

**ОТЗЫВ официального оппонента  
на диссертацию на соискание ученой степени  
кандидата химических наук Сахоненковой Анны Павловны  
на тему: «Карбонилгидриды технеция: синтез и реакционная  
способность»  
по специальности 1.4.13 Радиохимия**

При отработке процессов регенерации топлива во внимание должны приниматься не только различные аспекты поведения основных ценных макрокомпонентов ОЯТ – урана и плутония, но и свойства продуктов деления урана. Долгоживущий изотоп технеций-99 является важным компонентом отработанного ядерного топлива, поэтому изучение химии технеция является важной задачей. В окислительных условиях и в диапазоне pH 1-14 технеций существует преимущественно в виде пертехнетат-аниона,  $^{99}\text{TcO}_4^-$ , тем не менее этот элемент имеет широкий диапазон степеней окисления (от +7 до -1), и поведение технеция в низших степенях окисления требует отдельного изучения. Стабилизация восстановленных состояний технеция может быть осуществлена в присутствии органических восстановителей и донорных лигандов, таких как карбонил. Карбонильные соединения технеция были подробно исследованы в контексте применения в ядерной медицине, однако большая часть работ посвящена соединениям технеция-99m и трикарбонильным комплексам. Данная работа посвящена исследованию высшего карбонила технеция,  $[\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_5]$ , таким образом, восполняет недостающие знания о химии карбонилгидридных соединений технеция и потому **является актуальной.**

**Научная новизна** заключается в том, что впервые были получены новые карбонильные комплексы технеция-99:  $[\mu^3\text{-CO}_3(^{99}\text{Tc}(\text{bipy})(\text{CO})_3)_3]^{99}\text{TcO}_4$ ;  $[\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{phen})_2(\text{CO})_2]^{99}\text{TcO}_4$ , дикарбонильный комплекс, стабилизированный лигандами со слабыми  $\pi$ -акцепторными свойствами, и  $[\text{H}^{99}\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{12}]$ , трехъядерный карбонилгидридный кластер.

**Практическая значимость работы** состоит в разработке оригинальных методик синтеза  $[\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_5]$  и  $[\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$ , а также описании



ранее неизвестных неорганических соединений  $[(\mu_3\text{-CO}_3)(^{99}\text{Tc}(\text{bipy})(\text{CO})_3)_3]^{99}\text{TcO}_4$ ,  $[^{99}\text{Tc}(\text{phen})_2(\text{CO})_2]^{99}\text{TcO}_4$  и  $^{99}\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$ . Также установлено, что  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  является удобным высоколетучим прекурсором для нанесения металлических покрытий технеция-99 методом MOCVD.

Работа имеет классическую структуру: введение, литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение результатов, заключение, список литературы, приложения.

Обзор литературы содержит подробное описание методов получения и типичных химических реакций карбонилгидридов рения. На фоне обилия информации о карбонилгидридах рения, раздел посвященный карбонилгидридам технеция выглядит маленьким, очевидно в виду недостатка информации об этом классе неорганических соединений, что подчеркивается фундаментальное значение работы.

Экспериментальная часть содержит описание методик синтеза, описанных в работе соединений и краткие спектроскопические данные. Работа выполнена с применением современных методик анализа: рентгено-структурный анализ, рентгено-фазовый анализ, ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия, ЯМР-спектроскопия, ВЭЖХ с УФ- и гамма-детектированием, электронная микроскопия.

Первая часть обсуждения результатов посвящена описанию методов получения карбонилгидридов технеция. Большое внимание уделяется методу синтеза предшественника, а именно  $[^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$ , в мягких условиях. Описанная методика имеет большое прикладное значение, поскольку открывает путь синтеза высшего карбонила технеция,  $[^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$ , при атмосферном давлении в присутствии коммерчески доступного катализатора  $\text{AlCl}_3$ . Данная методика была успешно применена для синтеза аналогичного соединения рения  $[\text{Re}(\text{CO})_6]^+$ . Далее подробно был описан гидролиз  $[^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$  в щелочной среде в результате которого был получен редкий трехъядерный карбонильный комплекс,  $^{99}\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$ , который удалось



охарактеризовать методом рентгено-структурного анализа. Особое внимание было уделено исследованию механизма гидролиза  $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$ , методом ИК-спектроскопии было установлено, что данная реакция протекает с образованием  $[\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_5]$  в качестве интермедиата. Показано, что  $[\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_5]$  может быть выделен из реакционной смеси в небольших количествах. Глава завершается описанием направленных методик синтеза  $[\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_5]$ , позволяющих получить продукт с высоким выходом. Получена ценная информация о спектроскопических характеристиках  $[\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_5]$ . Нужно отметить, что автору удалось разработать также методику синтеза  $[\text{H}^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{CO})_5]$ , что важно для радиохимического исследования.

Второй раздел обсуждения результатов содержит сведения о химических свойствах  $[\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_5]$ . Показано, что исследуемое соединение является устойчивым в инертной атмосфере вопреки ранним представлениям. Приведены реакции, которые убедительно доказывают ковалентность связи технеций-водород и подчеркивают необычность свойств  $[\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_5]$ . Важным заключением, которое делает автор является указание на различие свойств аналогичных соединений технеция и рения, которые принято считать схожими. Это демонстрируется на примере замещения карбонильных групп в  $[\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_5]$  на типичные бидантантные лиганды (2,2'-бипиридил, 1,10-фенантролин), при этом доказано образование экзотических комплексных соединений  $[(\mu_3\text{-CO})_3(\text{}^{99}\text{Tc}(\text{bipy})(\text{CO})_3)_3]^{99}\text{TcO}_4$  и  $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{phen})_2(\text{CO})_2]^{99}\text{TcO}_4$ , вместо ожидаемых  $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{phen})(\text{CO})_3]$  и  $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{bipy})(\text{CO})_3]$ .

Последний раздел обсуждения результатов посвящен описанию нанесения пленок металлического технеция-99 методом осаждения из газовой фазы с применением  $[\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_5]$  в качестве исходного соединения. В этом разделе продемонстрированы уникальные свойства  $[\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_5]$ , высокая летучесть, устойчивость в достаточно большом интервале температур в потоке аргона и низкая температура разложения до металлического технеция-99 (300°C). Исследовано влияние температуры



нанесения на качество покрытий. Этот раздел открывает дополнительные возможности применения результатов работы.

Таким образом, диссертационная работа Сахоненковой А.П. на тему: «Карбонилгидриды технеция: синтез и реакционная способность» соответствует специальности 1.4.13 – Радиохимия, а именно следующим ее направлениям соединении радиоактивных элементов. Синтез. Строение. Свойства; получение и идентификация меченых соединений; методы радиохимического анализа».

Тем не менее при прочтении диссертационной работы возникают следующие вопросы:

1. «Основные положения, выносимые на защиту» по формулировкам, больше напоминают выводы;

2. При описании соединений, встречается запись «Tc(I)» (стр.88 и далее) требующая пояснения.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.13 – Радиохимия, а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Сахоненкова Анна Павловна заслуживает присуждения ученой степени кандидат химических наук по специальности 1.4.13 – Радиохимия.

Официальный оппонент:

Кандидат химических наук,

Ведущий научный сотрудник отдела радиохимических технологий АО  
«Высокотехнологический научно-исследовательский институт  
неорганических материалов» имени академика А.А. Бочвара»,

Виданов Виталий Львович

Дата: "15" октября 2024 г.