

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина  
Российской академии наук

На правах рукописи

ВОЛКОВ  
Михаил Александрович

НОВЫЕ АСПЕКТЫ КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ ТЕХНЕЦИЯ В  
РАЗЛИЧНЫХ СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ

1.4.13 — Радиохимия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Москва — 2025

Работа выполнена в ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, в лаборатории химии технеция

**Официальные оппоненты:**

Доктор химических наук

**Новиков Александр Павлович**

главный научный сотрудник, заведующий лабораторией радиохимии окружающей среды, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук;

Доктор химических наук

**Алиханян Андрей Сосович**

заведующий лабораторией физических методов исследования строения и термодинамики неорганических соединений, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова российской академии наук;

Доктор химических наук

**Ананьев Алексей Владиленович**

главный научный сотрудник, А.О. "Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара".

**Ведущая организация:** Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Защита состоится «\_\_» \_\_\_\_\_ 2025 г. в \_\_ часов \_\_ мин на заседании Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций 24.1.141.01 (г. Москва) по адресу: 119991 Москва, Ленинский проспект, дом 31/4 - ИФХЭ РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФХЭ РАН.

Автореферат диссертации разослан \_\_\_\_ \_\_\_\_\_ 2025

С авторефератом можно ознакомиться на сайте <http://www.phyche.ac.ru>.

Ученый секретарь

Диссертационного совета ВАК 24.1.141.01,

канд. хим. наук

Н.П. Платонова

[npplatonova@yandex.ru](mailto:npplatonova@yandex.ru)

## Актуальность

Технеций — искусственный элемент, который не имеет стабильных изотопов. Наиболее распространенный изотоп  $^{99}\text{Tc}$  ( $T_{1/2} = 2,12 \times 10^5$  лет,  $A = 635$  Бк/мкг,  $E_{\max} = 290$  КэВ) почти не встречается в природе и накапливается в ядерных реакторах. Содержание технеция среди продуктов деления ядерного топлива составляет около 6 %, что обуславливает интерес к этому элементу с точки зрения технологий процессов переработки отработавшего ядерного топлива.

Реакторный изотоп  $^{99}\text{Tc}$  в настоящее время не находит промышленного применения и рассматривается лишь как мишенный материал для изготовления стабильного  $^{100}\text{Ru}$  или как компонент матриц для захоронения радиоактивных продуктов различных типов. Основное применение находит метастабильный ядерный изомер  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  ( $T_{1/2} = 6$  часов) в качестве медицинского изотопа. Однако из-за короткого периода полураспада и, как следствие, высокой активности, накопить впрок  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  и отрабатывать на нем методы синтеза радиофармпрепаратов, не представляется возможным.

Технеций обладает богатой химией и насчитывает 9 только целочисленных степеней окисления. Большое количество окислительно-восстановительных переходов обуславливает высокую лабильность его соединений и, как следствие, зачастую непредсказуемость химического поведения в растворах, в том числе и в процессах гидрометаллургической переработки отработавшего топлива. Несмотря на то, что со времен открытия технеция (1937 год) прошло более 88 лет, в его химии, остаются белые пятна и дискуссионные аспекты его поведения. Среди нерешенных вопросов химии технеция в первую очередь являются синтез и изучение свойств простейших солей (комплексов) органических и минеральных кислот, особенности поведения соединений в концентрированных растворах, методы стабилизации тех или иных форм координационных соединений в различных степенях окисления, а также подбор условий стабилизации конкретных типов соединений с целью развития подходов радиофармацевтики.

Развитие методов и подходов к химии элементов подгруппы марганца за последнее десятилетие привело к открытию нескольких новых классов соединений технеция: полиоксометаллаты, смешанные ангидриды, нитриды, а также новые аллотропные модификации чистого металла. Однако, многие процессы, связанные с восстановлением семивалентного технеция, являются дискуссионными, поскольку единого мнения о природе реакций нет. Одним из таких аспектов являются процессы «самовосстановления» концентрированных растворов технециевой кислоты или кристаллического пертехнетата аммония. Выдвинутые гипотезы основываются на радиолитических процессах, однако этот довод является весьма спорным.

В свете вышесказанного можно сделать заключение, что развитие подходов и методов в химии технеция и, в частных случаях, его химического аналога рения, является актуальной задачей для синтетической и фундаментальной химии. Кроме того, исследование процессов и технологий, с участием технеция, сопряжено с развитием современных методов переработки отработавшего топлива, ядерно-медицинских применений и других областей потенциального использования элемента. Это делает поставленную в диссертации задачу актуальной.

**Цель работы** – Установление основных закономерностей реакций соединений Tc(VII) с восстановителями в неводных средах. Выделение, анализ и изучение химических и физических свойств начальных, промежуточных и конечных продуктов восстановительных процессов.

**Для достижения цели работы были поставлены следующие задачи.**

1. Установление природы и строения соединений Tc(VII) и Re(VII) на начальных стадиях процессов восстановления в водных и неводных средах. Анализ возможных побочных реакций Tc(VII) и Re(VII) протекающих без восстановления. Синтез, анализ и моделирование начальных технецийсодержащих продуктов.

2. MALDI-спектрометрия маточных растворов и конечных продуктов процессов восстановления соединений Tc(VII) в водных и неводных средах. Выявление основных паттернов поведения и интерпретация мультиплетов (шаблонов) различных классов соединений технеция в условиях лазерной ионизации без использования органических матриц.
3. Направленный синтез и анализ строения новых соединений технеция в условиях восстановления Tc(VII) ангидридами карбоновых кислот; выявление особенностей протекания процессов синтеза карбоксилатов в зависимости от условий проведения реакции и природы используемого карбоксилата. Выявление возможных побочных продуктов, установление основных закономерностей процессов. Изучение свойств карбоксилатов технеция и рения.
4. Синтез и анализ строения комплексных соединений технеция в условиях восстановления Tc(VII) в неводных и водных растворах галогеноводородных кислот; выявление особенностей протекания процессов синтеза в зависимости от строения стабилизирующих лигандов, а также влияния растворителя на конечные продукты реакции. Выявление возможных побочных продуктов и интермедиатов восстановительных процессов.
5. Направленный синтез, анализ строения и некоторых химических свойств новых соединений Tc(IV). Выявление особенностей и условий протекания реакций обмена лигандов в гексагалогенотехнетатах.
6. Выявление особенностей реакций восстановления соединений технеция газообразными восстановителями. Основные закономерности образования металлического технеция и его карбидных форм. Анализ возможных квазистабильных фаз, побочных продуктов и интермедиатов.

7. Анализ термохимического поведения соединений технеция в различных степенях окисления, а также некоторых предполагаемых матричных материалов.

**Объектом исследования** являлись соединения технеция в процессах восстановления в водных и неводных средах. В качестве восстановителей были рассмотрены галогеноводородные кислоты, серосодержащие органические соединения, некоторые азотсодержащие органические гетероциклы, ангидриды карбоновых кислот, а также некоторые газообразные восстановители: водород, метан, пропан.

### **Научная новизна.**

- В работе описаны условия, методы получения, кристаллическая структура, некоторые физические и химические свойства 94 новых соединений технеция, рения и некоторых других элементов. В работе описано около 10% всех известных кристаллических структур органических солей и комплексов технеция представленных в кристаллографических банках данных.
- Впервые описан новый класс соединений рения – полиоксоренаты. Выявлены основные закономерности их синтеза и изучены сопутствующие реакции, не сопровождающиеся процессами восстановления. Изучены спектроскопические, термохимические и другие свойства нового класса соединений. На основании полученной кристаллографической и масс-спектрометрической информации сформулированы предположения о строении технециевой кислоты в ее концентрированных растворах.
- Выявлены закономерности восстановительных процессов, протекающих в концентрированных растворах технециевой кислоты. Показана фотохимическая природа образования тяжелых полиоксотехнет-анионов  $Tc_{20}O_{68}^{4-}$ .

- Впервые описаны методы синтеза карбоксилатных полиядерных оксокластеров технеция в степенях окисления от +7 до +2,5. Детально изучены основные закономерности реакции, выделены промежуточные продукты. На основании теоретического моделирования и спектроскопии электронного поглощения сформулирован механизм реакции и высказаны предположения об интермедиатах. Изучены термодинамические, масс-спектрометрические, некоторые физические и химические свойства нового класса соединений технеция.
- Выявлены основные закономерности образования мономерных и олигомерных комплексов технеция в процессах восстановления пертехнетатов в неводных и водных растворах галогенводородных кислот. Показано влияние природы стабилизирующих лигандов и растворителя на строение комплексных соединений TcO и TcN комплексов. Выявлены основные закономерности образования цис- и транс- технецильных и технитрильных комплексов с участием N-донорных гетероциклов различного строения. Впервые выделены биядерные трехмостиковые комплексы Tc(V) с азотсодержащими лигандами различного строения.
- Выявлены закономерности процессов восстановления соединений Tc(VII) серосодержащими восстановителями до соединений Tc(V) и Tc(III). Выделены конечные и некоторые промежуточные и побочные продукты процессов, а также изучены их свойства.
- Выявлены основные закономерности восстановления соединений технеция водородом, пропаном и метаном. Впервые получена в чистом виде квазистабильная фаза кубического технеция, показаны температурные интервалы ее существования. Впервые предложен беспылевой метод синтеза стехиометрических карбидных технециевых материалов - перспективных матриц для трансмутации и захоронения технеция.

- В работе впервые приводятся данные MALDI-спектрометрии для всех пертехнетатов щелочных металлов, полиоксотехнетата, набора органических солей гексабромотехнетатов, гексахлоротехнетатов, а также карбоксилатов технеция в нескольких степенях окисления. Выявлены мультиплеты-шаблоны в MALDI-спектрах и дана их формульная интерпретация для пертехнетатов, политехнетатов, перренатов, полиренатов, гексабромотехнетатов, гексахлоротехнетатов и карбокситехнетатов. Показано влияние строения комплекса на поведение анионов в условиях лазерной ионизации.

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

1. Процесс «самовосстановления» концентрированной технециевой (более 5 М) кислоты протекает в присутствии воды с образованием полиоксометаллатов, содержащих одиноктаэдрические фрагменты МО<sub>6</sub>. Восстановление в меньшей степени связано с радиолитическими процессами и носит фотолитический характер.
2. В растворах ангидридов карбоновых кислот процессы ацилирования приводят к изменению степеней окисления от +7 до +2,5, при этом стабилизируются олигомерные и полимерные карбоксилаты. Восстановительный процесс является концентрационно-зависимым и фотолитическим. В зависимости от состава ангидрида стабилизируются карбоксилаты Tc(VII), Tc(V,IV), Tc(IV), Tc(II,III).
3. В неводных средах восстановление Tc(VII) галогеноводородными кислотами происходит преимущественно до Tc(V). В присутствии атомарного азота, образующегося *in situ*, стабилизируются комплексы Tc(VI)N<sup>3+</sup>. В зависимости от строения N-донорного гетероциклического лиганда стабилизируются олигомерные, димерные или мономерные комплексы: цис- и транс-изомеры координационного окружения металла.

4. В водных растворах восстановление  $Tc(VII)$  галогеноводородными кислотами приводит к образованию относительно инертных гексагалогенотехнетатов. Дальнейшее термохимическое восстановление соединений  $TcHal_6^{2-}$  приводит к поэтапному восстановлению металла до металла с образованием нескольких интермедиатов. Интермедиаты, продукты термохимического восстановления и интервалы температур не зависят от природы галогена.
5. В процессах восстановления  $Tc(VII)$  серосодержащими восстановителями стабилизируются нечетные степени окисления  $Tc(V)$  и  $Tc(III)$ . Применение диэтилдитиокарбаматов приводит к образованию комплексов, где металл находится в редких или нехарактерных координационных полиэдрах. Наличие серы в координационном окружении металла может приводить к образованию низковалентных сульфидов в процессах термохимического восстановления комплексов или композитов.
6. В процессах термохимического восстановления водородом пертехнетатов или других соединений технеция образуется квазистабильная модификация металлического технеция. Фазовый переход ГЦК→ГПУ происходит при температуре 350 °С.
7. Термохимическое восстановление  $Tc(VII)$  аргон-пропана или аргон-метана приводит к образованию однофазных карбидов.

**Научно-практическая значимость.** Описанные в работе соединения, методы синтеза и предложенные закономерности восстановительных процессов являются фундаментальной базой для направленного синтеза новых классов соединений: полиоксотехнетаты, полиоксоренаты, олигокарбоксилаты и олигогалогениды  $Tc(V)$ . Предложенные в работе синтетические методы могут быть использованы для создания новых типов фармакофоров и радиофармпрепаратов на основе новых классов соединений технеция с применением новых методов стабилизации химических форм. Изложенные в

работе особенности химического и термохимического поведения соединений технеция могут быть использованы на предприятиях ядерного топливного цикла при обращении с технециевыми концентратами в процессах формирования трансмутационных мишеней или матриц для захоронения ПД. Выявленные в работе масс-спектрометрические шаблоны поведения различных классов соединений технеция могут быть использованы как аналитические метки для идентификации ультрамалых концентраций технеция в природных и технологических материалах различной природы. Полученная в работе информация о синтезе и термохимическом поведении квазистабильных формах металлического технеция и его карбида может быть использована для создания каталитических конвекторов риформинга природного газа.

**Методология диссертационного исследования и достоверность полученных результатов работы.** В работе использовались методы анализа веществ и материалов: рентгенофазовый анализ (РФА), рентгеноструктурный анализ (РСА), инфракрасная спектроскопия (ИК), спектроскопия электронного поглощения (УФ-Вид), спектроскопия электрон-парамагнитного резонанса (ЭПР), рентгенофлуоресцентная спектроскопия (РФЛА). Растворимость и распределение технеция определяли методом жидкостной сцинтилляции (ЖС) с учетом удельной активности технеция. В отдельно взятых случаях концентрации технеция и рения в растворах определялись методом ICP-MS. Термохимические свойства полученных материалов изучались методом дериватографии совмещенной с калориметрией (ТГ-ДСК). В отдельно взятых случаях дериватография совмещалась с масс-спектрометрией отводимых газовых продуктов термолиза. Морфологию полученных материалов изучали с помощью электронной микроскопии, совмещенной с рентгеноспектральным микроанализом (СЭМ+РСМА). Масс-спектрометрия маточных растворов и полученных продуктов проводилась методом MALDI-спектрометрии без использования органических матриц. Синтезы материалов осуществлялись

согласно передовым мировым исследованиям в области химии переходных металлов и радиохимии. Математическое моделирование предполагаемых интермедиатов и их спектрохимических свойств осуществлялось согласно рекомендованным в современной литературе алгоритмам с использованием современного программного обеспечения. Полученные данные не противоречат друг другу и хорошо согласуются с литературными источниками. Результаты исследований опубликованы в ведущих мировых журналах и проходили многократное рецензирование.

**Диссертация соответствует следующим пунктам паспорта специальности**

**1.4.13. «Радиохимия» (химические науки):**

- Соединения радиоактивных элементов. Синтез. Строение. Свойства. Окислительно-восстановительные реакции радиоактивных элементов.
- Состояние и распределение радионуклидов в различных фазах. Процессы фазообразования и коллоидообразования
- Методы выделения, разделения и очистки радиоактивных элементов и изотопов. Экстракционные, сорбционные, электрохимические, хроматографические процессы разделения в радиохимии. Ядерно-физические методы в радиохимии
- Определение радиоактивных элементов и изотопов. Методы радиохимического анализа. Авторадиография. Аналитический контроль радиохимических производств. Радиохимические аспекты радиационной безопасности.
- Химия ядерного топлива. Научные основы радиохимической технологии и проблемы обращения с радиоактивными отходами. Радиохимические аспекты ядерной трансмутации.
- Применение радионуклидов в химии и химической технологии. Метод радиоактивных индикаторов. Химические аспекты использования радионуклидов в биологии и медицине.

**Личный вклад автора** заключается в непосредственном выборе направления, планировании работы, постановке задач исследования и разработке подходов и методов их решения. Автором лично и под его руководством были выполнены синтезы всех полученных в работе соединений и материалов. Автором были определены основные закономерности протекания химических процессов, изложенных в диссертации. При участии автора были определены кристаллические структуры всех описанных соединений. Под руководством автора был проведен анализ химических и физических свойств большинства полученных соединений. Лично автором и при участии консультантов была проведена интерпретация полученных данных масс-спектрометрии, термогравиметрии, спектроскопии электронного поглощения, инфракрасной спектроскопии, XANES-EXAFS спектроскопии, и других проведенных физических и физико-химических анализов. Автором лично проведен подробный анализ литературы и написана настоящая диссертация.

Автор являлся руководителем хоздоговора №3424 «Разработка основ метода взрывобезопасной технологии бесконтактной конверсии технециевых концентратов в перспективные мишенные материалы: металлический технеций и его низкоуглеродистый карбид», в ходе которых были получены результаты по теме диссертации. Автор являлся Руководителем гранта РФФИ № 23-73-01068 «Исследование влияния геометрии и природы органических лигандов или катионов на образование и проявления невалентных взаимодействий соединений технеция и рения», в ходе которого были получены некоторые результаты по теме диссертации.

**Апробация.** Результаты работы представлены в виде устных и стендовых докладов на профильных конференциях, в том числе международных и с международным участием:

Сборник: The 5th China-Japan Academic Symposium on Nuclear Fuel Cycle (ASNFC 2019) (2019 год, Харбин, Китай); Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2021» (2021 год, Москва, Россия); XXIII

Всероссийская школа-конференция молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология» (2024 год, Московская область, Россия); 2-я Школа молодых ученых «Научные основы завершающих стадий ядерного топливного цикла» (2024 год, московская область, Россия); XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (2024 год, Сочи, Россия); XI Национальная кристаллохимическая конференция (2024 год, Нальчик, Россия); XXVII Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием) (2024 год, Нижний Новгород, Россия); Актуальные проблемы неорганической химии: энергия+ (АПНХ2023) (2023 год, московская область, Россия); Школа молодых ученых «Научные основы завершающих стадий ядерного топливного цикла» (2023 год, московская область, Россия); Химия и химическая технология в XXI веке (2023 год, Томск, Россия); XXX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023» (2023 год, Москва, Россия); The Sixth International Scientific Conference “Advances in Synthesis and Complexing” (2022 год, Москва, Россия); X Российская конференция с международным участием «Радиохимия-2022», (2022 год, Санкт-Петербург, Россия); Всероссийская Конференция (Семинар (workshop)): совместного заседания Научного совета по физической химии РАН, Химического факультета МГУ и МРНЦ ФГБУ «НМИЦ радиологии» Минздрава России по теме «Научные вызовы и практические перспективы российской радиофармакологии» (2023 год, Москва, Россия); МКХТ -2022 (2022 год, Москва, Россия); XVI Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН ФИЗИКОХИМИЯ — 2021 (2021 год, Москва, Россия).

**Публикации.** Автор имеет **57** публикаций, из них по теме диссертации **23** печатная работа, из них **21** в журналах, входящих в международные базы данных Web of science и Scopus.

**Структура работы.** Диссертация состоит из введения и 8 глав: литературного обзора и 7 глав, содержащих описание работы, содержит 207 рисунков, 66

таблиц, 545 литературных источников. Диссертация изложена на 423 страницах текста.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** коротко описаны направления химии и технологии технеция, которые считаются актуальными среди научных коллективов, связанных с этим элементом. Сформулированы актуальность работы, цели и задачи исследований, а также тезисы, выносимые на защиту. Даны оценка научной и практической значимости результатов, полученных автором.

В первой главе приводится **литературный обзор** строения, методов синтеза и анализа наиболее значимых соединений технеция и его химического аналога рения. Приведены некоторые статистические данные по различным классам комплексов и солей технеция в различных степенях окисления. Отдельное внимание уделено тем соединениям и системам на основе технеция, на которые делается акцент в диссертации. Проведено разделение всех известных кристаллических структур по степеням окисления. Подробно изложены все известные аспекты поведения полиоксотехнетатов и полиоксоренатов в растворах и кристаллах. Показано, что гипотезы образования полиоксоанионов группы марганца несостоятельны.

Отдельно разобраны все известные структурные единицы соединений Тс(VI) из оптическая, ИК и ЭПР спектроскопия основанная на работах Балдаса и сотрудников. Выявлены общие черты в соединениях Тс(V), перечислены основные способы синтеза известных соединений Тс(VI), Тс(V), Тс(IV) и Тс(III) и кратко описана их активность в реакциях обмена лигандов. Приводится подробный разбор известных карбоксилатных структур низковалентных соединений технеция. Поверхностно приводится информация о карбонильных, гидридных и карбидных соединениях технеция и методов их синтеза.

Детально рассмотрены аспекты трансмутации  $^{99}\text{Tc}$  и некоторые методы очистки технеция как от примесей актинидов, так и от целевого металла –

рутения. Показаны теоретические основы процесса трансмутации. Отдельно рассматриваются аспекты ЯМР и масс-спектрометрического анализа на основе литературных данных

Во **второй главе** описываются методы синтеза и стабилизации комплексов и солей, а также особенности процессов получения и анализа 94 новых соединений и нескольких материалов на основе технеция. Описаны использованные в работе методы химического и физико-химического анализа маточных растворов, конечных, промежуточных и побочных соединений, образующихся в процессах, рассмотренных в диссертации.

Основным использованным в работе методом является рентгеноструктурный анализ полученных соединений. Особое внимание в работе уделяется термохимическому поведению исследованных продуктов. Для каждого соединения, которое поступало на термический анализ в обязательном порядке проводился рентгенофазовый анализ и была подтверждена их фазовая чистота. Полученный после термогравиметрии материал также анализировался с помощью РФА.

Для маточных растворов, рассматриваемых в работе соединений, были записаны спектры электронного поглощения как начальных и конечных продуктов, так и в ходе реакций если это было возможно. Для некоторых полученных сухих соединений были получены спектры ИК и электронного поглощения. Кроме того, для некоторых процессов, если это было возможно, был проведен MALDI анализ осушенных маточных растворов, начальных и конечных продуктов реакций. При проведении MALDI-спектрометрии не использовались дополнительные матрицы. Калибровка MALDI производилась по стандартным матрицам в областях низких масс, а также по красному фосфору в области масс 1-3 кДа.

В **главе 3** рассмотрены методы синтеза и структуры нового класса в химии рения и технеция: олиго и полиоксометаллаты технеция и рения. А также особенности поведения концентрированных растворов технециевой кислоты.

Начиная с момента открытия технеция ученые столкнулись со странным материалом – красной технециевой кислотой. Все теоретические расчёты показывали, что для технеция в форме Tc(VII) не должно быть окрашенных соединений. Изучение технециевой кислоты показало, что в красных растворах присутствуют соединения Tc(V). Спустя более 85 лет после первого наблюдения красной технециевой кислоты были выделены и изучены методом РСА кристаллы, в структуре которых присутствовал полиоксоанион  $Tc_{20}O_{68}^{4-}$  в котором технеций находится в форме Tc(VII) и Tc(V). Для рения аналогичных соединений обнаружено не было.

Концентрирование растворов рениевой и технециевой кислот, до концентраций 8 М и 5 М соответственно, было обнаружено изменение цвета растворов до желтого в обоих случаях. Рениевая кислота использовалась как нерадиоактивный аналог  $HTcO_4$ . Введение незначительных количеств устойчивых к окислению катионов привело к образованию полиоксоренатов составом  $Re_4O_{15}^{2-}$  и  $H_2Re_3O_{12}^-$ . В ходе работы было получено несколько примеров полиоксоренатов с различными катионами, структуры и особенности строения которых изложены в диссертации. Структуры олиго и полирената приведены на рисунке 1. Из раствора технециевой кислоты выделить полиоксометаллаты аналогичного состава не удалось. Раствор технециевой кислоты при добавлении насыщенного водного раствора катионов окрашивался в красный цвет. Спектроскопия электронного поглощения показала характерные для полианиона полосы поглощения, что косвенно подтверждало образование  $Tc_{20}O_{68}^{4-}$ . Кристаллизация красного раствора технециевой кислоты приводит к образованию известного полиоксотехнетата  $[H_7O_3]_4Tc_{20}O_{68}$ . Полученные полиренаты содержат атомы рения только в форме Re(VII), при этом в каждом из анионов рений находится

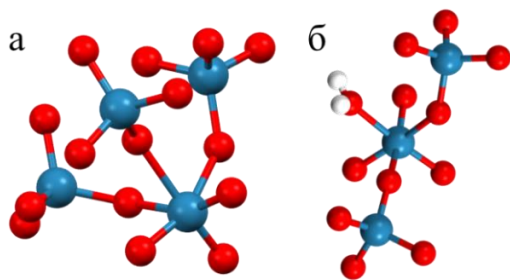


Рисунок 1. Анионы  $Re_4O_{15}^{2-}$  (а) и  $H_2Re_3O_{12}^-$  (б)

в тетраэдрическом окружении  $ReO_4$  и в октаэдрическом  $ReO_6$ . Геометрия аниона  $Re_4O_{15}^{2-}$  схожа с геометрией аниона  $Tc_{20}O_{68}^{4-}$  и стабилизирована теми же типами внутримолекулярных контактов.

В ходе экспериментов было замечено, что концентрированные

растворы  $HTcO_4$  приобретают красную окраску при содержании технеция более 5 М. Было отмечено, что растворы  $[Tc] > 6,5$  М, подвергнутые озонированию для удаления примеси  $Tc(V)$  окрашиваются на свету. В условиях отсутствия света растворы сохраняли свою желтую окраску без изменения цвета. Медленное осушение раствора технециевой кислоты (8 М), не содержащего дополнительных катионов, в условиях отсутствия света приводит к перекристаллизации  $Tc_2O_7$ , что доказывает равновесие  $2HTcO_4 \leftrightarrow Tc_2O_7 + H_2O$ . Образование семиоксида было доказано рентгеноструктурным анализом, концентрация  $Tc$  в насыщенном растворе составляла около 14 М. Спектроскопия электронного поглощения желтого раствора технециевой кислоты (6,5 М) показала, что в спектре присутствуют полосы, характерные для пертехнетат-анионов (250 и 320 нм) а также полосу при 450 нм, не характерную для пертехнетатов в невозбужденном состоянии. Облучение светом приводит к быстрому падению поглощения в ультрафиолетовой области, красному сдвигу полосы при 470 нм. Моделирование спектров методом функционала плотности с использованием базисов, принятых для d-металлов, были рассчитаны спектры основного и возбужденных состояний модельного аниона  $Tc_4O_{15}^{2-}$ . Модельные спектры показывают, что в возбужденном состоянии для тетратехнетата полосы поглощения в ультрафиолетовой области отсутствуют, однако присутствуют полосы в видимой области спектра, что частично объясняет красный сдвиг в спектрах поглощения технециевой кислоты. Экспериментальные спектры

поглощения 6,5 М раствора  $\text{HTcO}_4$  в процессе облучения светом, а также модельные спектры теоретической модели  $\text{Tc}_4\text{O}_{15}^{2-}$  в основном и возбужденных состояниях приведены на рисунке 2.

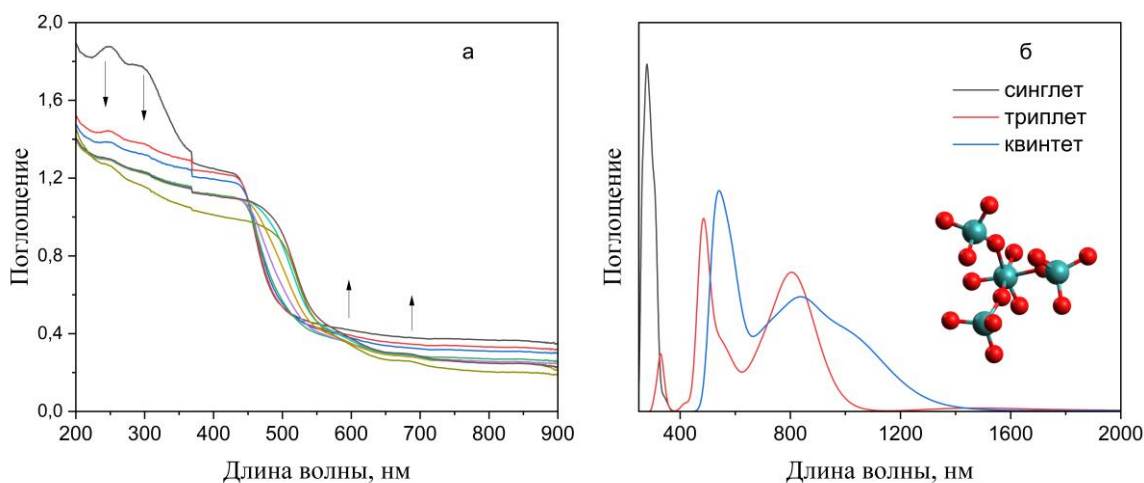


Рисунок 2. Изменение спектров оптического поглощения раствора технециевой кислоты 6,5 М при облучении светом (а), теоретические спектры модельного аниона  $\text{Tc}_4\text{O}_{15}^{2-}$  в основном, возбужденных состояниях (б)

На основании полученных результатов о спектрохимическом поведении технециевой кислоты, а также результатов рентгеноструктурного анализа выделенных полиоксоренатов, и на основании литературных данных ЯМР-спектроскопии ясно, что в растворах технециевой кислоты с концентрацией технеция более 5 М происходит перестройка координационного окружения  $\text{TcO}_4 \rightarrow \text{TcO}_6$ . С ростом концентрации технеция в растворе образуются олиго и политехнетаты строение которых аналогично олиго и полиренатам. Облучение ультрафиолетом приводит к переходу олиготехнетатов в возбужденное состояние, при этом инициируются процессы восстановления  $\text{Tc(VII)} \rightarrow \text{Tc(V)}$  с участием олигомеров включающих фрагменты  $\text{TcO}_6$  и мостиковые  $\text{Tc-O-Tc}$  связи. Предложены основные закономерности процесса восстановления  $\text{Tc(VII)}$  в концентрированных растворах технециевой кислоты, протекающие в присутствии воды. Процесс образования политехнетатов в растворе технециевой кислоты  $[\text{Tc}] > 5 \text{ М}$  фотолитический и не связан с автордиолизом. Предположено, что облучение светом приводит к образованию радикалов

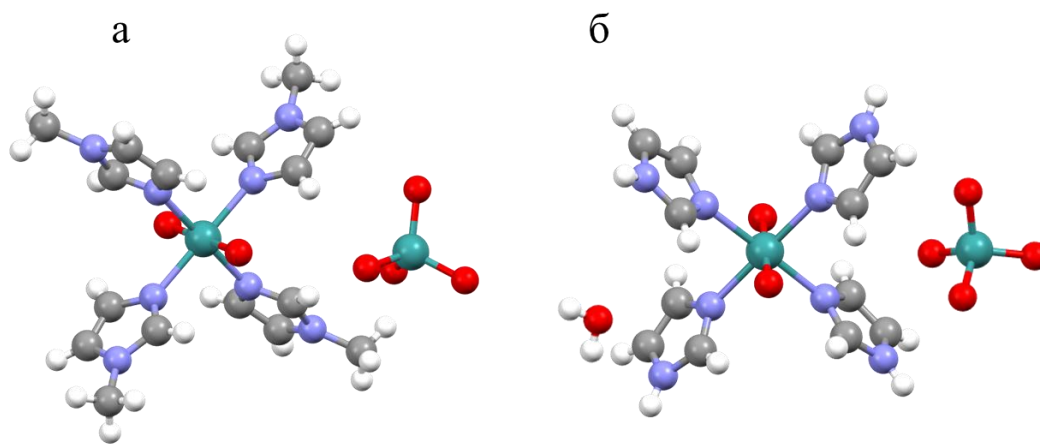
$\text{TcO}_3\bullet$  и  $(\text{TcO}_3)_n\text{TcO}_6\bullet$ , рекомбинация которых приводит к восстановительным процессам, связанным с образованием  $\text{Tc(V)}$  и кислорода. Выделение кислорода было доказано методом масс-спектрометрии газообразных продуктов реакции. Выделение кислорода также наблюдалось в аналогичной системе трифликового ангидрида.

В работе показано, что рениевая кислота не подвержена фотолитическим процессам восстановления в растворе. Для образования рениевой сини, содержащей соединения  $\text{Re(VI)}$ , что было доказано методом PCA, требуются более жесткие условия, а именно нагрев насыщенных растворов рениевой кислоты. Образующиеся красные технециевые и синие рениевые полиоксометаллаты гидролизуются в растворах если концентрации кислот опускаются ниже 3 М.

В главе 3 также описывается MALDI-спектрометрия перренатов, полиренатов, политехнетата, пертехнетатов и гетерополиоксометаллата-перрената цикрония, строение которого было установлено методом PCA. Показано, что процессы олигомеризации, описанные для концентрированных растворов рениевой и технециевой кислоты, протекают также в условиях лазерной ионизации. При этом было замечено, что перренаты склонны к олигомеризации без восстановления с образованием анионов, содержащих от 2 до 5 атомов металла. Пертехнетаты не склонны к олигомеризации, однако, в присутствии воды (кристаллизационной) или катионов-восстановителей (аммоний, тетраалкиламмоний и др.) на спектрах обнаруживаются мультиплеты, строение которых аналогично анионам-полиренатам. Восстановительные процессы для пертехнетатов и перренатов проявляются с образованием  $\text{M(V)O}_3^-$  имеющие характерные мультиплеты на анионных масс-спектрах. Образование олиготехнетат-анионов в присутствии кристаллизационной воды косвенно подтверждает участие воды в процессах образования полиоксотехнетатов в растворах кислот. В работе выявлены MALDI-отпечатки пальцев для перренатов: 235, 251, 482, 807, 1028, 1362 Да соответствующие анионам:  $\text{ReO}_3^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$ ,  $\text{Re}_2\text{O}_7^-$ ,  $[\text{Re}_3\text{O}_{11}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]^-$ ,

$[\text{H}_3\text{ORe}_4\text{O}_{12}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]^-$ ,  $[\text{Re}_5\text{O}_{18}\cdot 8\text{H}_2\text{O}]^-$ , и пертехнетатов: 147, 163, 289, 349, 364, 416, 544. Да которые соответствуют анионам:  $\text{TcO}_3^-$ ,  $\text{TcO}_4^-$ ,  $[\text{Tc}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^-$ ,  $[\text{Tc}_2\text{O}_5(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ ,  $[\text{Tc}_2\text{O}_6(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ ,  $[\text{Tc}_3\text{O}_6(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ ,  $[\text{Tc}_3\text{O}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ ,  $[\text{Tc}_3\text{O}_{11}(\text{H}_2\text{O})_4]^-$ .

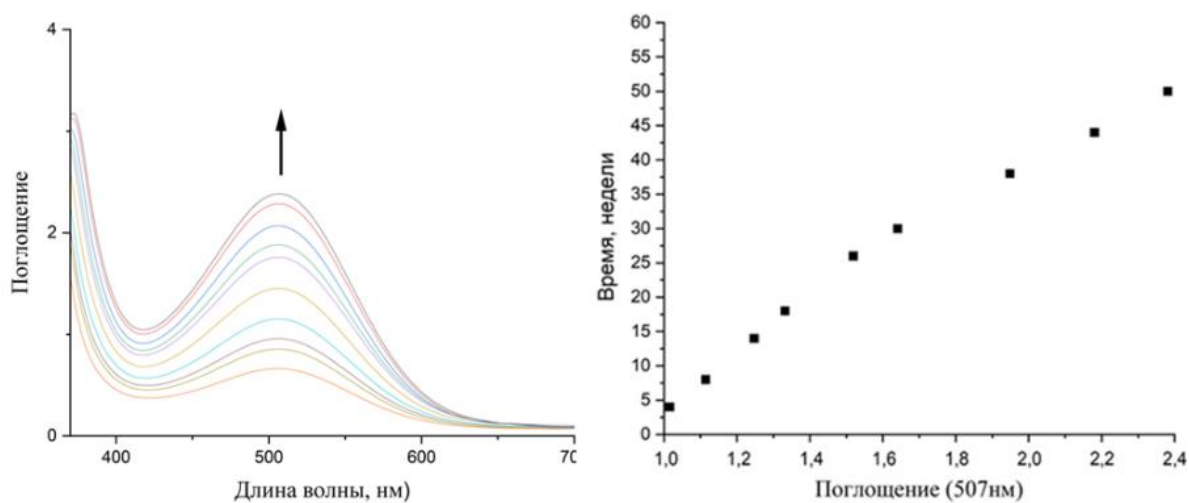
Исследование концентрированных растворов технециевой кислоты было продолжено в **главе 4**, где описывается метод селективного синтеза восстановленных комплексов технеция составом  $[\text{TcO}_2(\text{L})_4]^+$ . На основании доказанного факта образования восстановленных форм  $\text{Tc}(\text{V})$  были рассмотрены растворы технециевой кислоты, где концентрация технеция составляла не более 3 М. Добавление к такому раствору N-донорных гетероциклических оснований приводит к медленному окислительно-восстановительному процессу с образованием комплексов технеция  $\text{Tc}(\text{V})$ . В ходе работы были выделены соединения  $\text{TcO}_2(\text{пиразол})_4\text{TcO}_4$  и  $\text{TcO}_2(2\text{-метилимидазол})_4\text{TcO}_4$ . Структуры приведены на рисунке 3.



*Рисунок 3. Структуры соединений  $\text{TcO}_2(2\text{-метилимидазол})_4\text{TcO}_4$  (а) и  $\text{TcO}_2(\text{пиразол})_4\text{TcO}_4$  (б)*

Описанный метод позволяет селективно синтезировать комплексный катион  $[\text{TcO}_2(\text{L})_4]^+$  в водных растворах. Образование комплексов происходит в растворах технециевой кислоты с концентрацией технеция не менее 2,5 М. По-видимому, в растворах кислоты более 2,5 М происходит образование олигомерных структур, содержащих октаэдрический фрагмент  $\text{TcO}_6$ , которые выступают в качестве окислителей. Повышение концентрации кислоты

приводит к ускорению процесса образования комплексного катиона. На рисунке 4 приведена спектроскопия электронного поглощения раствора пертехнетата пиразолия в технециевой кислоте  $[Tc] = 3 \text{ M}$ . Процесс протекает очень медленно, окраска раствора от бесцветной изменяется до насыщенного фиолетового цвета в течении нескольких месяцев. По рисунку 4б видно, что процесс образования комплексов не завершен, изменение полосы поглощения при 520 нм не входит на плато.

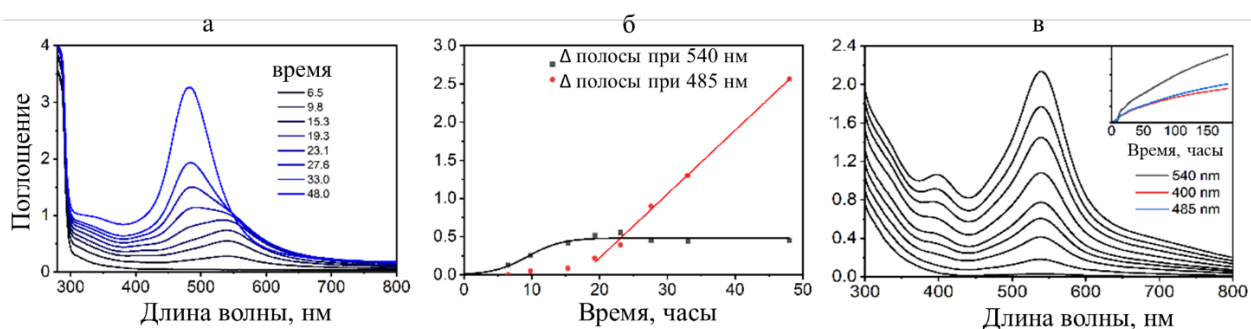


*Рисунок 4. Изменение оптических спектров поглощения раствора пертехнетата пиразолия в технециевой кислоте,  $[Tc] = 3 \text{ M}$*

Процесс образования комплексного катиона в растворе технециевой кислоты не является фотолитическим. Восстановление происходит, вероятнее всего, из-за окисления гетероциклов с образованием N-оксидов. В литературе описывается синтез аналогичных комплексных катионов с другими азотсодержащими гетероциклами (пиридин и его производные). Общим фактором образования комплексов является кислотный водный раствор.

Изменение состава растворов на кислотные, не содержащие даже следов воды описано в **главе 5**. Исследование поведения  $Tc(VII)$  в растворах ангидридов карбоновых кислот показало, что в средах, не содержащих примеси воды, может быть стабилизирован новый класс соединений технеция и рения: смешанные ангидриды. При добавлении рениевой или технециевой

кислоты к охлажденному трифторуксусному ангидриду приводит к выпадению белого осадка. Структура трифторуксус-технециевого смешанного ангидрида была установлена методом РСА (рисунок 7а). Кристаллы  $[\text{TcO}_3(\text{OOCSSeF}_3)]_n$  были получены путем сублимации белого осадка в вакууме при температуре 40 °С. Для  $[\text{TcO}_3(\text{OOCSSeF}_3)]_n$  оказалось, что при облучении светом или в условиях повышенной температуры (200 °С) протекают окислительно-восстановительные процессы с образованием соединений технеция в промежуточных степенях окисления. На рисунке 5 приведено изменение спектров поглощения раствора технециевой кислоты в трифторуксусном ангидриде в условиях облучения светом (рис. 5а), без доступа света (рис. 5в). Показано, что без облучения светом в растворе накапливается соединения Тс(V), для которых характерна полоса поглощения при 540 нм. Накапливающиеся соединения Тс(V) также, как и исходное соединение Тс(VII), является фотоактивным. Облучение светом растворов приводит к накоплению роста полосы поглощения при 485 нм, характерной для соединений Тс(IV).



*Рисунок 5. Изменение спектров оптического поглощения раствора технециевой кислоты в трифторуксусном ангидриде (а) в условиях облучения светом, (б) изменение полос поглощения при 540 нм и 485 нм, (в) в отсутствии облучения светом*

В сольвотермальных условиях восстановительный процесс трифторацетата Тс(VII) заканчивается образованием трифторацетата Тс(IV). Образование карбоксилатов Тс(IV) было доказано методом РСА.

Трифторацетат Tc(IV) представляет собой отктамёрный кластер  $[\text{TcO}(\text{OOC}\text{CF}_3)_2]_8$ , строение которого приведено на рисунке 7в.

В среде трихлоруксусного ангидрида восстановительные процессы протекают медленнее. Физические свойства среды позволили регистрировать изменение спектров оптического поглощения при повышенной температуре (100 °C). При концентрации технеция менее  $[\text{Tc}] = 3 \times 10^{-4}$  М процесс останавливается на стадии образования Tc(VI), что было доказано с помощью ДФТ моделирования возможных карбоксилатов мономерных и олигомерных форм. Повышение концентрации до  $[\text{Tc}] = 7 \times 10^{-4}$  М приводит к развитию восстановительного процесса. Изменение оптических спектров приведено на рисунке 6. Видно, что изменения поглощения при 520 и 416 нм носят линейный характер. Константа скорости процесса составляет  $34,7 \pm 0,1$  М/минуту  $\times 10^3$ . В гидротермальных условиях были выделены кристаллы октамёрного кластера, строение которого было доказано методом РСА (рисунок 7б). В полученном нонагоне три атома технеция находятся в степени окисления +5 и шесть +4.

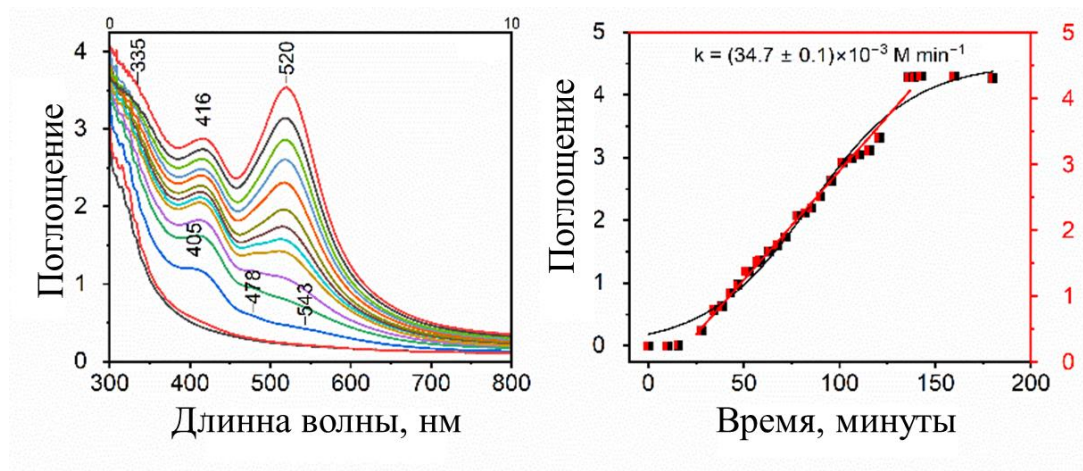


Рисунок 6. Изменение оптических спектров поглощения процесса восстановления технециевой кислоты в растворе трихлоруксусного ангидрида

В условиях уксусного ангидрида восстановление технециевой кислоты протекает до кластерных полимеров  $[\text{Tc}_2(\text{OOC}\text{CH}_3)_5]_n$ . Структура комплексов также была доказана методом РСА (рисунок 7г). Аналогичные комплексы

могут быть получены автоклавным восстановлением технециевой кислоты или пертехнетатов газообразным водородом.

На начальном этапе процессов восстановления технециевой кислоты в растворах ангидридов присутствуют полосы поглощения соответствующие карбоксилатам Tc(VII), что было подтверждено с помощью моделирования спектров поглощения модельных молекул-мономеров методом ДФТ. Полученные спектры полностью повторяли модельные спектры.

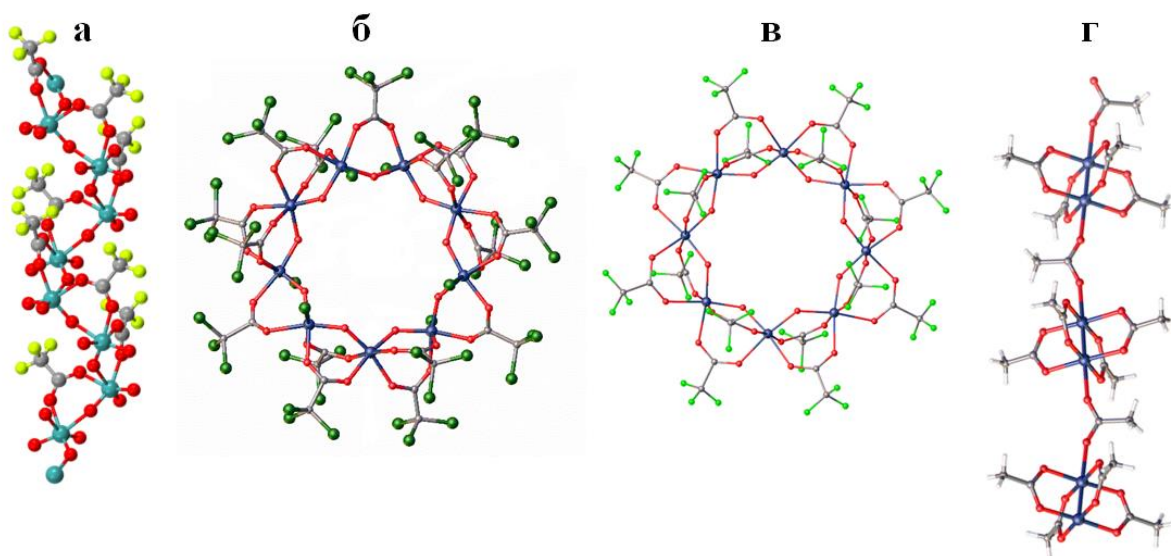


Рисунок 7. Структуры карбоксилатов (а) Tc(VII), (б) Tc(V,IV), (в) Tc(IV), (г) Tc(II,III)

В системе ангидрид-пертехнетат технеций может одновременно находиться в формах Tc(VII), Tc(VI), Tc(V), Tc(IV). В сольватеральных условиях могут присутствовать формы Tc(III) и Tc(II,III). Общий механизм восстановительного процесса может быть представлен в виде схемы, приведенной на рисунке 8.

Полученные карбоксилаты не устойчивы в присутствии воды и подвержены гидролизу. В растворах ацетонитрила лиганды-трифторацетаты могут быть заменены на другие карбоксилаты. Были получены соединения  $[\text{TcO}(\text{OOC}\text{C}_6\text{H}_5)_2]_8$ ,  $[\text{TcO}(\text{OOC}\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2]_8$ ,  $[\text{TcO}(\text{OOC}(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3)_2]_8$  и некоторые другие. Для полученных соединений также проведены термодинамические исследования. Показано, что восстановление карбоксилатов

приводит к образованию металлического технеция. Также было показано, что трифторацетаты сублимируют без термолиза.

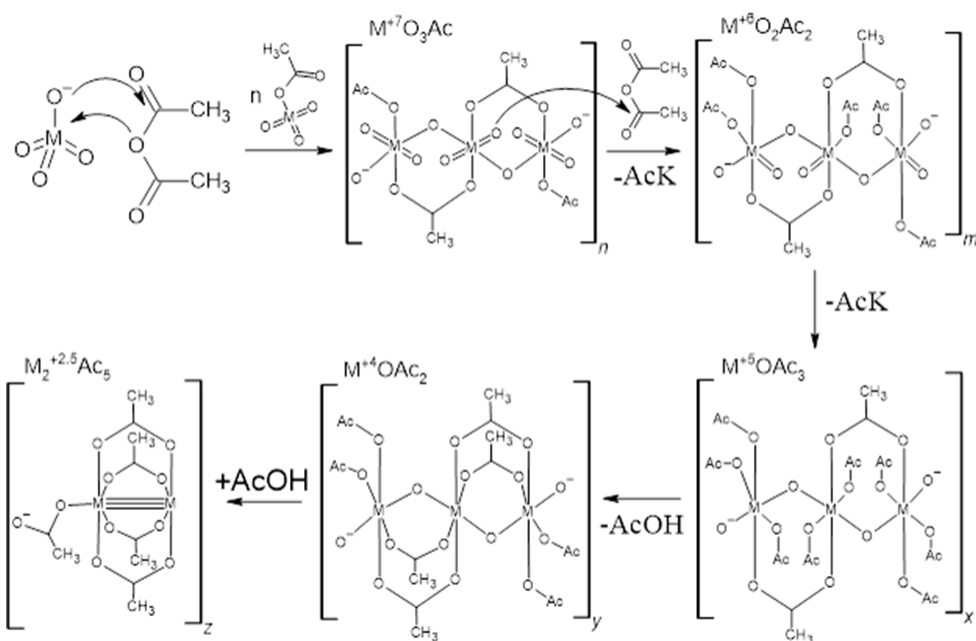


Рисунок 8. Схема процесса восстановления пертехнетатов в растворе ангидрида карбоновой кислоты

К настоящему моменту не выделены в кристаллическом виде карбоксилаты Tc(VI) и Tc(III). Тем не менее для рения был получен декамерный кластер  $\text{Re}_{10}\text{O}_6(\text{OOC}_6\text{H}_5)_{18}$ . Структура которого была подтверждена методом РСА. Можно ожидать, что соединения Tc/Re(VI) будут иметь один или несколько терминальных атомов кислорода  $\text{M}=\text{O}$ , а также иметь олигомерное или полимерное строение.

Проведенная масс-спектрометрия маточного раствора технециевой кислоты показала, что при облучении лазером в условиях MALDI-спектрометрии также протекают восстановительные процессы. Мультиплеты, соответствующие Tc(VII), пропадают и появляются тяжелые мультиплеты в диапазоне масс 1,8-2,2 КДа, что еще раз подтверждает фотолитическую природу процесса. Выявлены масс-шаблоны поведения карбоксилатов технеция, во всех спектрах присутствуют мультиплеты, соответствующие кластерным карбоксилатам. Массы мультиплетов зависят от того какой именно

карбоксилат подвергается лазерной ионизации. Структура карбоксилата общая  $[\text{Tc}_2(\text{OOCR})_4]^+$ , где технеций проявляет смешанную степень окисления Tc(II,III).

В главе 6 рассмотрены процессы восстановления Tc(VII) в неводных средах в присутствии галогеноводородных кислот. Показано, что в спиртовых растворах стабилизируется пятивалентная форма комплексов технеция. Строение комплексов зависит от строения используемого лиганда. В работе использовались шестичленные и пятичленные азотистые гетероциклы: пиразин, пиримидин, пиридазин, тетразин, пиразол, имидазол, 1,2,4-триазол и их производные.

Применение гетероциклов, в структуре которых присутствует группа N-N (пиридазин, 1,2,4-триазол) приводит к образованию цис-изомеров димерных комплексов технецила (Tc=O). Применение гетероциклов, где нет спаренных азотов приводит к стабилизации транс-изомеров комплексов схожего координационного окружения. Структуры комплексов были доказаны методом РСА (рисунок 9).

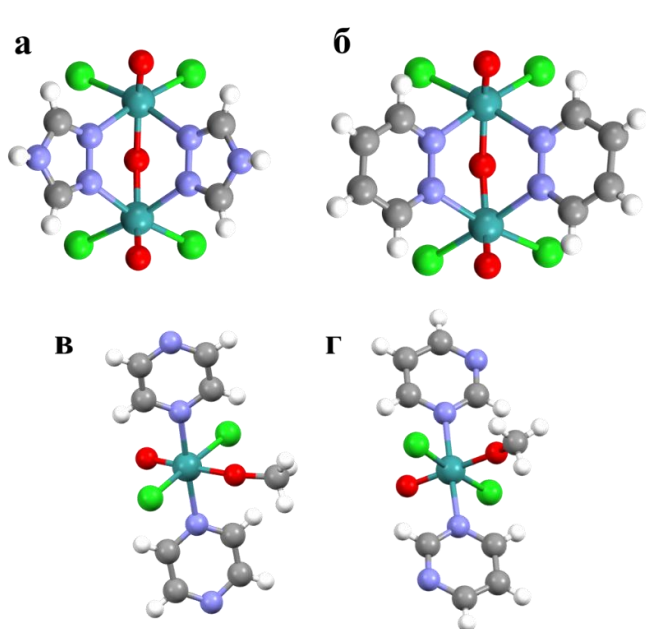
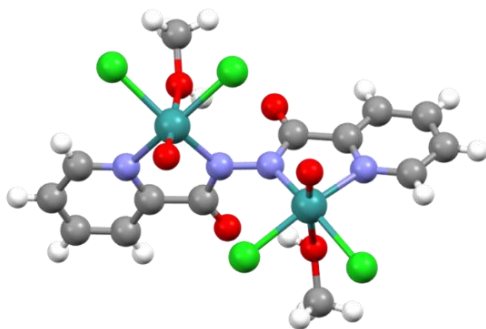


Рисунок 9. Строение комплексов Tc(V) с лигандами (а) 1,2,4-триазол, (б) пиридазин, (в) пиразин, (г) пиримидин

Было замечено, что в процессе формирования комплексов в растворах участвует растворитель – спирт. Были получены комплексы гомологичного строения с заместителями от метокси до доцилокси. Было замечено, что

скорость образования кристаллов зависит от длины углеводородного заместителя. В тяжёлых спиртах процессы были значительно замедлены. Применение инертного разбавителя (хлороформа) позволило интенсифицировать процессы роста кристаллов. Гомологичные комплексы были подвергнуты термолизу. Было показано, что увеличение длины углеводородного заместителя приводит к линейному изменению температуры термодеструкции комплексов от 160 °С для метокси до 120 °С.



Применение в качестве лиганда биспиридилтетразина привело к окислению тетразинового кольца и образованию димерного комплекса Tc(IV) структура которого была изучена методом РСА (Рисунок 10). Незамещенный тетразин разрушается в присутствии Tc(VII) и не приводит к образованию устойчивых комплексов.

Рисунок 10. Структура продукта реакции  $Tc(VII)$  с биспиридилтетразином в метанольном растворе в присутствии  $[HCl] = 1 M$

Применение пиразола привело к неоднозначным результатам. Различная концентрация пиразола приводит к изменению pH раствора. В зависимости от концентрации пиразина были получены несколько различных комплексов. В условиях избытка пиразола (20-ти кратный) стабилизируются красные комплексы, строение которых аналогично полученным в главе 4  $[TcO_2(\text{пиразол})_4]^+$ . В качестве анионов выступают галогены. В условиях 7-ми кратного избытка пиразола стабилизируется неустойчивый рыжий комплекс T(IV) состава  $(TcOCl(\text{пиразол})_2(\mu-O)(\mu_2\text{-пиразол}))$ , структура которого в настоящий момент до конца не ясна из-за сильного разупорядочения, однако наличие фрагментов  $Tc=O$ , мостикового и терминальных пиразолов не вызывает сомнения. В условиях отношения пиразол:Tc = 2:1 образуются зеленые димерные кристаллы  $TcO(\text{пиразол})_4(\mu-O)TcOCl_4$ , содержащие два

разнозаряженных фрагмента  $TcO(\text{пиразол})_4$  и  $TcOCl_4$ , соединенных кислородным мостиком. Изменение отношения пиразол:Тс также приводит к образованию соединений с синей окраской, однако природа синего комплекса остается нерешенной. Интересно отметить, что подобные комплексы удалось получить лишь в водно-спиртовых или спиртовых растворах. Применение ТГФ, хлороформа и некоторых других растворителей приводило к непредсказуемым результатам. Кристаллов комплексов из других растворителей выделено не было.

Исследование поведения комплексов технецила привело к вопросу о поведении технитрильных комплексов в аналогичных условиях среды. Для синтеза технитрильных комплексов, содержащих группу  $TcN$ , в метанольный раствор соляной кислоты был добавлен азид натрия. В качестве лигандов были использованы пиридазин, пиразин и бензотиазол. Структуры полученных комплексов приведены на рисунке 11.

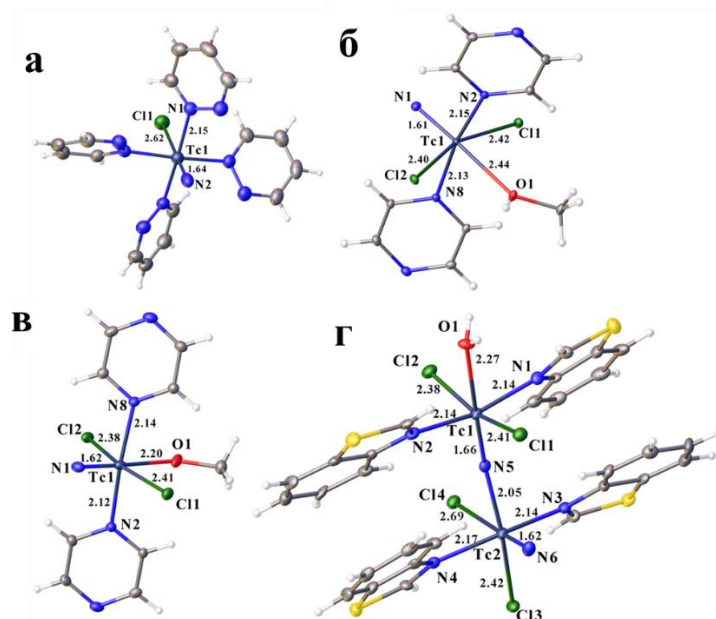


Рисунок 11. Структурные формулы технитрильных комплексов с лигандами (а) пиридазином, (б,в) пиразином, (г) бензотиазолом

Можно заметить, что структуры с пиразином весьма близки по строению. Отличие в этих соединениях заключается в степени окисления атома технеция. В соединении, где к атому металла прикоординирована молекула метанола, технеций находится в форме  $Tc(V)$ . В соединении, где у атома находится заместитель метокси, технеций находится в форме  $Tc(VI)$ . Длины связей  $Tc-O$  в этих соединениях составляют 2,69 и 2,42 Å

соответственно. По этой причине исследование изменения оптических спектров в процессе синтеза этих комплексов был наиболее интересен.

На рисунке 12 приведено изменение спектров поглощения в процессе образования пиразиновых технитрильных комплексов. Поскольку в продуктах реакции обнаруживаются и соединения Tc(V) и Tc(VI) были построены модельные спектры соединений приведенных на рисунке 11б и в. Основным продуктом реакции является пятивалентный комплекс.

После приготовления кислого метанольного раствора азиды натрия, пиразина и Tc(VII), раствор приобретает красно-фиолетовую окраску. Избыток азиды натрия приводит к полному переводу Tc(VII) в нитридо комплексы Tc(VI) и Tc(V) различного состава. В оптических спектрах появляются две полосы поглощения при 470 и 545 нм, а плечо при 617 нм, характерные для технитрильных комплексов Tc(VI) в виде олигомеров. Видно, что реакция имеет индукционный период. Спустя 100 мин начинается падение интенсивности полосы при 545 нм и смещении полосы 470 нм к 400 нм, и нарастанием поглощения в области 350-420 нм. Сдвига полосы при 545 нм не наблюдалось. При этом в оптическом спектре наблюдается изобестическая точка при 455 нм. Процесс завершается спустя 5 часов. Через какое-то время на дне кюветы образовались кристаллы нитридо комплексов.

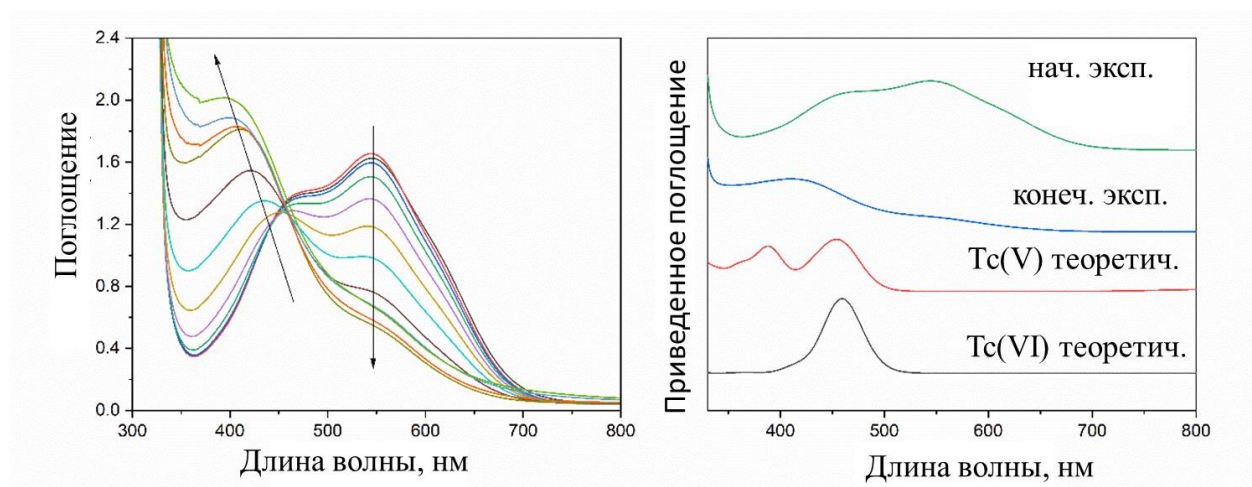


Рисунок 12. Изменение оптических спектров в процессе образования технитрильных комплексов Tc(V) и Tc(VI) с пиразином

Изменение начальной концентрации соляной кислоты приводит к изменению кинетики процесса. При  $[HCl] > 0,7 \text{ M}$  наблюдается резкое падение начальной полосы поглощения и рост полосы при 400 нм, характерной для  $TcNCl_4^-$ . По достижению  $[HCl] = 7 \text{ M}$  в оптическом спектре наблюдаются только интенсивная полоса поглощения с максимумом при 400 нм и широкое плечо при 480 нм. Таким образом в сильноокислом спиртовом растворе присутствуют только мономерные частицы нитридо-технециевого комплекса  $TcNCl_4^-$ .

Изменение концентрации пиразина приводит к изменению индукционного периода реакции. На рисунке 13 приведены кинетические кривые изменения интенсивности полос поглощения при 545 и 395 нм. Спектры записывались при концентрации пиразина (М): 0 (рис. 13а),  $1,8 \times 10^{-4}$  (рис. 13б) и  $3,7 \times 10^{-4}$  (рис. 13в). Изменение концентрации азида натрия не сказалось на индукционном периоде (рис. 13г,д). В условиях, когда в растворе отсутствует пиразин, реакция имеет маятниковую природу.

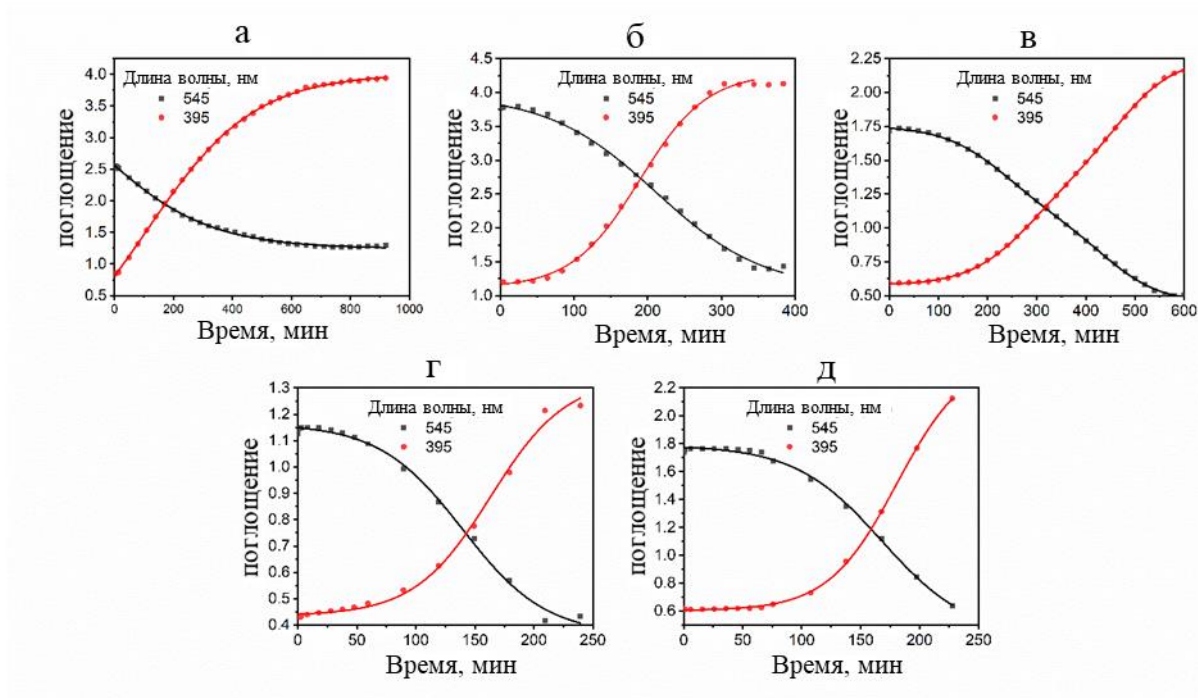


Рисунок 13. Кинетические кривые изменений полос поглощения при 395 и 545 нм в различных концентрациях пиразина и азида натрия

Изменение оптических спектров при изменении растворителя на ТГФ приводит к замедлению процессов образования комплексов, что объясняет образование димерных технитрильных комплексов.

В работе приводятся общие схемы образования технецильных и технитрильных комплексов, составленные на основании MALDI-спектрометрии маточных растворов, РСА продуктов реакции, ДФТ расчётов предполагаемых промежуточных продуктов реакций и данных оптической спектрометрии.

Дополнительно, были получены гексагалогенотехнетаты (IV); в работе получены все известные в настоящий момент гексабромотехнетаты органических катионов. Показано, что в водных средах восстановление галогеноводородными кислотами приводит к образованию устойчивых инертных октаэдрических комплексов  $TcHal_6^{2-}$ . Рассмотрено термохимическое поведение гексагалогенотехнетатов, в частности гексабромотехнетата тетраметиламмония, на примере которого выявлены основные стадии термохимического восстановления. В потоке аргон-водородной смеси происходит образование соединений  $TcBr_4 \rightarrow TcBr_2 \rightarrow TcBr \rightarrow Tc^0$ . Температурные интервалы процесса восстановительного термолиза не зависят от природы галогена.

Показана низкая реакционная способность соединений  $TcHal_6^{2-}$ . В условиях избытка лигандов в сольвотермальных условиях выделены несколько производных Tc(IV). На примере соединений платины и палладия показано, что гексагалогенотехнетаты менее склонны к реакциям обмена лигандов, что согласуется с известными теориями диссоциативных реакций аналогичных комплексов.

Для гексагалогенотехнетатов выявлены масс-спектрометрические отпечатки пальцев. Отмечено, что для гексабромотехнетатов наблюдается более сложная картина олигомеризации, чем для хлоридных комплексов. Положение мультиплетов не зависит от мощности лазера, солевого состава раствора. Отпечатки пальцев для гексахлоротехнетатов: 241, 276, 410, 445, 482,

517, 615, 722 Да соответствующие анионам:  $TcCl_4^-$ ,  $TcCl_5^-$ ,  $Tc_2Cl_6^-$ ,  $Tc_2Cl_7^-$ ,  $Tc_2Cl_8^-$ ,  $Tc_2Cl_9^-$ ,  $Tc_3Cl_9^-$ ,  $Tc_3Cl_{12}^-$ , гексабромотехнетатов: 336, 419, 498, 598, 677, 756, 936, 1017, 1114, 1195, 1293, 1375, 1454 Да соответствующие анионам:  $TcBr_3^-$ ,  $TcBr_4^-$ ,  $TcBr_5^-$ ,  $Tc_2Br_5^-$ ,  $Tc_2Br_6^-$ ,  $Tc_2Br_7^-$ ,  $Tc_3Br_8^-$ ,  $Tc_3Br_9^-$ ,  $Tc_4Br_9^-$ ,  $Tc_4Br_{10}^-$ ,  $Tc_5Br_{10}^-$ ,  $Tc_5Br_{11}^-$ ,  $Tc_5Br_{12}^-$ .

В главе 7 описывается поведение  $Tc(VII)$  в реакциях с серосодержащими восстановителями, а именно тиомочевинной (Tu) и диэтилдитиокарбаматом натрия (ДЭДТК). Показано, что восстановление тиомочевинной приводит к образованию галогено-тиомочевинных комплексов  $Tc(III)$  состава  $TcHal(Tu)_5Hal_2$ , в которых технеций находится в окружении искаженного октаэдра. Для ДЭДТК продуктами восстановления в спиртовых растворах являются комплексы пятивалентного технеция. Выявлены основные побочные продукты реакций и изучены процессы термоллиза для комплексов с тиомочевинной. Состав и структура комплексов зависят от состава раствора и концентрации галогеноводородной кислоты. Структуры комплексов были доказаны методом РСА (рисунок 14).

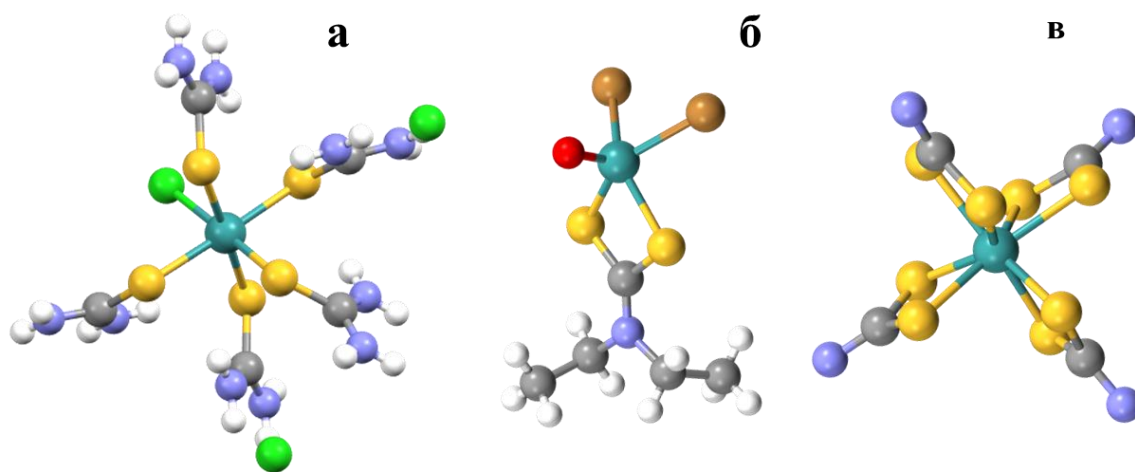


Рисунок 14. Структуры комплексов с тиомочевинной (а) и ДЭДТК (б, в)

В зависимости от содержания бромоводородной кислоты из метанольных растворов  $Tc(VII)$ , в присутствии ДЭДТК кристаллизуются комплексы представленные на рисунке 14 б и в. Снижение концентрации галогеноводородной кислоты приводит к образованию комплекса составом

$\text{Tc}(\text{ДЭДТК})_4\text{TcO}_4$ , центральный атом комплексного катиона находится в нехарактерном для технеция координационном окружении и имеет координационное число 8. Увеличение концентрации  $\text{HBr}$  приводит к разрушению ДЭДТК и образованию биядерных комплексов состава  $(\text{Et}_2\text{N})_x\text{TcOBr}_4\text{TcO}_4$ . Структура кристаллов  $(\text{Et}_2\text{N})_x\text{TcOBr}_4\text{TcO}_4$  до конца не установлена из-за разупорядочения катионов.

Для тиомочевины наблюдается схожая тенденция. С увеличением концентрации галогеноводородной кислоты происходит обратное окисление  $\text{Tc}(\text{III}) \rightarrow \text{Tc}(\text{IV})$  и образование гексагалогенотехнетатов.

В главе приводится технологическое применение серосодержащих добавок в минералоподобные цементные матрицы и бентонитовые глины. Добавление тиомочевины в цементный композит до концентрации 1 масс% приводит к удержанию большей части технеция (рисунок 15а). Аналогичная добавка тиомочевины в бентонитовую глину приводит к удержанию лишь 50% технеция. Добавка в цементы ДЭДТК показывает аналогичные тиомочевине результаты выщелачивания (рис. 15в,г). Выщелачивание технеция из цементных композитов составляло не более 4%. Увеличение содержания восстановительной добавки приводит к большей иммобилизации, но при этом падении прочностных характеристик композита (рис. 15б).

Интересно заметить, что добавление ДЭДТК изменяет кинетику выщелачивания  $\text{Tc}$  из композита. В контрольном образце на всём исследуемом временном интервале (200 суток) наблюдался линейный диффузионный транспорт, предположительно пертехнетат-ионов. При добавлении ДЭДТК концентрацией 1,0 масс. % с 7 по 60 сутки наблюдалось частичное растворение поверхностных и приповерхностных технеций-содержащих отложений матрицы. С 60 по 200 сутки – наступает приповерхностное истощение. Изменение механизма связано с иммобилизацией технеция в матрице в виде малорастворимых форм. В контрольном образце скорость выщелачивания технеция лимитируется диффузией лабильного пертехнетат-аниона. В случае

выщелачивания восстановленных технеций-содержащих соединений выход Тс лимитируется растворимостью инертных форм и диффузией растворителя.

Анализ цементных композитов методом XANES-спектрометрии показал, что в обоих случаях технеций находится в цементе в форме Тс(IV). Характер кривых соответствует оксидным формам технеция, что в условиях щелочных водных растворов является ожидаемым.

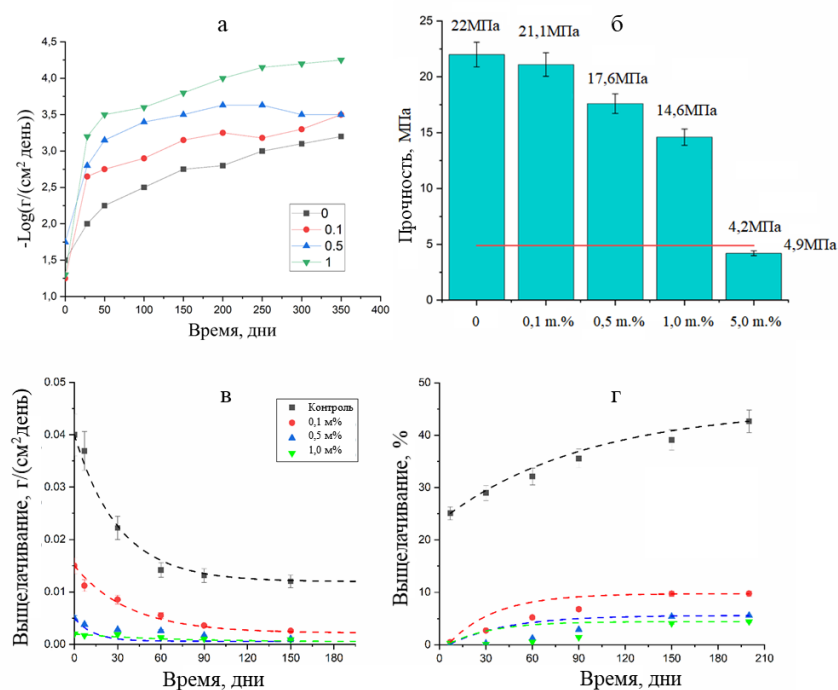


Рисунок 15. Кинетика выщелачивания Тс из цементного композита, допированного Ti (а), изменение прочностных характеристик цементного композита от содержания ДЭДТК (б), кинетика выщелачивания Тс из цементных композитов с добавлением ДЭДТК (в и г)

В главе 8 рассматриваются процессы восстановления соединений Тс(VII) в восстановительных средах различного состава. Для проведения работ были синтезированы новые малорастворимые пертехнетаты акридиния и его производных, хризоидиния, нитрония и определены их кристаллические структуры. Для полученных пертехнетатов были измерены растворимости в воде и водных растворах азотной кислоты. Показано, что полученные продукты могут быть перекристаллизованы из воды и очищены от примесей продуктов деления и актинидов. На модельном растворе пертехнетата тетраметиламмония показано, что в кислых растворах переход технеция в

раствор обусловлен ассоциацией пертехнетат-анионов с молекулами воды и гидроксония.

Проведение термогравиметрического анализа в потоке аргон-водородной смеси, полученных в работе органических пертехнетатов и перренатов, позволило определить, что температурные интервалы устойчивости соединений зависят в первую очередь от органической составляющей кристалла. Для перренатов выявлено, что образующиеся в кристаллах анион-анионные невалентные взаимодействия по типу сигма-дырки  $MO \cdots M$  дополнительно стабилизируют структуры и влияют на наличие фазовых переходов первого и второго порядков. Дополнительно, на примере солей тетраэдрических моноанионов  $MX_4^-$  (где  $M = Cr, Tc, Re, Os$ ;  $X = Hal, O$ ) с комплексным катионом аммоний-18-краун-6, было показано, что температура начала термолитического разложения зависит от окислительного потенциала.

Также, наряду с восстановлением в потоке аргон-водорода были проведены эксперименты с направленным синтезом гидридных фаз. Восстановление проводили в условиях алмазных наковален и давлении 2,7 ГПа. Повышенное давление приводит к образованию нестехиометрических гидридов неустойчивых на воздухе. Теоретический расчет по данным рентгенофазового анализа позволил предположить формулу гидрида как  $TcH_{1,3}$ .

Для модельной системы, в частности пертехнетата аммония, был изучен постадийный процесс восстановления до металла и изучены промежуточные продукты термохимического восстановления. Показано, что в процессе восстановления при температурах более 400 °C продукт представляет собой металлический технеций с решеткой ГПУ. Увеличение температуры закономерно приводит к укрупнению кристаллитов. Снижение температуры восстановления  $Tc(VII)$  водородом при 350 °C и ниже приводит к образованию гетерофазной системы, не описываемой только ГПУ металлом. При температурах ниже 300 °C продуктом восстановления пертехнетата аммония становится почти чистый металлический технеций с гранцентрированной кубической решеткой. На рисунке 16 приведено изменение дифрактограмм

металлического технеция, полученного при различных температурах. Для рения аналогичная картина не наблюдается. Снизить температуру синтеза металлического рения ниже температуры термодеструкции (298 °С) не удастся.

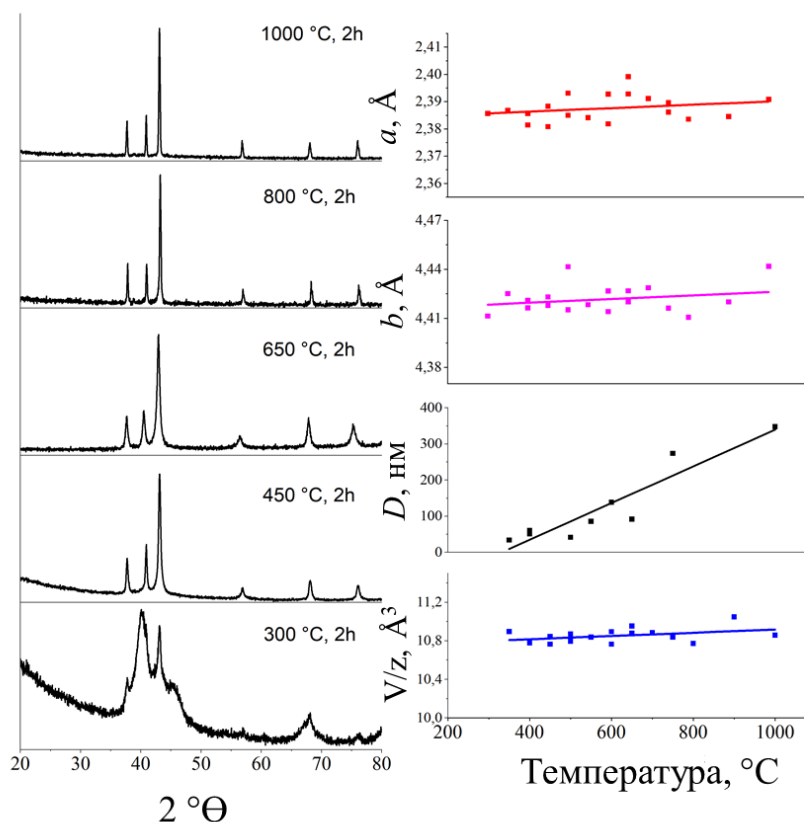


Рисунок 16. Изменение дифрактограмм металлического технеция полученного при различной температуре

Интересно обратить внимание, что даже при температурах 100 – 150 °С пертехнетат аммония восстанавливается в потоке аргон-водородной смеси. Этот факт очень интересен в контексте деградации кристаллического пертехнетата аммония, которую обычно связывали с авторадиилизом материала. Удачный синтез Тс (ГЦК) при температуре 150 °С (на 150 °С ниже, чем по данным термогравиметрии) позволяет утверждать, что восстановление технеция в кристаллах пертехнетата аммония не связано с авторадиилизом, и есть следствие внутримолекулярных ОВР.

Показано, что тепловые эффекты, наблюдаемые при термоллизе пертехнетатаов после точки разложения связаны не только с процессом восстановления  $TcO_2$ , но также с фазовым переходом  $Tc$  (ГЦК)→ $Tc$  (ГПУ). XANES-анализ полученного  $Tc$  (ГЦК) показал параметр ячейки близкий к 4 Å.

Восстановление соединений  $Tc(VII)$ , содержащих большое количество углерода, как правило, приводит к образованию карбидного материала, отвечающего формуле  $Tc_6C$ . Описанные в литературе классические методы синтеза карбидного материала не учитывают образование дополнительных карбидных фаз и излишнее науглероживание материала. В работе описывается восстановление пертехнетатов в потоке смесей аргон-алкан (пропан или метан). Показано, что в процессе восстановления пертехнетатов в потоке аргон-пропана образуется карбидная фаза. Также показано, что в потоке аргон-пропана происходит науглероживание металла с образованием  $Tc_6C$ . Было замечено, что металлический технеций не науглероживается в смеси аргон-метан даже при температурах, близких к температурам пиролиза газовой смеси. Однако, если в потоке аргон-метановой смеси производить восстановление пертехнетатов или оксидов, то также наблюдается образование  $Tc_6C$ . На основании этого был предложен метод селективного синтеза однофазного карбидного материала для целей ядерной трансмутации  $^{99}Tc$ . Было замечено, что карбидный материал может быть преобразован обратно в металлический  $Tc$  (ГПУ) путем прокаливании в атмосфере аргон-водорода.

## ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы синтеза нового класса соединений рения. Сформулированы закономерности образования Re и Tc-полиоксометаллатов. Выделены в кристаллическом виде первые представители класса полиоксоренатов, содержащие два типа анионов:  $Re_4O_{15}^{2-}$  и  $H_2Re_3O_{12}^-$ , исследованы структуры полученных соединений. Показано, растворы технециевой кислоты (при концентрациях кислоты более 10 M), в отсутствие

облучения светом, находятся в динамическом равновесии, схожим с хлорной кислотой  $2\text{HTcO}_4 \leftrightarrow \text{Tc}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ , что доказывает образование димеров и олигомеров в растворе. На примере выделенных олигометаллатов рения, а также с помощью теоретических моделей олиготехнетатов, показано, что восстановительные процессы, протекающие в растворах технециевой кислоты, с концентрацией более 5 М, сопровождаются процессами олигомеризации и являются фотолитическими.

2. Разработан метод направленного синтеза комплексов  $[\text{Tc(V)O}_2\text{L}_4]^+$ , и выявлены основные закономерности процесса образования соединений. Показано, что в концентрированных растворах технециевой кислоты (>3 М) при облучении светом протекают процессы олигомеризации, сопровождающиеся восстановительными процессами с образованием устойчивых растворов Тс(V). На основании полученных данных предложен новый метод синтеза ионных форм координационных соединений технеция  $[\text{Tc(V)O}_2\text{L}_4]^+$  с лигандами, на примере пиразола и 2-метилимидазола. Анализ полученных продуктов реакции позволил предположить, что азотсодержащие гетероциклы окисляются соединениями Тс(VII) с образованием N-оксидов, при этом технеций стабилизируется в пятивалентной форме.

3. Предложен новый подход к синтезу олигокарбоксилатов технеция и рения. Разработаны методы синтеза олигокарбоксилатов технеция и выявлены основные закономерности процессов. Показано, что в растворах ангидридов карбоновых кислот технеций образует карбоксилатные комплексы полимерного и олигомерного строения. Выявлено, что в начальный момент реакции технеций в растворах присутствует в виде мономера и олигомеров Тс(VII), который является фотоактивным. Методами РСА и спектроскопии электронного поглощения показано, что восстановление Тс(VII) протекает постадийно с образованием карбоксилатов Тс(VI), Тс(V), Тс(IV) и Тс(II,III). В ходе работы было выявлено, что в определенные моменты реакции в растворе ангидридов технеций может присутствовать одновременно в формах Тс(VII),

Tc(VI), Tc(V) и Tc(IV). Восстановление до соединений Tc(II,III) происходит только в гидротермальных условиях.

4. Выявлены закономерности образования биядерных галогенидных комплексов Tc(VI), Tc(V) и Tc(IV). Показано влияние строения гетероциклических азотсодержащих лигандов на образование цис и транс-изомеров комплексных соединений Tc(V) в координационном окружении  $TcO_2Na_2L_2$ . Показано, что процесс образования комплексов Tc(V) зависит от изменения pH раствора. С помощью спектроскопии электронного поглощения и ДФТ-моделирования показано, что в спиртовых растворах галогеноводородных кислот стабилизируется пятивалентная форма технеция. В водных растворах галогеноводородных кислот преимущественно стабилизируется четырехвалентная форма  $TcHal_6^{2-}$ . Показано, что в неводных растворах, в условиях образования  $N^{3-}$  *in situ*, стабилизируются олигомерные и димерные формы соединений Tc(VI), формирование которых зависит от pH раствора, концентрации стабилизирующих лигандов, и не зависит от концентрации воды и источников  $N^{3-}$ .

5. Разработаны методы синтеза комплексов Tc(III) и Tc(V) с серосодержащими лигандами. Выявлены основные закономерности реакции Tc(VII) с серосодержащими восстановителями. Показано, что, в зависимости от строения восстановителя, может быть стабилизировано нехарактерное или нечастое для технеция координационное окружение КЧ 5 и КЧ 8. Показано, что тиомочевину можно использовать для синтеза комплексов Tc(V) состава  $[Tc(V)O_2L_4]^+$  в присутствии N-донорных лигандов. Серосодержащие восстановители предложены в качестве добавок в цементные и глинистые материалы, которые могут быть использованы для удержания технеция от попадания в окружающую среду.

6. Разработан метод направленного синтеза металлического технеция с кубической кристаллической структурой в процессах восстановления Tc(VII) водородом. Показано, что металлический технеций имеет фазовый переход в температурном диапазоне 300-350 °С. Продемонстрировано, что выраженный

процесс восстановления пертехнетов протекает уже при температурах среды 150 °С. Факт образования металлической фазы при низкой температуре из пертехнетата аммония показывает, что восстановительные процессы в кристаллах пертехнетата аммония не связаны с автордиолизом.

7. Разработан селективный метод синтеза карбида технеция путем восстановления пертехнетатов или технециевых концентратов метаном при температурах до 1000°С. Показано, что процесс образование карбида технеция обратим путем прокаливании материалов в потоке водорода.

8. Выявлено, что температура термохимического восстановления гексагалогенотехнетатов в первую очередь зависит от строения органического катиона и не зависит от природы галогена в октаэдрическом анионе  $TcHal_6^{2-}$ . Впервые описаны закономерности термохимического восстановления органических солей комплексных анионов  $TcHal_6^{2-}$  с образованием галогенидов технеция  $TcHal_4$ ,  $TcHal_2$  и  $TcHal$ . Высказано предположение, что образование соединений  $TcHal$  осложнено процессами гидридообразования.

9. Выявлены масс-спектрометрические шаблоны для анионных спектров. Спектры остаются неизменными вне зависимости от катионов, присутствия матрицы или солевого фона. Мультиплеты-шаблоны для перренатов: 235, 251, 482, 807, 1028, 1362 Да, соответствующие анионам:  $ReO_3^-$ ,  $ReO_4^-$ ,  $Re_2O_7^-$ ,  $[Re_3O_{11} \cdot 4H_2O]^-$ ,  $[H_3ORe_4O_{12} \cdot 4H_2O]^-$ ,  $[Re_5O_{18} \cdot 8H_2O]^-$ , пертехнетатов: 147, 163, 289, 349, 364, 416, 544 Да, которые соответствуют анионам:  $TcO_3^-$ ,  $TcO_4^-$ ,  $[Tc_2(H_2O)_5]^-$ ,  $[Tc_2O_5(OH)(H_2O)_3]^-$ ,  $[Tc_2O_6(OH)(H_2O)_3]^-$ ,  $[Tc_3O_6(OH)(H_2O)_3]^-$ ,  $[Tc_3O_3(OH)(H_2O)_3]^-$ ,  $[Tc_3O_{11}(H_2O)_4]^-$ , гексахлоротехнетатов: 241, 276, 410, 445, 482, 517, 615, 722 Да, соответствующие анионам:  $TcCl_4^-$ ,  $TcCl_5^-$ ,  $Tc_2Cl_6^-$ ,  $Tc_2Cl_7^-$ ,  $Tc_2Cl_8^-$ ,  $Tc_2Cl_9^-$ ,  $Tc_3Cl_9^-$ ,  $Tc_3Cl_{12}^-$ , гексабромотехнетатов: 336, 419, 498, 598, 677, 756, 936, 1017, 1114, 1195, 1293, 1375, 1454 Да, соответствующие анионам:  $TcBr_3^-$ ,  $TcBr_4^-$ ,  $TcBr_5^-$ ,  $Tc_2Br_5^-$ ,  $Tc_2Br_6^-$ ,  $Tc_2Br_7^-$ ,  $Tc_3Br_8^-$ ,  $Tc_3Br_9^-$ ,  $Tc_4Br_9^-$ ,  $Tc_4Br_{10}^-$ ,  $Tc_5Br_{10}^-$ ,  $Tc_5Br_{11}^-$ ,  $Tc_5Br_{12}^-$ . Показано, что перренат-анионы в условиях ионизации склонны к образованию олигомеров, пертехнетаты подвержены

олигомеризации только в присутствии потенциальных восстановителей таких как органические катионы и/или вода и/или катион аммония, что согласуется предложенными механизмами восстановительной олигомеризации пертехнетатов в концентрированных кислотах. Для гексагалогенотехнетатов отмечается олигомеризация соединений вне зависимости от катиона, но для гексабромотехнетатов более характерно образование тяжелых тетрамеров, пентамеров, чем для гексахлоротехнетатов.

**Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:**

1. Ammonium 18-crown-6 complexes with tetrahedral monoanions: X-ray, thermal and comparative analysis of non-covalent interactions / D. Charkin, V. Kireev, N. Krupenikov, **M. A. Volkov** et al. // CrystEngComm. — 2025. 10.1039/d4ce01254b. RSC, CrystEngComm. Impact Factor 2023 2,600 5-Year Impact Factor 2023 2,600 SJR 2024 0,520 Уровень в «Белом списке» 2023 1.

2. Modification of portland cement matrix with diethyldithiocarbamate for technetium immobilization / E. Abramova, **M. Volkov**, A. Novikov et al. // Progress in Nuclear Energy. — 2025. — Vol. 178. — P. 105508. 10.1016/j.pnucene.2024.105508. Elsevier BV, Progress in Nuclear Energy. Impact Factor 2023 3,300 5-Year Impact Factor 2023 2,900 SJR 2024 0,822 Уровень в «Белом списке» 2023 1.

3. Intermolecular non-covalent interactions in the organic perrhenates crystal structures: from theory to practice / A. P. Novikov, A. V. Sitanskaia, **M. A. Volkov** et al. // CrystEngComm. — 2024. — Vol. 26, no. 46. — P. 6640–6649. 10.1039/d4ce00951g. RSC, CrystEngComm. Impact Factor 2023 2,600 5-Year Impact Factor 2023 2,600 SJR 2024 0,520 Уровень в «Белом списке» 2023 1.

4. **Volkov M. A.**, Grigoriev M. S., Abkhalimov E. V. Odd-numbered ring cluster  $\text{tc}_9(\mu\text{-o})_9\text{cl}_6(\text{ooccl}_3)_{15}$ : Synthesis, crystal structure, and optical and thermal properties // Inorganic Chemistry. — 2024. — Vol. 63, no. 50. — P. 23509–23513. 10.1021/acs.inorgchem.4c04227. ACS, Inorganic Chemistry, Impact Factor 2023

4,300 5-Year Impact Factor 2023 4,100 SJR 2024 0,958 Уровень в «Белом списке» 2023 1.

5. Synthesis of technetium carboxylates: Wheel-like octanuclear clusters ( $\text{tc}_8(\mu\text{-o})_8(\text{rcoo})_{16}$ , where  $\text{r} = \text{cf}_3, \text{c}_6\text{h}_5$ )—potential nanobuilding units for tc-mofs / **M. A. Volkov**, E. V. Abkhalimov, A. P. Novikov et al. // *Inorganic Chemistry*. — 2024. — Vol. 63, no. 29. — P. 13613–13623. 10.1021/acs.inorgchem.4c01818. ACS, *Inorganic Chemistry*, Impact Factor 2023 4,300 5-Year Impact Factor 2023 4,100 SJR 2024 0,958 Уровень в «Белом списке» 2023 1.

6. Novikov A. P., **Volkov M. A.** The influence of the alkoxy substituent length on the crystal structures of  $\text{tc}(\text{v})$  complexes with pyrazine // *CrystEngComm*. — 2024. — Vol. 26, no. 12. — P. 1747–1755. 10.1039/d4ce00029c. RSC, *CrystEngComm*. Impact Factor 2023 2,600 5-Year Impact Factor 2023 2,600 SJR 2024 0,520 Уровень в «Белом списке» 2023 1.

7. Influence of the organic cation on the formation of hexahalotechnetates: X-ray, thermal and comparative analyses of non-covalent interactions / A. P. Novikov, K. A. Zagidullin, **M. A. Volkov** et al. // *Dalton Transactions*. — 2023. — Vol. 52, no. 46. — P. 17538–17547. 10.1039/d3dt03235c. RSC, *Dalton Transactions*. Impact Factor 2023 3,500 5-Year Impact Factor 2023 3,300 SJR 2024 0,653 Уровень в «Белом списке» 2023 1.

8. Preparation of tc-npo<sub>2</sub> metal-ceramic compositions and their imitators (re, th, nd) for long-term safe storage of long-life fission products / A. M. Fedoseev, A. A. Bessonov, A. V. Sitanskaia, **M. A. Volkov** et al. // *Journal of Nuclear Materials*. — 2023. — Vol. 587. — P. 154711. 10.1016/j.jnucmat.2023.154711. Impact Factor 2023 2,800 5-Year Impact Factor 2023 3,100 SJR 2024 0,984 Уровень в «Белом списке» 2023 1.

9. Route to stabilization of nanotechnetium in an amorphous carbon matrix: Preparative methods, xafs evidence, and electrochemical studies / V. V. Kuznetsov, K. E. German, O. A. Nagovitsyna, **M. A. Volkov** et al. // *Inorganic Chemistry*. — 2023. — Vol. 62, no. 45. — P. 18660–18669. 10.1021/acs.inorgchem.3c03001. ACS,

Inorganic Chemistry, Impact Factor 2023 4,300 5-Year Impact Factor 2023 4,100 SJR 2024 0,958 Уровень в «Белом списке» 2023 1.

**10.** Intramolecular Re $\cdots$ O nonvalent interactions as a stabilizer of the polyoxorhenate(vii) / **M. A. Volkov**, A. P. Novikov, N. E. Borisova et al. // Inorganic Chemistry. — 2023. — Vol. 63, no. 33. — P. 13485–13485. 10.1021/acs.inorgchem.3c01863. ACS, Inorganic Chemistry, Impact Factor 2023 4,300 5-Year Impact Factor 2023 4,100 SJR 2024 0,958 Уровень в «Белом списке» 2023 1.

**11.** Technetium stabilization in portland cement and bentonite clay barriers by thiourea / A. Safonov, A. Novikov, **M. Volkov** et al. // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. — 2023. — Vol. 332, no. 6. — P. 2195–2204. 10.1007/s10967-023-08830-7. Akademiai Kiado, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. Impact Factor 2023 1,500 5-Year Impact Factor 2023 1,500 SJR 2024 0,388 Уровень в «Белом списке» 2023 2

**12.** Synthesis of technetium hydride tc h 1.3 at 27 gpa / D. Zhou, D. V. Semenok, **M. A. Volkov** et al. // Physical Review B. — 2023. — Vol. 107. — P. 064102. 10.1103/PhysRevB.107.064102. APC, Physical Review B. Impact Factor 2023 3,200 5-Year Impact Factor 2023 3,300 SJR 2024 1,303 Уровень в «Белом списке» 2023 1.

**13.** New preparative approach to purer technetium-99 samples—tetramethylammonium pertechnetate: Deep understanding and application of crystal structure, solubility, and its conversion to technetium zero valent matrix / **M. A. Volkov**, A. P. Novikov, M. S. Grigoriev et al. // International Journal of Molecular Sciences. — 2023. — Vol. 24, no. 3. — P. 2015–2039. 10.3390/ijms24032015. MDPI, IJMS, Impact Factor 2023 4,900 5-Year Impact Factor 2023 5,600 SJR 2024 1,273 Уровень в «Белом списке» 2023 1.

**14.** Thiourea as a stabilizer of reduced forms of technetium—tc(iii) and tc(iv): Experimental and theoretical studies of complexes / **M. A. Volkov**, A. P. Novikov, M. S. Grigoriev et al. // Inorganic Chemistry. — 2023. — Vol. 62, no. 1. — P. 256–265. 10.1021/acs.inorgchem.2c03258. ACS, Inorganic Chemistry, Impact

Factor 2023 4,300 5-Year Impact Factor 2023 4,100 SJR 2024 0,958 Уровень в «Белом списке» 2023 1.

**15.** Novikov A. P., **Volkov M. A.** New o- and n-n-bridging complexes of tc(v), the role of the nitrogen atom position in aromatic rings: Reaction mechanism, spectroscopy, dta, xrd and hirshfeld surface analysis // International Journal of Molecular Sciences. — 2022. — Vol. 23, no. 22. — P. 14034. 10.3390/ijms232214034. MDPI, IJMS, Impact Factor 2023 4,900 5-Year Impact Factor 2023 5,600 SJR 2024 1,273 Уровень в «Белом списке» 2023 1.

**16.** Novel synthesis methods of new imidazole-containing coordination compounds tc(iv, v, vii)—reaction mechanism, xrd and hirshfeld surface analysis / **M. A. Volkov**, N. A. Petrovich, G. M. Semenovich et al. // International Journal of Molecular Sciences. — 2022. — Vol. 23, no. 16. — P. 9461. 10.3390/ijms23169461. MDPI, IJMS, Impact Factor 2023 4,900 5-Year Impact Factor 2023 5,600 SJR 2024 1,273 Уровень в «Белом списке» 2023 1.

**17.** A new method for the synthesis of polynuclear carboxylate complexes of technetium (ii, iii) / **M. A. Volkov**, A. M. Fedoseev, E. G. Krivoborodov et al. // Journal of Organometallic Chemistry. — 2022. — Vol. 957. — P. 122146. 10.1016/j.jorganchem.2021.122146. Elsevier, Journal of Organometallic Chemistry, Impact Factor 2023 2,100 5-Year Impact Factor 2023 1,800 SJR 2024 0,385 Уровень в «Белом списке» 2023 2.

**18.** Synthesis and characterization of new guanine complexes of pt(iv) and pd(ii) by x-ray diffraction and hirshfeld surface analysis / A. P. Novikov, **M. A. Volkov**, A. V. Safonov et al. // Crystals. — 2021. — Vol. 11, no. 11. — P. 1417. 10.3390/cryst11111417. MDPI, Crystals, Impact Factor 2023 2,400 5-Year Impact Factor 2023 2,400 SJR 2024 0,486 Уровень в «Белом списке» 2023 2.

**19.** Synthesis, crystal structure, and hirshfeld surface analysis of hexachloroplatinate and tetrachlorouranyl of 3-carboxypyridinium—halogen bonds and  $\pi$ -interactions vs. hydrogen bonds / A. P. Novikov, **M. A. Volkov**, A. V. Safonov, M. S. Grigoriev // Crystals. — 2022. — Vol. 12, no. 2. — P. 271.

10.3390/cryst12020271. MDPI, Crystals, Impact Factor 2023 2,400 5-Year Impact Factor 2023 2,400 SJR 2024 0,486 Уровень в «Белом списке» 2023 2.

### **Опубликованные книги по теме диссертации**

**20.** ХИМИЯ ТЕХНЕЦИЯ. Том 1. ПЕРТЕХНЕТАТЫ / К. Э. Герман, **М. А. Волков**, И. А. Мокрушин и др. — Москва: Издательский дом Граница, 2024. — 337 с. ISBN: 978-5-9933-0545-5.

**21.** СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ И ПРОБЛЕМЫ СОВРЕМЕННОЙ РАДИОХИМИИ И ФАРМАЦЕВТИКИ В РАБОТЕ НАУЧНООБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ЦЕНТРОВ / Е. С. Абрамова, **М. А. Волков**, К. Э. Герман и др. — Москва: Издательский дом Граница, 2022. — 317 с. ISBN: 978-5-9933-0388-8.

**22.** От истоков к современности в физической химии, радиохимии и электрохимии – по работе научно-образовательных центров. К 70-летию лаборатории радиохимических исследований ИФХЭ РАН: Монография / Е. С. Абрамова, Р. А. Алиев, Е. В. Белова, **М. А. Волков** и др. — Москва: Издательский дом Граница, 2022. — 544 с. ISBN: 978-5-9933-0416-8.

### **Другие работы опубликованные по теме диссертации**

**23.** **Волков М. А.** Роль кластерообразования в процессах восстановления соединений технеция // Успехи в химии и химической технологии. — 2022. — Т. 36, № 8. — С. 20–22. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева", Успехи в химии и химической технологии. RINC 2023 0,164.