

**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**

Технеций-99 является одним из важных продуктов деления урана-235 и плутония-239, исследование поведения соединений технеция в процессе переработки отработанного ядерного топлива имеет большое значение как с экологической, так и экономической точки зрения. Карбонильные соединения технеция-99 обнаружены в жидких радиоактивных отходах и показано, что их присутствие влияет на выход процесса выделения технеция-99. Очевидна фундаментальная задача – исследование химии карбонильных соединений технеция. Представленная работа актуальна, поскольку посвящена описанию одного из наименее исследованных классов неорганических соединений - карбонилгидридов технеция.

Работа состоит из введения, обзора литературы, описания экспериментов, далее следуют разделы, в которых описаны результаты исследования и их обсуждение, выводы, заключение, список цитируемой литературы, который включает 166 источников, и приложение.

Объектом исследования является пентакарбонилгидрид технеция, свойства которого ранее не были описаны, и сама возможность получения этого соединения в препаративных количествах подвергалась сомнению несмотря на то, что химия аналогичных соединений  $[M(CO)_5]$  ( $M=Mn, Re$ ) исследована подробно.

В обзоре литературы подробно описан родственный класс неорганических соединений, карбонилгидриды рения. Найденные в литературе синтетические подходы успешно использованы автором для синтеза гидридовкарбониллов технеция,  $H^{99}Tc(CO)_5$ ,  $^{99}Tc_3H(CO)_{14}$ ,  $^{99}Tc_3H_3(CO)_{12}$ . Детальное изложение химических свойств карбонилгидридов рения позволяет проводить сравнение свойств аналогичных соединений



технеция и рения, рассмотрены основные виды химических реакций характерных для данного класса соединений: реакции замещения карбонильных лигандов; реакции идущие с разрывом связи металл-водород; реакции с кислотами; реакции с участием прочих лигандов; реакции идущие с разрывом связи металл-металл; реакции присоединения.

В данной работе разработаны методики получения пентакарбонилгидрида технеция-99, проанализированы и описаны его химические свойства. Отмечу, что автором использовано несколько синтетических подходов  $[\text{HTc}(\text{CO})_5]$ . Особенно важной с точки зрения радиохимии является описанная методика получения  $[\text{H}^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{CO})_5]$ , эффективность которой была подтверждена методом ВЭЖХ с гамма-детектирования. Выделяется метод получения  $[\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_5]$  по средствам гидролиза  $[\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$  в щелочной среде, поскольку данный метод не предполагает применения восстановителя. Механизм гидролиза катиона гексакарбонила технеция-99 является предметом отдельного обсуждения и обстоятельно исследован автором. Предложенная схема не вызывает сомнения, образование побочных продуктов,  $[\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_5]$  и  $\text{CO}_2$ , подтверждено методом ИК-спектроскопии в растворе и газовой фазе. Автором было показано, что основным продуктом гидролиза  $[\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$  является один из немногих известных на данный момент трехъядерных кластеров технеция-99,  $^{99}\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$ , строение которого было однозначно определено методом рентгено-структурного анализа

В работе проведена спектроскопическая характеристика  $[\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_5]$  с применением современных методов таких как масс-спектрометрия, ИК-спектроскопия, ВЭЖХ и ЯМР-спектроскопия на ядрах  $^{99}\text{Tc}$  и  $^1\text{H}$ .

Работа содержит описание методов получения  $[\text{D}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_5]$  и его характеризацию методами ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии. Это прием позволил автору получить дополнительное подтверждение наличие водорода в структуре соединения.



В работе достаточно подробно описана раздел, посвященный разработке методики синтеза  $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$ , кажется инородным и связан с темой диссертации лишь по причине применения  $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$  в качестве исходного соединения для синтеза карбонилгидридов технеция, разработанная методика является весьма ценной, поскольку открывает возможности для исследований высших карбониллов технеция широкому кругу ученых радиохимиков. Предложенная методика была использована также для синтеза  $[\text{Re}(\text{CO})_6]^+$ , хотя этот результат представляет фундаментальный интерес и демонстрирует схожесть химических свойств аналогичных соединений технеция и рения, практического значения он, конечно, не имеет в виду чрезвычайно низкого выхода реакции и разнообразия более эффективных известных методов синтеза  $[\text{Re}(\text{CO})_6]^+$ .

Последняя глава посвящена вопросу применения  $[\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_5]$  в качестве прекурсора для получения слоев металлического технеция-99 методом осаждения из газовой фазы. Эта часть работы носит технологический характер и открывает дополнительную возможность практического применения результатов исследования: получения образцов металлического технеция-99, которые могут быть использованы, например, в процессе изготовления источников чистого бета-излучения с небольшой энергией.

Реакционная способность  $[\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_5]$  рассмотрена в контексте оценки полярности связи Tc-H. Хотя описанные реакции не позволяют дать однозначный вывод о природе связи технеций-водород, рассмотренные кислотно-основные взаимодействия с сильными кислотами ( $\text{HClO}_4$  и  $\text{F}_3\text{CCOOH}$ ), идущие с замещением гидридного лиганда на кислотный остаток, и окислительно-восстановительные реакции, идущие с разрывом связи Tc-H, действительно указывают на большую ковалентность  $[\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_5]$  в сравнении с  $[\text{HM}(\text{CO})_5]$  ( $\text{M}=\text{Mn}, \text{Re}$ ), которые признаны слабыми кислотами. Уникальность  $[\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_5]$  проявляется даже в классических реакциях замещения карбонильных лигандов на бидентатные ароматические имины, протекающих с разрывом связи технеция-водород. Выделенные продукты,



$[(\mu_3\text{-CO}_3)(^{99}\text{Tc}(\text{bipy})(\text{CO})_3)_3]^{99}\text{TcO}_4$  и  $[^{99}\text{Tc}(\text{phen})_2(\text{CO})_2]^{99}\text{TcO}_4$ , были однозначно определены методом рентгено-структурного анализа.  $[^{99}\text{Tc}(\text{phen})_2(\text{CO})_2]^{99}\text{TcO}_4$  представляет интерес, поскольку является единственным известным дикарбонильным комплексом технеция, стабилизированным слабыми донорными лигандами.

В качестве замечаний хотелось бы отметить следующее:

1. Отсутствие у глав и разделов нумерации затрудняет прочтение. При этом есть ссылки на главы с номером, например, на стр. 91 ссылка на главу 3, где подразумевается описание нанесения покрытий из технеция, хотя по структуре диссертации под этим номером, вероятно, должен идти раздел «Описание эксперимента».
2. В Разделе «Обзор литературы» отсутствует нумерация схем и рисунков и их подписи, что также затрудняет восприятие материала.
3. Раздел «Описание эксперимента» начинается с фразы « $^{99}\text{Tc}$  является слабым  $\beta$ -излучателем (период полураспада  $2,1 \cdot 10^5$  лет) и должен использоваться только в специально оборудованных лабораториях.» При этом не указан источник технеция, если уж говорить о «слабом», то какая энергия излучения? Что подразумевается под «специально оборудованными лабораториями»?
4. В разделе «Получение гидридов карбониллов технеция», относящимся к «Описанию эксперимента» сказано: «В процессе оптимизации синтеза было выявлено, что при давлении монооксида углерода 60 атм и времени реакции 24 часа также можно получить приемлемый выход продукта: 30%. И даже при давлении в 50 атм можно получать весовое количество перхлората гексакарбонила технеция (I), увеличив время синтеза до 72 часов. Таким образом, давление монооксида углерода 50 атм и время реакции 72 часа были признаны оптимальными условиями, поскольку давление является более критическим параметром в терминах безопасности, чем время.» Для этого раздела остается непонятным, что автор вкладывает в слово «оптимизация», какие параметры варьировались и т.п. Цитируемая фраза полностью

повторяется при обсуждении результатов, где по моему мнению и должна быть.

5. Раздел «Нанесение покрытий металлического технеция-99 методом осаждения из газовой фазы» начинается с некоторого введения – обоснования выбранного метода, что отличает его от структуры остальных разделов. И эту часть, на мой взгляд, можно было бы отнести в «Обзор литературы».

6. Рисунок 40. Распределение частиц по размерам. Почему в качестве размера выбрана площадь? Как ее определяли для объемной частицы? На рисунке приведено только сопоставление распределений в условиях отжига и без него. Чем отличаются между собой распределения частиц, полученные при разных температурах в условиях отжига и без него?

7. Необходимо обосновать последний абзац данного раздела «... можно считать, что осаждение металлического технеция-99 при 300°C и последующий отжиг являются оптимальными условиями нанесения покрытия».

8. В тексте много опечаток и несогласований (стр. 10, 71, 93, 94, 95). Встречаются словосочетания, редко используемые при написании научного текста, такие как «первым приходит на ум ...» и т.п.

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.



Представленная диссертационная работа на тему: «Карбонилгидриды технеция: синтез и реакционная способность» соответствует паспорту специальности 1.4.13 – Радиохимия, по пунктам: Синтез. Строение. Свойства; получение и идентификация меченых соединений; методы радиохимического анализа.

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

Официальный оппонент:

Доктор химических наук,

Доцент химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

ЧЕРНЫШЕВА Мария Григорьевна

Дата:

9.10.2024