

## Отзыв

На автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата химических наук **Сахоненковой Анны Павловны** «Карбонилгидриды технеция: синтез и реакционная способность» по специальности 1.4.13. «радиохимия»

Работа Сахоненковой Анны Павловны посвящена разработке методик синтеза пентакарбонилгидрида технеция  $[\text{TcH}(\text{CO})_5]$  и его производных – достаточно экзотического объекта в ряду карбонильных соединений технеция в низких степенях окисления, и изучению его химических свойств. Карбонильные соединения технеция в форме  $[\text{Tc}(\text{CO})_3]^+$  и  $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{CO})_2]^+$  были обнаружены во фракциях отработанного ядерного топлива (ОЯТ) с относительно низкой активностью в значительных количествах (свыше 30%), и поскольку эти комплексы сложно отделить на ионообменных смолах, трудно окислить до степени окисления (VII) и превратить в остеклованные отходы для длительного хранения, то знания о химических свойствах других карбонильных соединениях технеция-99 в низких степенях окисления является несомненно *актуальной задачей*. Можно предположить, что и другие высшие карбонильные комплексы технеция-99 вполне могут образовываться при хранении ОЯТ с высокой объемной активностью, что, однако, требует дальнейшего внимательного изучения.

Работа А. П. Сахоненковой является весьма оригинальной синтетической работой, а ее *научной новизной* является, в первую очередь, ликвидация “белых пятен” в химии карбонильных комплексов технеция, сведения о которых достаточно отрывочны, за исключением, пожалуй, трикарбонилтриаква комплекса технеция-99m и его разнообразных производных, в настоящее время нашедшего применение в ядерной медицине.

Автором установлено, что  $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  является устойчивым соединением, которое может быть получено с высокими выходами из  $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]$  и  $[\text{}^{99}\text{TcX}(\text{CO})_5]$  при атмосферном давлении. Убедительно показано, что комплекс не проявляет выраженных кислотных и гидридных

свойств, а связь Тс-Н в  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  имеет скорее ковалентную природу. Фундаментальным результатом работы является доказательство того, что карбонильные группы в  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ , устойчивы к замещению на  $\sigma$ -донорные лиганды и такие реакции возможны лишь после окисления связи Тс-Н. Автором синтезированы новые карбонильные комплексы технеция-99:  $[\mu^3\text{-CO}_3(^{99}\text{Tc}(\text{bipy})(\text{CO})_3)_3]^{99}\text{TcO}_4$ ;  $[^{99}\text{Tc}(\text{phen})_2(\text{CO})_2]^{99}\text{TcO}_4$ , а также необычный трехъядерный карбонилгидридный кластер  $[^{99}\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{14}]$ ,

*Практическая значимость работы* заключается в разработке методов синтеза  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  и  $[^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]\text{ClO}_4$  при атмосферном давлении и, таким образом, позволяет предположить их присутствие в продуктах переработки ОЯТ, а знание химических свойств в различных средах и приведенные в работе спектральные характеристики потенциально позволяют их идентифицировать среди продуктов ОЯТ. Автором также показано, что  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  является летучим предшественником для получения металлических покрытий и фольг технеция-99 методом МOCVD.

Исследование выполнено на очень высоком экспериментальном уровне. Принимая во внимание то, что технеций-99 является хоть и низкоэнергетичным радиоактивным изотопом, работа с его весовыми количествами требует высокого мастерства экспериментатора и точного планирования всех проводимых операций.

При чтении текста автореферата возникает ряд вопросов

1. Автор работы опускает, что предшественники для синтеза целевого комплекса  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  ( $[^{99}\text{TcX}(\text{CO})_5]$  и  $[^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]\text{ClO}_4$ ) хотя и действительно могут быть получены при атмосферном давлении, но выходы составляют 15-20%, что следует из оригинальных публикаций. Соответственно, для получения достаточного количества материала для дальнейших исследований, несмотря на высокие выходы (ок. 80%), требуется значительное количество исходного пертехнетата калия/аммония, что вызывает определенные сложности при работе. Можно предположить, что автор для

упрощения пользовался процедурой получения предшественников при повышенном давлении и температуре, при которых возможно их получение с высокими выходами. Так ли это? Или автором проведен полный комплекс спектральных исследований, изучения реакционной способности и синтеза новых комплексов, исходя из [ $^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5$ ], используя несколько миллиграммов продукта?

2. При анализе структуры нового трехъядерного кластера [ $^{99}\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$ ] автором на рис .1 связь между атомами Tc2 и Tc3 изображена пунктиром. Тем не менее, в оригинальной работе [Inorg. Chem. 2020, 59, 9239–9243] отмечается, что она длиннее, чем в [ $^{99}\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$ ] и скорее близка к длине связи Tc-Tc в треугольном кластере [ $^{99}\text{Tc}_3\text{H}_3(\text{CO})_{12}$ ] с  $\mu_2$ -водородными атомами. Каков же на самом деле характер данной связи – через мостиковый атом водорода или же связь металл-металл все-таки присутствует? Это, очевидно, имеет значение для дальнейшего изучения реакционной способности этого необычного кластера, в том случае если его можно синтезировать в достаточных количествах (выход в тексте не указан).
3. Автором вскользь отмечается, что исследуемый комплекс [ $^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5$ ] крайне летуч и, как можно догадаться из контекста, переходит в газовую фазу уже при комнатной температуре, однако эта величина нигде не приводится, хотя температура возгонки является крайне важным параметром для процесса MOCVD, не говоря о значениях упругости пара, измерение которого, очевидно, не входило в рамки работы
4. Описание процедуры MOCVD приведено крайне расплывчато. Из контекста можно предположить, что испарение металлорганического предшественника из раствора в гексане в токе аргона проводится для удобства работы, поскольку предшественник переходит в газовую фазу при комнатной температуре, а при

контакте с воздухом переходит в  $[^{99}\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}]$ . При этом возникает вопрос, не разлагаются ли пары гексана на нагретой до 300-500°C подложке и не загрязняется ли металлическое покрытие углеродом?

5. Из текста автореферата не ясно, какова была цель термоллиза паров  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  и получения пленок/покрытий металлического технеция, да еще структурированного, по этому поводу можно только высказать некоторые предположения.

Все эти недосказанности несколько затрудняют чтение текста автореферата и вынуждают обращаться к оригинальным публикациям, но эти замечания имеют скорее редакционный характер. Полагаю, что в манускрипте диссертации присутствуют ответы на поставленные вопросы.

Диссертационная работа Сахоненковой Анны Павловны «Карбонилгидриды технеция: синтез и реакционная способность» соответствует пунктом 2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете им. М. В. Ломоносова», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор безусловно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.13 Радиохимия (химические науки)

Горшков Николай Иванович

Ученая степень: Кандидат химических наук по специализации 1.4.13. –  
радиохимия

Старший научный сотрудник лаборатории №20  
Филиала федерального государственного бюджетного учреждения  
«Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова  
Национального Исследовательского Центра «Курчатовский Институт» –  
Институт высокомолекулярных соединений»,

199004, Санкт-Петербург, Большой пр. ВО, 31

Интернет сайт организации: [macro.ru](http://macro.ru)

Тел. +7(921)310-36-96

e-mail: [ngorshkov@mail.ru](mailto:ngorshkov@mail.ru)

12. 10. 2024.

Горшков Николай Иванович