

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА

*На правах рукописи*



**Сахоненкова Анна Павловна**

**Карбонилгидриды технеция: синтез и реакционная способность**

1.4.13. Радиохимия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2024

Работа выполнена в лаборатории технологий медицинских изотопов Акционерного общества «Радиевый институт имени В.Г. Хлопина».

**Научный руководитель**

**Мирославов Александр Евгеньевич,**  
доктор химических наук

**Официальные оппоненты**

**Герман Константин Эдуардович,**  
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник (заведующий) лаборатории Института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН

**Чернышева Мария Григорьевна,**  
доктор химических наук, доцент, доцент кафедры радиохимии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова

**Виданов Виталий Львович,**  
кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник Акционерного общества «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. А.А. Бочвара»

Защита диссертации состоится «23» октября 2024 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета МГУ.014.6 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 10, кафедра радиохимии, аудитория 308.

E-mail: [severin@radio.chem.msu.ru](mailto:severin@radio.chem.msu.ru) (А. В. Северин, ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.6), [anna\\_shishkina@khlopin.ru](mailto:anna_shishkina@khlopin.ru); [annash000@gmail.com](mailto:annash000@gmail.com) (соискатель)

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3106>

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета МГУ.014.6,  
кандидат химических наук



А. В. Северин

## Общая характеристика работы

### Актуальность исследования

Технеций-99 – долгоживущий искусственный радиоактивный элемент, образующий при делении урана-235 в процессе работы ядерных реакторов. При облучении урана-235 тепловыми нейтронами выход технеция-99 составляет 6.2%, таким образом, в среднем в одном реакторе серии ВВЭР нарабатывается до 66 кг технеция-99 в год [1]. В настоящее время при переработке отработанного ядерного топлива технеций не выделяют, и он вместе с другими отходами идет на захоронение. Для понимания возможных химических превращений соединений технеция в процессе хранения и захоронения РАО и при попадании технеция в окружающую среду необходимо иметь полную информацию о возможных химических формах данного элемента, присутствующих в ядерных отходах. Технеций образует массу разнообразных соединений, в которых его степени окисления меняются от  $-1$  до  $+7$ . Общеизвестно, что основная химическая форма технеция-99, присутствующая в радиоактивных отходах это пертехнетат анион, в котором технеций находится в высшей степени окисления  $+7$ . Однако, при переработке отработанного ядерного топлива, могут протекать нестандартные реакции, приводящие к восстановлению технеция до низковалентных состояний, стабилизированных карбонильными и нитрозильными лигандами [2–5]. В отличие от соединений технеция в высших степенях окисления, соединения технеция в низших степенях окисления ( $-1$ ,  $0$ ) практически не изучены. К такому классу соединений принадлежат карбонилгидриды технеция. Число однозначно охарактеризованных карбонилгидридных соединений технеция ограничено:  $[^{99}\text{Tc}_3\text{H}_3(\text{CO})_{12}]$  [6; 7],  $[^{99}\text{Tc}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-NC}_5\text{H}_4)(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_6]$  [8],  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$  [9; 10],  $[\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})(\text{dppe})_2]$  [11],  $[\text{HTc}(\text{CO})(\text{CNp-FAr}^{\text{DArF}2})_4]$  [12], и  $[^{99}\text{Tc}(\text{PyrPnP}^{\text{tBu}})(\text{CO})_2\text{H}]$  [13]. Рентгеноструктурные данные имеются только для первых трех соединений.

Даже сведения о простейшем соединении этого класса — пентакарбонилгидриде технеция  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  ограничиваются описанием его синтеза и ИК-спектроскопической характеристикой [14]. Реакционная способность

$[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  практически не изучена, несмотря на то, что его аналог  $[\text{ReH}(\text{CO})_5]$  применяется в качестве исходного соединения во многих неорганических синтезах. Согласно методике получения, основанной на замене  $\text{Na}^+$  в  $\text{Na}[^{99}\text{Tc}(\text{CO})_5]$  на протон действием фосфорной кислоты, степень окисления технеция в  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  должна быть  $-1$ , и «водородный» лиганд должен быть заряжен положительно. Действительно, К. Шваху [15] помещает это соединение в главу, посвященную соединениям  $\text{Tc}(-1)$ . Вместе с тем, результаты наших предварительных исследований показали, что пентакарбонилгидрид технеция не проявляет явных кислотных свойств. В связи с отсутствием данных об устойчивости, природе химической связи  $^{99}\text{Tc}-\text{H}$  и реакционной способности пентакарбонилгидрида технеция невозможно предсказывать его поведение и даже обнаружить в процессе переработки отработанного ядерного топлива. Для восполнения этих пробелов и была выполнена данная работа.

**Объектами исследования** в данной работе являются пентакарбонилгидрид технеция  $[\text{TcH}(\text{CO})_5]$  и его производные, а предметом исследования – химические свойства пентакарбонилгидрида технеция.

### **Цель и задачи работы**

Цель настоящей работы состояла в разработке эффективного метода синтеза пентакарбонилгидрида технеция и описании его химических свойств.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие **задачи**:

1. Разработать процедуру синтеза  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  в количествах, достаточных для проведения экспериментов по изучению его реакционной способности.
2. Выявить кислотно-основные свойства  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ , путем проведения реакций с кислотами и основаниями. Выделить и характеризовать продукты реакций.
3. Изучить замещение карбонильных лигандов в  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  на N–донорные лиганды в присутствии кислорода и в инертной атмосфере. Выделить и охарактеризовать продукты реакций.
4. Изучить реакционную способность пентакарбонилгидрида технеция по отношению к влаге и воздуху.

5. Изучить термолиз  $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  и охарактеризовать продукты термолиза.
6. Изучить возможность синтеза  $[\text{}^{99\text{m}}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ .

### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. В результате щелочного гидролиза  $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]\text{ClO}_4$  образуются карбонилгидриды технеция-99:  $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  и  $[\text{}^{99}\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{12}]$ .
2.  $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]\text{ClO}_4$  может быть получен при атмосферном давлении по реакции прямого карбонилирования  $[\text{}^{99}\text{TcBr}(\text{CO})_5]$  в присутствии  $\text{AlCl}_3$  в растворе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .
3.  $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  образуется в весовых количествах при восстановлении  $[\text{}^{99}\text{TcBr}(\text{CO})_5]$ .
4. Связь Тс-Н в  $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  имеет скорее ковалентную природу.
5. Замещение карбонильных групп в  $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  на моно и бидентатные ароматические амины сопряжено с разрывом связи Тс-Н.
6. В результате термолиза  $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  при  $80^\circ\text{C}$  образуется  ${}^{99}\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$ , а при  $300^\circ$  металлический Тс-99.
7.  $[\text{}^{99\text{m}}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  может быть получен при восстановлении  $[\text{}^{99\text{m}}\text{TcI}(\text{CO})_5]$  боргидридом натрия в воде.

### **Научная новизна**

Впервые было установлено, что вопреки ожиданиям  $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  является довольно устойчивым соединением. Он не проявляет ни выраженных кислотных, ни выраженных гидридных свойств, и связь Тс-Н в  $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  имеет скорее ковалентную природу. В отличие от референтных соединений,  $[\text{}^{99}\text{TcX}(\text{CO})_5]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), карбонильные группы в  $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ , устойчивы к замещению на  $\sigma$ -донорные лиганды и могут быть замещены только после окисления связи Тс-Н, которая легко разрушается под действием даже слабых окислителей, таких как  $\text{I}_2$ . В процессе проведения работы впервые были получены новые карбонильные комплексы технеция-99:  $[\mu^3\text{-CO}_3(\text{}^{99}\text{Tc}(\text{bipy})(\text{CO})_3)_3]\text{}^{99}\text{TcO}_4$ ;  $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{phen})_2(\text{CO})_2]\text{}^{99}\text{TcO}_4$ , дикарбонильный комплекс, стабилизированный лигандами со слабыми  $\pi$ -акцепторными свойствами, и  $[\text{}^{99}\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{12}]$ , трехъядерный карбонилгидридный кластер. Данные комплексы однозначно охарактеризованы методами рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии и

элементного анализа. Также впервые была разработана процедура синтеза  $[^{99m}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ . Образование данного комплекса подтверждено методом ВЭЖХ.

**Практическая значимость работы** состоит в том, что автором были разработаны эффективные методики синтеза высших карбониллов технеция-99,  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  и  $[^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]\text{ClO}_4$  при атмосферном давлении. Описание химических и спектроскопических свойств  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  позволяет обнаружить его и предсказать поведение в различных средах, в том числе в растворах, образующихся в процессе переработки отработанного ядерного топлива. Также установлено, что  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  является удобным высоколетучим прекурсором для нанесения металлических покрытий технеция-99 методом MOCVD.

### **Личный вклад автора**

Поиск, систематизация и анализ литературных данных; разработка методик синтеза целевых соединений; разработка методики и конструкции установки по нанесению покрытия металлического технеция-99 с применением  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  в качестве прекурсора; подготовка и постановка экспериментов по определению продуктов и механизма гидролиза  $[^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]\text{ClO}_4$ , химических свойств  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  и продуктов термического разложения  $[^{99}\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{12}]$  и  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ ; анализ и описание результатов экспериментов; интерпретация спектроскопических данных; обобщение полученных экспериментальных данных.

### **Методология и методы исследования**

Основные операции проведены с применением изотопа технеция-99 ( $T_{1/2} = 2.111 \cdot 10^5$  лет), дополнительно проведены эксперименты с использованием короткоживущего изотопа технеция-99m ( $T_{1/2} = 6$  ч). Полученные соединения исследованы методами рентгенофазового анализа, рентгеноструктурного анализа, масс-спектропии в газовой фазе, ИК-спектропии в газовой фазе, в растворе и таблетке KBr,  $^{99}\text{Tc}$  и  $^1\text{H}$  ЯМР анализа, а также ВЭЖХ анализа с УФ- и гамма-детектированием.

### **Соответствие паспорту научной специальности**

Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 1.4.13 – Радиохимия по направлению исследований: соединения радиоактивных

элементов. Синтез. Строение. Свойства; получение и идентификация меченых соединений; методы радиохимического анализа.

### **Апробация результатов**

Результаты диссертационной работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на следующих международных и российских научных конференциях: Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» 2019 г., 2021–2024 г. (Москва, Россия); Международная научно-техническая школа-семинар по ядерным технологиям для молодых ученых, специалистов, студентов и аспирантов 2019 г. (Екатеринбург, Россия); 10 years of G-RISC and Beyond Conference for celebrating 10 years of G-RISC and discussion on future perspectives of G-RISC 2019 г. (Берлин, Германия); Международная научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов атомной отрасли «КОМАНДА» 2021 г., 2023 г. (Санкт-Петербург, Россия); VI всероссийская научно-практическая конференция студентов и молодых ученых "Химия: достижения и перспективы" 2021 г. (Ростов-на-Дону, Россия); Всероссийская конференция по естественным и гуманитарным наукам с международным участием «Наука СПбГУ–2021» 2021 г. (Санкт-Петербург, Россия); X Российская конференция Радиохимия-2022 2022 г. (Санкт-Петербург, Россия).

### **Публикации**

Основные результаты исследования отражены в 15 работах, 3 из которых опубликованы в международных рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (RSCI, Web of Science и Scopus) и 12 в сборниках тезисов докладов российских и международных конференций.

### **Объем и структура работы**

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Материал диссертации изложен на 142 страницах, содержит 57 рисунков и 14 таблиц, в списке цитируемой литературы 166 наименований.

## Общая характеристика работы

Во **введении** обоснована актуальность, сформулированы цель и основные задачи работы. Определены научная новизна, практическая значимость работы, перечислены положения, выносимые на защиту. Представлены данные о личном вкладе автора и апробации результатов

**Обзор литературы** содержит два раздела. В первом последовательно представлены сведения обо всех описанных карбонилгидридных соединениях технеция, которых насчитывается всего 6. При этом известны химические свойства только одного карбонилгидрида технеция,  $\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$  [9]. Информация о его простейшем аналоге  $^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5$  ограничивается процедурой его синтеза и ИК-спектроскопическими характеристиками [9].

Поскольку наиболее близким аналогом технеция является рений, второй раздел посвящен карбонилгидридам рения. Последовательное рассмотрение каждого отдельного карбонилгидридного соединения рения представляется нецелесообразным по причине их изобилия. Раздел содержит информацию о  $[\text{ReH}(\text{CO})_5]$ , методах синтеза и свойствах карбонилгидридных соединений рения.

Можно выделить несколько синтетических подходов, позволяющих получить карбонилгидриды рения: прямое гидрирование; восстановление карбонильных комплексов; прямое карбонилирование; термическое разложение; действие  $\text{OH}^-$  группы; прямое протонирование; увеличение цепи металл-металл; взаимодействие с ацетиленами и другие реакции. Предпочтительным методом синтеза является восстановление карбонильных комплексов, а в качестве прекурсора чаще всего применяют высший карбонил рения,  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ .

Реакции карбонилгидридов рения крайне разнообразны, но наиболее пристально изучаются реакции с участием водородного лиганда, при этом особое внимание уделяется реакциям взаимодействия с кислотами, которые могут приводить либо к выделению  $\text{H}_2$ , либо к присоединению дополнительного водородного лиганда. Помимо этого, рассмотрены реакции замещения карбонильных и других лигандов, реакции, идущие с разрывом связи Re-Re, а также реакции присоединения.

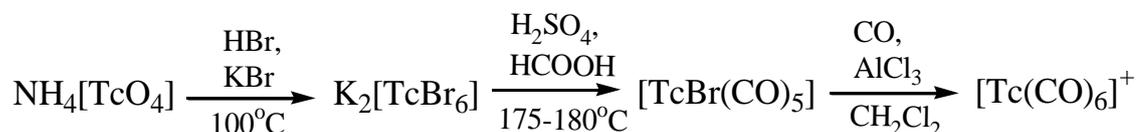
Литературный обзор демонстрирует скудность знаний о карбонилгидридах технеция, которая особенно ярко проявляется в сравнении с данными о карбонилгидридах рения. Выделенные при анализе литературы о карбонилгидридах рения методы и подходы применяются в данной работе для восполнения пробелов в сведениях о карбонилгидридах технеция.

**Экспериментальная часть** содержит описание методов синтеза исходных и исследуемых соединений, методику нанесения технециевых покрытий с применением  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  в качестве прекурсора, а также описание методов анализа полученных образцов (ИК, УФ, ЯМР, атомно-эмиссионная спектроскопия, рентгено-структурный и рентгенофазовый анализ, высокоэффективная жидкостная хроматография, электронная микроскопия).

### Обсуждение результатов

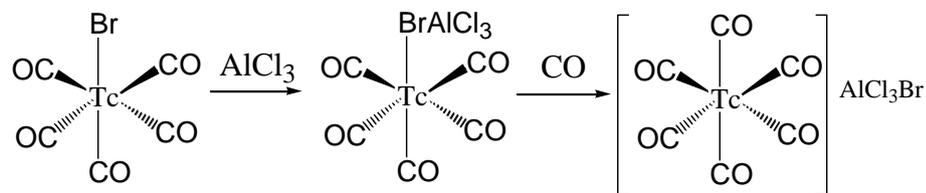
**Первый раздел** основной части посвящён методам получения и характеристики карбонилгидридов технеция.

Результаты наших предыдущих работ показали, что одним из продуктов гидролиза гексакарбонила технеция,  $[^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$ , может быть пентакарбонилгидрид технеция. Для того чтобы детально разобраться в этом вопросе, мы разработали процедуру синтеза  $[^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]\text{ClO}_4$ , позволяющую получать весовые количества данного комплекса в мягких условиях.  $[^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$  был впервые получен научной группой профессора В. Хиберы в 1965 году при гетерогенном взаимодействии  $[^{99}\text{TcCl}(\text{CO})_5]$  с CO под давлением 300 атм в присутствии  $\text{AlCl}_3$  [16]. В данной работе мы предложили метод синтеза  $[^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$  при атмосферном давлении при комнатной температуре. Метод заключается в пропускании монооксида углерода через раствор  $[^{99}\text{TcBr}(\text{CO})_5]$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , содержащий  $\text{AlCl}_3$  в качестве катализатора. С учетом предыдущих данных по синтезу  $[^{99}\text{TcBr}(\text{CO})_5]$  [17] общую схему синтеза  $[^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$  из  $[^{99}\text{TcO}_4]^-$  при атмосферном давлении можно записать следующим образом:



Для повышения выхода гексакарбонила в качестве катализаторов были изучены другие кислоты Льюиса ( $\text{FeCl}_3$  и  $\text{SnCl}_4$ ). Однако образование  $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$  в их присутствии не наблюдалось. ИК-спектр раствора продукта в ацетонитриле в области валентных колебаний карбонильных групп содержит только полосу при  $2094,6 \text{ см}^{-1}$ , принадлежащую  $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$ . Для получения информации о механизме карбонилирования была проверена гипотеза об активации CO хлоридом алюминия путем обработки  $\text{AlCl}_3$  монооксидом углерода в хлороформе. Однако в этом случае полоса хлороформного раствора монооксида углерода при  $2137,0 \text{ см}^{-1}$  после введения  $\text{AlCl}_3$  не изменилась. Для проверки гипотезы об образовании  $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{BrAlCl}_3)(\text{CO})_5]$  была проведена реакция  $[\text{}^{99}\text{TcBr}(\text{CO})_5]$  с  $\text{AlCl}_3$  в дихлорметане без монооксида углерода. В результате реакции наблюдалось образование нового карбонильного комплекса технеция (I) с характерными для пентакарбонильного фрагмента частотами колебаний в инфракрасном спектре  $2152,4 \text{ сл.}$ ,  $2079,1 \text{ с.}$ ,  $2029,0 \text{ ср. см}^{-1}$ .

Принимая во внимание описанные выше результаты, был предложен следующий механизм реакции карбонилирования пентакарбонилбромидом технеция в присутствии хлорида алюминия:



Мы также установили, что  $[\text{Re}(\text{CO})_6]^+$  можно получить карбонилированием  $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$  монооксидом углерода при атмосферном давлении в присутствии трихлорида алюминия. В ИК-спектре продукта в ацетонитриле присутствует сильная полоса  $2083,9 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая гексакарбонильному катиону.

$[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$  не устойчив в щелочной среде, по отношению нуклеофильной атаки гидроксид иона на карбонильный атом углерода карбонильной группы  $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$ . Подщелачивание водного раствора  $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$  до конечного pH 9 приводит к быстрому образованию желтого осадка. Аналогичные результаты были получены при конечном pH после подщелачивания водным раствором  $\text{NaOH}$  6, 7 или 12, а также при проведении подщелачивания буферным раствором с pH 8 и 9.

ИК-спектр осадка, растворенного в гексане содержал полосы 2021.8, 2096.5, 2054.0, 2021.3, 1996.2, 1980.8, 1971.1, 1938.3  $\text{cm}^{-1}$ . Рентгеноструктурный анализ монокристалла перекристаллизованного осадка позволил определить строения этого вещества, как  $^{99}\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$  (рисунок 1).

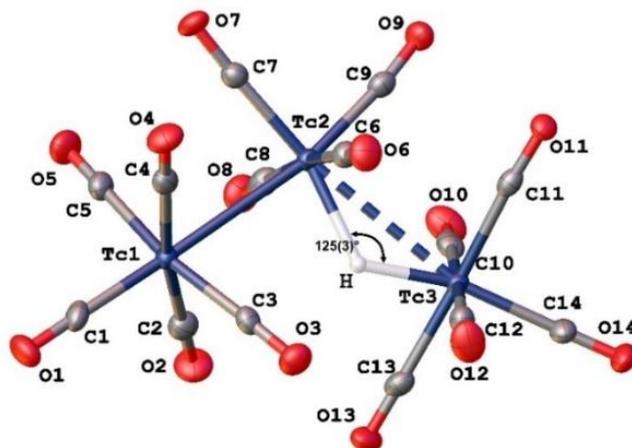


Рисунок 1. Молекулярная структура кластера  $^{99}\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$ .

Когда гидролиз проводился в двухфазной системе (добавление щелочи к водному раствору  $[\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$ , покрытому слоем гексана), ИК-спектр органической фазы отличался от спектра чистого желтого осадка, растворенного в гексане.

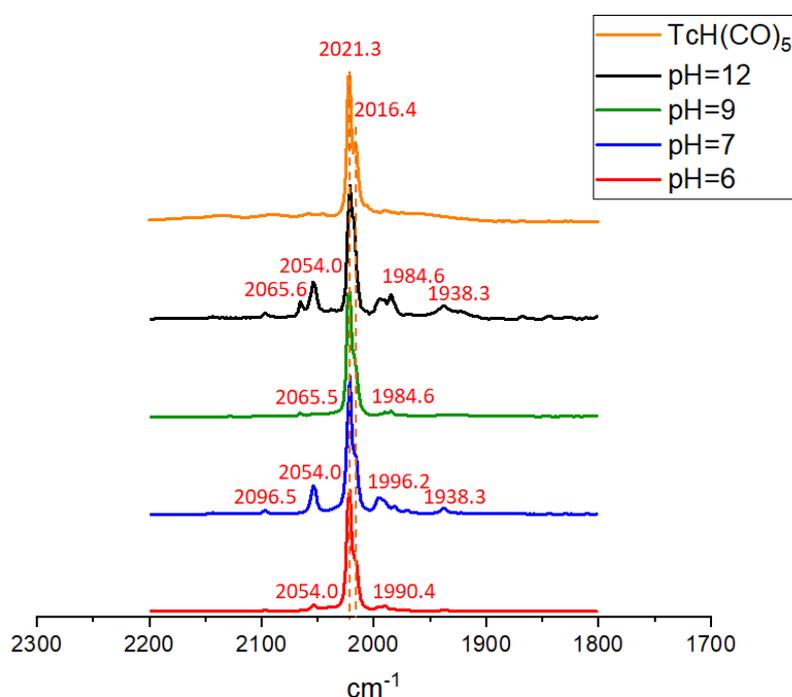
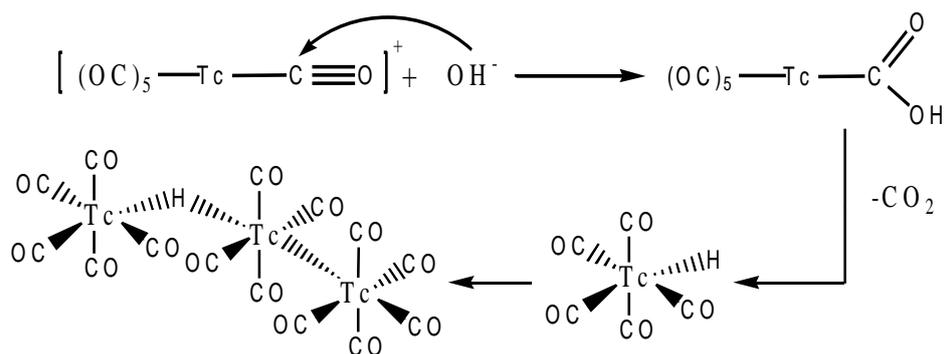


Рисунок 2. Реакция  $[\text{Tc}(\text{CO})_6]\text{ClO}_4$  со щелочью в двухфазной системе: ИК-спектры гексановых экстрактов из водной фазы (конечный pH 6, 7, 9, 12) по сравнению с ИК-спектром гексанового раствора  $[\text{TcH}(\text{CO})_5]$ .

Как видно, спектры кристаллов  $^{99}\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$  и неочищенных желтых осадков, полученных путем щелочного гидролиза  $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$  при различных pH в системе вода-гексан похожи, отличаются только интенсивностью полосы около  $2021.3\text{ см}^{-1}$ , которая для неочищенных осадков является переменной и всегда несколько выше, чем в спектре растворенных кристаллов. Повышенную интенсивность на этой частоте можно отнести к образованию  $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ , который оказывается основным продуктом реакции в двухфазной системе, что косвенным образом подтверждает предположение о том, что  $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  или его анион является ключевым интермедиатом реакции. При контакте с водой  $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  переходит в  $^{99}\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$ , но реакция протекает очень медленно. После 10-дневного хранения  $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  при контакте с водой в холодильнике появляются влажные желтые кристаллы. Общую схему реакции можно представить следующим образом:



Хотя  $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  может быть получен в результате гидролиза  $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$ , эта методика синтеза не позволяет получать пентакарбонилгидрид технеция в количестве, достаточном для дальнейшего изучения. Исторически первая методика синтеза  $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ , которая была предложена Хилеманом и др. [14], также не подходит для наработки  $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ , поскольку требует применения труднодоступного  $^{99}\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$  и имеет низкий выход целевого продукта.

Модификация процедуры, предложенной М.А. Урбанчич и др. [18] для синтеза  $[\text{ReH}(\text{CO})_5]$ , позволила повысить выход  $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  до 55.5%. Методика заключается в восстановлении  $[\text{}^{99}\text{TcBr}(\text{CO})_5]$  цинковой пылью в присутствии соляной кислоты в растворе диметилового эфира диэтиленгликоля в течение

24 часов в инертной атмосфере. Продукт может быть выделен в индивидуальном виде путем перекомденсации в вакууме 0.008 атм.

Чтобы повысить выход синтеза  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  до значений приемлемых для применения в прикладных, технологических целях и сократить время синтеза, нами была разработана методика получения  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ , заключающаяся в восстановлении  $[^{99}\text{TcBr}(\text{CO})_5]$  боргидридом натрия в смеси вода-толуол (либо вода-гексан) в течение 3 часов в инертной атмосфере. По окончании реакции продукт отделяется механически в виде раствора в толуоле (гексане). Выход синтеза был увеличен до 88.2%.

В ИК-спектре толуольного раствора  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  наблюдается одна сильная полоса при  $2021.3 \text{ см}^{-1}$ , относящаяся к колебаниям экваториальных групп CO, с нечетко выраженным низкочастотным плечом, которое можно отнести к аксиальным валентным колебаниям CO. Слабая полоса при  $682.8 \text{ см}^{-1}$  относится к деформационному колебанию Tc–H. Строение  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  было подтверждено при сравнении ИК-спектра, рассчитанного методом DFT, с экспериментально полученным ИК-спектром  $[\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_5]$  в газовой фазе. ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ , газ):  $2034.8$  (с.,  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ),  $688.5$  (сл.,  $\delta(\text{Tc}-\text{H})$ ).

Дополнительно был получен  $[^{99}\text{TcD}(\text{CO})_5]$  при гидролизе  $[^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]\text{ClO}_4 \text{ Na}_2\text{CO}_3$  в  $\text{D}_2\text{O}$ . ИК-спектр  $[^{99}\text{TcD}(\text{CO})_5]$  ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ , газ):  $2032.8$  (с.,  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ),  $609.5$  (w,  $\delta(\text{Tc}-\text{D})$ ). Полоса при  $609.5 \text{ см}^{-1}$  относится к деформационному колебанию Tc–D и смещена в длинноволновую область на  $77.1 \text{ см}^{-1}$  по сравнению с  $\delta(\text{Tc}-\text{H})$ .

Масс-спектр  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  имеет пик при  $m/z$  239.9, соответствующий  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]^+$ . Характер фрагментации свидетельствует о последовательной потере карбонильных лигандов (рисунок 3).

Наблюдаются две серии пиков фрагментов с атомом H и без него. Отметим, что характер фрагментации аналогичен  $[^{55}\text{MnH}(\text{CO})_n]$ , в масс-спектре которого можно также наблюдать две серии пиков с разницей 1 а.е.м. [19]. Масс-спектр  $[^{99}\text{TcD}(\text{CO})_5]$  имеет молекулярный пик  $m/z$  240.9 и аналогичную картину фрагментации.

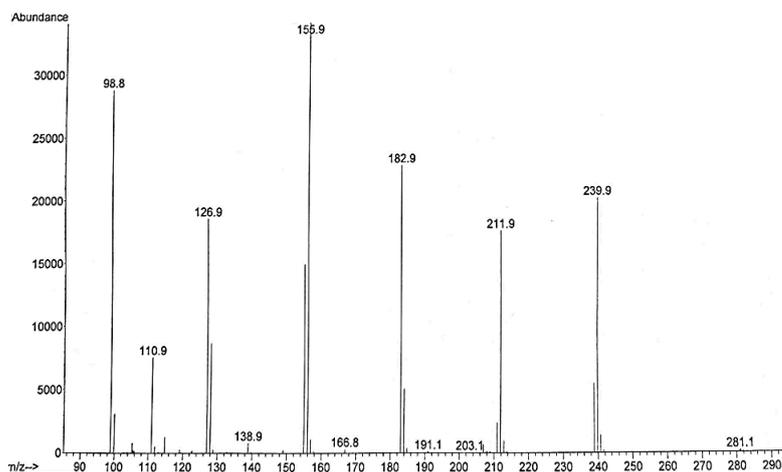


Рисунок 3. Масс-спектр  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  в растворе гексана (метод ионизации - электронный удар).

Образование  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  легко контролировать с помощью  $^1\text{H}$  и  $^{99}\text{Tc}$  ЯМР-спектроскопии. После обработки  $[^{99}\text{TcBr}(\text{CO})_5]$   $\text{Na}[\text{BH}_4]$  сигнал исходного вещества при  $-1804$  м.д. исчезает, и появляется новый сигнал при  $-2501$  м.д. (рисунок 4). Поскольку других сигналов во всем диапазоне от 0 до  $-3000$  м.д. не наблюдается, сигнал при  $-2501$  м.д. можно отнести к  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ .

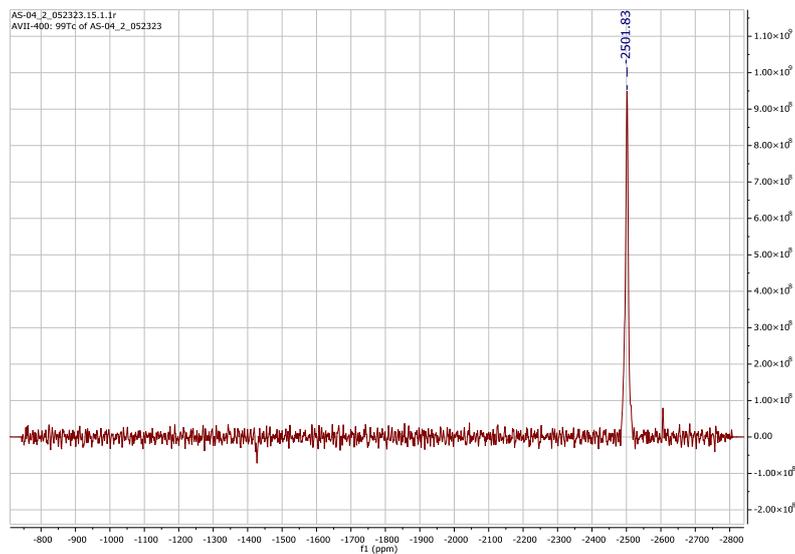


Рисунок 4.  $^{99}\text{Tc}$  ЯМР спектр  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  в толуоле-  $d_8$ .

Этот вывод дополнительно подтверждается данными  $^1\text{H}$  ЯМР. Сигналы  $^1\text{H}$  ЯМР  $[\text{ReH}(\text{CO})_5]$  и  $[\text{MnH}(\text{CO})_5]$  наблюдаются при  $-6.2$  м.д. [18] и  $-5.7$  м.д. [20] соответственно. Единственный широкий и сильный сигнал при  $-5.50$  м.д., присутствующий в  $^1\text{H}$  ЯМР спектре продукта (рисунок 5), таким образом, можно легко отнести к «H» гидрида пентакарбонила технеция.

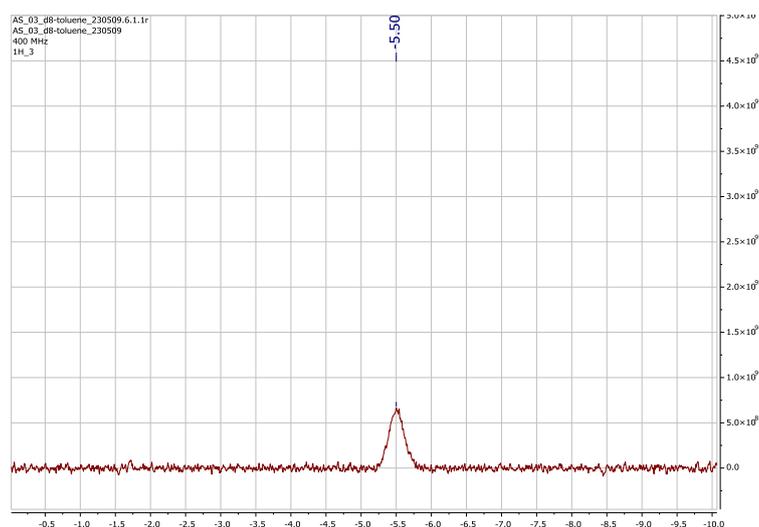


Рисунок 5.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $[\text{}^{99\text{m}}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  в толуоле-  $d_8$ .

В случае технеция всегда существует вопрос: возможно ли синтезировать аналогичный комплекс  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ . В качестве исходного вещества для синтеза  $[\text{}^{99\text{m}}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  был выбран  $[\text{}^{99\text{m}}\text{TcI}(\text{CO})_5]$ , который был получен в виде свободного от макроскопических примесей водного раствора по известному методу [21]. Для однозначного подтверждения  $[\text{}^{99\text{m}}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  в качестве эталона использовали  $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ , приготовленный из  $[\text{}^{99}\text{TcBr}(\text{CO})_5]$ , как описано выше. Его ВЭЖХ анализ с УФ-детектированием показан на рисунке 6. Пик со временем удерживания 18.63 мин отнесен к  $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ .

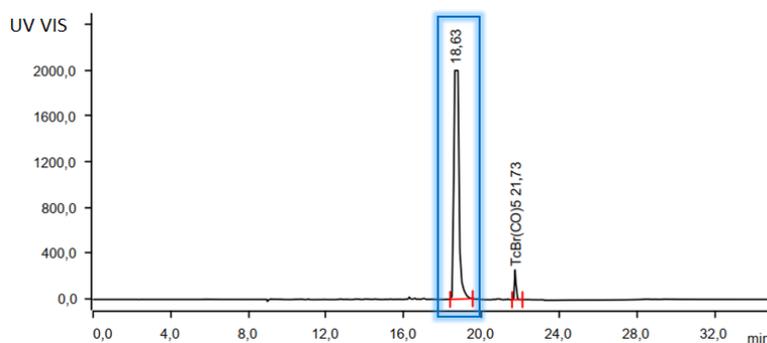


Рисунок 6. ВЭЖХ анализ  $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  с УФ-детектированием.

ВЭЖХ-анализ с гамма-детектированием гексанового раствора  $[\text{}^{99\text{m}}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ , полученного по реакции восстановления  $[\text{}^{99\text{m}}\text{TcI}(\text{CO})_5]$  боргидридом натрия в растворе, приведен на рисунке 7 для сравнения. Хотя присутствует ряд неопознанных пиков меньшей интенсивности, главный пик принадлежит  $[\text{}^{99\text{m}}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ . По данным радиохроматографического анализа чистота  $[\text{}^{99\text{m}}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  составила около 78%. Разница во времени между УФ/видимым сигналом и  $\gamma$ -сигналом обусловлена разделением детекторов.

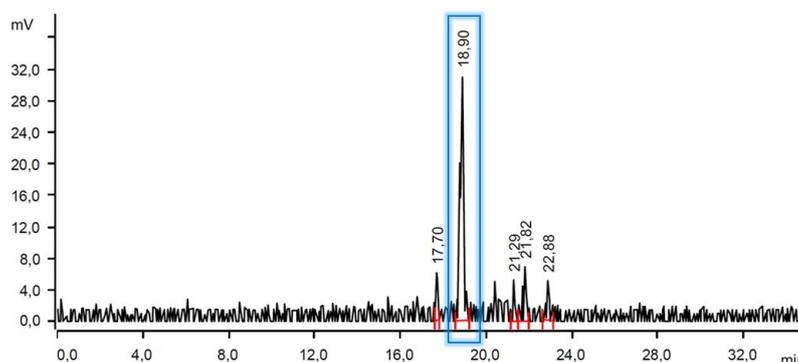


Рисунок 7. ВЭЖХ анализ  $[^{99m}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  с  $\gamma$ -детектированием.

**Второй раздел** основной части посвящен исследованию химических свойств  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ .

Поскольку  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  ранее рассматривалось как соединение  $\text{Tc}(-1)$  [15], а результаты наших предварительных исследований говорили о слабой кислотности данного соединения, необходимо было детально исследовать природу связи металл–водород. Следует отметить, что аналоги  $[\text{HMn}(\text{CO})_5]$  ( $\text{pK}_a = 14,2$  в  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) и  $[\text{HRe}(\text{CO})_5]$  ( $\text{pK}_a = 21,1$  в  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) являются очень слабыми кислотами [22]. Этот факт позволяет предположить, что  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  также имеет низкую константу диссоциации. Чтобы оценить кислотность этого соединения, мы исследовали его реакционную способность с основаниями:  $\text{NaOH}$  и амальгамой натрия. В гетерогенной системе с водным раствором  $\text{NaOH}$  ИК-спектр раствора  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  в гексане не изменился. В реакции  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  с жидкой амальгамой натрия (1%  $\text{Na/Hg}$ ) в атмосфере аргона образуются продукты, которые не удалось идентифицировать.

Если  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  проявляет гидридные, а не кислотные свойства, он должен реагировать с кислотами. Действительно, гетерогенная реакция пентанового раствора  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  с трифторуксусной кислотой дает продукт, ИК-спектр которого содержит три полосы в карбонильной области, типичные для пентакарбонильного ядра: 2156.3 (о.сл.,  $\nu(\text{CO})$ ), 2063.7 (с.,  $\nu(\text{CO})$ ), 2002.0  $\text{cm}^{-1}$  (ср.,  $\nu(\text{CO})$ ). Были получены кристаллы  $[^{99}\text{Tc}(\text{O}_2\text{C}-\text{CF}_3)(\text{CO})_5]$ , пригодные для рентгеноструктурного анализа, подтвердившего строение продукта (рисунок 8).

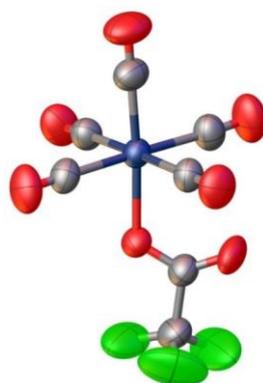


Рисунок 8. Молекулярная структура  $[^{99}\text{Tc}(\text{O}_2\text{C}-\text{CF}_3)(\text{CO})_5]$ .

Аналогичная реакция протекает при взаимодействии  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  с концентрированной хлорной кислотой при комнатной температуре. ИК-спектр  $[^{99}\text{TcClO}_4(\text{CO})_5]$  ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2167.8 (о.сл,  $\nu(\text{CO})$ ), 2075.3 (с,  $\nu(\text{CO})$ ), 2017.4 (ср,  $\nu(\text{CO})$ ). Хотя  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  легко реагирует с сильными кислотами, мы установили, что он не реагирует со слабыми кислотами, такими как  $\text{HCOOH}$ . Таким образом,  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  проявляет слабые гидридные свойства.

$[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  вступает в реакции окисления.  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  в реакции с йодом в растворе гексана даже при комнатной температуре переходит в  $[^{99}\text{TcI}(\text{CO})_5]$ . ИК-спектр продукта имеет три полосы в карбонильной области: 2144.7 (м,  $\nu(\text{CO})$ ), 2059.8 (с,  $\nu(\text{CO})$ ), 2005.8  $\text{cm}^{-1}$  (м,  $\nu(\text{CO})$ ). В инертной атмосфере  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  оказывается устойчив даже при нагревании до  $80^\circ\text{C}$ , однако в присутствии кислорода воздуха  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  при  $80^\circ\text{C}$  переходит в  $[^{99}\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}]$ . ИК-спектр  $[^{99}\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}]$  ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ , гексан): 2065.6 (сл,  $\nu(\text{CO})$ ), 2018.4 (с,  $\nu(\text{CO})$ ), 1984.6 (сл,  $\nu(\text{CO})$ ).

Замещение карбонильных групп в  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  возможно только после окисления по связи Тс-Н, в инертной атмосфере реакции с гетероциклическими аминами не идут даже при нагревании. В реакции  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  с имидазолом при нагревании в присутствии кислорода воздуха при  $72^\circ\text{C}$  в течение 2 ч образовывался осадок. ИК-спектр продукта содержит полосы, относящиеся к координированному имидазолу при 1095.5, 1072.3, 748.3  $\text{cm}^{-1}$ , и полосу при 833.2  $\text{cm}^{-1}$ , обусловленную колебаниями  $[^{99}\text{TcO}_4]^-$ . ИК-спектр осадка в этаноле в области CO содержит две сильные полосы при 2036.7 и 1924.8  $\text{cm}^{-1}$ . Они идентичны ИК-спектру  $[^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{ImH})_3]\text{ClO}_4$ , полученного по реакции  $[^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]\text{ClO}_4$  с имидазолом,

который удалось охарактеризовать с помощью рентгеноструктурного анализа (рисунок 9).

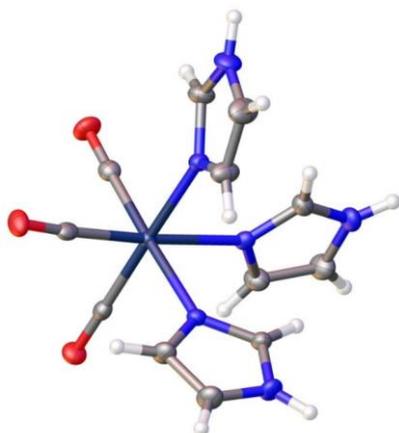


Рисунок 9. Молекулярная структура  $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{ImH})_3]^+$  в  $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{ImH})_3]\text{ClO}_4$ .

Аналогично была исследована реакция  $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  с бидентатным имином, 2,2'-бипиридином, на воздухе. При нагревании реакционной смеси на воздухе при  $80^\circ\text{C}$  вновь образовывался коричневый осадок. ИК-спектр продукта реакции в КВг в области валентных колебаний карбонильных групп содержит полосы при 2032.8, 1932.5 и  $1909.4\text{ см}^{-1}$ , характерные для фрагмента *факт*- $^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3^+$ , а также полосу при  $894.9\text{ см}^{-1}$ , которую можно отнести к валентным колебаниям  $[\text{}^{99}\text{TcO}_4]^-$ . Продукт удалось охарактеризовать с помощью рентгеноструктурного анализа (рисунок 10).

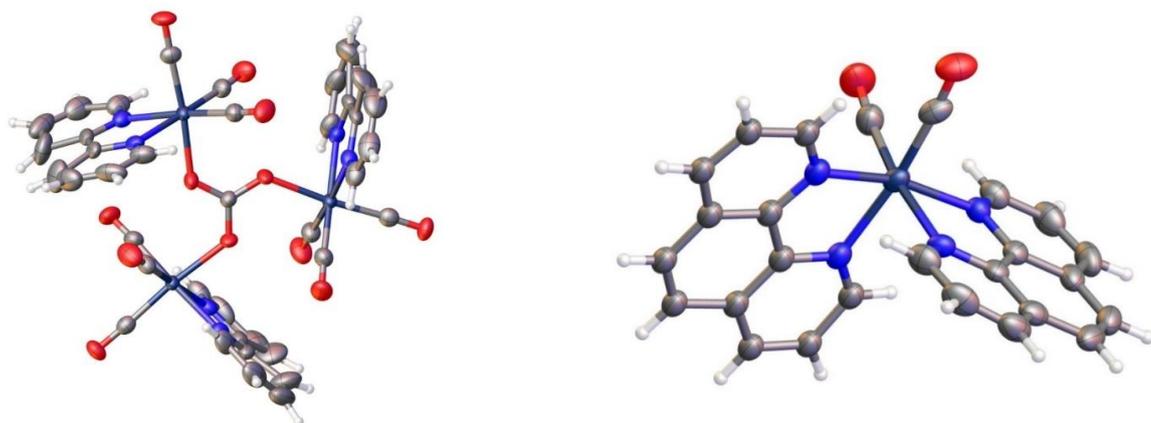


Рисунок 10. молекулярная структура  $[(\mu_3\text{-CO}_3)(\text{}^{99}\text{Tc}(\text{bipy})(\text{CO})_3)_3]^+$  в соединении  $[(\mu_3\text{-CO}_3)(\text{}^{99}\text{Tc}(\text{bipy})(\text{CO})_3)_3]\text{}^{99}\text{TcO}_4$  (слева); б) молекулярная структура  $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{phen})_2(\text{CO})_2]^+$  в соединении  $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{phen})_2(\text{CO})_2]\text{}^{99}\text{TcO}_4$  (справа).

Реакция  $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  с 1,10-фенантролином протекает на первый взгляд аналогично. ИК-спектр неочищенного продукта в карбонильной области

демонстрирует две сильные полосы при 2025.1 и 1901.7  $\text{см}^{-1}$ , что типично для фрагмента *fac*- $^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3^+$ . При перекристаллизации из раствора в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  удалось получить кристаллы пригодные для рентгеноструктурного анализа (рисунок 10). Порошковая дифрактограмма, осадка полученного в реакции  $[\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_5]$  с 1,10-фенантролином, показывает, что  $[\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{phen})_2(\text{CO})_2]^{99}\text{TcO}_4$  не является основным продуктом.

$[\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_5]$  оказывается относительно стабильным по отношению к термическому декарбонилированию. В растворе гексана он выдерживает нагревание до температуры кипения гексана ( $68.7^\circ\text{C}$ ) в инертной атмосфере, но при нагревании в присутствии кислорода воздуха постепенно превращается в  $^{99}\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$  без признаков образования  $^{99}\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$ . А уже при  $270^\circ\text{C}$   $[\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_5]$  разлагается до металлического технеция, это свойство пентакарбонилгидрида технеция позволяет применять его в качестве исходного вещества для нанесения технециевых покрытий.

Обобщенная схема получения  $[\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_5]$  и его химических превращений представлена на рисунке 11.

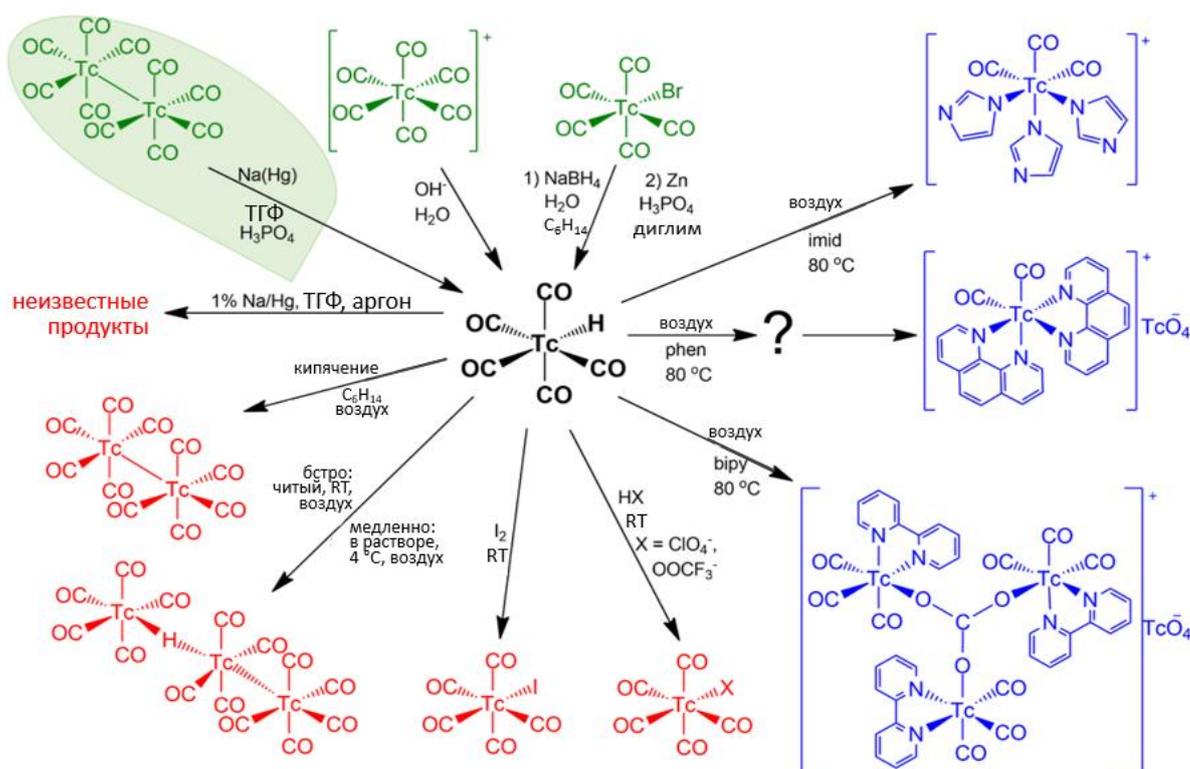


Рисунок 11. Методы синтеза и реакции  $[\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_5]$  и  $^{99}\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$ . Зеленой тенью выделена процедура, описанная в работе [9].

В третьем разделе основной части обсуждается возможность применения  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  в качестве прекурсора для нанесения металлических покрытий технеция-99 методом осаждения из газовой фазы.

В данной работе был продемонстрирован способ нанесения покрытий металлического технеция-99 с применением  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  и исследовано влияние условий нанесения и отжиг на характеристики осаждаемого покрытия. С этой целью были изготовлены 6 различных образцов покрытия металлического технеция-99, нанесенных с применением  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  в качестве прекурсора при температурах 300, 400 и 500°C, а также произведен отжиг в вакууме при 700°C. Нанесение производили на опытной установке (рисунок 12), пентакарбонилгидрид технеция-99 переходил в газовую фазу при комнатной температуре и переносился к нагретой подложке током аргона.

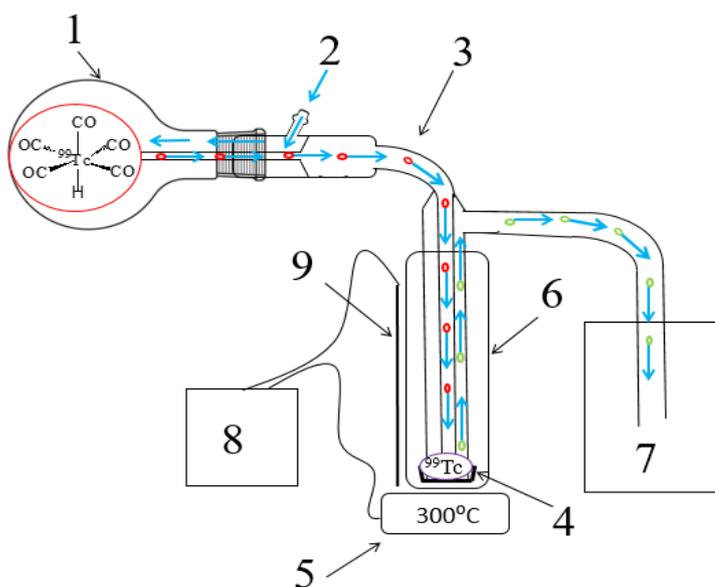
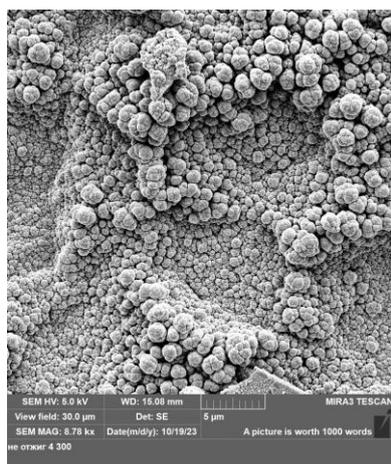


Рисунок 12. Схема опытной установки нанесения технециевого покрытия методом МОСVD: 1 – Колба с раствором  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  в гексане; 2 – поток аргона; 3 – кварцевая трубка; 4 – подложка; 5 – печь; 6 – защитный сосуд; 7 – поглотитель  $\text{HNO}_3$ ; 8 – терморегулятор; 9 – термопара.

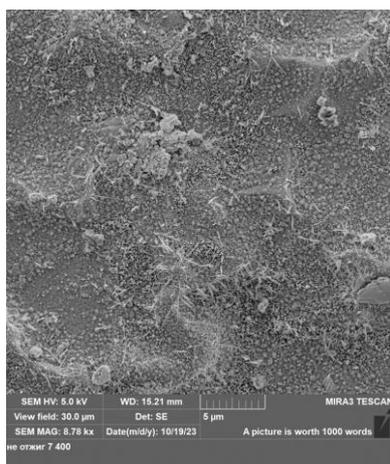
Было показано, что повышение температуры нанесения структурирует покрытие. Дифрактограммы покрытий, нанесенных при различных температурах, указывают на то, что при температурах 300 и 400°C образуются аморфные покрытия, а при 500°C можно наблюдать пики, соответствующие металлическому

технецию-99. Отжиг структурирует покрытия, дифрактограммы отожженных образцов подтверждают химический состав нанесенных покрытий технеция-99.

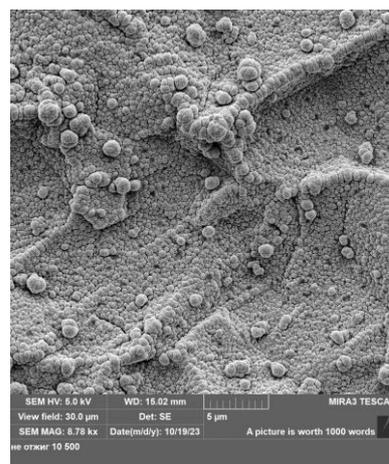
С помощью электронного сканирующего микроскопа были исследованы поверхности образцов. Можно сделать вывод, что пленки металлического технеция формируются по механизму островкового роста, а отжиг уменьшает агломераты, делая покрытие более равномерным (рисунок 13).



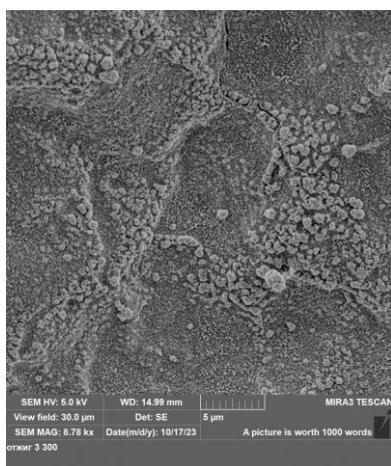
Неотожженное 300°C



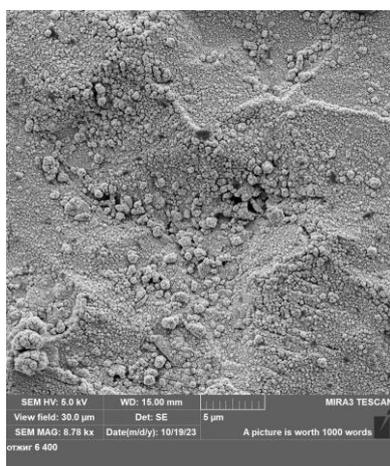
Неотожженное 400°C



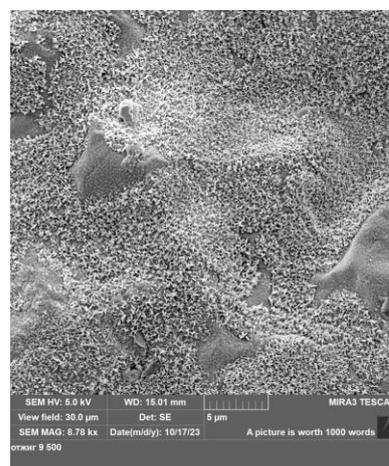
Неотожженное 500°C



Отожженное 300°C



Отожженное 400°C



Отожженное 500°C

Рисунок 13. Фотографии поверхности образцов покрытий металлического технеция-99 с увеличением 8.78 кх.

### Выводы

1. Установлен механизм гидролиза  $[^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]\text{ClO}_4$  в щелочной среде, который заключается в нуклеофильной атаке  $\text{OH}^-$  группой карбонильного атома углерода  $[^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$ . Показано, что  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  образуется в качестве интермедиата и может быть выделен путем экстракции гексаном в процессе реакции гидролиза.

2. Установлено, что продуктом реакции гидролиза  $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]\text{ClO}_4$  в однофазной системе является  ${}^{99}\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{12}$ . Данный кластер впервые выделен и охарактеризован методом рентгеноструктурного анализа.
3. Разработана процедура синтеза  $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]\text{ClO}_4$  при атмосферном давлении, заключающаяся в карбонилировании  $[\text{}^{99}\text{TcBr}(\text{CO})_5]$  током CO в присутствии хлорида алюминия в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .
4. Разработана процедура синтеза  $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  с выходом до 88.2%, заключающаяся в восстановлении  $[\text{}^{99}\text{TcBr}(\text{CO})_5]$  боргидридом натрия в двухфазной системе вода-углеводород.
5. Установлено, что  $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  не взаимодействует с сильными основаниями и слабыми кислотами, что указывает на ковалентный характер Tc-H.
6. Установлено, что  $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  реагирует с сильными кислотами (хлорная и трифторуксусная) с образованием  $[\text{}^{99}\text{TcX}(\text{CO})_5]$  (где  $\text{X} = \text{ClO}_4^-, \text{CF}_3\text{COO}^-$ ).
7. Установлено, что  $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  вступает в реакции замещения карбонильных групп только после окислительного разрыва связи Tc-H. При взаимодействии  $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  с 2,2'-бипиридином при нагревании в толуоле в присутствии воздуха выделен и структурно охарактеризован основной продукт,  $[\text{CO}_3(\text{}^{99}\text{Tc}(\text{bipy})(\text{CO})_3)_3]\text{}^{99}\text{TcO}_4$ . При проведении аналогичной реакции с 1,10-фенантролином выделен и структурно охарактеризован  $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{phen})_2(\text{CO})_2]\text{}^{99}\text{TcO}_4$  в качестве минорного продукта. Аналогичная реакция с имидазолом привела к образованию  $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{imid})_3(\text{CO})_3]^+$ .
8. Установлено, что  $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  вступает в реакции с мягкими окислителями, такими как  $\text{I}_2$ , с образованием  $[\text{}^{99}\text{TcI}(\text{CO})_5]$ .
9. Установлено, что  $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  устойчив при нагревании в инертной атмосфере, однако в присутствии кислорода воздуха переходит в  ${}^{99}\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$ .
10. Предложен способ нанесения покрытий металлического технеция-99 путем термолиза паров  $[\text{}^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  на подложке, нагретой до температуры 300°C.
11. Разработана процедура синтеза  $[\text{}^{99\text{m}}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ , заключающаяся в восстановлении  $[\text{}^{99\text{m}}\text{TcI}(\text{CO})_5]$  боргидридом натрия в воде. Продукт охарактеризован методом ВЭЖХ.

### Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных РИНЦ (RSCI), Web of Science, Scopus.

1. Miroslavov A.E., Shishkina (Sakhonenkova) A.P., Sidorenko G.V., Gurzhiy V.V., Maltsev D.A., Kurysheva E.V., Hydrolysis of Hexacarbonyltechnetium(I) Cation: Formation and Structure of Technetium Carbonyl Hydride  $^{99}\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$  // Inorganic Chemistry. 2020. No. 59. V. 13. P. 9239 (DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c01145), (WoS, Q1, JIF 4.30, 0.76 п.л./30%)
2. Sakhonenkova A.P., Slastihina P.V., Sidorenko G.V., Tyupina M. Yu., Miroslavov A.E., Synthesis of  $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$  Cation under Ambient Conditions // ChemistrySelect. 2022. V. 7. P. e20220112 (DOI: 10.1002/slct.202201128), (WoS, Q2, JIF 1.90, 0.55 п.л./40%)
3. Sakhonenkova A.P., Miroslavov A.E., Sidorenko G.V., Alberto R., Besmer M.L., Gurzhiy V.V., Tyupina M.Yu., Existence and properties of  $[\text{TcH}(\text{CO})_5]$  // Organometallics. 2024. No. 11. V. 43. P. 1233 (DOI: 10.1021/acs.organomet.4c00083), (WoS, Q1, JIF 2.60, 1.73 п.л./60%)

Прочие публикации:

4. Шишкина А.П., Устойчивость гексакарбонила технеция (I) в биологической среде // Материалы XXVI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных “Ломоносов-2019”, секция “Химия”. Москва, 2019. С.770.
5. Шишкина А.П., Поведение гексакарбонила технеция (I) в физиологических условиях // Сборник тезисов международной научно-технической школы-семинара по ядерным технологиям для молодых ученых, специалистов, студентов и аспирантов. Екатеринбург, 2019. С.88-89.
6. Shishkina A.P. Technetium pentacarbonyl hydride preparation without reducing agents // Abstracts from the Conference celebrating 10 Years of Operation of the Center of Excellence “German-Russian Interdisciplinary Science Center” (G-RISC). 10 Years of G-RISC and Beyond. Berlin, 2019. P. 21.

7. Сахоненкова А.П., Мирославов А.Е. Синтез и гидролиз гексакарбонила технеция (I) // Сборник научных статей по материалам VI Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых “Химия: достижения и перспективы”. Ростов-на-Дону–Таганрог, 2021. С.660-661.
8. Сахоненкова А.П. Получение покрытий металлического  $^{99}\text{Tc}$  при термоллизе  $^{99}\text{TcN}(\text{CO})_5$  // IX научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов атомной отрасли «Команда-2021». Сборник тезисов «Молодежные решения для достижения лидерства атомной отрасли на мировом энергетическом рынке в эпоху трансформации экономики» Санкт-Петербург, 2021. С.52-54.
9. Сахоненкова А.П., Мирославов А.Е. Нанесение покрытий металлического технеция методом химического осаждения из газовой фазы // Сборник материалов Всероссийская конференция по естественным и гуманитарным наукам с международным участием «Наука СПбГУ – 2021». Санкт-Петербург, 2021. С.399.
10. Сахоненкова А.П. Синтез и термическое разложение  $^{99}\text{TcN}(\text{CO})_5$  // Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2021», секция “Химия”, Подсекция “Радиохимия и радиозэкология”. Москва, 2021.
11. Сахоненкова А.П. Синтез гексакарбонила технеция (I) при атмосферном давлении // Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2022», секция “Химия”, Подсекция “Радиохимия и радиозэкология”. Москва, 2022.
12. Сахоненкова А.П., Мирославов А.Е., Сидоренко Г.В., Шатковский Д.П. Пентакарбонил гидрид технеция: синтез и реакционная способность // В книге: Радиохимия-2022. X Российская конференция с международным участием. Санкт-Петербург, 2022. С. 47.
13. Сахоненкова А.П. Реакционная способность гидрида пентакарбонила технеция (I) // Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2023», секция “Химия”, Подсекция “Радиохимия и радиозэкология”. Москва, 2023.
14. Сахоненкова А.П., Мирославов А.Е., Тюпина М.Ю., Хохлова А.Р., Баланцев И.В. Синтез и свойства гидрида пентакарбонила технеция-99 // Сборник тезисов

международной научно-практической конференции молодых ученых и специалистов атомной отрасли «Команда-2023» Часть 2. Санкт-Петербург, 2023. С.129-130.

15. Сахоненкова А.П. Гидридный лиганд пентакарбонилагирида технеция-99 // Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2024», секция “Химия”, Подсекция “Радиохимия и радиоэкология”. Москва, 2024.

### Список цитируемой литературы

1. Liu B., Huang L., Tu J., Liu F., Cao Q., Jia R., Li X., Cai J. Technetium transmutation in thin layer coating on PWR fuel rods // Progress in Nuclear Energy, 2015, Vol. 85, P. 375-383.

2. Lukens W.W., Shuh D.K., Schroeder N.C., Ashley K.R. Behavior of Technetium in Alkaline Solution: Identification of Non-Per technetate Species in High-Level Nuclear Waste Tanks at the Hanford Reservation // Nuclear Waste Management: ACS Symposium Series. – American Chemical Society, 2006. – Vol. 943. – 943. – Behavior of Technetium in Alkaline Solution. – P. 302-318.

3. Lukens W.W., Shuh D.K., Schroeder N.C., Ashley K.R. Identification of the Non-Per technetate Species in Hanford Waste Tanks, Tc(I)–Carbonyl Complexes // Environmental Science & Technology, 2004, Vol. 38, No. 1, P. 229-233.

4. Chatterjee S., Holfeltz V.E., Hall G.B., Johnson I.E., Walter E.D., Lee S., Reinhart B., Lukens W.W., Machara N.P., Levitskaia T.G. Identification and Quantification of Technetium Species in Hanford Waste Tank AN-102 // Analytical Chemistry, 2020, Vol. 92, No. 20, P. 13961-13970.

5. Chatterjee S., Hall G.B., Engelhard M.H., Du Y., Washton N.M., Lukens W.W., Lee S., Pearce C.I., Levitskaia T.G. Spectroscopic Characterization of Aqua [*fac*-Tc(CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> Complexes at High Ionic Strength // Inorganic Chemistry, 2018, Vol. 57, No. 12, P. 6903-6912.

6. Alberto R., Schibli R., Schubiger P.A., Abram U., Hübener R., Berke H., Kaden T.A. A simple single-step synthesis of [<sup>99</sup>Tc<sub>3</sub>H<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] from [<sup>99</sup>TcO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> and its X-ray crystal structure. Application to the production of no-carrier added [<sup>188</sup>Re<sub>3</sub>H<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] // Chemical Communications, 1996, No. 11, P. 1291-1292.

7. Sidorenko G.V., Miroslavov A.E., Grigor'ev M.S., Gurzhiy V.V., Lumpov A.A., Mikhalev V.A., Suglobov D.N. Hydrolysis of  $\text{Tc}(\text{CO})_6^+$  Cation in Aqueous Solutions. Crystal and Molecular Structures of the Identified Products:  $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$  and  $\text{Tc}_3\text{H}_3(\text{CO})_{12}$ , 2011, Vol. 53, No. 1, P. 42-47.
8. Zuhayra M., Lützen U., Lützen A., Papp L., Henze E., Friedrichs G., Oberdorfer F. C–H Bond Activation of Coordinated Pyridine: Ortho-Pyridyl-Ditechnetiumhydridocarbonyl Metal Cyclus. Crystal Structure and Dynamic Behavior in Solution//*Inorganic Chemistry*, 2008, Vol. 47, No. 21, P. 10177-10182.
9. Cook J., Davison A., Davis W.M., Jones A.G. Insertion Chemistry of  $\text{HTc}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$  // *Organometallics*, 1995, Vol. 14, P. 650-655.
10. Jungfer M.R., Elsholz L., Abram U. Technetium Hydrides Revisited: Syntheses, Structures, and Reactions of  $[\text{TcH}_3(\text{PPh}_3)_4]$  and  $[\text{TcH}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$  // *Organometallics*, 2021, Vol. 40, No. 18, P. 3095-3112.
11. Kaden L., Findeisen M., Lorenz B., Schmidt K., Wahren M.  $\text{HTc}(\text{N}_2)(\text{dppe})_2$  as starting material for mixed-ligand complexes of technetium(I)// *Inorganica Chimica Acta*, 1992, Vol. 193, No. 2, P. 213-215.
12. Salsi F., Hagenbach A., Figueroa J.S., Abram U.  $\text{Na}[\text{Tc}(\text{CO})(\text{CN}^p\text{-F-Ar}^{\text{DArF}_2})_4]$ : an isocyanide analogue of the elusive  $\text{Na}[\text{Tc}(\text{CO})_5]$  // *Chemical Communications*, 2023, Vol. 59, No. 27, P. 4028-4031.
13. Besmer M.L., Braband H., Fox T., Spingler B., Sattelberger A.P., Alberto R. Binding Small Molecules to a cis-Dicarbonyl  $^{99}\text{TcI-PNP}$  Complex via Metal–Ligand Cooperativity//*Inorg. Chem.*, 2023, No. 62, P. 10727-10735.
14. Hileman J.C., Huggins D.K., Kaesz H.D. Derivatives of Technetium Carbonyl. Synthesis and Properties of the Carbonyl Halides and the Pentacarbonyl Hydride//*Inorganic Chemistry*, 1962, Vol. 1, No. 4, P. 933-938.
15. Schwochau K. Technetium: Chemistry and Radiopharmaceutical Applications. – Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2000.
16. Hieber W., Lux F., Herget C. Über Kohlenoxidverbindungen des Technetiums//*Zeitschrift für Naturforschung B*, 1965, Vol. 20, No. 12, P. 1159-1165.

17. Miroslavov A.E., Braband H., Sidorenko G.V., Stepanova E.S., Lumpov A.A., Alberto R. Synthesis of [ $^{99}\text{TcX}(\text{CO})_5$ ] (X = Cl, Br, I) at ambient pressure//Journal of Organometallic Chemistry, 2018, Vol. 871, P. 56-59.
18. Urbancic M.A., Shapley J.R., Sauer N.N., Angelici R.J. Pentacarbonylhydridorhenium//Inorganic Syntheses/ ed. R.J. Angelici. – Wiley, 1990. – Vol. 28. – P. 165-168.
19. Edgell W.F., Risen Jr. W.M. The Mass Spectrum and Preparation of Pure Manganese Pentacarbonyl Hydride//J. Am. Chem. Soc., 1966, Vol. 88, No. 23, P. 5451-5454.
20. Rosal del I., Maron L., Poteau R., Jolibois F. DFT calculations of  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shifts in transition metal hydrides//Dalton Trans., 2008, No. 30, P. 3959-3970.
21. Miroslavov A.E., Gorshkov N.I., Lumpov A.L., Yalfimov A.N., Suglobov D.N., Ellis B.L., Braddock R., Smith A.-M., Prescott M.C., Lawson R.S., Sharma H.L. Evaluation of  $^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{CO})_5\text{I}$  as a potential lung perfusion agent//Nuclear Medicine and Biology, 2009, Vol. 36, P. 73-79.
22. Morris R.H. Estimating the Acidity of Transition Metal Hydride and Dihydrogen Complexes by Adding Ligand Acidity Constants//J. Am. Chem. Soc, 2014, Vol. 136, No. 136, P. 1948-1959.

### **Благодарности**

Автор выражает глубокую благодарность за руководство и помощь на всех этапах выполнения работы научному руководителю д.х.н. А.Е. Мирославоу, за ценные советы при планировании исследования и научную экспертизу д.х.н. Сидоренко Г.В.. Автор благодарит сотрудников АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина» (к.х.н. Тюпину М.Ю.) за дискуссии и поддержку, а также Санкт-Петербургского государственного университета (д. г.-м.н. Гуржия В.В.) за помощь в расшифровке данных рентгено-структурного анализа. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00057).