UX<sub>3</sub>.<sup>99–103</sup>

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

В работе<sup>102</sup> описаны катионные комплексы урана(IV) — UX<sub>2</sub>L<sub>4</sub>Y<sub>2</sub> (X = Cl, Br, I; L — объемный нейтральный O-донорный лиганд, такой как трис(пирролидин-1-ил)-фосфиноксид; Y = ClO<sub>4</sub>, BPh<sub>4</sub>).

Изучены реакции UI<sub>4</sub> с рядом донорных сульфоксидных лигандов в неводных средах, при этом сравнивали поведение UI<sub>4</sub> с поведением UCl<sub>4</sub> и UBr<sub>4</sub> в присутствии тех же лигандов. Показано, что UI<sub>4</sub> легко окисляется под действием диметилили диизобутилсульфоксида при ~20°C; были выделены только комплексы состава UI<sub>4</sub>(DMSO)<sub>8</sub> и UI<sub>4</sub>(DIBSO)<sub>6</sub> (DIBSO — ди-изо-бутилсульфоксид), оказавшиеся стабильными.<sup>104</sup>

Все галогениды актиноидов проявляют тенденцию к присоединению иона Hal<sup>–</sup>, 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 сольвата UCl<sub>3</sub> · 3 DMSO. Его структура образована додекаэдрическими катионами [U(OSMe<sub>2</sub>)<sub>8</sub>]<sup>+</sup> и октаэдрическими анионами [UCl<sub>6</sub>]<sup>–</sup>. Методом РСА установлено, что гексагидрат хлорида америция имеет ионную структуру, построенную из катионов [AmCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>+</sup> и анионов [Cl(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>–</sup>, связанных водородными мостиками.<sup>17</sup>

Пентагалогениды урана и протактиния образуют комплексы типа AnX<sub>5</sub> · L (X = Cl, Br; L = R<sub>3</sub>PO, HMPA). Растворение UO<sub>3</sub> в тионилхлориде дает аддукт UCl<sub>5</sub> · SOCl<sub>2</sub>, тогда как аналогичная процедура с гидроксидом Pa(V) приводит к ионному комплексу (SO)(PaCl<sub>6</sub>)<sub>2</sub>. Гексагалогениды актиноидов обычно не реагируют с основаниями Льюиса (кроме комплекса UCl<sub>6</sub> · bipy), тогда как галогениды актинилов легко образуют комплексы состава AnO<sub>2</sub>X<sub>2</sub> · n L ( $n = 1, 1.5, 2, 3, 4$ ).<sup>17</sup>

Фториды урана UF<sub>5</sub> и UF<sub>6</sub> дают комплексы с 2-фторпирридином (F-Py) или bipy.<sup>105</sup> Так, UF<sub>6</sub> в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> образует комплексы UF<sub>4</sub> · (F-Py) и U<sub>2</sub>F<sub>12</sub> · bipy соответственно. Однако в случае системы UF<sub>6</sub>–bipy доминирующим процессом является восстановление UF<sub>6</sub>; образование U<sub>2</sub>F<sub>12</sub> · bipy (по

мнению авторов, он представляет собой  $[\text{UF}_4(\text{bipy})_2]^{2+} \cdot [\text{UF}_7]_2^- \cdot \text{UF}_6$  в данном случае можно рассматривать как первую стадию такого восстановления.

При использовании  $\text{UF}_5$  получены и структурно охарактеризованы два продукта: крайне чувствительный к влаге комплекс  $\text{UF}_5 \cdot \text{bipy}$  и ионное производное  $[(\text{bipy})_2\text{H}]^+ [\text{UF}_6]^-$ .

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.<sup>97</sup>

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  $\text{NaN}$  или  $\text{Na/Hg}$  тетраоксида урана в ТГФ образуется малорастворимый  $\text{UCl}_3(\text{THF})_n$ .<sup>106</sup> 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 образуется<sup>97</sup> смесь комплекса  $\text{U(III)}$  с производным урана(IV) — металакцилом  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{U}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{NSiMe}_3)$ .<sup>107</sup>

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

Таблица 3. Синтез галогенидных комплексов актиноидов.

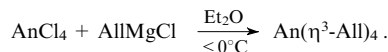
Исходное соединение или металл	Реакционная система	Продукты	Ссылки
<i>Синтез из элементарных металлов</i>			
U	$\text{X}_2$ (X = Cl, Br, I), THF	$\text{UX}_3(\text{THF})_4$	97, 98
Th	$\text{X}_2$ (X = Br, I), THF	$\text{ThX}_4(\text{THF})_4$	44
Th-анод <sup>a</sup>	$\text{Br}_2$ , MeCN	$\text{ThBr}_4(\text{MeCN})_4$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

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

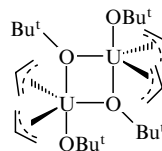
## V. π-Комплексы актиноидов с аллильными, циклополиеновыми, ареновыми и родственными лигандами

В последнее время уделяют большое внимание комплексам актиноидов с аллильными, циклополиеновыми и ареновыми лигандами, особенно с цикlopentadiеном и его производными (см. обзор<sup>20</sup>).

Аллильные комплексы могут быть синтезированы из реактива Гриньяра и  $\text{AnCl}_4$  (см.<sup>44</sup>)



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



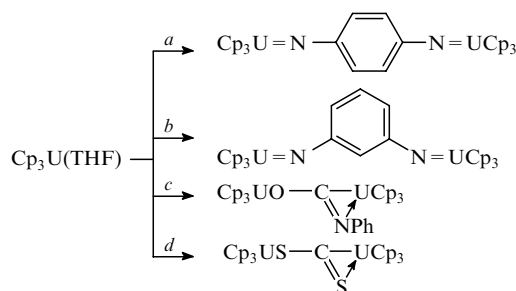
17

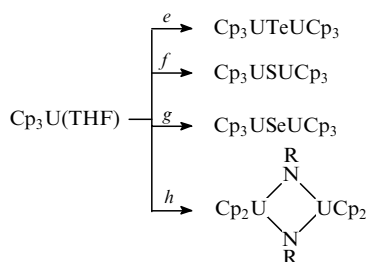
π-Комплексы актиноидов наиболее широко представлены комплексами урана(III, IV) и тория(III, IV) с цикlopentadiеном и его производными.

Существуют также комплексы урана(V, VI)<sup>20</sup> и сэндвичевые комплексы нептуния(VI) и калифорния(III).<sup>44</sup> По составу эти комплексы можно разделить на следующие группы:  $\text{Cp}_n\text{An}$  (n = 3, 4),  $\text{Cp}_n\text{AnX}$  (n = 2, 3),  $\text{Cp}_2\text{AnX}_n$  (n = 1, 2),  $\text{CpAnX}_n$  (n = 2, 3), при этом обычно X = Hal. Известны также соответствующие цикlopentadiенилалкилы, -карбонилы, -алкоголяты и т.д.<sup>20</sup> Все комплексы  $\text{Cp}_4\text{An}$  плохо растворяются в органических растворителях. Расстояния U—C в комплексе  $\text{Cp}_4\text{U}$  — 2.81(2) Å. Связи между An и лигандом имеют ковалентный характер.<sup>20, 44</sup>

Комплексы  $\text{Cp}_3\text{An}$  — сильные кислоты Льюиса и образуют комплексы с различными основаниями Льюиса (см. работу<sup>24</sup> и ссылки в ней).

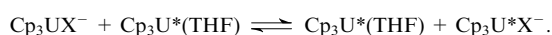
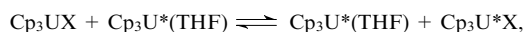
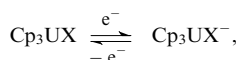
Первое синтезированное<sup>21, 44</sup> актиноидоорганическое соединение — комплекс  $\text{Cp}_3\text{UCl}$  — служит предшественником соединений с немолекулярной связью металл—металл между, например, ураном и железом или рутением ( $\text{Cp}_3\text{U}—\text{MCp}(\text{CO})_2$ , M = Fe, Ru), ураном и германием ( $\text{Cp}_3\text{UGePh}_3$ ).<sup>20, 113</sup> Первые описанные<sup>24, 114, 115</sup> органические комплексы урана(III) — трис[циклопентадиенил]уран и некоторые его производные типа  $\text{Cp}_3\text{UL}$  — также используют для синтеза биметаллических соединений.<sup>24</sup>





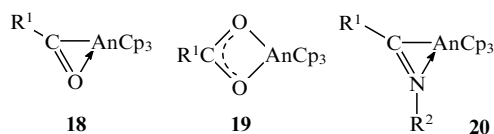
a) 1,4-(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; b) 1,3-(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; c) PhNCO; d) CS<sub>2</sub>; e) TePBu<sub>3</sub>; f) COS или Ph<sub>3</sub>P = S; g) Ph<sub>3</sub>P = Se; h) Cp<sub>3</sub>U = NR; R = Ph, SiMe<sub>3</sub>.

Вольтамперометрические исследования<sup>116</sup> показали, что при окислении (RC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>UCl (R = H, Me, Bu<sup>t</sup>, Me<sub>3</sub>Si) происходит диспропорционирование. С помощью спектроскопии ЯМР обнаружен электронный перенос и лигандный обмен в Cp<sub>3</sub>UX (X = Hal, BH<sub>4</sub>, Alk)<sup>24, 117</sup>



Авторы работ<sup>24, 118</sup>, определяя константы равновесия лигандного обмена в комплексах с замещенными циклопентадиенильными лигандами, нашли, что связывание лигандов с (MeCp)<sub>3</sub>U ослабевает в ряду лигандов PMe<sub>3</sub> > P(OMe)<sub>3</sub> > Py > тетрагидротиофен > ТГФ > хиноклидин > CO, а связывание (Me<sub>3</sub>SiC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>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.<sup>24</sup> Расчет электронной структуры модельного комплекса Cp<sub>3</sub>U(CO) показал значительное обратное связывание 5f-орбиталей U и 2π-орбиталей CO, что приводит к стабилизации атомных 5f-орбиталей урана.<sup>20, 119</sup> Некоторые комплексы урана, содержащие карбонильный лиганд, описаны в работе<sup>120</sup>. Проведены *ab initio* расчеты релятивистского потенциала эффективного ядра трис(циклопентадиенил)актиноидных комплексов; они также исследованы методом УФ-фотоэлектронной спектроскопии в газовой фазе.<sup>121, 122</sup>

Комплексы Cp<sub>3</sub>AnR<sup>1</sup> склонны к внедрению лигандов CO, CO<sub>2</sub> и CNR<sup>2</sup> с образованием η<sup>2</sup>-ацильных (18), η<sup>2</sup>-карбоксилатных (19) и η<sup>2</sup>-иминоалкильных (20) соединений.<sup>20</sup>

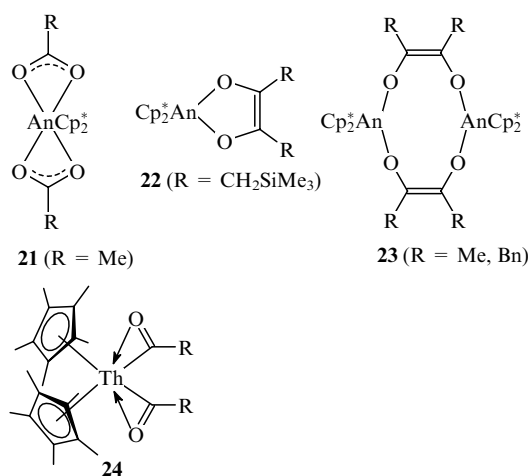


Соединения типа Cp<sub>3</sub>UX, содержащие связи U—P, U—N, U—Si, U—Sn или U—Ge, были получены из Cp<sub>3</sub>UCl замещением хлоридного лиганда.<sup>24</sup> В кристаллических структурах Cp<sub>3</sub>U(OPh) и Cp<sub>3</sub>U(OSiPh<sub>3</sub>) по данным рентгеноструктурного анализа расстояния U—O укорочены (2.119(7) и 2.135(8) Å соответственно), а углы U—O—C и U—O—Si 159.4(5)° и 172.6(6)° соответственно, что свидетельствует о сильном π-связывании между атомами U и O в кислородсодержащих комплексах урана.<sup>24</sup> Описан биметаллический комплекс с кислородным мостиком — μ-O-бис-[трис(циклопентадиенил)уран(IV)].<sup>123</sup> Определены абсолютные энтальпии разрыва связей уран—лиганд в комплексах со связями U—S типа L<sub>3</sub>U—SR (L = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Bu<sup>n</sup>, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>, C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>SiMe<sub>3</sub>; R = Et, Bu).<sup>124</sup> Еще один пример биметаллического комп-

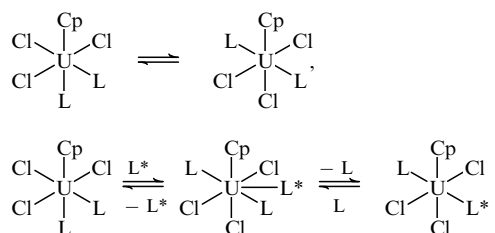
лекса — гетероатомное соединение с двумя хлоридными мостиками — UCp<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>Li[(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe].<sup>125</sup>

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

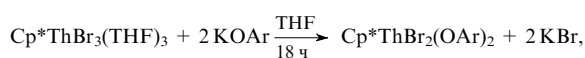
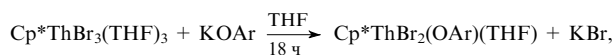
При внедрении CO или CO<sub>2</sub> в связь An—R в комплексах Cp<sup>\*</sup><sub>2</sub>AnR<sub>2</sub> образуются комплексы 21–23 или карбеноподобные η<sup>2</sup>-ацильные комплексы Cp<sup>\*</sup><sub>2</sub>An(COR)<sub>2</sub> (24, R = Alk).<sup>20, 128–130</sup>



Изучено динамическое поведение CpUCl<sub>3</sub>L<sub>2</sub> в растворе.<sup>24, 131</sup> В толуоле наблюдается быстрый процесс изомеризации и лигандного обмена<sup>24</sup>

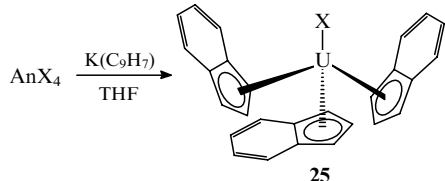


Трибромидный комплекс Cp<sup>\*</sup>ThBr<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> (см.<sup>111</sup> и табл. 3) является удобным объектом для исследования химии моно(пентаметилциклопентадиенильных) производных тория. Обработка этого комплекса основаниями или реактивами Гриньяра приводит к арилоксидным или алкильным производным.<sup>111</sup>



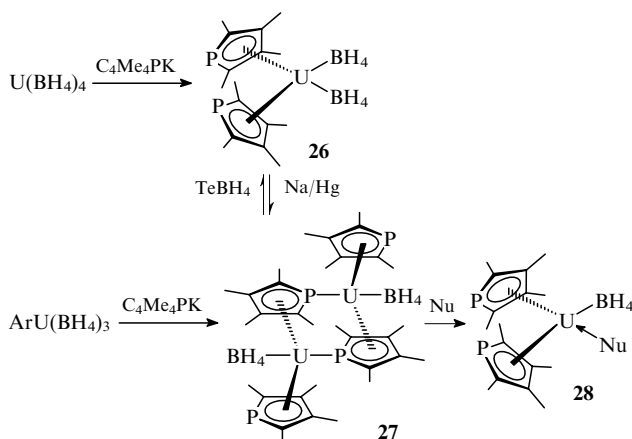


В 1971 г. при обработке тетрахлорида урана инденил-анионом было получено первое инденильное производное актиноида.<sup>132</sup> Инденильный комплекс урана(III) —  $U(C_9H_7)_3$  — был синтезирован из  $UCl_3$  и инденилнатрия.<sup>133</sup> Инденильные комплексы актиноидов(IV) **25** получают из соответствующих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



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

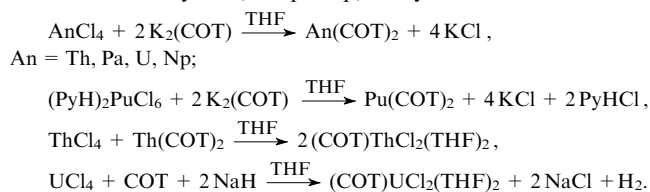
Описаны урановые комплексы **26–28** с фосфациклопентадиенильными лигандами.<sup>24, 134</sup>



Nu = THF,  $OPPh_3$ .

Исследована структура первого циклогептатриенильного сэндвичевого комплекса  $[K(18-C-6)][U(\eta-C_7H_7)_2]$ .<sup>135</sup> Авторы считают, что циклогептатриенильный лиганд можно формально представить как  $C_7H_7^{3-}$ , а уран имеет степень окисления +5.<sup>135, 136</sup> 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.<sup>135</sup>

Циклооктатетраеновые комплексы актиноидов 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 ТГФ.<sup>20</sup> Соединения указанного типа можно получить, например, следующими способами:



Циклооктатетраеновые комплексы урана, тория, протактиния, нептуния и плутония  $[(\eta-COT)An(\mu-SPR)_2]$  со смешанными лигандами были получены при обработке  $An(COT)(BH_4)$  тиолом.<sup>137</sup> 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).<sup>138</sup>

Как видно из табл. 4,  $\pi$ -комплексы актиноидов с циклополиеновыми или ареновыми (см. также работу<sup>139</sup>) лигандами более распространены, чем комплексы актиноидов с другими лигандами.

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

Исходное соединение	Реагент	Продукт реакции	Ссылки	Исходное соединение	Реагент	Продукт реакции	Ссылки
<i>Аллильные комплексы</i>				$Cp_3AnCl$ (An = Th, U, Np)	RMgX в ТГФ или RLi в Et <sub>2</sub> O	$Cp_3AnR$	20
$AnCl_4$	$C_3H_5MgCl$ , Et <sub>2</sub> O	$An(C_3H_5)_4$	20, 44	$Cp_4U$ , $Cp_3UBu^n$ или $Cp_3UBu^i$	$Bu^nCl$ , $Bu^iCl$ , $BnCl$	$Cp_3UBu^n$ , $Cp_3UCH_2CMe_2Cl$ , $Cp_3UBn$ , $Cp_3UCl$ или $CpUBn_3$	147
$U(C_3H_5)_4$	HOR, Et <sub>2</sub> O	$[U(C_3H_5)_2(OR)_2]_2$	20	<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 <sub>2</sub> O	$Cp_2^*AnR_2$ (R = Alk)	20
$(MeC_5H_4)_3UBu^i$	$C_2H_4$ или CO в PhMe	$(MeC_5H_4)_3U(Bu^i)L$ (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
$Cp_3UX$ (X = $NEt_2$ , $PPh_2$ , $SiPh_3$ )	2,6- $Me_2C_6H_3NC$	$Cp_3U \cdot$ $\cdot [\eta^2-C(X)=N \cdot$ $\cdot C_6H_3Me_2-2,6]$	20, 145, 146	<i>Ареновые комплексы</i>			
$Cp_3U(NEt_2)$	$HSnPh_3$	$Cp_3U(SnPh_3)$	24	$UCl_4$	$C_6Me_6$ , $AlCl_3$ , Al	$[U_3(\mu_3-Cl)_2(\mu_2-Cl)_3 \cdot$ $\cdot (\mu_1, \eta^2-AlCl_4)_3 \cdot$ $\cdot (\eta^6-C_6Me_6)_3](AlCl_4)$	24
$Cp_3U=C(H)PPh_2Me$	$HC \equiv CPh$	$Cp_3UC \equiv CPh$	24		Al, $AlCl_3$ , PhH	$(PhH)U(AlCl_4)_3$	98
$(MeCp)_3U(THF)$	$Me_3SiN_3$ или $PhN_3$	$(MeCp)_3U = NR$ (R = $Me_3Si$ , Ph)	20		Zn, $AlCl_3$ , $C_6Me_6$	$[(C_6Me_6)_2U_2Cl_7]^+ \cdot$ $\cdot [AlCl_4]^-$	98
$L_3UH$ , (L = $Cp^*$ , $C_5H_4Bu^i$ , $C_5H_4SiMe_3$ )	$I_2$	$L_3UI$	96	<i>Алкильные комплексы</i>			
				$UCl_4$	LiR, L (L = THF, Et <sub>2</sub> O)	$Li_2UR_6L_8$	20

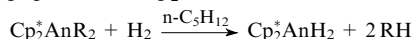
Таблица 4 (окончание).

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

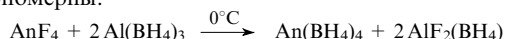
<sup>a</sup> В этом комплексе шесть из семи групп CH<sub>3</sub> попарно координированы катионом Li(TMEDA)<sup>+</sup>, TMEDA — тетраметилэтилендиамин.

## VI. Гидридные и гидроборатные комплексы актиноидов

Первые актиноидорганические гидриды были получены гидрированием Cr<sub>2</sub>AnR<sub>2</sub>.<sup>20</sup>



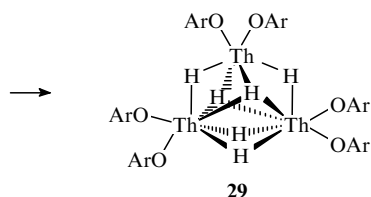
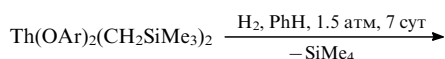
Гидридные комплексы актиноидов могут быть мономерными или олигомерными; в качестве дополнительных лигандов они обычно содержат OAlk, 1,2-бис(диметилфосфино)этан (dmpe) или циклопентадиенил. Так, тетрагидробораты урана и тория — полимерные соединения, а тетрагидробораты нептуния и плутония — мономерные. Метилтригидроборатные производные An(MeBH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> всегда мономерны.



Летучесть комплексов возрастает, а стабильность уменьшается от тория к плутонию.<sup>17</sup>

Свойства гидроборатов тория, нептуния, плутония, протактиния и трис(тетрагидробората) урана похожи, однако гидробораты Th, Np, Pu и Pa имеют ряд структурных особенностей.<sup>44</sup> Комплекс UH(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(DME) содержит связь U—H. Описан также комплекс U(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[Ph<sub>2</sub>P(Py)]<sub>2</sub>.<sup>44</sup>

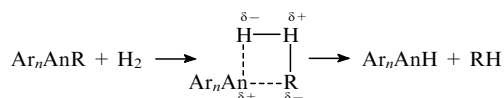
Тримерный ториевый комплекс **29** — редкий пример гидридных комплексов начальных членов семейства актиноидов, стабилизированных только арилоксидными лигандами.<sup>90</sup>



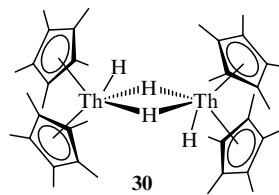
Ar = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Bu<sub>2</sub>-2,6

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

Образование гидридов органоактиноидов из комплексов Ar<sub>n</sub>AnR протекает посредством метатезиса σ-связей.<sup>20</sup>



В работе<sup>20</sup> описан комплекс **30**. Структурные данные (углы H—Th—Th и Th—H—Th равны 58(1)° и 122(4)° соответственно, расстояние между атомами тория 4.007(8) Å) свидетельствуют о минимальном взаимодействии металл—металл в этом комплексе.



Описаны необычные электронодефицитные циклопентадиенильные комплексы (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>U(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>BH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>U(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.<sup>160</sup>

Авторы работ<sup>161, 162</sup> синтезировали другие циклопентадиенильные и родственные гидроборатные комплексы, например [Na(THF)<sub>6</sub>][Cr\*U(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.<sup>161</sup>

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 тетраakis(диэтиламидов) урана и тория (An(NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub>) свободным порфирином (TPP) приводит к дипорфириновым неплоским сэндвичевым комплексам An(TPP)<sub>2</sub>.<sup>17</sup> Для порфириновых сэндвичевых комплексов

**Таблица 5.** Некоторые гидридные и гидроборатные комплексы актиноидов.

Исходное соединение	Реагент	Продукт реакции	Ссылки
U $\text{H}_3$	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)] $_{\infty}$	44
ThX $_4$ (X = Cl, Br)	Li $_2$ C $_2$ B $_9$ H $_{11}$	[Li(THF) $_4$ ] $_2$ · Th( $\eta^5$ -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 $_3$ ( $\mu_3$ -H) $_2$ ( $\mu_2$ -H) $_4$ · (OAr) $_6$	90
UBr $_4$ (MeCN) $_2$	Li $_2$ C $_2$ B $_9$ H $_{11}$ , MeCN	Li $_2$ [U $^{IV}$ ( $\eta^5$ -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 $_{11}$ )I $_2$ (THF) $_2$ ]	165
Cp $_2^*$ UH $_2$	dmpc	Cp $_2^*$ U(H)Cl	20
(Me $_3$ XC $_5$ H $_4$ ) $_3$ UCl (X = C, Si)	KNHBEt $_3$	(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( $\eta$ -C $_5$ Me $_5$ ) $_2$ · Cl(THF)] или [U( $\eta$ -C $_5$ H $_4$ R) $_3$ Cl] (R = H, Bu, SiMe $_3$ )	[K(THF) $_2$ ] · [ReH $_6$ (PPh $_3$ ) $_2$ ]	K[Cl( $\eta$ -C $_5$ Me $_5$ ) $_2$ UH $_6$ · Re(PPh $_3$ ) $_2$ ] или [U( $\eta$ -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)( $\mu$ -H) $_2$ · M(H)Cp $_2$	44
[( $\eta^5$ -C $_2$ B $_9$ H $_{11}$ ) $_2$ · U $^{IV}$ Br $_2$ ] · 2[Li(THF) $_4$ ]	Электрохимическое восстановление и восстановление Na/Hg	[( $\eta^5$ -C $_2$ B $_9$ H $_{11}$ ) $_2$ U $^{III}$ Br · (THF)] · 2[Li(THF) $_x$ ] (x = 2–4)	168

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

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 UO $_2^{2+}$  приводит к гексаазамакроциклическому комплексу.<sup>17</sup> При облучении нейтронами фталоцианинового комплекса ThPc $_2$  (Pc — фталоцианин) в результате ядерной реакции образуется соответствующий комплекс протактиния(IV).<sup>17</sup>



Фталоцианиновые комплексы AnPc $_2$  подробно описаны в работах<sup>170–173</sup>.

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

в воде, так и в органических растворителях.<sup>17</sup> Стабильность этих комплексов тем больше, чем выше дентатность лиганда. В комплексах An $^{4+}$ (EDTA) (EDTA — этилендиаминтетрауксусная кислота) лиганд является гексадентатным и имеет твист-конформацию.<sup>17</sup> Для связывания плутония и других радионуклидов используют циклические и линейные катехоламины.<sup>174</sup>

Комплексы актиноидов с краун-эфирами обычно получают из солей актиноидов. Известны комплексы только с трех- и четырехвалентными ионами актиноидов, например [UCl $_3$ (18-C-6)] $_2$  · [UO $_2$ Cl $_3$ (OH)N $_2$ O]. В комплексах UO $_2^{2+}$  найдена водородная связь между эфирными атомами кислорода и координационной водой.<sup>17</sup> В работе<sup>175</sup> 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, Cp $_3$ UCl взаимодействует с 18-C-6 в присутствии амальгамы натрия в ТГФ с образованием (Cp $_3$ UCl)[Na(18-C-6)] (см. работу<sup>24</sup> 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 с моно- и даже бидентатными N-донорными лигандами достаточно слаба.<sup>17</sup> Обладающий высокой кислотностью UO $_2$ (hfa) $_2$  дает комплекс состава 1 : 1 лишь с аммиаком. Как и алкоксиды 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) $_2$ ] $_4$ .<sup>17, 176</sup> В работах<sup>97, 177–182</sup> описаны такие диалкиламидные и подобные им комплексы, как U[N(SiMe $_3$ ) $_2$ ] $_3$ , [U(NEt $_2$ ) $_3$ ]BF $_4$ , U(NPh $_2$ ) $_4$ , UO $_2$ [N(SiMe $_3$ ) $_2$ ] $_2$  · (OPPh $_3$ ) $_2$ , UO $_2$ CrO $_4$  · 2 MeCONEt $_2$ .

Методом PCA и рассеяния нейтронов исследована структура соединения U[N(SiMe $_3$ ) $_2$ ][N(SiMe $_3$ )[SiMe $_2$ —CH $_2$ B(C $_6$ F $_5$ ) $_3$ ]]. Полученные данные свидетельствуют, что электронный дефицит атома урана эффективно компенсируется образованием многоцентровых связей между ним и группами SiCH $_2$  аминных лигандов. Рентгеноструктурные данные однозначно показали, что группы BH $_4$  имеют  $\mu^3$ -координацию.<sup>183</sup> Методом PCA установлена структура необычного комплекса урана(III) с триподальным ароматическим амином — трис[(2,2'-бипиридин-6-ил)]амином.<sup>184</sup>

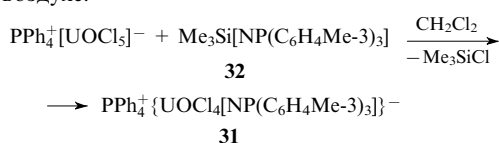
При протолизе связи U—N в амидных комплексах урана образуются катионные комплексы. Этим способом были синтезированы соединения, содержащие катионы [U( $\eta$ -Cp) $_3$ (THF)] $^+$ , [U( $\eta$ -Cp\*)(NEt $_2$ ) $_2$ (THF) $_2$ ] $^+$ , [(U( $\eta$ -C $_5$ R $_5$ ) $_2$  · (NEt $_2$ )(THF)] $^+$ , [U( $\eta$ -C $_5$ R $_5$ )( $\eta$ -COT)(THF) $_2$ ] $^+$  (R = H, Me),<sup>185</sup> [U(NEt $_2$ ) $_3$ ] $^+$ , [U(NEt $_2$ ) $_2$ (THF) $_3$ ] $^{2+}$  и т.п.<sup>177</sup> Получены комплексы Th и U с силилированным лигандом N(CH $_2$ CH $_2$ NSiMe $_3$ ) $_3$ , содержащие связи металла с хлором, углеродом, водородом или кислородом.<sup>186</sup> Хлоро-, пентаметилциклопентадиенильные и тетрагидроборатные комплексы U, содержащие лиганд N(CH $_2$ CH $_2$ NSiMe $_3$ ) $_3$ , были структурно охарактеризованы с помощью PCA.<sup>186</sup> Реакции амидов актиноидов рассмотрены в недавно вышедшем обзоре<sup>187</sup>.

Известно лишь несколько имидных комплексов актиноидов: Me $_3$ SiN = U $^V$ [N(SiMe $_3$ ) $_2$ ] $_3$ , Me $_3$ SiN = U $^{VI}$ F[N(SiMe $_3$ ) $_2$ ] $_3$ , Cp $_2$ U(NC $_6$ H $_2$ Bu $_t^1$ -2,4,6), U[N(CHMeCH = PPh $_2$ Me)]Cp $_3$  (см.<sup>188, 189</sup>). В случае комплексов типа (C $_5$ H $_4$ Me) $_3$ U = NR (R = Ph, SiMe $_3$ ) обе неподеленные электронные пары азота участвуют в связывании с ураном.<sup>24, 190</sup> Среди простейших

азотсодержащих лигандов очень прочные комплексы с ураном дает азид-анион ( $K_{\text{diss}} = 5 \cdot 10^{-3}$ ); их стабильность сравнима со стабильностью фторидных комплексов.<sup>17</sup> Сообщается о получении двухядерных (U—Mo) гетерокомплексов с  $\text{N}_2$ .<sup>191</sup> Практически одновременно были проведены ИК-спектроскопическое исследование и расчет квазирелятивистским методом координации и активации  $\text{N}_2$  атомами урана и тория.<sup>192</sup>

Синтезированы моноядерные комплексы  $\text{UCp}_2^*(\text{NHR})_2$  ( $\text{R} = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ , Et, Bu), изучена их структура и показано, что эти комплексы катализируют гидроаминирование терминальных алкинов аммиаком.<sup>193</sup> В работе<sup>194</sup> приведены данные по комплексообразованию урана(VI) с нейтральными N-донорами в ДМСО.

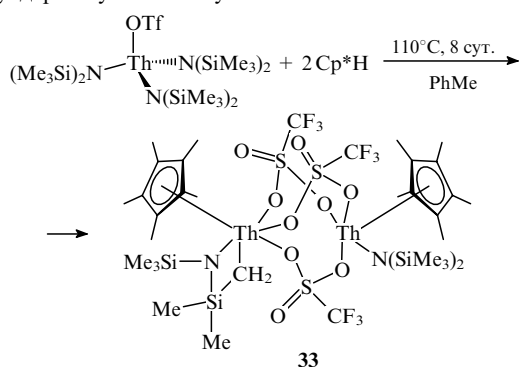
Аналог иона уранила найден в кристаллической структуре красного кристаллического комплекса  $\text{PPh}_4^+ \{ \text{UOCl}_4[\text{NP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-3})_3] \}^-$  (31) (см.<sup>195</sup>). Комплекс 31 получен из соединения 32 замещением хлоридного лиганда в анионе  $[\text{UOCl}_5]^-$  с элиминированием  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ; он устойчив на воздухе.



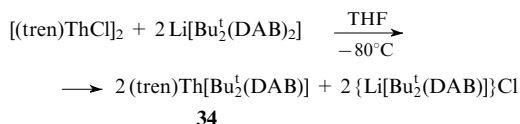
Согласно данным РСА, в составе иона  $\{ \text{UOCl}_4[\text{NP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-3})_3] \}^-$  имеется линейная группа  $\text{O}=\text{U}=\text{N}$ , которая координирована четырьмя атомами хлора.<sup>195</sup> Расстояние  $\text{U}-\text{O}$  (1.76 Å) типично для иона уранила (см. работу<sup>195</sup> и ссылки в ней); расстояние  $\text{U}-\text{N}$  (1.90 Å) предполагает порядок связи не менее двух. Группа  $\text{U}-\text{N}-\text{P}$  (171.9°) почти линейна, что указывает на полное вовлечение  $\pi$ -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.<sup>195, 196</sup>

Другие анионные комплексы актиноидов могут быть получены непосредственно из солей. Например,  $\text{UF}_5$  и  $\text{UF}_6$  реагируют с азотистыми основаниями, давая молекулярные или ионные соединения, такие как  $[(\text{bipy})_2\text{H}]^+ [\text{UF}_6]^-$ ,  $\text{UF}_4(2\text{-FC}_5\text{H}_4\text{N})$ ,  $\text{U}_2\text{F}_{12}(\text{bipy})$ .<sup>197</sup>

Термолиз производного тория  $\text{Th}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  в присутствии 1 экв. пентаметилциклопентадиена приводит к двухядерному комплексу 33.<sup>111</sup>



Из комплекса, содержащего в качестве лиганда  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHSiMe}_3)_3$  (tren),<sup>198</sup> впервые получен комплекс актиноида с 1,4-ди-*mpem*-бутил-1,4-диазабутadiеном (DAB) 34.



Комплекс 34 представляет собой красные парамагнитные кристаллы (моноклинные, пространственная группа  $P2_1/n$ ). Лиганд  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHSiMe}_3)_3$  обеспечивает оптимальное пространственное окружение для стабилизации этого комплекса. Поскольку соединения тория(IV) диамагнитны, в парамагнитном комплексе 34 диазабутadiеновый лиганд подвергается одноэлектронному восстановлению, т.е. он присутствует в виде анион-радикала  $[\text{Bu}_2^t\text{DAB}]^{\cdot -}$ .

Изучено комплексообразование нептуния(VI) с 3,3'-бис-(диазиридиновыми) производными<sup>199</sup> и урана(VI) с 8-окси-хинолином и его 5-галогенпроизводными.<sup>200</sup> В последнем случае образуются комплексы  $\text{UO}_2\text{L}$  и  $\text{UO}_2\text{L}_2$ , где L — производное 8-оксихинолина.<sup>200</sup>

В последнее время большое внимание уделяют комплексам урана с основаниями Шиффа (см., например, обзор<sup>201</sup>). Комплексы урана(VI) с основаниями Шиффа применяют в качестве органических окислителей (описаны также каталитические варианты этих реакций);<sup>202</sup> известны хелатирующие смолы на базе полистирола, в состав которых входят комплексы U(VI) с основаниями Шиффа.<sup>203, 204</sup> В качестве предшественников оснований Шиффа используют салициловый альдегид,<sup>205</sup> триэтилететрамин,<sup>203</sup> 3-формилсалициловую кислоту,<sup>204</sup> *o*-оксибензиламин,<sup>204</sup> салициловый альдегид<sup>206</sup> и 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислоту.<sup>206</sup> Комплексы урана(VI) с основаниями Шиффа фотохромны. Изучены кинетика и механизм фотохромных превращений.<sup>207</sup>

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

**Таблица 6.** Некоторые комплексы актиноидов с азотсодержащими лигандами.

Исходное соединение	Реагенты	Продукты реакции	Ссылки
$\text{UO}_2\text{Cl}_2$	$\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ , THF	$\text{UO}_2[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$	208
$\text{ThBr}_4(\text{THF})_4$	$\text{KNR}_2$	$\text{Th}(\text{NPh}_2)_4(\text{THF})$ или $\text{K}[\text{Th}(\text{NMePh}_5)]$	44, 110
$\text{UCl}_3(\text{THF})_3$	$\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ , THF	$\text{U}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$	112
$\text{U}(\text{NPh}_2)_4$	L (L = Py, Et <sub>2</sub> O, THF, (EtO) <sub>3</sub> PO)	$\text{U}(\text{NPh}_2)_4 \cdot \text{L}$	180
$(\text{NSiMe}_2)_2\text{U} \cdot \text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{NSiMe}_3$	$\text{Ph}_2\text{NH}$	$\text{U}(\text{NPh}_2)_4$	44
$\text{UCl}_4$	$\text{LiNEt}_2$	$\text{U}(\text{NEt}_2)_4$	44
$\text{HMe}_2\text{Si}-\text{Th}-\text{NSiMe}_3$ $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{Th}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$	$\text{HNMePh}$	$\text{Th}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{NMePh})_2$	110
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}[\text{ThN} \cdot (\text{SiMe}_3) \cdot (\text{SiHMe}_2\text{CH})]$	1) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 2) $\text{CpH}$	$\text{Cp}[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{Th} \cdot (\mu_2\text{-OSO}_2\text{CF}_3)_3 \cdot \text{Th}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_3] \cdot (\text{SiHMe}_2\text{CH})\text{Cp}$	208
$\text{Cp}_3\text{U} = \text{C}(\text{H})\text{PPh}_2\text{Me}$	$\text{HNPh}_2$	$\text{Cp}_3\text{UNPh}_2$	24
$(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_3\text{U}(\text{THF})$	$\text{RN}_3$ (R = Me <sub>3</sub> Si, Ph)	$(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_3\text{U} = \text{NR}$	190
$\text{Cp}_2\text{U}(\text{NEt}_2)_2$	RNC	$\text{Cp}_2\text{U} \begin{matrix} \text{NEt}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NR} \end{matrix}$	44

## IX. Комплексы с фосфорсодержащими лигандами

Известно большое число комплексов актиноидов с кислородсодержащими фосфорными лигандами, в которых атом металла координирован по атому кислорода.<sup>17</sup> Примеры фосфиновых комплексов, содержащих связь An—P, немногочисленны.<sup>209</sup> Так, тетрагалогениды тория(IV) и урана(IV) реагируют с триметилфосфином, давая комплексы состава 1 : 2 —  $MCl_4(PMe_3)_2$  (M = U, Th).<sup>17,210</sup> Описан<sup>211</sup> комплекс с восьмикоординированным атомом урана —  $U[Me_2PCH_2CH_2PMe_2]_4$ , — который изоструктурен ториевому аналогу.<sup>211</sup> В работе<sup>212</sup> рассмотрены комплексы урана с фосфорными донорными лигандами, методы их синтеза, структура и свойства.

Лиганды фосфациклопентадиенильного типа выполняют функцию мостика, как, например, в димерном комплексе урана(III) **27**.<sup>24, 134, 213</sup>

Реакции литиевых солей потенциально тридентатных дифосфиноамидных лигандов —  $N(CH_2CH_2PR_2)_2^{2-}$  (R = Et, Pr<sup>i</sup>) — с тетрагалогенидом урана или тория приводят к дифосфиноамидным комплексам актиноидов. Показано, что лиганды этого типа подходят для получения разнообразных комплексов урана(IV) (например,  $\{UCl_2[N(CH_2CH_2PEt_2)_2]_2\}_2$ ), 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.<sup>214</sup>

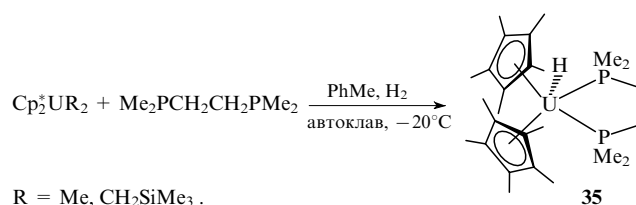
Синтезированы комплексы тория и уранила с дифосфазандиоксидами.<sup>215</sup> Кристаллическая структура комплекса  $UO_2(NO_3)_2[Ph_2P(O)N(Ph)P(O)Ph_2]$  свидетельствует о бидентатной координации металла дифосфазандиоксидом. Некоторые другие фосфорорганические и родственные соединения урана описаны в работах<sup>216–219</sup>.

Комплексы актиноидов, содержащие одновременно фосфиновые и циклопентадиенильные лиганды, редки. Описаны лишь  $Cr_2ThX_2(Me_2PCH_2CH_2PMe_2)$  (X = Cl, Me, Bn)<sup>179</sup> и мономерный гидридный комплекс урана(III) **35**.<sup>220</sup>

Таблица 7. Некоторые комплексы актиноидов с фосфорсодержащими лигандами.

Субстрат	Реагент	Продукт	Ссылки
AnCl <sub>4</sub>	$MP(CH_2CH_2PMe_2)_2$ M = Li, K	$An[P(CH_2CH_2PMe_2)_2]_4$ An = Th, U	211, 214
ThCl <sub>4</sub>	$[N(CH_2CH_2PPR_2)_2]^{2-} \cdot Li_2^+$	$ThCl_2[N(CH_2CH_2PPR_{0.5})_2]_2$	211, 214
UCl <sub>4</sub>	$[N(CH_2CH_2PEt_2)_2]^{2-} \cdot Li_2^+$	$\{UCl_2[N(CH_2 \cdot CH_2PEt_2)_2]_2\}_2$	211, 214
$[UOCl_5]^-$	$Me_3Si[NP \cdot (C_6H_4Me-3)_3]$	$[UOCl_4NP \cdot (C_6H_4Me-3)_3]^-$ (см. <sup>a</sup> )	189
$UO_2Cl_2 \cdot (Ph_3PO)_2$	KOBu <sup>t</sup>	$UO_2(OBu^t)_2 \cdot (Ph_3PO)_2$	181
	NaN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$UO_2[N(SiMe_3)_2]_2 \cdot (Ph_3PO)_2$	181
$Cr_2^*UCl_2$	HNPPH <sub>3</sub>	$Cr_2^*UCl_2(HNPPH_3)_b$	223

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



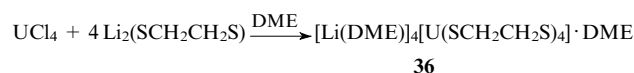
R = Me,  $CH_2SiMe_3$ .

Реакции  $U(BH_4)_3(THF)_x$  с некоторыми дифосфиновыми лигандами дают комплексы  $U(BH_4)_3(L)_2$  (L — диметилфосфиноэтан<sup>221</sup> или 2-(дифенилфосфино)пиридин<sup>222</sup>). 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-донорными лигандами. Описано лишь несколько комплексов с серосодержащими лигандами:  $UCl_4(dmte)_2$  (dmte — 1,2-диметилтиоэтан),  $An(S_2CNEt_2)_4$  (An = Th, U, Np, Pu),  $(NEt_4)[Np(S_2CNEt_2)_4]$ ,  $(NMe_4)[UO_2(S_2CNEt_2)_3]$ ,<sup>17</sup>  $U(SBu^n)_4$ ,  $[U(SBu^n)_6]^{2-}$ ,  $[U(SPh)_6]^{2-}$  (см.<sup>224</sup>), а также единственный пример комплекса урана(V) со связью металл–сера  $[Na(18-C-6) \cdot (THF)][U(COT)(C_4H_4S_4)_2]$ .<sup>225</sup> При взаимодействии  $UCl_4$  и  $Li_2(SCH_2CH_2S)$  в диметоксигетане получен<sup>226</sup> 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 Хюккеля. 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.<sup>226</sup> В этой же работе<sup>226</sup> представлен краткий обзор современного состояния химии ионов актиноидов с серосодержащими лигандами.

При обработке  $U(NEt_2)_4$ ,  $U(BH_4)_4$  или  $U(SBu^n)_4$  тиолами, а также при окислении металлического урана дисульфидом получены производные тетратиолата урана(IV).<sup>227</sup> Найдено, что в комплексе  $U(SBu^i)_4$  реакции с кислотами,  $I_2$  и  $CS_2$  идут по связи U—S.<sup>227</sup>

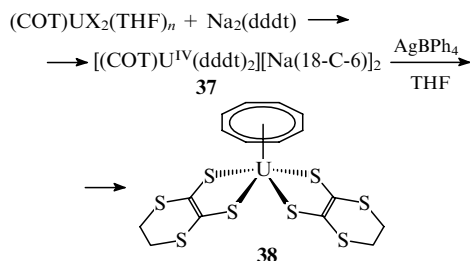
Изучена структура комплекса нептуния(V) с ДМСО состава  $[(NpO_2)_2(DMSO)_7(H_2O)_2](ClO_4)_2 \cdot H_2O$ .<sup>228</sup> В структуре присутствуют димерные комплексные катионы  $[(NpO_2)_2(DMSO)_7(H_2O)_2]^+$ , перхлорат-анионы, а также координационная и кристаллизационная вода. ИК- и электронные спектры выявили неэквивалентность диоксокаатионов:  $Np(1)O_2^+$  выступает в роли монодентатного лиганда, а  $Np(2)O_2^+$  — в роли центра координации.<sup>228</sup>

При обработке комплекса  $U(COT)(BH_4)_2$  тиолами или тиолатами натрия (RSH, RSNa, где R = Bu<sup>n</sup>, Pr<sup>i</sup>, Bu<sup>t</sup>) были получены первые уранорганические соединения с мостиковыми дисульфидными ( $[U(COT)(\mu-S)_2]_2$ ) и тиолатными группами ( $[U(COT)(\mu-SR)_2]_2$ ). Структуры этих соединений отличаются от структуры их алкоксидных аналогов, которые содержат только две мостиковые группы OR.<sup>229</sup>

При взаимодействии  $U(NEt_2)_4$  с Pr<sup>i</sup>SH и OP(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> получен первый структурно-охарактеризованный тетратиолатный комплекс урана  $U(SPr^i)_4[OP(NMe_2)_3]_2$ .<sup>229</sup> Описан также урано-серный кластер  $U_3(\mu_3-S)(\mu_3-SBu^t)(\mu_2-SBu^t)_3(SBu^t)_6$ .<sup>230</sup>

Синтезированы комплекс  $\text{Cr}_2^*\text{U}(\text{dddt})$  ( $\text{dddt}$  — 5,6-дигидро-1,4-дитиин-2,3-дитиолат)<sup>231</sup> и гомолептические комплексы урана(IV) —  $(\text{THF})_3\text{Na}(\mu\text{-SR})_3\text{U}(\mu\text{-SR})_3\text{Na}(\text{THF})_3$  ( $\text{R} = \text{Bu}^t, \text{Ph}$ ).<sup>232</sup>

Недавно окислением комплекса **37** действием  $\text{AgBPh}_4$  в ТГФ получен первый гетеролептический комплекс урана(V) **38**.<sup>233</sup>



$\text{X} = \text{BH}_4, n = 0; \text{X} = \text{I}, n = 1$ .

Вообще, несмотря на относительно небольшое число известных серосодержащих комплексов актиноидов, они представляют большой интерес для координационной химии<sup>230</sup> и в будущем могут найти применение для экстракции актиноидов.<sup>232</sup>

Таблица 8. Некоторые серосодержащие комплексы урана и тория.

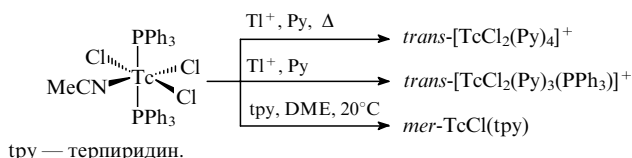
Исходное соединение	Реагенты	Продукт	Ссылки
$\text{UCl}_4$ или $\text{U}(\text{BH}_4)_4$	$\text{NaSR}$ ( $\text{R} = \text{Bu}^t, \text{Ph}$ ), $\text{THF}$	$(\text{THF})_3\text{Na}(\mu\text{-SR})_3\text{U} \cdot (\mu\text{-SR})_3\text{Na}(\text{THF})_3$	232
$\text{UI}_4$	$\text{DMSO}$ $\text{DIBSO}$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

## XI. Комплексы технеция

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

### 1. Комплексы с азотсодержащими лигандами

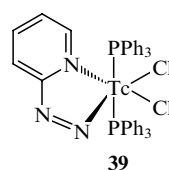
Получены комплексы  $\text{Tc}(\text{III})$ ,  $\text{Tc}(\text{II})$  и  $\text{Tc}(\text{I})$  с пиридиновыми лигандами,<sup>237</sup> причем авторы предполагали создать координационно ненасыщенный, низковалентный, электроно-обогащенный металлический центр  $\text{Tc}$ , окруженный исключительно слабыми  $\pi$ -донорными лигандами.



tpy — терпиридин.

Соединения  $\text{TcCl}_2(\text{Py})_4$ ,  $\text{TcCl}_3(\text{PPh}_3)_2(\text{TMEDA})$ ,  $\text{TcCl}_3[\text{Bu}_3^t(\text{tpy})]$ ,  $[\text{Tc}(\text{tpy})(\text{Py})_3]\text{Cl}$  охарактеризованы электрохимически, спектрофотометрически и с помощью РСА.<sup>237</sup> Согласно полученным данным, в комплексах  $\text{Tc}(\text{II})$  и  $\text{Tc}(\text{I})$ , в отличие от комплексов  $\text{Tc}(\text{III})$ , наблюдаются обратные  $\pi$ -связывающие взаимодействия. В частности, наблюдаются укорочение связи  $\text{Tc}-\text{N}$  на 0.04–0.06 Å в пиридиновых комплексах  $\text{Tc}(\text{II})$  и укорочение связи  $\text{Tc}-\text{N}(\text{внутр.})$  на 0.09 Å в терпиридиновых комплексах  $\text{Tc}(\text{I})$  по сравнению с аналогичными комплексами  $\text{Tc}(\text{III})$ .<sup>237</sup> Эти эффекты способствуют стабилизации низких степеней окисления металла. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  пиридиновых комплексов  $\text{Tc}(\text{III})$  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.<sup>237</sup>

Восстановление пертехнатов (как и перренатов или пермолибдатов) хлоргидратом 2-гидразинопиридина в метаноле приводит к комплексам, содержащим ядро состава  $\text{M}(\eta^1\text{-NNC}_5\text{H}_4\text{NH}_x)(\eta^2\text{-HNNH}_y\text{C}_5\text{H}_4\text{N})$  ( $\text{M} = \text{Tc}, \text{Re}, \text{Mo}$ ).<sup>238</sup> В частности, получен комплекс  $\text{TcCl}_3(\text{NNC}_5\text{H}_4\text{NH}) \cdot (\text{HNNC}_5\text{H}_4\text{N})$ ; 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 работы<sup>238</sup>, являются эффективными и универсальными линкерами для мечення антител и фрагментов белков. Получены и другие гидразиноорганические комплексы  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ . В результате взаимодействия  $[\text{TcOCl}_4]^-$  с хлоргидратом гидразина ( $\text{PhMe}$ ,  $20^\circ\text{C}$  или  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $36^\circ\text{C}$ ) образуются соответственно  $[\text{TcCl}_2(\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_4)(\text{PPh}_3)_2] \cdot 0.75 \text{ PhMe}$  и  $[\text{TcNCl}_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot 0.25 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ .<sup>239</sup> Обменной реакцией из  $\text{Tc}(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_3$  и 2-гидразинопиридина получен комплекс  $\text{Tc}(\text{III})$  **39**.<sup>240</sup>



Комплексы состава  $\text{mer-}[\text{Cl}_3(\text{pic})_3\text{Tc}]$  и  $\text{mer-}[\text{Cl}_3(\text{pic}) \cdot (\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{Tc}]$  ( $\text{pic}$  — 4-пиколин) образуются в результате реакции  $[\text{TcOCl}_4]^-$  с рядом фосфиновых лигандов в 4-пиколине. Процесс сопровождается переносом атома кислорода; полученные соединения охарактеризованы спектральными методами и РСА.<sup>241</sup>

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

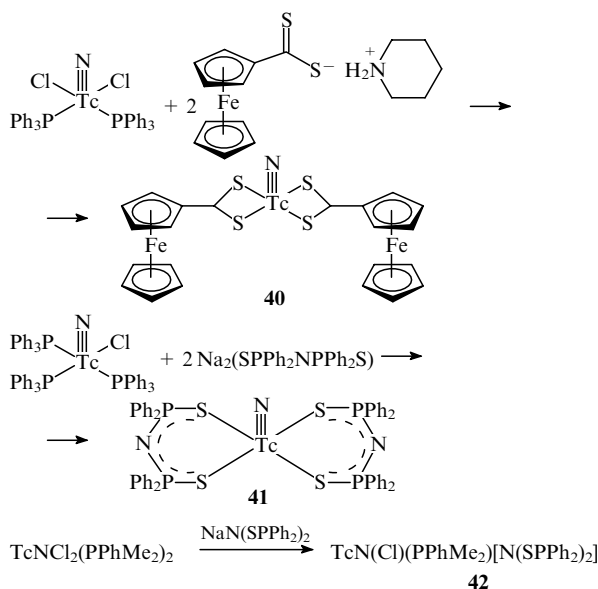
Комплекс технеция(V) состава  $[\text{TcN}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$  ( $\text{L}$  — тетраазамакроцикл) получен при взаимодействии  $\text{TcNCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  и тетраазамакроциклового.<sup>242</sup> Комплекс с ядром  $[\text{Tc} \equiv \text{N}]^{2+}$  синтезирован с использованием вспомогательных полидентатных лигандов, содержащих атомы фосфора и азота. Реакция  $[\text{TcNBr}_4]^-$  с 2,2'-бипиридилом в этаноле приводит к  $\eta^8$ -октаэдрическому комплексу  $[\text{TcNBr}(\text{bipy})_2]_2$ .

·(TcBr<sub>4</sub>) с ядром [Tc≡N]<sup>2+</sup>, который содержит тетраэдрический катион тетрабромотехната(II).<sup>243</sup>

Другие хелатные нитридные комплексы технеция(V) с лигандом N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> и ядром [Tc≡N]<sup>2+</sup> были получены при взаимодействии TcNCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и (HSCR<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NRCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (R = Me, Et).<sup>244</sup>

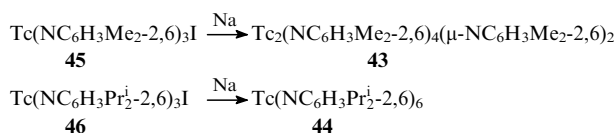
Поскольку химическое поведение комплексов с Mo<sup>VO</sup> и Tc<sup>VI</sup>N похоже, для синтеза комплексов пертехнатов может быть использована методология, разработанная для получения аналогичных комплексов Mo<sup>VO</sup>. Так, хелатные нитридные комплексы технеция(V) с лигандами типа N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> и ядром [Tc≡N]<sup>2+</sup> — [TcN(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-O)<sub>2</sub>], [TcN(S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>(μ-O)<sub>2</sub>], (AsPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>{[TcN(CN)<sub>2</sub>(μ-O)<sub>2</sub>]·} и (AsPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>{[TcN(edt)<sub>2</sub>(μ-O)<sub>2</sub>]·} (edt = S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S) — получены реакцией [TcN(OH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(μ-O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> или Cs<sub>2</sub>(TcNCl<sub>5</sub>) с предшественниками соответствующих лигандов в растворе Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.<sup>245</sup>

Реакция TcNCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> с пиперидиниевой солью ферроцендидитиокарбоксилата приводит к нитридному комплексу **40**. По данным циклической вольтамперометрии,<sup>246</sup> два атома железа(II) в нем ведут себя как независимые окислительно-восстановительные центры, связанные через ядро [Tc≡N]. Синтезированы хелатные комплексы **41** и **42**, которые также содержат ядро [Tc≡N].<sup>247</sup>



Сообщается<sup>248</sup> о возможности радиофармацевтического применения технециевых нитридных комплексов с замещенными по азоту аминокислотами — производными 2,5-диметилдидитиокарбаминовой кислоты. Синтезированы комплексы состава TcN(L<sup>n</sup>)(PPh<sub>3</sub>), где L<sup>n</sup> = 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**.<sup>249</sup>



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

(μ-bptz)(TcO<sub>3</sub>X)<sub>2</sub> (X = Cl, OMe, OEt), содержащему Tc(VII), Tc(V) и мостиковый лиганд bptz. 4-Фенил-3,6-бис(2'-пиридил)пиридазин (pppz) был использован в качестве лиганда для получения моноядерных комплексов из пертехната и TcOCl<sub>4</sub> в водно-этанольном растворе HCl.<sup>250</sup> Биядерный полипиридинный комплекс технеция(III) с оксо-мостиком — {(tpy)[Me<sub>2</sub>(bipy)]Tc—O—Tc(tpy)[Me<sub>2</sub>(bipy)]}(OTf)<sub>4</sub> — был получен реакцией TcCl<sub>3</sub>(tpy) с трифлатом таллия в присутствии воды.<sup>251</sup>

Сообщается<sup>252</sup> о синтезе диазеновых комплексов технеция. Так, комплекс TcCl(NNR)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl-4), который получали из TcOCl<sub>4</sub> и монозамещенного гидразина RNHNH<sub>2</sub> в метаноле, реагирует с бидентатным лигандом S<sub>2</sub>CNR<sub>2</sub> и мальтолом, давая с высокими выходами Tc(NNR)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>) и TcCl(NNR)L(PPh<sub>3</sub>) (L = S<sub>2</sub>CNR<sub>2</sub>).<sup>252</sup>

Темплатный синтез исходя из пертехната тетрабутиламмония (NBu<sub>4</sub>)(TcOCl<sub>4</sub>) или (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(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 трисдиоксиматом технеция(III) или TcX·(dioxime)<sub>3</sub>BR (X = Cl, Br; dioxime = диметилглиоксим, диоксим циклогексанола; R = Me, Bu).<sup>253</sup>

Комплекс технеция(III), содержащий ацетонитрил, — TcCl<sub>3</sub>(MeCN)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (R = Ph, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-3) — получен в результате восстановления TcCl<sub>4</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> цинком в ацетонитриле в присутствии PPh<sub>3</sub>. Этот комплекс является удобным полупродуктом для синтеза других соединений Tc(III). Его реакции с bipy, 1,10-фенантролином (phen) и tpy дают дикационные комплексы Tc(III) — [Tc(bipy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, [Tc(phen)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> и [Tc(tpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> в виде солей с BPh<sub>4</sub><sup>−</sup> или PF<sub>6</sub><sup>−</sup> (см.<sup>254</sup>).

## 2. Комплексы с лигандами, содержащими серу и кислород

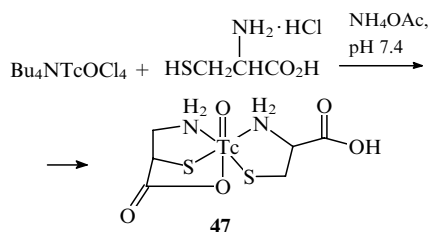
Восстановление [Tc(OH)O(dmpe)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> в присутствии избытка толуол-3,4-дителиола (H<sub>2</sub>tdt) приводит к тиолатному комплексу Tc(IV) — [Tc(tdt)(dmpe)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>) (tdt = MeC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>S<sub>2</sub>-3,4).<sup>255</sup> Его структура изучена спектральными 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 (NBu<sub>4</sub>)(TcOCl<sub>4</sub>) 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 TcOClL<sub>2</sub> (L — соответствующие (гидроксифенил)дигидрооксазолы и -тиазолы).<sup>256</sup>

Реакция пертехната аммония с 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатахином (DBCat) в метаноле приводит к смеси комплексов Tc<sup>VI</sup>(DBCat)<sub>3</sub> и Tc<sup>VI</sup>(DBCat)<sub>2</sub>(DBAP) (DBAP — амидофенолятный лиганд).<sup>257</sup> Образование амидофенолятного лиганда происходит за счет конденсации аммиака (из пертехната аммония) с пирокатахином 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 комплекс HTcO(cysteine)<sub>2</sub> (**47**) и его бариевая соль — Ba[TcO(cysteine)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.<sup>258</sup> 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.<sup>258</sup> В работах<sup>259–263</sup> 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, бензиловой, ацетиламиноэтильной или бензиламиноэтильной) позволяет избежать образования нежелательных полимерных продуктов.<sup>258</sup>

Технециевый (<sup>99m</sup>Tc) аналог бисцистеината оксореция обладает ценными биологическими свойствами, в частности, накапливается в почках,<sup>264</sup> что можно использовать для диагностики морфологического состояния этих органов.<sup>258</sup>

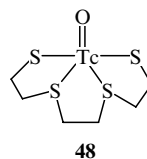
Для синтеза потенциальных радиофармацевтических средств для диагностики почечной функции использовали хелатирующие лиганды с N- и S-центрами, содержащие карбоксильные группы. Карбоксильные группы способствуют всасыванию этих соединений в почках.<sup>264</sup> На основе аммонийной соли  $\text{NH}_4(\text{TcOX}_4)$  ( $\text{X} = \text{Hal}$ ) и лиганда (2*R*,7*R*)-2,7-дикарбокси-3,6-диаза-1,8-октандитиола ( $\text{ECH}_3$ ) получен комплекс  $^{99}\text{TcO}(\text{ECH}_3)$ . В изоструктурном комплексе рения(V) наблюдается неожиданный тип координации одной из карбоксильных групп, находящейся в *транс*-положении по отношению к оксо-лиганду.<sup>265</sup>

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  $\text{Tc}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_3\text{Cl}$  с литиевой солью основания Шиффа — *N*-орто-гидроксibenзилиден-2-тиазолилимина — в кипящем ТГФ привела к комплексу  $\text{Tc(I)}$  состава  $\text{Tc}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2 \cdot [(\text{C}_6\text{H}_5\text{NS})\text{N} = \text{CHC}_6\text{H}_4\text{O}]$ . Структура этого соединения имеет геометрию шестикординированного искаженного октаэдра с группами *транс*- $\text{PPh}_3$ , *цис*-CO и одним хелатирующим бидентатным анионом.<sup>266</sup>

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  $[\text{TcO}_4]^-$  с  $\text{SnCl}_2$ , глюконатом натрия и RP 294 дало оксокомплекс  $^{99}\text{Tc(V)}$  с RP 294, который существует в виде *син*- и *анти*-изомеров. Исследование структуры кристаллов изоструктурного комплекса рения(V) показало, что изомерия вызвана положением групп  $\text{CH}_2\text{OH}$  в остатках серина. Изомеры переходят друг в друга в растворе при комнатной температуре. Комплексы  $^{99m}\text{Tc}$  и рения с RP 294 проявляют сходные химические свойства.<sup>267</sup>

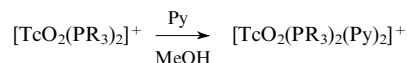
Комплексы  $^{99}\text{Tc}$  и  $^{99m}\text{Tc}$  с новыми тетрадентатными лигандами  $\text{N}_2\text{S}_2$  и  $\text{NS}_2$  получены при кипячении метанольного раствора  $(\text{TcOCl}_4)(\text{NBu}_4)$  с соответствующим пролигандом  $\text{NS}_3\text{H}_3$ . Комплекс технеция(V)  $[\text{TcO}(\text{NS}_3)](\text{NBu}_4)$  (**48**) получен с высоким выходом. Однако соединения этого типа нестабильны и разлагаются в течение нескольких часов или

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

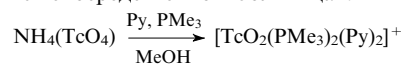


#### 4. Комплексы с фосфорсодержащими лигандами

Фосфиновые производные технеция, меченные  $^{99m}\text{Tc}$ , могут использоваться для получения изображений внутренних органов, например сердца. Комплексы типа  $[\text{TcO}_2(\text{PR}_3)_3](\text{BPh}_4)$  ( $\text{R} = \text{Et}, \text{Pr}$ )<sup>234</sup> имеют структуру искаженной тригональной бипирамиды, в которой два оксо-лиганда расположены в одной плоскости. Соли катионов  $[\text{TcO}_2(\text{PR}_3)_3]^+$  являются удобными исходными веществами для синтеза других комплексов со смешанными лигандами.



Производное триметилфосфина —  $[\text{TcO}_2(\text{PMe}_3)_2(\text{Py})_2]^+$  — можно приготовить в одном сосуде прямо из пертехната  $[\text{TcO}_4]^-$ . Этот метод, по-видимому, может быть приспособлен для приготовления радиофармацевтических препаратов  $^{99m}\text{Tc}$  непосредственно в больницах.



Производные  $[\text{TcO}_2(\text{PR}_3)_2(\text{Py})_2]^+$  диамагнитны, что указывает на заметное отклонение геометрии их структуры от идеального октаэдра.<sup>234</sup>

Реакция пертехната с производными фосфинокарбоновых кислот приводит к комплексам  $\text{TcL}_3$  ( $\text{L}$  — 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.<sup>269</sup>

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

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

Комплекс  $[\text{Tc}(\text{tu-S})_6]\text{Cl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{tu-S}$  — тиомочевина) использовали в качестве предшественника  $[\text{Tc}(\text{dprpe})_2 \cdot (\text{Bu}^n\text{NC})_2](\text{PF}_6)$  ( $\text{dprpe}$  — дифенилфосфиноэтан).<sup>271</sup> 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,  $\text{dprpe}$  и  $\text{TcCl}_4(\text{PPh}_3)_2$ . В комплексе  $[\text{Tc}(\text{tu-S})_6]\text{Cl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  координационный полиэдр технеция — искаженный тетраэдр,

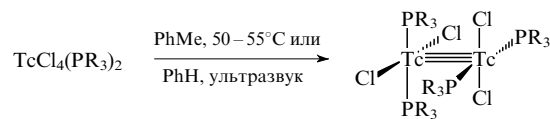


изоцианидные лиганды находятся в *транс*-положении по отношению друг к другу.

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).<sup>272</sup> 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 Tc–Tc немного. Так, в работе<sup>160</sup> описано несколько диамагнитных фосфиновых комплексов дитехнеция(II) типа  $\text{Tc}_2\text{Cl}_4(\text{PR}_3)_4$  (**49**) с тройной связью между атомами металла — первый пример фосфиновых комплексов с кратной связью технеций–технеций.



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

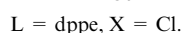
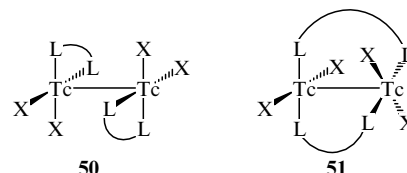
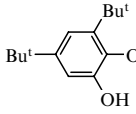



Таблица 9. Получение комплексов технеция с кислород-, серо-, азот- и фосфорсодержащими лигандами.

Исходное соединение	Реагент и условия реакции	Продукты	Ссылки
<i>Комплексы с кислородсодержащими и серосодержащими лигандами</i>			
$\text{KTcO}_4$	 , MeOH	$\text{Tc}(\text{DBCat})_3$ , $\text{Tc}(\text{DBCat})_2(\text{DBAP})$	257
$\text{Tc}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_3\text{Cl}$	$\text{LiOC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{CSNC}_3\text{H}_2)$ , THF	$\text{Tc}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2 \cdot [(\text{C}_3\text{H}_2\text{NSC})\text{N}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{O}]$	266
$\text{Tc}(\text{CO})_5\text{X}$ (X = Cl, Br, I)	$\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	282
<i>Комплексы с азотсодержащими лигандами</i>			
$\text{Tc}_2\text{Cl}_4(\text{PR}_3)_4$ ( $\text{PR}_3 = \text{PEt}_3$ , $\text{PMe}_2\text{Ph}$ , $\text{PMePh}_2$ )	1) $\text{Bu}_3\text{SnH}$ или Zn 2) MeCN, HBF <sub>4</sub>	$[\text{Tc}_2^{\text{II}}(\text{MeCN})_{10}](\text{BF}_4)_4$ (см. а)	277
$[\text{TcCl}_6]^{2-}$	1) $\text{Bu}_3\text{SnH}$ или Zn 2) MeCN, HBF <sub>4</sub>	$[\text{Tc}_2^{\text{II}}(\text{MeCN})_{10}](\text{BF}_4)_4$	277
$(\text{Bu}_4\text{N})(\text{TcOCl}_4)$	Cys <sup>b</sup>	$\text{HTcO}(\text{Cys})_2$	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
$\text{NH}_4\text{TcO}_4$	 , 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
$\text{NH}_4(\text{TcO}_4)$	$\text{PR}_3$ , MeOH (R = Et, Pr) (см. d)	$[\text{TcO}_2(\text{PR}_3)_3]^+$	234
$[\text{TcO}_2(\text{PR}_3)_3]^+$ (R = Et, Pr)	$\text{PR}_3$ , MeOH, Py (R = 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	$\text{TcCl}_3(\text{PPh}_3)_2(\text{TMEDA})$	237
	Py	<i>mer</i> - $\text{TcCl}_3(\text{Py})_2$	241
$\text{TcCl}_4(\text{PPh}_3)_2$	$\text{PR}_3$ (R = Et, Pr <sup>n</sup> ), 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

<sup>a</sup> Выход 50%, имеется кратная связь Tc–Tc; <sup>b</sup> Cys — водный раствор моногидрата хлористого цистеина; <sup>c</sup> имеется кратная связь Tc–Tc;

<sup>d</sup> выход 60–70%; используют ~10-кратный избыток лиганда; нет необходимости применять восстанавливающие агенты; в процессе реакции образуется  $\text{NH}_3$ .

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  $dppr$  соответственно.

Одноэлектронное химическое окисление комплекса  $Tc_2Cl_4(PMe_2Ph)_4$  с помощью гексафторфосфата ферроцена в ацетонитриле с высоким выходом приводит к комплексам с кратной связью  $Tc-Tc$  порядка 3.5.<sup>275</sup> Получен<sup>275</sup> катионный комплекс состава  $[Tc_2Cl_4(PMe_2Ph)_4](PF_6)$ . Если окисление проводить в присутствии бис(трифенилфосфин)иминия, образуется нейтральный комплекс  $Tc_2Cl_5(PMe_2Ph)_3$ .<sup>275</sup> Комплексы  $Tc_2Cl_4(PR_3)_4$  **49** ( $PR_3 = PEt_3, PMePh_2, PMe_2Ph$ ) реагируют с расплавом дифенил- или ди-*n*-толилформамида. При этом с умеренными выходами образуются смеси комплексов общей формулы  $Tc_2(L)_4Cl_n$  ( $n = 1, 2$ ) с мостиковыми формамидиновыми лигандами.<sup>276</sup> Комплексы с тройной связью  $Tc \equiv Tc$ , например  $[Tc_2(MeCN)_{10}](BF_4)_4$  (см.<sup>277</sup>), в ацетонитрильном растворе могут подвергаться фотодиссоциации, давая с почти количественным выходом ионы  $[Tc(MeCN)_6]^{2+}$  (см.<sup>278</sup>). 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 метилена.<sup>277</sup> В работе<sup>279</sup> 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.<sup>280–282</sup> 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,<sup>24</sup> обусловлено как возможностью их практического использования, так и теоретическим интересом. Так, в последнее время уделялось большое внимание биметаллическим комплексам *5f*-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<sup>166, 167</sup> об уникальной активности алкилциклопентадиенильных производных  $Cr_2^*AnR_2$  ( $An = Th, U$ ;  $R = H, Alk$ ) как катализаторов гидрирования алкенов 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,<sup>17, 24</sup> а также для разделения и экстракции актиноидов.<sup>283</sup>

Авторы благодарят профессора Мишеля Ефритихина (Service de Chimie Moléculaire, 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.Несмеянова, 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.Schoster, 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.Несмеянов. *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 Thermodynamics 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.Banerjee. *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.Arliguie, 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.Arliguie, 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.Chieh, 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. *Координац. 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. C.A.Tellez-Sara, J.Gómez-Lara. *J. Braz. Chem. Soc.*, **7**, 505 (1996)
79. C.A.Tellez-Sara, M.Arissawa, J.Gomez-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. *Координац. 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.J.Berthet, J.F.Le Marechal, 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.Drozdzyski, 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.Zeelie, 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.Kanellakopulos, 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 Marechal, 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.Rebizant, C.Apostolidis, E.Dornberger, B.Kanellakopulos, 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.Arliguie, M.Lance, M.Nierlich, J.Vigner, M.Ephritikhine. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 183 (1995)
136. J.C.Green, N.Kaltsayannis, 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.Kanellakopulos, 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.Rossetto, P.Zanella, R.G.Fischer. *J. Organomet. Chem.*, **284**, 213 (1985)
144. F.Ossola, G.Rossetto, P.Zanella, G.Paolucci. *J. Organomet. Chem.*, **309**, 55 (1986)
145. M.Porchia, N.Brianese, U.Casellato, F.Ossola, G.Rossetto, 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. М.Р.Леонов, Н.И.Грамотеева, В.А.Ильюшенко, 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.Arliguie, 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.Ганияч. *Координационная 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.Doerr, 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. В.С.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.Khudiyakov, 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. *Координац. 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.Arliguie, M.Fourmigue, M.Ephritikhine. *Organometallics*, **19**, 109 (2000)
226. K.Tatsumi, I.Matsubara, Y.Inoue, A.Nakamura, R.E.Cramer, G.J.Tagoshi, 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.Arliguie, M.Lance. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 501 (1994)
230. P.C.Leverd, T.Arliguie, M.Ephritikhine. *New J. Chem.*, **17**, 769 (1993)
231. T.Arliguie, M.Fourmigue, 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. *Radiopharmaceuticals*. (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.Burrell, 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.Chéradame, 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.Banaszcyk, 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.Ai-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  $\beta$ -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*